

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACION

*"MODELACION Y OPTIMIZACION DEL PROCESO DE
GASIFICACION DE RESIDUOS DEL PETROLEO"*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
M A E S T R O E N C I E N C I A S
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A
R O Q U E G U Z M A N R O D A S



DIRECTOR: Dr. JORGE ANCHEYTA JUAREZ
DIRECTOR: Dr. J. JAVIER CASTRO ARELLANO

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE DEL 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 30 del mes de Septiembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"MODELACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE RESIDUOS DEL PETRÓLEO"

Presentada por el alumno:

GUZMÁN

RODAS

ROQUE

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	9	7	0	1	0	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

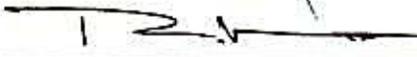
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ

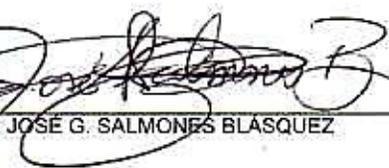

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO


DR. RICARDO MACÍAS SALINAS


DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
MEXICO, D.F.
ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS


DR. JOSÉ G. SALMONES BLASQUEZ


DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 9 del mes Noviembre del año 2011, el (la) que suscribe ROQUE GUZMÁN RODAS alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro A970105, adscrito a la E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Javier Castro Arellano y cede los derechos del trabajo intitulado Modelación y optimización del proceso de gasificación de residuos del petróleo, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rguzman@imp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ING. ROQUE GUZMÁN RODAS

Nombre y firma

INDICE

	Página
INDICE DE TABLAS	IV
INDICE DE FIGURAS	V
NOMENCLATURA	VIII
RESUMEN	X
ABSTRACT	XI
INTRODUCCION	XII
CAPITULO I. Aspectos generales sobre el proceso de gasificación de residuos pesados de refinería	1
I.1 Proceso de gasificación en el diagrama de flujo de una refinería	2
I.1.1 Ubicación de la gasificación en un diagrama de flujo de una refinería típica	4
I.1.2 Tipos de alimentación	6
I.1.3 Tecnologías de gasificación	7
I.1.4 Tipos de gasificadores	10
Gasificador Lurgi (GFS)	10
Gasificador Lurgi (GEF)	11
Gasificador Texaco	12
Gasificador Shell	14
Gasificadores Koppers-Totzek y Winkler	15
I.2 Aplicaciones y productos de la gasificación	17
I.2.1 Químicos y fertilizantes	17
I.2.2 Hidrógeno para refinación de petróleo	18
I.2.3 Combustible para transporte	18
I.2.4 Sustituto de gas natural	19
I.2.5 Gasificación con generador de potencia	19
I.2.6 Posibles usos de la escoria proveniente del gasificador	20

	Página
CAPITULO II. Modelo matemático del proceso de gasificación	23
II.1 Reacción global de gasificación	25
II.2 Balance de materia	27
II.3 Equilibrio termoquímico de reacción	30
II.4 Balance de energía	38
II.5 Valor calorífico del gas de síntesis y eficiencia energética de gasificación	40
II.6 Metodología de cálculo	42
CAPITULO III. Resultados de la modelación y discusión	44
III.1 Validación del modelo	45
III.2 Evaluación del efecto de condiciones de reacción	48
III.2.1. Efecto de la presión de gasificación	48
III.2.2. Efecto de la temperatura de gasificación	51
III.2.3. Efecto de la relación oxígeno/hidrocarburo	54
III.2.4. Efecto de la relación vapor/hidrocarburo	56
III.3 Aplicación del modelo para diferentes residuos del petróleo	58
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFIA	66
APENDICE	71

INDICE DE TABLAS

	Página
CAPITULO I.	
Tabla 1	Características de los gasificadores 21
CAPITULO II.	
Tabla 2	Reacciones principales en el proceso de gasificación 26
Tabla 3	Energías estándar de formación y valores críticos 33
Tabla 4	Constantes para el cálculo de capacidad calorífica 34
Tabla 5	Aportaciones caloríficas en MJ/m ³ .std. de los compuestos combustibles en el gas de síntesis (Waldheim y Nilsson, 2001) ... 41
Capítulo III	
Tabla 6	Análisis proximal y elemental del residuo de vacío de 4.3 °API (Marion et al., 1981) 45
Tabla 7	Condiciones de operación y resultados experimentales y estimados de la gasificación del residuo de vacío de 4.3 °API 47
Tabla 8	Análisis proximal y elemental del residuo de vacío mexicanos de 16 y 24 °API 59
Tabla 9	Condiciones de operación y resultados estimados de la gasificación de diferentes residuos de vacío 60

INDICE DE FIGURAS

	Página
INTRODUCCION	
Figura 1	Tipos de combustibles útiles como carga de gasificación y productos potenciales que se pueden obtener a partir del gas de síntesis. (<i>Foster Wheeler</i> , 2010) XIV
Figura 2	Proyección del crecimiento de la capacidad mundial de gasificación (Equivalente en Megawatts térmicos). Fuente: Gasification Technologies Council, 2008 XV
Figura 3	Proyección mundial de crecimiento de plantas de gasificación por región (2007-2016). Fuente: Gasification Technologies Council, 2010. XVI
CAPITULO I	
Figura 4	Representación esquemática del proceso de gasificación 3
Figura 5	Integración del proceso de gasificación en un esquema de refinación 4
Figura 6	Rendimientos obtenidos por destilación TBP de diferentes calidades de petróleo crudo bajo el esquema: DESTILACION-HDS-REFORMACION-FCC-COMBUSTOLEO 5
Figura 7	Distribución actual de diferentes materias primas usadas para la gasificación. Fuente: Gasification Technologies Council, 2010 6
Figura 8	Gasificadores de lecho arrastrado (entrained bed), también conocidos como de flujo arrastrado (entrained flow). A) Gasificador Texaco. B) Gasificador Conoco-Phillips (Tecnología E-Gas®) 8
Figura 9	Diferentes configuraciones de alimentación al gasificador. A) Alimentación superior a co-corriente con flujo descendente de gas

	(<i>downdraft</i>). B) Alimentación superior e inferior a contracorriente con flujo ascendente de gas (<i>updraft</i>). C) Alimentación lateral inferior con flujo ascendente de gas	Página 9
Figura 10	Gasificador de escoria fundida British Gas/Lurgi	11
Figura 11	Gasificador del proceso Texaco	13
Figura 12	Gasificador del proceso Shell	15
Figura 13	Gasificador de dos quemadores Koppers-Totzekl	16
Figura 14	Gasificador Winkler de Lecho Fluidizado	16

CAPITULO II

Figura 15	Cálculo de la constante de equilibrio "K " para las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del gasificador (4 a 8)	36
Figura 16	Esquema iterativo de solución del modelo de equilibrio para la estimación del gas de síntesis producido por gasificación	43

CAPITULO III

Figura 17	Comparación de resultados experimentales reportados por Marion et al. (1981) con los estimados con el modelo de gasificación. Composición en base seca	46
Figura 18	Efecto de la presión sobre la composición del gas de síntesis (T=1533 K, H ₂ O/RV=0.4065, O ₂ /RV=1.0637)	48
Figura 19	Efecto de la presión sobre la eficiencia del gas frío, consumo específico de oxígeno y relación H ₂ /CO a T=1533 K, H ₂ O/RV=0.4065 y O ₂ /RV=1.0637	49
Figura 20	Efecto de la Presión Vs Conversión de carbón a T=1533 K, para H ₂ O/RV=0.20 a 0.70 y O ₂ /RV=0.50 a 0.70	50
Figura 21	Efecto de la temperatura sobre la composición del gas de síntesis en base húmeda	52
Figura 22	Efecto de la temperatura sobre la eficiencia del gas frío, consumo	

	específico de oxígeno y sobre la relación H_2/CO a $P=11$ bar, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$	Página 53
Figura 23	Efecto de la temperatura sobre la conversión de carbón a $P=11$ bar, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$	54
Figura 24	Efecto de la relación O_2/RV sobre la composición del gas de síntesis producto a $T=1533K$, $P=11$ bar, $H_2O/RV=0.4065$	55
Figura 25	Efecto de la relación H_2O/RV sobre la composición del gas de síntesis producto a $T=1533$ K, $P=11$ bar, $O_2/RV=1.0$	57
Figura 26	Efecto de la relación H_2O/RV sobre la composición del gas de síntesis producto a $T=1533$ K, $P=11$ bar, $O_2/RV=0.7$	58
Figura 27	Efecto del tipo carga sobre la EGF y CEO ($T=1533$ K, $P=11$ bar, $O_2/RV=1.0637$ y $H_2O/RV=0.4065$)	61
Figura 28	Efecto del tipo carga sobre las cantidades de CO e H_2 ($T=1533$ K, $P=11$ bar, $O_2/RV=1.0637$ y $H_2O/RV=0.4065$)	62

Nomenclatura

a	=	actividad (-)
C_p	=	capacidad calorífica molar a presión constante (J/(mol K))
E_{salida}	=	Energía en el gas de síntesis producido
$E_{entrada}$	=	Energía que entra con la alimentación al gasificador
ΔG_T^0	=	Cambio de energía libre de Gibbs de la reacción (J/mol)
ΔG_f^0	=	Cambio de energía de formación estándar de Gibbs (J/mol)
h	=	Entalpía molar (J/mol)
$h_{H_2O}^{vap}$	=	Calor latente de vaporización del agua a 25°C (kJ/kg)
$H_{f, RV}$	=	Entalpía de formación representativa del residuo de vacío (kJ/kmol)
HHV	=	(<i>High heating value</i>) Entalpía de combustión correspondiente al valor alto de calentamiento
ΔH_f^0	=	Entalpía estándar de formación (J/mol)
K	=	Constante de equilibrio (-)
LHV	=	(<i>Low Heating Value</i>) Entalpía de combustión correspondiente al valor bajo de calentamiento
m	=	Coefficiente estequiométrico correspondiente al número de moles de O ₂ o aire alimentados por mol de materia combustible(-)
n	=	Número de moles (mol)
NOx	=	Oxidos de nitrógeno
P	=	Presión (Bar)
PM_i	=	Peso molecular de la especie i (Kg/kmol)
R	=	Constante universal de los gases (J/(mol K))
R_{AGUA}	=	Relación agua-residuo de vacío (-)
R_{O-C}	=	Relación oxígeno-residuo de vacío (-)
R_{AIRE-C}	=	Relación aire-residuo de vacío (-)
SOx	=	Oxidos de azufre
T	=	Temperatura (K)
v	=	volumen molar (m ₃ /mol)
w	=	Número de moles de agua presentes por mol de materia combustible
W_H	=	Fracción peso de hidrógeno en el residuo de vacío en base seca con cenizas (kg de H/kg de RV)
y	=	Fracción molar (-)

Letras griegas

η	=	Conversión de carbón (-)
η_{cg}	=	Eficiencia del gas frío (-)
φ	=	Coefficiente de fugacidad (-)
ρ_C	=	Densidad del carbono (grafito) (2260 kg/m ³)

Subíndices

0	=	Estado estándar
i	=	Índice de especies

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló y validó un modelo del equilibrio químico de las reacciones de gasificación con el propósito de predecir la influencia de las propiedades físicas de residuos de vacío usado como alimentación y las condiciones de gasificación sobre el funcionamiento del gasificador operando a presiones superiores a la atmosférica. Los modelos actuales que se han reportado para el proceso de gasificación no son totalmente aplicables a residuos de vacío del petróleo y menos a aquellos provenientes de crudos más pesados como los que se están produciendo actualmente en México y en otros países, por lo que el modelo desarrollado se podrá utilizar para la simulación de este proceso al alimentar este tipo de cargas.

El modelo desarrollado incluye las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso de gasificación, y mediante la solución simultánea de balances de materia, de energía y ecuaciones de equilibrio químico, es posible determinar la composición del gas de síntesis producido durante la reacción.

Las predicciones del modelo se compararon con datos experimentales reportados en la literatura para gasificadores de flujo por arrastre mostrando errores menores al 5 %. Al aplicar el modelo a diferentes residuos de vacío del petróleo se determinaron las condiciones óptimas de operación, tales como la temperatura, presión, relación oxígeno/hidrocarburo y relación vapor/hidrocarburo, la calidad y la cantidad de gas obtenido y se cuantificaron los beneficios que se obtienen en la producción de insumos de una refinería, al incorporar dicho proceso en un esquema típico de refinación de petróleo, en términos de incrementos en la producción de hidrógeno y monóxido de carbono, y mayor poder calórico del gas de síntesis producido.

ABSTRACT

In this work, a model for the chemical equilibrium of the gasification reactions was developed and validated in order to predict the influence of the physical properties of the vacuum residuum feed and gasification conditions on the performance of the gasifier operating at pressures above atmospheric. The current models that have been reported for the gasification process are not fully applicable to petroleum residues and nor those coming from heavy crude oils. Such as those that are currently being produced in México and in other countries, therefore the developed model can be used for the simulation of this process when feeding this type of oils.

The model includes the main reactions that take place in the gasification process, and by the simultaneous solution of material balances, energy and chemical equilibrium equations, the composition of the synthesis gas produced during the reaction can be determined.

The predictions obtained from the model are compared with experimental data reported in the literature for entrained flow gasifiers showing errors lower than 5 %. The model was applied to different petroleum vacuum residue and optimal operating conditions such as temperature, pressure, oxygen/hydrocarbon ratio, and steam/hydrocarbon ratio, the quality and the quantity of gas obtained were determined, and the benefits obtained in the production of a refinery inputs by incorporating this process in a typical scheme of petroleum refining were quantified, in terms of the increase of the production of hydrogen and carbon monoxide, and higher heat value of the produced synthesis gas.

INTRODUCCION

Con el crecimiento rápido de la generación de energía eléctrica en los últimos años, México ha alcanzado un acelerado nivel de desarrollo industrial. A este avance se añade la tendencia a nivel mundial de lograr una óptima utilización del petróleo y otros recursos energéticos, con lo cual los combustibles convencionales para la generación económica de electricidad se hacen cada día más escasos o de calidad inferior. En general, el medio ambiente puede sufrir cierto deterioro en el logro de las metas de rápido desarrollo económico, especialmente cuando se hace necesario producir electricidad a bajo costo.

Debe buscarse entonces una solución tecnológica al dilema de cómo satisfacer la creciente demanda energética sin alterar el balance delicado de los recursos disponibles y ante todo protegiendo el medio ambiente. Afortunadamente, existe la tecnología demostrada a nivel mundial que ofrece esa solución. El proceso de gasificación utiliza materiales de baja calidad, tales como residuos de fondo de barril o carbones de alto contenido de azufre y otras impurezas, para convertirlos en un gas combustible limpio para uso industrial o para la generación de electricidad. Esta última es la aplicación más eficiente del proceso. También se usa esta tecnología en la síntesis del alcohol metílico, hidrógeno y muchos otros productos químicos.

Debido a los cambios actuales en cuanto a la producción de crudos pesados y extrapesados, es necesario disponer de herramientas de modelación y simulación para anticipar el comportamiento del proceso de gasificación con los residuos de vacío que se obtengan de estos nuevos crudos. Los modelos actuales disponibles en la literatura no contemplan en su totalidad su aplicación para residuos de vacío y se limitan a considerar reacciones de gasificación de coque o de carbón. Por lo que es indispensable el desarrollo de un modelo de equilibrio químico que involucre la transformación química que se efectúa al emplear como alimentación residuos provenientes de crudos pesados.

La gasificación es el proceso de convertir por semi-combustión, y con un mínimo impacto ambiental, un combustible orgánico sólido, semisólido o líquido, rico en carbono, en un combustible gaseoso (gas de síntesis) mediante la alimentación de una cantidad limitada de oxígeno, ya sea puro o aire (Salam y Bhattacharya, 2006). Los combustibles comúnmente utilizados en gasificación son diferentes tipos de biomasa, desechos industriales y municipales, carbón fósil y residuos de petróleo, aunque también pueden emplearse gas natural y productos ligeros del petróleo como carga de gasificación. El gas de síntesis producido se puede utilizar para la síntesis de metanol, urea y amoníaco, entre otros químicos, así como para la producción de hidrógeno, vapor y/o energía eléctrica al integrarse con turbinas de ciclo combinado, máquinas de combustión interna, y potencialmente con celdas de combustible para convertir la energía a electricidad con una eficiencia mayor al doble de la alcanzada con calderas o generadores de vapor.

La gasificación tiene varias ventajas sobre la incineración convencional. La alimentación limitada de oxígeno permite minimizar la formación de dioxinas y grandes cantidades de óxidos de azufre y de nitrógeno, por lo que sólo se requiere una fracción del oxígeno estequiométrico necesario para la combustión. Debido a ello el volumen de los gases producidos es menor, y en caso de no utilizar aire como fuente de oxígeno se elimina la dilución con nitrógeno disminuyendo aun más el volumen de los gases y aumentando la concentración de los compuestos de interés, lo que permite utilizar equipos de tratamiento más pequeños y menos costosos. Una concentración mayor de los compuestos en el gas de síntesis permite que la presión parcial de los contaminantes sea mayor, lo que favorece una mejor absorción y captura en los equipos de endulzamiento de gases (Arvizu-Fernández, 2005).

En la Figura 1 se detallan los diferentes tipos de combustibles que se pueden gasificar y los productos que son posibles de obtener a partir del gas de síntesis.

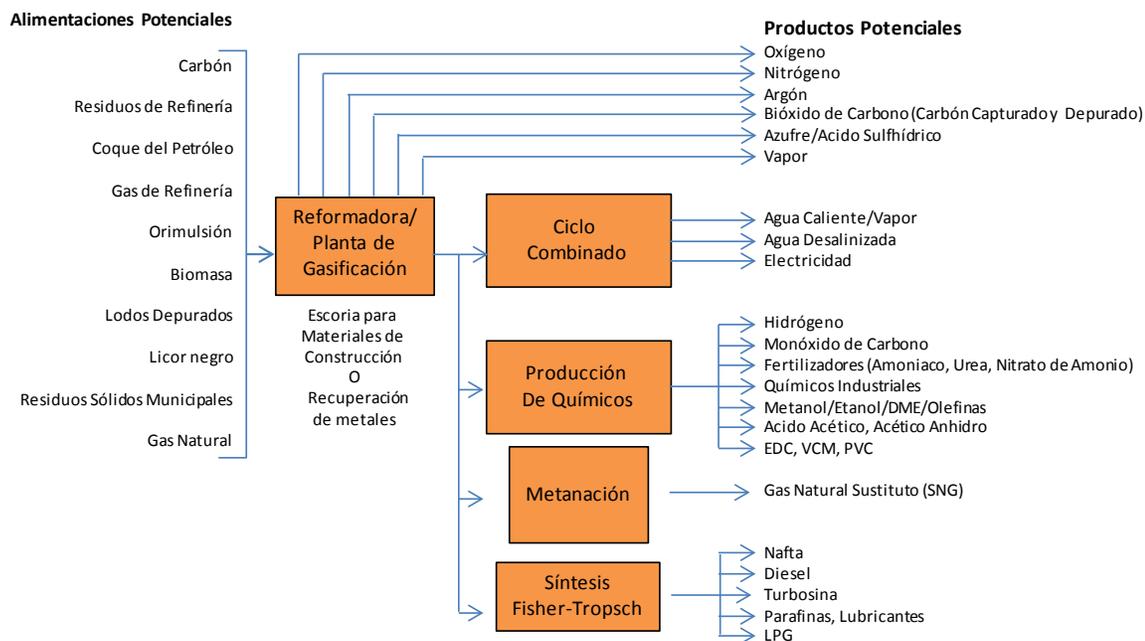


Figura 1. Tipos de combustibles útiles como carga de gasificación y productos potenciales que se pueden obtener a partir del gas de síntesis. (Foster Wheeler, 2010)

La generación de hidrógeno y/o electricidad han mostrado ser buenas opciones para el aprovechamiento del gas de síntesis producido mediante esta tecnología. En el caso de su integración en refinerías para la gasificación de los residuos de petróleo, la obtención de gas de síntesis con un contenido de hidrógeno mayor al 40% vol. se muestra como una opción altamente atractiva debido al potencial de esta corriente como fuente alternativa de H₂ para los procesos que lo requieren, lo que permitiría mejorar su economía. Por otro lado, la integración de gasificación en plantas eléctricas de ciclo combinado (*Integrated gasification combined cycle* [IGCC]) resulta ser también una buena alternativa para el aprovechamiento de residuos y la generación eficiente de energía con un mínimo impacto ambiental (Rana y col., 2007).

Esta tecnología se ha utilizado a escala industrial por más de 50 años en la industria química, de refinación y de fertilizantes, y por más de 35 años en la generación de energía eléctrica. Actualmente se encuentran en uso más de 420 gasificadores distribuidos en más de 140 plantas a lo largo del mundo, de las cuales 19 plantas se

encuentran los Estados Unidos de América. Adicionalmente, como se observa en la Figura 2, se ha proyectado que para el 2015 se habrá alcanzado un crecimiento del 70% en la capacidad mundial de gasificación respecto al año 2008, del cual 80% se estima será en Asia (*Gasification Technologies Council, 2008*).

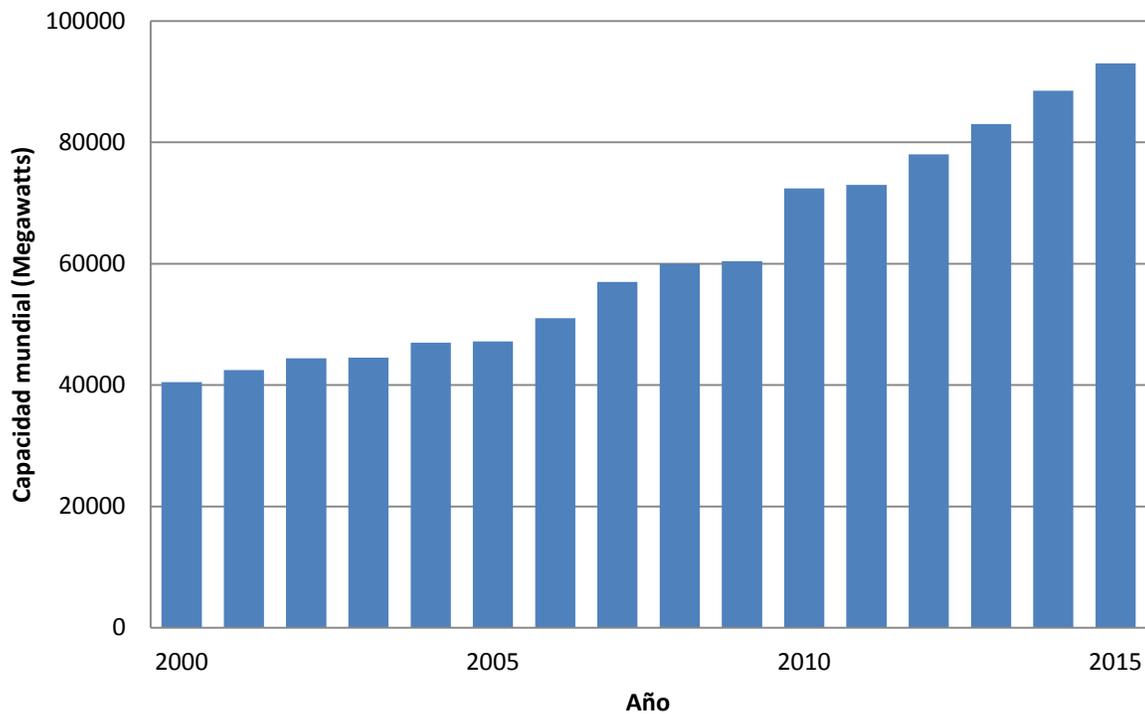


Figura 2. Proyección del crecimiento de la capacidad mundial de gasificación (Equivalente en Megawatts térmicos). Fuente: Gasification Technologies Council, 2008.

En la Figura 3, se proyecta que para el 2016 se contará con 70 plantas adicionales de gasificación en el mundo, de las cuales el 64% serán construidas en Asia, el 27% en Norte América y el 9% en Europa respecto al año 2007 (*Gasification Technologies Council, 2010*). Cabe hacer notar que en México no existen plantas de gasificación a escala industrial.

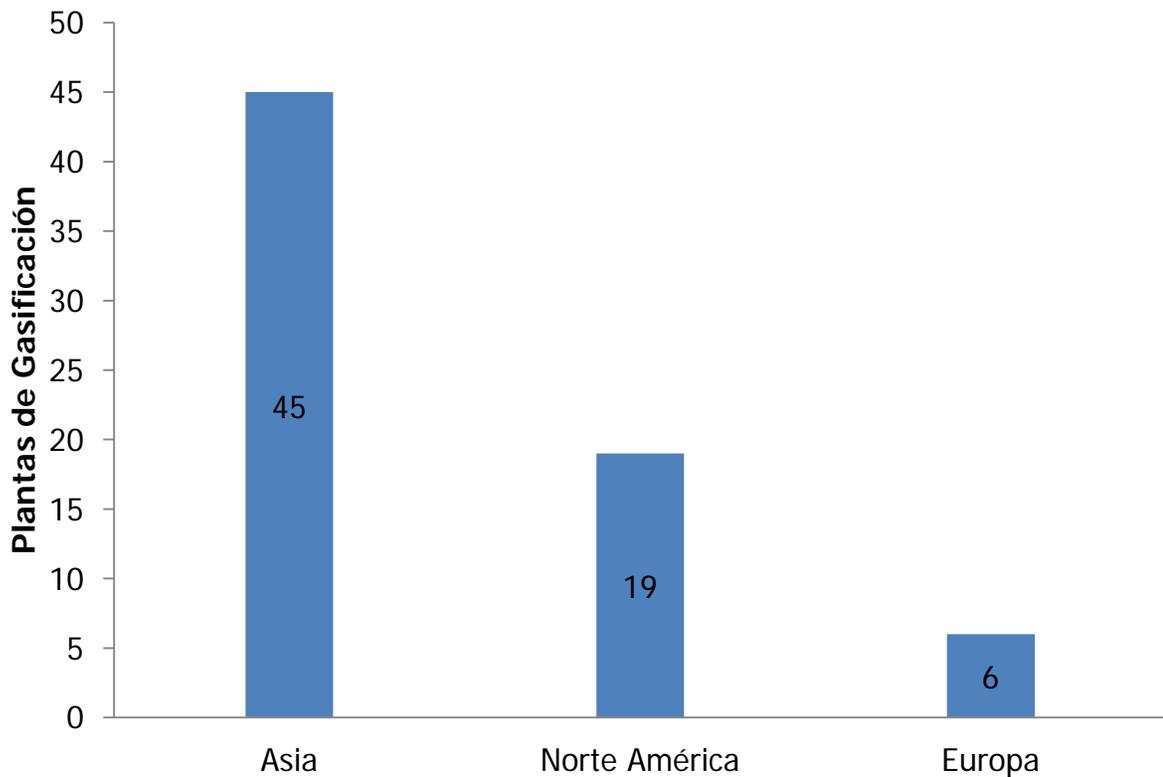


Figura 3. Proyección mundial de crecimiento de plantas de gasificación por región (2007-2016). Fuente: Gasification Technologies Council, 2010.

Con base en las necesidades descritas anteriormente, el objetivo de esta tesis es modelar y optimizar el proceso de gasificación con el fin de estudiar los aspectos ingenieriles que lo gobiernan y sus perspectivas económicas en la producción de gas de síntesis, vapor y electricidad al utilizar como alimentación diferentes residuos del petróleo. Para cumplir con el objetivo planteado es necesario desarrollar el modelo matemático del proceso de gasificación y realizar su validación con datos reportados en la literatura. Otro objetivo es optimizar los parámetros del modelo matemático desarrollado para la simulación adecuada del proceso de gasificación y poder estudiar el efecto de condiciones de reacción del proceso de gasificación al usar como alimentación residuos de alto vacío obtenidos de la refinación de petróleos diferentes.

Para el cumplimiento de estos objetivos, esta tesis se estructuró de la manera siguiente. El capítulo I muestra los diferentes sistemas de gasificación utilizados comercialmente y otros sin aplicación industrial. Así como diferentes maneras de clasificar estos sistemas, siendo la más común la que se basa en las características independientes más importantes como el método de suministro de calor, el agente oxidante utilizado y el tipo de reactor.

El capítulo II trata sobre los principios químicos de la gasificación y se presenta una perspectiva de la estequiometría de las reacciones principales que se llevan a cabo en el gasificador y bajo restricciones que corresponden al estudio termodinámico del proceso; esta aproximación al proceso de gasificación es útil como base de referencia pero no como indicativo del desempeño real del proceso, debido principalmente a las restricciones prácticas adicionales a las que está sujeto un gasificador industrial, como son las limitaciones mecánicas del equipo, la necesaria integración con el sistema de tratamiento del gas crudo, la capacidad del gasificador y su relación con la presión de operación, etc.

El capítulo III muestra el procedimiento de validación del modelo utilizado para la simulación del proceso de gasificación de residuos de vacío de petróleo, se reporta también la evaluación de los efectos de las condiciones de operación de gasificación tales como la temperatura, presión, relación oxígeno/hidrocarburo y relación vapor/hidrocarburo, así también se presentan los resultados obtenidos al aplicar el modelo a diferentes residuos de vacío del petróleo.

Capítulo I

Aspectos generales sobre el proceso de
gasificación de residuos pesados de
refinería

I.1 Proceso de gasificación en el diagrama de flujo de una Refinería.

La creciente demanda de producir combustibles más ligeros y más limpios, las alimentaciones de crudos más pesados para las refinerías y la situación económica dentro de las refinerías de rebajar los fondos más y más, están cambiando la configuración de las refinerías finales (Feintuch et al., 2003, Gary et al., 2001).

La introducción de una legislación rigurosa del medio ambiente en los Estados Unidos y en Europa, junto con las restricciones globales en el nivel de compuestos aromáticos y de azufre permitido en los combustibles automotrices, cambia el balance interno de hidrógeno en las refinerías. Los nuevos desarrollos en la tecnología de celdas de combustible también dan lugar a futuras oportunidades de mercado para el hidrógeno. Pero mientras las refinerías trabajan para satisfacer la creciente demanda de hidrógeno en todo el mundo, también están tratando de encontrar la mejor manera tecnológica y más rentable de disponer de sus residuos (Jones, 2006).

Las refinerías también están buscando una solución global a sus problemas de emisiones y están sustituyendo gradualmente a los viejos hornos utilizados para la producción de electricidad, vapor y calor. Los gases, tales como los producidos en los reformadores catalíticos, han sido tradicionalmente la principal fuente de hidrógeno en las refinerías. Sin embargo, la reformulación obligatoria de la gasolina ha limitado el nivel de compuestos aromáticos permitidos. Este cambio ha reducido la severidad catalítica que conduce a un aumento en el rendimiento de líquido, pero una disminución en la producción de hidrógeno. La mayor parte del hidrógeno producido hoy en día se genera cuando hidrocarburos ligeros, en particular gas natural o gas LP, se someten a un proceso de reformación con vapor. Durante las etapas de refinación, los metales pesados, en particular vanadio, hierro y níquel, que están presentes en todos los aceites de petróleo, se acumulan en los productos del fondo. En efecto, estos residuos, que tienen la mayor concentración de metal, son las materias primas más baratas para las unidades de gasificación.

La gasificación es un proceso que convierte los materiales que contienen carbono, como el carbón, coque de petróleo (subproducto de refinación de bajo valor comercial), biomasa o residuos diversos, a un gas de síntesis, que se puede utilizar para producir energía eléctrica y productos valiosos tales como productos químicos, fertilizantes, gas natural sustituto, hidrógeno y combustibles para el transporte. El proceso general de gasificación se muestra de manera resumida en la Figura 4.

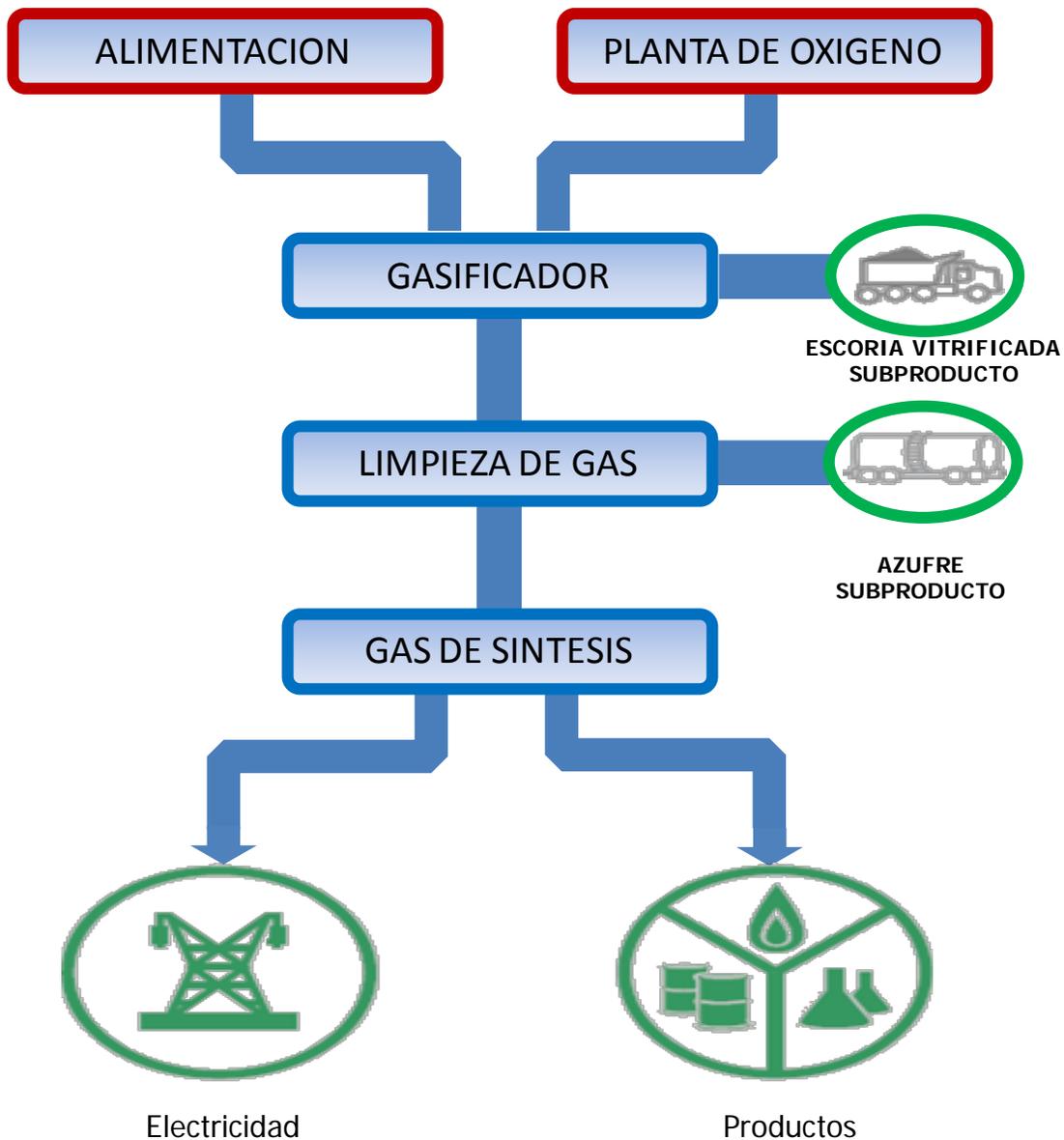


Figura 4. Representación esquemática del proceso de gasificación.

I.1.1 Ubicación de la gasificación en un diagrama de flujo de una refinería típica.

La gasificación es un proceso muy versátil que puede utilizarse para convertir incluso los residuos más pesados "fondo de barril" de refinerías en gas de síntesis limpio.

Este gas se puede utilizar posteriormente para producir hidrógeno, energía, gas combustible o vapor para uso de la refinería, así como la producción de gases para la industria química. En la Figura 5 se muestra un esquema típico de refinación del petróleo, en donde se observa que el proceso de gasificación se utiliza para el procesamiento de residuos.

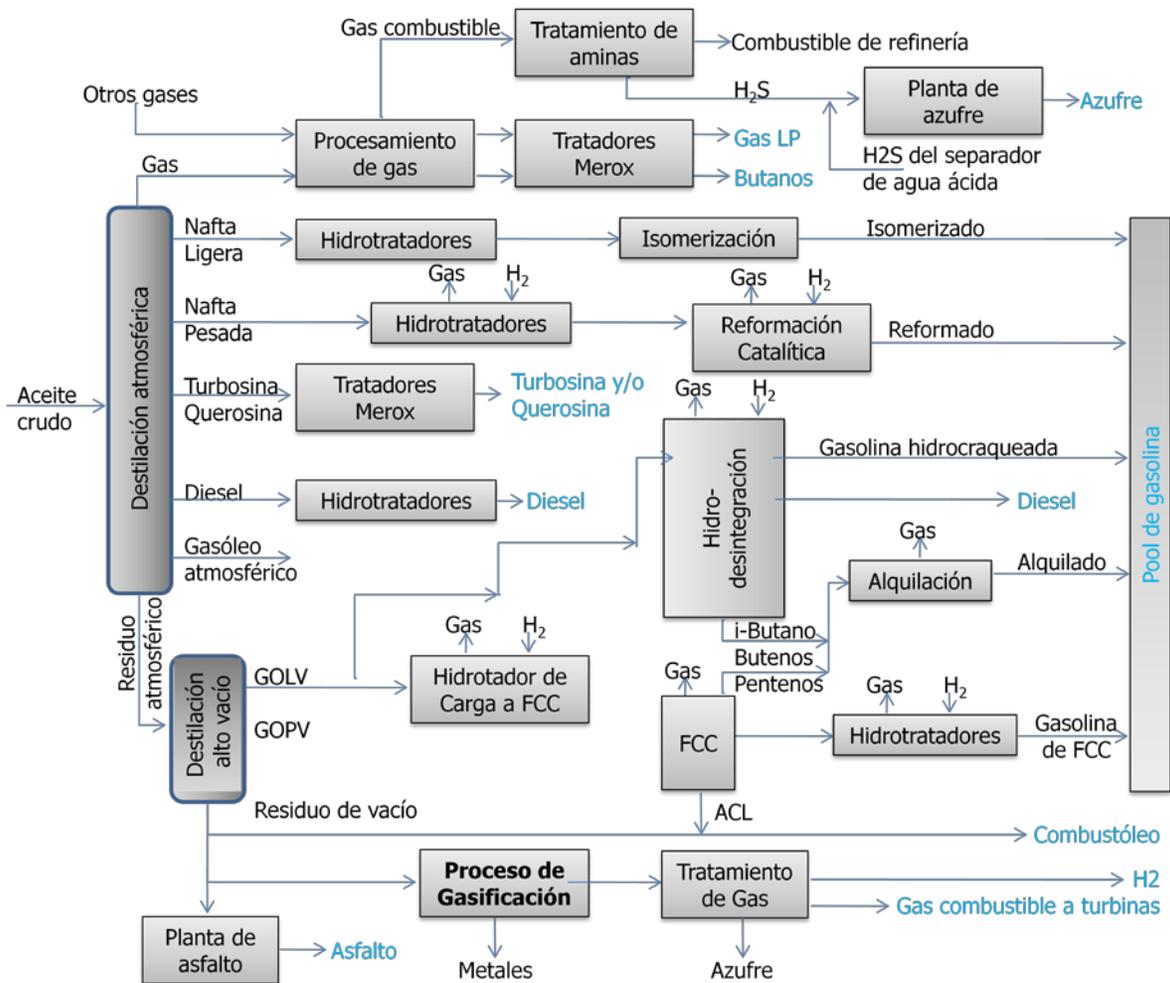


Figura 5. Integración del proceso de gasificación en un esquema de refinación.

El residuo de vacío por lo general cumple con las especificaciones de asfalto, un material de construcción comercial. En el caso de algunos crudos convencionales, se puede lograr una utilización casi completa, sin dejar residuos. En tal situación, puede haber muy poco incentivo económico para una conversión adicional de los residuos de vacío a productos líquidos.

En la Figura 6 se muestran los rendimientos que se obtienen al procesar diferentes petróleos bajo un esquema de refinación orientado a la producción de combustóleo, y se puede observar que mientras más pesado el aceite se obtiene una mayor cantidad de residuos del petróleo.

Figura 6. Rendimientos obtenidos por destilación TBP de diferentes calidades de petróleo crudo bajo el esquema: DESTILACION-HDS-REFORMACION-FCC-COMBUSTOLEO.

I.1.2 Tipos de alimentación.

La gasificación permite utilizar en una manera ambientalmente beneficiosa una variedad de hidrocarburos de calidad baja y de menor "valor" presente. Sin gasificación, estos materiales tendrían que eliminarse dañando potencialmente el medio ambiente y perdiendo una fuente de energía valiosa (Dickenson, 1998, Elliot, 1992).

Mientras que las materias primas tradicionales han incluido el carbón y el coque de petróleo en instalaciones industriales de gran escala, hay una creciente utilización de los residuos sólidos urbanos, residuos industriales y la biomasa en las plantas de menor escala, convirtiendo estos materiales en energía.

En la Figura 7 se muestra la distribución mundial actual de las alimentaciones a procesos de gasificación.

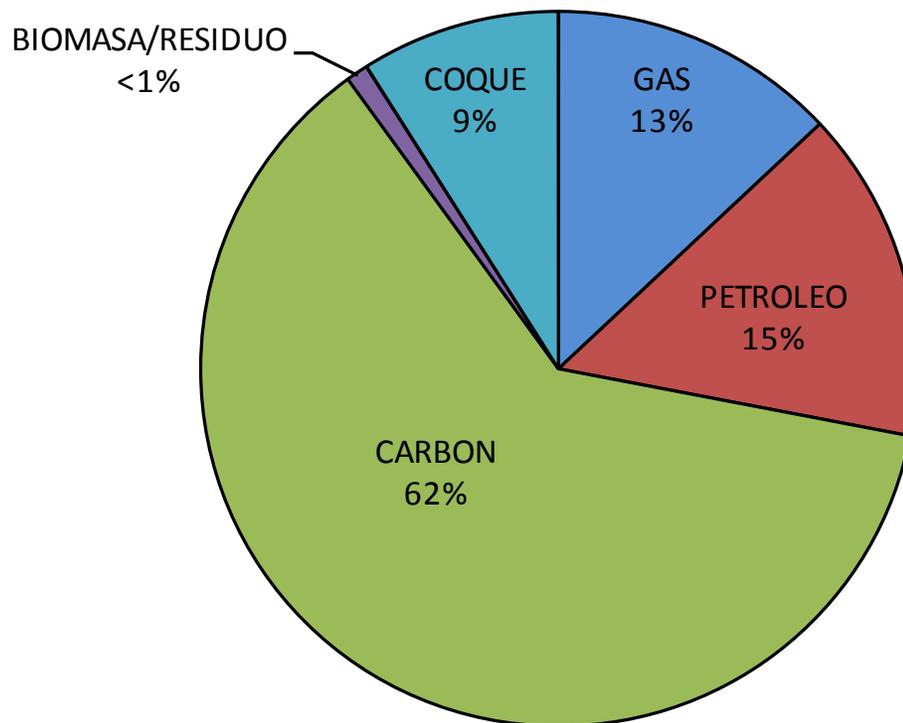


Figura 7. Distribución actual de diferentes materias primas usadas para la gasificación. Fuente: Gasification Technologies Council, 2010.

Los gasificadores pueden ser diseñados para usar un solo material o una mezcla de materias primas:

Sólidos: Todos los tipos de carbón y coque de petróleo y la biomasa, como residuos de madera, residuos agrícolas, desechos domésticos y residuos peligrosos.

Líquidos: Los residuos líquidos de refinería (incluyendo asfalto, bitúmenes y arenas aceitosas residuales) y los desechos líquidos de las plantas químicas y refinerías.

Gas: El gas natural o de refinería y químicos de los gases.

I.1.3 Tecnologías de gasificación.

Existen varias tecnologías de gasificadores comerciales como son: de lecho arrastrado (*entrained bed*) también conocidos como de flujo arrastrado (*entrained flow*) (Furimsky, 1999; Choi et al., 2003 y 2007), de lecho fijo (*fixed bed*) (Zainal et al., 2001; Sharma, 2008; Melgar et al., 2007) y de lecho fluidizado (*fluidized bed*) (Li et al., 2001). Asimismo, existen tecnologías experimentales como son las basadas en energía solar (Graggen et al., 2008) y plasma (Mountouris et al., 2006), las cuales pueden o no requerir de alimentación de oxígeno. La elección del tipo de tecnología depende de las características del combustible a gasificar. Específicamente, para residuos de petróleo es recomendable utilizar gasificadores "*entrained bed*" (Furimsky, 1999). Además, en los procesos comerciales se suelen incluir etapas de condensación de agua y reducción de contaminantes del gas de síntesis, como son azufre, partículas y trazas minerales. Entre los principales licenciadores comerciales de procesos de gasificación se encuentran: Texaco, Shell, Conoco-Phillips y Lurgi. En la Figura 8 se muestran dos gasificadores tipo "*entrained bed*", el primero de tecnología Texaco y el segundo de tecnología Conoco-Phillips, donde la principal diferencia radica en la estructura del reactor, la posición de las corrientes de entrada y salida, y los servicios utilizados.

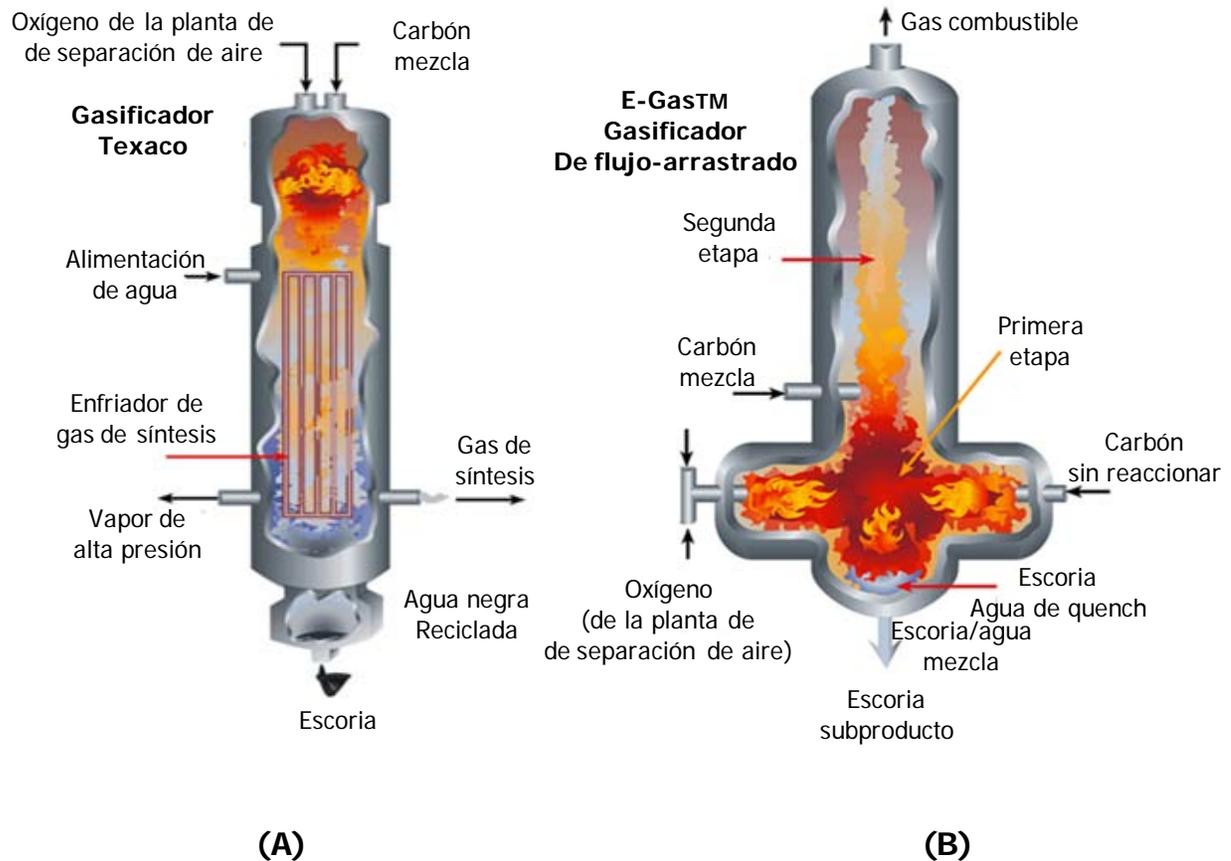


Figura 8. Gasificadores de lecho arrastrado (*entrained bed*), también conocidos como de flujo arrastrado (*entrained flow*). A) Gasificador Texaco. B) Gasificador Conoco-Phillips (Tecnología E-Gas®).

A diferencia de los casos en los que el gasificador se mantiene empacado y con alimentación constante del material combustible (por ejemplo gasificación de diferentes tipos de biomasa y desechos municipales) en los que el tiempo de residencia es alto, las aplicaciones en las que el gasificador mantiene una alimentación continua y controlada sin empacar al reactor de material permiten tiempos de residencia muy cortos. Por efecto de la gravedad todas las fracciones no combustibles que permanecen en fase sólida se retiran por el fondo del reactor en forma de cenizas, por lo que independientemente de la posición de alimentación del combustible todas las fracciones sólidas siempre fluyen hacia el fondo del reactor, aunque es muy común el arrastre de partículas sólidas por el flujo de gas.

La existencia de diferentes zonas de reacción en un gasificador depende del tipo de reactor y de la posición de las corrientes de alimentación. Las principales zonas de reacción que es posible encontrar en los diferentes tipos de gasificador son tres: zona de desintegración (cracking) y pirólisis, zona de oxidación y zona de reducción. Como se muestra en la Figura 9, la alimentación a co-corriente del combustible y los agentes oxidantes (O_2 y agua), permite que se lleven a cabo al mismo tiempo las reacciones de desintegración, pirólisis y oxidación, mientras que una alimentación a contracorriente permite separar las reacciones de desintegración y pirólisis de las de oxidación en dos secciones diferentes. En todos los casos la sección de reducción puede considerarse independiente de las otras secciones.

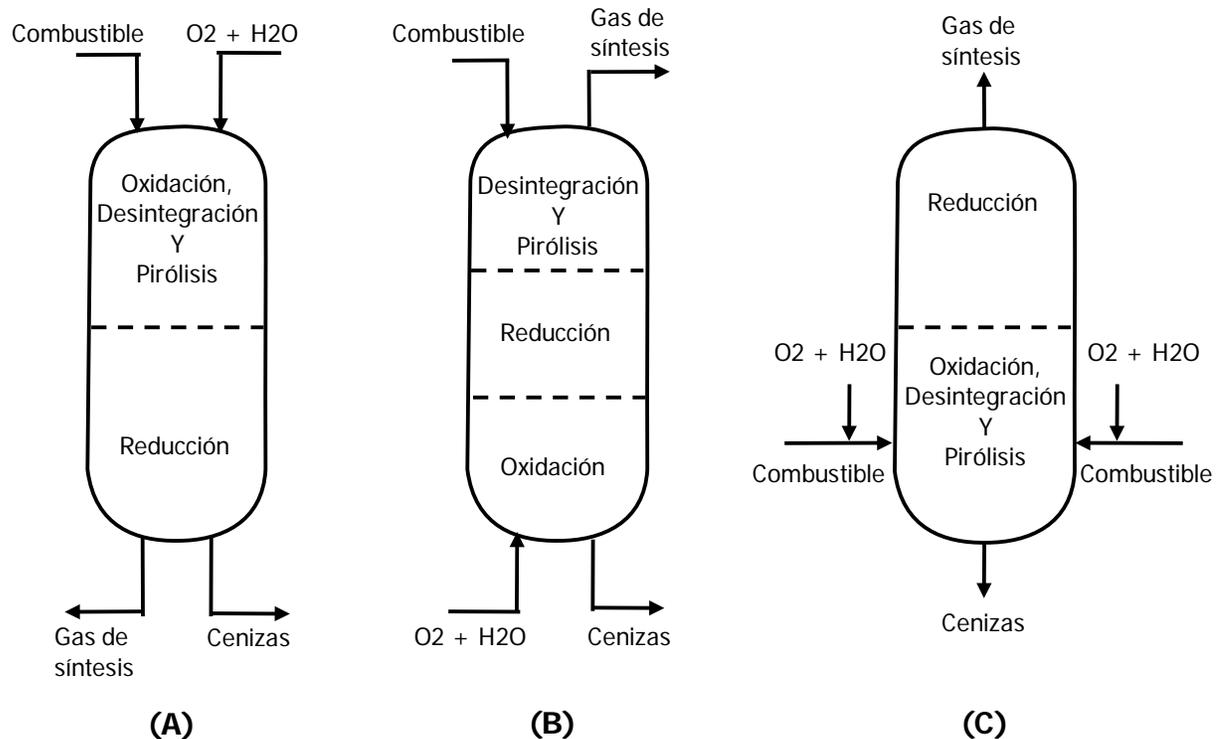


Figura 9. Diferentes configuraciones de alimentación al gasificador. A) Alimentación superior a co-corriente con flujo descendente de gas (*downdraft*). B) Alimentación superior e inferior a contracorriente con flujo ascendente de gas (*updraft*). C) Alimentación lateral inferior con flujo ascendente de gas.

Generalmente se asume que en la sección de oxidación se consume completamente el oxígeno alimentado, por lo que, bajo condiciones normales de operación, en el resto del

gasificador no debe haber presencia de O_2 . Por ejemplo, los gasificadores con alimentación a contracorriente y en los que el material combustible se alimenta por arriba del reactor (Figura 9B) permiten que primero se rompan las moléculas complejas del combustible por efecto térmico en el domo, y a medida que el material va descendiendo por el reactor los compuestos ligeros se van descomponiendo y formando gas de síntesis en la sección de reducción. Al momento que el material combustible tiene contacto con el oxígeno se producen las reacciones de oxidación formando así más gas de síntesis.

I.1.4 Tipos de Gasificadores.

Se cuenta con cuatro tecnologías de gasificación probadas a gran escala (> 1250 tpd) necesarios para las aplicaciones IGCC.

GASIFICADOR LURGI (GFS).

El proceso se desarrolló originalmente por Lurgi GmbH en la década de 1930 en Alemania. En total se han construido más de 150 gasificadores Lurgi siendo la más grande capaz de procesar 1000 toneladas por día de carbón sobre una base libre de humedad y de cenizas (Phillips, 2006).

Las dos aplicaciones más importantes del proceso de Lurgi no son IGCCs: La de carbón a gasolina, en refinerías de Sasol en la República de Sudáfrica y la planta de gasificación de Gas Natural sintético en Dakota del Norte.

El reactor tiene varias zonas, en la superior se lleva a cabo la devolatilización y eliminación de la humedad contenida en la carga por el calentamiento con el gas producto ascendente (Figura 10). Más abajo, cuando el alquitrán producido en la ruta descendente del carbón alcanza 650-815°C, la gasificación procede. La temperatura en la zona de combustión, que se ubica abajo de la de gasificación y donde el carbón se

quemado para suministrar el calor de reacción, se mantiene por debajo de la temperatura de fusión de las cenizas y puede variar entre 980 y 1370 °C, dependiendo de la composición de las mismas. La alimentación se muele y tamiza para enviar al reactor un particulado entre 3 y 40 mm, los finos se utilizan en la generación de vapor en calderas; el tiempo de residencia de la carga en el gasificador es de aproximadamente una hora, las cenizas se enfrían a 400-500 °C con el flujo de entrada de vapor/oxígeno, y el gas producto se enfría a 200-540 °C dependiendo del contenido de humedad de la carga.

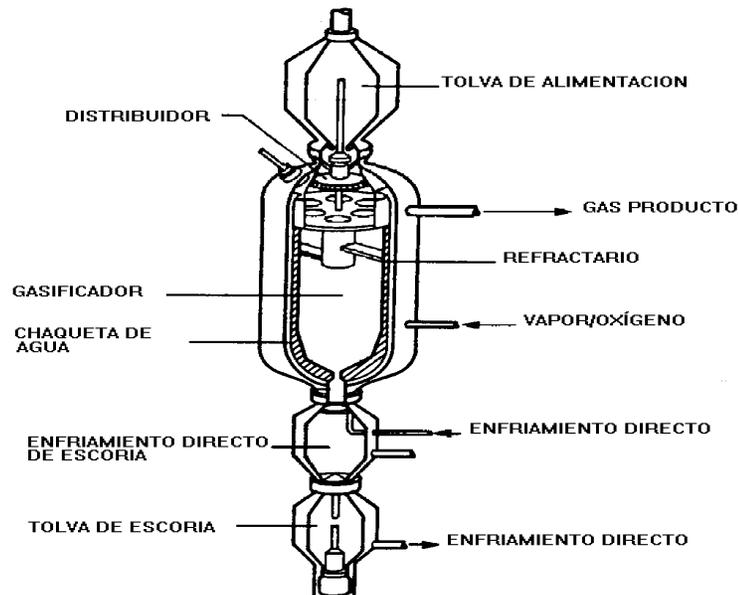


Figura 10. Gasificador de escoria fundida British Gas/Lurgi (Phillips, 2006).

GASIFICADOR LURGI (GEF)

La desventaja más evidente del gasificador anterior es que la temperatura debe mantenerse inferior a la temperatura de fusión de las cenizas y en consecuencia, la utilización del vapor así como la eficiencia del proceso es relativamente baja. Además, la gasificación de carbones pocos reactivos requiere relaciones altas de vapor/oxígeno para mantener controlada la temperatura. Para mejorar el desempeño de este gasificador,

Lurgi desarrolla su versión con escoria fundida que se inició en Alemania en 1954 y continúa en Westfield, Inglaterra desde 1970, en colaboración con el British Gas Concil. La parte superior de este nuevo gasificador es idéntica al anterior pero la inferior se modificó para permitir que las cenizas se fundan a 2000 °C, formando escoria que fluye hacia un baño de agua, adquiriendo apariencia de gránulos sólidos. El tiempo de residencia se reduce a 20 minutos y el vapor se descompone totalmente de tal manera que la temperatura de salida del gas producto por el domo del gasificador depende sólo del contenido de humedad de la alimentación. Las temperaturas de operación altas también causan una disminución en el contenido de CO₂ debido a la formación de CO por vía de la reacción de Boudouard, la relación H₂/CO en el gas es de 0.5 en comparación con la versión anterior donde alcanza el valor de 2.0. Este nuevo gasificador produce gas libre de alquitranes y aceites (Tennant, 2011).

GASIFICADOR TEXACO

El proceso de gasificación de GE Energy tiene la trayectoria más extensa de aplicaciones en IGCC. Originalmente desarrollado por Texaco en la década de 1950, la tecnología fue comprada por GE de Chevron-Texaco en 2004 (Phillips, 2006).

Este gasificador opera en el modo de flujo en corriente por arrastre, a alta presión y temperatura, con escoria fundida y cuyo diseño es una extrapolación modificada del gasificador Texaco para residuales líquidos del petróleo (Figura 11). Existen tres plantas piloto operando con carbón y coque, una en Alemania de 150 ton/día y dos unidades de 15 ton/día cada una, en California. El trabajo de investigación y desarrollo se orienta principalmente a los procedimientos de alimentación de la carga al gasificador de alta presión y de la disposición de las cenizas que se obtienen del fondo, problemas que no se tenían al gasificar líquidos.

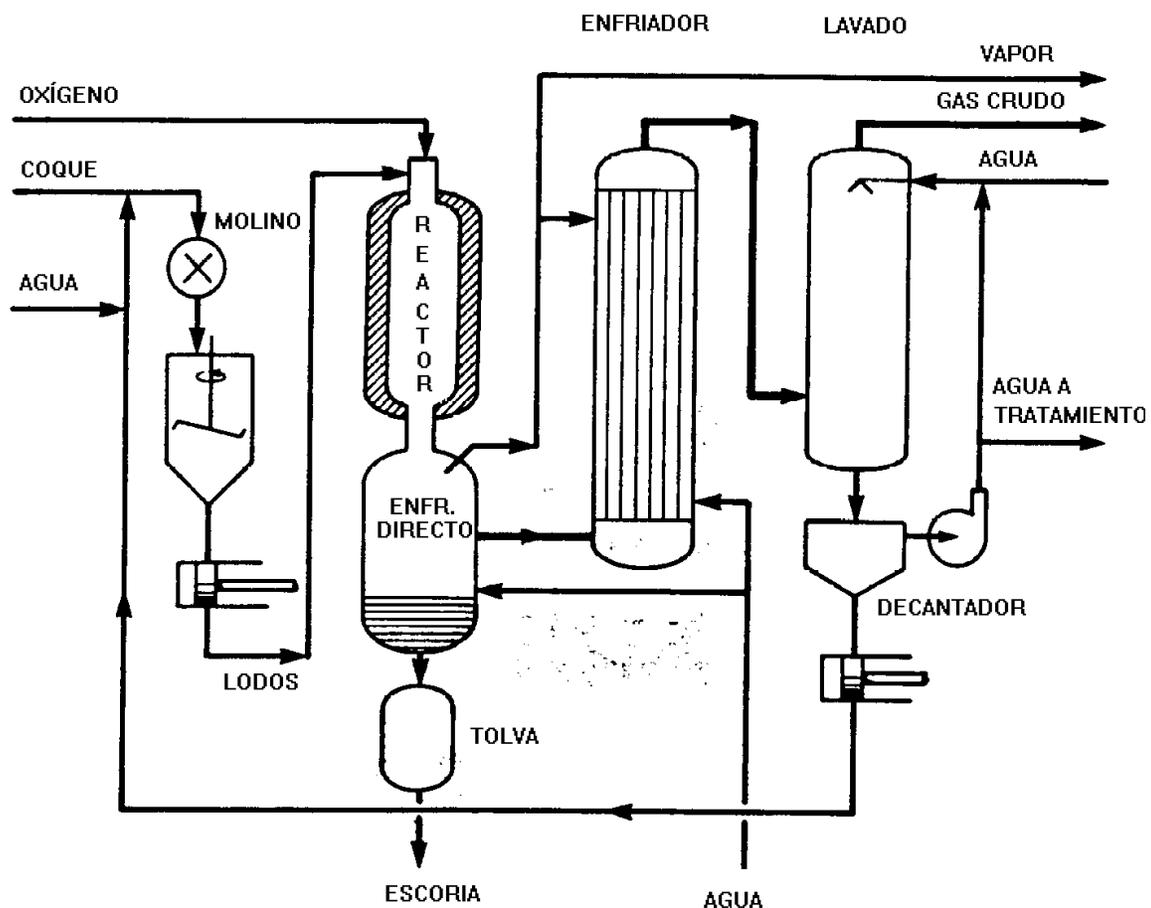


Figura 11. Gasificador del proceso Texaco.

La alimentación se pulveriza y se mezcla con agua e inyecta al reactor junto con la corriente de oxígeno por el domo del reactor. A mayor temperatura de reacción mayor producción de gas de síntesis se obtiene, aumentando la presión se reduce la concentración de $\text{CO} + \text{H}_2$ en el gas en favor del CO_2 y CH_4 , aunque este último no se produce en cantidades importantes, tampoco están presentes alquitranes, aceites, fenoles, debido a las temperaturas de reacción altas que pirolizan prácticamente cualquier compuesto de más de tres átomos que se pueda formar. El tiempo de residencia es de dos a tres segundos y la dispersión de la carga en agua (70% vol) se introduce al reactor que opera a 80 bar como máximo y menos de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar daños al recubrimiento interno de refractario (Tennant, 2011).

GASIFICADOR SHELL.

El grupo holandés Royal Shell de las empresas (Shell) desarrolló dos diferentes procesos de gasificación. El primero, llamado el proceso de gasificación Shell o SGP, se desarrolló para gasificar materias primas líquidas y gaseosas. Cuenta con un generador de gas cubierto de material refractario, con un punto de alimentación de inyección en la parte superior del gasificador. Los productos de gasificación pasan a través de un enfriador de gas de síntesis antes de entrar en un lavador de gases.

El segundo proceso, llamado el proceso de gasificación de carbón de Shell (SCGP), se desarrolló específicamente para gasificar alimentaciones sólidas. El gasificador SCGP cuenta con una "pared membrana" refrigerada con agua, similar a las paredes de la membrana utilizada en las calderas de carbón convencionales (Phillips, 2006).

En la Figura 12, Se muestra un gasificador de flujo por arrastre, puede gasificar con aire u oxígeno y opera bajo condiciones de escoria fundida a 1300-1600 °C y 30-60 bar de presión. El reactor internamente tiene instalada una pared de agua para generar vapor, recubierta con una capa delgada de 1 mm de espesor de protección sobre la cual se deposita la escoria fundida formando una película que fluye por gravedad hacia la tolva de recuperación en el fondo del reactor. Como ya se mencionó, esta pared de agua permite distribuir los esfuerzos que se ejercen sobre el material, por efecto de la temperatura en la pared del gasificador; esto permite simplificar el diseño y asegurar una mayor vida útil del gasificador, además de que es posible construir unidades para capacidades sobre 2000 ton/día, capacidad que actualmente esta tecnología la considera como módulo básico. La pared interna de agua permite un control más seguro de la temperatura en el reactor dándole también una capacidad de respuesta a variaciones de producción, que son por ejemplo, típicas cuando la gasificación está integrada a la generación de electricidad. El desarrollo del gasificador de alta presión para sólidos se realizó en combinación con Koppers-Totzek a partir de 1976, continuando ya de manera independiente a partir de 1982 (De Graaf, 2008).

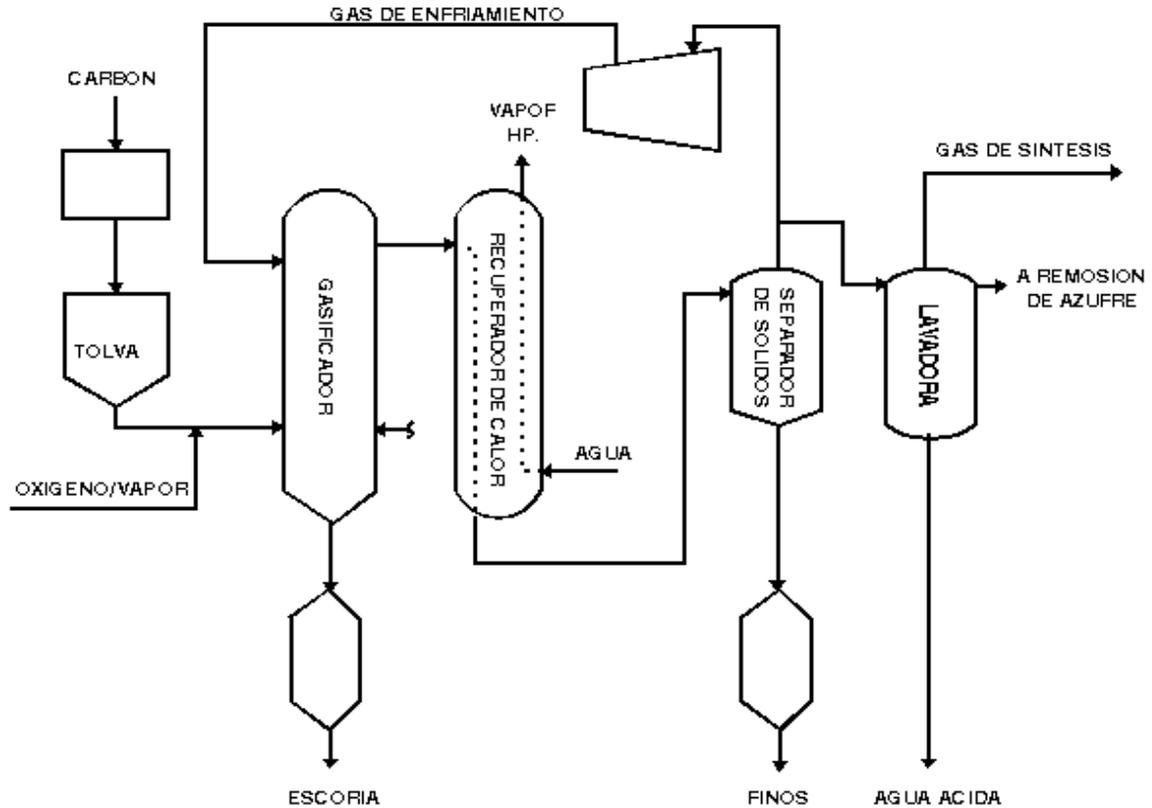


Figura 12. Gasificador del proceso Shell.

GASIFICADORES KOPPERS-TOTZEK Y WINKLER.

Shell comenzó a desarrollar el proceso del SGP en la década de 1950, y el trabajo en el proceso SCGP comenzó como un proyecto conjunto con Krupp Koppers en la década de 1970. Ambas empresas se comprometieron a ir por caminos separados en el desarrollo de la gasificación del carbón en 1981, y Krupp Koppers desarrolló una competitiva alimentación-seca, Gasificador de "pared membrana" con el nombre comercial PRENFLO. La única aplicación comercial del proceso PRENFLO ha sido Elcogas IGCC de 280 MW en Puertollano España. En 1999, Shell y Uhde Krupp acordaron unir fuerzas de nuevo en la gasificación del carbón. Sin embargo, ahora sólo SCGP se ofrece comercialmente por las dos organizaciones (Phillips, 2006).

El gasificador Koppers-Totzek es una tecnología comercialmente establecida que opera a temperaturas altas, en un flujo por arrastre y capaz de gasificar cualquier tipo de alimentación sólida, a presiones desde la atmosférica. El carbón o coque se seca, pulveriza y transporta neumáticamente con nitrógeno a la tolva de alimentación y de ahí al gasificador, a través de un sistema de mezclado en el que se ajusta la relación de vapor y oxígeno. En las Figuras 13 y 14 se muestran los gasificadores Koppers-Totzekl y Winkler respectivamente.

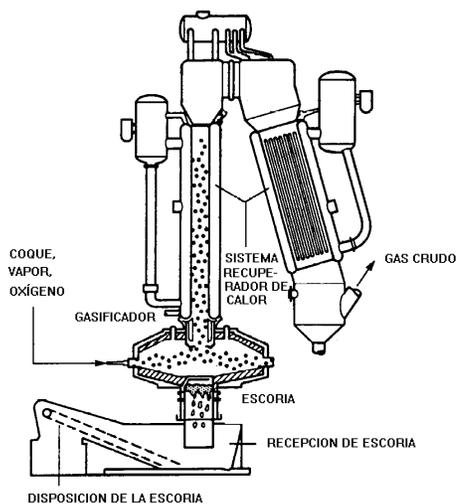


Figura 13. Gasificador de dos quemadores Koppers-Totzekl

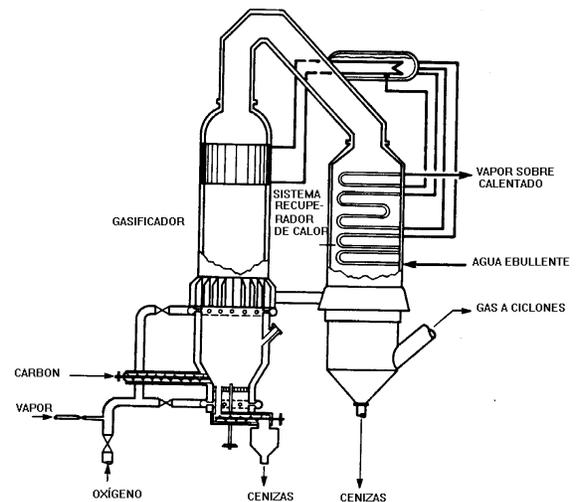


Figura 14. Gasificador Winkler de Lecho Fluidizado

El gasificador es un recipiente recubierto internamente con refractario y equipado con una chaqueta de agua, en la que se produce vapor de baja presión; dos quemadores ubicados en forma encontrada a 180° tienen una capacidad de 350 ton/día de carga para un gasificador que tiene cerca de 8 metros de altura y 3.5 de ancho. La versión con cuatro quemadores a 90° tiene dos veces el volumen del anterior y puede gasificar 750 ton/día de carbón o coque. Los quemadores están en posición opuesta para garantizar que lo que no se gasifique en uno, lo haga en el otro, la temperatura de la flama alcanza 1900°C , que se reduce a 1500°C en el gas de salida, por las pérdidas de calor y el consumo del mismo gas por las reacciones endotérmicas carbono-vapor que se

llevan a cabo parcialmente fuera de la zona de los quemadores. La carga se consume totalmente en un segundo o menos, alcanzándose conversiones de 96-98% (Tennant, 2011; Fernández, 2010; Phillips, 2006).

I.2 Aplicaciones y Productos de la gasificación

Un número creciente de ciudades están considerando el uso de la gasificación para transformar sus residuos sólidos urbanos en energía y productos en vez de ponerlos en los vertederos, que pueden contaminar las aguas subterráneas y descomponerse en metano, un poderoso gas de efecto invernadero (Gasification Technologies Council, 2010).

Los principales componentes del gas de síntesis (Hidrógeno y monóxido de carbono), son los bloques básicos para la construcción de una serie de otros productos, tales como combustibles, productos químicos y fertilizantes (Foster Wheeler, 2010). Además, una planta de gasificación se puede diseñar para producir más de un producto a la vez (co-producción o "poligeneración"), como la electricidad y productos químicos (por ejemplo, el metanol o amoníaco).

I.2.1 Químicos y fertilizantes

La gasificación moderna se ha utilizado en la industria química desde la década de 1930. Por lo general, la industria química utiliza la gasificación para producir metanol, así como productos químicos – tales como el amoníaco y la urea - que forman la base de fertilizantes a base de nitrógeno y para producir una gran variedad de plásticos. La mayoría de las plantas de gasificación que operan en todo el mundo están diseñadas para producir productos químicos y fertilizantes (Gasification Technologies Council, 2010).

I.2.2 Hidrógeno para refinación de petróleo

El hidrógeno, uno de los dos componentes principales del gas de síntesis, se utiliza para producir gasolina de alta calidad, combustible diesel y combustible de aviación en diversos procesos de hidrotratamiento e hidrodeseintegración, satisfaciendo los requisitos para combustibles limpios y las regulaciones federales de aire limpio. El hidrógeno se utiliza también para mejorar el crudo pesado. Las refinerías pueden gasificar los residuos de bajo valor, como coque de petróleo, asfaltos, alquitranes y otros residuos oleosos procedentes de los procesos de refinación para generar el hidrógeno requerido, electricidad y vapor necesario para operar una refinería (Foster Wheeler, 2010).

I.2.3 Combustible para transporte

La gasificación es la base para la conversión del carbón y otras materias primas sólidas y el gas natural en combustibles para el transporte, tales como gasolina, diesel ultra limpio, nafta, combustible de aviación, y los aceites sintéticos. Se emplean dos rutas básicamente en la conversión de carbón a los combustibles de autotransportes a través de la gasificación. En la primera, el gas de síntesis se envía a un proceso adicional, el de la reacción Fischer-Tropsch (FT), para convertirlo a un producto licuado de petróleo. El proceso FT, con el carbón como materia prima, se inventó en la década de 1920, utilizado por Alemania durante la Segunda Guerra Mundial, y se ha utilizado en el sur de África por décadas. Hoy en día, también se emplea en Malasia y Oriente Medio, con gas natural como materia prima (Gasification Technologies Council, 2010).

En el segundo proceso, llamado Metanol a Gasolina (MTG), el gas de síntesis se convierte primero en metanol (un proceso de uso comercial) y el metanol entonces se convierte a la gasolina mediante una reacción catalítica. Existe una planta MTG comercial operada con éxito en la década de 1980 y otra a principios de 1990 en Nueva Zelanda, y otros proyectos están actualmente en desarrollo en China y los EE.UU.

I.2.4 Sustituto de gas natural

La gasificación también se puede utilizar para crear gas natural de sustitución (SNG) a partir del carbón. Con el uso de la reacción de "metanización", el gas de síntesis a base de carbón - en su mayoría de monóxido de carbono y de hidrógeno - se puede convertir a metano. Casi químicamente idéntico al gas natural convencional, el SNG resultante se puede transportar en redes de tuberías de gas naturales existentes y se utiliza para generar electricidad, producir productos químicos o fertilizantes, o calentar hogares y empresas (Foster Wheeler, 2010). El SNG mejora la seguridad del combustible doméstico al desplazar el gas natural que se suministra en forma de gas natural licuado (GNL).

I.2.5 Gasificación con generador de potencia

Como se indicó anteriormente, el carbón se puede utilizar como materia prima para producir electricidad mediante la gasificación. Esta tecnología particularmente convierte el carbón en energía permite el uso continuo de una amplia oferta interna de carbón, sin los altos niveles de emisiones a la atmósfera asociadas a las tecnologías convencionales de carbón (Gasification Technologies Council, 2010).

Una planta de energía de Gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC), combina el proceso de gasificación con un "ciclo combinado" bloque de poder (que consiste en una o varias turbinas de gas y una turbina de vapor). El gas de síntesis limpio es quemado en turbinas de alta eficiencia de gas para producir electricidad. El exceso de calor de las turbinas de gas y de la reacción de gasificación es capturado, convertido en vapor, y enviado a una turbina de vapor para producir electricidad adicional.

I.2.6 Posibles usos de la escoria proveniente del gasificador

Basado en el criterio de similitud entre las propiedades de la escorias y del material que sustituye o el de obtener un producto final que cumple los requisitos funcionales necesarios se identifican los siguientes conceptos de utilización (Chouldhry, 1992):

Agricultura: Acondicionador del suelo, el sustituto de cal, fertilizante de análisis bajo, portador de los insecticidas.

Material industrial: Grano abrasivo, catalizador y adsorbente, gránulos para techos, relleno industrial, mineral (escoria) la producción de lana, material filtrante.

Cemento y concreto: Agregado de concreto, mortero/lechada material, mezcla puzolánica, materia prima para la producción de cemento portland, producción de unidades de mampostería.

Construcción de carreteras y mantenimiento: El deshielo de arena, agregado fino para pavimentos bituminosos, agregados base, subbase de agregado, sello de la capa de agregados.

Agregado sintético: Agregados ligeros de construcción, material de jardinería, sustituto de arena.

Relleno sanitario y estabilización de suelos: Suelo acondicionado para mejorar la estabilidad, relleno estructural, material de terraplén.

Recuperación de recursos: Fuente de carbono, magnetita, hierro, aluminio y otros metales.

En la Tabla 1 se resumen las características más importantes de cada uno de los gasificadores, según el tipo de ceniza que tienen en el fondo (seca o fundida), Si la temperatura se mantiene por debajo del punto de fusión de la ceniza, ésta se evacua seca. La ceniza se puede manipular también en estado fundido y evacuar como ceniza líquida.

Tabla 1. Características de los gasificadores (Tennant, 2011; Fernández, 2010.; Phillips, 2006).

LECHO AGITADO		
Carbón alimentado	Ceniza SECA	Ceniza FUNDIDA
Tamaño	Bruto < 2" (51 mm)	Bruto < 2" (51 mm)
Aceptabilidad finos	Limitada	Mayor que con seca
Aceptabilidad aglutinante	Sí (con modificaciones)	Sí (con modificaciones)
Intervalo preferido carbón	Bajo	Alto
Operación:		
Temperatura salida gas	Baja= 427-649 °C	Baja= 427-649 °C
Requisito oxidante	Bajo	Bajo
Requisito vapor	Alto	Alto
Peculiaridad clave	Hidrocarburos líquidos en gas bruto	
Tecnología clave	Utilización de finos e hidrocarburos líquidos	
LECHO FLUIDIZADO		
Carbón alimentado	Ceniza SECA	Ceniza FUNDIDA
Tamaño	Triturado < 0,25" (6,4 mm)	Triturado < 0,25" (6,4 mm)
Aceptabilidad finos	Buena	Mejor
Aceptabilidad aglutinante	Posible	Sí
Intervalo preferido carbón	Bajo	Cualquiera
Operación:		
Temperatura salida gas	927-1038 °C	927-1038 °C
Requisito oxidante	Moderado	Moderado
Requisito vapor	Moderado	Moderado
Peculiaridad clave	Gran reciclado de subcoque (char)	
Tecnología clave	Conversión de carbono	
FLUJO ARRASTRADO		FLUJO TRANSPORTADO
Carbón alimentado	Ceniza FUNDIDA	Ceniza SECA
Tamaño	Pulverizado: 100 mesh (149 micras)	Pulverizado: 1/16"
Aceptabilidad finos	Ilimitada	Mejor
Aceptabilidad aglutinante	Sí	Sí
Intervalo preferido carbón	Cualquiera	Cualquiera
Operación:		
Temperatura salida gas	Alta > 1260 °C	815 a 1039 °C
Requisito oxidante	Alto	Moderado
Requisito vapor	Bajo	Moderado
Peculiaridad clave	Gran energía en gas bruto caliente	Inventario control de carbón
Tecnología clave	Refrigeración gas bruto	y arrastre de agua

En resumen, existen cuatro tecnologías de gasificación que cuentan con gasificadores de gran escala y que se podrían utilizar en IGCCs. Una de estas tecnologías se basa en un reactor de lecho móvil que emplea tiempos de residencia mayores para convertir el carbón y produce el gas de síntesis a una temperatura más moderada. Las otras tres se basan en reactores de flujo arrastrado que rápidamente convierten el carbón en un gas de síntesis caliente.

En el próximo capítulo se detalla el desarrollo de un modelo de equilibrio y su validación para entender las características de la gasificación de residuos de vacío producidos por las refinerías y problemas relacionados a la operación al usar un gasificador de flujo arrastrado.

Capítulo II

Modelo matemático del proceso de gasificación

Como antecedentes inmediatos se pueden mencionar los trabajos siguientes reportados en la literatura.

Kosky y Floes (1991) desarrollaron un modelo de equilibrio sujeto a balances de masa, un balance de energía, leyes de Dalton y equilibrio químico con respecto a la reacción agua-gas. Watkinson et al. (1991), consideraron la reacción de metanación para el equilibrio químico, en este modelo la conversión del carbón es una constante especificada por el usuario. Ni y Willians (1995), representaron la conversión del carbón como una función exponencial de la temperatura. Recientemente Li et al. (2001), construyeron un modelo de dos fases sólido-vapor resuelto por aproximación de la minimización de la energía libre de Gibbs, pero los valores calculados de conversión de carbón discreparon de los experimentales, mientras que otros investigadores trataron el equilibrio químico en fase vapor con base en conversiones de carbón obtenidas experimentalmente y reportaron una buena concordancia con la composición del gas Yoshida et al. (2008). Considerando este hecho, en este trabajo se sugiere una estimación precisa de la conversión de carbón para mejorar el funcionamiento del modelo, ya que una vez alcanzado el equilibrio, incluso con un modelo de equilibrio químico en fase vapor, proveerá de buenos resultados.

En general para el desarrollo del modelo matemático se tomaron las siguientes consideraciones:

- El gasificador se divide conceptualmente en dos secciones de reacción: oxidación y reducción.
- En la sección de oxidación se considera que el oxígeno reacciona totalmente y el carbono se oxida y pasa a fase gas definiendo así la conversión del carbono, las reacciones de metanación (paso controlante en la producción de metano), conversión de CO y Boudouard representan el equilibrio en esta sección.

- Los principales compuestos producidos en la sección de oxidación alcanzan el equilibrio mediante las reacciones de conversión agua-gas y reformación de vapor en la sección de reducción.
- Para el balance termodinámico se considera un reactor adiabático por lo que no se contemplan pérdidas de calor a través de las paredes del reactor.
- Todo el azufre contenido en el hidrocarburo a gasificar se convierte en H₂S.

II.1 Reacción global de gasificación

La gasificación se puede llevar a cabo a presión baja (atmosférica) o alta y temperatura elevada (>800 °C) dependiendo del tipo de carga, tecnología utilizada y economía del proceso. Dentro del gasificador tiene lugar una gama amplia de reacciones complejas tales como: desintegración y pirólisis de los compuestos presentes en la carga, oxidación parcial con oxígeno de los materiales carbonosos (combustión controlada en una atmósfera limitada en oxígeno), y reducción estableciéndose el equilibrio entre los compuestos gaseosos.

El gas de síntesis obtenido se compone principalmente de H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂ y H₂O, y trazas de otras especies químicas como son S, SO₂, COS, CS₂, NO_x, HCN, NH₃, C₂H₆ y C₃H₈. También, se obtiene un subproducto sólido en forma de cenizas el cual generalmente está formado por compuestos de carbono que no lograron oxidarse, así como otros compuestos no combustibles como son compuestos metálicos entre otros.

En la Tabla 2 se presentan algunas de las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del gasificador (Higman y Van der Burgt, 2008; Yoshida et al., 2008; Jarunthammachote *et al.*, 2007; Ni y Williams, 1994).

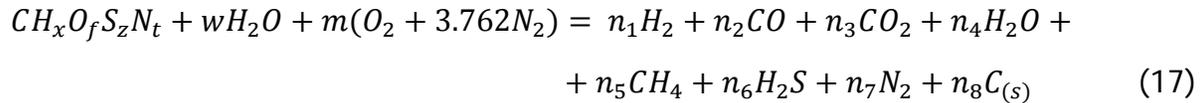
Tabla 2. Reacciones principales en el proceso de gasificación.

Reacción	$\Delta H^\circ = (\text{MJ/kmol})$	
Oxidación		
$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$	-110.60	(1)
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-393.78	(2)
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	-283.18	(3)
Metanación:		
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	-74.860	(4)
Conversión de CO:		
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	+131.38	(5)
Boudouard:		
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	+172.58	(6)
Conversión agua-gas (<i>water-gas shift reaction</i>):		
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.200	(7)
Reformación de vapor (descomposición de metano):		
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206.24	(8)
Combustión de metano:		
$\text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-519.70	(9)
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802.88	(10)
Reacciones de azufre:		
$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$	+34.230	(11)
$2\text{H}_2\text{O} + \text{COS} = \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{SO}_2$	+214.76	(12)
$\text{H}_2 + \text{COS} = \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$	+6.970	(13)
Reacciones de formación de óxidos de nitrógeno:		
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO}_2 = \text{NO} + \text{CO}$	+373.49	(14)
$\text{N}_2 + \text{CO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	+365.24	(15)
Amoniaco y ácido hidrociánico:		
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CO}$	-49.660	(16)

Para el caso de residuos de petróleo (principalmente residuo de vacío) la especie de azufre que preferentemente se produce en la fase gas es H_2S (Choi et al., 2007; Graggen et al., 2008; Furimsky, 1999) y es proporcional al contenido de azufre en el residuo. Cuando se utiliza aire como fuente de oxígeno se obtiene un gas de síntesis de bajo poder calorífico debido al efecto de dilución que ejerce el N_2 , mientras que cuando se alimenta oxígeno puro o aire enriquecido en O_2 se obtiene un gas de síntesis con poder calorífico medio (Furimsky, 1999).

II.2 Balance de materia.

Con el fin de modelar el sistema reaccionante de gasificación, se propuso una reacción general (17) para representar el proceso completo.



El residuo de vacío (RV) seco reacciona con agua (que ingresa al sistema como humedad en la carga más una corriente de alimentación de agua) y oxígeno (puro o aire) y se obtienen los principales compuestos que conforman el gas de síntesis más carbono sólido remanente (cuando la conversión del carbono en la carga es menor al 100%). Las trazas de compuestos gaseosos no se toman en cuenta para así mantener la sencillez del modelo y puesto que su cómputo no representa mayor ventaja. Si se alimenta O_2 refinado como fuente de oxígeno, entonces el N_2 correspondiente a la alimentación de aire se puede despreciar del lado de los reactivos en la reacción (17). La fórmula condensada del residuo de vacío se obtiene de su composición elemental en base seca y libre de cenizas, y se establece con base en un mol de carbono.

Las ecuaciones (18) a (23) se obtienen realizando un balance atómico en la ecuación (17), donde n_7 a n_8 son los números de moles de los productos de gasificación:

Balance de carbono:

$$1 = n_2 + n_3 + n_5 + n_8 \quad (18)$$

Balance de hidrógeno:

$$\frac{x}{2} + w = n_1 + n_4 + 2n_5 + n_6 \quad (19)$$

Balance de oxígeno:

$$f + w + 2m = n_2 + 2n_3 + n_4 \quad (20)$$

Balance de azufre:

$$n_6 = z \quad (21)$$

Balance de nitrógeno:

$$n_7 = \frac{t}{2} + 3.762m \quad (22)$$

Balance total de moles en la fase gas:

$$n_T = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 \quad (23)$$

Por otro lado, se define conversión como la fracción de carbono convertida hacia la fase gas:

$$\eta = \frac{\text{Carbono que pasó a la fase gas}}{\text{Carbono que ingresó como combustible}} = 1 - n_8 \quad (24)$$

Reescribiendo las ecuaciones (18) a (23) en función de las fracciones molares de la fase gas y de la conversión de carbono, se obtienen las ecuaciones (25) a (31):

$$\eta = n_T(y_2 + y_3 + y_5) \quad (25)$$

$$\frac{x}{2} + w - z = n_T(y_1 + y_4 + 2y_5) \quad (26)$$

$$f + w + 2m = n_T(y_2 + 2y_3 + y_4) \quad (27)$$

$$z = n_T y_6 \quad (28)$$

$$\frac{t}{2} + 3.762m = n_T y_7 \quad (29)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 = 1 \quad (30)$$

Donde:

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (31)$$

Definiendo la relación agua-residuo de vacío (R_{AGUA}) como:

$$R_{AGUA} = \left(\frac{\text{kg de } H_2O \text{ fresca alimentada a gasificador}}{\text{kg de residuo de vacío alimentado}} \right) \quad (32)$$

Considerando que " w " es el número de moles de agua presentes en la reacción de gasificación por mol de materia combustible, y que " R_{AGUA} " es un parámetro de operación del gasificador, se tiene que:

$$w = \left(\frac{\% \text{ humedad en RV} + 100 R_{AGUA}}{\% \text{ Materia Combustible}} \right) \left(\frac{PM_{RV}}{PM_{H_2O}} \right) \quad (33)$$

Donde:

PM_{RV} = Peso molecular del residuo de vacío base seca y libre de cenizas (materia combustible).

PM_{H_2O} = Peso molecular del agua.

$\% \text{ Materia Combustible}$ = % de carbón fijo + % de materia volátil en el residuo de vacío. Esto se obtiene del análisis proximal.

Por otro lado, para el caso en el que se alimenta oxígeno puro como fuente oxidante, se define la relación oxígeno-residuo de vacío (R_{O-C}) como:

$$R_{O-C} = \left(\frac{\text{kg de } O_2 \text{ alimentado al gasificador}}{\text{kg de residuo de vacío alimentado}} \right) \quad (34)$$

Conociendo " R_{O-C} ", el cual también es un parámetro de operación, de la ecuación (35) es posible calcular el número de moles de O_2 alimentados a la reacción por mol de materia combustible:

$$m = \left(\frac{PM_{RV}}{PM_{O_2}} \right) \left(\frac{100 * R_{O-C}}{\% \text{ Materia Combustible}} \right) \quad (35)$$

Donde:

\overline{PM}_{O_2} = Peso molecular del oxígeno.

Por otro lado, si en lugar de oxígeno puro se alimenta aire como fuente oxidante, se define la relación aire-residuo de vacío (R_{AIRE-C}) como:

$$R_{AIRE-C} = \left(\frac{\text{kg de aire alimentado al gasificador}}{\text{kg de residuo de vacío alimentado}} \right) \quad (36)$$

En este caso, el coeficiente estequiométrico "m" en la reacción (17) corresponde al número de moles de aire alimentados por mol de materia combustible, y se calcula por la siguiente ecuación:

$$m = \left(\frac{PM_{RV}}{PM_{AIRE}} \right) \left(\frac{100 * 0.21 R_{AIRE}}{\% \text{ Materia Combustible}} \right) \quad (37)$$

Donde:

PM_{AIRE} = Peso molecular del aire.

II.3 Equilibrio termoquímico de reacción

La constante de equilibrio "K" de una reacción "j" se puede calcular a partir del cambio de la energía libre de Gibbs a la temperatura de la reacción ecuación (38). Mientras que el cambio de la energía libre de Gibbs es función de los cambios de entalpía y entropía en la reacción ecuación (39):

$$\ln K_j = \frac{\Delta G_j}{RT} \quad (38)$$

$$\Delta G_j = \Delta H_j - T \Delta S_j \quad (39)$$

Donde:

$$\Delta H_j = \Delta H_j^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p_j}{R} dT \quad (40)$$

$$\Delta S_j = \Delta S_j^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p_j}{R} \frac{dT}{T} \quad (41)$$

R = Constante de los gases ideales = 8.314 kJ/kmol K

En las ecuaciones (40) y (41) ΔH_j^o , ΔS_j^o y $\Delta C p_j$ son la entalpía estándar, entropía estándar y capacidad calorífica de la reacción "j" respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones (39) a (41) en la ecuación (38) se obtiene:

$$\ln K_j = -\frac{\Delta H_j^o}{RT} - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p_j}{R} dT + \frac{\Delta S_j^o}{R} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p_j}{R} \frac{dT}{T} \quad (42)$$

Reordenando la ecuación 39, se tiene que la entropía estándar de la reacción "j" se puede calcular con la siguiente ecuación a la temperatura estándar $T_0 = 298.15$ K:

$$\Delta S_j^o = \frac{\Delta H_j^o - \Delta G_j^o}{T_0} \quad (43)$$

Sustituyendo la ecuación (43) en la ecuación (42) y reordenando términos se obtiene finalmente la constante de equilibrio "K" de la reacción "j" como función de la energía estándar de Gibbs, la entalpía estándar de reacción y la temperatura del sistema.

$$\ln K_j = -\frac{\Delta G_j^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_j^o}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p_j}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p_j}{R} \frac{dT}{T} \quad (44)$$

ΔG_j^o se puede calcular a partir de la energía de Gibbs estándar de formación ($G_{f,i}^o$) y ΔH_j^o mediante la entalpía estándar de formación ($H_{f,i}^o$) de los compuestos que intervienen en la reacción [ecuación (45) y (46)]. Aplicando el mismo concepto anterior, es posible obtener los coeficientes para el cálculo de la capacidad calorífica de la reacción "j" ($\Delta C p_j$) ecuaciones (47) a (51).

$$\Delta G_j^o = \sum_i \nu_{i,j} G_{f,i}^o \quad (45)$$

$$\Delta H_j^o = \sum_i v_{i,j} H_{f,i}^o \quad (46)$$

$$\Delta C p_j = \Delta A_j + \Delta B_j T + \Delta C_j T^2 + \frac{\Delta D_j}{T^2} \quad (47)$$

$$\Delta A_j = \sum_i v_{i,j} A_i \quad (48)$$

$$\Delta B_j = \sum_i v_{i,j} B_i \quad (49)$$

$$\Delta C_j = \sum_i v_{i,j} C_i \quad (50)$$

$$\Delta D_j = \sum_i v_{i,j} D_i \quad (51)$$

Donde:

$v_{i,j}$ = Coeficiente estequiométrico del compuesto "i" en la reacción "j" (positivo para productos y negativo para reactivos).

Las constantes para el cálculo de capacidad calorífica y los datos termodinámicos necesarios para la solución de estas ecuaciones se presentan en las Tablas 3 y 4 respectivamente.

Considerando el sistema complejo de reacciones que se llevan a cabo dentro del gasificador, para que el modelo de equilibrio sea capaz de estimar correctamente los rendimientos de producción de los compuestos que conforman el gas de síntesis, es necesario seleccionar las reacciones más representativas del proceso. En este sentido resulta adecuado concentrar toda la atención en las secciones de oxidación y de reducción del gasificador. Debido a que en la sección de oxidación se consume completamente el oxígeno alimentado al mismo tiempo que el carbono del residuo de vacío se oxida y pasa a la fase gas, esta etapa resulta realmente crítica para el proceso y es en ella donde se define la conversión del carbono hacia la fase gas. En ese sentido, resulta adecuado concentrar toda la atención en las secciones de oxidación y de reducción del gasificador.

Tabla 3. Energías estándar de formación y valores críticos. (Poling et al., 2001 y 2008).

Compuesto	Fórmula Fase		H_f°	G_f°	S_f°	T_c	P_c	V_c	Z_c	Ω	Momento Dipolar (debye)
			(25°C)	(25°C)	(25°C)						
Agua	H ₂ O	<i>l</i>	-286020	-237400	70.13	647.3	221.2	57.1	0.235	0.344	1.8
		<i>g</i>	-241980	-228760	188.85	647.3	221.2	57.1	0.235	0.344	1.8
Oxígeno	O ₂	<i>g</i>	0	0	205.17	154.6	50.4	73.4	0.288	0.025	0
Nitrógeno	N ₂	<i>g</i>	0	0	191.62	126.2	33.9	89.8	0.29	0.039	0
Hidrógeno	H ₂	<i>g</i>	0	0	130.61	33.19	13	65.1	0.306	-0.218	0
Monóxido de carbono	CO	<i>g</i>	-110600	-137240	197.68	132.9	35	93.2	0.295	0.066	0.1
Dióxido de carbono	CO ₂	<i>g</i>	-393780	-394640	213.82	304.1	73.8	93.9	0.274	0.239	0
Metano	CH ₄	<i>g</i>	-74860	-50850	186.44	190.4	46	99.2	0.288	0.011	0
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	<i>g</i>	-20930	-33830	205.82	373.2	89.4	98.6	0.284	0.097	0.9
Dióxido de azufre	SO ₂	<i>g</i>	-297100	-300410	248.23	430.8	78.8	122.2	0.269	0.256	1.6
Carbono (grafito)	C	<i>s</i>	0	0	5.74	---	---	---	---	---	---
Azufre diatómico	S ₂	<i>g</i>	129787.68	81002.24	---	---	---	---	---	---	---
Oxido nítrico	NO	<i>g</i>	90310	86640.00	210.72	180	64.8	57.7	0.25	0.588	0.2
Sulfuro de carbonilo	COS	<i>g</i>	-138500	-165800.00	---	378.8	63.5	136.3	0.275	0.105	0.7
Cianuro de hidrógeno	HCN	<i>g</i>	134820	124350	201.85	456.7	53.9	138.8	0.197	0.388	3
Amoniaco	NH ₃	<i>g</i>	-46220	-16720	192.76	405.5	113.5	72.5	0.244	0.25	1.5
Óxido nitroso	N ₂ O	<i>g</i>	82060	104180	220.02	309.6	72.4	97.4	0.274	0.165	0.2

Tabla 4. Constantes para el cálculo de capacidad calorífica. (De Souza-Santos, 2004) y (Poling et al., 2001).

Compuesto	Fórmula	Fase	PM	A	B	C	D
Agua	H ₂ O	<i>l</i> ^(a)	34.080	66.581	2.2762E-02	-2.3946E-06	2.0325E+05
		<i>g</i>	34.080	28.166	1.4667E-02	-1.5433E-06	1.0023E+05
Oxígeno	O ₂	<i>g</i>	31.999	31.119	3.1088E-04	-3.3884E-08	-1.6342E+05
Nitrógeno	N ₂	<i>g</i>	28.013	27.883	2.9838E-03	-3.1384E-07	3.8452E-06
Hidrógeno	H ₂	<i>g</i>	2.0160	25.310	8.2575E-03	-8.6850E-07	1.0601E+05
Monóxido de carbono	CO	<i>g</i>	28.010	28.448	2.3633E-03	-2.4877E-07	4.2919E+03
Dióxido de carbono	CO ₂	<i>g</i>	44.010	36.299	2.0352E-02	-2.1455E-06	-4.4910E+05
Metano	CH ₄	<i>g</i>	16.043	23.607	4.9622E-02	-5.2248E-06	-2.1280E+05
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	<i>g</i>	34.080	29.805	1.5288E-02	-1.6093E-06	-5.5732E+03
Dióxido de azufre	SO ₂	<i>g</i>	64.063	42.129	1.2388E-02	-1.3078E-06	5.3787E+05
Carbono (grafito)	C	<i>s</i>	12.011	16.336	6.0972E-03	-6.4762E-07	-8.3634E+05
Azufre diatómico	S ₂	<i>g</i>	128.12	35.899	0.0012552	-3.30536E-08	0.0000E+00
Oxido nítrico	NO	<i>g</i>	30.006	27.599	0.0064315	-6.7677E-07	3.2370E+04
Sulfuro de carbonilo	COS	<i>g</i>	60.070	23.570	7.9840E-02	-7.0170E-05	2.4530E-08
Cianuro de hidrógeno	HCN	<i>g</i> ^(c)	27.026	31.096	2.4898E-02	-2.6225E-06	-2.2130E+05
Amoniaco	NH ₃	<i>g</i>	17.030	30.519	2.4586E-02	-2.5893E-06	-1.8315E+05
Óxido nitroso	N ₂ O	<i>g</i>	44.013	37.741	1.9836E-02	-2.0910E-06	-4.2985E+05

(a) Para el agua líquida los datos son válidos entre 298 y 500 K. Para el resto de los compuestos los datos son válidos entre 298 y 1500 K.

(b) $C_p = A + BT + CT^2 + D/T^2$ (kJ/kmol.K) - Para todos los compuestos excepto el HCN.

(c) Para el HCN: $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (kJ/kmol.K).

Debido a que en la sección de oxidación se consume completamente el oxígeno alimentado al mismo tiempo que el carbono del residuo de vacío se oxida y pasa a la fase gas, esta etapa resulta realmente crítica para el proceso y es en ella donde se define la conversión del carbono hacia la fase gas. En ese sentido, las reacciones (4) a (6) son las que representan el equilibrio de la etapa de oxidación del carbono hacia la formación de los compuestos de gas de síntesis. Los principales compuestos producidos en la etapa de oxidación alcanzan el equilibrio en la sección de reducción por las reacciones (4) y (7). Las reacciones (9) y (10) no se consideran importantes debido a la escasez de oxígeno en el sistema y a que la producción de metano es baja. Asimismo, las reacciones (11) a (16) tampoco se toman en cuenta debido a que estas sólo definen el equilibrio para las trazas de compuestos del gas de síntesis.

Una vez definidas las reacciones representativas del proceso de gasificación se lleva a cabo una evaluación del equilibrio de dichas reacciones utilizando las ecuaciones (44) a (51). En la Figura 15 se grafican las constantes de equilibrio de las reacciones (4) a (8) en función de la temperatura (Sharma, 2008). Se observa claramente que la reacción de metanación ($C + 2H_2 = CH_4$) es poco favorecida en la etapa de oxidación, especialmente a temperaturas altas, al mismo tiempo que la descomposición del metano producido es fuertemente favorecida en la etapa de reducción ($CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$). Por lo tanto se espera que la concentración de metano en el gas de síntesis sea baja a temperaturas altas (Altafini et al., 2003, 1997) De igual forma las temperaturas altas desfavorecen la producción de CO_2 ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) mientras que benefician la producción de CO y H_2 ($C + CO_2 = 2CO$ y $C + H_2O = CO + H_2$).

Para resolver el sistema de ecuaciones en cada sección es necesario tener el mismo número de ecuaciones que incógnitas. Del balance de materia general descrito en la sección anterior se obtienen 6 ecuaciones [(25) a (30)] que son válidas a lo largo de todo el gasificador, de las cuales, para el caso de la sección de oxidación resultan ser 9 incógnitas y 8 incógnitas para el balance global una vez conocida la conversión del carbono. Las ecuaciones que hacen falta se pueden obtener del equilibrio

termodinámico de las reacciones de gasificación. Para el caso de la sección de oxidación, se consideran las reacciones (4), (5) y (6). Por otro lado, para el balance global, puesto que la reacción (4) muestra ser el paso controlante en la producción de metano, se elije utilizarla junto con la reacción (7).

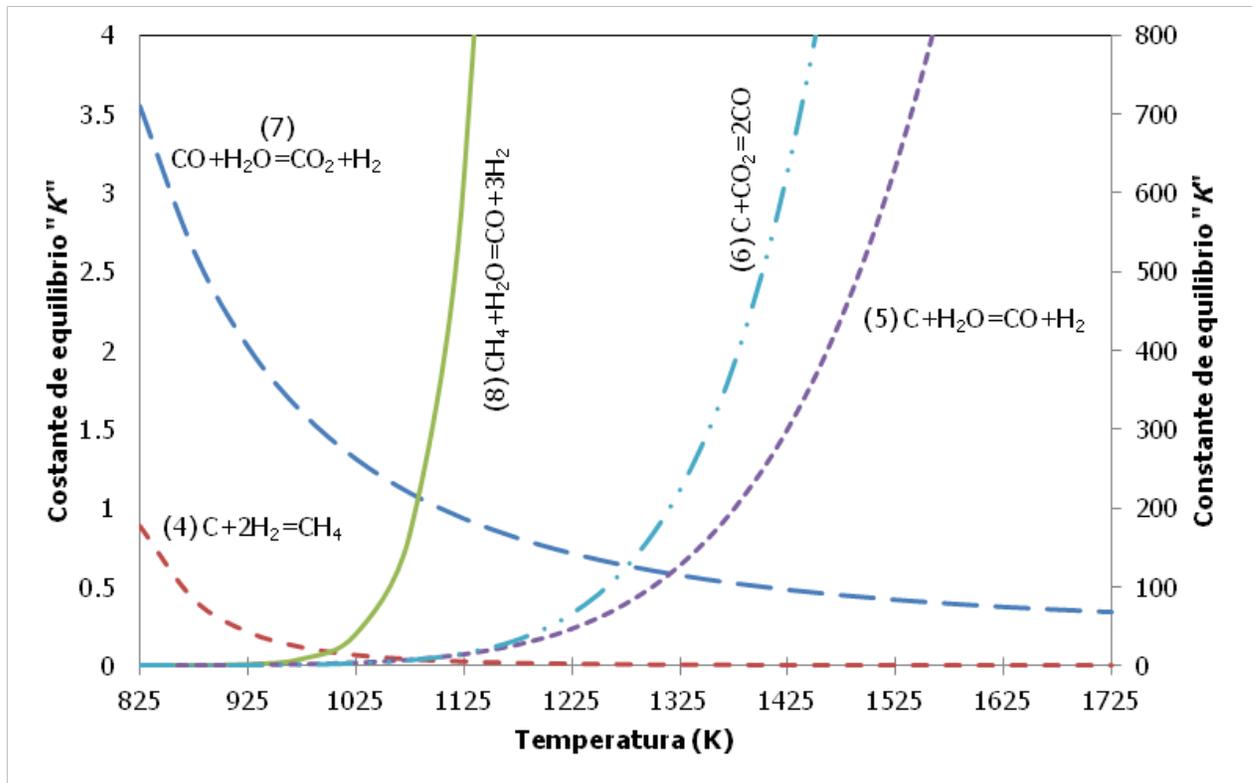


Figura 15. Cálculo de la constante de equilibrio " K " para las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del gasificador (4 a 8).

El equilibrio de cada reacción se define como el producto de la actividad de los compuestos que intervienen en la reacción elevada a sus respectivos coeficientes estequiométricos;

$$K_j = \prod_i a_i^{v_{i,j}} \quad (52)$$

Los gasificadores son operados a alta presión, de modo que el efecto de la presión sobre la actividad debe de considerarse. La actividad de un compuesto i en la fase de vapor se define como:

$$a_i = \phi_i y_i \frac{P}{P_0} \quad (53)$$

ϕ_i = Fugacidad del compuesto i .

P = Presión de gasificación en bar.

P_0 = Presión de referencia en bar. Comúnmente a 25 °C = 1 bar.

Siguiendo la ecuación (52), para las reacciones (4) a (7) se obtienen las ecuaciones de equilibrio (54) a (57):

$$K_1 = \frac{a_{CO}^2}{a_C \cdot a_{CO_2}} \quad (54)$$

$$K_2 = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2}}{a_C \cdot a_{H_2O}} \quad (55)$$

$$K_3 = \frac{a_{CH_4}}{a_C \cdot a_{H_2}^2} \quad (56)$$

$$K_4 = \frac{a_{CO_2} \cdot a_{H_2}}{a_{CO} \cdot a_{H_2O}} \quad (57)$$

Considerando que la actividad puede redefinirse como la presión parcial (p_i) de los compuestos en la mezcla gaseosa, la ecuación (53) se convierte en:

$$a_i = p_i \quad (58)$$

La actividad del carbono se define por la ecuación (59) (Yoshida et al., 2008):

$$a_c = \exp\left(\frac{v_c(P-P_c)}{RT}\right) \quad (59)$$

Donde:

$$v_c = \text{Volumen molar del carbono en m}^3/\text{kmol} = \frac{PM_c}{\rho_c}$$

$$PM_c = \text{Peso molecular del carbono} = 12.0107$$

$$\rho_c = \text{Densidad del carbono (grafito)} = 2260 \text{ kg/m}^3$$

La aplicabilidad de las ecuaciones anteriores se verificará con la validación del modelo matemático con datos experimentales de gasificación de residuos de vacío.

II.4 Balance de energía

El cálculo del equilibrio de reacción requiere conocer la temperatura del reactor, sin embargo este parámetro está determinado por la alimentación de oxígeno y la presencia de agua en el sistema. Debido a ello es necesario establecer una temperatura inicial para una primera estimación de la conversión y la composición de los compuestos de salida y a partir de ahí calcular la temperatura verdadera del sistema mediante un balance global de energía.

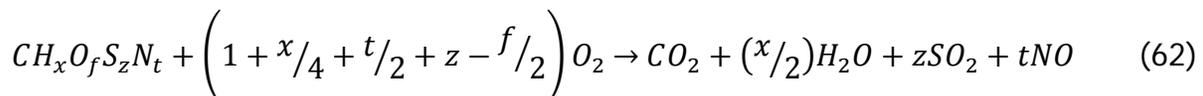
Efectuando el balance de entalpías de la reacción global (17), y suponiendo que el gasificador opera adiabáticamente, se obtiene la ecuación (60). Se considera que las corrientes de alimentación entran al gasificador a temperatura ambiente. También, mientras que la entalpía de formación de los compuestos puros como O_2 , N_2 y H_2 es igual a cero, para los otros compuestos se emplea la entalpía estándar de formación a 25 °C mostrados en la Tabla 3.

$$H_{f,RV} + wH_{f,H_2O(l)}^{\circ} = n_1h_{H_2} + n_2h_{CO} + n_3h_{CO_2} + n_4h_{H_2O(g)} + n_5h_{CH_4} + n_6h_{H_2S} + n_7h_{N_2} + n_8h_{C(s)} \quad (60)$$

Donde:

$$h_i = H_{f,i}^{\circ} + \int_{T_0}^T C_{p_i} dT \quad (61)$$

Suponiendo la reacción correspondiente a la combustión completa del residuo de vacío (base seca) con alimentación estequiométrica de oxígeno



Por la ley de Hess es posible calcular la entalpía de formación representativa del residuo de vacío ($H_{f, RV}$) en kJ/kmol con la ecuación (63) (De Souza-Santos, 2004). La entalpía de combustión corresponde al valor bajo de calentamiento "*LHV*" (*Low Heating Value*), cuya definición es el calor liberado cuando se quema una unidad de combustible utilizando alimentación estequiométrica de oxígeno.

$$H_{f, RV} = LHV_{RV} + H_{f, CO_2}^o + \frac{x}{2} H_{f, H_2O (g)}^o + zH_{f, SO_2}^o + tH_{f, NO}^o \quad (63)$$

LHV en kJ/kmol se puede calcular si se conoce el valor alto de calentamiento *HHV* (*High heating value*), el cual por definición es el calor liberado por la combustión completa y estequiométrica del combustible más el calor liberado por la condensación del agua producida en dicha combustión. Si con la reacción (62) se toma la suposición que durante la combustión todo el hidrógeno contenido en el residuo de vacío se convierte en agua, entonces con la ecuación (64) se tiene que:

$$LHV_{RV} = \left(HHV_{RV} - 9W_H h_{H_2O}^{vap} \right) \overline{PM}_{RV} \quad (64)$$

Donde:

$HHV = \text{kJ/kg}$

$W_H = \text{Fracción peso de hidrógeno en el residuo de vacío (en base seca con cenizas)}$
 $= (\text{kg de H} / \text{kg de RV})$

$h_{H_2O}^{vap} = \text{Calor latente de vaporización del agua a } 25^\circ\text{C} = 2259.44 \text{ kJ/kg}$

Para el cálculo de "*HHV*" existe un número amplio de correlaciones que utilizan la composición elemental del combustible. La siguiente correlación propuesta por Channiwala y Parikh (2002) ha demostrado ser particularmente adecuada para el residuo de vacío, donde *HHV* está en kJ/kg y los porcentajes son %peso en base seca con cenizas. Channiwala et al., desarrollaron esta correlación con información experimental de 225 puntos de datos y validados por otros 50 puntos de datos. Todo el

espectro de los combustibles que van desde la gaseosa, material líquido, carbón de biomasa y carbón derivado de residuos están considerados en la derivación de la actual correlación y tiene un error promedio de $\pm 1.45\%$ y es válida dentro de los siguientes intervalos:

0%	\leq	$\%C$	\leq	92.25%
0.43%	\leq	$\%H$	\leq	25.15%
0%	\leq	$\%O$	\leq	50.00%
5%	\leq	$\%N$	\leq	5.60%
0%	\leq	$\%S$	\leq	94.08%
0%	\leq	$\%Ceniza$	\leq	71.40%
4.745 MJ/kg	\leq	HHV	\leq	55.345 MJ/kg

$$HHV_{RV} = \left[\begin{array}{l} 0.3491(\%C) + 1.1783(\%H) + 0.1005(\%S) \\ - 0.1034(\%O) - 0.0151(\%N) - 0.0211(\%Ceniza) \end{array} \right] \times 1000 \quad (65)$$

II.5 Valor calorífico del gas de síntesis y eficiencia energética de gasificación

El valor calorífico del gas de síntesis producido (base seca), se puede obtener por la suma de los productos de las fracciones molares en base seca de los compuestos combustibles (H_2 , CO , CH_4 , y H_2S) con su correspondiente valor calorífico Melgar et al., (2007). En la Tabla 5 se presentan los valores caloríficos particulares de los compuestos principales del gas de síntesis. La aportación calorífica del H_2S es mínima debido a que su concentración en el gas es pequeña.

$$HHV_{GS}^{sec o} = y_{H_2}^{sec o} HHV_{H_2} + y_{CO}^{sec o} HHV_{CO} + y_{CH_4}^{sec o} HHV_{CH_4} + y_{H_2S}^{sec o} HHV_{H_2S} \quad (66)$$

$$LHV_{GS}^{sec o} = y_{H_2}^{sec o} LHV_{H_2} + y_{CO}^{sec o} LHV_{CO} + y_{CH_4}^{sec o} LHV_{CH_4} + y_{H_2S}^{sec o} LHV_{H_2S} \quad (67)$$

Tabla 5. Aportaciones caloríficas en MJ/m³.std. de los compuestos combustibles en el gas de síntesis (Waldheim y Nilsson, 2001).

Compuesto	H ₂	CO	CH ₄	H ₂ S
HHV (MJ/m ³ .std)	12.759	12.630	39.758	25.219
LHV (MJ/m ³ .std)	10.784	12.628	35.807	23.225

Por otro lado, por la primera ley de la termodinámica se define la eficiencia del gas frío (*cold gas efficiency*) (η_{cg}) como la relación entre la energía en el gas de síntesis producto (E_{salida}) y la energía que entra con la alimentación ($E_{entrada}$) al gasificador [ecuación (68)]. Para ello se asume que el gas de síntesis deja el proceso a la temperatura de referencia (25°C) perdiendo la energía correspondiente a su calor sensible (Melgar et al., 2007).

$$\eta_{cg} = \frac{E_{salida}}{E_{entrada}} \quad (68)$$

Donde:

$$E_{entrada} = LHV_{RV} \quad (69)$$

La energía del gas de síntesis (E_{salida}) es aquella que se obtiene de la combustión completa de los compuestos combustibles en el gas (H₂, CO, CH₄ y H₂S). La combustión del CH₄ está dada por la reacción (10), para el H₂ por la reacción (70), para el CO por la reacción (71) y para el H₂S por la reacción (72). Con base en ello y debido a que las reacciones de combustión son exotérmicas, E_{salida} puede definirse por las ecuaciones (73) y (74), donde n_1 , n_2 , n_5 y n_6 son los números de moles en la reacción (17), obtenidos por cada mol de residuo de vacío en base seca y libre de cenizas.



$$E_{salida} = n_1(-\Delta H_{H_2}^c) + n_2(-\Delta H_{CO}^c) + n_5(-\Delta H_{CH_4}^c) + n_6(-\Delta H_{H_2S}^c) \quad (73)$$

$$E_{salida} = n_1(H_{f,H_2}^o - H_{f,H_2O(g)}^o) + n_2(H_{f,CO}^o - H_{f,CO_2}^o) + n_5(H_{f,CH_4}^o - H_{f,CO_2}^o - 2H_{f,H_2O(g)}^o) + n_6(H_{f,H_2S}^o - H_{f,SO_2}^o - H_{f,H_2O(g)}^o) \quad (74)$$

II.6 Metodología de cálculo y validación del modelo

Para la estimación adecuada de la composición del gas de síntesis debe seguirse un método iterativo de cálculo. El balance de materia provee de seis ecuaciones lineales que son útiles tanto en la zona de oxidación como en la zona de reducción. También, con el equilibrio termoquímico se dispone de cuatro ecuaciones no lineales y otra ecuación no lineal extra del balance de energía. Adicionalmente deben especificarse como parámetros de operación las alimentaciones de residuo de vacío, agua, y aire u oxígeno según sea el caso, junto con una temperatura inicial.

En la zona de oxidación se tiene un total de nueve incógnitas: las fracciones de los productos en la fase gas (y_1 a y_8) y la conversión del carbono (η_c). Este sistema se resuelve con las ecuaciones (24) a (30) y (54) a (57). Las composiciones calculadas en esta etapa corresponden al gas que ingresa a la zona de reducción, por lo que no se toman en cuenta para los cálculos siguientes. Una vez conociendo el valor de la conversión del carbono es posible estimar la composición del gas de síntesis que sale del gasificador mediante el modelado global del mismo. Para este caso, el número de incógnitas se reduce a ocho y el modelado global se lleva a cabo resolviendo nuevamente las ecuaciones (24) a (30) ahora junto con las ecuaciones (56) y (57). Los sistemas de ecuaciones para ambos casos incluyen tanto ecuaciones lineales como no lineales, las cuales forman matrices cuadradas que se pueden resolver con un método iterativo como el de Newton para ecuaciones no lineales o con un método híbrido como el de Levenberg-Marquardt, el cual es el utilizado en este trabajo.

Una vez conocidas la conversión del carbono y la composición del gas de síntesis se calculan los moles de cada compuesto producido por cada mol de residuo de vacío (n_1 a

n_8) y posteriormente se resuelve la ecuación (60) correspondiente al balance de entalpías para operación adiabática, en la cual la temperatura es la única incógnita. De esta forma se calcula la nueva temperatura del sistema y con esta se realizan nuevamente todos los cálculos anteriores hasta que la temperatura converja. Finalmente, al conocer la composición verdadera del gas de síntesis, entonces es posible calcular su valor calorífico y la eficiencia energética de gasificación por las ecuaciones (66) a (68). En la Figura 16 se esquematiza el método iterativo descrito.

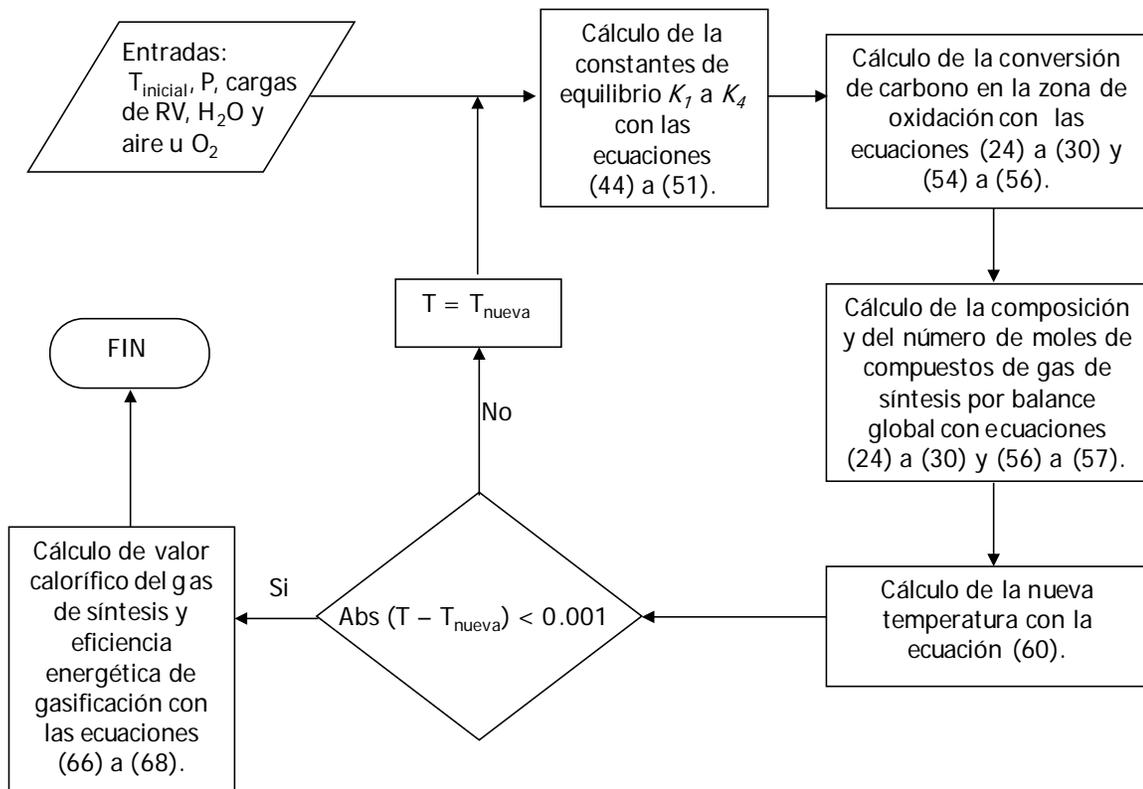


Figura 16. Esquema iterativo de solución del modelo de equilibrio para la estimación del gas de síntesis producido por gasificación.

El modelo de gasificación descrito anteriormente, así como su solución, se pueden emplear para simular el efecto de las condiciones de operación del gasificador y el uso de diferentes tipos de residuos de vacío empleados como carga. Los resultados de estas simulaciones se detallan en el capítulo siguiente.

Capítulo III

Resultados de la modelación y
discusión

III.1 Validación del modelo

En el apéndice se presenta de manera detallada los diferentes pasos y las ecuaciones correspondientes para la solución del modelo propuesto.

Para validar el modelo de equilibrio se utilizaron los datos reportados por Marion et al. (1981) para la gasificación de un residuo de vacío de 4.3 °API. La composición elemental de dicho residuo se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis proximal y elemental del residuo de vacío de 4.3 °API (Marion et al., 1981).

Análisis Proximal (%peso)			Análisis elemental (%peso)					HHV (kJ/kg)
H ₂ O	CF + MV	Cenizas	C	H	O	N	S	
0.00	99.96	0.04	83.80	9.65	0.0	0.31	6.20	40340

CF = Carbono fijo.

MV = Materia volátil.

Las condiciones experimentales de operación de gasificación están reportadas en intervalos de presiones desde atmosférica hasta 85 kg/cm² y temperaturas de 1100 a 1400 °C y con una relación másica de alimentación agua-residuo de vacío de 0.4065 y una relación másica de alimentación oxígeno puro-residuo de vacío de 1.0637, por lo que el modelo se resolvió fijando la temperatura y variando la presión hasta que los resultados obtenidos fueron los más congruentes con los resultados reportados experimentalmente.

En la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos con el modelo de gasificación, en donde se observa una buena concordancia con respecto a la distribución de los principales productos gaseosos (CO, H₂ y CO₂) contra los datos experimentales reportados por Marion *et al.* (1981). De dicho reporte se tomaron los valores

experimentales de alimentación al gasificador y con el programa de cómputo generado se realizó un barrido con respecto a la temperatura y la presión de gasificación. De los resultados de composición del gas producto obtenido para cada condición de gasificación se seleccionó la que presentó mejor concordancia con los valores experimentales.

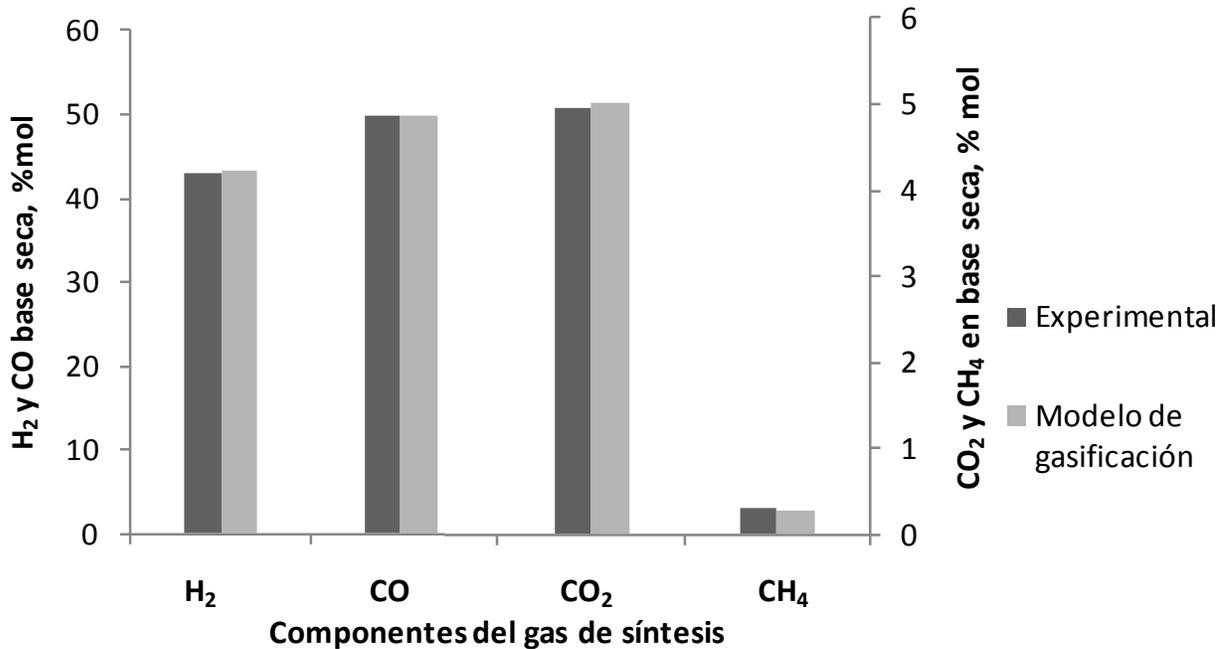


Figura 17. Comparación de resultados experimentales reportados por Marion et al. (1981) con los estimados con el modelo de gasificación. Composición en base seca.

Por otro lado, los valores estimados de temperatura y presión de gasificación y HHV del gas de síntesis producido se ubican dentro del intervalo de operación reportado. Estos resultados demuestran que el modelo de gasificación es adecuado para estimar la producción de gas de síntesis a partir de la gasificación del residuo de vacío.

En la Tabla 7 se reportan las desviaciones de la composición del gas de síntesis predicha con el modelo de gasificación respecto a la experimental. Dicha desviación se debe principalmente a que las reacciones no alcanzan el equilibrio pero sí se aproximan, especialmente en la formación de H₂, CO₂ y CH₄.

Tabla 7. Condiciones de operación y resultados experimentales y estimados de la gasificación del residuo de vacío de 4.3 °API.

	Experimental Marion et al. (1981)	Predicción con el modelo	Error %
Condiciones de operación			
P (bar)	1.0 - 85.0	11	---
T (°C)	1100 - 1400	1260	---
Fuente de oxígeno	Oxígeno puro	Oxígeno puro	---
R_{AGUA} (kg agua / kg RV)	0.4065	0.4065	---
R_{O-C} (kg de O₂ / kg de RV)	1.0637	1.0637	---
Resultados de la gasificación del residuo de vacío			
H₂	43.09	43.13	0.09
CO	49.91	49.95	0.08
CO₂	4.95	5.01	1.21
H₂O	---	---	---
CH₄	0.30	0.29	3.33
Eficiencia del gas frío (%)	82.9	79.06	4.63
Consumo específico de oxígeno [HHV H₂+CO / HHV RV] (%)	283.0	282.8	0.07
Conversión de carbono (% mol)	100.0	100.0	0.00

III.2 Evaluación del efecto de condiciones de reacción

III.2.1 Efecto de la presión de gasificación

Para el estudio del efecto de la presión se tomaron como base las condiciones de operación de validación del modelo y únicamente se varió la presión manteniendo constantes las relaciones másicas de $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$ y la $T=1533$ K. El efecto de incrementar la presión sobre la distribución del gas producto es pequeño como se muestra en la Figura 16. Las concentraciones de hidrógeno y de monóxido de carbono disminuyen ligeramente, mientras que las de bióxido de carbono, agua y metano se incrementan ligeramente en el gas producto. El azufre total en el hidrocarburo de alimentación se convierte esencialmente en H_2S debido a las altas temperaturas de operación y permanece constante ante la variación de la presión.

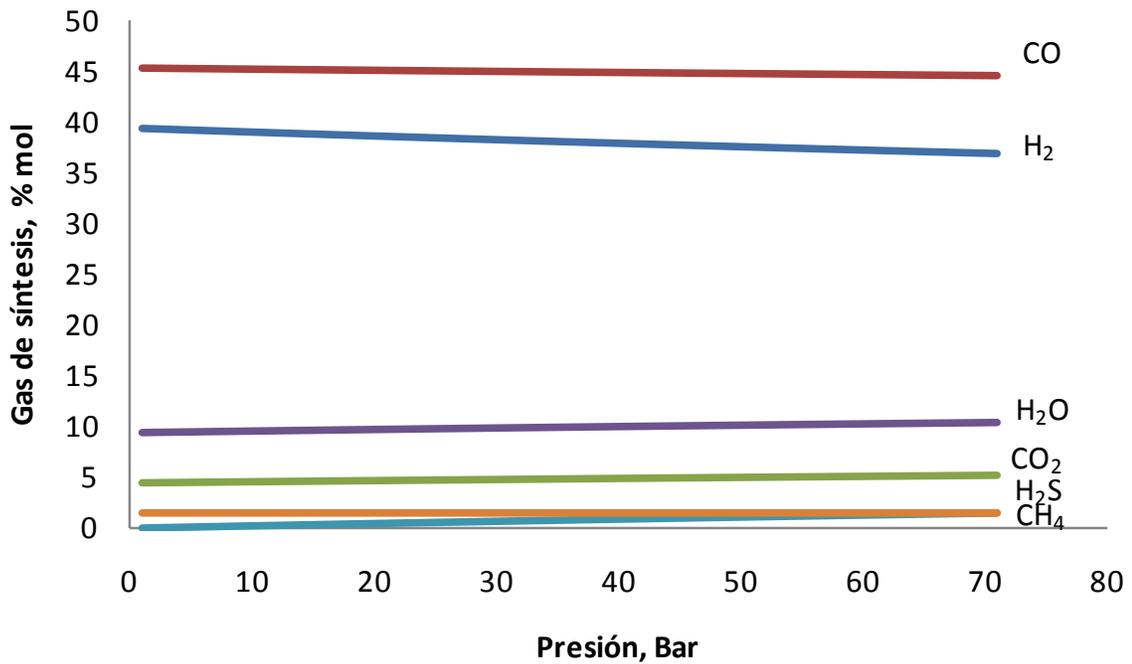


Figura 18. Efecto de la presión sobre la composición del gas de síntesis ($T=1533$ K, $H_2O/RV=0.4065$, $O_2/RV=1.0637$).

El funcionamiento del gasificador se puede caracterizar por dos parámetros: la eficiencia de gas frío y el consumo específico de oxígeno. La eficiencia de gas frío se define como

el valor calorífico alto de ($H_2 + CO$) producido, dividido por el valor calorífico alto del hidrocarburo. La eficiencia de gas frío es en realidad una forma de rendimiento en lugar de una eficiencia termodinámica. La eficiencia de gas frío para alimentaciones líquidas y gaseosas normalmente se encuentra en el intervalo de 82 a 85 por ciento. El consumo específico de oxígeno se expresa en metros cúbicos normales de oxígeno puro, dividido por mil metros cúbicos normales de ($H_2 + CO$) producido.

La Figura 17 muestra que al incrementar la presión disminuye la eficiencia del gas frío provocando un mayor consumo específico de oxígeno y una disminución de la relación H_2/CO en el gas de síntesis producido.

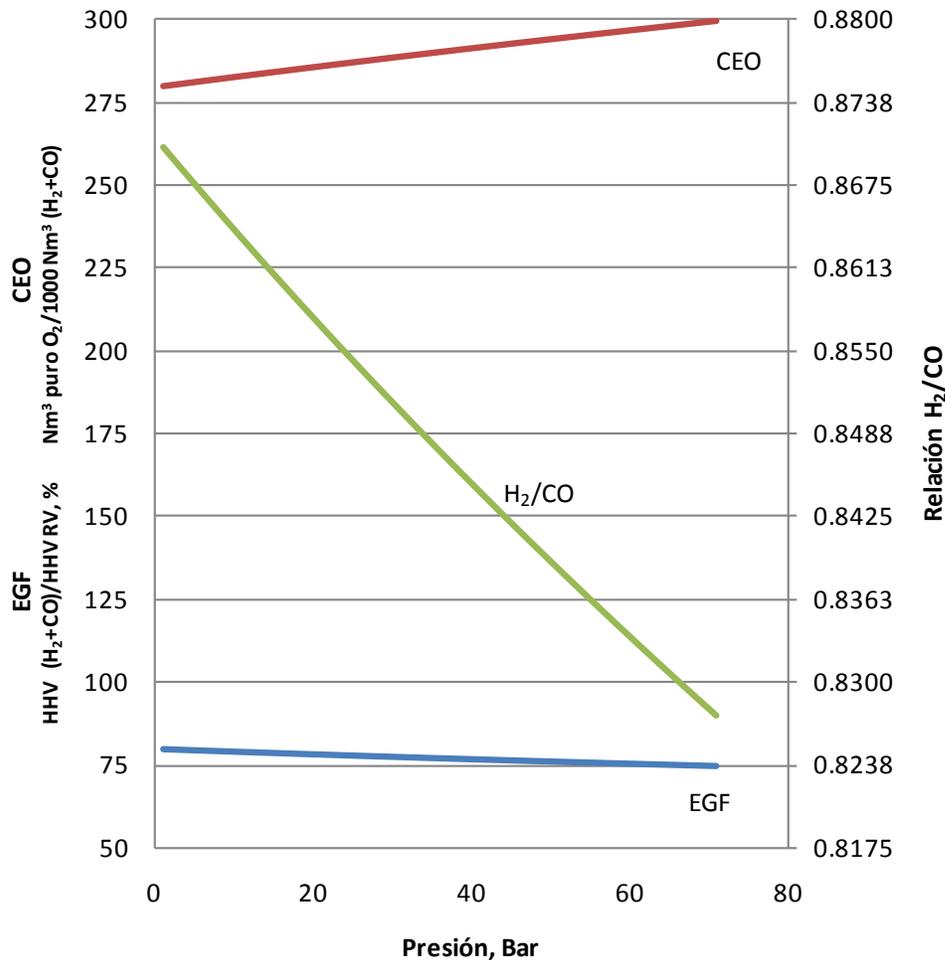


Figura 19. Efecto de la presión sobre la eficiencia del gas frío, consumo específico de oxígeno y relación H_2/CO a $T=1533$ K, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$.

En la Figura 18 se aprecia que a condiciones de operación de validación del modelo ($P=11$ Bar, $T=1533$ K, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$) se tiene una conversión de carbón del 100 % y se observa también que para una relación másica vapor/combustible dada de alimentación se puede utilizar una menor o mayor relación oxígeno/combustible como ajuste para alcanzar el 100 % de conversión de carbón. También se puede ver que el efecto de operar a una presión más alta sobre la conversión del carbón es que mientras más alta sea la relación de vapor/combustible a usar se requiere una menor relación oxígeno/combustible para alcanzar el 100 % de conversión de carbón.

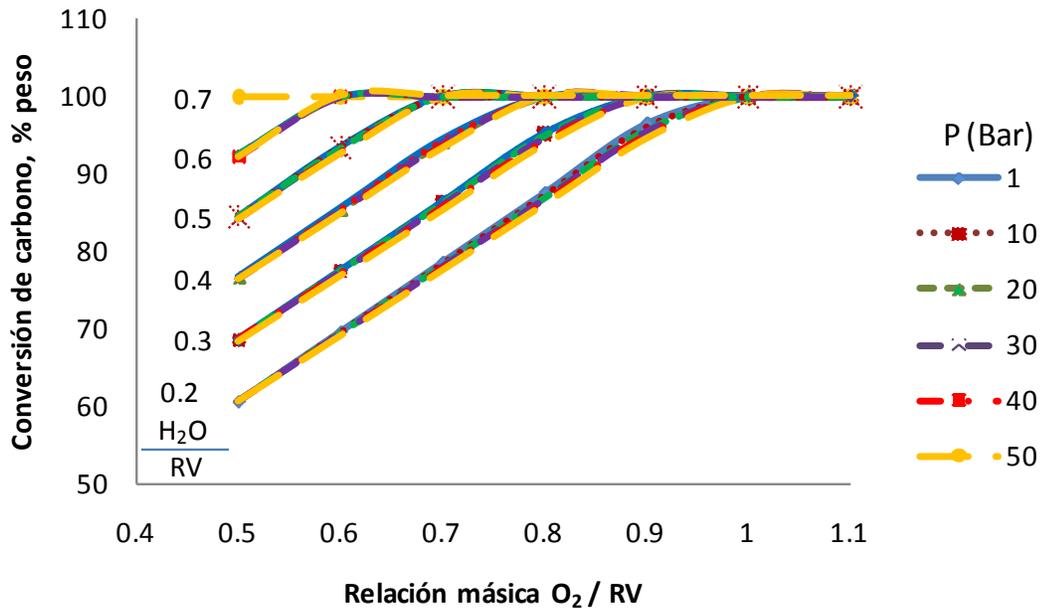


Figura 20. Efecto de la Presión Vs Conversión de carbón a $T=1533$ K, para $H_2O/RV=0.20$ a 0.70 y $O_2/RV=0.50$ a 0.70 .

La elección de la presión de gasificación es una cuestión económica determinada principalmente por el producto final de la planta y la presión a la que será utilizado el gas purificado. Valores de 35 bar son típicos para la síntesis química de baja presión, como los productos oxo-químicos y el ácido acético; presiones de 62 bar se usan para algunos procesos de hidrodesulfuración, síntesis del metanol, y otras aplicaciones, y de

83 bar para aplicaciones de alta presión, como la hidrodeseintegración y la síntesis de amoníaco.

Es esencial reconocer que los efectos de la presión sobre la química y el rendimiento de la etapa de oxidación parcial sola, son relativamente poco importantes en la optimización de una planta completa que incluye la separación del aire, la oxidación parcial con la extracción de hollín, la conversión de CO "shift" (cuando se requiera fabricar H₂), purificación de gas y compresión de gas purificado (cuando sea necesario). En general, es conveniente generar el gas producto a la presión más baja que permita la entrega, sin compresión, del gas purificado a la presión necesaria de utilización final. Por otro lado, la presión de gasificación alta tiene las siguientes ventajas para el diseño general de la planta:

- 1) Mayor producción de (H₂ + CO) por gasificador
- 2) Mayor producción de vapor de alta presión (especialmente con enfriamiento directo)
- 3) Mayor producción de vapor de media presión
- 4) Más eficiencia de purificación de gas (especialmente cuando se utilizan los procesos físicos de absorción)
- 5) Menor costo de compresión en general (sobre todo porque el volumen de gas de síntesis de salida del gasificador es de 3 a 4 veces mayor que el oxígeno alimentado).

III.2.2 Efecto de la temperatura de gasificación

La temperatura en el gasificador es del orden de 1100 a 1400 °C. En la gasificación del carbón o materiales sólidos que contienen una cantidad alta de cenizas, la temperatura del reactor está determinada por la necesidad de fundir las cenizas para que se remuevan en forma de escoria.

En general, el proceso se diseña para que a una determinada temperatura de reacción los consumos de hidrocarburos y de oxígeno, así como la composición del gas de síntesis alcancen niveles óptimos.

A condiciones de operación de validación del modelo ($P=11$ Bar, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$), el efecto total de aumentar la temperatura sobre la composición del gas producto es pequeña como se muestra en la Figura 19. Se puede observar que la concentración de CO y H_2O en el gas producto crecen ligeramente cuando se aumenta la temperatura, mientras que disminuyen ligeramente las concentraciones de H_2 , CO_2 y CH_4 en el gas producto.

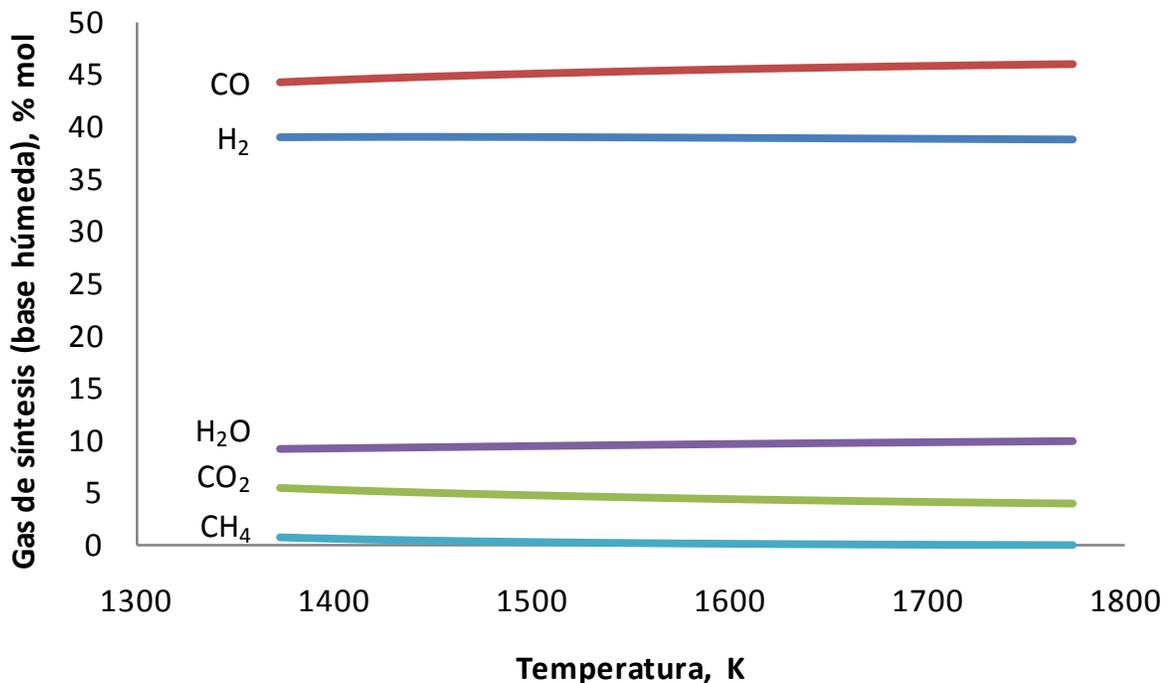


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la composición del gas de síntesis en base húmeda

En la Figura 20 se muestra que a condiciones de validación del modelo al aumentar la temperatura de gasificación sobre los dos parámetros de funcionalidad del gasificador como lo son la eficiencia del gas frío y el consumo específico de oxígeno, el efecto se

refleja en un ligero incremento del primero y en una ligera disminución del segundo conforme se aumenta la temperatura, y también que a mayor temperatura la disminución de la relación H_2/CO del gas de síntesis producido es de menor magnitud que el mostrado cuando se incrementa sólo la presión.

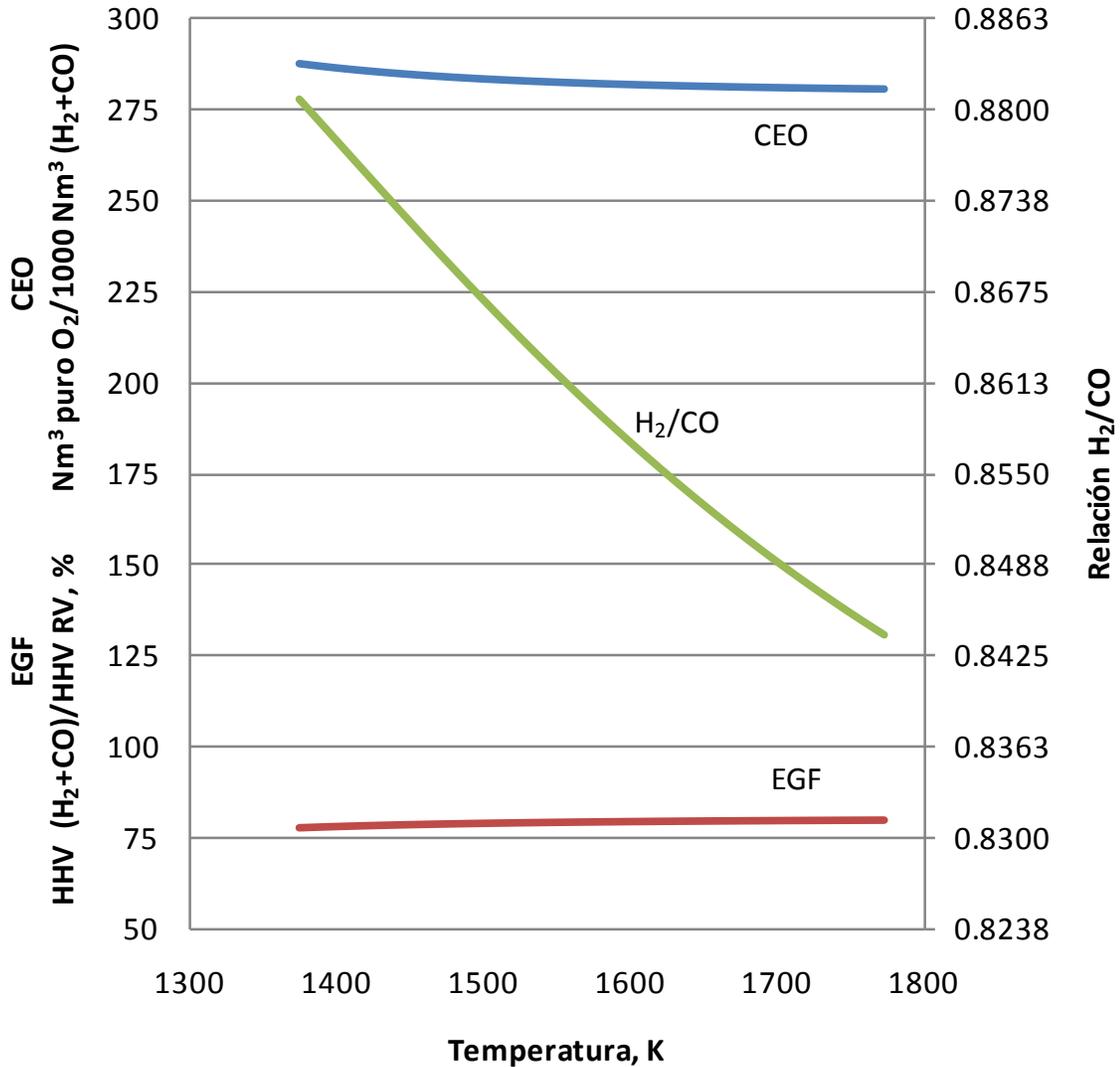


Figura 22. Efecto de la temperatura sobre la eficiencia del gas frío, consumo específico de oxígeno y sobre la relación H_2/CO a $P=11$ bar, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$.

Para alimentaciones pesadas con alta relación hidrógeno/carbono, el efecto de reciclar el hollín se compensa usando en la alimentación una mayor relación de vapor/residuo

de vacío, con el fin de desplazar el equilibrio agua-gas hacia una mayor relación H_2/CO que puede ser importante para ciertas aplicaciones industriales, tales como la oxo síntesis.

La conversión del carbono se incrementa al aumentar la temperatura como se muestra en la Figura 21. Dado que la reacción de Boudouard y la reacción de carbono-vapor son endotérmicas, con el aumento de la temperatura, las reacciones se desplazan hacia la derecha y por lo tanto, la conversión de carbono aumenta.

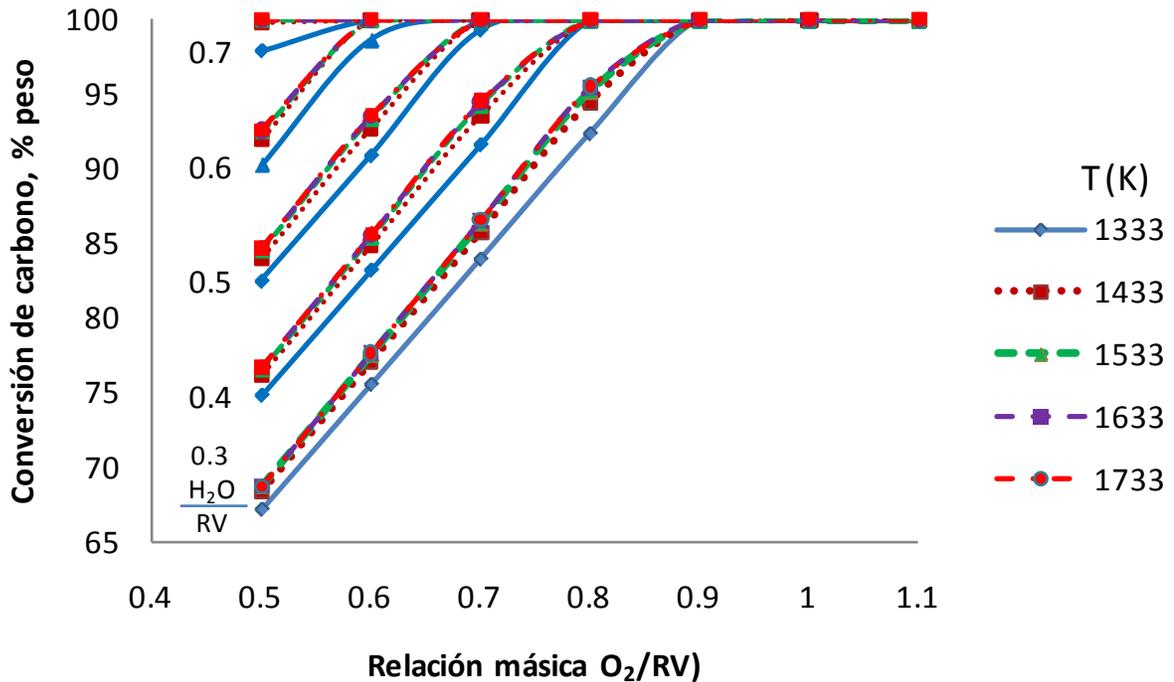


Figura 23. Efecto de la temperatura sobre la conversión de carbón a $P=11$ bar, $H_2O/RV=0.4065$ y $O_2/RV=1.0637$.

III.2.3 Efecto de la relación oxígeno/hidrocarburo

La Figura 22 muestra el efecto de la relación oxígeno/residuo de vacío sobre la conversión de carbono y la composición del gas cuando se opera a condiciones de

validación del modelo ($T=1533\text{ K}$, $P=11\text{ Bar}$ y la relación másica $\text{H}_2\text{O}/\text{residuo}$ de vacío en $0,4065$). Con el aumento de la relación oxígeno/residuo de vacío, la conversión de carbono tiende al 100% . La línea vertical punteada en la figura designa la posición cuando la conversión de carbono llega a este valor. El efecto de la relación oxígeno/residuo de vacío en la composición del gas es diferente entre el lado izquierdo y el lado derecho de esta línea. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, con el aumento de la relación oxígeno/residuo de vacío, las reacciones proceden en una dirección tal que la cantidades de H_2 y CO disminuyen y para el CO_2 y H_2O aumentan para compensar el incremento de la cantidad de O_2 . El O_2 en exceso reacciona con el H_2 y produce H_2O . Este fenómeno se observa en el lado derecho de la línea. En el otro lado, si existe carbono sólido en el sistema, el incremento de la cantidad de O_2 favorece la combustión del carbón y la reacción Boudouard. Por lo tanto, la fracción mol de CO aumenta en el lado izquierdo de la línea.

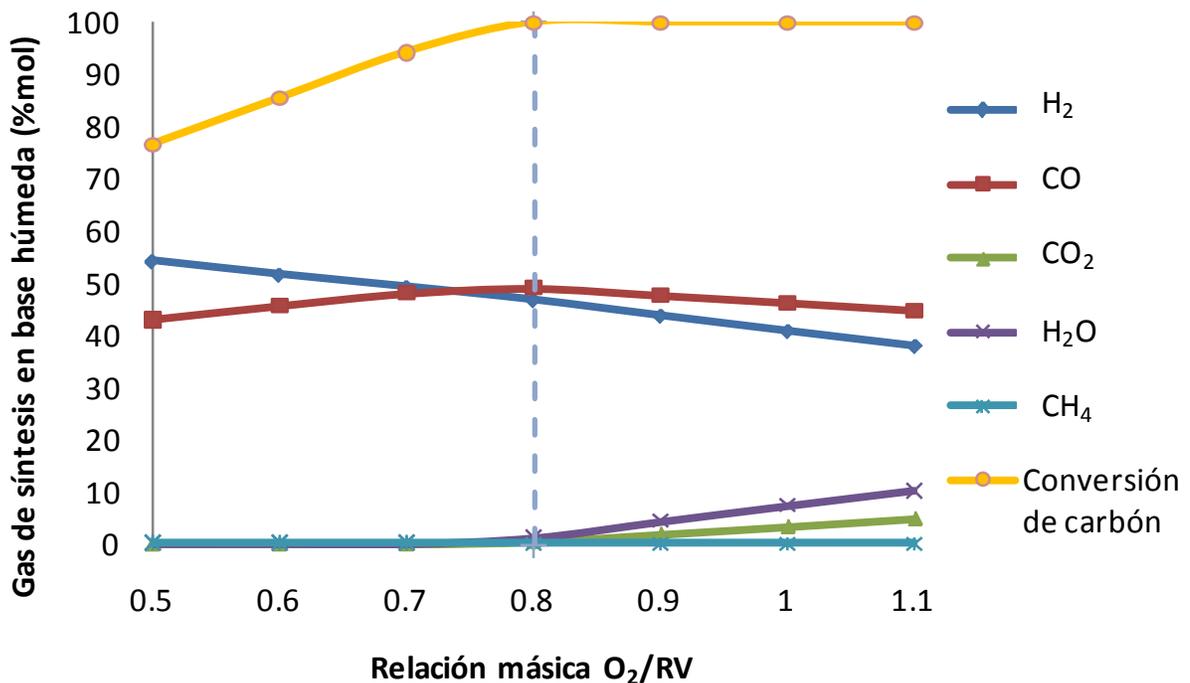


Figura 24. Efecto de la relación O_2/RV sobre la composición del gas de síntesis producto a $T=1533\text{K}$, $P=11\text{ bar}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{RV}=0.4065$

La importancia de la proporción de O₂ contenida en el residuo de vacío de alimentación radica en el punto donde la conversión de carbono alcanza el 100 % y depende del tipo de hidrocarburo, especialmente en su análisis químico. Si el residuo de vacío contiene más oxígeno, menor será el valor de la relación oxígeno/residuo de vacío de alimentación para que en la gasificación se alcance el 100 % de conversión de carbón.

III.2.4 Efecto de la relación Vapor/Hidrocarburo

Considerando condiciones de operación similares a las de validación del modelo, es decir con temperatura de 1533 K con presión de operación de 11 Bar y una relación másica O₂/residuo de vacío de 1.0637 y utilizando el modelo de gasificación, se obtuvo la producción de gas en función de la relación H₂O/residuo de vacío, lo cual se muestra en la Figura 23. En esta figura se puede observar que al aumentar la relación H₂O/residuo de vacío, el H₂O adicional, que no reacciona y se descarga, aumenta, y la concentración de gas de síntesis (H₂ + CO) se mantiene en 70-95 %. Además la producción de H₂ y CO disminuye cuando aumenta la proporción de H₂O/residuo de vacío. Sobre todo, la disminución del CO es significativa. Cuando la temperatura interior del reactor se mantiene a 1533 K, se aumenta la relación H₂O/residuo de vacío y el excedente de H₂O que se suministra en el interior del reactor también aumenta. Esto reduce la temperatura del reactor. Para mantener la temperatura constante a 1533 K, es necesaria una combustión adicional a través del suministro adicional de oxígeno. La combustión adicional provoca un consumo mayor de los componentes combustibles del residuo de vacío. Entonces, el CO₂ aumenta mediante la combustión completa cuando se aumenta la relación de H₂O/residuo de vacío y la reacción de gasificación ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$), que es, una reacción endotérmica, disminuye. Sobre todo, la razón de la mayor disminución de CO en comparación con la del H₂ se atribuye al consumo adicional de CO de la reacción de conversión agua-gas. Teóricamente se calcula que casi no se produce metano.

Para poder observar el efecto de incrementar la relación H_2O /residuo de vacío sobre la composición del gas de síntesis y sobre la conversión del carbón se modificó la relación O_2 /residuo de vacío de 1.0 que da una conversión de carbón del 100 % a una relación O_2 /residuo de vacío de 0.7 con temperatura de 1533 K y presión de 11 bar y se observa que el H_2O juega un papel muy importante en la producción de hidrógeno en un gasificador, debido a que parte del hidrógeno producido en este se obtiene a partir del agua.

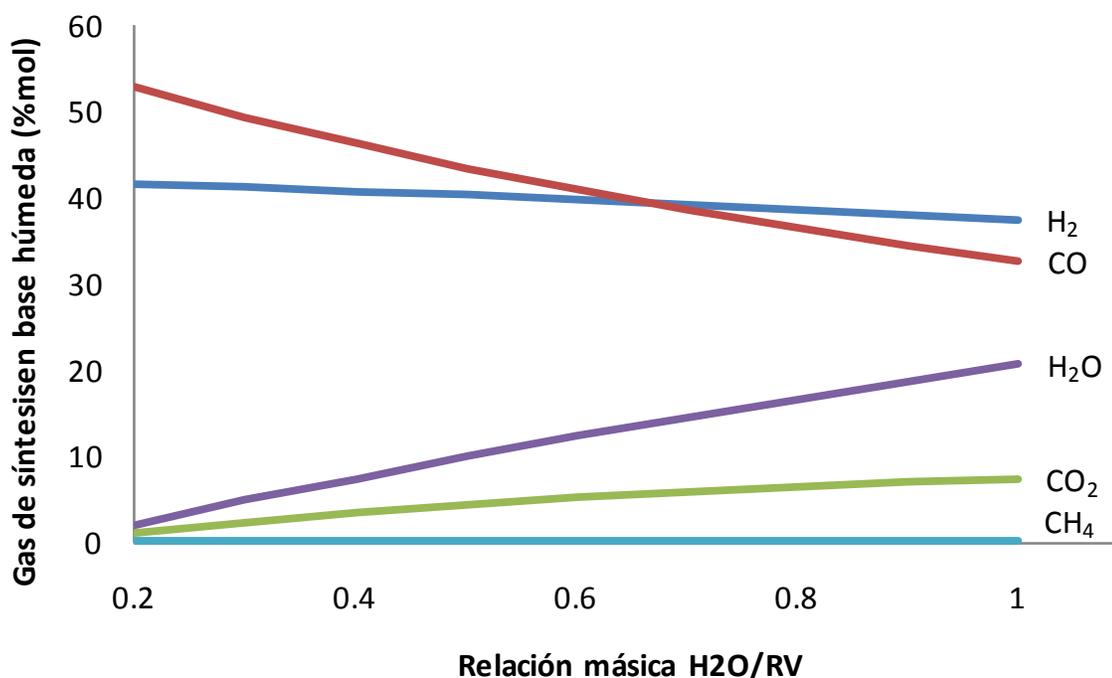


Figura 25. Efecto de la relación H_2O /RV sobre la composición del gas de síntesis producto a $T=1533$ K, $P=11$ bar, O_2 /RV=1.0

Con el aumento de la relación H_2O /residuo de vacío, aumenta la conversión de carbono y alcanza el 100 % debido a la reacción carbono-vapor como se muestra en la Figura 24. En la reacción del carbón-vapor y la de conversión de CO , cuando la cantidad de agua aumenta, las reacciones proceden en una dirección tal que aumenta la cantidad de H_2 . Ambas reacciones se producen en el lado izquierdo de la línea vertical discontinua,

así que, después de que todo el carbón sólido se agota, sólo la reacción de conversión de CO contribuye. Los cambios de la composición del gas con la variación de la relación H_2O /residuo de vacío se pueden explicar aplicando el principio de Le Chatelier a la reacción de conversión de CO.

Los cambios en la relación de vapor/aceite se hacen normalmente para limitar la temperatura de la reacción o para ajustar la relación H_2/CO producto mediante la reacción agua-gas.

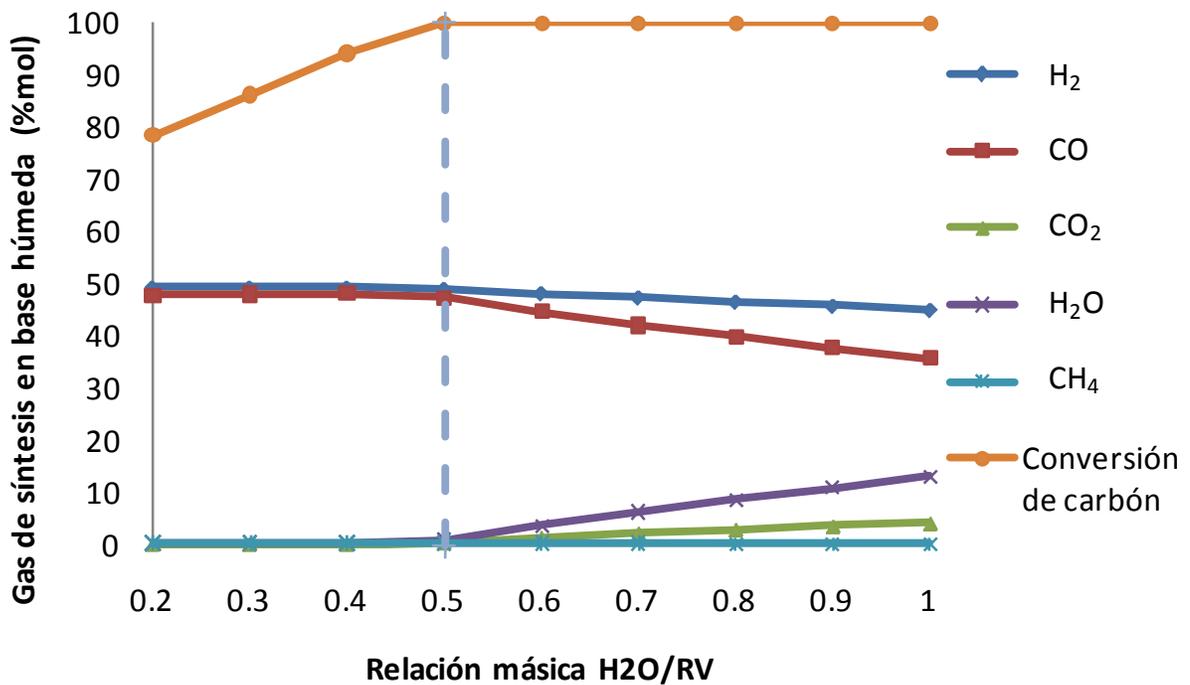


Figura 26. Efecto de la relación H_2O/RV sobre la composición del gas de síntesis producto a $T=1533\text{ K}$, $P=11\text{ bar}$, $O_2/RV=0.7$

III.3 Aplicación del modelo para diferentes residuos del petróleo

El modelo de gasificación se aplicó para cuatro residuos de vacío (RV) con temperaturas de corte de 538°C (1000°F) obtenidos mediante destilación TBP (True Boiling Point) de diferentes crudos:

- 1) RV de crudo virgen de 10 °API
- 2) RV de crudo virgen de 13 °API
- 3) RV de crudo virgen de 21 °API
- 4) RV de crudo mejorado de 25 ° API

Los análisis proximal y elemental de estos residuos se presentan en la Tabla 8. Los aceites crudos de 10, 13 y 21 °API son aceites crudos vírgenes mientras que el crudo de 25 °API se obtuvo mediante un hidrotratamiento catalítico de un crudo de 16 °API.

Tabla 8. Análisis proximal y elemental del residuo de vacío mexicanos de 16 y 24 °API.

Muestra	Análisis Proximal (%peso)			Análisis elemental en base seca (%peso)				
	Humedad	CF+MV	Cenizas	C	H	O	N	S
RV de crudo pesado de 10 °API	1.1200	99.4786	0.4014	81.0500	9.8000	0.4914	0.8056	7.8530
RV de Crudo mejorado de 13 °API	1.8400	97.9024	0.2576	81.6600	9.8700	0.3407	0.8833	7.2460
RV de Crudo mejorado de 21 °API	0.5300	99.3403	0.1297	82.8600	10.010	0.2102	0.7568	6.1630
RV de Crudo mejorado de 25 °API	0.210	99.7165	0.0735	87.2281	10.014	0.1734	0.3998	2.1847

CF = Carbono fijo.

MV = Materia volátil.

Con estos cuatro residuos de vacío es posible evaluar el efecto del tipo de carga y el efecto del hidrotratamiento del crudo. Los resultados de estos análisis experimentales se utilizan como valores de carga para la planta de gasificación, y utilizando el módulo de simulación programado en Matlab a partir del modelo de equilibrio químico de las reacciones de gasificación, se determina el efecto de la variación del tipo de alimentación sobre la calidad del gas de síntesis producido realizando los cálculos a las

mismas condiciones de operación y de flujos de alimentación del gasificador y los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 9. Se observa que el RV proveniente del crudo de 25 °API produce más CO e hidrógeno y menos CO₂, H₂O y H₂S.

Tabla 9. Condiciones de operación y resultados estimados de la gasificación de diferentes residuos de vacío.

	RV de crudo de 10 °API	RV de crudo de 13 °API	RV de crudo de 21 °API	RV de crudo de 25 °API
Condiciones de operación				
P (bar)			11	
T (°C)			1260	
Fuente de oxígeno			Oxígeno puro	
R _{AGUA} (kg agua / kg RV)			0.4065	
R _{O-C} (kg de O ₂ / kg de RV)			1.0637	
Resultados de la gasificación del residuo de vacío, % mol base húmeda				
H ₂	37.7041	37.8867	39.1748	40.9299
CO	42.6975	42.5744	43.8207	46.2219
CO ₂	5.5195	5.5135	4.7808	3.7989
H ₂ O	11.8723	11.9512	10.4106	8.1941
CH ₄	0.2413	0.2436	0.2605	0.2843
H ₂ S	1.7587	1.6065	1.3613	0.4720
N ₂	0.2065	0.2241	0.1913	0.0989
Eficiencia del gas frío (%)	79.69	79.18	81.55	83.66
Consumo específico de oxígeno [HHV H ₂ +CO / HHV RV] (%)	301.49	299.99	285.57	264.96
Conversión de carbono (% mol)	100.00	100.00	100.00	100.00
HHV DRY-GAS	12.19	12.17	12.26	12.30
LHV DRY-GAS	11.29	11.27	11.35	11.40

Debido a que el RV del crudo de 25 °API posee mejores propiedades, requiere un menor consumo específico de oxígeno y proporciona una mayor eficiencia del gas frío durante la gasificación, comparado con el RV del crudo de 10, 13 y 21 °API. Este efecto se puede observar en la Figura 27.

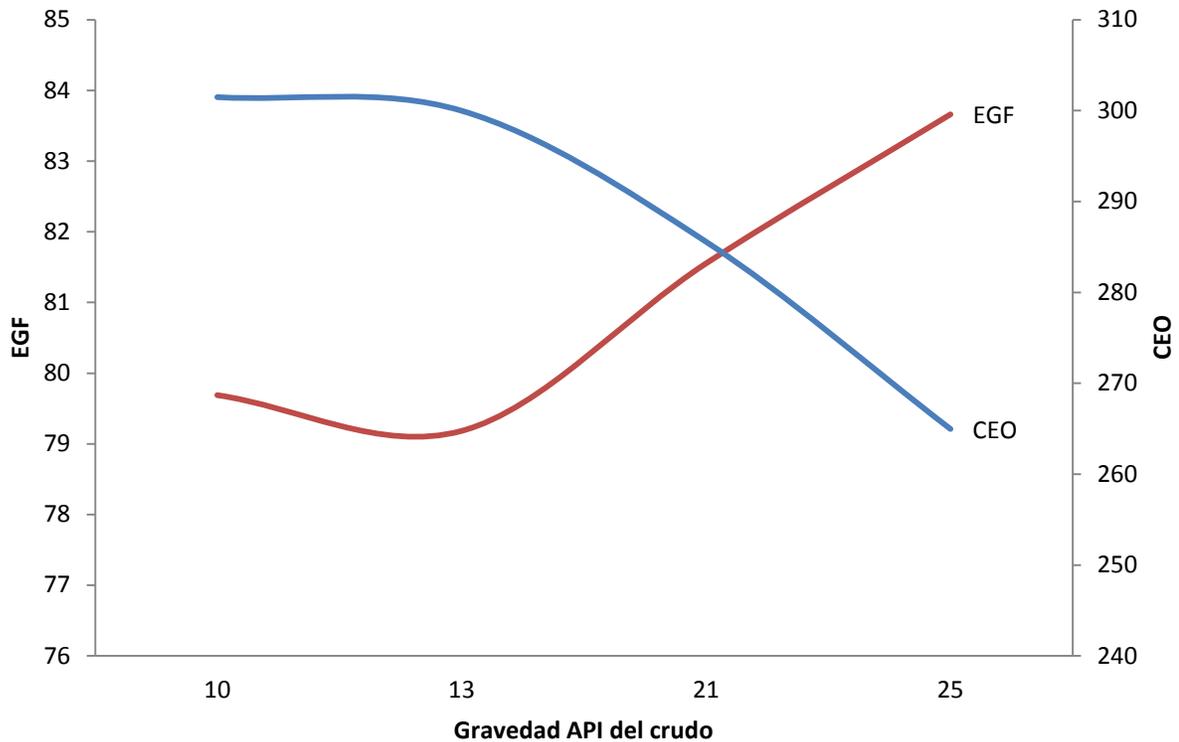


Figura 27. Efecto del tipo carga sobre la EGF y el CEO ($T=1533$ K, $P=11$ bar, $O_2/RV=1.0637$ y $H_2O/RV=0.4065$)

El crudo de 25 °API posee mayor contenido de hidrógeno y menor contenido de impurezas (Azufre, metales, etc.), puesto que se sometió a un proceso de hidrotratamiento, por tal motivo su residuo de vacío también muestra este comportamiento comparado con el RV proveniente de los crudos de 10, 13 y 21 °API. Su mayor contenido de H_2 , hace que el RV del crudo de 25 °API produzca más hidrógeno, y su menor contenido de azufre genera menos ácido sulfhídrico (Figura 28).

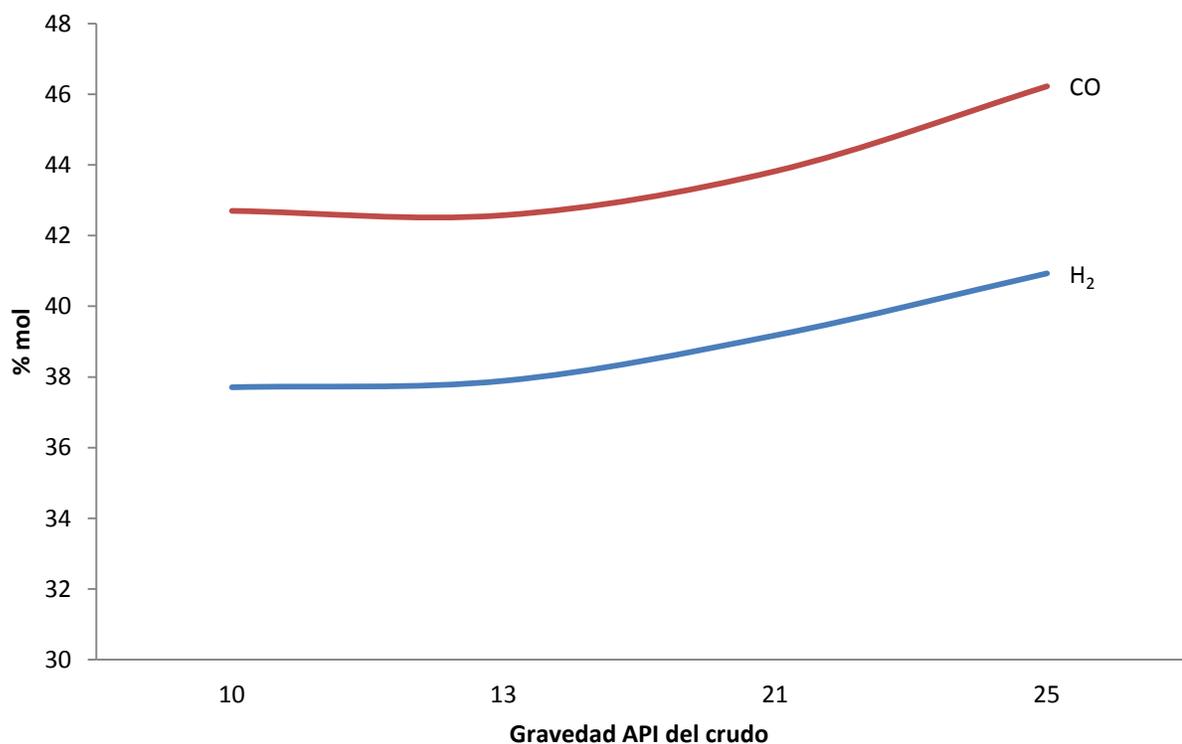


Figura 28. Efecto del tipo carga a $T=1533$ K, $P=11$ bar, $O_2/RV=1.0637$ y $H_2O/RV=0.4065$

Los resultados de la validación del modelo como de su aplicación para diferentes cargas muestran claramente que es posible simular el proceso de gasificación de residuos del petróleo con precisión adecuada empleando un modelo de equilibrio termodinámico.

Conclusiones

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo matemático para simular las diferentes reacciones que ocurren en el proceso de gasificación, se validó con información reportada en la literatura, y se aplicó para estudiar el efecto del tipo de carga sobre la composición del gas de síntesis producido.

De los resultados obtenidos con la modelación y simulación del proceso de gasificación de residuos del petróleo, se concluye lo siguiente:

- Un incremento en la relación oxígeno/combustible aumenta significativamente la conversión del carbón. Para obtener un 99% de conversión del carbón en el gasificador, se requiere operar a una relación oxígeno/combustible de al menos 0.8 pero no más de 0.9 cuando se usa residuo de vacío como alimentación.
- Para una relación oxígeno/combustible, hay una relación vapor/combustible óptima la cual maximiza la conversión de carbón para sistemas que utilizan vapor en lugar de agua y es más alta cuando la relación oxígeno/combustible es baja.
- Un incremento en la relación vapor/combustible incrementa la concentración de H_2 y CO_2 pero decrece la concentración del CO en el gas producto.
- La distribución del gas producto es relativamente insensible a la relación oxígeno/combustible. Sin embargo, incrementar la relación oxígeno/combustible ligeramente decrece la concentración de hidrógeno mientras que esto incrementa la concentración del CO en el gas producto.
- Un incremento de la presión de operación en un gasificador puede incrementar el grado de conversión de carbón. Este efecto es particularmente significativo a altas relaciones de vapor/combustible y cuando las relaciones oxígeno/combustible son menores a 0.8.

El modelo de gasificación de residuos del petróleo proporciona la temperatura y los perfiles de concentración del gas producto del reactor, así como la eficiencia del gas frío y el consumo específico de oxígeno.

Para mejorar el modelo matemático, es recomendable considerar la geometría del reactor y la hidrodinámica del sistema, con el fin de reproducir de manera más apropiada el comportamiento de las velocidades y de los diferentes reactivos (residuo, oxígeno y vapor).

BIBLIOGRAFIA

- Adams H. A.; in "*Introduction to Carbon Technologies*". Marsh H., Heintz E. A. and Rodríguez-Reinoso F., editors. Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, Spain. 1997.
- Alboudwarej H., Felix J., Taylor S., Badry R., Bremner C., Brough B., Skeates C., Baker A., Palmer D., Pattison K., Beshry M., Krawchuk P., Brown G, Calvo R., Cañas Triana J. A., Hathcock R., Koerner K., Hughes T., Kundu D., López Cárdenas J., West C.; "La importancia del petróleo pesado". *Oilfield Review* en español. 2006; 18 (2): 38-59. http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish06/aut06/heavy_oil.ashx
- Altafini C. R., Wander P. R., Barreto R. M.; "Prediction of the Working Parameters of a Wood Waste Gasifier Through an Equilibrium Model". *Energy Conversion and Management*. 2003; 44: 2763-2777.
- Altafini C. R., "A chemical equilibrium model of the coal gasification process based on the minimization of the Gibbs free energy". *Florence World Energy Research Symposium—FLOWERS_97*, Florence, Italy, 1997. p. 419–27.
- Ancheyta J., Speight J. G.; "Heavy Oils and Residua" in "*Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*". Chapter 1. Ancheyta J. and Speight J. G., editors. Boca Raton, FL, USA. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC. 2007.
- Arvizu-Fernández J. L.; "Estimación del recurso y prospectiva energética de la basura en México" en "Una visión al 2030 de la utilización de las energías renovables en México". Anexo 1. Proyecto encargado por la Dirección General de Investigación, Desarrollo Tecnológico, y Medio Ambiente de la Subsecretaría de Planeación Energética y Desarrollo Tecnológico, SENER, y el Banco Mundial. Mulás P., coordinador. Agosto, 2005.
- Channiwala S. A., Parikh P. P.; "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels". *Fuel*. 2002; 81: 1051-1063.

- Chatila S. G.; "Evaluation of Crude Oils" in *"Petroleum Refining: Crude oil, Petroleum products, Process Flowsheets."* Vol. 1. Chapter 1. Wauquier J. P., editor. Paris, France. Institut Français du Pétrole. Éditions Technip. 1995.
- Choi Y.C., Lee J.G., Yoon S.J., Park M.H.; "Experimental and Theoretical Study on the Characteristics of Vacuum Residue Gasification in an Entrained-Flow Gasifier". *Korean J. Chem. Eng.* 2007; 24 (1): 60-66.
- Choi Y.C., Park T.J., Kim J.H., Lee J.G., Hong J.C, Kim Y.G., Na J.I., Renevier A.; "Experimental Study on the Characteristics of Vacuum Residue Gasification in an Entrained-Flow Gasifier". *Energy Engg. J.* 2003; 12 (1): 49-57.
- Christman R. D.; "Carbon-Out Processes for Heavy Resids". *World refining.* Nov.-Dec. 1999: 22-24.
- Chouldhry V., Hadley S. R.; "Utilization of Coal Gasification Slag: An Overview". Praxis Engineers, Inc. Milpitas, California, 1992: 1753-1760.
- De Graaf J.D.; "Shell Coal Gasification Technology". 23 September 2008.
- De Souza-Santos, M. L.; "Solid fuels combustion and gasification. Modeling, simulation, and equipment operation". New York, USA. Marcel Dekker, Inc., 2004.
- Dickenson R. L., Karp A. D., Johnson H. E.; "Heavy Oil Processing—Progress and Outlook", Fourth Forum on Advances in the Refining Industry—Pemex Refinación and Instituto Mexicano del Petróleo, México City. August 18-19, 1998.
- Elliot J. D.; "Maximize Distillate Liquid Products". *Hydrocarbon Processing.* 1992; 71 (1): 75-84.
- Feintuch H. M., Negin K. M.; "FW Delayed-Coking Process" in *"Handbook of Petroleum Refining Processes"*. 3rd ed. Meyers R. A., editor. New York, NY, USA. McGraw Hill. 2003.
- Foster Wheeler; "Gasification & Syngas Generation". Consultado: 29/06/2010. http://www.fwc.com/publications/pdf/Gasification_Syngas_Generation.pdf
- Furimsky E.; "Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century". *Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP.* 1999; 54 (5): 597-618.
- Gary J. H., Handwerk G. E.; "Petroleum Refining: Technology and Economics". 4th ed. New York, USA. Marcel Dekker, Inc. 2001.

-
- Gasification Technologies Council; "Gasification: Redefining Clean Energy". 2008. http://www.gasification.org/uploads/downloads/Final_whitepaper.pdf
- Graggen A.Z., Haueter P., Maag G., Romero M., Steinfeld A.; "Hydrogen production by Steam-Gasification of Carbonaceous Materials Using Concentrated Solar Energy - IV. Reactor Experimentation With Vacuum Residue. International Journal of Hydrogen Energy. 2008; 33: 679-684.
- Higman C., Van der Burgt M.; "Gasification". 2nd ed. Burlington, MA, USA. Gulf Professional Publishing. 2008.
- IMP; "Proceso IMP para el Hidrotratamiento Catalítico de Crudos Pesados y Residuos". Instituto Mexicano del Petróleo. Programa de investigación y desarrollo tecnológico de procesos y reactores. Reporte técnico, agosto, 2006.
- Jones, D. S. J.; "An Introduction to Crude Oil and its Processing" in "*Handbook of Petroleum Processing*". Chapter 1. Jones, D. S. J., Pujadó, P. R., editors. Dordrecht, The Netherlands: Springer. 2006.
- Jarungthammachote S., Dutta A.; "Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier". Energy. 2007; 32: 1660-1669.
- Leliveld R. G., Eijsbouts S. E.; "How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation". Catalysis Today. 2008; 130: 183-189.
- León O., Rogel E., Espidel J., Torres G.; "Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior". Energy Fuels. 2000; 14 (1): 6-10.
- Li X., Grace J.R., Watkinson A.P., Lim C.J., Ergüdenler A.; "Equilibrium Modeling of Gasification: a Free Energy Minimization Approach and its Application to a Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier". Fuel. 2001; 80: 195-207.
- Marion C. P., Muenger J. R.; "Partial Oxidation Syngas Can Help Improve Refining Economics". Energy Progress; 1981; 1 (1-4): 27:32.
- Melgar A., Pérez J.F., Laget H., Horillo A.; "Thermochemical Equilibrium Modelling of a Gasifying Process". Energy Conversion and Management. 2007; 48: 59-67.
- Mountouris A., Voutsas E., Tassios D.; "Solid Waste Plasma Gasification: Equilibrium Model Development and Exergy Analysis". Energy Conversion and Management. 2006; 47: 1723-1737.

- Ni Q., Williams A.; "A Simulation Study on the Performance of an Entrained-Flow Coal Gasifier". *Fuel*. 1995; 74 (1): 102-110.
- PEMEX. Anuario Estadístico. 2009. http://www.ri.pemex.com/files/content/1_AE_COMPLETO.pdf
- Phillips J.; "Different Types of Gasifiers and Their Integration with Gas Turbines". EPRI / Advanced Coal Generation. 2006.;P.O. Box 217097. charlotte, NC 28221. <http://prod75-inter1.netl.doe.gov/technologies/coalpower/turbines/refshelf/handbook/1.2.1.pdf>
- Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.; "The Properties of Gases and Liquids". 5th ed. New York, NY; USA. McGraw-Hill. 2001.
- Poling B. E., Thomson G. H., Friend D. G., Rowley R. L., Wilding W. V.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook". Section 2. Physical and Chemical Data. 8th ed. USA. McGraw-Hill. 2008.
- Rana M. S., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J.; "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua". *Fuel*. 2007; 86: 1216–1231.
- Salam P. A., Bhattacharya S. C.; "A Comparative Study of Charcoal Gasification in Two Types of Spouted Bed Reactors". *Energy*. 2006; 31: 228-243.
- Sawarkar A. N., Pandit A. B., Samant S. D., Joshi J. B.; "Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review". *Te Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2007; 85: 1-24.
- Sharma A. Kr.; "Equilibrium Modeling of Global Reduction Reactions for a Downdraft (Biomass) Gasifier". *Energy Conversion and Management*. 2008; 49: 832-842.
- Tennant B. J.; "Gasification technologies program overview". Presented to Senate Energy and Natural Resources Committee Congressional Staff Members NETL, Morgantown,WV, April 21, 2011.
- Waldheim L., Nilsson T.; "Heating value of gases from biomass gasification". Report prepared for: IEA Bioenergy Agreement, Task 20 – Thermal Gasification of Biomass. TPS Termiska Processer AB. 2001.

- Yoshida H., Kiyono F., Tajima H., Yamasaki A., Ogasawara K., Masuyama T.; "Two-stage equilibrium model for a coal gasifier to predict the accurate carbon conversion in hydrogen production". *Fuel*. 2008; 87: 2186-2193.
- Zainal Z. A., Ali R., Lean C. H., Seetharamu K. N.; "Prediction of Performance of a Downdraft Gasifier Using Equilibrium Modeling for Different Biomass Materials". *Energy Conversion and Management*. 2001; 42: 1499-1515.

Apéndice

Algoritmo de cálculo para la estimación de la calidad del gas de síntesis producido por gasificación.

A.1 Alimentación de datos de análisis proximal (Humedad, Fracción volátil, Fracción de cenizas), Alimentación de datos de análisis elemental del residuo de vacío (CHONS, CENIZAS Y HUMEDAD) y de los parámetros de operación del gasificador (Ragua, Roc, T y P)

A.2 Cálculo de la constante de equilibrio K1 a K4 con las ecuaciones (44) a (51).

$$\ln K_j = -\frac{\Delta G_j^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_j^o}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp_j}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp_j}{R} \frac{dT}{T} \quad (44)$$

ΔG_j^o se puede calcular a partir de la energía de Gibbs estándar de formación ($G_{f,i}^o$) y ΔH_j^o mediante la entalpía estándar de formación ($H_{f,i}^o$) de los compuestos que intervienen en la reacción.

$$\Delta G_j^o = \sum_i \nu_{i,j} G_{f,i}^o \quad (45)$$

$$\Delta H_j^o = \sum_i \nu_{i,j} H_{f,i}^o \quad (46)$$

La obtención de los coeficientes para el cálculo de la capacidad calorífica de la reacción "j" (ΔCp_j) se hace mediante las ecuaciones (47) a (51).

$$\Delta Cp_j = \Delta A_j + \Delta B_j T + \Delta C_j T^2 + \frac{\Delta D_j}{T^2} \quad (47)$$

$$\Delta A_j = \sum_i \nu_{i,j} A_i \quad (48)$$

$$\Delta B_j = \sum_i \nu_{i,j} B_i \quad (49)$$

$$\Delta C_j = \sum_i \nu_{i,j} C_i \quad (50)$$

$$\Delta D_j = \sum_i \nu_{i,j} D_i \quad (51)$$

Donde:

$v_{i,j}$ = Coeficiente estequiométrico del compuesto "i" en la reacción "j" (positivo para productos y negativo para reactivos).

A.3 Cálculo de la conversión de carbono en la sección de oxidación con las ecuaciones (24) a (30) y (54) a (56).

Definiendo la conversión como la fracción de carbono convertida hacia la fase gas:

$$\eta = \frac{\text{Carbono que pasó a la fase gas}}{\text{Carbono que ingresó como combustible}} = 1 - n_8 \quad (24)$$

De las fracciones molares de la fase gas y de la conversión de carbono, se obtienen las ecuaciones (25) a (31):

$$\eta = n_T (y_2 + y_3 + y_5) \quad (25)$$

$$\frac{x}{2} + w - z = n_T (y_1 + y_4 + 2y_5) \quad (26)$$

$$f + w + 2m = n_T (y_2 + 2y_3 + y_4) \quad (27)$$

$$z = n_T y_6 \quad (28)$$

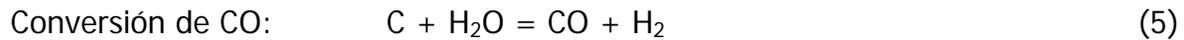
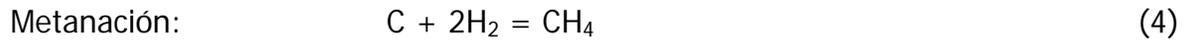
$$\frac{t}{2} + 3.762m = n_T y_7 \quad (29)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 = 1 \quad (30)$$

Donde:

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (31)$$

Del balance de materia general descrito en la sección anterior se obtienen 6 ecuaciones [(25) a (30)] que son válidas a lo largo de todo el gasificador, de las cuales, para el caso de la sección de oxidación existen 9 incógnitas. Las tres ecuaciones que hacen falta se obtienen del equilibrio termodinámico de las reacciones de gasificación considerándose las reacciones (4), (5) y (6).



De las cuales se obtienen las ecuaciones de equilibrio (54) a (56):

$$K_1 = \frac{a_{CO}^2}{a_C \cdot a_{CO_2}} \quad (54)$$

$$K_2 = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2}}{a_C \cdot a_{H_2O}} \quad (55)$$

$$K_3 = \frac{a_{CH_4}}{a_C \cdot a_{H_2}^2} \quad (56)$$

A.4 Cálculo de la composición del gas de síntesis producido en la sección de reducción.

Una vez conocido el valor de la conversión del carbono es posible estimar la composición del gas de síntesis que sale del gasificador mediante el modelado global del mismo. Para la sección de reducción, el número de incógnitas se reduce a ocho y el modelado global se lleva a cabo resolviendo nuevamente las ecuaciones (24) a (30) y considerando el equilibrio termodinámico de las reacciones de gasificación (4) y (7).



De la reacción (7) se obtiene la ecuación de equilibrio (57)

$$K_4 = \frac{a_{CO_2} \cdot a_{H_2}}{a_{CO} \cdot a_{H_2O}} \quad (57)$$

A.5 Cálculo de la nueva temperatura

Una vez conocidas la conversión del carbono y la composición del gas de síntesis se calculan los moles de cada compuesto producido por cada mol de residuo de vacío (n_7 a n_8) y posteriormente se resuelve la ecuación (60) correspondiente al balance de entalpías para operación adiabática, en la cual la temperatura es la única incógnita.

$$H_{f,RV} + wH_{f,H_2O(l)}^o = n_1h_{H_2} + n_2h_{CO} + n_3h_{CO_2} + n_4h_{H_2O(g)} + n_5h_{CH_4} + n_6h_{H_2S} + n_7h_{N_2} + n_8h_{C(s)} \quad (60)$$

Donde:

$$h_i = H_{f,i}^o + \int_{T_0}^T Cp_i dT \quad (61)$$

A.6 Si el valor de la nueva temperatura no cumple con el criterio de error establecido, se repite el cálculo desde A.3 al A.6.

A.7 Cálculo del valor calorífico del gas de síntesis y eficiencia energética de gasificación.

Si se cumple con el criterio de error se continúa con el cálculo del valor calorífico del gas de síntesis y eficiencia energética de gasificación con las ecuaciones (66) a (68).

$$HHV_{GS}^{sec o} = y_{H_2}^{sec o} HHV_{H_2} + y_{CO}^{sec o} HHV_{CO} + y_{CH_4}^{sec o} HHV_{CH_4} + y_{H_2S}^{sec o} HHV_{H_2S} \quad (66)$$

$$LHV_{GS}^{sec o} = y_{H_2}^{sec o} LHV_{H_2} + y_{CO}^{sec o} LHV_{CO} + y_{CH_4}^{sec o} LHV_{CH_4} + y_{H_2S}^{sec o} LHV_{H_2S} \quad (67)$$

$$\eta_{cg} = \frac{E_{salida}}{E_{entrada}} \quad (68)$$

Donde:

$$E_{entrada} = LHV_{RV} \quad (69)$$

$$E_{salida} = n_1(H_{f,H_2}^o - H_{f,H_2O(g)}^o) + n_2(H_{f,CO}^o - H_{f,CO_2}^o) + n_5(H_{f,CH_4}^o - H_{f,CO_2}^o - 2H_{f,H_2O(g)}^o) + n_6(H_{f,H_2S}^o - H_{f,SO_2}^o - H_{f,H_2O(g)}^o) \quad (74)$$