

PRODUCCION DE HIDROGENO

Evaluación de la prefactibilidad técnico-económica y ambiental para la producción de hidrogeno azul mediante procesos de gasificación a partir de biomasa residual.

Emilio José Carrillo Cárdenas

Trabajo de Grado para Optar al Título de Maestría en Ingeniería Química

Director

Viatcheslav Kafarov

PhD. Ingeniería Química

Codirectores

Ariel Uribe Rodríguez

PhD. Ingeniería Química

Daniel Rodríguez Vallejo

PhD. Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

Año 2024

PRODUCCION DE HIDROGENO

Tabla de contenidos

INTRODUCCION.....	1
1. ESTADO DEL ARTE.....	4
1.1 Proceso de gasificación.....	4
1.2 Gasificación de Biomasa.....	7
1.3 Procesos de captura de carbono: precombustión	8
2.MARCO TEORICO	11
2.1 Factores que afectan el proceso gasificación	11
2.1.3 Temperatura	13
2.1.4 Alquitrán (Tar)	13
2.1.5 Material carbonisable (Char).....	14
2.1.6 Ceniza y escoria (Ash and slag)	15
2.1.7 Agente gasificante	16
2.1.8 Catalizadores	19
2.1.9 Humedad en la alimentación	20
2.2 Tecnologías de captura de carbono (Pre-combustión).....	21
2.2.1 Sistemas de absorción	21
2.2.2 Sistemas de adsorción.	23
2.2.3 Sistemas de membranas	24
2.3 Conclusiones estado del arte y marco teórico.....	25
3. ESTUDIO TÉCNICO	26
3.1 Materia prima.....	26
3.1.1 Disponibilidad de los residuos agrícolas.....	27
3.1.2 Caracterización química.	28
3.2 Pretratamiento.....	32
3.2.1 Proceso de molienda.....	33
3.2.2 Proceso de secado.....	34
3.2.3 Torrefacción.....	35
3.2.4 Peletización	40
3.3 Modelado del gasificador dual.....	40

PRODUCCION DE HIDROGENO

3.3.1 Descomposición	43
3.3.2 Etapa de oxidación	46
3.3.3 Etapa de reducción	47
3.4 Proceso de limpieza y mejora del gas	51
3.4.1 Craqueo catalítico del alquitrán y metano.....	52
3.4.2 Reformado catalítico usando vapor de agua	53
3.5 Métodos de captura de CO₂	55
4. Evaluación Económica	58
4.1 CAPEX	58
4.2 OPEX	60
4.3 Evaluación de parámetros económicos	62
4.3.1 Pretratamiento	62
4.3.2 Gasificación limpieza y adecuación del gas de síntesis.....	62
4.3.3 Procesos de captura.....	63
5. Evaluación ambiental	64
6. Conclusiones	67
Referencias bibliográficas	69

PRODUCCION DE HIDROGENO

Lista de anexos

ANEXO I. Balances de masa y energía en la planta

ANEXO II. CAPEX

ANEXO III. OPEX

“Los anexos se encuentran disponibles para descarga en el Repositorio Institucional”

Lista de figuras

Figura 1	4
<i>Numero de publicaciones sobre gasificación en el tiempo</i>	<i>4</i>
Figura 2	8
<i>Numero de publicaciones sobre captura de carbono en el tiempo</i>	<i>8</i>
Figura 3	10
<i>Capacidad de captura de CO2 de proyectos de captura y almacenamiento de carbono.</i>	<i>10</i>
Figura 4	16
<i>Ilustración de la descomposición del carbón a ceniza.....</i>	<i>16</i>
Figura 5	17
<i>Características del gas productor usando oxígeno como agente gasificante</i>	<i>17</i>
Figura 6	29
<i>Análisis próximo de distintos residuos agrícolas.....</i>	<i>29</i>
Figura 7	29
<i>Análisis próximo de distintos residuos de palma aceite.....</i>	<i>29</i>
Figura 8	30
<i>Poder calorífico de distintos residuos de biomasa.</i>	<i>30</i>
Figura 9:	30
<i>Poder calorífico de distintos residuos de palma de aceite.....</i>	<i>30</i>
Figura 10.	31
<i>Producción de palma de aceite en el país (Extraído de agronet)</i>	<i>31</i>
Figura 11.	32
<i>Distribución de tamaño de partícula raquis de palma.....</i>	<i>32</i>
Figura 12.	33
<i>Esquema de pretratamiento en el software Aspen Plus V12.....</i>	<i>33</i>
Figura 13.	35
<i>Curva de secado extraída de Aspen plus V.12.1.</i>	<i>35</i>
Figura 14.	36
<i>Comparativa de residuos biomasa con carbón, extraído de Nam (Nam et al., 2016).</i>	<i>36</i>
Figura 15.	40
<i>Análisis de sensibilidad del proceso de torrefacción.....</i>	<i>40</i>
Figura 16.	41
<i>Esquema de gasificación de Puig (Puig-gamero et al., 2021).....</i>	<i>41</i>

PRODUCCION DE HIDROGENO

Figura 17.	42
<i>Esquema de gasificación de Bach (Bach et al., 2019)</i>	<i>42</i>
Figura 18.	42
<i>Esquema de gasificador dual realizado en Aspen plus V12.1.</i>	<i>42</i>
Figura 19.	52
<i>Esquema del proceso de limpieza y mejoramiento del gas de síntesis.....</i>	<i>52</i>
Figura 20.	57
<i>Sistema de absorción física (DEPG).....</i>	<i>57</i>
Figura 21.	57
<i>Sistema de absorción química (MEA).....</i>	<i>57</i>
Figura 22.	60
<i>Porcentaje representativo en el costo total de la planta para cada una de las etapas del proceso. 60</i>	
Figura 23.	61
<i>Distribución de servicios industriales, en función del método de captura</i>	<i>61</i>
Figura 24.	61
<i>Distribución de costos operacionales en función de la etapa del proceso para cada método de captura</i>	<i>61</i>
Figura 25.	66
<i>Comparación de emisiones generadas de CO2 de proceso convencional de obtención de hidrogeno contra procesos de gasificación con captura de CO2</i>	<i>66</i>

Lista de tablas

Tabla 1.....	5
<i>Indicadores sobre el uso de distintos gasificadores y tecnologías.....</i>	5
Tabla 2.....	9
<i>Comparación de proceso IGCC con procesos IGCC con captura de carbono</i>	9
Tabla 3.....	11
<i>Tipos de gasificadores: gasificadores de lecho fijo (Shan et al., n.d.).....</i>	11
Tabla 4.....	12
<i>Tipos de gasificadores: gasificadores de lecho fluidizado (Shan et al., n.d.).....</i>	12
Tabla 5.....	18
<i>Comparación de distintos agentes gasificantes</i>	18
Tabla 6.....	21
<i>Descripción de procesos usados en la absorción química.....</i>	21
Tabla 7.....	22
<i>Descripción de procesos usados en la absorción física.....</i>	22
Tabla 8:.....	23
<i>Adsorbentes para procesos a alta temperatura</i>	23
Tabla 9.....	27
<i>Disponibilidad región Andina</i>	27
Tabla 11.....	37
<i>Efecto de la temperatura de torrefacción sobre el rendimiento de las fases: gas, sólido y líquido..</i>	37
Tabla 12.....	37
<i>Efecto de la temperatura de torrefacción sobre los parámetros del análisis próximo.</i>	37
Tabla 13.....	37
<i>Efecto de la temperatura de torrefacción sobre los parámetros del análisis ultimo.</i>	37
Tabla 14.....	38
<i>Efecto de la temperatura de torrefacción sobre la composición másica de la fase gaseosa.</i>	38
Tabla 15.....	38
<i>Efecto de la temperatura de torrefacción sobre la composición másica de la fase líquida.....</i>	38
Tabla 16.....	39
<i>Resultados de la torrefacción del raquis de palma a 250 °C: Análisis próximo</i>	39
Tabla 17.....	39

PRODUCCION DE HIDROGENO

<i>Resultados de la torrefacción del raquis de palma a 250 °C: Análisis ultimo</i>	39
Tabla 18.....	45
<i>Resultados del modelo de descomposición.</i>	45
Tabla 19.....	46
<i>Ecuaciones estequiométricas de las reacciones de oxidación.</i>	46
Tabla 20.....	47
<i>Expresiones cinéticas reacciones de oxidación.</i>	47
Tabla 21.....	47
<i>Ecuaciones estequiométricas de las reacciones de reducción.</i>	47
Tabla 22.....	48
<i>Expresiones cinéticas reacciones de reducción.</i>	48
Tabla 23.....	49
<i>Expresiones cinéticas reacciones de reducción.</i>	49
Tabla 24.....	50
<i>Composición volumétrica del gas de síntesis seco.</i>	50
Tabla 25.....	53
<i>Composición volumétrica de gas de síntesis en diferentes procesos de craqueo catalítico.</i>	53
Tabla 26.....	55
<i>Composición volumétrica del gas en el reformado con vapor.</i>	55
Tabla 27.....	56
<i>Dimensiones y condiciones de operación de los procesos de captura.</i>	56
Tabla 28.....	56
<i>Composición volumétrica de salida del gas de síntesis en el proceso de captura.</i>	56
Tabla 29.....	59
<i>CAPEX por cada etapa del proceso, incluyendo la comparación de los dos métodos de captura.</i> ..	59
Tabla 30.....	62
<i>OPEX por cada etapa del proceso, incluyendo la comparación de los dos métodos de captura.</i>	62
Table 31.....	62
<i>Evaluación económica del pretratamiento.</i>	62
Table 32.....	63
<i>Evaluación económica del proceso de gasificación.</i>	63
Table 33.....	63
<i>Evaluación económica de proceso de captura de carbón usando MEA como solvente</i>	63

PRODUCCION DE HIDROGENO

Table 34.....	63
<i>Evaluación económica de proceso de captura de carbón usando DEPG como solvente</i>	<i>63</i>
Table 35.....	65
<i>Impacto ambiental en KCO₂ – Eq, por etapa de proceso, usando DEPG como solvente.....</i>	<i>65</i>
Table 36.....	65
<i>Impacto ambiental en KCO₂ – Eq, por etapa de proceso usando MEA como solvente.</i>	<i>65</i>

PRODUCCION DE HIDROGENO

Glosario

Alquitrán: Subproducto generado en la gasificación, se caracteriza por ser sumamente viscoso, su color que oscila entre el negro y el marrón suele generar corrosión en los equipos.

Análisis de ciclo de vida: Metodología utilizada para evaluar los impactos ambientales asociados con todas las etapas del ciclo de vida de un producto, proceso o actividad.

Biomasa: Se define como materia orgánica con capacidad de convertirse en fuente energética. Por su amplia definición, la biomasa abarca un amplio conjunto de materias orgánicas que se caracteriza por su heterogeneidad, tanto por su origen como por su naturaleza.

CAPEX: Gastos de capital referentes a la adquisición, mejoramiento y desarrollo de activos físicos a largo plazo, como equipos, propiedades o tecnología.

DEGP: (Dimethyl Ether of Polyethylene Glycol) solvente físico usando para la absorción de CO_2

Estudio de factibilidad: Este tipo de estudio permite conocer, si un proyecto es favorable o desfavorable en términos económicos.

Gasificador: Equipo en el cual se lleva a cabo una combustión incompleta de material carbonoso obteniendo como resultado un gas de síntesis.

MEA: (MonoEthanolAmine) solvente químico usado para la absorción de CO_2

OPEX: Gastos operativos referentes a los costos recurrentes para mantener las operaciones diarias de una empresa, como salarios, suministros, servicios públicos y mantenimiento.

PSA: Pressure swing adsorption, sistema de purificación físico para la generación de hidrogeno de alta pureza

Raquis de palma: es un residuo de la industria del aceite de palma. Se obtiene después de extraer el aceite de los frutos de la palma aceitera y se utiliza en diversas aplicaciones, como la producción de energía y materiales de construcción

Torrefacción: Proceso térmico donde se busca mejorar las características químicas de la biomasa residual.

Nomenclatura

PRODUCCION DE HIDROGENO

$Y_{ch,F}$ =Rendimiento de char con respecto a la biomasa

$Y_{C,ch}$ = Rendimiento de carbón con respecto al material carbonizable residual de la pirolisis.

$Y_{O,ch}$ =Rendimiento de Oxigeno con respecto al material carbonizable residual de la pirolisis.

$Y_{H,ch}$ =Rendimiento de Hidrogeno con respecto al material carbonizable residual de la pirolisis.

$Y_{H_2,F}$ =Rendimiento de hidrogeno con respecto a la biomasa

$Y_{CH_4,F}$ =Rendimiento de metano con respecto a la biomasa

$Y_{CO,F}$ =Rendimiento de monoxido de carbono con respecto a la biomasa

$Y_{C,tar}$ =Rendimiento de carbono con respecto al alquitran

$Y_{H,tar}$ = Rendimiento de hidrogeno con respecto al alquitrán

$Y_{O,tar}$ = Rendimiento de oxigeno con respecto al alquitran

$Y_{O,tar}$ = Rendimiento de oxígeno con respecto al alquitrán

$Y_{C,bio}$ = Carbono contenido en la biomasa

$Y_{O,bio}$ = Oxigeno contenido en la biomasa

$Y_{H,bio}$ = Hidrogeno contenido en la biomasa

$Y_{C,CO}$ = Relación másica de carbono contenido en la molécula de monóxido de carbono

$Y_{O,CO}$ = Relación másica de oxígeno contenido en la molécula de monóxido de carbono

Y_{C,CO_2} = Relación másica de carbono contenido en la molécula de dióxido de carbono

Y_{O,CO_2} = Relación másica de oxígeno contenido en la molécula de dióxido de carbono

Y_{H,H_2} = Relación másica de hidrogeno contenido en la molécula de hidrogeno

Y_{H,H_2O} = Relación másica de hidrogeno contenido en la molécula de agua

Y_{O,H_2O} = Relación másica de oxígeno contenido en la molécula de agua.

Y_{C,CH_4} = Relación másica de carbono contenido en la molécula de metano.

Y_{C,CH_4} = Relación másica de carbono contenido en la molécula de metano.

Y_{H,CH_4} = Relación másica de hidrogeno contenido en la molécula de metano.

Y_{C,C_2H_4} = Relación másica de carbono contenido en la molécula de etileno.

Y_{H,C_2H_4} = Relación másica de hidrogeno contenido en la molécula de etileno.

LHV_X = Poder calorífico inferior del compuesto X.

MW_{th} =Potencia termica en unidades de Mega Watts

Agradecimientos

PRODUCCION DE HIDROGENO

A mis padres los cuales han sido un apoyo incondicional durante toda mi vida

A la universidad Industrial de Santander por permitirme realizar mi proyecto de grado en el marco de un convenio con Ecopetrol, experiencia de mucho aprendizaje y gratificante.

Al doctor Arlex Chávez Guerrero por la confianza que siempre ha depositado en mi persona.

A mi director Viatcheslav Kafarov por facilitarme herramientas computacionales en el grupo investigación CIDES.

Al candidato a doctor y codirector Ariel Uribe Rodríguez gracias por el apoyo recibido durante todo el proyecto.

Al doctor Daniel Rodríguez Vallejo por sus aportes en la implementación de análisis de ciclo de vida y evaluación económica.

Abstract

Title: Evaluation of the technical, economic, and environmental pre-feasibility for producing blue hydrogen through gasification processes from residual biomass.

Author: Emilio Jose Carrillo Cardenas

Keywords: Empty fruit bunch, Gasification, Carbon capture, Torrefaction, Pre-treatment, CAPEX, OPEX, Life cycle analysis

Description: Aiming to mitigating the environmental impact derived from fossil fuels and attaining the energy sustainability promoting the circular economy and low carbon emissions, an integrated carbon capture-biomass gasification process is proposed to produce low-carbon hydrogen as an alternative energy carrier. Utilizing Aspen Plus V12.1 for simulation, the process begins with empty fruit bunches (EFB) pre-treatment involving grinding, drying, torrefaction, and pelletization. A dual EFB pellets gasifier followed by a catalytic cracking of tar and water gas shift reaction are designed to produce syngas aiming to increase the H_2 to CO ratio. Afterward, two alternatives (DEPG and MEA) for syngas upgrading by removing CO_2 are studied. Finally, a PSA system is modeled to obtain H_2 at 99.9% purity. The pre-treatment stage densifies the biomass from an initial composition (%C 46.47, %H 6.22, %O 42.25) to (%C 54.10, %H 6.09, %O 28.67). In addition, the HHV of the EFB pellet is 20.8 MJ/Kg compared to 18.5 of the biomass moisture. We use steam as a gasifying agent and the gasifiers operates at 800°C. The resulting syngas has a volume concentration in percentage (CO : 20.0%, CO_2 : 28.2%, H_2 :44.2%, CH_4 : 5.9%). We estimate a levelized cost of hydrogen (LCOH) at 3.04 USD/Kg , the levelized cost of carbon capture (LCOC) and CO_2 avoided (LCCA) are 92 $USD/t CO_2$ and 183 $USD/t CO_2$ for MEA and 59 $USD/t CO_2$ and 119 $USD/t CO_2$ for DEPG at the end we estimate the emissions of $Kg CO_2$ per $Kg H_2$ using the methodology of Global warming Potential and comparison production of hydrogen thought methane reforming with the studied plant.

Resumen

Título: Evaluación de la prefactibilidad técnico-económica y ambiental para la producción de hidrogeno azul mediante procesos de gasificación a partir de biomasa residual.

Autor: Emilio Jose Carrillo Cardenas

Palabras clave: Raquis de palma, Hidrogeno, Análisis de ciclo de vida, Gasificación, Pretratamiento, Captura de CO_2 , CAPEX, OPEX.

Descripción: Con el objetivo de mitigar el impacto ambiental derivado de los combustibles fósiles y alcanzar la sostenibilidad energética promoviendo una economía circular, por consiguiente, disminuir emisiones de gases de efecto invernadero, se propone el acoplamiento de un sistema de gasificación de biomasa con captura de CO_2 para producir hidrógeno de bajo carbono como vector de energético. Utilizando Aspen Plus V12.1 para la simulación, el proceso comienza con el pretratamiento de raquis de palma el cual pasa a través de los siguientes procesos: molienda, secado, torrefacción y peletización. Se diseña un gasificador dual de pellets de EFB seguido de un craqueo catalítico del alquitrán y una reacción de reformado con vapor de agua con el objetivo de aumentar la proporción de H_2 a CO en el gas de síntesis. Posteriormente, se estudian dos alternativas de captura (DEPG y MEA) con el objetivo de obtener hidrogeno azul y eliminar el CO_2 de la corriente de gas de síntesis. Finalmente, se modela un sistema de PSA para obtener H_2 con una pureza del 99.9%. La etapa de pretratamiento y densificación la biomasa parte desde una composición inicial $C: 46.47\%$, $H: 6.22\%$, $O 42.25\%$ a ($C 54.10$, $H 6.09$, $O 28.67$). Además, el Poder Calorífico Superior (HHV) del pellet de EFB es de $20.8 MJ/Kg$ en comparación con 18.5 con la biomasa sin tratar. Utilizamos vapor como agente gasificante y los gasificadores operan a $800^\circ C$. El gas de síntesis resultante tiene una concentración porcentual volumétrica de ($CO 20.0$, $CO_2 28.2$, $H_2 44.2$, $CH_4 5.9$). Estimamos un costo nivelado del hidrógeno (LCOH) de $3.04 USD/Kg$, el costo nivelado de captura de carbono para MEA y DEPG de tal forma que se obtuvo (LCOG) y el CO_2 evitado (LCCA) de $92 USD/t CO_2$ y $183 USD/t CO_2$ y para MEA y (LCCA) son de $59 USD/t CO_2$ y $119 USD/t CO_2$ para DEPG. Al final, estimamos las emisiones de $Kg CO_2$ por $Kg H_2$ producido por medio de la metodología del Potencial de Calentamiento Global y comparamos con el reformado de metano de origen fósil con la planta estudiada.

PRODUCCION DE HIDROGENO

Hipótesis

Mediante un estudio de prefactibilidad es posible generar bases técnico-económica y ambientales para la producción de hidrogeno azul a partir de gasificación de biomasa residual.

Objetivos

- Evaluar la prefactibilidad técnica-económica y ambiental de la producción de hidrógeno azul a través de gasificación de biomasa residual.

Objetivos específicos

- Determinar la biomasa adecuada para el proceso de gasificación de acuerdo con la disponibilidad, análisis próximo y recolección de los residuos.
- Establecer un caso base para la producción de hidrógeno azul a partir de gasificación de biomasa residual mediante una simulación, y revisión bibliográfica.
- Evaluar la prefactibilidad técnico-económica del proceso en base a parámetros económicos reportados en la literatura.
- Evaluar la prefactibilidad ambiental del proceso por medio de un análisis de ciclo de vida.

INTRODUCCION

En los últimos años la generación de energías limpias ha ganado relevancia tanto en la academia como en la industria. Actualmente la demanda de energía es suplida por la industria de los hidrocarburos, sin embargo, el uso de combustibles fósiles ha traído como consecuencia un aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero. Se estima que las emisiones de CO_2 generadas por las industrias son del orden de 8 billones de toneladas por año, para el 2060 se espera que las emisiones lleguen a los 10 billones de toneladas por año (Brad Page, 2020).

Por tal motivo países como Japón, Australia, Alemania entre otros países de la unión europea, se han comprometido a iniciar procesos de descarbonización y creación de procesos que incentiven una economía circular, lo anterior implica llevar a cabo una transición energética. Entre los candidatos a convertirse en vector energético se encuentra el hidrogeno, el cual puede ser extraído de distintas materias primas como: agua, biomasa, carbón y residuos domestico entre otros materiales carbonoso por medio de distintos procesos tales como electrolisis, procesos termoquímicos y reformados de gas. El uso del hidrogeno se presenta con una alternativa energética a mitigar la problemática ambiental y lograr una economía circular (Noussan, Raimondi, Scita, & Hafner, 2021).

En el panorama Colombiano, el gobierno nacional estipuló una hoja de ruta con el fin de reducir las emisiones de CO_2 en 51% para el 2030, promoviendo la producción de hidrogeno verde y azul (Minenergía, 2021), además de firmar un acuerdo en el que se promueve el uso de energías limpias, con el propósito de dinamizar la reactivación económica (Congreso de la republica de Colombia, 2021).

Uno de los procesos que más destacan en el corto plazo es la producción de hidrogeno a través de procesos termoquímicos, donde se busca cambiar la estructura química de la materia prima por medio de energía térmica. La importancia radica en la posibilidad de usar biomasa residual y/o residuos domésticos como materia prima, por lo tanto, el proceso promueve la economía circular (Antoniou et al., 2019) (Speight, 2020).

Actualmente el proceso más usado consiste en la combustión, aproximadamente el 90% de la biomasa alrededor del mundo se utiliza para generar alrededor 100 MW de energía (The International Renewable Energy Agency, 2012), sin embargo, el proceso de gasificación ha ganado interés debido a la formación de gas de síntesis, dependiendo de las condiciones del proceso puede contener altos niveles de hidrogeno, el gas puede ser utilizado para la generación de calor o precursores de otros productos químicos, según la IEA Bioenergy para el año 2020 se tenían 686 gasificadores en funcionamiento alrededor del mundo de los cuales 272 producían gas de síntesis a gran escala con una capacidad energética alrededor de 200 GWth , lo que equivale aproximadamente a 200 MWth por gasificador instalado (Bioenergy, 2020).

La biomasa se presenta como uno de los candidatos para la gasificación, sin embargo, su uso presenta retos importantes para la industria, entre los parámetros que son necesarios estudiar para determinar su viabilidad como materia prima se encuentran: su alto contenido de humedad, baja densidad energética, alta relación $\frac{O}{H}$, naturaleza heterogénea referentes a características físicas y químicas, formación de alquitrán y alto contenido de cenizas (Lu et al., 2021), por lo tanto, el pretratamiento de la biomasa es necesario para llevar a cabo procesos de gasificación. Entre los pretratamientos existentes para garantizar el uso de la biomasa residual como combustible, se encuentra la torrefacción proceso termoquímico el

cual conlleva a un aumento en la densidad energética, además de frenar la degradación biológica, de esta forma mejoran las propiedades como combustibles de la biomasa residual (Nam, Park, Kim, & Gu, 2016).

Con el propósito de generar estrategias para la mitigación del daño ambiental, se han propuesto procesos de captura de CO_2 como tecnología, la cual se clasifica en función del lugar de procedencia de la emisión como: pre-combustion, pos-combustión y captura directa del aire. La integración de tecnologías de captura con procesos de gasificación de biomasa residual resulta en la captura de CO_2 de origen biogénico, por lo tanto se reduce la presencia de CO_2 en el ambiente, el desarrollo de las tecnologías de captura junto a procesos de gasificación contribuyen a la preservación del medio ambiente y la generación de sistemas energéticos sostenibles (Rubin, Chen, & Rao, 2007).

Con este proyecto se pretende evaluar la prefactibilidad técnica, económica y ambiental del acoplamiento entre las tecnologías de gasificación de biomasa y procesos de captura de carbono. Se espera que este proyecto pueda ser usado como punto de referencia en el desarrollo de tecnologías renovables.

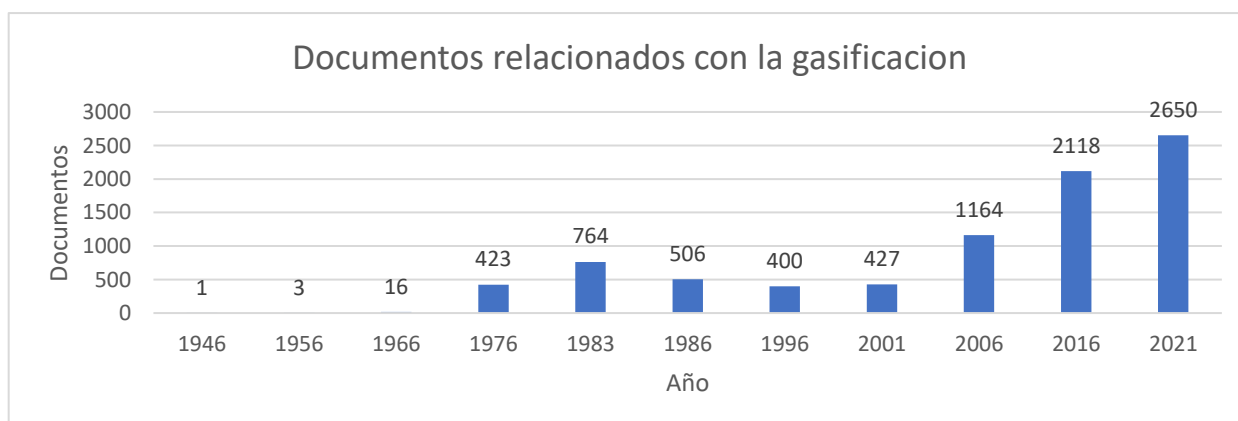
1. ESTADO DEL ARTE

1.1 Proceso de gasificación

Las primeras investigaciones sobre el proceso de gasificación se realizaron desde comienzos del siglo XX (Delaroziere, 1948), el proceso consiste en la transformación de un material carbonoso como lo son residuos de la industria petrolera, carbón o biomasa de cualquier origen vegetal o animal, junto con una agente gasificante, con propósito de obtener un gas de síntesis que puede ser usado como combustible, como precursor en la síntesis de compuestos químicos y en ciertos casos dependiendo la relación H/C puede ser usado en la elaboración de celdas combustibles (WANG.C, 1969)(Littlewood, 1977)(Z. Liu, 2018), en las investigaciones se observa la implementación de diversos tipos de reactores de gasificación como lo son reactores de lecho fijo, fluidizado, de arrastre y de sal fundida, además se realizaron estudios con respecto al uso de catalizadores (metales alcalinos y alcalinotérreos) y su efecto sobre la reactividad del material solido residual conocido como char (Wood & Sancier, 1984), producto de la extracción del material volátil y los alquitranes inmersos en materiales carbonosos. A partir del año 2001 se observó un crecimiento importante en la investigación referente al proceso de gasificación (Ver Figura 1).

Figura 1

Numero de publicaciones sobre gasificación en el tiempo



Nota: Generado a partir de la base de datos de Scopus (<https://www.scopus.com/sources.uri>)

En el documento generado en el 2012 por IRENA “International renewable energy Agency”, se estima el costo de instalación (ver Tabla 1) al ejecutar distintos tipos de gasificadores.

Tabla 1

Indicadores sobre el uso de distintos gasificadores y tecnologías

	Costo de inversión USD/kW	LCOE rango USD/kWh
Lecho burbujeante	2 170 – 4 500	0.07 – 0.21
Lecha fijo y fluidizado	2 140 – 5 700	0.07 – 0 24
Gasificador (GICC)	5 570 – 6 545	0.11 – 0.28

Nota: Los USD son estimados del año 2012

Nota: Tomado de (The International Renewable Energy Agency, 2012) .

Donde LCOE hace referencia al costo nivelado de energía, el cual suele oscilar entre el 9% y 20%, siendo mayor para plantas de gasificación, debido a la inversión inicial y al grado de maduras en comparación con otras tecnologías coma la combustión:

$$LCOE = \frac{\sum_{t=1}^n \frac{I_t + M_t + F_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^n \frac{E_t}{(1+r)^t}} \text{ (Ec.1)}$$

Donde

I_t = inversión en el año t

M_t = costos de mantenimiento en el año t

F_t = Costos de combustible en el año t

E_t = Electricidad generada en el año t

r = tasa de descuento

n =tiempo de vida util

Además, se estimó la producción de energía según el tipo de gasificador comúnmente usados, siendo el gasificador fijo de lecho descendente el de menor producción oscilando entre 10 kW a 1 MW seguido por el gasificador de lecho ascendente con rangos de 1 MW a 10 MW, en el caso de gasificadores de lecho fluidizado y burbujeante atmosféricos se llega a niveles de energía de más de 100 MW, si se desea mayor capacidad de energía se incrementa la presión del sistema llegando a niveles de producción cercanos a los 1000 MW por encima de este nivel se encuentran gasificadores de flujo forzado (The International Renewable Energy Agency, 2012).

La selección del diseño del gasificador está ligado al tipo de materia prima que se utilice como alimento, Rajvanshi realiza una revisión sobre las características de distintos tipos de biomasa y el gas producido, en la gran mayoría de los casos estudiados se usó un gasificador de lecho descendente, debido a las características de las distintas biomásas (Rajvanshi, 1986). Wen evaluó por medio de una simulación residuos de licuefacción de carbón y lodos de agua-carbón, considerando los resultados experimentales del gasificador de flujo forzado con el flujo descendente a escala piloto, diseñado por la empresa Texaco (Wen & Chaung, 1979).

En el caso de los residuos la industria petroquímica, Furimsky reviso el uso residuos de la industria petrolera como materia prima, para la gasificación como los son lodos aceitosos, residuos del Desasfaltado, Visbreaking, coques y fondos de torre de destilación al vacío, en la evaluación se identificó al gasificador de flujo forzado como ideal para este tipo

de materia primas (Furimsky, 1999). Como se observa en los resultados de distintos autores, el tipo de materia prima influye directamente en la selección del gasificador, esto se debe a factores como las características físicas del material carbonoso, la formación de alquitrán al momento de gasificarlo, el contenido de cenizas las cuales pueden estar constituidas de diversos metales (alcalinos, alcalinotérreos o de grupos de transición), lo cual puede perjudicar el desempeño del gasificador generar escoria en gasificadores que trabajan a alta temperatura, contenido de humedad, contenido de material carbonizable (Char), además se debe tener en cuenta si existen mezclas de distintos tipos de material carbonoso. Existen otros factores que inciden en el gas resultante como son el agente gasificante y el uso de catalizadores

1.2 Gasificación de Biomasa

En los últimos años la biomasa residual como materia prima en procesos de gasificación ha ganado gran interés por ser un recurso renovable, Hanchate realizo una revisión bibliográfica con el objetivo de evaluar el efecto de usar un gasificador fluidizado dual para procesar biomasa, el estudio mostro que parámetros como la relación entre agente gasificante y la biomasa, la temperatura de gasificación y las características de la biomasa, además considera que la co-gasificación podría disminuir la formación de alquitrán y promover la producción de hidrogeno (Hanchate et al., 2020), Herdem analizo por medio de una simulación del proceso de gasificación de biomasa ensamblado a una planta de generación eléctrica y calor (IGCC), la influencia de la relación entre el agente gasificante (Vapor de agua) y varias clases de biomasa , asimismo analizo el efecto de la temperatura del gasificador, para llevar a cabo el análisis se varió el parámetro de relación de 0.5 a 0.9 mientras que la temperatura se varió de 900 a 950°C, los resultados mostraron mayor

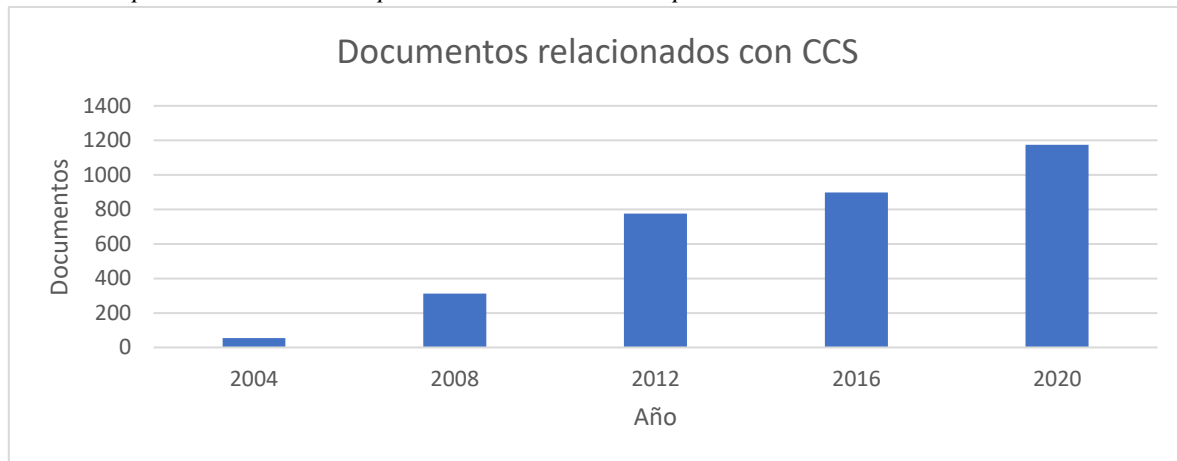
suministro eléctrico cuando se establece la relación a 0.5 y la temperatura 900°C, sin embargo, cuando se usa la mínima relación de agente gasificante sobre la biomasa se induce a la formación de alquitrán, en el caso contrario el poder calorífico del gas de síntesis disminuye (Herdem, 2019).

1.3 Procesos de captura de carbono: precombustión

En base a lo mostrado por la herramienta bibliográfica Scopus, se observa el aumento significativo en el número de publicaciones relacionadas con el tema de la captura de carbono, (ver figura 2) consecuencia de los numerosos tratados que incentivan la protección al medio ambiente y la descarbonización (Ley General de Cambio Climático, 2020)(Reyes, 2015)(Internacional, 1988)(Montreal, 1989)(Viena, 1988).

Figura 2

Numero de publicaciones sobre captura de carbono en el tiempo



Nota: Generado a partir de la base de datos de Scopus (<https://www.scopus.com/sources.uri>)

El resultado de esta investigación han dado lugar a la creación de varios métodos de captura, en el caso particular de la captura pre-combustión, se han desarrollado los siguientes métodos (Koukouzas, Nikolaos , Aparte & Marjeta, 2020)

- Solventes basados en aminas

- Solventes físicos
- Tecnología de membranas
- Sorbetes solidos

Generalmente los métodos mencionados son llevados a cabo en plantas de gasificación integrada de ciclo combinado (IGCC). Rubin realiza un estimado sobre las consecuencias económicas de llevar a cabo procesos de captura en plantas industriales, ver Tabla 2 (Rubin et al., 2007).

Tabla 2

Comparación de proceso IGCC con procesos IGCC con captura de carbono

Rendimiento y medida de costo	Rango	Valor reportado
Factor de emisión sin captura ($Kg CO_2/MWh$)	682–846	773
Factor de emisión con captura ($Kg CO_2/MWh$)	65–152	108
Porcentaje de CO_2 reducido en la ret por KWh (%)	81–91	86
Costos totales sin captura ($Kg CO_2 MWh$)	1169–1565	1326
Costos totales con captura ($Kg CO_2 MWh$)	1414–2270	1825
Porcentaje de incremento en el costo capital con captura (%)	19–66	37
COE sin captura (USD/MWh)	41–61	47
COE con captura (USD/MWh)	54–79	62
Incremento en el COE debido a la captura (USD/MWh)	9–22	16
Porcentaje de incremento en el COE debido a la captura (%)	20–55	33

Costo de red de captura de CO₂ (USD/tCO₂)

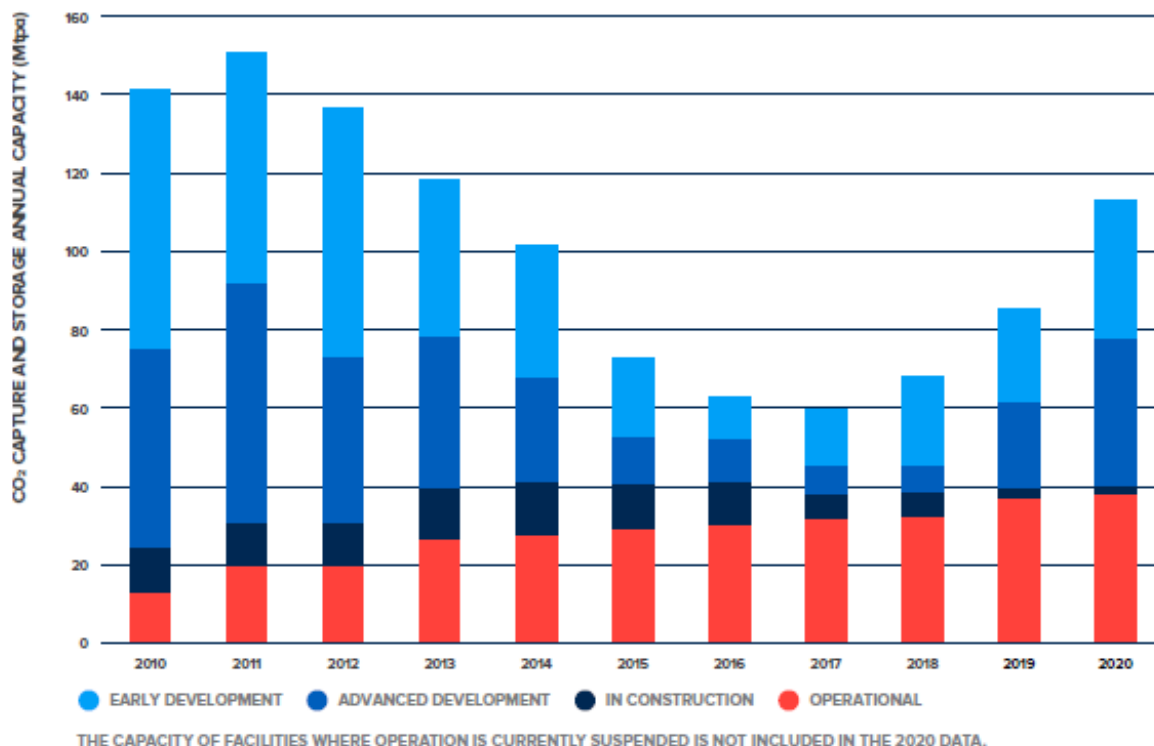
13–37

23

Nota: Tomado de (Rubin et al., 2007).

Figura 3

Capacidad de captura de CO₂ de proyectos de captura y almacenamiento de carbono.



Nota: Extraído de (Brad Page, 2020)

La principal dificultad radica en la poca flexibilidad para procesar gases a determinadas condiciones, además de los altos costos de construcción y operación (Koukouzas, Nikolaos, Aparte & Marjeta, 2020), sin embargo, la constante investigación como se observa la Figura 3 ha generado un crecimiento paulatino de la capacidad de captura y almacenamiento de CO₂ con el transcurrir de los años (Brad Page, 2020).

Actualmente existen alrededor de 16 compañías que ejecutan proyectos de captura de carbón entre ellas están Shell, CO₂ capsol, Honeywell entre otras empresas(Mirza, Nouman Kearns, 2022).

2.MARCO TEORICO

2.1 Factores que afectan el proceso gasificación

2.1.1 Tipos de gasificadores

Existen varios tipos de gasificadores, los cuales se pueden agrupar en tres clases los de lecho fijo, lecho fluidizado y una tercera clase de lechos forzados (Shan et al., n.d.). En las Tablas 3 y 4 se observa las ventajas y desventajas de cada tipo de gasificador.

Tabla 3.

Tipos de gasificadores: gasificadores de lecho fijo (Shan et al., n.d.)

	Gasificador de corriente ascendente	Gasificador de corriente descendente	Gasificador de flujo cruzado
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Simple y de bajo costo del proceso • Apropriado para materias primas con alto contenido de humedad y alto contenido inorgánico • Tecnología madura 	<ul style="list-style-type: none"> • No requiere limpieza el alquitrán es consumido en el proceso alrededor del 99,9% • Los minerales permanecen en el material carbonizable junto con las cenizas, lo cual reduce la necesidad de un ciclón • Tecnología madura, de bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de operar • Limpieza simple del gas de síntesis (ciclón y filtro)
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Contenido de alquitrán alrededor del 10 al 20% en peso • Requiere rigurosos procesos de limpieza 	<ul style="list-style-type: none"> • La alimentación debe ser secado a valores < 20% • Alta temperatura de salida del gas de síntesis • Carbón sin reaccionar alrededor del 4% al 7% 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto contenido de alquitrán • Baja eficiencia energética

Tabla 4.

Tipos de gasificadores: gasificadores de lecho fluidizado (Shan et al., n.d.)

	Gasificador de lecho circulante	Gasificador de lecho burbujeante
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Uniformidad en el gas de síntesis y buen rendimiento • Distribución uniforme de la temperatura • Acepta amplio rango de combustibles • Alto nivel de transferencia entre el inerte, el combustible y el gas • Alta conversión y bajo contenido de alquitrán 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta conversión y bajo contenido de alquitrán • Alta transferencia de calor debido a la capacidad calorífica del material del lecho • Apropiado para reacciones rápidas
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Necesario realizar bypass del gas debido al gran tamaño de burbuja 	<ul style="list-style-type: none"> • Gradientes de temperatura aparecen en la dirección del flujo del sólido • El tamaño del combustible determina la velocidad mínima de fluidización • La transferencia de calor es menos eficiente que la del lecho circulante

En base a la información anterior, el uso de gasificadores de lecho fluidizado se considera más eficiente cuando se procesan residuos biológicos, la razón principal se debe a que se evita la formación de alquitrán, el cual puede causar problemas relacionados al transporte de fluidos, la alta transferencia de masa y energía mitiga su formación. Otra

ventaja es su gran flexibilidad, lo cual se constituye en una característica importante al momento de trabajar con residuos con baja trazabilidad como lo es la biomasa residual.

2.1.3 Temperatura

El efecto de la temperatura sobre el proceso de gasificación se refleja en el estudio realizado por Corella para la gasificación de carbón se afirma que el aumento de la temperatura disminuye el contenido de alquitrán y favorece la velocidad de reacción (Corella et al., 2006).

En el estudio realizado por Zubek evaluaron el efecto de la temperatura variándola de forma discreta para valores (800 °C, 900 °C, 950 °C y 1000 °C) y la adición de diferentes concentraciones de catalizador con respecto al carbón (1,3 o 5 %w), el proceso consistió en la gasificación del carbón a presión constante de 1 MPa usando vapor de agua como agente gasificante, los resultados mostraron que la presencia del catalizador inhibe el efecto de la temperatura en el rango de (950°C- 1000°C), además se observó que en esos rangos de temperatura es más eficiente el proceso no catalítico (Zubek & Czernski, 2018).

2.1.4 Alquitrán (Tar)

Uno de los problemas recurrentes al gasificar material carbonoso es la formación de alquitrán el cual es una compleja mezcla de hidrocarburos condensables, que suelen ser difíciles de eliminar del gas de síntesis, además de provocar bloqueos en los sistemas de salida del gasificador.

Devi, realizó un resumen de los métodos para tratar con el problema de los alquitranes, en su estudio encontró que se dividen en dos grandes grupos, los métodos primarios consisten en llevar a cabo modificaciones al interior del gasificador con el objetivo de disminuir la

formación de alquitrán y los métodos secundarios donde se realiza operaciones de limpieza por lo general se suele usar gas caliente, a pesar de él buen desempeño de los métodos secundarios, los métodos primarios son de mayor interés debido a que evitan la formación del alquitrán, los métodos usados son los siguientes:

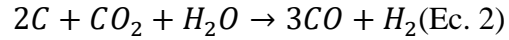
- Seleccionar apropiadas condiciones de operación
- Usar aditivos o catalizadores
- Modificaciones en el gasificador

Entre los catalizadores usados tenemos la dolomita, olivino, material carbonisable y Níquel (Devi et al., 2003)

Islam recopila los resultados obtenidos al usar dolomita como método de mitigación del alquitrán, en los resultados de la investigación se comparó la dolomita con olivino, oxido de magnesio (MgO) (Islam, 2020a)

2.1.5 Material carbonisable (Char)

El material carbonisable conocido en inglés como Char es el producto de la descomposición térmica del material carbonoso, el cual contine trazas de hidrocarburos, oxígeno e hidrógeno (Basu, 2018b), la presencia del material carbonisable indica el comienzo de una segunda gasificación según lo descrito por Dupont existen dos mecanismo de transformación, el primero consiste en una pirolisis con una duración menor a 1 segundo para partículas de tamaño $100\text{ }\mu\text{m}$ y el segundo mecanismo consiste en una gasificación más allá de 1 minuto (Dupont, Boissonnet, Seiler, Gauthier, & Schweich, 2007). Las características del material carbonisable es fundamental en la generación de gas de síntesis, ya que se lleva a cabo la siguiente reacción (ver ecuación 2):



La reactividad del material carbonizable depende en gran medida de la materia prima original, en general un carbón de bajo rango (estructura amorfa en los poros, mayor cantidad de heteroátomos dentro de la estructura orgánica, porcentaje de carbono < 80%) tienen un material carbonizable menos reactivo en comparación con uno carbón de alto rango (Ozer et al., 2017).

En el caso de biomasa, Romero analizó el material carbonizable producto de una gasificación con vapor de agua de tres tipos de biomasa: cascara de coco, gradúa de bambú y cascara de palma, los resultados mostraron que hay una relación entre la composición de la materia prima con el material carbonizable resultante (María et al., 2021). Chu examina el material carbonizable producto de la gasificación con vapor de agua de residuos aceitosos procedentes de la industria petroquímica, los resultados mostraron la presencia de elementos metálicos como Arsénico (*As*), Cromo (*Cr*), Cobre (*Cu*), Níquel (*Ni*), Plomo (*Pb*) y Zinc (*Zn*), en cantidades significativamente superior a lo encontrado en otros tipos de material carbonizable (Chu et al., 2021).

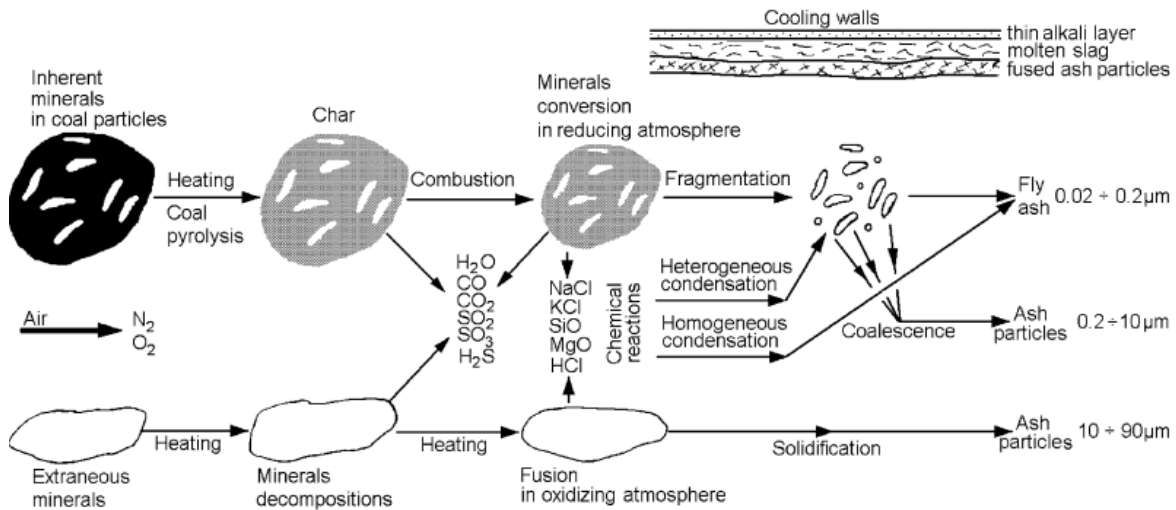
2.1.6 Ceniza y escoria (Ash and slag)

La formación de ceniza y escoria se produce en materiales carbonosos con alto contenido de minerales. La ceniza se define como el remanente del material carbonizable cuando han sido extraído todos los componentes volátiles. En el caso particular del carbón, Liu y colaboradores, argumenta que condiciones de alta temperatura la ceniza alcanza puntos de fusión dando lugar a la formación de escoria, lo cual afecta la estabilidad del gasificador ya que impide la distribución uniforme de calor en el reactor lo cual suele ocurrir en

gasificadores de lecho fluidizado por tal motivo se suele trabajar a temperatura de 950 °C, con el fin de evitar la formación de escoria la cual tiene un punto de fusión por encima de los 1300 °C, además la formación de escoria produce atascamiento en el sistema de gasificación (S. Liu et al., 2017), Tomeczek realizo una investigacion sobre la cinetica de descomposion en el material carbonoso a traves de analisis termogravimetricos, en la Figura 4 se observa el proceso de descomposición del material carbonoso hasta llegar a ser ceniza (Tomeczek & Palugniok, 2002).

Figura 4

Ilustración de la descomposición del carbón a ceniza



Nota: Tomado de (Tomeczek & Palugniok, 2002)

2.1.7 Agente gasificante

La selección del agente gasificante afecta la composición del gas de síntesis resultante y su potencial como combustible, esto se evidencia en el estudio realizado por Gu y colaboradores en el que evaluaron la gasificación de biomasa usando distintos agentes gasificantes como aire, aire enriquecido con oxígeno y oxígeno puro, a través del software de simulación Aspen Plus, la simulación fue desarrollada usando el modelo de Gibbs para

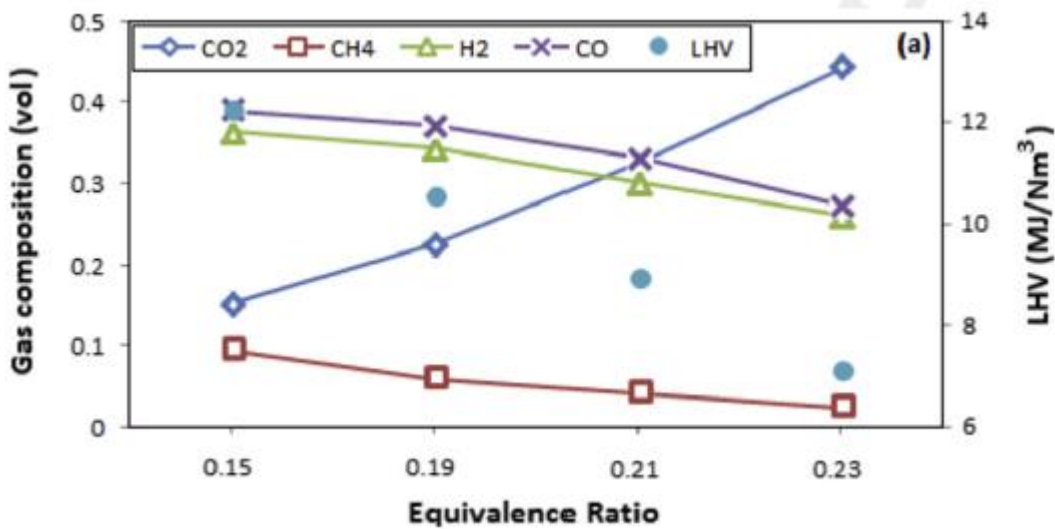
representar la transición entre reactivos y productos, en el estudio se tomó como variable el radio equivalente conocido por sus siglas en inglés como *ER* (ver ecuación 3), los resultados mostraron que al usar oxígeno puro con una relación *ER* de del 0.15, a una temperatura de 900 °C se obtiene un gas de síntesis con un poder calorífico inferior (*LHV*) aproximadamente de $12 \frac{MJ}{Nm^3}$.

$$ER = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{agente\ gasificante}}{\dot{m}_{materia\ prima}}\right)_{Real}}{\left(\frac{\dot{m}_{agente\ gasificante}}{\dot{m}_{materia\ prima}}\right)_{Est}} \quad (Ec.3)$$

Al aumentar el *ER* se observó una disminución en la composición del gas de salida y del *LHV* con excepción del *CO*₂ el cual aumento con la relación, ver Figura 5 (Gu et al., 2018)

Figura 5

Características del productor usando oxígeno como agente gasificante



Nota: Tomado de (Gu et al., 2018)

En el estudio realizado por Islam se evaluó el efecto del CO_2 , vapor de agua, H_2O_2 y aire en la gasificación de biomasa por medio de una simulación del software Aspen plus usando ecuaciones cinéticas, en los resultados obtenidos se observa que el vapor de agua es el agente gasificante ideal si se desea producir hidrogeno, ya que se obtiene un mayor rendimiento de hidrogeno en comparación con otros agentes gasificantes, en el caso de usar CO_2 como agente gasificante se genera un aumento en la cantidad de CH_4 favoreciendo el incremento en el LVH , en el caso de usar oxígeno incrementa el porcentaje de CO_2 en el gas de síntesis, por último se tiene el aire como agente gasificante el cual aumenta la producción de gas de síntesis, sin embargo, disminuye el LVH como consecuencia del N_2 presente en el aire. En la Tabla 5 se observan los resultados (Islam, 2020b).

Tabla 5

Comparación de distintos agentes gasificantes

Componente/parámetro	Grado de efectividad	Efecto de la relación (MER)
% Hidrogeno (H_2)	Vapor>> H_2O_2 >Oxigeno>Aire> CO_2	Incrementa
% Monóxido de carbono (CO)	CO_2 >Oxigeno> H_2O_2 >Vapor>Aire	Decrece
% Metano (CH_4)	CO_2 >Vapor> H_2O_2 >Oxigeno>Aire	Decrece
%Dióxido de carbono (CO_2)	Oxigeno> H_2O_2 >Vapor >aire> CO_2	Incrementa
LVH (MJ/Nm^3)	CO_2 >Vapor> H_2O_2 >Oxigeno>Aire	Decrece
H_2/CO relación molar	Vapor> H_2O_2 >Aire>Oxigeno> CO_2	Incrementa
Hidrogeno rendimiento (g/kg biomasa)	Vapor> H_2O_2 >Aire>Oxigeno> CO_2	Incrementa
CO rendimiento (g/kg biomasa)	CO_2 >Aire>Oxigeno> H_2O_2 >Vapor	Decrece a excepción de CO_2
Velocidad de producción de gas (Nm^3/hr)	Aire>Vapor> H_2O_2 > CO_2 >Oxigeno	Incrementa

Nota: Tomado de (Islam, 2020b)

2.1.8 Catalizadores

El uso de catalizadores en la gasificación está asociado a la disminución de la temperatura de operación en los gasificadores, la cual ronda 1000 °C a valores cercanos a los 650 °C , además de evitar la formación de alquitrán durante el proceso.

Arnold realiza un resumen sobre la implementación de catalizadores como potasio, sodio, calcio, magnesio y metales pesados en procesos de gasificación. En el caso del potasio (*K*) su actividad catalítica radica en reducir la energía de activación, por lo tanto, se aumenta la velocidad del proceso de gasificación. Dentro de los catalizadores a base de *K* se encuentran los siguientes compuestos: K_2CO_3 , KOH , KCl , KNO_3 y K_2SO_4 , siendo los más activos el K_2CO_3 y KOH , una de las ventajas que presenta el potasio consiste en la baja cantidad de catalizador necesaria para obtener efectos favorables, en el caso de materiales leñoso la cantidad necesaria corresponde a 0,4 % w/w, para el carbón 0,85% w/w, para carbón lignítico entre él 3 – 3,5 % w/w y por encima del 5% w/w para carbón bituminoso, se debe tener en cuenta que concentraciones por encima del 10% w/w reduce la velocidad de reacción para todo tipo de material carbonoso.

En el caso de usar compuestos basados en el sodio (*Na*) su actividad catalítica se centra a aumentar la velocidad de producción de H_2 , además de promover el craqueo del alquitrán y evitar la formación de escoria, la forma más eficaz de añadir el catalizador consiste en agregar $NaCl$ en disolución acuosa, el rango de concentración donde es más efectivo oscila entre el 10 – 15%w/w para la cascarilla de trigo y aguas residuales. Zubek evaluó diferentes catalizadores calcio, potasio y cationes de sodio en el estudio concluye que la adición de cationes de sodio promueve la formación de hidrogeno frente a otros

componentes como el monóxido de carbono, para una concentración óptima de 3 %w/w (Zubek & Czerski, 2018).

Para el calcio (*Ca*), a pesar de tener una actividad catalítica significativamente inferior a la del *Na* y el *K* es de gran interés a su capacidad de disminuir la concentración de CO_2 , ya que se añade como *CaO* el cual adsorbe el CO_2 formando $CaCO_3$, de esta forma se incrementa el poder calorífico del gas, además de contribuir a la producción de H_2 y disminuir la formación de *HCN*.

En el caso de metales pesados tenemos al *Ni*, el cual tiene menor efectividad que los materiales previamente nombrados, sin embargo, existe una mayor disponibilidad por lo que se considera atractivo a nivel técnico -económico, se observa un incremento en la producción de H_2 y CH_4 (Hill, 2019).

2.1.9 Humedad en la alimentación

Uno de los factores más importantes cuando se desea usar un residuo para la gasificación, es el contenido de humedad, el problema radica en la disminución de la eficiencia térmica al ingresar al gasificador (Speight, 2020) por tal motivo es necesario llevar a cabo procesos de secado, este problema suele ser habitual en los residuos de biomasa, por tal motivo gran parte de los gasificadores comerciales toleran porcentajes de humedad alrededor del 15 a 25 %w (Basu, 2018a).

2.2 Tecnologías de captura de carbono (Pre-combustión)

2.2.1 Sistemas de absorción

Este método de captura lleva más de 50 años en la industria, y se distinguen dos tipos de absorción la física y la química, en la absorción química el método de captura se basa en la reacción exotérmica de solvente con el CO_2 u otras impurezas como el H_2S , posterior a la absorción se regenera el solvente elevando la temperatura en una torre de regeneración, la principal ventaja consiste en que requiere una baja presión parcial del CO_2 para poder ser llevada a cabo, se suelen usar aminas o soluciones de carbonato (S. Rackley, 2010).

En la Tabla 6 se resumen los procesos comúnmente usados en la absorción química

Tabla 6

Descripción de procesos usados en la absorción química.

Proceso	Descripción	Aplicación y condiciones de operación
Kerr-McGee/ABB Lummus Crest Technology process	Solvente <i>MEA</i> concentración (15% – 20%) capacidad 400 T por día de CO_2	-Tolerancia de más 100 ppm de SO_2 -Alto flujo de solvente por lo tanto requiere gran suministro de energía para la regeneración -Poca tolerancia al oxígeno, genera degradación del solvente
Fluor Daniel Econamine FG SM process	<i>MEA</i> acuosa inhibida, concentración (30% en peso) capacidad 320 T- por día de CO_2	-Mejor tolerancia a la presencia de oxígeno, menor degradación -Poca tolerancia al $SO_2 < 10$ ppm -Alto consumo de solvente (1.5 – 2) kg por t – CO_2
Kansai/Mitsubishi KEPCO/MHI process	Aminas estéricamente impedidas (<i>KS1</i> , <i>KS2</i> , <i>KS3</i>). 200 T – CO_2 por día	-Poco requerimiento de calor para la regeneración del solvente

- Bajo grado de regeneración y perdida de solvente
- Poca tolerancia al SO_2 <10 ppm.
- Altos costos de solvente en comparación con MEA

Nota: Tomado de (S. Rackley, 2010)

En el caso de la absorción física el proceso se da por la solubilidad entre el solvente y el CO_2 por tal motivo la presión parcial de CO_2 y la temperatura del gas son factores relevantes en el proceso, la principal ventaja frente a la adsorción química son los bajos requerimientos energéticos para el proceso de separación del solvente y el CO_2 ver Tabla 7 (S. Rackley, 2010).

Tabla 7

Descripción de procesos usados en la absorción física.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Fluor process (propylene carbonate)	<ul style="list-style-type: none"> -Tecnología de más de 50 años de uso comercial Alta selectividad de CO_2 con respecto al metano -Solvente no corrosivo -Menores pérdidas de hidrocarburos y menor grado de compresión en comparación con el proceso de Selexol 	<ul style="list-style-type: none"> -El gas a procesar debe ser deshidratado debido a la solubilidad del agua -Altos costos de refrigeración -Baja tolerancia a H_2S -La regeneración puede ser impedida si el agua y el CO_2 reaccionan a $90^\circ C$
Rectisol process(Refrigerado metanol)	<ul style="list-style-type: none"> -Alta selectividad de para H_2S y el CO_2 -Capaz de remover gran cantidad de contaminantes -Bajos costos de solvente -Probado para procesos de gasificación 	<ul style="list-style-type: none"> -Altos costos de refrigeración

Selexol process (dimethyl ethers of polyethylene glycol [DMEPG])	-Mas de 30 años de aplicación comercial -Solvente no sujeto a la degradación	-Requiere alta presión parcial de CO_2
---	---	--

Nota: Tomado de (S. Rackley, 2010)

2.2.2 Sistemas de adsorción.

Normalmente los sistemas de absorción incurrn en penalizaciones por el gran uso de agua, por tal motivo se han propuesto procesos de adsorción como una forma de eludir la penalización de agua. El proceso consiste en hacer que la mezcla de gases los cuales son denominados como adsorbatos, atraviesen el sólido conocido como adsorbente, dando como resultado generación de dos corrientes, el refinado y el extracto (Bui, Mai Dowell, 2020). La forma en la que interactúan el adsorbato y el adsorbente puede ser física o química.

Los criterios que se tienen en cuenta en el momento de seleccionar un adsorbente son

- Alta selectividad hacia el CO_2
- Bajo calor de adsorción
- Alta capacidad de carga
- Baja histéresis en la curva de adsorción
- Alta pendiente en la curva de la isoterma de adsorción

En función de los criterios previamente mencionados, se han desarrollado distintas clases de adsorbentes ver Tabla 8

Tabla 8:

Adsorbentes para procesos a alta temperatura

Adsorbentes	Características
--------------------	------------------------

Óxidos metálicos	Trabaja a altas temperaturas ($600 - 1000^{\circ}\text{C}$), adsorbente químico, transforma a carbonatos y bicarbonatos, se regenera por calcinación a 900°C
Hidrotalquita	A temperaturas de ($200 - 400$) $^{\circ}\text{C}$ las arcillas aniónicas se convierten en adsorbentes del CO_2 mostrando mayor estabilidad que CaO pero menor capacidad de carga y menor velocidad de reacción
Circonato de litio	Rango de temperatura ($600 - 750$) $^{\circ}\text{C}$, adsorbente químico, la capacidad de carga puede ser mejorada añadiendo K_2CO_3

Nota: Tomado de (S. A. Rackley, 2010).

Otro aspecto importante es la regeneración del adsorbente, es su tolerancia al cambio de temperatura, uno de los adsorbentes que ejemplifica este caso es el CaO como adsorbente, las temperaturas a la cual se llevaba a cabo la adsorción oscilan $600 - 800^{\circ}\text{C}$ y la regeneración se da a temperaturas mayores de 900°C (S. A. Rackley, 2010)

2.2.3 Sistemas de membranas

El uso de sistemas de membranas para la separación de gases ha ganado gran interés debido a la selectividad que ofrece, la función de la membrana consiste en filtrar ciertos componentes de una mezcla (líquida o gaseosa) por medio de mecanismos de difusión o de quimi-sorción, particularmente en el caso de la captura de carbono en la pre-combustión el objetivo suele ser separar el H_2 del CO . Scholes realizó una revisión de la aplicación de la tecnología en sistemas de gasificación de ciclo combinado (*IGCC*), en su estudio nombra las membranas comúnmente usadas cuando se desea alta selectividad al H_2 .

Membranas metálicas: Este tipo de membrana alcanza valores de pureza del 99,9% para el H_2 , normalmente son hechas de Paladio, sin embargo, también se encuentran Cobre,

Hierro, Níquel, Platino o aleaciones de estos y otros metales, los factores que inciden en el proceso son: la temperatura, la porosidad y la permeabilidad, generalmente a temperaturas altas suelen mejorar el proceso de separación

- **Membranas de poros inorgánicos:** Las membranas suelen ser hechas de silica, zeolita, SiO_2 sobre aluminio o circonio, el mecanismo de separación consiste en separar por tamaño molecular por tal motivo la estructura de los poros es de vital importancia para que la separación sea efectiva
- **Membranas poliméricas:** Para este tipo de membranas la separación depende de la difusión del gas sobre la superficie del polímero no-poroso, prosiguiendo por la difusión dentro del polímero, de esta forma la permeabilidad es función de ambos mecanismos difusionales en el caso del H_2 debido a su pequeño tamaño tiene gran difusividad en comparación con otros componentes (Scholes et al., 2010).

2.3 Conclusiones estado del arte y marco teórico.

Como se observa en la revisión del estado del arte y el marco teórico, existe interés por gran parte de las naciones del mundo en desarrollar sistemas sostenibles de generación de energía, por tal motivo se han realizado esfuerzos significativos en determinar los parámetros de operación y sus consecuencias en procesos termoquímicos como la gasificación y procesos de captura de carbono, así como la generación de energía eléctrica a través de la gasificación de ciclo combinado, sin embargo, varios de los procesos y condiciones de operación han sido estudiados de forma aislada y en algunos casos modelados considerando el equilibrio químico, de esta forma no se precisan las dimensiones de los equipos, además de no incluir el pretratamiento de las materias primas, lo cual dificulta el

cálculo de parámetros técnicos y económicos de estos procesos, por tal motivo nuestro objetivo es realizar la evaluación de prefactibilidad técnico-económica y ambiental de la producción de hidrogeno por medio de procesos de captura de carbón, gasificación, incluyendo el pretratamiento de la materia prima y el postratamiento del gas de síntesis considerando expresiones cinéticas para su modelado, en el panorama colombiano. Se espera que este tipo de procesos sean base para el desarrollo de estudios más rigurosos, de tal forma que su aplicación a escala industrial contribuya a solventar problemas medio ambientales.

3. ESTUDIO TÉCNICO

3.1 Materia prima

Con el propósito de determinar cuál de los residuos disponibles en el panorama colombiano debe ser usado para el proceso, se consideran parámetros como: la disponibilidad de la materia prima, el poder calorífico inferior, la existencia de procesos agroindustriales, distancia a zonas industriales como la refinería de Barrancabermeja y características químicas dadas por el análisis próximo y ultimo del residuo.

En base a lo anterior no se consideraron los residuos pertenecientes al sector pecuario, a pesar de la gran disponibilidad presentan un alto contenido de humedad, lo cual origina la necesidad de intensificar procesos de secado para el ingreso al gasificador, según lo estudiado por Inerco los residuos del sector pecuario son aptos para procesos de digestión anaerobia debido a sus características fisicoquímicas (Inerco, 2018). En el caso de los residuos urbanos, si bien cuenta con una infraestructura diseñada para la recolección, existe poca trazabilidad de los desechos, por lo tanto, es necesario diseñar estrategias que incentiven la separación y caracterización fisicoquímica para considerarlos candidatos para la simulación del proceso de producción de hidrogeno azul.

Finalmente, se evaluaron los residuos provenientes del sector agrícola, se consideró los residuos generados en la producción de arroz, café, caña de azúcar, caña de panela y palma de aceite como materia prima, debido a la existencia de procesos agroindustriales según lo presentado por la Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME)(Escalante Hernández & Orduz Prada, 2011), en el caso particular del banano y el plátano debido a su alta humedad y la no existencia de procesos agroindustriales asociados, se descarta su uso como materia prima del proceso, en cuanto a los residuos generados por la producción de maíz, no existen procesos agroindustriales por lo tanto su recolección genera retos logísticos los cuales descartan el residuo como candidato para el proceso.

Los residuos agroindustriales restantes se examinan de acuerdo con las características químicas, en el caso de la caña panelera y la caña de azúcar las diferencias entre las dos radican en el producto que se desea obtener, por lo tanto, se puede considerar que las características fisicoquímicas de la caña de azúcar no difieren de forma significativa con la de la caña panelera.

3.1.1 Disponibilidad de los residuos agrícolas.

En función a la zona industrial y las necesidades energéticas del proceso pretratamiento, gasificación, limpieza y mejora del gas, además del método de captura para la producción de hidrogeno azul, se consideran regiones cercanas a la refinería de Barrancabermeja, en las Tabla 9 se consigna la disponibilidad de residuos de biomasa agrícola en la región andina, los datos fueron extraídos del atlas de biomasa de la UPME (Escalante Hernández & Orduz Prada, 2011).

Tabla 9

Disponibilidad región Andina

Biomasa	Tipo de residuo	Disponibilidad de residuo [T/año]	Porcentaje con respecto al país
Palma de aceite	raquis, cuesco fibra	614.226	24.8
Caña de azúcar	Bagazo	218.658	3.1
Arroz	Cascarilla	233.081	47.4
Café	Cisco	157.635	81.5

En base al porcentaje del residuo con respecto a todo el país, se muestra que residuos como el cisco del café, el cogollo de la caña de panela son representativos en la región andina. Por abundancia en la región los residuos provenientes del raquis de palma presentan mayor disponibilidad con respecto a lo demás residuos.

3.1.2 Caracterización química.

En la Figura 6 se observa el análisis próximo, de los residuos agrícolas preseleccionados como: el cisco del café (Johanna, Waldo, Johanna, & Waldo, 2018), bagazo de caña (Rodríguez, 2009), residuos de palma de aceite (fibra, cuesco y raquis) (Quintero, 2017), la cascarilla de arroz (Valverde G, 2007) y el cogollo de caña (Barrera Cobo, 2012). En el caso particular de los residuos de aceite de palma existe más de un residuo aprovechable, en la Figura 7 se observa el análisis próximo de los residuos de palma.

En la Figura 8 y 9 se muestran el poder calorífico inferior de cada uno de los residuos generados de forma agroindustrial, los datos fueron extraídos del atlas de la UPME (Escalante Hernández & Orduz Prada, 2011).

Figura 6

Análisis próximo de distintos residuos agrícolas.

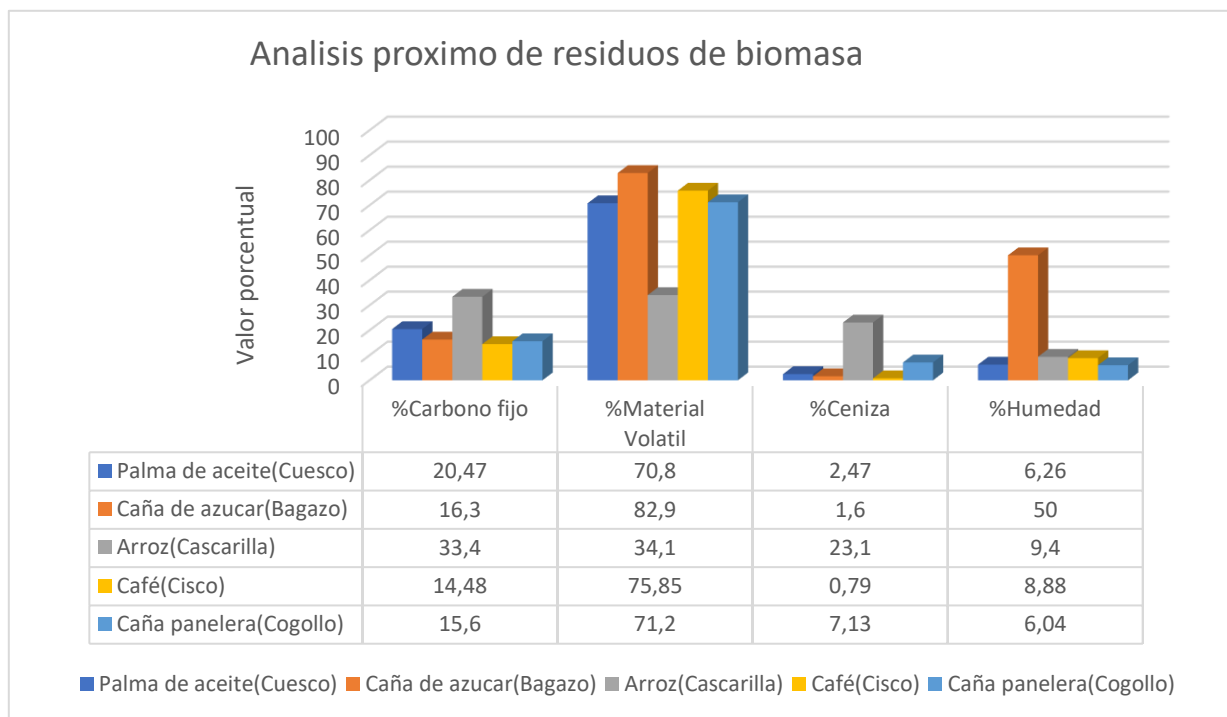


Figura 7

Análisis próximo de distintos residuos de palma aceite.

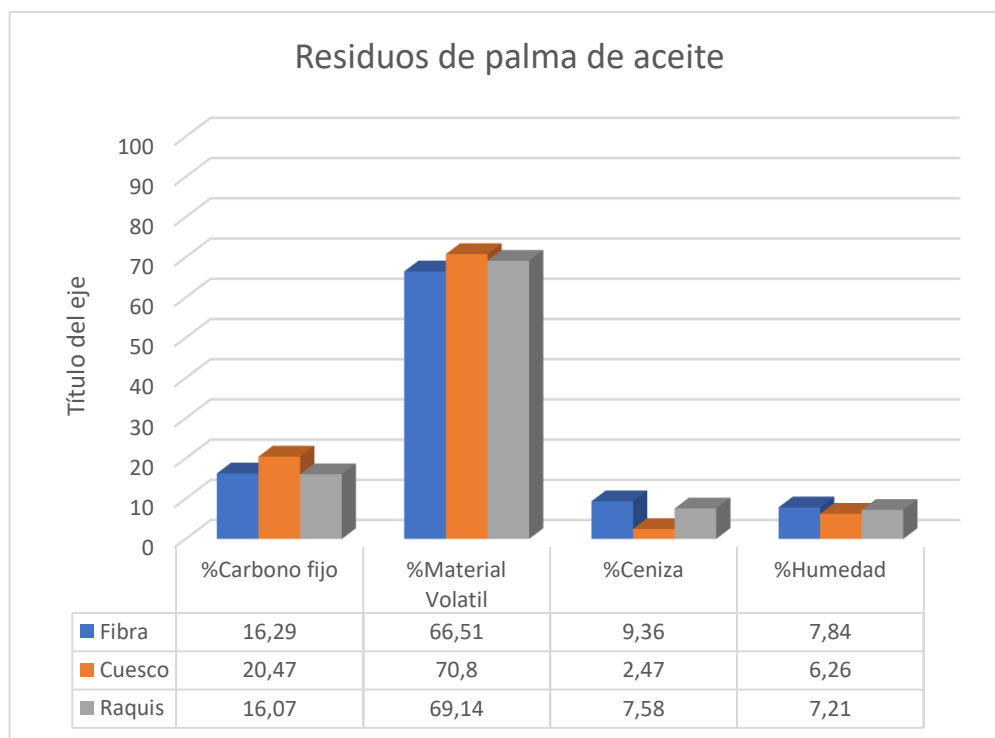


Figura 8

Poder calorífico de distintos residuos de biomasa.

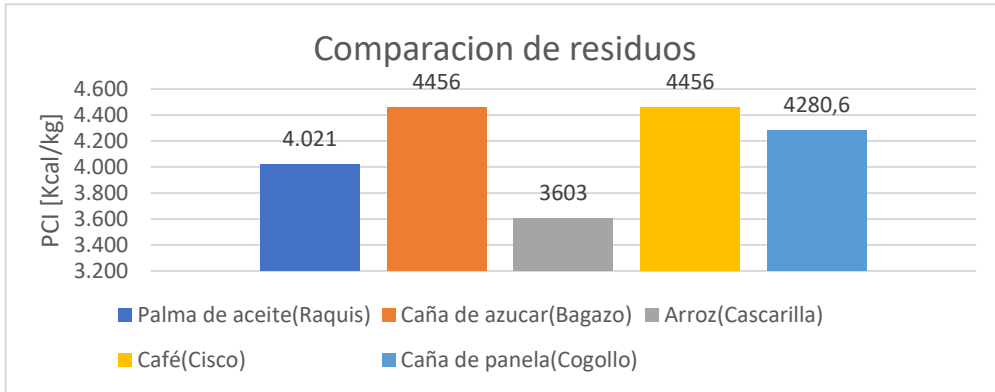
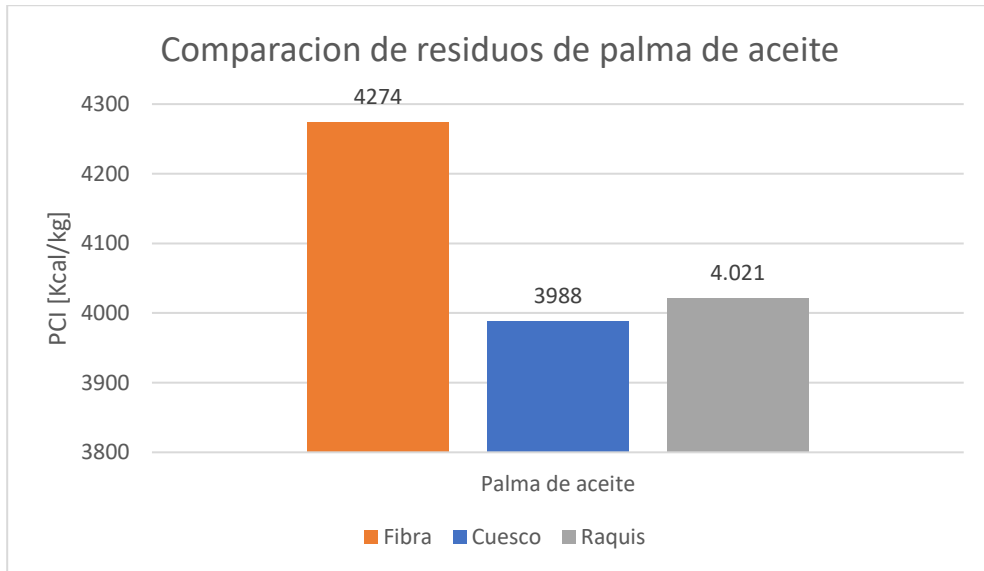


Figura 9:

Poder calorífico de distintos residuos de palma de aceite.



En función de los datos se selecciona el raquis de palma como materia prima para el proceso, debido a las características compatibles para su uso como combustible en el proceso de gasificación, es necesario aclarar que los residuos de caña de azúcar presentan mejores características fisicoquímicas con respecto a los residuos de palma de aceite, sin embargo. los residuos de palma de aceite se encuentran más cercanos y en mayor concentración en

regiones aledañas a la refinería de Barrancabermeja, de acuerdo con la información publicada por Fedepalma en el departamento de Santander, existen 8 plantas de beneficio y un centro de investigación de las cuales 4 plantas de beneficio se encuentran cerca al municipio de Barrancabermeja.

La materia prima es simulada en el software Aspen Plus V12.1 como un sólido no convencional, el cual presenta una distribución de tamaño de partícula de 40 *cm* con una desviación estándar de 8,3 *cm*, en la Figura 11 se observa la distribución de tamaño de partícula, en la Tabla 9 se muestra la caracterización química del raquis de palma a través del análisis último y próximo. Se trabaja con un flujo de 80 $\frac{T}{h}$ de raquis de palma, según los reportado por el atlas de biomasa (Escalante Hernández & Orduz Prada, 2011) para el año 2011, se generaron 924.618 $\frac{T}{año}$ en el país, por lo tanto, usar el flujo estipulado representa un 75,8 % , es importante resaltar el aumento significativo en la producción del aceite de palma en Colombia, según lo reportado por Agronet, ver Figura 10 con una humedad másica del 48 %

Figura 10.

Producción de palma de aceite en el país (Extraído de agronet)

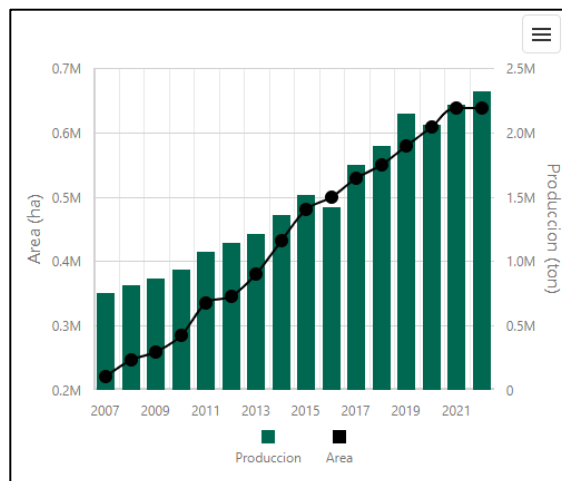


Figura 11.

Distribución de tamaño de partícula raquis de palma

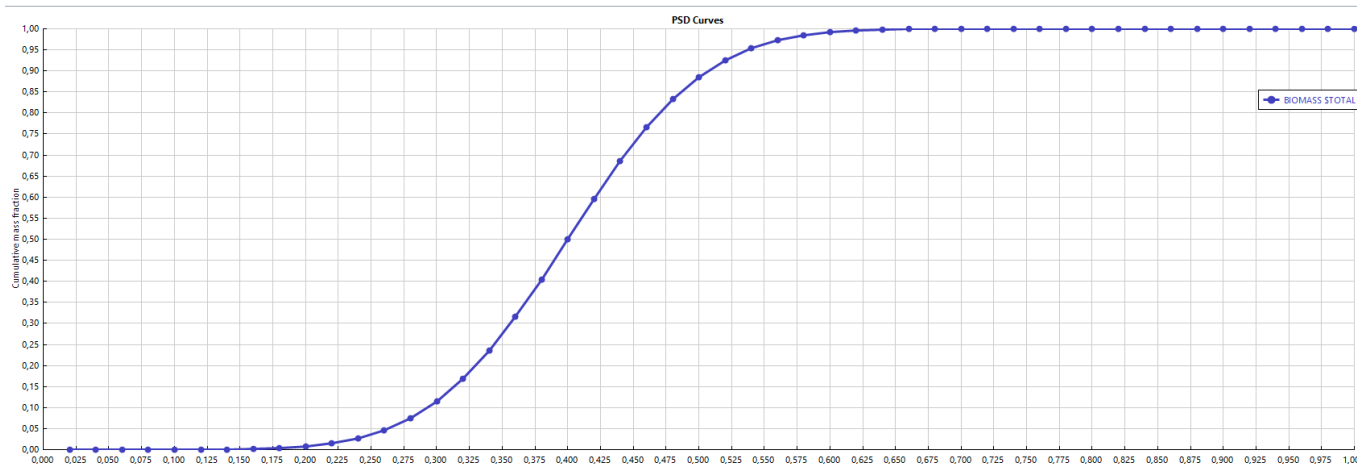


Tabla 9.

Análisis próximo y último del raquis de palma

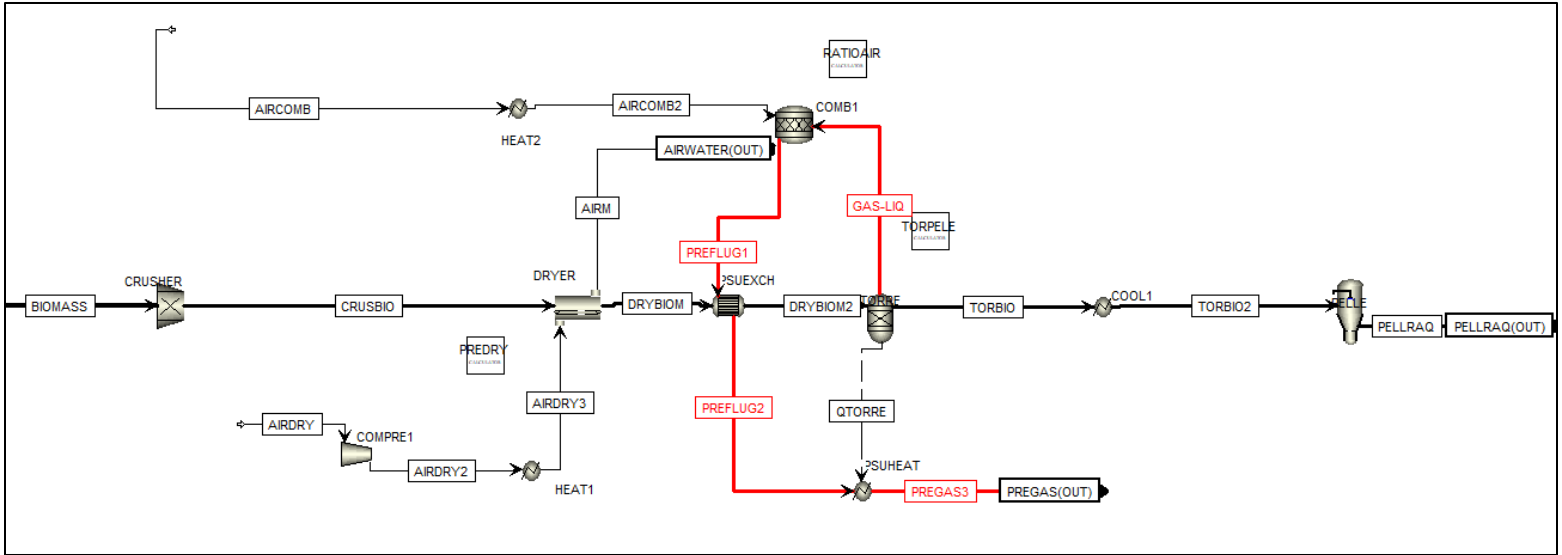
Análisis elemental	%masico	Análisis próximo	%masico
C	46,47	Carbono fijo	16,07
H	6,22	Volátiles	69,14
O	42,25	Humedad	48
S	0,077	Ceniza	3,863
N	1,12		
Ceniza	3,863		

NOTA: Los valores reportados en la tabla 2 difieren ligeramente de los mostrados en el artículo, debido a que se ajustó la cantidad de ceniza en el análisis último y próximo ya que aspen no acepta diferentes valores de ceniza.

3.2 Pretratamiento

En la Figura 12 se observa el esquema del pretratamiento el cual consta de los siguientes procesos: molienda, secado, torrefacción y pelletización. A continuación se procede a detallar las consideraciones necesarias para llevar a cabo cada uno de los procesos.

Figura 12.
Esquema de pretratamiento en el software Aspen Plus V12



3.2.1 Proceso de molienda

El proceso de molienda fue simulado en la unidad llamada CRUSHER usando la correlación de Rosin Rammler Sperling Bennet dada por el software Aspen Plus V.12.1, la correlación requiere la energía específica y el índice de trabajo de Bond o índice el Hardgrove, el cual es un parámetro que depende de la materia prima, para el caso del raquis de palma se utilizó un valor de 12.6 como índice de Hardgrove reportado en el estudio Ruksathamcharoen (Ruksathamcharoen et al., 2018) y un valor de $14 \frac{kW}{T}$ reportado por (Eliana & Yela, n.d.), con el fin de estimar la potencia necesaria para llevar a cabo el proceso de reducción de tamaño a 5 mm. El propósito de esta operación es aumentar el área de transferencia del raquis de palma para el proceso posterior de secado y de esta forma reducir el tiempo y la energía necesaria para lograr valores de humedad menores al 10%.

3.2.2 Proceso de secado

El proceso de secado fue simulado en la unidad DRYLER usando las correlaciones dadas en la investigación presentada por Han (Han et al., 2020), a través del bloque (CALCULATOR) nombrado como PREDRY, en este bloque se calcula las dimensiones y el flujo de aire necesario para llevar a cabo el proceso, en base a el estudio realizado por Han se seleccionó un secador a Co-corriente.

En la Tabla 10 se muestran las características y condiciones de operación de la unidad. Las Ecuaciones 4-7 fueron usadas para el cálculo de las dimensiones del secador. Donde V_S hace referencia al flujo volumétrico de raquis de palma, $\dot{m}_{EFB,48\%}$ al flujo masico de raquis y t hace referencia al tiempo, el parámetro t fue tomado del estudio presentado por Han donde encontraron que el tiempo óptimo para llevar a cabo la operación de secado para el raquis de palma fue de 23 min, además se tomaron parámetros como la temperatura del secado y la relación aire biomasa para el calculo de las dimensiones del secador.

$$V_S = \frac{\dot{m}_{EFB,48\%}}{\rho} \times t \text{ (Ec.4)}$$

$$V_{dryer} = \frac{V_S}{0.2} \text{ (Ec.5)}$$

$$D^3 = \frac{4V_{dryer}}{7\pi} \text{ (Ec.6)}$$

$$A_{dryer} = 7\pi D^2 \text{ (Ec.7)}$$

Tabla 10.

Parámetros y dimensiones del secador.

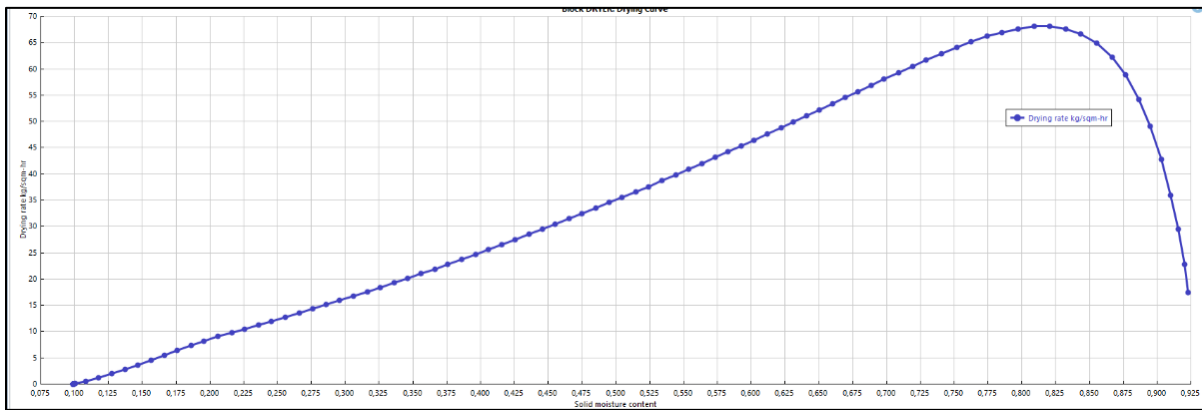
Parámetro	Valor	Unidades
Longitud	20,94	m
Área transversal	7,02	m ²

Tiempo de residencia	23	<i>min</i>
Relación aire biomasa	7,89	$\frac{kg\ aire}{kg\ biomasa\ humeda}$
Temperatura del aire a la entrada	180	$^{\circ}C$

Al final del proceso el contenido masico de humedad de la biomasa cambia del 48% al 9% , resultado que fue comparado con lo presentado por (Han et al., 2020), en la Figura 13 se observa la curva de secado del proceso.

Figura 13.

Curva de secado extraída de Aspen plus V.12.1.



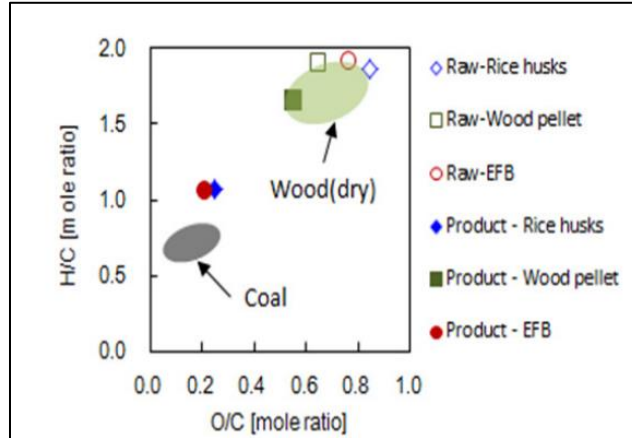
3.2.3 Torrefacción

En el proceso de torrefacción se busca disminuir la relación $\frac{O}{C}$ y $\frac{H}{C}$ de tal forma que mejore la capacidad como combustible de la biomasa residual (ver Figura 14), como se observa en la figura, las variaciones en los parámetros $\frac{O}{C}$ y $\frac{H}{C}$ trae como consecuencia que la composición de la materia prima residual se asemeje a un material carbonoso, además de reducir la degradación de la materia prima y mejorar la densidad energética, lo cual implica

disminución en el costo de transporte en el caso que el pretratamiento de la materia prima se encuentre separador del proceso termoquímico.

Figura 14.

Comparativa de residuos biomasa con carbón, extraído de Nam (Nam et al., 2016).



Para la simulación del torrefactor se empleó el bloque (RYIELD), el cual modela el cambio en la materia prima a través del rendimiento, además se usó el bloque (CALCULATOR) designado con el nombre TORPELE en la simulación, el bloque permite enlazar una hoja de cálculo de Excel con los valores del software y viceversa, de esta forma son calculados los rendimientos de las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas, producto de la torrefacción así como distribución de compuestos químicos en cada fase como función de la temperatura del proceso, lo anterior fue logrado por medio de la regresión de datos experimentales obtenidos en la investigación realizada por Azir (Azri et al., 2021), en la cual se investiga el efecto de la torrefacción sobre el raquis de palma, es necesario destacar que el uso de las ecuaciones solo es válido para el rango de temperaturas entre 225 – 300 °C ya que es el rango donde fueron tomados los valores experimentales. En las Tablas 11-15 se observa las ecuaciones usadas para el modelo.

Tabla 11.

Efecto de la temperatura de torrefacción sobre el rendimiento de las fases: gas, sólido y líquido.

Rendimiento	Ecuación
<i>Ysolid</i>	$0,00000288 * T^3 - 0,002272 * T^2 + 0,5866 * T - 48,87$
<i>Ygas</i>	$-0,0000013867 * T^3 + 0,00108 * T^2 - 0,27413 * T + 22,89$
<i>Yliquid</i>	$-0,0000014933 * T^3 + 0,001192 * T^2 - 0,31247 * T + 26,98$

Tabla 12.

Efecto de la temperatura de torrefacción sobre los parámetros del análisis próximo.

Variación análisis próximo	Ecuación
<i>delFC</i>	$-0,000001493 * T^3 + 0,0012 * T^2 - 0,3163 * T + 27,48$
<i>delASH</i>	$0,000004 * T^2 - 0,00118 * T + 0,0635$
<i>delMOISU</i>	$-0,000012 * T^2 + 0,0064 * T - 0,8865$
<i>delVOLA</i>	$0,00000128 * T^3 - 0,001024 * T^2 + 0,2672 * T - 22,87$

NOTA: Las variables que llevan el prefijo "del" al comienzo hacen referencia al delta en la propiedad

Tabla 13.

Efecto de la temperatura de torrefacción sobre los parámetros del análisis último.

Variación análisis último	Ecuación
<i>delC</i>	$-0,0000009109 * T^3 + 0,000719 * T^2 - 0,1862 * T + 15,9$
<i>delH</i>	$0,00000010987 * T^3 - 0,00008736 * T^2 + 0,022859 * T - 1,9713$
<i>delN</i>	$0,0000016 * T^2 - 0,0007784 * T + 0,09573$
<i>delO</i>	$0,000000848 * T^3 - 0,0006696 * T^2 + 0,1734 * T - 14,81$

NOTA: Las variables que llevan el del al comienzo hacen referencia al delta en la propiedad

Tabla 14.

Efecto de la temperatura de torrefacción sobre la composición másica de la fase gaseosa.

Composición w/w del gas	Ecuación
<i>CO</i>	$0,0011 * T - 0,0906$
<i>CO₂</i>	$-0,0014 * T + 1,1437$
<i>CH₄</i>	$0,0003 * T - 0,053$

Tabla 15.

Efecto de la temperatura de torrefacción sobre la composición másica de la fase líquida.

Composición del líquido	Ecuación
Acid acetic	$0,000720534 * T + 0,0196621$
1,2-Cyclopentanedione	$-0,000037333 * T^2 + 0,020017 * T - 2,6067$
1,2-Benzenediol	$0,000017016 * T^2 - 0,0099044 * T + 1,463$
Phenol	$0,000033433 * T^2 - 0,015682 * T + 1,9214$
Furfural	$-0,000014242 * T^2 + 0,0079882 * T - 1,0991$
Water	$-0,0024 * T + 1,1898$

Para el caso de simulación se trabaja con una temperatura en el torrefactor 250 °C, ya que fueron las condiciones óptimas encontradas por Azir (Azri et al., 2021), teniendo como variable objetivo la capacidad calorífica y el rendimiento energético del proceso de torrefacción. En las Tablas 16 y 17 se observa el cambio en las características químicas del raquis de palma:

Tabla 16.

Resultados de la torrefacción del raquis de palma a 250 °C: Análisis próximo

Parámetro	Raquis de palma	Raquis de palma torrefactado
Humedad	9,00	5,35
Carbono fijo	16,07	23,76
Volátiles	69,14	62,14
Ceniza	7,58	9,43

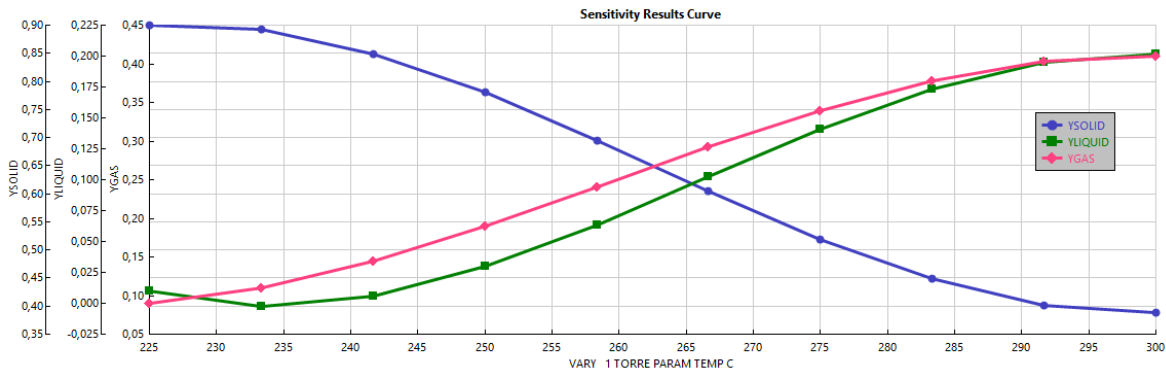
Tabla 17.

Resultados de la torrefacción del raquis de palma a 250 °C: Análisis último

Parámetro	Raquis de palma	Raquis de palma torrefactado
Carbón	49,62	54,10
Hidrogeno	6,18	6,09
Nitrógeno	1,68	1,76
Cloro	0,00	0,00
Azufre	0,12	0,11393
Oxigeno	35,19	28,67

Figura 15.

Análisis de sensibilidad del proceso de torrefacción



Como se observa en la Figura 14 los gases y líquidos generados en el torrefactor son incinerados de la tal forma que la energía producida por la combustión es suministrada al torrefactor de esta forma se cumple con el requerimiento energético. En la Figura 15 se observa el análisis de sensibilidad del rendimiento de cada fase en función de la temperatura, es importante aclarar que el modelo propuesto solo puede ser usado cuando el tiempo de la torrefacción es de 40 minutos.

3.2.4 Peletización

Debido a la ausencia de un equipo que represente la peletización el software Aspen plus, se usó el GRANULADOR como un análogo al proceso de peletización, sin embargo, el cálculo de la energía necesaria para llevar a cabo el proceso fue extraído de Vukmirovic (Vukmirovic & Kokic, n.d.) y fue enlazado en la simulación usando el bloque calculador

TORPELE. Al finalizar el pretratamiento se obtiene $35.65 \frac{T}{h}$ con un tamaño de partícula de 10 mm

3.3 Modelado del gasificador dual

Siguiendo la metodología propuesta por Puig (Puig-gamero et al., 2021) donde se realizó la simulación de un gasificador de lecho burbujeante (ver Figura 16) y la propuesta

de Bach (Bach et al., 2019) ,en el cual se acopla un reactor de combustión de esta forma se simula un gasificador dual, además de la generación de impurezas como NH_3 y H_2S (ver Figura 17).

A partir de los modelos previos, se combinan los dos esquemas de proceso con el fin de lograr una descripción más rigurosa del funcionamiento del gasificador (ver Figura 18), la corriente roja representa el intercambio de calor entre los gases, cenizas y material carbonizado generados en la zona de combustión del gasificador dual, los intercambios se realizan al ingreso de la materia prima y en la entrada del agente gasificante, además la energía necesaria para llevar a cabo los procesos descomposición, oxidación y reducción son transferidos por los gases de combustión de esta forma se obtienen una temperatura de $800\text{ }^{\circ}C$ en la salida del gas de síntesis y $847^{\circ}C$ a la salida de los gases de combustión, esta condición en estado estacionario concuerda con los datos experimentales mostrados por Schmid (Schmid et al., 2012).

Figura 16.

Esquema de gasificación de Puig (Puig-gamero et al., 2021)

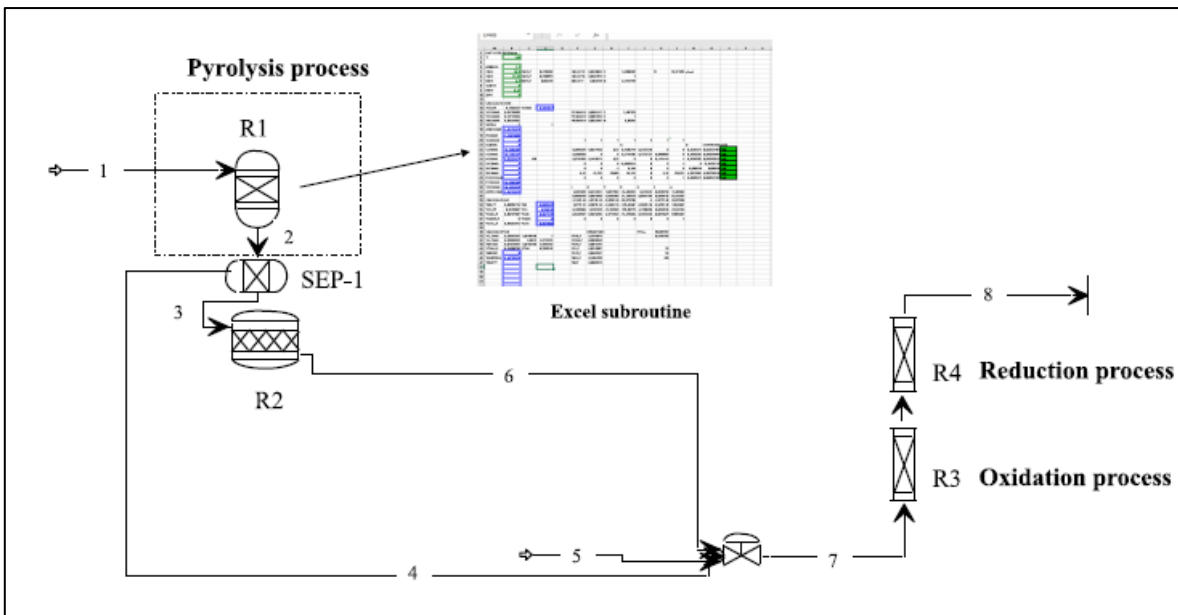


Figura 17.

Esquema de gasificación de Bach (Bach et al., 2019)

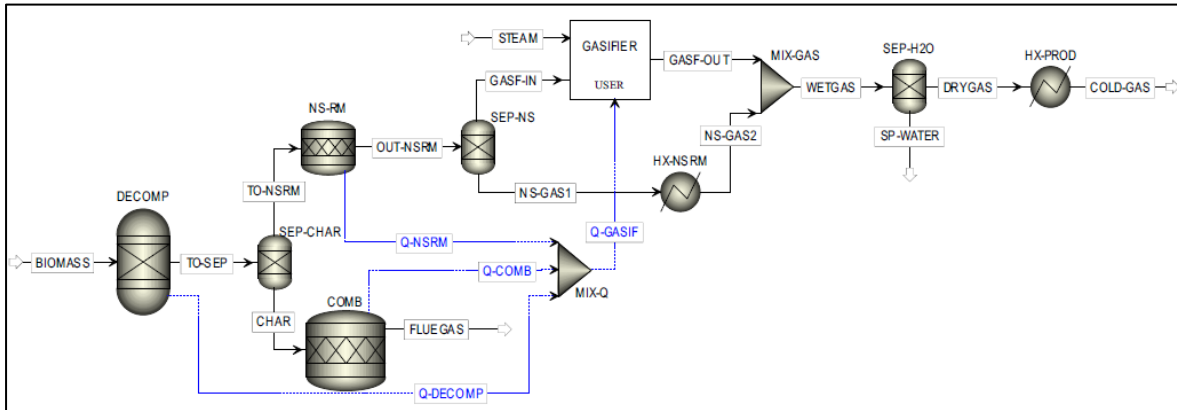
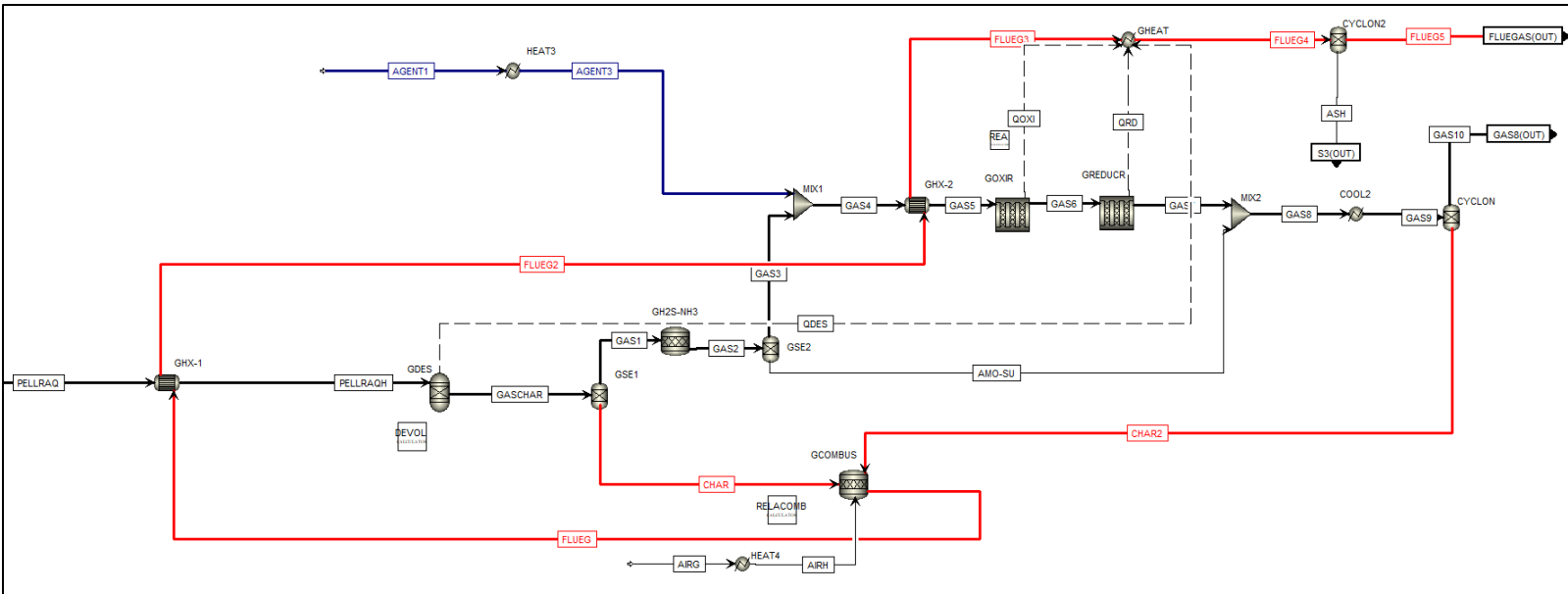


Figura 18.

Esquema de gasificador dual realizado en Aspen plus V12.1.



En base a la metodología Puig (Puig-gamero et al., 2021) se inicia la simulación de cada una de las etapas pirolisis, oxidación y reducción, añadiendo la simulación de impureza

y la combustión de residuos de la gasificación en el lecho fluidizado del modelo de Bach (Bach et al., 2019). Se procede a explicar las etapas más relevantes en el proceso.

3.3.1 Descomposición.

Para la zona de descomposición de los pellets torrefacto de raquis de palma se usó un reactor de rendimiento RYIELD, en el cual los rendimientos de cada compuestos fueron añadidos por medio de un bloque CALCULATOR, los rendimientos fueron hallados por medio de la resolución de las ecuaciones empíricas desarrolladas por Neves (Neves et al., 2011), donde se predicen los resultados para componentes como: $H_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4, C_2H_4$ y el alquitrán, así como la formación de cenizas en función del análisis ultimo del material torrefactado y la temperatura del proceso, se asume que el alquitrán están constituido principalmente por benceno, según las investigación realizada por Lee en la cual se evaluó el alquitrán generado en 7 muestras de raquis de palma se observa una concentración volumétrica promedio del 88,18 (Lee et al., 2023), el CHAR se asume como carbón solido en la simulación, además existe un componente inerte el cual es denotado como ASH hace referencia a las cenizas, modelado como sólido no convencional, para la simulación se trabajó con una temperatura de 800 °C la cual corresponde a la temperatura del fondo del reactor, en base a lo presentado a los datos experimentales. Las siguientes ecuaciones corresponde a modelos semi-empíricos usados para estimar el rendimiento de cada componente ver Ec.5-18. Ver nomenclatura al inicio del documento.

Relaciones empíricas

$$Y_{ch,F} = 0,106 + 2,43 * e^{(-0,66*10^{-2}*T)} \text{ (Ec.8)}$$

$$Y_{C,ch} = 0,93 + 0,92 * e^{(-0,42*10^{-2}*T)} \text{ (Ec.9)}$$

$$Y_{O,ch} = 0,07 + 0,85 * e^{(-0,48*10^{-2}*T)} \text{ (Ec.10)}$$

$$Y_{H,ch} = -0,41 * 10^{-2} + 0,10 * e^{(-0,24*10^{-2}*T)} \text{ (Ec.11)}$$

$$Y_{H_2,F} = 1,145 * (1 - e^{(-0,11*10^{-2}*T)})^{9,384} \text{ (Ec.12)}$$

$$Y_{CH_4,F} = -2,18 * 10^{-4} + 0,146 * Y_{CO,F} \text{ (Ec.13)}$$

$$Y_{CO,F} = \left((3 * 10^{-4} + \frac{0,0429}{1 + (\frac{T}{632})^{-7,23}}) \right)^{-1} * Y_{H_2,F} \text{ (Ec.14)}$$

$$Y_{C,tar} = 1,14 * Y_{C,bio} \text{ (Ec.15)}$$

$$Y_{O,tar} = 0,8 * Y_{O,bio} \text{ (Ec.16)}$$

$$Y_{H,tar} = 1,13 * Y_{H,bio} \text{ (Ec.17)}$$

Balances de masa

$$Y_{C,bio} - Y_{C,ch} * Y_{ch,F} = Y_{C,tar} * Y_{tar,F} + Y_{C,CH_4} * Y_{CH_4,F} + Y_{C,CO} * Y_{CO,F} + Y_{C,CO_2} * Y_{CO_2,F} + Y_{C,C_2H_4} * Y_{C_2H_4,F} \text{ (Ec.18)}$$

$$Y_{O,bio} - Y_{C,ch} * Y_{ch,F} = Y_{O,tar} * Y_{tar,F} + Y_{O,CO} * Y_{CO,F} + Y_{O,CO_2} * Y_{CO_2,F} + Y_{O,H_2O} * Y_{H_2O,F} \text{ (Ec.19)}$$

$$Y_{H,bio} - Y_{H,ch} * Y_{ch,F} = Y_{H,tar} * Y_{tar,F} + Y_{H,H_2} * Y_{H_2,F} + Y_{H,CH_4} * Y_{CH_4,F} + Y_{H,H_2O} * Y_{H_2O,F} + Y_{H,C_2H_4} * Y_{C_2H_4,F} \text{ (Ec.20)}$$

Balance de energía

$$(\sum_j Y_{j,F} - Y_{ch,F} \sum_j Y_{j,ch}) * LHV_G = (Y_{tar,F} * Y_{H_2O,F}) * LHV_G + Y_{C_2H_4,F} * LHV_{C_2H_4} + Y_{CH_4,F} * LHV_{CH_4} + Y_{CO,F} * LHV_{CO} + Y_{H_2,F} * LHV_{H_2} \text{ (Ec.21)}$$

Por medio de las ecuaciones de 8-21 se resuelve el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{bmatrix} Y_{C,tar} & Y_{C,C_2H_4} & Y_{C,CH_4} & Y_{C,CO} & Y_{C,CO_2} & 0 & 0 \\ Y_{O,tar} & 0 & 0 & Y_{O,CO} & Y_{O,CO_2} & Y_{O,H_2O} & 0 \\ Y_{H,tar} & Y_{H,C_xH_y} & Y_{H,CH_4} & 0 & 0 & Y_{H,H_2O} & Y_{H,H_2} \\ 0 & 0 & 0 & -\Omega_1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0,146 & 0 & 0 & 0 \\ LHV_G & LHV_{C_xH_y} & LHV_{CH_4} & LHV_{CO} & 0 & LHV_G & LHV_{H_2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{tar,F} \\ Y_{C_2H_4,F} \\ Y_{CH_4,F} \\ Y_{CO,F} \\ Y_{CO_2,F} \\ Y_{H_2O,F} \\ Y_{H_2,F} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_{C,bio} - Y_{C,ch} * Y_{ch,F} \\ Y_{O,bio} - Y_{C,ch} * Y_{ch,F} \\ Y_{H,bio} - Y_{H,ch} * Y_{ch,F} \\ 0 \\ 2,18 * 10^{-4} \\ (\sum_j Y_{j,F} - Y_{ch,F} * \sum_j Y_{j,ch}) * LHV_G \\ \Omega_2 \end{bmatrix} \quad j = C, H, O$$

A partir de la resolución del modelo propuesto se obtuvieron los siguientes resultados del raquis de palma torrefactado, en la Tabla 18 se observan los rendimientos de la descomposición.

Tabla 18.

Resultados del modelo de descomposición.

Compuesto	Rendimiento
C_6H_6	0,024
C_2H_4	0,065
CH_4	0,043
CO	0,296
CO_2	0,291
H_2	0,011
C	0,171

Los compuestos como el N_2 , S y las cenizas componen el 9% de rendimiento restante, además se observaron cambios en el calor de combustión del raquis de palma, pasado de 18.51 a 20.81 $\frac{MJ}{Kg}$ resultado extraído de la simulación, es necesario aclarar que el modelo presentado ejemplifica los rendimientos de la pirolisis por lo tanto el alquitrán generado en el modelo incluye una fase líquida, con el fin de modelar la descomposición, considerando que en el proceso de gasificación solo se producen los gases y residuos sólidos, se modificaron los resultados obtenidos disminuyendo el rendimiento del alquitrán (C_6H_6) del 80%, el 20% se redistribuye el restante en los otros componentes de la fase gaseosa, esta

reducción corresponde a lo presentado en el estudio realizado por Murakami (Murakami, Yasuda, & Norisada, 2018).

3.3.2 Etapa de oxidación

El propósito de esta etapa es modelar las reacciones que tienen lugar al ingresar aire u oxígeno como agentes gasificantes, en la Tabla 19 aparecen las expresiones estequiométricas de las reacciones de oxidación, el término α es función de temperatura del proceso y viene dado por las ecuaciones 22-23, las ecuaciones mostradas fueron extraídas del artículo de Puig (Puig-gamero et al., 2021) en la Tabla 20 se muestra las expresiones cinéticas.

Tabla 19.

Ecuaciones estequiométricas de las reacciones de oxidación.

Reacción	Estequiometría de la reacción
R1	$\alpha C(s) + O_2 \rightarrow 2(\alpha - 1)CO + (2 - \alpha)CO_2$
R2	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$
R3	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$
R4	$C_6H_6 + 4.5O_2 \rightarrow 3H_2O + 6CO$
R5	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$

$$\alpha = \frac{1+2f}{1+f} \text{ (Ec.22)}$$

$$f = 4.72 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{37787}{RT}\right) \text{ (Ec.23)}$$

Tabla 20.

Expresiones cinéticas reacciones de oxidación.

Reacción	Estequiometría de la reacción
R1	$k = 3,7 \times 10^{10} \times \frac{6}{d_p} \times \exp\left(\frac{-150000}{RT}\right) \times [O_2]$
R2	$k = 1,78 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-180000}{RT}\right) \times [O_2]^{0.25} \times [H_2] \times [H_2O]^{0.5}$
R3	$k = 1 \times 10^7 \exp\left(\frac{-125000}{RT}\right) \times [O_2] \times [H_2]$
R4	$k = 2.4 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-126000}{RT}\right) \times [C_6H_6]^{-0.1} \times [O_2]^{1.85}$
R5	$k = 1.58 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-202000}{RT}\right) \times [O]^{0.7} \times [CH_4]^{0.8}$

Para este caso particular en el que se trabaja solo vapor de agua como agente gasificante, por lo tanto, no se presentan reacciones en esta etapa de oxidación.

3.3.3 Etapa de reducción

Las ecuaciones cinéticas para la reducción del gas resultante fueron extraídas de los estudios realizados por Xie y Bach (Xie et al., 2013)(Bach et al., 2019) en la Tabla 21 y 22 se observan las expresiones estequiométricas y cinéticas respectivamente. Los resultados de la gasificación se observan en la Tabla 24.

Tabla 21

Ecuaciones estequiométricas de las reacciones de reducción.

Reacción	Estequiometría de la reacción
R1	$C(s) + H_2O \rightarrow CO + H_2$

R2	$CO + H_2 \rightarrow C(s) + H_2O$
R3	$C(s) + CO_2 \rightarrow 2CO$
R4	$2CO \rightarrow C(s) + CO_2$
R5	$0,5C(s) + H_2 \rightarrow 0,5CH_4$
R6	$0,5CH_4 \rightarrow 0,5C(s) + H_2$
R7	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
R8	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$
R9	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
R10	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
R11	$C_6H_6 + 5H_2O \rightarrow CH_4 + 6H_2 + 5CO$
R12	$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$

Tabla 22.

Expresiones cinéticas reacciones de reducción.

Reacción	Estequiometría de la reacción
R1	$k = 1.272 \times m_s \times T \times \exp\left(\frac{-22645}{T}\right) \times [H_2O]$
R2	$k = 1.044 \times 10^{-4} \times m_s \times T^2 \times \exp\left(\frac{-6319}{T} - 17.29\right) \times [H_2] \times [CO]$
R3	$1.272 \times m_s \times T \times \exp\left(\frac{-22645}{T}\right) \times [CO_2]$
R4	$k = 1.044 \times 10^{-4} \times m_s \times T^2 \times \exp\left(\frac{-2363}{T} - 20.92\right) [CO_2]^2$
R5	$k = 1.368 \times 10^{-3} \times m_s \times T \times \exp\left(\frac{-8078}{T} - 7.087\right) \times [H_2]$
R6	$k = 0.151 \times m_s \times T^{0.5} \times \exp\left(\frac{-13578}{T} - 0.372\right) \times [CH_4]^{0.5}$

R7	$k = 7.68 \times 10^{10} \times T \times \exp\left(\frac{-36640}{T}\right) \times [CO]^{0.5} \times [H_2O]$
R8	$k = 6.4 \times 10^9 \times T \times \exp\left(\frac{-39260}{T}\right) \times [H_2]^{0.5} \times [CO_2]$
R9	$k = 3.1005 \times \exp\left(\frac{-15000}{T}\right) \times [H_2O] \times [CH_4]$
R10	$k = 3.556 \times 10^{-3} \times T \times \exp\left(\frac{-15000}{T}\right) \times [H_2]^2 \times [CO]$
R11	$k = 4.4 \times 10^8 \times \exp\left(\frac{-220000}{RT}\right) \times [C_6H_6]$
R12	$k = 4 \times 10^4 \times \exp\left(\frac{-76600}{RT}\right) \times [C_2H_4]$

Los valores mostrados de las expresiones cinéticas tanto del reactor de oxidación GOXI y de reducción GREDUR fueron modificadas de tal forma que se pudiese trabajar en Aspen plus, en este documento la velocidad de reaccion tiene unidades de $\frac{mol}{m^3s}$ y la energia de activacion unidades de $\frac{J}{mol}$.

En la Tabla 23 se observan las condiciones de operación junto con las dimensiones de gasificador. Las dimensiones necesarias para el proceso de gasificacion fueron halladas realizando un analisis de sencibilidad sobre el gasificador. En la Tabla 24 se observan los resultados del proceso de gasificacion, además de los compuestos nombrados existen trazas de NH_3 y H_2S

Tabla 23.

Expresiones cinéticas reacciones de reducción.

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura gasificador	800	Centígrado
Temperatura gas de combustión	847	Centígrado
Diámetro	2.5	meter

Longitud	15	meter
Relación biomasa vapor	0.9	Kg vapor /Kg EFB

Tabla 24.

Composición volumétrica del gas de síntesis seco.

Compuesto	Gas de síntesis
CO	20.0
CO₂	28.2
H₂	44.2
N₂	0.3
CH₄	5.9
C₂H₄	0
C₆H₆	0,0002
NH₃	0,0521
H₂S	0,0025

Al final del proceso de gasificación se obtiene $34,12 \frac{T}{h}$ de gas seco, a continuación, se procede a aumentar la relación $\frac{H_2}{CO}$ y disminuir las cantidades de alquitrán (C_6H_6). Los resultados obtenidos en la etapa de gasificación fueron comparados con los obtenidos por Schmid (Schmid, Wolfesberger, Koppatz, Pfeifer, & Hofbauer, 2012), la revisión bibliográfica obtenida por Castro (Castro, 2022) y los rangos mostrados por Puig (Puig-arnavat, Bruno, & Coronas, 2010). En el caso específico de los datos experimentales generados en el estudio de Schmid, los errores al comparar la composición volumétrica obtenida en la simulación fueron menores al 15%, exceptuando la composición del alquitrán donde el error corresponde al 20%, las causales de estos errores pueden ser atribuidas a la

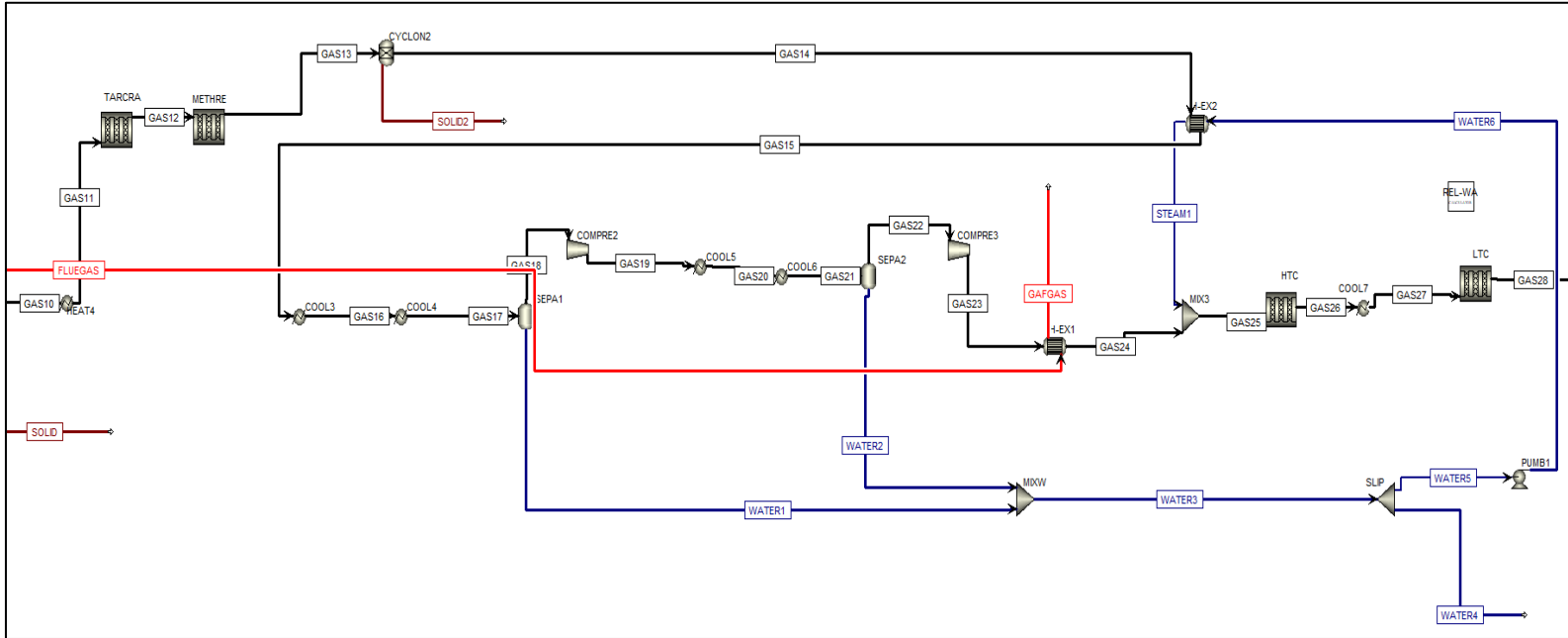
poca trazabilidad del material biológico, la ausencia del efecto de la torrefacción en los resultados experimentales de Schimid y que el modelo computacional propuesto asume uniformidad en la distribución de masa y energía en el gasificador.

3.4 Proceso de limpieza y mejora del gas

Con el objetivo de incrementar la composición de hidrogeno y eliminar impurezas como lo son el C_6H_6 , CH_4 , CO de la corriente de gas de síntesis (GAS10) se usan reactores catalíticos RPLUG llamados (TARCRA, METHRE) con el propósito de disminuir la concentración del alquitranes y metano respectivamente (ver Figura 19), posteriormente se retira el hollín (C) generado en las reacciones catalíticas y se integra la corriente de gas a dos etapas de compresión, con el fin alcanzar las condiciones de presión y temperatura necesarias para llevar las reacciones de reformado con vapor de agua, representadas en los reactores catalíticos RPLUG llamados (HTC) y (LTC). El agua proveniente de la etapa de compresión (corriente azul) es recirculada para ser usada en los reactores de reformado catalítico (HTC) y (LTC). La corriente roja representa el gas de combustión proveniente del reactor dual de gasificación, el gas se integra energéticamente en el proceso para generar vapor de agua.

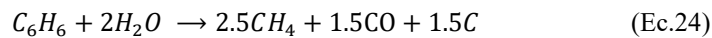
Figura 19.

Esquema del proceso de limpieza y mejoramiento del gas de síntesis.



3.4.1 Craqueo catalítico del alquitrán y metano

Para llevar a cabo el proceso de craqueo católico es necesario elevar la temperatura, sin el uso del catalizador la temperatura aproximada ronda entre los 1000 y 1200 °C , sin embargo, el proceso se llevó a cabo de forma catalítica por lo tanto la temperatura necesaria es de 900 °C, en función a la investigación realizada por Seethamraju (Srinivas et al., 2013) se usaron las ecuaciones estequiométricas ver Ecuaciones (24-25) con sus respectivos modelos cinéticos (ver Ecuaciones 23-24):



$$k = 5 \times 10^7 \exp\left(\frac{-58000}{RT}\right) \times [C_6H_6] \quad (\text{Ec.26})$$

$$k = 3,7575 \times 10^7 \exp\left(\frac{-62000}{RT}\right) \times [CH_4] \quad (\text{Ec.27})$$

Las Ecuaciones 24 y 26 fueron usadas en el reactor TARCRA teniendo en cuenta el valor aparente en presencia del catalizador dolomita de la constante de Arrhenius y las Ecuaciones 25 y 27 fueron implementadas en el reactor METHRE, en ambos casos la constante de Arrhenius incluye el efecto de catalizador en este caso fue implementado un catalizador a base de Níquel.

En la Tabla 25 se observa el cambio en la composición volumétrica desde el gas de síntesis proveniente de la gasificación hasta la salida del proceso de craqueo del gas metano.

Tabla 25.

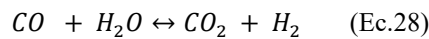
Composición volumétrica de gas de síntesis en diferentes procesos de craqueo catalítico.

Compuesto	Gas de síntesis	Craqueo del alquitrán	Craqueo del metano
CO	20.0	20.7	23.0
CO ₂	28.2	27.4	22.4
H ₂	44.2	42,9	53.2
N ₂	0.3	0.3	0.2
CH ₄	5.9	7,4	0
C ₂ H ₄	0	0	0
C ₆ H ₆	0,0002	0	0

3.4.2 Reformado catalítico usando vapor de agua

Para el reformado se aprovechó el agua generada en la etapa de compresión la cual se proviene del proceso de compresión del gas de síntesis húmedo, al final del proceso el gas alcanza una presión de 28 bar, en la Figura 19 se observa la integración del agua y la integración energética de la corriente de gas de combustion (Ver corriente roja) FLUEGAS.

Considerando el modelo presentado por Reza (Reza & Taheri, 2023) (ver Ecuación 25-28) se usan dos reactores catalíticos para el proceso, el primer reactor designado como HTC trabaja a una temperatura 316 °C y usa un catalizador a base de hierro ($Fe_2O_2 - Cr_2O_3 - CuO$) con una densidad de $7633.65 \frac{Kg}{m^3}$ (Eddi & Chibane, 2021) este valor fue ingresado al reactor junto con fracción de vacío de 0.3. Para el segundo reactor LTC la temperatura fue de 189 °C y se uso un catalizador a base de cobre ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) con una densidad de $1100 \frac{Kg}{m^3}$ y una fracción de vacío en el reactor de 0.3. La expresión cinética (Ecuación 29) fue usada para el primer reactor y para el segundo fue usada la expresión (Ecuación 30). La razón de realizar este proceso en dos reactores diferentes variando condiciones de temperatura, presión y tipo de catalizador se debe a que la reacción es cinéticamente favorable a altas temperaturas al tiempo que exhibe un comportamiento termodinámico favorable a temperaturas bajas. En la Tabla 26 se observa el incremento de la composición volumétrica de hidrogeno y la disminución del monóxido de carbono lo cual es acorde a la Ecuación 28.



$$R_{HTSC} = A_C \times 10^{2.845} \exp\left(\frac{-111}{RT}\right) P_{CO} P_{CO_2}^{-0.36} P_{H_2}^{-0.09} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_e P_{CO} P_{H_2O}}\right) \quad (Ec.29)$$

$$R_{LTSC} = A_C \times 2.96 \times 10^5 \exp\left(\frac{-47400}{RT}\right) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_e}\right) \quad (Ec.30)$$

$$K_e = \exp\left(\frac{-4577.8}{T} - 4.33\right) \quad (Ec.31)$$

Tabla 26

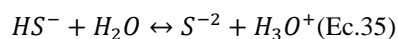
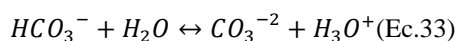
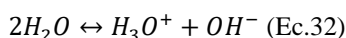
Composición volumétrica del gas en el reformado con vapor.

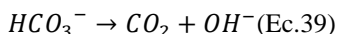
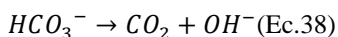
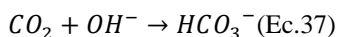
Compuesto	Craqueo del metano	HTC	LTC
CO	23.0	6.9	1.0
CO₂	22.4	32.8	36.5
H₂	53.2	59.9	62.1
N₂	0.2	0.2	0.2

3.5 Métodos de captura de CO₂

Para esta etapa del proceso se evaluaron dos métodos de captura de CO₂, el primero consiste en usar *DEPG* (Dimethyl Ether of Polyethylene Glycol) un solvente físico el cual interactúa con las impurezas del gas a procesar a través de mecanismos de fisi-sorción en la Figura 20 se muestra el esquema de proceso simulado. El segundo método consiste en capturar el CO₂ usando *MEA* (MonoEthanolAmine), el cual se caracteriza por su gran afinidad a impurezas como el CO₂ y H₂S; debido al mecanismo de quimi-sorción en las Ecuaciones 32-41 se describe las reacciones involucradas en la operación de captura.

Ambos modelos de simulación fueron extraídos de los ejemplos de procesos del software Aspen Plus V.12.1 y adaptados al tratamiento de gas de síntesis (Aspen Plus, 2021) (Aspen Plus b, 2021).





En la Figura 21 se observa la simulación del sistema de adsorción usando la *MEA* como solvente con el propósito de comparar ambos métodos de captura fueron modelos con eficiencias del 95 % en masa de CO_2 . En la Tabla 27 se observa la comparación entre las composiciones de salida de la corriente de gas.

Con respecto a las condiciones de operación se observan condiciones más severas para el sistema físico que químico ver Tabla 26.

Tabla 27.

Dimensiones y condiciones de operación de los procesos de captura.

Parámetro	Absorción física (DEPG)	Absorción química (MEA)
Temperatura operación (°C)	20	24
Presión de operación (bar)	69	17
Diámetro	1.8	1.9
Longitud	12	3.2
Hidrogeno producido (T/h)	2.66	2.45
Paquete de fluidos	<i>PC – SAFT</i>	<i>ENRTL – RK</i>

Tabla 28.

Composición volumétrica de salida del gas de síntesis en el proceso de captura.

Compuesto	Absorción física (DEPG)	Absorción química (MEA)
CO	1.1	1.4
CO ₂	2.9	5.2
H ₂	95.6	93.1
N ₂	0.3	0.3

Figura 20.

Sistema de absorción física (DEPG)

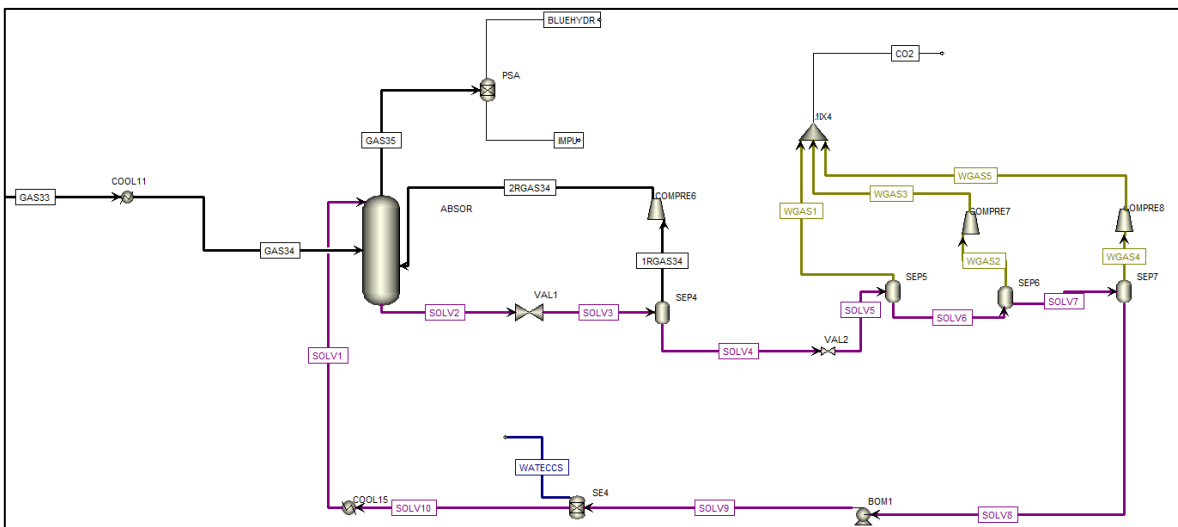
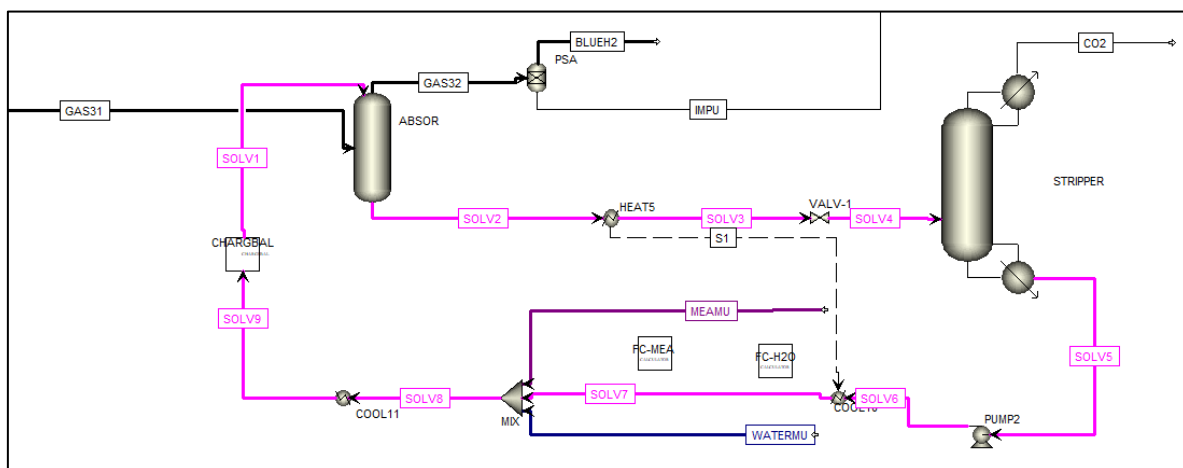


Figura 21.

Sistema de absorción química (MEA)



A nivel industrial el gas obtenido en cualquiera de los procesos de captura no cumple con los estándares de pureza exigidos en la industria, por lo tanto para ambos casos es necesario realizar un proceso de adsorción conocido como *PSA* (Pressure swing adsorption) ver Figura 20 y 21, al final del proceso se pierde alrededor del 15% en masa de hidrogeno producido a su vez se obtiene una pureza del 99,9% (Hoffman, 2005).

Al final para el proceso de captura con *DEPG* y *PSA* se producen $58,75 \frac{Tn}{dia}$ de hidrogeno y para el proceso con *MEA* acoplado con *PSA* se producen $63,72 \frac{Tn}{dia}$, se procede a realizar la evaluación económica y ambiental la cual permite establecer cuál de los métodos de captura propuesto es el más adecuado bajo las condiciones de modelado del gas de síntesis a procesar.

4. Evaluación Económica

En función de los resultados obtenidos en el estudio técnico se realiza el cálculo de los parámetros económicos como *CAPEX* y *OPEX* de cada una de las etapas del proceso de generación de hidrogeno de bajas emisiones, además se estimaron costos nivelados de energía para diferentes etapas del proceso (*LCO pellet*, *LCO H₂*, *LCOC* y *LCOA*).

4.1 CAPEX

Para los cálculos se estimó una tasa de interés del 11 para una duración de 20 años teniendo en cuenta 3 años para la construcción de la planta. Para el cálculo del costo e instalacion del gasificador dual se usaron las correlaciones presentadas por Gunnarsson (Gunnarsson, Tengberg, Thunman, Gustavsson, & Larsson, 2019), en el caso de los separadores bifásicos se siguió la metodología publicada por Turton (Turton, Shaeiwitz, &

Bhattacharyya, 2018), para el reactor de combustión en el pretratamiento y los equipos involucrados (PSA) se siguió la metodología presentada por Hoffman (Hoffman, 2005) y finalmente para los equipos involucrados en otros procesos se usó la metodología propuesta por Guthrie (Warren D. et al., 2016). En el apéndice A se describe la metodología empleada y los costos de cada uno de los equipos involucrados en el proceso.

En la siguiente Tabla 29 se muestran el *CAPEX* de cada una de las etapas del proceso, usando *DEPG*, es necesario aclarar que dentro de la estimación de costos de compresores y reactores se consideró materiales resistentes a la corrosión debido a la presencia de compuestos como el H_2S entre otros.

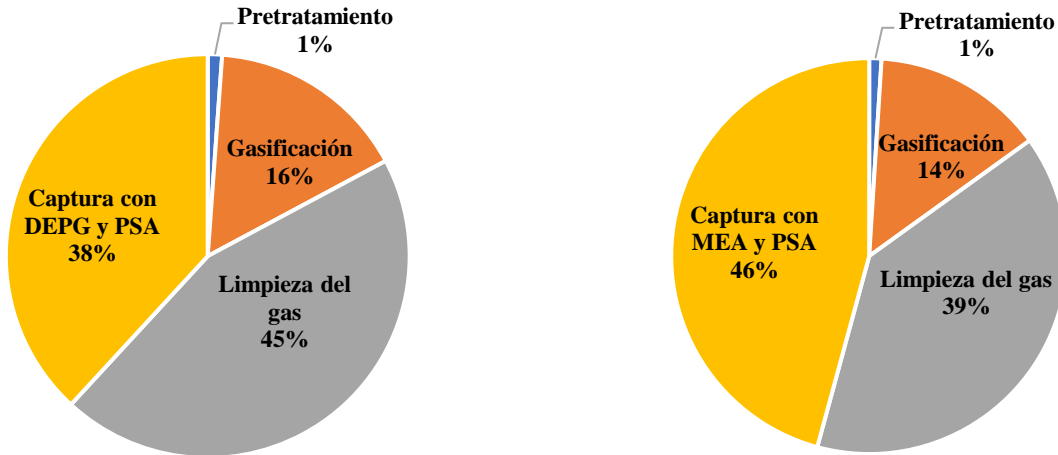
Tabla 29.

CAPEX por cada etapa del proceso, incluyendo la comparación de los dos métodos de captura.

Etapas del proceso	USD
Pretratamiento	\$ 2.490.166
Gasificación	\$ 34.925.863
Limpieza del gas	\$ 97.278.973
Captura con <i>DEPG</i> y <i>PSA</i>	\$ 83.075.549
Captura con <i>MEA</i> y <i>PSA</i>	\$ 113.685.286

Figura 22.

Porcentaje representativo en el costo total de la planta para cada una de las etapas del proceso.



En la Figura 22 se observa que la adecuación y limpieza del gas de síntesis generado en la gasificación tiene un porcentaje de participación considerable en el costo total, la razón se debe a que en esta etapa se incrementó la presión a un gas con gran contenido de humedad por lo tanto fue necesario realizar el acondicionamiento por medio de trenes de compresión acoplados con separadores bifásicos junto con intercambiadores de calor para garantizar temperaturas adecuadas y el gas libre de líquido.

4.2 OPEX

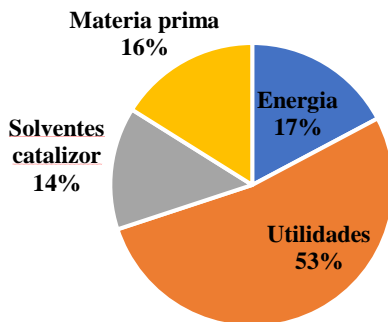
Para el cálculo de los costos operacionales se utilizó la información complementaria documentada por Kargbo (Kargbo, Siew, & Phan, 2022), variables como el costo de energía se determinó en función de la energía liberada por el gas natural $6,17 * 10^{-6} \frac{KW}{h}$, el costo de servicios como el agua de enfriamiento ,vapor de alta, energía eléctrica fue extraído de la base de datos del software Aspen Plus V12. Los costos asociados a empaques en columnas

de adsorción fueron extraídos del (Warren D. et al., 2016) y procesos relacionados con PSA (Hoffman, 2005), el costo de los catalizadores para las reacciones de reformado y el costo de los solventes para procesos de captura de CO_2 fue estimado. En la Tabla 30 se expresan los costos operativos asociados. En las Figura 23 y 24 se observa la distribución de los servicios industriales y la distribución por etapas del proceso. En el Apéndice B se encuentran los consumos energéticos y/o utilidades por cada unidad de proceso

Figura 23.

Distribución de servicios industriales, en función del método de captura

Distribucion de gastos operacionales (MEA)



Distribucion de gastos operacionales (DEPG)

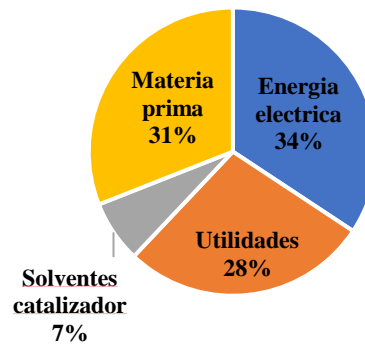
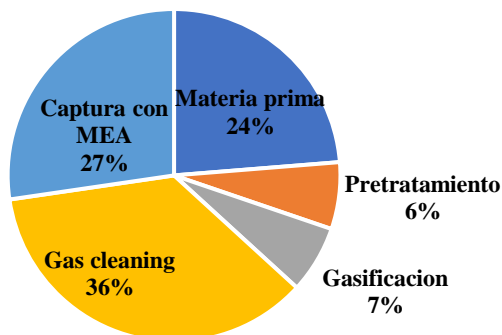


Figura 24.

Distribución de costos operacionales en función de la etapa del proceso para cada método de captura

Planta MEA



Planta DEPG

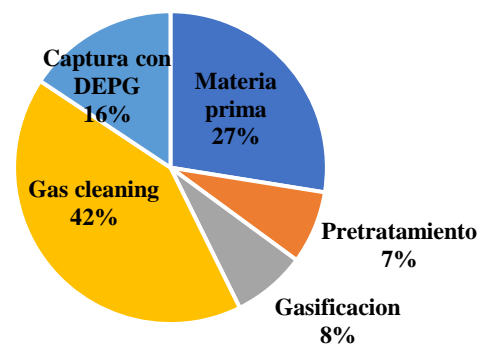


Tabla 30.

OPEX por cada etapa del proceso, incluyendo la comparación de los dos métodos de captura.

Etapa del proceso	USD
Materia prima	\$ 8.409.600
Pretratamiento	\$ 2.304.759
Gasificación	\$ 2.327.240
Limpieza del gas	\$ 12.726.235
Captura con <i>MEA</i> y <i>PSA</i>	\$ 9.682.424
Captura con <i>DEPG</i> y <i>PSA</i>	\$ 4.781.573

4.3 Evaluación de parámetros económicos

4.3.1 Pretratamiento

A partir de los resultados anteriores, se determina el costo nivelado de cada una de las etapas del proceso empezando por el pretratamiento mostrado en la Tabla 31, para determinar el costo por tonelada de pellet se utilizó el valor de costo promedio de raquis de palma suministrado por Reed de 12 *USD/T* (Reeb, Hays, Venditti, Gonzalez, & Kelley, 2014).

Table 31

Evaluación económica del pretratamiento.

Parámetro	valor	Unidades
<i>LCOE pellet</i>	\$ 48.54	<i>USD/T pellet</i>
Consumo energético	0.120	<i>MW/T pellet</i>

4.3.2 Gasificación limpieza y adecuación del gas de síntesis

Para determinar el costo nivelado de energía se utilizó la suma de *CAPEX* de la gasificación y la limpieza del gas de síntesis así como sus *OPEX*, según lo publicado por la compañía GEP el costo oscila entre 2,8 a 3,5 *USD/Kg H₂* (GEP, 2023), (Ver Tabla 32)

Table 32

Evaluación económica del proceso de gasificación.

Parámetro	valor	Unidades
LCOH	3,05	USD/Kg H ₂
Consumo energético	5,6	MW/T pellet

4.3.3 Procesos de captura

Como se observa en las Tablas 33 y 34 el costo asociado con la captura es significativamente más alto al utilizar MEA en comparación con el DEPG como solvente.

Table 33

Evaluación económica de proceso de captura de carbón usando MEA como solvente

Parámetro	Valor	Unidades
CAPEX/CO ₂ T/h	\$ 3.062.331	USD
LCO _C	92	USD/T CO ₂
LCO _A	183	USD/T CO ₂

Table 34

Evaluación económica de proceso de captura de carbón usando DEPG como solvente

Parámetro	Valor	Unidades
CAPEX/CO ₂ T/h	\$ 2.128.205	USD
LCO _C	59	USD/T CO ₂
LCO _A	119	USD/T CO ₂

Los resultados asociados al CAPEX y OPEX muestran costos menores para la captura usando DEPG en comparación con MEA, la razón está asociada a la concentración de CO₂ en la corriente de gas productor, de acuerdo al estudio realizado por Zhang, en el cual se estudia los efectos económicos sobre la implementación de métodos de captura de CO₂, se

determina que para corrientes con concentraciones molares inferiores a 30,4% la adsorción química resulta más eficiente en términos económicos en comparación con la adsorción física, en el caso de tener concentraciones mayores a 59,3 %, la adsorción física se presenta como la opción más adecuada, entre los límites el autor sugiere usar un sistema híbrido, por lo cual se puede concluir que con el aumento de la concentración molar de CO_2 llevar a cabo la adsorción física se presenta como una opción más adecuada. (Zhang, Song, & Zhou, 2020). Para el caso de estudio la concentración molar de CO_2 es del 36,2%, además de existir la presencia de H_2S .

5. Evaluación ambiental

La evaluación económica se llevó a cabo en el software Open LCA usando datos proporcionados por la base de datos de Ecoinvent, se establece el alcance de la evaluación desde la plantación de la palma de aceite hasta la obtención del hidrógeno de bajas emisiones (From cradle to factory gate), exceptuando los impactos relacionados a las emisiones causadas por el transporte de la materia prima, además del impacto de la construcción de la planta, la evaluación de impacto se desarrolló a través de la metodología ReCiPe 2016 v.13, midpoint (H), evaluando específicamente el parámetro Global Warming Potential (GWP), con el propósito de determinar las emisiones de dióxido de carbono equivalentes por unidad de hidrógeno.

Con el objetivo de establecer en cuáles etapas del proceso se produce mayor cantidad de emisiones de CO_2 se subdividió el estudio ambiental en pretratamiento, gasificación, limpieza y mejora del gas y por último método de captura, además se compararon los

resultados obtenidos con el proceso de reformado de gas metano proveniente de fuente fósil el cual es un proceso convencional de obtención de hidrogeno (ver Figura 25).

En la Tabla 35 y 36 se muestran las emisiones de cada una de las etapas por unidad funcional usando diferentes métodos de captura.

Table 35

Impacto ambiental en KCO_{2-Eq} , por etapa de proceso, usando DEPG como solvente

Etapas del proceso	Contribución al impacto	Emisiones en $KgCO_{2-Eq}/Kg$	Unidad funcional
Cultivo de palma de aceite	0	-19.677	Racimo de palma crudo
Extracción de aceite de palma	0.36%	0.789	Raquis de palma (EFB)
Pretratamiento	95.1%	7.987	Pellet torrefactado
Gasificación	2.18%	4.777	Gas de síntesis
Limpieza del gas	1.74%	3.857	Gas mejorado
Captura con DEPG y PSA	0.64%	1.364	H_2

Table 36

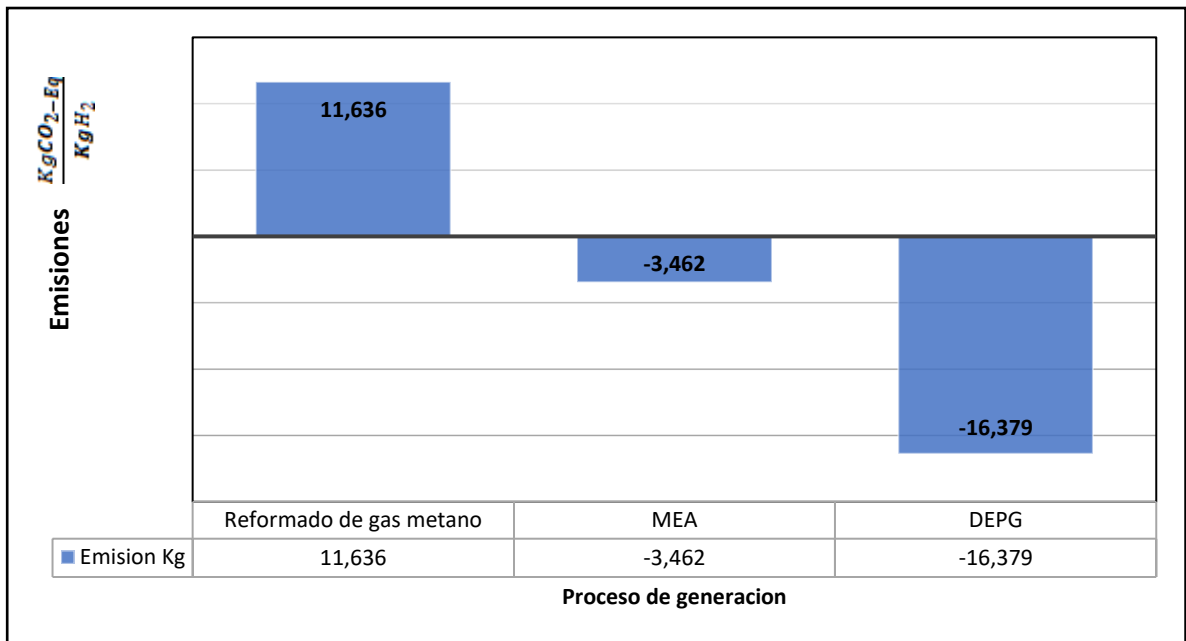
Impacto ambiental en KCO_{2-Eq} , por etapa de proceso usando MEA como solvente.

Etapas del proceso	Contribución al impacto	Emisiones en $KgCO_{2-Eq}/Kg$	Unidad funcional
Cultivo de palma de aceite	0	-18.127	Racimo de palma crudo
Extracción de aceite de palma	0.34%	0.727	Raquis de palma (EFB)
Pretratamiento	89.8%	7.358	Pellet torrefactado
Gasificación	2.05%	4.401	Gas de síntesis
Limpieza del gas	1.63%	3.5	Gas mejorado
Captura con MEA y PSA	6.18%	13.341	H_2

El proceso usando *DEPG* como solvente para la captura $-15,836 \frac{KgCO_2-Eq}{KgH_2}$ y en el caso de la *MEA* se logran capturar $-14,661 \frac{KgCO_2-Eq}{KgH_2}$, al incluir el CO_2 capturado junto con las emisiones parciales generadas en cada etapa del proceso se obtiene las emisiones netas ver Figura 25.

Figura 25.

Comparación de emisiones generadas de CO_2 de proceso convencional de obtención de hidrogeno contra procesos de gasificación con captura de CO_2



El resultado mostrado en la Figura 25 muestra impactos negativos en los procesos propuestos en este articulo, la razón se debe a que el CO_2 capturado corresponde a emisiones no fósiles debido a su procedencia biológica, por lo tanto, los procesos de captura disminuyen la presencia de CO_2 en la atmosfera, en comparación con el método convencional de

producción de hidrógeno por medio de reformado de gas metano de origen fósil en cual las emisiones no son capturadas. Cuando se comparan los dos métodos de captura se observan diferencias significativas en las emisiones, la razón principal se debe al uso de servicios de vapor por parte del proceso de captura con *MEA*, lo que ocasiona emisiones producidas indirectamente al general vapor en la Tabla 36 se observan más emisiones parciales en el proceso en comparación al proceso usando *DEPG* como solvente en la captura.

6. Conclusiones

El modelo presentado puede ser usado para evaluar otras clases de biomasa, es necesario revisar las ecuaciones en la torrefacción y el material alquitranado característico por biomasa procesada. Para los procesos de molienda, secado, torrefacción, paletización las simulaciones fueron realizadas considerando parámetros óptimos en literatura, para el gasificador se realizó un análisis de sensibilidad para determinar el tamaño, en el caso de los reformados de alquitrán, metano y vapor de agua se basaron en rango de operación sin garantizar ser lo óptimos y en el caso de la captura de carbón usando diferentes solvente variando las dimensiones de los equipos y el flujo de solvente, por lo tanto no se garantizar ser óptimos locales, debido a la ausencia de artículos que trabajaran con flujos de esas características. El estudio muestra que es posible modelar todo el sistema de producción de hidrogeno azul a partir de gasificación de raquis de palma en Aspen plus.

En base a los resultados obtenidos en la evaluación económica y ambiental, se considera el método de captura con *DEPG* ideal para el tratamiento de gas de síntesis para el proceso modelado.

Cuando comparamos el *CAPEX* del pretratamiento en comparación al resto de la planta observamos que no representa más del 1% lo cual sugiere que las tecnologías termoquímicas relacionadas al uso de biomasa podrían ser viables ya que no representan una inversión grande en comparación del resto de la planta.

Al compara el proceso convencional de producción de hidrogeno por reformado de gas metano se observa una diferencia significativa en las emisiones, es necesario profundizar el análisis a parámetros de endpoint con el fin de determinar el impacto de todo el proceso incluyendo la construcción de los equipos y la ocupación de los terrenos

En el análisis de las materias primas es necesario realizar un supply chain buscando determinar rutas y combinaciones de materias primas favorables para el proceso.

Referencias bibliográficas

- Antoniou, N., Monlau, F., Sambusiti, C., Ficara, E., Barakat, A., & Zabaniotou, A. (2019). Contribution to Circular Economy options of mixed agricultural wastes management: Coupling anaerobic digestion with gasification for enhanced energy and material recovery. *Journal of Cleaner Production*, 209, 505–514. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.055>
- Aspen Plus. (2021). Aspen Plus example of CO₂ capture from syngas for IGCC using DEPG.
- Aspen Plus b. (2021). Aspen Plus example of CO₂ capture from syngas for IGCC using MEA.
- Azri, M., Mohd, W., Wan, A., Abnisa, F., Bakar, A., Abdul, A., & Kheang, S. (2021). A comprehensive study on torrefaction of empty fruit bunches: Characterization of solid, liquid and gas products. *Energy*, 230, 120877. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120877>
- Bach, Q., Nguyen, D. D., & Lee, C. (2019). Effect of Torrefaction on Steam Gasification of Biomass in Dual Fluidized Bed Reactor — a Process Simulation Study. 1042–1051.
- Barrera Cobo, D. F. (2012). PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE COSECHA DE CAÑA DE AZÚCAR (RAC) COMO ALTERNATIVA DE APROVECHAMIENTO EN PROCESOS DE COGENERACIÓN. Universidad del valle.
- Basu, P. (2018a). 3.6.2.3 Moisture. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction - Practical Design and Theor.*
- Basu, P. (2018b). Char Gasification Reactions. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction - Practical Design and Theory* (3th ed., pp. 215–218).
- Bioenergy, I. E. A. (2020). *Emerging Gasification Technologies for Waste & Biomass*.
- Brad Page, G. T. and A. Z. (2020). *Global status of ccs 2020*.
- Bui, Mai Dowell, N. Mac. (2020). *Carbon Capture and Storage (2020 Edition) - 5.2.1 Applications and Opportunitie*. Royal Society of Chemistry (RSC).
- Castro, J. (2022). *Simulation and Techno-Economic Assessment of Hydrogen Production from Biomass Gasification-Based Processes: A Review*.
- Chu, Z., Gong, Z., Wang, Z., Zhang, H., Liu, L., Wu, J., & Wang, J. (2021). Experimental study on gasification of oil sludge with steam and its char characteristic. *Journal of Hazardous Materials*, 416(March), 125713. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125713>
- Congreso de la república de Colombia. Ley No 2099., (2021).

Corella, J., Toledo, J. M., & Molina, G. (2006). Steam Gasification of Coal at Low - Medium (600 - 800 ° C) Temperature with Simultaneous CO₂ Capture in Fluidized Bed at Atmospheric Pressure: The Effect of Inorganic Species. 1. Literature Review and Comments. 6137–6146.

Delaroziere, F. (1948). Underground gasification and distillation of solid fuels. 81–85.

Devi, L., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2003). A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. 24, 125–140.

Dupont, C., Boissonnet, G., Seiler, J., Gauthier, P., & Schweich, D. (2007). Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. 86, 32–40.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.011>

Eddi, I., & Chibane, L. (2021). Parametric study of high temperature water gas shift reaction for hydrogen production in an adiabatic packed bed membrane reactor. *Revue Roumaine de Chimie*, 65(2), 149–164. <https://doi.org/10.33224/rch/2020.65.2.04>

Eliana, N., & Yela, M. (n.d.). Evaluación tecnoeconómica de la torrefacción de biomasa residual de la agroindustria de la palma de aceite en un horno rotatorio.

Escalante Hernández, H., & Orduz Prada, J. (2011). Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia.

Furimsky, E. (1999). Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century. 54(5), 597–618.

GEP. (2023). OUTLOOK FOR GREEN AND BLUE HYDROGEN MARKET. Retrieved from <https://www.gep.com/blog/strategy/Green-and-blue-hydrogen-current-levelized-cost-of-production-and-outlook#:~:text=The current levelized cost of blue hydrogen production typically lies,USD 6-11 per MMBtu.>

González-Rocha et. (2011). Estudio paramétrico de la gasificación del coque de petróleo mexicano: efecto de la alimentación de coque de petróleo sobre las características energéticas del gas sintético (gassin) Parametric Study of Gasification of the Mexican Petroleum Coke : Effe. XII, 291–300.

Gu, H., Tang, Y., Yao, J., & Chen, F. (2018). Study on biomass gasification under various operating conditions. *Journal of the Energy Institute*, October, 1–8.

<https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.002>

Gunnarsson, I., Tengberg, F., Thunman, H., Gustavsson, C., & Larsson, A. (2019). Economic assessment of advanced biofuel production via gasification using cost data from the GoBiGas plant. (April 2018), 217–229. <https://doi.org/10.1002/ese3.271>

Han, J., Choi, Y., & Kim, J. (2020). Development of the Process Model and Optimal Drying Conditions of Biomass Power Plants. *ACS Omega*, 5(6), 2811–2818.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03557>

Hanchate, N., Ramani, S., Mathpati, C. S., & Dalvi, V. H. (2020). Biomass Gasification using Dual Fluidized Bed Gasification Systems: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 123148. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123148>

Herdem, M. S. (2019). Simulation and Performance Investigation of a Biomass Gasification System for Combined Power and Heat Generation. 141(November), 1–10. <https://doi.org/10.1115/1.4043697>

Hill, J. M. (2019). Sustainable Energy & Fuels Catalysts for gasification: a review. <https://doi.org/10.1039/c8se00614h>

Hoffman, Z. (2005). LSU Scholarly Repository Simulation and economic evaluation of coal gasification with SETS reforming process for power production.

Hu, C., Luo, K., Wang, S., Sun, L., & Fan, J. (2018). Influences of Operating Parameters on the Fluidized Bed Coal Gasification Process: A Coarse-grained CFD-DEM Study by Submitted to. *Chemical Engineering Science*. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.015>

Hussain, M., Tufa, L. D., Yusup, S., & Zabiri, H. (2019). ScienceDirect Characterization of Coal Bottom Ash & its Potential to be used as Catalyst in Biomass Gasification. 16, 1886–1893. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.065>

Inayat, M., Sulaiman, S. A., Candra, J., & Shahbaz, M. (2019). Effect of various blended fuels on syngas quality and performance in catalytic co-gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105(July 2018), 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.059>

Inerco. (2018). Valorización energética de residuos: proyecto wte colombia.

Internacional, T. (1988). Convenio de viena para la proteccion de la capa de ozono.

Islam, W. (2020a). Review article A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel*, 267(December 2019), 117095. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117095>

Islam, W. (2020b). Effect of different gasifying agents (steam , H₂O₂ , oxygen , CO₂ , and air) on gasification parameters. *International Journal of Hydrogen Energy*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.002>

Johanna, R., Waldo, M., Johanna, R., & Waldo, M. (2018). Estudio de la Combustión de Pélet de Cisco de Café Estudio de la Combustión de Pélet de Cisco de Café.

Kargbo, H. O., Siew, K., & Phan, A. N. (2022). Evaluation of the economic feasibility of a two-stage gasification system for hydrogen, liquid fuels and energy production from residues. *Energy Conversion and Management*, 253(October 2021), 115126. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115126>

Koukouzas, Nikolaos , Aparte, J. A., & Marjeta, C. (2020). *Carbon Capture & Storage*. 23.

- Lee, S. Y., Alam, T., Kim, J. H., Lee, J. C., & Park, S. W. (2023). Qualitative analysis of tar based on tar sampling conditions for empty fruit bunch gasification. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(6), 4695–4704. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01567-x>
- Ley general de cambio climático, 1 (2020).
- Littlewood, K. (1977). Littlewood, K. Gasification: Theory and application. *Progress in Energy and Combustion Science*, 3(1), 35–71. doi:10.1016/0360-1285(77)90008-9. 69.
- Liu, S., Qi, C., Jiang, Z., Zhang, Y., Niu, M., Li, Y., Dai, S., & Finkelman, R. B. (2017). Mineralogy and geochemistry of ash and slag from coal gasification in China : a review. *International Geology Review*, 00(00), 1–19. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1287013>
- Liu, Z. (2018). Environmental Effects Gasification of municipal solid wastes : a review on the tar yields. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 00(00), 1–9. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1548508>
- Lu, H., Gong, Y., Areprasert, C., Ding, L., Guo, Q., Chen, W., & Yu, G. (2021). Integration of Biomass Torrefaction and Gasification based on Biomass Classification : A Review. 2001108, 1–20. <https://doi.org/10.1002/ente.202001108>
- María, L., Millán, R., Emiro, F., Vargas, S., & Nzihou, A. (2021). Characterization of Steam Gasification Biochars from Lignocellulosic Agrowaste Towards Soil Applications. *Waste and Biomass Valorization*, 12(7), 4141–4155. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01241-9>
- Martinez, A., Eduardo, E., Lora, S., Blanca, V., Miguel, S., Padr, D., & Habana, L. (2018). Hydrogen production from oil sludge gasification / biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>
- Martínez, A., Eduardo, E., Lora, S., Eduardo, E., Lora, S., & Palacio, E. (2018). Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation system: An energy and exergy analysis. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.087>
- Minenergía, G. de colombia. Hoja de ruta del Hidrogeno. , (2021).
- Mirza, Nouman Kearns, D. (2022). State of the art: ccs technologies 2022.
- Mishra, A. (2018). Effect of operating parameters on coal gasification. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5(2), 113–125. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0196-3>
- Montreal, P. de. (1989). Protocolo de Montreal.
- Motlagh, A. H., Klyuev, S. V, Surendar, A., Ibatova, A. Z., & Maseleno, A. (2018). Catalytic gasification of oil sludge with calcined dolomite. *Petroleum Science and Technology*, 0(0), 1–5. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1528275>

- Murakami, T., Yasuda, H., & Norisada, K. (2018). Comparison of Tar Components in Syngas Generated by Gasification Conditions of Lignite in a Fluidized Bed Gasifier. 1110–1114. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02579>
- Nam, S. B., Park, Y. S., Kim, D. J., & Gu, J. H. (2016). Torrefaction Reaction Characteristic of Various Biomass Waste on Pilot Scale of Torrefaction Reaction System. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 890–894. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.044>
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., & Gómez-barea, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(5), 611–630. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>
- Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M. (2021). The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition — A Technological and Geopolitical Perspective.
- Ozer, M., Basha, O. M., Stiegel, G., & Morsi, B. (2017). 7. Effect of coal nature on the gasification process. In *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies* (pp. 257–304). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100167-7.00007-X>
- Puig-arnavat, M., Bruno, J. C., & Coronas, A. (2010). Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2841–2851. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>
- Puig-gamero, M., Pio, D. T., Tarelho, L. A. C., & Sanchez-silva, L. (2021). Simulation of biomass gasification in bubbling fluidized bed reactor using aspen plus ®. 235(October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113981>
- Quintero, L. A. (2017). Evaluación de potencial energético de los residuos sólidos agroindustriales del proceso de extracción de aceite de palma africana como alternativa energética para el reemplazo de la leña en la zona norte del departamento del Cesar.
- Rackley, S. (2010). Carbon Capture and Storage - 6.1.1 Chemical Absorption. Elsevier.
- Rackley, S. A. (2010). Adsorption Process Modes. In *Carbon Capture and Storage*. Elsevier.
- Rajvanshi, A. K. (1986). Biomass gasification. In *Alternative Energy in Agriculture: Vol. II* (Issue 4, pp. 1–21).
- Reeb, C. W., Hays, T., Venditti, R. A., Gonzalez, R., & Kelley, S. (2014). Supply Chain Analysis , Delivered Cost , and Life Cycle Assessment of Oil Palm Empty Fruit Bunch Biomass for Green Chemical Production in Malaysia. (July). <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.5385-5416>
- Reyes, O. (2015). Medidas de adaptación y mitigación frente al cambio climático en América Latina y el Caribe. 75.
- Reza, S., & Taheri, A. (2023). Simulation and optimization of water gas shift process in ammonia plant : Maximizing CO conversion and controlling methanol byproduct.

International Journal of Hydrogen Energy, 48(64), 25158–25170.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.355>

Rodriguez, C. (2009). Análisis termogravimétrico del bagazo de la caña de azúcar y de la cascarilla de café para la estimación de las constantes cinéticas en los procesos de gasificación. Universidad de Los Andes.

Rubin, E. ., Chen, C., & Rao, A. B. (2007). Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage. 35, 4444–4454.

<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.03.009>

Ruksathamcharoen, S., Ajiwibowo, M. W., Chuenyam, T., Surjosatyo, A., & Yoshikawa, K. (2018). Effect of hydrothermal treatment on grindability and fuel characteristics of empty fruit bunch derived hydrochar. International Journal of Technology, 9(6), 1246–1255. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v9i6.2360>

Schmid, J. C., Wolfesberger, U., Koppatz, S., Pfeifer, C., & Hofbauer, H. (2012). Variation of Feedstock in a Dual Fluidized Bed Steam Gasifier — Influence on Product Gas , Tar Content , and Composition. 31(2), 205–215. <https://doi.org/10.1002/ep>

Scholes, C. A., Smith, K. H., Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2010). International Journal of Greenhouse Gas Control CO₂ capture from pre-combustion processes — Strategies for membrane gas separation. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(5), 739–755. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.04.001>

Shan, M., Carter, E., Rajakumaran, V., Dillibabu, V., & Salazar, D. V. (n.d.). Review on effects of gasifying agents , temperature and equivalence ratio in biomass gasification process Review on effects of gasifying agents , temperature and equivalence ratio in biomass gasification process. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/863/1/012028>

Speight, J. G. (2020). 3.3.2.5 Moisture Content. In Handbook of Gasification Technology - Science, Processes, and Applications -.

Speight, J. G. (2020). Handbook of Gasification Technology - Science, Processes, and Applications. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012JPN45/handbook-gasification/handbook-g-introduction>

Srinivas, S., Field, R. P., & Herzog, H. J. (2013). Modeling tar handling options in biomass gasification. In Energy and Fuels (Vol. 27, Issue 6, pp. 2859–2873).

<https://doi.org/10.1021/ef400388u>

The International Renewable Energy Agency. (2012). Renewable energy technologies: cost analysis series. 1(June), 60.

The International Renewable Energy Agency. (2012). Renewable energy technologies: cost analysis series. 1(June), 60.

Tomeczek, J., & Palugniok, H. (2002). Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion q. 81.

Turton, R., Shaeiwitz, J. A., & Bhattacharyya, D. (2018). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes* (Fifth; Prentice hall, Ed.). Pearson Education, Inc.

Valverde G, A. (2007). Analisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarrilla de arroz.

Viena, C. de. (1988). Convenio de viena.

Vukmirovic, D., & Kokic, B. (n.d.). Effect of steam conditioning on physical properties of pellets and energy consumption in pelleting process.
<https://www.researchgate.net/publication/277198999>

WANG.C. (1969). *A Fundamental Study Of The Underground Gasification Of Coal* (Order No.). ProQuest One Academic.

Warren D., S., Daniel R., L., J. D., S., Soemantri, W., Rafiqul, G., & Ng, K. M. (2016). *PRODUCT AND PROCESS DESIGN PRINCIPLES Synthesis, Analysis, and Evaluation* (Fourth; WILEY, Ed.). Lightning Source Inc.

Wen, C. Y., & Chaung, T. Z. (1979). Entrainment Coal Gasification Modeling. 18(4), 684–695.

Wood, B. J., & Sancier, K. M. (1984). *Catalysis Reviews : Science and Engineering The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char : A Critical Review.*

Xie, J., Zhong, W., Jin, B., Shao, Y., & Huang, Y. (2013). Eulerian – Lagrangian method for three-dimensional simulation of fluidized bed coal gasification. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 382–392. <https://doi.org/10.1016/j.ap.2012.09.001>

Zhang, X., Song, Z., & Zhou, T. (2020). Comparative Economic Analysis of Physical , Chemical , and Hybrid Absorption Processes for Carbon Capture.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05510>

Zubek, K., & Czerski, G. (2018). *Thermochimica Acta Determination of optimal temperature and amount of catalysts based on alkali and alkaline earth metals for steam gasification process of bituminous coal.* 665(May), 60–69.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.05.006>