

**FACTIBILIDAD DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE LA
GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS**

**LAURA SMITH MORENO ARCINIEGAS
FABIO ERNESTO RODRIGUEZ CORREDOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

**FACTIBILIDAD DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE LA
GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS**

**Trabajo De Investigación Presentado Como Requisito Para Optar El Título De
Ingeniero Químico:**

**LAURA SMITH MORENO ARCINIEGAS
FABIO ERNESTO RODRIGUEZ CORREDOR**

Director de proyecto

**M.SC. LUZ EDELMIRA AFANADOR REY
Instituto Colombiano Del Petróleo ICP**

Codirector de proyecto

**M.SC. JORGE LUIS GROSSO V
Universidad Industrial De Santander UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

LOS AUTORES EXPRESAN SU AGRADECIMIENTO A:

A LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER POR LA FORMACIÓN ACADÉMICA Y CULTURAL.

A EL INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO (ICP) POR LA OPORTUNIDAD QUE NOS BRINDÓ.

A LA M.SC. LUZ EDELMIRA AFANADOR REY POR SU APOYO, DEDICACIÓN Y VALIOSAS ENSEÑANZAS EN TODO EL TRANCURSO DE ESTE PROYECTO.

A EL M.SC. JORGE LUIS GROSSO POR APORTAR SU EXPERIENCIA Y DESINTERESADA COLABORACIÓN.

A EL PROFESOR CRISOSTOMO BARAJAS POR SUS ENSEÑANZAS Y TODA SU COLABORACIÓN.

A EL ING. ARIEL FLÓREZ GONZÁLEZ POR SU VALIOSA COLABORACIÓN

A EL PERSONAL DE PLANTAS PILOTO Y DE LOS LABORATORIOS DE CROMATOGRAFÍA, CRUDOS PESADOS Y ESPECTROSCOPIA.

A TODAS LAS PERSONAS QUE COLABORARON DE UNA U OTRA FORMA EN LA REALIZACIÓN DE ESTE PROYECTO.

MIL GRACIAS A TODOS, NO SOLO POR SU APOYO SINO POR SU AMISTAD DESINTERESADA.

DEDICATORIA

A DIOS Y A LA VIRGEN POR DARME LA FE Y GUIARME SIEMPRE.

*A MI MADRE POR ENSEÑARME A QUE EN LA VIDA HAY QUE LUCHAR Y
PERSISTIR PARA LOGRAR LOS SUEÑOS. POR AMARME Y SIEMPRE
APOYARME.*

*A MI HERMANO QUERIDO Y AMADO POR DARME SU APOYO
INCONDICIONAL Y CONFIANZA, POR SER EL MOTOR DE MIS SUEÑOS.*

*A MI PADRE PORQUE SIEMPRE HE SABIDO QUE DESDE EL CIELO ME
PROTEGE DE TODO MAL Y ME DA SIEMPRE LO MEJOR, SIEMPRE ESTARÁS
EN MI CORAZÓN COMO YO EN EL TUYO.*

*A MÍ AMADO PRIMO JAIR COMO MI HERMANO, MI NIÑO BELLO GRACIAS
POR CONFIAR EN MÍ, GRACIAS POR TU INTELIGENCIA SIN DUDA ERES EL
MEJOR Y HOY CONMIGO TE GRADÚAS TU, TE AMO.*

A MI FAMILIA POR DARME SU APOYO.

*A MI MELÓN POR SU APOYO Y COMPAÑÍA EN LOS MOMENTOS MÁS
DIFÍCILES Y POR DARME EN MEDIO DE TANTAS TRISTEZAS TANTAS
ALEGRÍAS, GRACIAS POR CREER EN MÍ, TE AMO.*

*A LA VIDA POR PERMITIRME COMPARTIR CON TANTAS PERSONAS
MARRAVILLOSAS, GRACIAS AMIGOS, LAURITA, JUANCA, FABITO, MONICA,
RAQUEL, EL COMBO DE PETROLEOS, JAKI, ANDREITA M, NASLY,
CAROLINA, LINITA, MARTICA, IVANCHO.*

LOS SUEÑOS SON LA CLAVE DEL ÉXITO NUNCA DEJES DE SOÑAR.....

LAURA SMITH

DEDICATORIA

*A DIOS Y A SAN ANTONIO DE PADUA POR DARME LA VIDA Y POR
PERMITIR REALIZAR MIS SUEÑOS*

*A MIS PADRES LUZ MARINA Y ÁNGEL MARÍA LOS PILARES MAS
IMPORTANTES DE MI VIDA, POR SU AMOR, CARIÑO, SU GRAN EJEMPLO DE
SUPERACIÓN, APOYO INCONDICIONAL Y MOTIVACIÓN. GRACIAS POR
DARME LA OPORTUNIDAD DE SER UNA MEJOR PERSONA.*

*A MIS HERMANOS MAURICIO, MILENA Y LILIANA POR ESTAR AHÍ EN LOS
BUENOS Y MALOS MOMENTOS GUIÁNDOME, APOYÁNDOME Y
ACONSEJÁNDOME.*

A MIS TÍAS Y A MI ABUELA POR BRINDARME UN SEGUNDO HOGAR

*A MIS AMIGOS Y AMIGAS POR LOS MOMENTOS DE ALEGRÍA QUE VIVIMOS
JUNTOS, POR SU AMISTAD, CONFIANZA Y APOYO MUTUO EN ESTE CICLO
DE NUESTRAS VIDAS, EN ESPECIAL LAURA R, PAOLA, LAURA SMITH,
ADRIANA, JULIETH, ASTRID, TANIA, ANDREA, SILVIA, KARINA, DELCY,
ROGER, MARIO, ARLEY Y DIEGO.*

FABIO

CONTENIDO

	Pág
1	INTRODUCCIÓN.....1
2	GENERALIDADES2
2.1	OBJETIVO GENERAL.....2
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS2
2.3	ALCANCES2
3	ESTADO DEL ARTE3
3.1	ASFALTENOS.....3
3.2	FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN3
3.2.1	Definición del proceso de gasificación.....3
3.2.2	Zonas de reacción durante el proceso de gasificación.....4
3.3	TERMODINAMICA DE LA GASIFICACIÓN4
3.4	EFFECTOS DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN.....6
3.5	TECNOLOGIAS DE APLICACIÓN7
3.5.1	Tipos de agentes gasificantes y principales aplicaciones.....7
3.6	TIPOS DE GASIFICADORES Y TECNOLOGIAS EXISTENTES8
3.7	FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FISHER-TROPSCH9
3.7.1	Definición del proceso de Fisher-Tropsch9
3.7.2	Sinteisis de Fisher-Tropsch y principales productos.....10
4	DESARROLLO EXPERIMENTAL11
4.1	DESARROLLO DEL DISEÑO DEL MONTAJE11
4.2	MATERIAS PRIMAS13
4.3	DISEÑO EXPERIMENTAL14
4.4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS.....15
5	RESULTADOS DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS.....18
6	ANALISIS DE RESULTADOS DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS19

7	DISEÑO CONCEPTUAL DE UNA PLANTA DE PRODUCCION DE COMBUSTIBLE SINTETICO A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS.....	24
7.1	GENERALIDADES.....	24
7.2	CONDICIONES Y RESULTADOS.....	24
7.3	ANALISIS ECONÓMICO.....	25
8	CONCLUSIONES.....	27
9	RECOMENDACIONES	29
10	BIBLIOGRAFIA	30
11	ANEXOS	33

LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1.	Operaciones posibles en la gasificación	8
Figura 2.	Tipos de gasificadores	9
Figura 3.	Diagrama del montaje realizado para la gasificación de asfaltenos en el laboratorio de corrosión de alta temperatura ICP.....	11
Figura 4.	Montaje realizado para la gasificación de asfaltenos en el laboratorio de corrosión de alta temperatura	12
Figura 5.	Esquema experimental del proceso de gasificación de asfaltenos	16
Figura 6.	Porcentajes experimentales del syngas	20
Figura 7.	Variación del syngas con la temperatura	21
Figura 8.	Variación de las composiciones con el agente gasificante	22
Figura 9.	Diseño conceptual de una planta de combustible sintético a partir de la gasificación de asfaltenos	25
Figura A1.	Asfaltenos	33
Figura A2.	Estructuras hipotéticas de los asfaltenos propuestas	33
Figura A3.	Proceso de Desasfaltado	34
Figura C1.	Variación en la composición del syngas con la presión a 1000°C.....	39
Figura C2.	Variación en la composición del syngas con la temperatura a 30 bar	39
Figura E1.	Probabilidad de distribución de productos por catalizador	42
Figura E2.	Tipos de reactores FT.....	43
Figura E3.	Plantas comerciales FT.....	45
Figura J1.	Simulación de los datos de gasificación experimenta	57
Figura J2.	Diagrama general de la simulación para la producción de combustibles sintéticos	58
Figura J3.	Proceso para la desulfuración del syngas	58
Figura J4.	Proceso de deshidratación del syngas.....	59

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1.	Especificaciones del reactor horizontal 12
Tabla 2.	Características y análisis elemental de los asfaltenos del crudo San Fernando 14
Tabla 3.	Factores y dominio experimental para la gasificación de los Asfaltenos..... 15
Tabla 4.	Tiempo de operación y reacción..... 17
Tabla 5.	Diseño experimental para la gasificación de asfaltenos 17
Tabla 6.	Resultados obtenidos en la gasificación de asfaltenos 18
Tabla 7.	Resultados del análisis elemental de residuos de la gasificación 19
Tabla 8.	Conversión de carbono 19
Tabla 9.	Composición del syngas de Sasol- Lurgy gasifier y composición del Syngas a partir de la gasificación de asfaltenos 23
Tabla A1	Análisis elemental de los asfaltenos separados con diferentes Precipitantes 35
Tabla B1.	Especificaciones del syngas para el proceso Fischer Tropsch 37
Tabla B2.	Composiciones características del syngas antes y después de la purificación 38
Tabla D1.	Características del syngas obtenidos en algunos gasificadores comerciales..... 41
Tabla E1.	Principales catalizadores utilizados en FT 44
Tabla E2.	Rendimiento óptimo para la producción de combustible sintético.. 45
Tabla E3.	Producción óptima de combustible sintético 46
Tabla F1.	Equipos utilizados para la realización del montaje 48
Tabla F2.	Instrumentación utilizada para la realización del montaje 49
Tabla G1.	Características fisicoquímicas de algunos crudos colombiano 50
Tabla G2.	Características fisicoquímicas del crudo San Fernando del cual se extrajeron los asfaltenos trabajados 50
Tabla H1.	Determinación de la fórmula química de los asfaltenos 51
Tabla I1.	Gas de refinería e identificación de azufrados 53
Tabla I2.	Rendimientos máxicos del syngas 55
Tabla I3.	Rendimientos máxicos por componente en la gasificación de asfaltenos 56
Tabla K1.	Costo del equipo fundamental 60
Tabla K2.	Costos anuales de materias primas 61
Tabla K3.	Costo anuales de servicios públicos 61
Tabla K4.	Cálculo de la inversión fija 63
Tabla K5.	Análisis económico 63
Tabla K6.	Diagrama de flujo de fondos 64

ANEXOS

	Pág
Anexo A1. Características principales de los asfaltenos	33
Anexo B1. Contaminantes y purificación del syngas	36
Anexo C1. Graficas de los principales efectos de la presión y la temperatura sobre el syngas	39
Anexo D1. Características de los tipos de gasificadores y syngas de gasificadores comerciales	40
Anexo E1. Características principales del proceso de FT y plantas Comerciales.....	42
Anexo F1. Equipo e instrumentación utilizados en el montaje de gasificación de asfaltenos	47
Anexo G1. Características del crudo San Fernando y otros crudos	50
Anexo H1. Determinación de la cantidad de agente gasificante y formula química de los asfaltenos	51
Anexo I1. Resultados completos de gas de refinería e identificación de azufrados y cálculos de rendimiento másico	53
Anexo J1. Simulación de gasificación de asfaltenos y aplicación para la producción de combustible sintético	57
Anexo K1. Análisis económico	60

NOMENCLATURA

BGL: Gasificador British Gas/Lurgi slagging
BHEL: Gasificador de lecho fluidizado desarrollado por Bharat Heavy Electricals Limited (BHEL)
CFB: Gasificador de lecho fluidizado circulante
Cmano: Costos de mano de obra
Cmant: Costos de mantenimiento
DEA: Dietilenglicol amina
DEPA: Depreciación acumulada
FT: Proceso Fischer Tropsch
GEE: Gasificador de ChevronTexaco
HRL: Gasificador de lecho fluidizado diseñado para mezclas grandes de carbón, en victoria Australia
HTW: Gasificador de alta temperatura de Winkler
ICP: Instituto Colombiano Del Petróleo
IGCC: Gasificación integrada de ciclo combinado
IPA: Impuesto al patrimonio
IU: Impuesto a las utilidades
KBR: Gasificador con régimen de alta velocidad desarrollado por Kellogg Brown y Root (KBR)
KT: Gasificador Koppers-Totzek
Lurgi: Gasificador Sasol-Lurgi dry bottom
MPG: Gasificador lurgi multipropósitos
OCU: Otros costos unitarios
PWR: Gasificador de Pratt & Whitney Rocketdyne
Qpv: Capacidad producible vendible
RUHR 100: Gasificador Lurgi dry bottom, de alta presión (100bares)
SCGP: Gasificador de Shell and Prenflo
SNG: Gas natural sintético
SVPURDI: suma de los valores presentes de las utilidades reales después de impuestos
Syngas: Gas de síntesis
TC fijos: Total de costos fijos
TCV: Total costos variables
TEG: Trietilenglicol
THC: Total De Hidrocarburos
TIR: Tasa interna de retorno
TOCO: Total de costos
TOCU: Total Costos Unitarios
TRI: Tiempo de recuperación de la inversión
U-Gas: Gasificador de lecho fluidizado realizado por the Institute of Gas Technology
ULAI: utilidades legales antes de impuestos

URAI: Utilidades reales antes de impuestos
URDI: Utilidades reales después de impuestos
VILF: Valor en libros de la inversión fija
VLIW: Valor en libros de la inversión de trabajo
VLPA: valor en libros del patrimonio
VPN: Valor presente neto
VPURDI: valor presente de las utilidades reales después de impuesto
VPVSTO: valor presente del valor de salvamento
VSTO: valor de salvamento
Winker: Gasificador Winkler

RESUMEN

TITULO

FACTIBILIDAD DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS¹

AUTORES

Laura Smith Moreno Arciniegas*, Fabio Ernesto Rodríguez Corredor*

PALABRAS CLAVES

Gasificación, Asfaltenos, Syngas, Proceso de FT, Combustibles sintéticos.

DESCRIPCIÓN

Se realizó el estudio de factibilidad para la gasificación de asfaltenos, provenientes de la aplicación del proceso de Desasfaltado con solvente al crudo San Fernando, con el objeto de evaluar opciones tecnológicas para su utilización. Se hizo el diseño, montaje y puesta en marcha para la gasificación de asfaltenos a escala de laboratorio. El syngas obtenido de la gasificación fue analizado por dos técnicas de cromatografía, las cuales reportaron la presencia de gases de refinería y azufrados.

Para la gasificación de asfaltenos se realizaron nueve pruebas diferentes tomando como variables independientes la temperatura y la cantidad de agente gasificante. De los resultados reportados en los análisis cromatográficos, se observó una tendencia de crecimiento del contenido de CO y H₂ con la temperatura, a diferencia del CH₄ y CO₂ que disminuyeron con esta. Se evaluó la composición del syngas con la variación del agente gasificante (33%, 40% y 47% del oxígeno teórico requerido en una combustión total) a tres niveles de temperatura. Se estableció que al utilizar un 40% de agente gasificante, se obtienen en promedio mayores contenidos de CO y H₂.

A partir de los resultados del syngas obtenidos y mediante simulaciones se estimó la producción de combustibles sintético. Inicialmente y con el objeto de mejorar el contenido de CO e H₂ se simuló el proceso de reformado del CH₄ obtenido en la gasificación, luego, con este gas enriquecido se simuló el proceso FT para la producción de combustible sintético. Finalmente se realizó el análisis económico para la gasificación de asfaltenos a escala industrial.

¹ Tesis de pregrado

**Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Química
Director.M.sc. Luz Edelmira Afanador Rey (Ecopetrol –ICP S.A.)

ABSTRACT

TITLE

PRODUCTION SYNGAS FEASIBILITY FROM ASPHALTENES GASIFICATION²

AUTHORS

Laura Smith Moreno Arciniegas*, Fabio Ernesto Rodríguez Corredor*

KEY WORDS

Gasification, asphaltenes, syngas, FT process, synthetic fuels.

DESCRIPTION

A feasibility study for asphaltenes gasification was done looking for technological options for their utilization. The asphaltenes come from the implementation of Deasphalting process to San Fernando crude oil. We performed the design, installation and commissioning of facilities for the gasification of asphaltenes at the laboratory scale. The syngas derived from gasification were analyzed by two chromatographic techniques, which reported the presence of refinery gases and sulfur.

For the gasification of asphaltenes was performed nine different tests taking as independent variables temperature and agent gasification quantity. From the results reported in the chromatographic analysis, we observed a tendency of growth of CO and H₂ with temperature, unlike that of CH₄ and CO₂ decreased with this. The composition of the syngas was evaluated with different quantities of gasification agent (33%, 40% y 47% the amount of oxygen theoretically required for complete combustion) at three temperature levels. It was established that when using a 40% of gasification agent, you get greater average content of CO and H₂.

Using syngas results obtained and through simulations the synthetic fuels production was estimated. Initially the reforming CH₄ process was simulated in order to improve the CO and H₂ content, then, the FT process to produce synthetic fuels was simulated using the rich syngas. Finally the economic analysis for the asphaltenes gasification at the industrial scale was done.

² Undergraduate Thesis

**Physicochemical Faculty, Chemical Engineering School.

Director: M.sc. Luz Edelmira Afanador Rey (ECOPETR-ICP S.A)

1 INTRODUCCIÓN

En Colombia el decrecimiento en las reservas de crudos convencionales ha incrementado el uso de las reservas de crudos pesados tales como Rubiales, Castilla y San Fernando. Estos crudos por su alta viscosidad, contenido de azufre y metales presentan retos para su transporte y refinación, por esto se evalúan diferentes alternativas tecnológicas que permitan su uso de manera más eficiente. El proceso de Desasfaltado con solvente es una alternativa que permite la separación de la parte liviana y pesada del crudo, generando un crudo mejorado con menor viscosidad, contenido de azufre y metales y un subproducto llamado asfaltenos. Estos asfaltenos tienen varias opciones de utilización, una de ellas es su gasificación con el objeto de obtener combustibles sintéticos y de esta forma mejorar el valor agregado del proceso de Desasfaltado (Wallace, Anderson, Rodarte & Preston, 1998). La Gasificación ha sido un tema de investigación durante muchos años, su desarrollo y comercialización también lo han sido (Coertzen, Dyk, & Keyser, 2006) Existen más de 129 plantas que se han construido y operado en todo el mundo y 34 se encuentran en distintas fases de la planificación y construcción (Marano, 2003). Como tal la gasificación de asfaltenos no ha sido estudiada con detalle, por ello se vio la necesidad de esta investigación en la cual se realizó el diseño de un sistema para la gasificación de asfaltenos y la recolección y evaluación, mediante análisis cromatográficos del syngas obtenido. Con base en las composiciones presentes en el syngas y los residuos generados en el proceso, se realizaron los cálculos del rendimiento másico del syngas en cada una de las pruebas obteniéndose rendimientos entre 62% y 77%. Con el rendimiento másico obtenido para cada compuesto de la prueba 7, se realizó la simulación del proceso de gasificación para realizar la limpieza del syngas, el reformado de metano y posteriormente la simulación del proceso FT, Adicional se expone en este trabajo el análisis económico para la producción de combustible sintético a partir de la gasificación de asfaltenos.

2 GENERALIDADES

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la factibilidad de gasificar los asfaltenos para la producción de gas de síntesis.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Revisar el estado del arte sobre las opciones tecnológicas existentes a nivel mundial para la gasificación.
- Diseñar y adaptar facilidades existentes en el ICP para la realización de pruebas de gasificación.
- Desarrollar pruebas a escala de laboratorio para gasificar los asfaltenos.
- Evaluar el rendimiento másico del syngas obtenido y mediante simulaciones estimar la producción de hidrocarburos sintéticos.
- Realizar el análisis económico de la gasificación de asfaltenos a escala industrial.

2.3 ALCANCES

El alcance del proyecto comprende la revisión del estado del arte del proceso de gasificación, el diseño, adecuación y montaje para la realización de pruebas de gasificación de asfaltenos a escala de laboratorio, la simulación del proceso Fisher Tropsch al syngas obtenido en las pruebas de gasificación para la obtención de hidrocarburos sintéticos y la evaluación económica del proceso a escala industrial.

3 ESTADO DEL ARTE

3.1 ASFALTENOS

Los asfaltenos son compuestos sólidos amorfos de color oscuro que se encuentran en las fracciones más pesadas del crudo en forma de suspensión coloidal, están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O, la estructura elemental es muy variada y depende del crudo del cual provienen (Centeno, 2004; Delgado, 2006; Navarro, 2004; Navarro 2006) (Anexo A).

3.2 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

3.2.1 Definición del proceso de gasificación

El proceso de gasificación consiste en someter un alimento a altas temperaturas (800-1800°C) y presión, en presencia de un agente gasificante que normalmente es vapor de agua, oxígeno, aire o una mezcla de estos. Este alimento es convertido a un gas crudo, el cual después es enfriado y purificado. Normalmente el gas puro es definido como un gas que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y metano (Burgt, & Higman 2007; Huang, Fang, Chen, & Wang, 2003; Texaco, 1995).

La gasificación no es un proceso novedoso, sino largamente conocido y empleado. A comienzos del Siglo XIX, ya era usado para la producción del gas de la ciudad, empleado para calefacción e iluminación. Posteriormente la gasificación ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de productos químicos como amoníaco, urea, metanol, diesel y gasolinas (Dry, & Steynberg, 2004).

3.2.2 Zonas de reacción durante el proceso de gasificación

En el gasificador se encuentran diferentes zonas de reacción: a) la zona de secado en donde se reduce el contenido de humedad, en esta zona no se presenta reacción química, b) la zona de desvolatilización que se encuentra entre 350 y 800°C, en donde tiene lugar la pirolisis, proceso en el cual las moléculas pesadas del combustible son craqueadas para formar moléculas orgánicas de mediano peso molecular, en este estado se producen alquitranes y char. C) la zona de reducción en donde ocurre la reacción endotérmica y d) la zona exotérmica de oxidación o zona de combustión y la cama de cenizas al fondo del gasificador, estas cenizas pueden generar canales de quemado, caídas de presión haciendo que el proceso sea inestable (Coertzen, Dyk & Keyser, 2005).

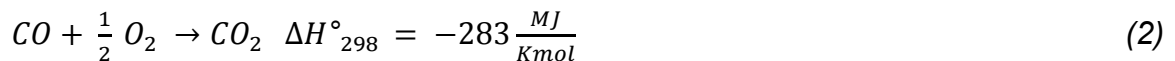
3.3 TERMODINAMICA DE LA GASIFICACIÓN

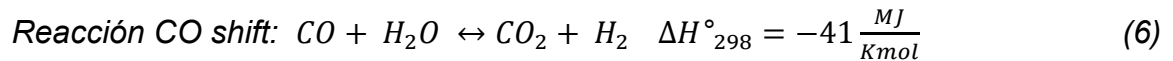
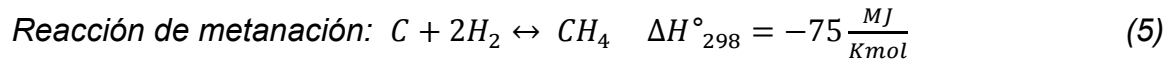
El proceso de gasificación toma lugar a temperaturas que oscilan entre 800°C y 1800°C (Burgt, & Higman 2007), en este rango de temperaturas las velocidades de reacción son suficientemente altas para ser descritas por la modelación del equilibrio termodinámico de los principales componentes gaseosos y del carbón, proporcionando resultados cercanos a la realidad, siendo esto la base de los diseños de los reactores comerciales (Burgt, & Higman 2007).

Durante el proceso, ya sea utilizando materia prima en forma de carbón, coke u otras, las principales *reacciones* son (Marano, 2003; Burgt, & Higman 2007):

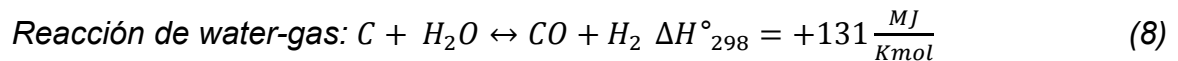
- *Reacciones Exotérmicas*

Reacciones de combustión:





- *Reacciones Endotérmicas*



Para sólidos reales incluyendo carbón el cual contiene hidrógeno la reacción general es (Furimsky, 1999):



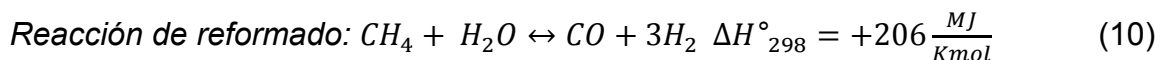
Las *reacciones* (1), (2), (3), invierten un 28% del poder calorífico del combustible sólido para convertirlo en CO, el 72% del poder calorífico restante se conserva en el gas (Burgt, & Higman 2007).

Las *ecuaciones 5-8* son *reacciones reversibles*, su equilibrio puede ser descrito por la ecuación de *Van't Hoff*, la cual da el efecto de temperatura sobre la constante de equilibrio, y por tanto sobre la conversión de equilibrio (Smith, 1991).

$$\text{Ecuación de Van't Hoff (Smith, 1991).} \quad \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (10)$$

La gasificación es una combustión controlada con una atmósfera reducida de O₂ (Dry, & Steynberg, 2004). En este caso la mayoría del O₂ suministrado en el gasificador se consume en las *reacciones de combustión* (Furimsky, 1999).

Estas *reacciones* liberan calor para aumentar la temperatura ayudando a las reacciones de reducción (Marano, 2003). La *reacción shift* ocurre en el gasificador y se utiliza también para ajustar la relación hidrógeno/monóxido de carbono en el gas de síntesis. El objetivo principal es maximizar el contenido de combustibles como el CO y H₂. CH₄ puede ser formado a bajas temperaturas de gasificación, este puede ser reformado mediante la siguiente reacción (Marano, 2003):



El azufre de la alimentación es convertido principalmente en pequeñas cantidades de H₂S y de COS. La mayoría del nitrógeno en él la alimentación se convierte en N₂. Sin embargo hay pequeñas cantidades de HCN y NH₃ (Secades, 2003) (Anexo B).

3.4 EFECTOS DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN.

Por medio de deducciones del modelo termodinámico Burgt y Higman (2007) determinaron el cambio de la composición del gas a diferentes de presiones (10 a 100 bar) manteniendo constante la temperatura a 1000°C, como resultado de este estudio observaron que la composición del metano y del dióxido de carbono en el gas de síntesis aumentaba con la presión, y que la producción de CO y H₂ disminuye con la presión.

Burgt y Higman (2007) repitieron los cálculos manteniendo constante la temperatura a 1500°C, con la cual observaron la misma tendencia con el incremento de la presión, pero concluyeron que a esta temperatura los cambios en el gas de síntesis son insignificantes.

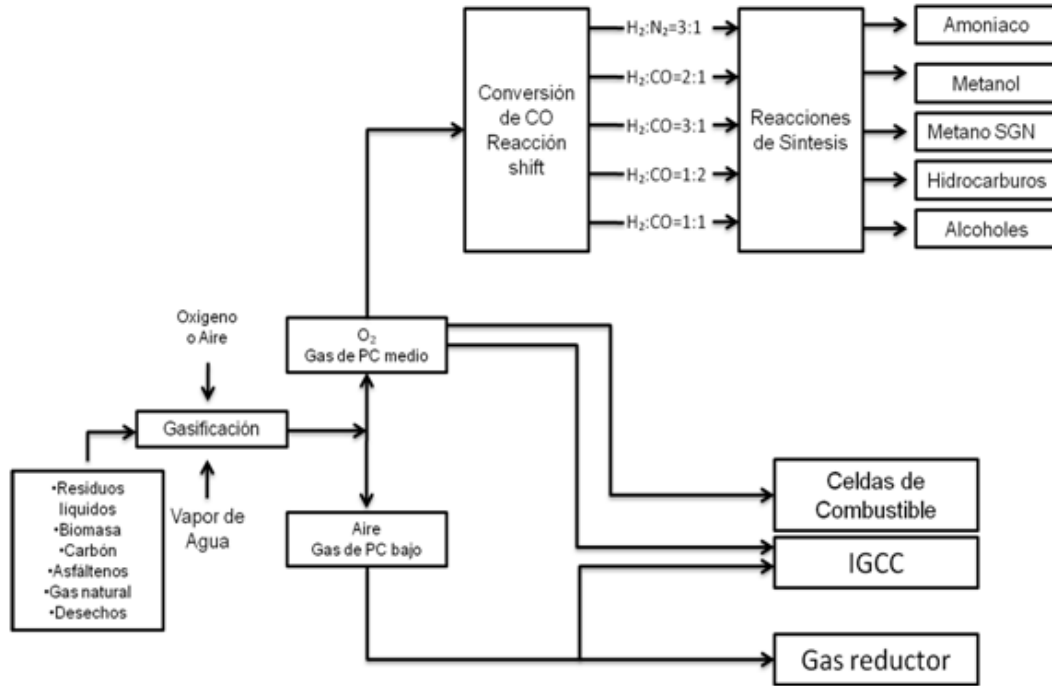
Para determinar la variación del gas de síntesis con la temperatura (1000 a 1500 °C) Burgt y Higman (2007) mantuvieron constante la presión a 30 bar, con lo cual observaron que a medida que aumenta la temperatura aumenta el contenido de H₂, CO y disminuye el contenido de CO₂, CH₄, H₂O (Burgt, 2007) (Anexo C).

3.5 TECNOLOGIAS DE APLICACIÓN

3.5.1 *Tipos de agentes gasificantes y principales aplicaciones*

Los agentes gasificantes utilizados tiene un gran impacto en el valor del poder calorífico de los gases de síntesis producidos, cuando se utiliza aire, se obtiene un bajo poder calorífico del syngas por causa de un importante efecto de dilución, con oxígeno se obtiene un gas con un poder calorífico medio y de la gasificación directa con vapor también se obtiene un gas de poder calorífico medio. Si la gasificación se realiza utilizando como agentes gasificantes aire y vapor de agua, se obtiene un gas de bajo poder calorífico (3500-6500 KJ/Nm³) debido a que se encuentran muy diluidos en nitrógeno, si la gasificación se realiza con oxígeno y vapor de agua, se obtiene un gas de poder calorífico medio (10000- 12500 KJ/Nm³), además se mantiene el equilibrio de calor de las reacciones de combustión y gasificación en el gasificador (Furimsky, 1999). En los procesos el vapor de agua puede aportarse como tal o incorporarlo mediante la alimentación del alimento húmedo (slurry) (Marano, 2003).

Figura 1. Operaciones posibles en la Gasificación

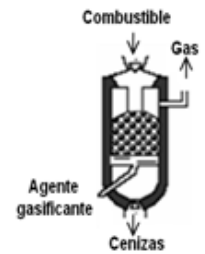
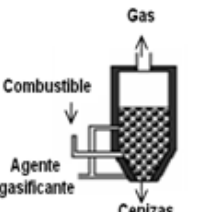



Fuente: (Furimsky, 1999)

3.6 TIPOS DE GASIFICADORES Y TECNOLOGIAS EXISTENTES

La gasificación se realiza fundamentalmente en reactores de lecho móvil, lecho fluidizado y lecho arrastrado. En la Figura 2 se muestran esquemáticamente estos tres tipos de gasificadores junto con los intervalos de presión y temperatura a los que se realiza la gasificación y el nombre de algunos gasificadores comerciales en donde se utilizan estas tecnologías (Secades, 2003; Dry, & Steynberg, 2004; Burgt, & Higman 2007) (Anexo D).

Figura 2. Tipos de Gasificadores

TIPOS DE GASIFICADORES		
<p>Lecho Fijo</p> 	<p>800°C a 1000°C 1 MPa a 10 MPa</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Sasol-Lurgi Dry Bottom •Sasol-Lurgi British Gas (BGL)
<p>Lecho Fluidizado</p> 	<p>800°C a 1000°C 1 MPa a 2,5 MPa</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Winkler •Westinghouse •Kellogg Brown y Root (KBR)
<p>Lecho Arrastrado</p> 	<p>1400°C a 1900°C 2 MPa a 4 MPa</p>	<p>Alimentación seca:</p> <ul style="list-style-type: none"> •KBW •Shell y Prenflo <p>Alimentación Slurry:</p> <ul style="list-style-type: none"> •Texaco y Destec •MPG

3.7 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FISHER-TROPSCH

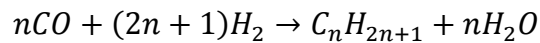
3.7.1 Definición del proceso de Fisher-Tropsch

La tecnología Fischer-Tropsch posee más de 80 años de historia desde sus inicios en Alemania. Con esta tecnología los gases de síntesis son catalíticamente transformada en cadenas lineales largas de hidrocarburos por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch (FT), el resultado de esta reacción es una mezcla de moléculas que contiene de 1 a 50 o más átomos de carbono, que posteriormente son convertidas en productos comerciales (gasolina, keroseno, gasóleo, ceras),

por medio de técnicas convencionales de refinación “upgrading” (Pérez, & Cabarcas, 2005)

3.7.2 Síntesis de Fisher-Tropsch y principales productos

El syngas es convertido por medio de un catalizador de hierro o cobalto, a crudo sintético siguiendo principalmente la reacción de Fischer- Tropsch (Subhash, 2008):



Las temperaturas y presiones típicas de operación del proceso de FTS son:

De 202 a 352°C y de 1.5Mpa a 4.0Mpa, los productos obtenidos dependen en gran medida de la composición del gas de síntesis (fracción H₂/CO), tipo de catalizador utilizado, tipo de reactor, condiciones de operación y del procesamiento final de la mezcla obtenida (Anexo E).

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta parte del libro se describe la instrumentación, equipos y materias primas utilizadas, además se incluye el diseño factorial, cálculos y el procedimiento empleado para la obtención del syngas.

4.1 DESARROLLO DEL DISEÑO DEL MONTAJE

Figura 3. Diagrama del montaje realizado para la gasificación de asfaltenos en el laboratorio de corrosión de alta temperatura ICP

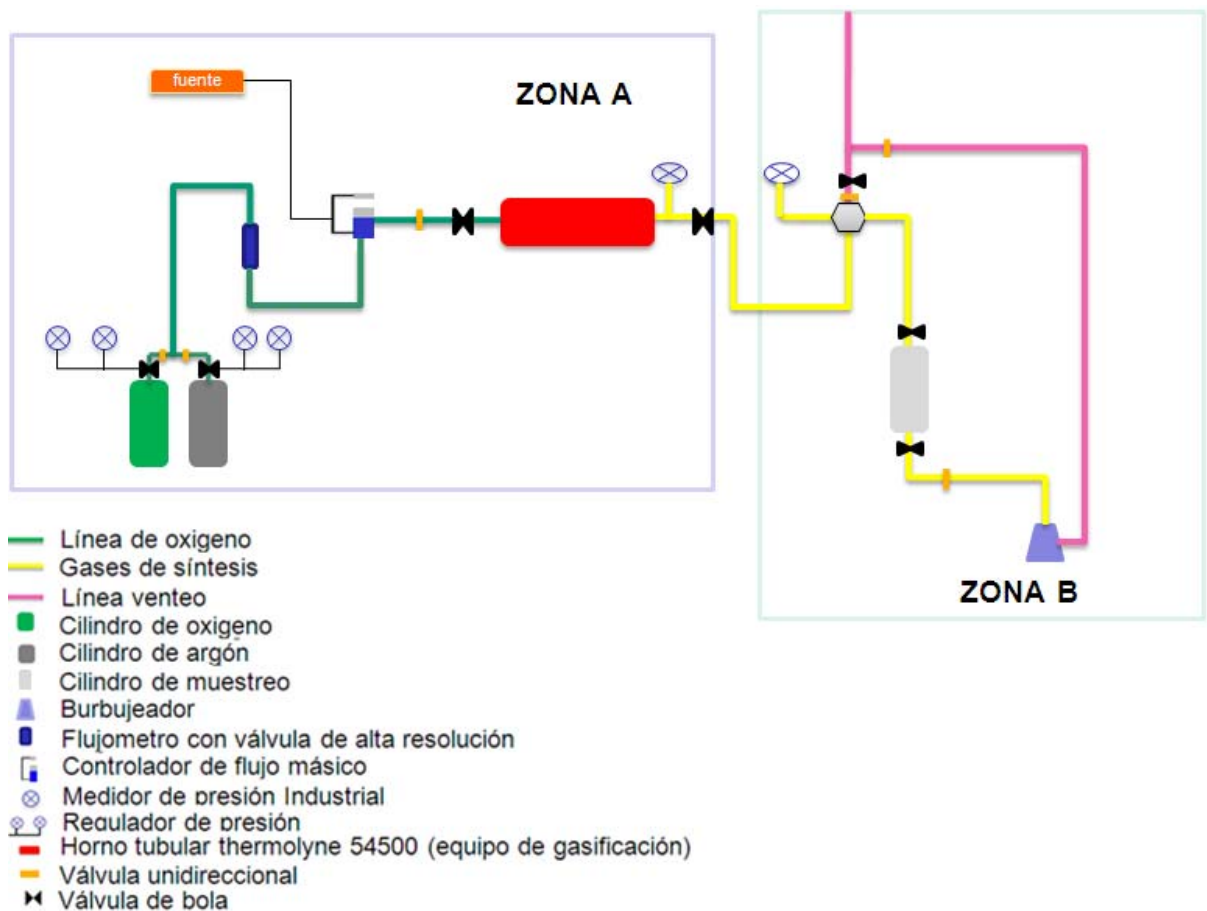


Figura 4. Montaje realizado para la gasificación de asfaltenos en el laboratorio de corrosión de alta temperatura ICP



Antes de la elaboración del montaje se realizó el diseño del reactor, ya que el laboratorio de corrosión de alta temperatura contaba con reactores de tipo cerámico, los cual no estaba diseñados para el trabajo a alta presión, para ello se procedió a realizar el diseño de un reactor que cumpliera con las especificaciones de trabajo para la gasificación de asfaltenos, las condiciones de selección fueron Tabla 1:

Tabla 1. Especificación del reactor horizontal

Especificaciones del reactor	
Longitud	70 cm
Diámetro	2.5 pulgadas
SCH	40
Temperatura máxima	1010°C
Presión máxima	300 Psi
Tipo de material (API 581)	304 SS

Además se hizo una valoración de los riesgos y peligros que se podían presentar en el transcurso de las pruebas con base en ello se procedió a realizar el montaje. En las Figuras 3 y 4 se muestra el diseño de un sistema para la gasificación de asfaltenos y posterior recolección del syngas, para la zona A (equipo de gasificación) se conto con un reactor horizontal y un horno para el calentamiento de este. El reactor cuenta con dos líneas de flujo una de entrada y una de salida, la línea de entrada cuenta con diferentes conexiones para el suministro de oxígeno y argón al reactor, para el suministro de estos al sistema se instalaron, un regulador de presión, dos válvulas, una de bola y una unidireccional a la línea de salida de cada cilindro. La medición de la cantidad de oxígeno se hizo empleando un flujometro con válvula de alta resolución y un controlador de flujo másico con totalizador, para el funcionamiento de este instrumento se utilizo una fuente reguladora de corriente y voltaje, la cual se ajusto a 12 voltios y a mitad de escala de amperaje. Posteriormente se instalaron a la línea de entrada del reactor dos válvulas, una de bola y una unidireccional. La línea de salida del reactor cuenta con un medidor de presión de 300 Psi (para medir la presión del reactor) y una válvula de bola. Esta línea está conectada a la zona B (recolección y venteo), consta de un cilindro recolector del syngas, un medidor de presión (mide la presión en el cilindro recolector), un erlenmeyer (instalado para revisar que la línea general del sistema no se encontrara obstruida y para la realización de purgas en la toma de muestras), tres válvulas unidireccionales y una válvula de bola. La línea de venteo se encuentra unida a dos líneas de flujo (la del erlenmeyer y la de salida principal). (Anexo F).

4.2 MATERIAS PRIMAS

Para la realización de los experimentos se utilizaron tres materias primas básicas: asfaltenos, oxígeno de alta pureza, argón de alta pureza.

- a) **Cilindro de oxígeno:** sus características son: 2200 Psig, volumen de $7 m^3$, su composición es: 99,996% de oxígeno, 10 ppm nitrógeno, 1 ppm de dióxido de carbono, 1 ppm de monóxido de carbono, 20ppm de argón, 0,5 ppm de THC, 1 ppm de humedad.
- b) **Cilindro de argón:** sus características son: 2320 psig, un volumen de $8 m^3$ y una pureza del 99,9995%.
- c) **Asfaltenos:** los asfaltenos utilizados en las pruebas provienen del crudo San Fernando (Anexo G), el cual fue Desasfaltado en la corrida del 28 de julio de 2008 en la planta piloto de Desasfaltado del ICP. Los asfaltemos obtenidos fueron secados y posteriormente triturados. Sus características principales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características y análisis elemental de los asfaltenos del crudo san Fernando

Compuesto	Valor
%C	81,1
%H	8,62
%N	1,07
% Cenizas	0,53
%O	4,39
%S	4,29
Vanadio ppm	1568
Níquel ppm	342
% Residuo de carbón	44,73
%Humedad de carbón y coque	0,69
% Material Volátil	78,89
Valor de poder calorífico	18000 $\frac{Btu}{lb}$
Peso molecular	1311 $\frac{g}{mol}$

Fuente: Instituto Colombiano Del Petróleo Ecopetrol S.A

4.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se consideraron las variables en el proceso de gasificación de acuerdo con la norma BS 4445:1969 y las deducciones Higman y Burgt (2007). Las variables más influyentes en el proceso son la temperatura y la cantidad de agente gasificante. Para la realización de las pruebas se hizo un diseño factorial 3^2 , en la Tabla 3 se muestran los factores y el dominio experimental (Anexo H).

Tabla 3. Factores y dominio experimental para la gasificación de asfaltenos

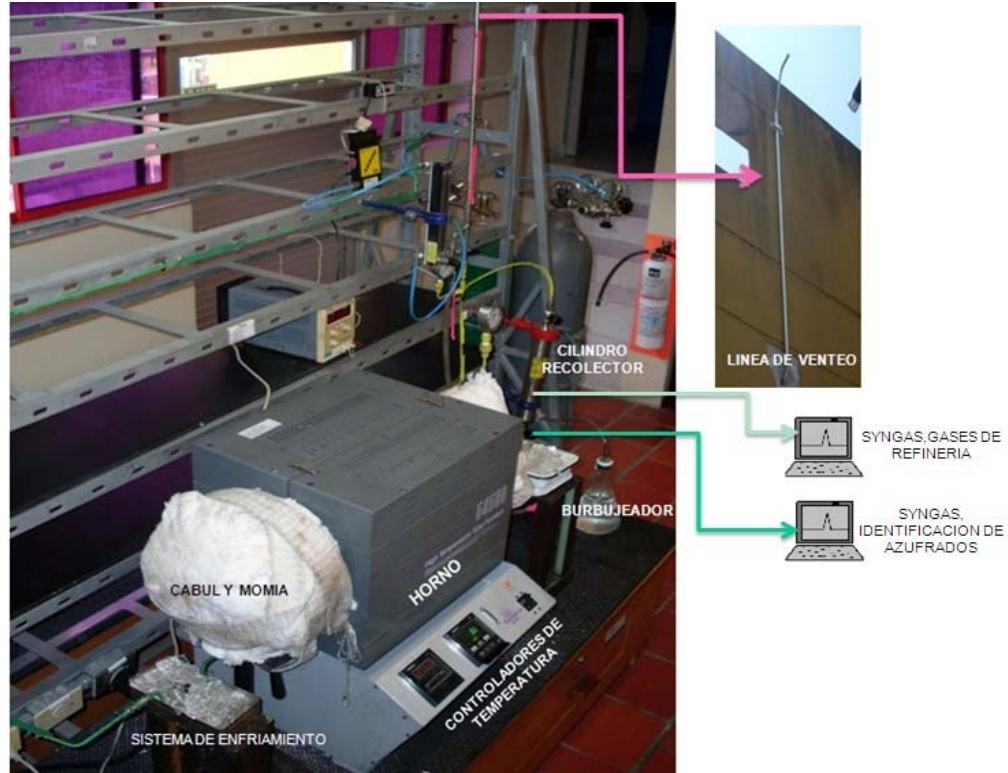
Dominio experimental			
Factores	Nivel (-1)	Nivel (0)	Nivel (1)
Temperatura de gasificación [°C]	900	950	1000
Cantidad de O ₂ Suministrado [L]	0,9	1,1	1,3

4.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS

Para cada una de las pruebas se siguió la siguiente metodología:

Se pesaron 15 g de asfaltenos, que fueron introducidos al reactor, se dejó una atmosfera inerte pasando argón a todo el sistema en continuo durante 5 minutos a una velocidad de flujo volumétrico de 0.5 L/min, durante este tiempo se realizaron pruebas de fugas y se procedió a cerrar la válvula de entrada y salida del equipo de gasificación, garantizando que se mantuviera la atmosfera inerte, luego se procedió a aislar las partes del reactor sobresalientes en el horno y la instalación de un sistema de enfriamiento para las válvulas de entrada y salidas del equipo de gasificación, ya que su temperatura limite de trabajo es de 66°C.

Figura 5. Esquema experimental del proceso de Gasificación de asfaltenos



Una vez realizada la adecuación de todo el sistema, se procedió a la programación de las rampas de calentamiento. Cuando el sensor del equipo de gasificación reportó una temperatura de 600°C se abrió la válvula de entrada del equipo de gasificación para el suministro del agente gasificante (oxígeno), enviado a 170 psi, dejándolo reaccionar junto con los asfaltenos hasta la temperatura de set point programada (Tabla 4). El proceso se realizó en un sistema discontinuo, en todo el proceso se registro el aumento de la presión cada 20°C. Para la recolección del syngas se procedió a abrir la válvula de salida del equipo de gasificación, usando la norma GPA 21166 se realizó la toma del syngas, una vez recolectado el syngas fue llevado al laboratorio de cromatografía del (ICP)-Ecopetrol S.A donde se realizaron los siguientes análisis cromatográficos:

identificación de azufrados siguiendo la norma ASTM 5504 y gas de refinería siguiendo la norma UPO 539.

Para los análisis de gas de refinería se conto con un equipo agilent 6890 –detector FID-TCD y para la identificación de azufrado con un equipo agilent 6890 –detector específico de azufre por quimilumiscencia.

Los residuos (cenizas y coque) dejados por la gasificación de asfaltenos fueron recogidos un día después de la prueba, ya que se debía esperar el enfriamiento del equipo de gasificación.

Tabla 4. Tiempo de operación y reacción

Niveles de temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	Tiempo de operación (min)
900	91	129
950	125	163
1000	149	187

La secuencia experimental que se llevó a cabo se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Diseño experimental para la gasificación de asfaltenos

Condiciones de operación		
Experimento	Temperatura[°C]	Cantidad de agente gasificante [L]
1	900	1,1
2	900	0,9
3	900	1,3
4	950	1,1
5	950	0,9
6	950	1,3
7	1000	1,1
8	1000	0,9
9	1000	1,3

5 RESULTADOS DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS

Tabla 6. Resultados obtenidos en la gasificación de asfaltenos

Variación de la temperatura y el agente gasificante en el syngas									
Temperatura de gasificación (°C)	900			950			1000		
Pruebas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% de O ₂ teórico requerido en una combustión total	40%	33%	47%	40%	33%	47%	40%	33%	47%
Cantidad de O ₂ suministrado (L)	1,1	0,9	1,3	1,1	0,9	1,3	1,1	0,9	1,3
Presión (psi)	160	160	190	190	182	230	220	230	220
Gas de refinería UOP 539									
H ₂ % mol	18,9029	17,7354	15,71059	25,2044	23,0850	21,9652	29,7573	31,7024	31,5313
CO %mol	8,9419	8,9963	8,0124	11,6625	10,1325	11,0904	14,3148	13,0054	14,7679
CO ₂ % mol	7,7971	7,4874	8,4654	7,1132	5,1509	5,7854	4,01952	2,6646	3,4822
CH ₄ % mol	54,6130	53,8423	47,4288	49,6805	48,8797	44,6612	38,8070	40,7924	39,8188
O ₂ % mol	8,1358	10,6079	18,1697	4,6344	10,9485	15,1540	11,9404	10,7268	9,3499
N ₂ % mol	0,6730	0,6917	0,6621	0,6671	0,6708	0,6377	0,65783	0,6415	0,5967
otros %mol	0,9359	0,6387	1,5507	1,0375	1,1322	0,7057	0,5029	0,4664	0,4528
total %mol	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Identificación de azufrados ASTM 5504									
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S) ppm (wt)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,0247	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfuro de carbonilo (COS) ppm (wt)	38,7639	30,645	40,7269	30,3003	38,845	23,9542	70,5507	40,4421	54,7263
N.I. ppm (wt)	0,974	1,659	0,7823	0,3762	2,775	0,4101	8,8462	2,0033	14,9588
Disulfuro de carbono (CS ₂) ppm (wt)	5,7367	5,7529	4,7476	6,8996	7,7327	3,3445	8,4231	5,7216	8,6187
Tiofeno (C ₄ H ₄ S) ppm (wt)	8,4002	9,5566	5,5775	1,5838	2,5991	0,9072	1,5911	1,1366	1,0704
Dimetildisulfuro ppm (wt)	0,138	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,1215	N.D.	0,1458	0,1996
2metiltiofeno ppm (wt)	0,2098	0,2197	N.D.	N.D.	0,1056	N.D.	N.D.	0,1094	0,0898
3metiltiofeno ppm (wt)	0,2053	0,1882	N.D.	N.D.	0,1108	N.D.	0,1065	0,0659	0,0822
Trimetiltiofeno ppm (wt)	0,1815	0,1582	0,1828	N.D.	1,4952	N.D.	N.D.	0,3684	0,161
n-heptilmercaptano ppm (wt)	0,1604	0,332	0,2299	0,077	3,0698	N.D.	N.D.	0,4098	N.D.
Tetrametiltiofeno ppm (wt)	0,1977	1,109	0,7147	0,1678	10,0144	N.D.	1,0578	1,0631	0,2598
Benzotiofeno ppm (wt)	0,5455	0,9253	0,6592	0,341	3,4741	0,7656	N.D.	1,3425	N.D.
7-metilbenzotiofeno ppm (wt)	0,683	0,8905	0,5361	0,4193	1,1873	0,467	N.D.	0,8483	N.D.
Azufre Total ppm (wt)	56,196	51,4366	54,1571	40,165	71,7055	29,9948	90,9678	53,6567	80,4854
Relación de H ₂ /CO	2.1139	1.9713	1.9607	2.1611	2.783	1.980	2.0787	2.4376	2.1351
Residuos de la gasificación (g)	6	5.16	4.69	4.94	4.23	4.72	3.66	4.35	4.04

Los residuos de las pruebas 1 y 7 se analizaron en los laboratorios de crudo pesado y espectroscopia del (ICP)-Ecopetrol S.A, para determinar su composición elemental. Estas fueron analizadas por ser la del nivel más alto y bajo de temperatura utilizando 40% de agente gasificante, en el cual se reportaron en general los mejores resultados.

Tabla 7. Resultados del análisis elemental de los residuos de la gasificación

Tipo de análisis y norma	Componente	Prueba 1	Prueba 7
Azufre productos petróleo-leco ASTM D 1552	Azufre (%wt)	4.8	4.7
Carbono, hidrogeno CH ASTM D 5291	C (%wt)	90.2	90.77
Carbono, hidrogeno CH ASTM D 5291	H (% wt)	1.31	1.82
Cenizas de carbón y coque ASTM D 3174	Cenizas de carbón B.C.D (%wt)	1.14	1.31
Nitrógeno básico en hidrocarburo UOP 269	Nitrógeno básico en hidrocarburos(%wt)	N.I.	0.11
Análisis cuantitativo crudos ICP-OES	Níquel ppm (wt)	424.02	1513.16
Residuo carbón micro ASTM D 4530	Residuo carbón micro (%wt)	98.7	95.55
Análisis cuantitativo crudos ICP-OES	Vanadio ppm (wt)	1625.22	7257.31

6 ANALISIS DE RESULTADOS DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS

El efecto en la variación de la cantidad de agente gasificante y la temperatura se opresenta a continuación:

La conversión de carbono se pudo determinar en las pruebas 1 y 7, para las cuales se conocía la cantidad de carbono en el residuo de la gasificación (Tabla 7 y 8).

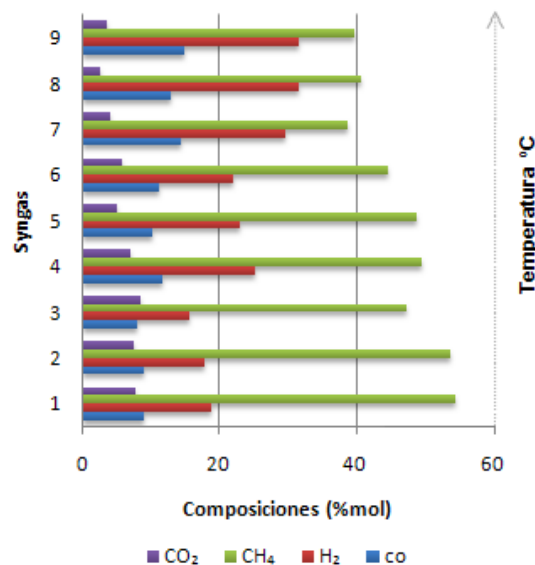
Tabla 8. Conversión de carbono

Conversión de Carbono (%)	
Prueba 1	Prueba 7
58	75

El mayor rendimiento másico del syngas se presentó en la prueba 7 y 9 con un porcentaje del 77% en cada una y el menor rendimiento másico fue de 62% presentado en la prueba 1 (Anexo I). Como se explicara más adelante, el aumento de la temperatura en la gasificación de asfaltenos hace que el proceso sea más eficiente y por lo tanto disminuya la cantidad de alquitranes y de residuos subproductos de la gasificación, mejorando así las composiciones del syngas y la conversión de carbono. En la prueba 7 se presentó mayor conversión de carbono que en la prueba 1 debido a que el residuo dejado por la prueba 7 fue de 3,66 g y el de la prueba 1 de 6 g (Tabla 6-8).

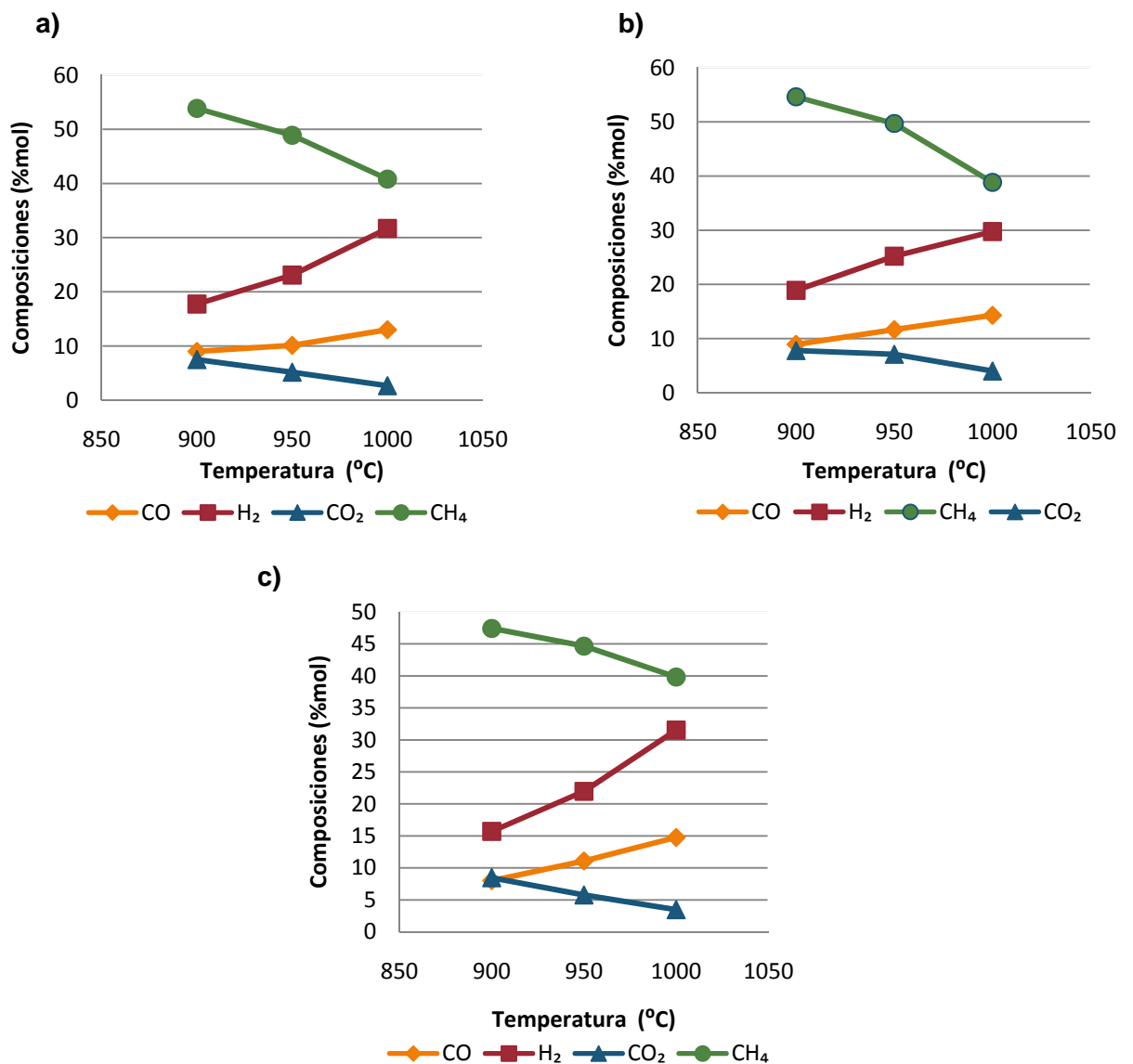
La tendencia de crecimiento en la composición del CO y H₂ se mantuvo durante cada prueba realizada (Figura 6), las variaciones en la composición del syngas con la temperatura muestran que la composición del CH₄ es significativa, pero con el aumento de la temperatura disminuye al igual que la composición del CO₂. Las composiciones del CO y H₂, presentan un aumento significativo con la temperatura (Tabla 6 y Figura 7).

Figura 6. Porcentajes experimentales del syngas



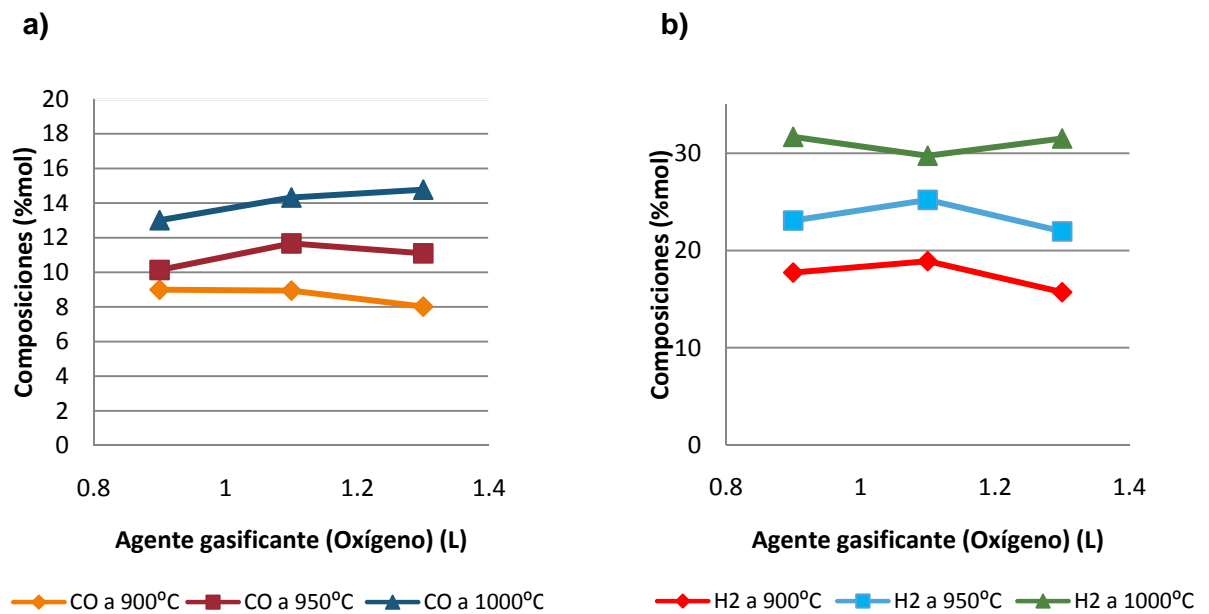
Estos cambios se presentaron debido al efecto de la temperatura sobre la conversión de equilibrio (*Ecuación 10*), ya que en el caso de la *ecuación 5* (*reacción de metanación*) la constante de equilibrio disminuyó con el aumento de la temperatura, a diferencia de las *ecuaciones 7 y 8* (*reacción de boudouard y water gas*) donde el aumento de temperatura favorece la constante de equilibrio y por tanto la conversión de equilibrio.

Figura 7. Variación del syngas con la temperatura a) utilizando 33% de agente gasificante b) utilizando 40% de agente gasificante c) utilizando un 47% de agente gasificante



El mayor contenido de H₂ en las temperaturas de 900°C y 950°C se logra con el 40% de agente gasificante mientras que a 1000°C se logra con el 33% de agente gasificante. Para el CO se observa que a temperaturas de gasificación de 900°C 950°C el mayor contenido se da con 40% de agente gasificante, mientras que a 1000°C el mayor contenido de CO se logro con 47% de agente gasificante (Figura 8). Se considera que estos cambios se generan debido a que el incremento en la temperatura mejora la combustión en el proceso, cambiando así el equilibrio de las reacciones.

Figura 8. Variación de las composiciones con el agente gasificante a) variación del CO, b) variación del H₂



La mayor relación H₂/CO para las dos niveles mayores de temperaturas de gasificación se obtiene a 33% de agente gasificante (Tabla 6).

El contenido de compuestos de azufre aumenta al aumentar la temperatura y esto se explica por el hecho de gasificar más material y tener menos residuos de la gasificación (Tabla 7).

La composición de oxígeno presentada se debe a que en el proceso de gasificación las cadenas más pesadas de los asfaltenos no se rompieron completamente, sino que parte de estas se convirtieron en coque, quedando parte del oxígeno suministrado sin reaccionar. La reacción del oxígeno aumento a medida que aumento la temperatura esto debido a que más material fue gasificado (Tabla 6).

La presencia de alquitrans en el proceso disminuyó con la temperatura siendo nula en 1000°C. La cantidad de residuos, subproducto del proceso de gasificación muestran una disminución con el aumento de temperatura debido a que a mayor temperatura más material es gasificado. En el análisis realizado a estos residuos, se encontró que parte de estos no contenían solamente cenizas, sino también carbono e hidrógeno (Tabla 7) lo que indica que los asfaltenos requieren temperaturas superiores a las trabajadas para logra su gasificación total.

Realizando la comparación con los resultados del syngas y los resultados del syngas proporcionados por Sasol (Tabla 9), las composiciones del H₂ y CO son similares a las obtenidas en las pruebas a 1000°C, mientras los resultados de CO₂ y CH₄ varían en gran cantidad con respecto a los reportados por Sasol.

Tabla 9. Composición del syngas de Sasol- Lurgy gasifier y composición del Syngas a partir de la gasificación de asfaltenos

Syngas	Sasol-lurgy gasifier	Prueba 7	Prueba 8	Prueba 9
Temperatura de operación	(800 a 1000°C)	1000°C	1000°C	1000°C
H ₂	39	29,76	31,70	31,53
CO	18	14,31	13,01	14,77
CO ₂	31	4,02	2,66	3,48
CH ₄	11	38,81	40,79	39,82
N ₂	1	0,66	0,64	0,59
H ₂ /CO	2,2	2.08	2.44	2.13
Agente gasificante	oxígeno + steam	Oxígeno	oxígeno	oxígeno
Combustible	Carbón	Asfaltenos	Asfaltenos	Asfaltenos

Fuente: (Dry, & Steynberg, 2004) y Autores

Para mejorar los resultados obtenidos se puede implementar el uso de una mezcla de oxígeno y vapor de agua como agente gasificante, manteniendo el balance de energía de las reacciones de combustión y de gasificación en el gasificador, como lo hacen las diferentes empresas gasificadoras (Shell, Texaco, Sasol) (Furimsky, 1999; Marano, 2003; Burgt, & Higman, 2007).

7 DISEÑO CONCEPTUAL DE UNA PLANTA DE PRODUCCION DE COMBUSTIBLE SINTETICO A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS.

7.1 GENERALIDADES

Se realizó el diseño conceptual de una planta industrial para la producción de combustible sintético a partir de la gasificación de asfaltenos, partiendo de los resultados obtenidos a escala de laboratorio (Figura 9), esta información se incorporo para la simulación de gasificación de asfaltenos en Aspen Plus el cual proporciona mejores resultados cuando se trabaja con sólidos. Con la corriente de gases de salida del gasificador se continuó con la simulación usando Aspen Hysys 2006.5 con el cual se realizó la desulfuración, reformado del metano, deshidratación y la síntesis de FT para obtener combustible sintético (diesel y gasolinas). Con el reformado de vapor realizado al syngas se mejoro el rendimiento del syngas obtenido en el proceso de gasificación.

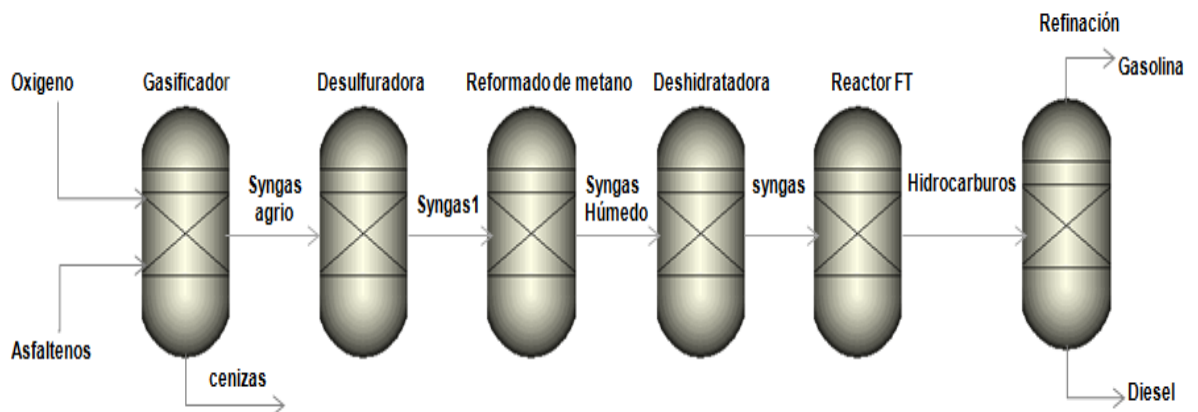
7.2 CONDICIONES Y RESULTADOS

Se tomo como alimento de entrada al gasificador 500 Toneladas/día de asfaltenos y 555 Toneladas/días de agente gasificante (oxígeno), se hizo en esta primera parte el escalado de los datos reportados en la prueba 7 para la simulación de gasificación de asfaltenos, se tomo la prueba 7 por que en general al utilizar 40% de agente gasificante se obtuvieron en promedio los mejores resultados y por ser

la prueba de nivel de temperatura más alto utilizando esta cantidad. Con base en los análisis de resultados de las pruebas de gasificación se menciona que el valor mínimo de metano presente en el syngas fue de 38.81%, el cual mediante el proceso de reformado se disminuyó a un 0% mejorando las composiciones de CO y H₂ de un 14.31% a un 26% y de un 29.76 % a un 69%.

Antes del proceso de reformado se hizo la purificación del syngas para posteriormente por medio de la síntesis de FT obtener 2324615,93 $\frac{\text{barriles}}{\text{año}}$ de diesel y 479303,95 $\frac{\text{barriles}}{\text{año}}$ gasolina (anexo J).

Figura 9. Diseño conceptual de una planta de combustible sintético a partir de la gasificación de asfaltenos



7.3 ANALISIS ECONÓMICO

De acuerdo a los resultados obtenidos en la matriz de flujo de fondos (Anexo K), se estima que el proyecto tiene una buena rentabilidad, obteniendo en las proyecciones un VPN de 836'606.796 USD, una TIR del 21%, y un TRI de 4 años, la rentabilidad se debe en gran medida al bajo costo de la principal materia prima (Asfáltenos).

Realizando un análisis de sensibilidad de acuerdo con las estimaciones de Peters y Timmerhaus (1991) para un diseño conceptual, la planta puede soportar cambios de escenarios en los costos de inversión fija de 32%, de 74% en costos de materias primas con una TIR del 11% siendo similar a la TAM tomada para el análisis la cual fue del 10%.

8 CONCLUSIONES

- 1 Los resultados obtenidos del proceso de gasificación de asfaltenos indican que a mayor temperatura aumenta la composición de H₂ y CO y disminuye la presencia de alquitranes y residuos. obteniéndose rendimientos máxicos del syngas de hasta 77%, esto debido a que se presenta un mayor rompimiento en las cadenas de los asfaltenos mejorando así el proceso de gasificación.
- 2 El porcentaje molar de CO presentó una tendencia de crecimiento con el aumento del agente gasificante a 1000°C, mientras que el H₂ presentó mayor porcentaje molar utilizando 33% y 47% de agente gasificante a 1000°C. Pero de acuerdo con las tendencias de crecimiento del H₂ y CO con los niveles de temperatura y agente gasificante, se obtuvieron en general mejores resultados utilizando un 40% de agente gasificante.
- 3 Los resultados obtenidos para las composiciones de H₂ y CO son cercanos a los reportados por Sasol (Dry, & Steynberg, 2004) con una diferencia de menos de 7,5%, por esto el análisis de factibilidad para el proceso de gasificación de asfaltenos resulta ser satisfactorio.
- 4 La composición de metano obtenida en las pruebas presentó un porcentaje bastante alto con relación a las composiciones reportadas por algunas plantas de gasificación (Shell, Texaco, Sasol), aunque con el aumento de la temperatura disminuyó su composición desde un 54.61% a 900°C hasta un 38.81 % a 1000°C, estos cambios en la composición se debe a que la *reacción de metanación* es exotérmica. la cantidad de CH₄ presentada puede ser disminuida utilizando una mezcla de oxígeno y vapor de agua como agente gasificante.

- 5 De acuerdo al diseño conceptual y el análisis económico realizado se encontró que la planta de combustibles sintéticos es rentable (TIR 21% de y un TRI de 4 años) con una producción de 2'803.919,88 barriles/ año.

9 RECOMENDACIONES

1. De acuerdo con el estudio realizado se recomienda para posteriores estudios implementar el uso de una mezcla de oxígeno y vapor de agua como agente gasificante, manteniendo el balance de energía de la combustión y de reacciones de gasificación en el gasificador.
2. Para obtener una conversión de carbono superior al 75%, la temperatura de operación debe estar por encima de los 1000°C. por ello es conveniente que para nuevos estudios se tengan un rango de temperaturas de operación de 1200°C a 1500°C, temperaturas que son utilizadas por Texaco, Prenflo y Shell para la gasificación de residuos del petróleo.
3. Debido a que el material del gasificador utilizado fue una limitante para alcanzar mayores niveles de temperatura, se considera que para posteriores estudios se realice una búsqueda de nuevo material y con ello implementar las dos recomendaciones anteriores.
4. Considerando que el análisis económico realizado a partir del diseño conceptual fue rentable, se sugiere seguir con la segunda fase del diseño, la cual es el diseño básico.
5. Es importante que la academia y los centros de investigación den continuidad al estudio de gasificación de asfaltenos, ya que el proceso de gasificación tiene diferentes aplicaciones que pueden generar alternativas para el desarrollo industrial en Colombia, como lo es en países como Sudáfrica, India, Estados Unidos, España, Italia, Bélgica, Japón, entre otros.

10 BIBLIOGRAFIA

BURGT, Maarten J y HIGMAN, Christopher. U.S: Elsevier, 2007. 416 p.

CENTENO, Guillermo. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. En: Sociedad Química mexicana. 2004. vol. 48, 179-188.

COERTZEN, M; DYK, J.C y KEYSER, M.J. Syngas production from South African coal sources using Sasol–Lurgi gasifiers. En: International Journal of Coal Geology. Agosto, 2005. vol. 65, p 243–253.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 0909 de 2008. Por la cual se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas y se dictan otras disposiciones. Bogota: El ministerio, 2008.

DAVIS, Burtron. Fischer-Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt. En: Ind. Eng. Chem. 2007. vol. 46, p. 8938-8945.

DELGADO, José Gregorio. Asfaltenos, Composición, Agregación, Precipitación. Mérida Venezuela: Universidad De Los Andes, Escuela De Ingeniería Química, 2006. 33 p.

DRY, Mark y STEYNBERG, André. Fischer-Tropsch Technology. South Africa: Elsevier, 2004. 680 p.

DRY, Mark. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. En: Catalysis Today. 2002. vol. 71, p 227–241.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Texaco Gasification Process Innovative Technology. Evaluation Report. U.S. 1995.

FERNANDES, Fabiano. Modeling and Product Grade Optimization of Fischer - Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor. En: Ind. Eng. Chem. 2006. vol. 45, p 1047-1057.

FURIMSKY, E. Gasification in Petroleum Refinery of 21 st Century. En: Oil & Gas Science and Technology . 1999. vol 54, No. 5, p. 597,618.

HOFFMAN, Zachary. Simulation And Economic Evaluation Of Coal Gasification With Sets Reforming Process For Power Production. Master of Science in Chemical Engineering. Louisiana.: B.S, Louisiana State University, 2005. 56 p.

HUANG, Jiejie; FANG, Yitian; CHEN, Hanshi y WANG Yang. Coal Gasification Characteristic in a Pressurized. En: Energy & Fuels , Julio, 2003. vol.17, p 1474-1479.

JONSSON, Kristina. Modelling And Simulation Of The Low Tar Methane Alkali Dual Cyclone Gasifier Including Fuel Pre-Treatment And Gas Applications. Master of Science Thesis in Energy Engineering. Sweden: Umea institute of technology, 2006. 39p.

MARANO, John. Refinery Technology Profiles Gasification and Technologies. US: Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Energy Information Administration., 2003.

NAVARRO, Lina. Obtención, caracterización y evaluación de las resinas presentes en el crudo castilla. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Facultas de ingenierías fisicoquímicas, Escuela de ingeniería química, 2004. 117 p.

NAVARRO, Lina. Caracterización De Resinas y Asfaltenos Provenientes Un Petroleo Pesado Colombiano (Crudo Castilla). Efecto De Las Resinas En La Estabilidad De Los Asfaltenos y El Proceso De Desasfaltado. En: Asociación Argentina de Ingenieros Químicos, Interamerican Confederation of Chemical Engineering .2006.

Ordenanza sobre grandes instalaciones de combustión y turbinas [Online]. Berlín.: Ministerio Federal de Justicia de Alemania (2009). Internet: <http://bundescht.juris.de/bimschv132004/index.html>.

PEREZ, Julio y CABARCAS, manuel. Potencial De La Tecnología "Gas To Liquids - GTL" En Colombia. En: Ciencia, Tecnología y Futuro, Instituto Colombiano Del Petroleo. 2005. Vol. 3, p 7-23.

PETERS, Max y TIMMERHAUS, Klaus. Plant Design and Economics for Chemical engineers. 4 ed. Colorado: Mc Graw Hill International, 1991. 740 p.

PETERS, Max y TIMMERHAUS, Klaus. [Online]. 2002. Internet: <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>.

SECADES, Alberto abad. Eliminación De H₂S De Gases de gasificación en reactores de lecho móvil a presión. Tesis doctoral. Zaragoza.: Instituto De Carboquímica, 2003. 396 p.

SHARMA, Atul; TAKANOHASHI, Toshimasa; MORISHITA Kayoko; TAKARADA, Takayuki y SAITO Ikuo. Low temperature catalytic steam gasification of HyperCoal to produce H₂ and synthesis gas. En: Fuel. Mayo, 2007. vol. 87, p. 491–497.

SMITH, J.M. *Ingeniería de la cinética química*. 6 ed. México: McGraw-Hill, 1991. 763 p.

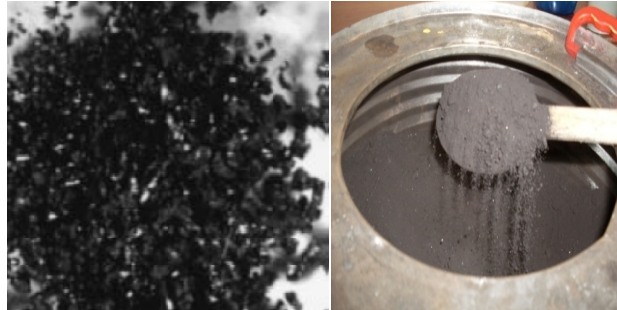
SUBHASH, Thiam Leng. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. En: Bioresource Technology. 2008. vol. 99, p 7911–7922.

WALLACE, Paul; ANDERSON, RODARTE, Alma y PRESTON, William; Heavy Oil Upgrading by the Separation and Gasification of Asphaltenes En: Gasification Technologies Conference. San Francisco, California, 1998.

11 ANEXOS

ANEXO A 1. CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE LOS ASFALTENOS

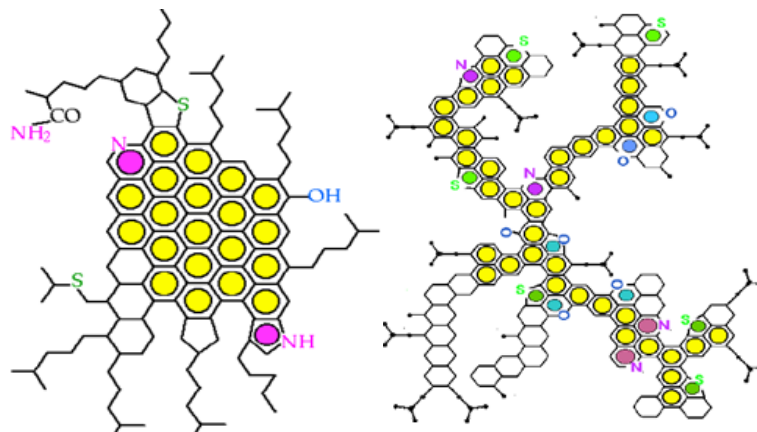
Figura A 1. Asfaltenos, a) asfaltenos Desasfaltado b) asfaltenos Desasfaltado después de un proceso de secado y trituración



Los asfaltenos tienen un peso molecular entre 1000 y 2000, su tamaño de molécula se encuentra en un rango de 60-90 Armstrong y generalmente poseen un punto de ebullición mayor a 500°C (Delgado, 2006).

Estructura de los asfaltenos:

Figura A 2. Estructuras hipotéticas de asfaltenos propuestas



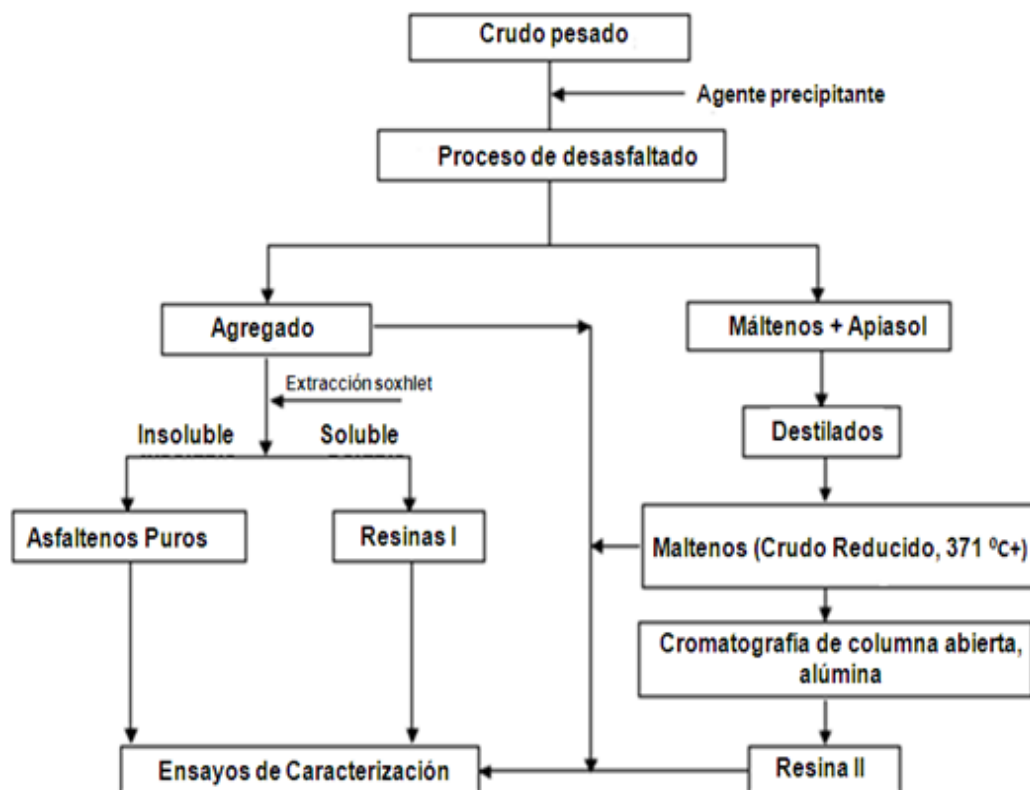
Fuente. (Navarro 2004)

Diferentes estudios concluyen que los asfaltenos se componen de núcleos aromáticos condensados con sustituciones nafténicas y alquílicas, heteroátomos y compuestos metálicos que pueden estar dispersos en toda la molécula.

Estas estructuras de asfaltenos, se han definido gracias a la aplicación y combinación de la espectroscopia infrarroja, la espectrometría de masas, la difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear, la medición de los pesos moleculares y el análisis elemental (Navarro, 2004).

Los asfaltenos pueden ser separados del crudo pesado por medio del proceso de Desasfaltado que se muestra en la Figura A3.

Figura A 3. Proceso de Desasfaltado



Fuente: (Navarro, 2006)

El agente precipitante es apiasol una mezcla de butano, pentano y hexano

Tabla A 1. Análisis elemental de asfaltenos separados con diferentes precipitantes

ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICIÓN (%PESO)				
		C	H	N	O	S
CANADA	n - pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5
	n - heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8
IRAN	n - pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5
	n - heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8
IRAQ	n - pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5
	n - heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8
KUWAIT	n - pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4
	n - heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8

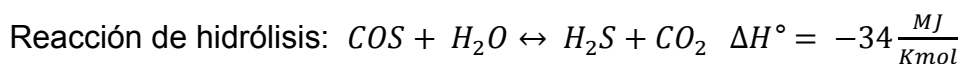
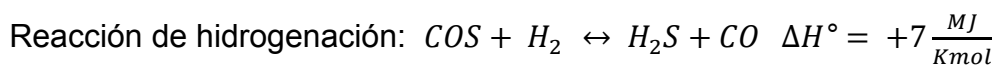
Fuente: (Delgado, 2006)

ANEXO B 1. CONTAMINANTES Y PURIFICACION DEL SYNGAS

La presencia de compuestos azufrados en el gas de síntesis representa un veneno para los catalizadores en la mayoría de las aplicaciones químicas, incluyendo Fischer-Tropsch. En procesos de alta temperatura, todos los componentes sulfurados se convierten a H₂S y COS, también están presentes otros compuestos como SO_x y CS₂.

El COS puede eliminarse como tal o hidrolizarse a H₂S para después ser eliminado. El H₂S debe eliminarse de los gases de gasificación antes de ser introducido a la aplicación para la cual sea destinado.

La relación entre el contenido de H₂S y el COS se determina mediante las dos reacciones siguientes (Dry, & Steynberg, 2004):



La eliminación de H₂S del syngas puede realizarse en procesos de baja o de alta temperatura. Actualmente en la mayoría de los casos se realiza por medio de procesos que operan a bajas temperaturas, que se encuentran en el intervalo de -40 y 150 °C y utilizan principalmente sorbentes líquidos basados en distintas aminas. Por otro lado, la desulfuración a alta temperatura se realiza mediante la retención con sorbentes sólidos como ferritas o titanatos de zinc (500-700 °C) o con sorbentes (Secades, 2003). Para la remoción de estos contaminantes se basan en los siguientes principios:

- Absorción (física o química): Absorción en un líquido sorbente con un posterior paso de desorción.
- Adsorción (física o química): Adsorción sobre una masa de partículas sólidas.

- Difusión a través de una membrana permeable o semi-permeable.
- Conversión química, generalmente sobre un catalizador, frecuentemente es un paso preparatorio de uno de los tres métodos anteriores.

Pureza del syngas: Esta puede variar con la aplicación, para una aplicación química como SNG requiere una desulfuración a 100 ppbv o menor, para un IGCC power tiene un límite máximo de 5 ppmv de SO₂ en el flujo de gas.

En el caso específico de la síntesis FT, los sulfuros presentan un veneno para los catalizadores especialmente para el de cobalto (Tabla B1)

Tabla B 1. Especificaciones del syngas para el proceso de Fischer Tropsch

Componente	Máxima Concentración permitida
H ₂ S + COS + CS ₂	< 1 ppmv
NH ₃ + HCN	< 1 ppmv
HCL + HBr + HF	< 10 ppbv
Metales alcalinos	< 10 ppbv
Sólidos (Polvo y Cenizas)	Cerca de cero
Alquitranes	Bajo el punto de rocío
Fenoles y similares	< 1 ppmv

Fuente: (Dry, & Steynberg, 2004)

Otro aspecto importante es la emisión de sulfuros al ambiente ya que la mayoría de los compuestos de azufre son altamente tóxicos, y al ser emitidos a la forman lluvia acida, razón por la cual se han creado normas que regulan estas emisiones al ambiente.

En la Tabla B2 se muestran las composiciones de gas de síntesis característico de un gasificador MPG antes y después del proceso de limpieza del gas:

Tabla B 2. Composiciones características del syngas antes y después de la purificación

Residuos Pesados			
composiciones		Gas Crudo	Gas limpio después de desulfuración
CO ₂	[%mol]	3,24	3,26
CO	[%mol]	58,25	48,63
H ₂	[%mol]	46,02	46,39
CH ₄	[%mol]	0,2	0,2
N ₂	[%mol]	0,65	0,66
Ar	[%mol]	0,85	0,86
H ₂ S	[%mol]	0,79	≤ 10 ppmv
Total	[%mol]	100	100
HHV	MJ/Nm ³	12,24	12,13
LHV	MJ/Nm ³	11,31	11,22

Fuente: (Dry, & Steynberg, 2004)

Teniendo en cuenta la normatividad europea, este gasificador cumple todos los requisitos ambientales pues según la norma 13. BImSchV emitida por el ministerio federal de justicia de Alemania, la concentración máxima permisible al ambiente es de 140 ppmv.

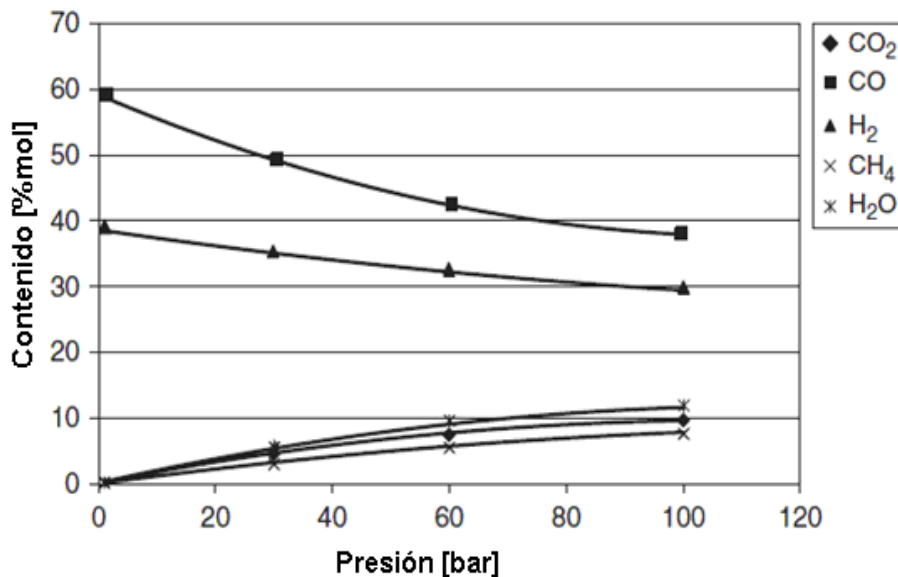
Para Colombia existe la resolución 0909 de 2008 en el cual se estipulan las emisiones permitidas de contaminantes, esta establece que para el caso de los sulfuros es permitido como máximo un total de 500 mg/m³ (175 ppmv).

Con respecto a la presencia de contaminantes en combustibles líquidos, a partir del 2010 empezara a regir la resolución 1180 de 2006 de los ministerios de medio ambiente y minas, que obliga a reducir la presencia de azufre en la gasolina de 1000 ppm a solo 300 ppm; en diesel corriente de 4500 ppm a solo 500 ppm y en diesel extra de 1200 ppm a 500 ppm.

Ambientalmente los productos de las síntesis FT tienen una ventaja frente a los producidos en refinería, ya que la mayoría de compuestos azufrados son removidos en una etapa del proceso, razón por la cual es de esperarse que los niveles de azufre estén muy por debajo de los estipulados por la ley.

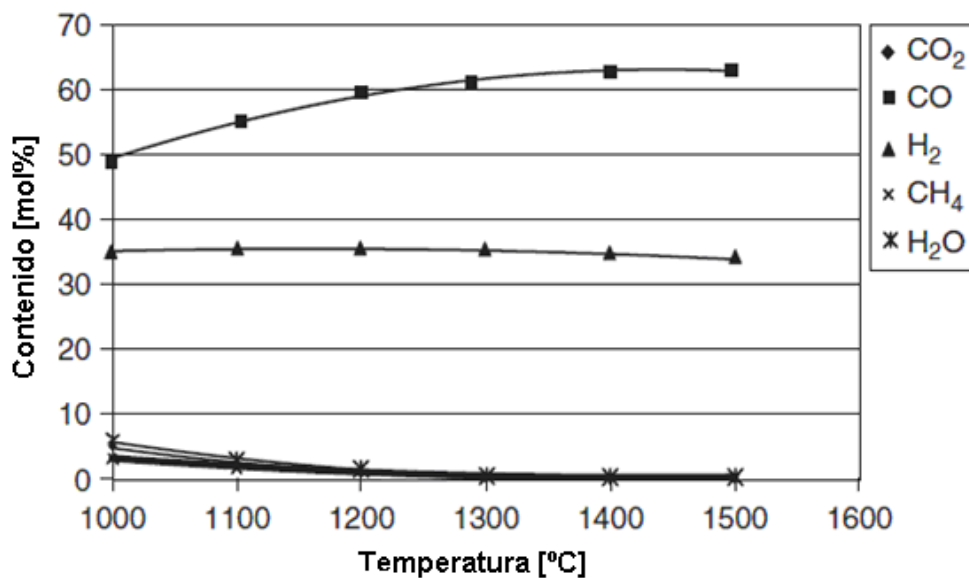
ANEXO C 1. GRAFICAS DE LOS PRINCIPALES EFECTOS DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA SOBRE EL SYNGAS

Figura C 1. Variación en la composición del syngas con la presión a 1000°C



Fuente: (Burgt & Higman, 2007)

Figura C 2. Variación en la composición del syngas con la temperatura a 30 bar



Fuente: (Burgt & Higman, 2007)

ANEXO D 1. CARACTERISTICAS DE LOS TIPOS DE GASIFICADORES Y SYNGAS DE GASIFICADORES COMERCIALES

En práctica actualmente para el proceso de gasificación existe una gran gama de gasificadores. Estos reactores pueden ser agrupados en tres categorías (Burgt & Higman, 2007):

- **Gasificador de lecho móvil:**

También llamado gasificador de lecho fijo, son caracterizados por un lecho en el cual el carbono desciende lentamente bajo la acción de la gravedad, este es gasificado por un agente gasificante que entra en contra corriente al combustible, el gas de síntesis caliente de la zona gasificación se usa para precalentar y pirolisar el flujo de combustible descendente. Con este proceso el oxígeno consumido es bajo, pero los productos de la pirolisis generalmente están presentes en el gas de síntesis producido.

- **Gasificador de lecho fluidizado:**

Las partículas de combustible se introducen en un flujo ascendente de gas, en el que se encuentran suspendidas mientras se produce la reacción. La temperatura de operación es inferior a la de fusión de las cenizas del combustible (800-1050°C), para que éstas se puedan descargar en forma seca o aglomerada. Ofrecen una buena mezcla entre el combustible y el oxidante, el cual promueve la transferencia de masa y energía. Esto asegura una distribución regular del material en el lecho, y por lo tanto que sea inevitable que una pequeña cantidad del reactante se remueva con las cenizas, esto pone una limitación en la conversión del carbón en el proceso de lecho fluidizado. Este tipo de gasificador se ha utilizado para operar carbón de baja calidad, como carbón lignítico, turba o biomasa.

- **Gasificador de lecho arrastrado:**

Operan con el combustible y el agente gasificante en flujo co-corriente. El tiempo de residencia en el proceso es corto (unos pocos segundos), el alimento debe ser triturado hasta que alcance un tamaño de partícula menor de 10 μm para promover la transferencia de masa y permitir el transporte del gas, dando un corto tiempo de residencia; además se requieren altas temperaturas para asegurar una buena conversión. Este tipo de gasificador no tiene ninguna limitación en cuanto a especificaciones técnicas del tipo de combustible utilizado.

Tabla D 1. Características del syngas obtenido en algunos gasificadores comerciales

Tipo de gasificador	Lecho Móvil	Lecho Fluidizado		Lecho arrastrado		
	BG/L	KRW	HTW	Texaco	Global Energy	PRENFLO
Agente gasificante	Oxigeno	Aire	Oxigeno	Oxigeno	Oxigeno	Oxigeno
Temperatura de Gasificación [°C]	800-1100	980	930	1450	1400	1400
Presión de gasificación [Mpa]	2.8	2.1	2.5	-	2.8	2.5
CO	46	24	33	40	38	61
H ₂	26	15	28	30	28	22
CH ₄	3.8	1.4	4.6	0.1	1.0	<0.05
CO ₂	2.9	5.5	16	11	10	3.8
H ₂ O	16	5.1	17	16	22	<1
N ₂ + Ar	4.2	49	1.4	1.9	1.0	12
H ₂ S + COS	1.1	-	-	1.0	-	0.5- 1
PCI [KJ/Nm ³]	10500	6900	9400	8900	8700	10400

Fuente: (Secades, 2003)

ANEXO E 1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL PROCESO DE FT Y PLANTAS COMERCIALES

• Distribución de productos de FT

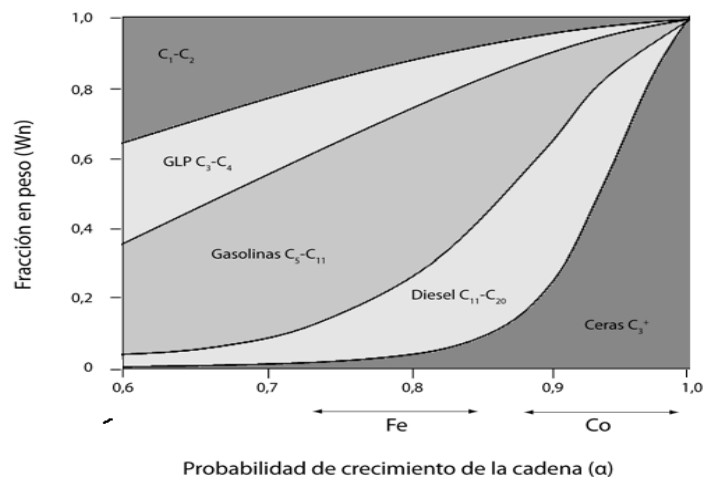
Los productos de la síntesis FT forman una compleja mezcla multicomponente con una variación sustancial en el número de carbono y tipo de producto. Los productos principales son parafinas lineales y α -oleofinas (Pérez, & Cabarcos, 2005).

La distribución de los productos se puede describir mediante la relación de Anderson-Schulz-Flory (Dry, & Steynberg, 2004):

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1}$$

En donde W_n es el porcentaje en peso de un hidrocarburo con n átomos de carbono, α determina la distribución del número total carbonos en los productos Fischer-Tropsch, El rango de α depende de las condiciones de la reacción y del tipo de catalizador.

Figura E 1. Probabilidad de distribución de productos por catalizador



Fuente: (Pérez, & Cabarcos, 2005)

- **Tipos De Reactores De Fisher-Tropsch**

La reacción FT es altamente exotérmica por lo cual el principal desafío para el diseño de los reactores es remover el calor liberado, ya que si no se realiza eficientemente se genera sobrecalentamiento, ocasionando altos depósitos de carbón sobre el catalizador y una formación abundante de metano. En la Figura E2 se muestra esquemáticamente los cuatro tipos de reactores utilizados para el proceso FT, con los intervalos de temperatura de operación y las principales plantas comerciales (Pérez, & Cabarcos, 2005; Dry, & Steynberg, 2004).

Figura E 2. Tipos de reactores FT

	Tecnología original		Tecnología avanzada del siglo 21	
Alta Temperatura (320-350°C) Gasolinas y Oleofinas		Lecho Fluidizado Circulante		Lecho Fluidizado
Bajas Temperatura (220-250°C) Diesel y ceras		Lecho Fijo Tubular		Fase Slurry
Plantas comerciales	Lecho Fluidizado Circulante	Lecho Fijo Tubular	Lecho Fluidizado	Fase Slurry
	•Sasol Secunda •Mossel Bay (PETROSA)	•Sasolburg •Shell- SMDS	•Sasol secunda	•Sasolburg

- **Tipos de Catalizadores utilizados en proceso FT**

Para que se pueda llevar a cabo el proceso de polimerización se ve la necesidad de utilizar un catalizador que acelere la reacción. Los catalizadores de cobalto y hierro son los más utilizados; el catalizador de hierro se utiliza para altas tolerancias de sulfuros y relaciones bajas de H₂/CO, mientras que el catalizador de cobalto tiene una mayor conversión y un mayor tiempo de vida (Subhash, 2008; Davis, 2007; Dry, 2002) a continuación se muestra un cuadro comparativo de los diferentes catalizadores utilizados en la síntesis FT (Pérez, & Cabarcos, 2005):

Tabla E 1. Principales catalizadores utilizados en la reacción FT

Catalizador	Ventajas	Desventajas
Hierro (Fe)	Minima producción de hidrocarburos ligeros. Amplio rango de fracciones H ₂ /CO en el gas de síntesis. A altas temperaturas (613 K) es ideal para la producción de oleofinas claras con una baja selectividad hacia el metano. Mayor actividad.	Limitada para la producción de ceras pasadas. Tiende a formar carbón, causando la desactivación del catalizador. Se produce una gran cantidad de agua, lo que produce una inhibición en la actividad del catalizador, disminuyendo el crecimiento de la cadena.
Cobalto (Co)	Mayor tiempo de vida del catalizador. Baja tendencia a formar carburos a 473- 573K y 2,5 – 4Mpa. Gran selectividad a la formación de ceras. Menor costo operativo en el proceso. Se adicionan promotores (Ru, Re o Pt) para prevenir la desactivación del catalizador.	Menor tolerancia al azufre y al amoníaco que el catalizador de hierro. Muy reducido el rango de fracciones H ₂ /CO. Alto precio (230 veces más que el de hierro), por lo cual es soportado sobre óxidos de metal. Para estos a su vez maximizan la selectividad y la actividad del catalizador.
Niquel (Ni)	Posee una mayor actividad que el cobalto puro. Menos tendencia a la producción de carbono.	Forma fácilmente metal-carbonilos volátiles. En condiciones industriales, se produce principalmente metano.
Rutenio (Ru)	Catalizadores FT más activos. Se obtienen ceras de alto peso molecular a temperatura de reacción tan bajas como 423 K, activado en su forma metálica sin promotores para estabilizar su actividad.	Su alto precio (3 * 10 ⁵ veces mas caro que el de hierro) lo excluye en aplicaciones de escala industria. Es limitado para estudios académicos debido a la dificultad de controlar la reacción.

- **Plantas comerciales FT**

Figura E 3. Plantas comerciales de FT

Ubicación	Empresa	Fecha de arranque	Origen del gas de síntesis
Sasolburg (Sudáfrica)	Sasol Chemicals	1955	Hasta 2004: carbón Desde 2004: gas natural
Secunda (Sudáfrica)	Sasol Synfuels	1979	Carbón
Bintulu (Malaysia)	Shell	1993	Gas natural
Mossel Bay (Sudáfrica)	PetroSA	1993	Gas natural
"Oryx" (Qatar)	Sasol Chevron y Qatar Petroleum	2007	Gas natural
Escravos (Nigeria)	Chevron y Nigeria NPC	en construcción	Gas natural
"Pearl" (Qatar)	Shell y Qatar Petroleum	en construcción	Gas natural
ErDOS (Mongolia Interior, China)	Yitai	en construcción	Carbón

Fuente: (Dry, & Steynberg, 2004)

Si se desea un mayor rendimiento (g de producto / g del total de hidrocarburo) las condiciones óptimas reportadas son las presentadas en la Tabla E1.

Tabla E 2. Rendimiento optimo para la producción de combustible sintético

Rendimiento optimo	H ₂ /CO	Presión (Mpa)
Gasolinas, diesel y ceras	0.6	3.0
Diesel después de HC+HI	0.6	3.0
Oleofinas (C4+)	2.00	2.1
Oleofinas (C15+)	0.6	3.0

Fuente: (Fernandes, 2006)

Pero si lo que se busca es una máxima producción (toneladas del producto / hora) las condiciones reportadas en la Tabla E2:

Tabla E 3. Producción óptima de combustibles sintéticos

producción optima	H ₂ /CO	Presión (Mpa)
Gasolina	1.36	3.0
Diesel	1.11	3.0
Ceras	0.90	3.0
Diesel después de HC+HI	1.10	3.0
Oleofinas (C4+)	1.75	3.0
Oleofinas (C15+)	2.33	3.0

Fuente: (Fernandes, 2006)

ANEXO F 1. EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA EN EL MONTAJE DE GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS

En la Tabla F1 y F2, se encuentran los equipos empleados en el montaje. Los equipos calibrados fueron: el horno tubular Thermolyne 54500, flujometro con válvula de alta resolución, el controlador de flujo másico y los medidores de presión. El desarrollo de la calibración de los equipos estuvo a cargo del personal de instrumentación y control de la planta piloto ICP.

- **Calibración del horno tubular thermolyne 54500:**

Debido a que el horno tubular contaba con una termocupla tipo J y estaba programado para esta, la cual trabaja en un rango de temperatura de (-200 A 1200°C), esta fue remplazada por una termocupla tipo K, la cual trabaja en un rango de temperatura de (-200 A 1350°C), este cambio fue realizado por el rango de temperatura de trabajo. Con este cambio se realizó nuevamente la programación de controlador PID, y por medio de un sensor de temperatura se corrobora que la temperatura sensada por este dentro del horno tubular fuera igual a la temperatura sensada por la termocupla, la cual se mostrada en la pantalla del controlador PID. Además se ajusto la alarma de máxima temperatura de trabajo en el controlador PID.

Tabla F 1. Equipos utilizados para la realización del montaje

<p>Horno tubular Thermolyne 54500: El horno tubular se compone principalmente de una termocupla tipo J o K y de un sistema de control de temperatura, que consiste de un controlador PID, controlador de corriente, un switch, una luz piloto y dos ventiladores. La máxima temperatura de operación es de 1500°C.</p>	
<p>Reactor: El material del el tubo del reactor es de acero inoxidable 304 SS, SCH 40 de 2/(1/2) y 70 cm de longitud sus condiciones máximas de operación son de 2000 psi y 1050°C con un factor de seguridad de 1,5.</p> <p>El tubo del reactor cuenta con un sistema de bridas de cuello, bridas ciegas, dos empaques espirumetalico para el sello de estas y 16 tornillos, el material de este sistema es acero al carbón sus condiciones máximas son de 300 Psi y 700 °C.</p>	 
<p>Cilindro de muestreo: De material de acero inoxidable tiene dos válvulas tipo aguja. Las condiciones máximas de presión son de 2496 psig .</p>	
<p>Erlenmeyer: De 1000 ml y de presión máxima de 300 psi</p>	
<p>Fuente reguladora en corriente y voltaje Protek: utilizada para el controlador de flujo másico con rango un de 12 a 24 voltios</p>	

Tabla F 2. Instrumentación utilizada para la realización del montaje

<p>Válvula unidireccional swagelok SS4C-1 de ¼ de pulgada:</p> <p>Esta válvula permite evitar el contraflujo en el sistema por medio de un resorte el cual ocasiona el cierre en el sentido contrario al flujo cuando este tiene 1 Psi de presión, su temperatura máxima es de 190°C</p>	
<p>Válvula de bola swagelok de ¼ de pulgada:</p> <p>Esta válvula es de función ON-OFF con sello de teflón, sus condiciones máximas de operación son de 3000 psi un factor de 1,5 de seguridad y de (10 a 66°C).</p>	
<p>Flujometro con valvula de alta resolucion coleparmer para aire:</p> <p>sus condiciones maximas de operación son: flujo de 2.5 l/min, 250 psi y de (-26 a 65°C)</p>	
<p>Medidores de presión o manómetros swagelok de 300 y 100 Psi</p>	
<p>Líneas de sistema - Tubing:</p> <p>Acero inoxidable 316 de ½ y ¼ de pulgada</p>	
<p>Controlador de flujo másico y totalizador - AALBORG para O2:</p> <p>sus condiciones maximas de operación son: flujo de 2.0 l/min , 500 Psi y de (0 a 50°C)</p>	

ANEXO G 1. CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO SAN FERNANDO Y OTROS CRUDOS

El crudo San Fernando es una formación que encuentra presente dentro del campo Chichimene que opera en los llanos orientales, este crudo se caracteriza por ser un crudo extrapesado, sus principales características se encuentran en la Tabla G1.

Tabla G 1. Características fisicoquímicas de algunos crudos colombianos

TIPO DE CRUDO	°API	CRUDO	PROPIEDADES		
			°API	%S (%m)	Ni+V (ppm)
Livianos	>30	Cusiana	40,2	0,203	0,9
		Cupiagua	44,7	0,062	0,003
Intermedios	20-30	Juncal	26,3	0,55	90,0
		Toqui-Toqui	22,5	0,918	150
Pesados	10-20	Rubiales	12,8	1,287	204
		Castilla	12,8	2,358	464,0
Extrapesados	<10	San Fernando	8,7	3,05	608

Fuente: (Navarro, 2006)

Tabla G 2. Características fisicoquímicas del crudo san Fernando del cual se extrajeron los asfaltenos trabajados

Asfaltenos de la corrida	Julio 25 De 2008
API del crudo San Fernando	8,7
Viscosidad a 25 °c	310000 Cp
Vanadio	552 ppm
Níquel	108 ppm

Fuente: Instituto Colombiano Del Petróleo Ecopetrol S.A

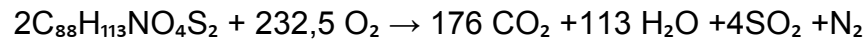
ANEXO H 1. DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE AGENTE GASIFICANTE Y FORMULA QUIMICA DE LOS ASFALTENOS

- 1) Con base en el análisis elemental de los asfaltenos (Tabla H1) se tomo una base de cálculo de 99,47 g de asfaltenos.
- 2) Cada composición elemental se multiplico por la base de cálculo y se dividió en su respectivo peso molecular.

Tabla H 1. Determinación de la formula química de los asfaltenos

Análisis elemental	Fracción	Base de calculo	99,47	Subíndices
81,1	0,81	C	6,72	88
8,62	0,09	H	8,57	113
1,07	0,01	N	0,08	1
4,39	0,04	O	0,27	4
4,29	0,04	S	0,13	2

- 3) Los resultados anteriores se dividieron en el resultado menor, en este caso el de el nitrógeno y finalmente con esto se calculo el subíndice para cada elemento quedando la formula molecular de los asfaltenos de la siguiente forma: $C_{88}H_{113}NO_4S_2$
- 4) Para el caculo del oxígeno requerido se procedió de la siguiente forma:
- 5) Se calculo el oxígeno requerido para la combustión completa de los asfaltenos teniendo en cuenta que el carbono de los asfaltenos se convierte a CO_2 , el azufre a SO_2 y el Hidrógeno a H_2O :



- 6) Con base en lo anterior se concluye que por cada dos moles de asfaltenos se utilizan 232,5 moles de Oxígeno.
- 7) Para el caso específico de la gasificación de los asfaltenos se debe tomar en cuenta que el oxígeno que se utilizo fue un 33% 40% y 47% de la combustión completa.
- 8) Conociendo el número de moles que se le debe suministrar al sistema se procedió a calcular el volumen que debía medir el contador de flujo, para lo cual se tuvo en cuenta las condiciones a las que el oxígeno pasaba por el contador estas condiciones fueron de 170 Psi y 298K.
- 9) Con base en lo descrito anteriormente los volúmenes de oxígeno calculados para gasificar 15 gramos de asfaltenos utilizando 33%, 40% y 47% de oxígeno, fueron 0,9, 1,1 y 1,3 litros respectivamente.

ANEXO I 1. RESULTADOS COMPLETOS DE GAS DE REFINERÍA E IDENTIFICACION DE AZUFRADOS Y CÁLCULOS DE RENDIMIENTO MÁSSICO

Tabla I 1. Gas de refinería e Identificación de azufrados

GAS DE REFINERIA										
Componente	Pruebas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hidrógeno	% molar	18,9029535	17,7354148	15,7105988	25,2044258	23,0850804	21,9652156	29,7573064	31,7024396	31,5313846
Dioxido de carbono	% molar	7,79718528	7,48748175	8,46545576	7,11325736	5,15091578	5,78546492	4,01952955	2,66465505	3,48229449
Acetileno	% molar	0,35601862	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexanos+	% molar	0	ND	1,07674657	0,57739098	0,68837701	0,36837187	0,19304562	0,15230027	0,14165644
Metano	% molar	54,6130054	53,8423766	47,4288298	49,6805657	48,8797833	44,6612142	38,8070885	40,792487	39,818844
Etano	% molar	0,24782922	0,26505504	0,23020099	0,22571872	0,20438152	0,18001344	0,16845382	0,1798822	0,17958021
Etileno	% molar	0,29060177	0,33487442	0,21163639	0,21075394	0,21566639	0,14186489	0,13033653	0,12351911	0,11934834
Propano	% molar	0,00629008	0,00517181	0,00495056	0,00374119	0,00376162	0,00357643	0,00245918	0,00239843	0,00334622
Propileno	% molar	0,02390231	0,02456608	0,0185646	0,01496478	0,01379262	0,00953714	0,00737754	0,00719529	0,00669243
N Butano	% molar	0,00125802	0,00129295	0,00123764	0,00124706	0,00125387	0	0	0	0
Propadieno	% molar	0,00251603	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxígeno	% molar	8,13587272	10,6079238	18,1697362	4,63446409	10,9485906	15,1540647	11,9404565	10,7268606	9,34991822
Nitrogeno	% molar	0,67303874	0,69172902	0,66213726	0,66717964	0,67082277	0,63779595	0,65783062	0,64157986	0,59674169
T Buteno	% molar	0,00125802	0,00129295	0,00123764	0	0	0	0	0	0
1 Buteno	% molar	0,00125802	0,00129295	0,00123764	0,00124706	0,00125387	0,00119214	0	0	0,00111541
Monoxido de carbono	% molar	8,94198015	8,99635608	8,01247962	11,6625496	10,1325585	11,0904966	14,3148862	13,0054833	14,7679625
I Buteno	% molar	0,00251603	0,0025859	0,00247528	0,00124706	0,00125387	0,00119214	0,00122959	0,00119921	0,00111541
C2 Buteno	% molar	0,00125802	0	0	0	0	0	0	0	0
N Pentano	% molar	0	0,00129295	0,00123764	0	0,00125387	0	0	0	0
Ciclopetano	% molar	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil acetileno	% molar	0,00125802	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3Butadieno	% molar	0	0,00129295	0,00123764	0,00124706	0,00125387	0	0	0	0
% Total	% molar	100	100	100	100	100	100	100	100	100

IDENTIFICACION DE AZUFRADOS EN GAS (ppm) ASTM 5504									
Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9
sulfuro de hidrógeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,0247	N.D.	N.D.	N.D.
sulfuro de carbonilo	38,7639	30,645	40,7269	30,3003	38,845	23,9542	70,5507	40,4421	54,7263
metil mercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.I.	0,974	1,659	0,7823	0,3762	2,775	0,4101	8,8462	2,0033	14,9588
etilmercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
dimetilsulfuro	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
disulfuro de carbono	5,7367	5,7529	4,7476	6,8996	7,7327	3,3445	8,4231	5,7216	8,6187
terbutilmercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
etil metil sulfuro/propilmercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tiofeno	8,4002	9,5566	5,5775	1,5838	2,5991	0,9072	1,5911	1,1366	1,0704
butilmercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
dimetildisulfuro	0,138	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,1215	N.D.	0,1458	0,1996
dietildisulfuro	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2metiltiofeno	0,2098	0,2197	N.D.	N.D.	0,1056	N.D.	N.D.	0,1094	0,0898
3metiltiofeno	0,2053	0,1882	N.D.	N.D.	0,1108	N.D.	0,1065	0,0659	0,0822
tetrahidrotiofeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-amil mercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
dimetiltiofeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,1796	N.D.	0,3923	N.D.	0,1734
sulfuro de alilo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
di n-propilsulfuro	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexilmercaptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,1171	N.D.	N.D.	N.D.	0,1453
trimetiltiofeno	0,1815	0,1582	0,1828	N.D.	1,4952	N.D.	N.D.	0,3684	0,161
n-heptilmercaptano	0,1604	0,332	0,2299	0,077	3,0698	N.D.	N.D.	0,4098	N.D.
tetrametiltiofeno	0,1977	1,109	0,7147	0,1678	10,0144	N.D.	1,0578	1,0631	0,2598
di-n-butilsulfuro	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
benzotiofeno	0,5455	0,9253	0,6592	0,341	3,4741	0,7656	N.D.	1,3425	N.D.
7-metilbenzotiofeno	0,683	0,8905	0,5361	0,4193	1,1873	0,467	N.D.	0,8483	N.D.
2-metilbenzotiofeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5-metilbenzotiofeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6-metilbenzotiofeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Azufre Total	56,196	51,4366	54,1571	40,165	71,7055	29,9948	90,9678	53,6567	80,4854

CÁLCULOS DE RENDIMIENTO MÁSIKO

- Balance global:

$$\text{Masa de asfaltenos} + \text{Masa de oxígeno} = \text{Masa de syngas} + \text{Masa de residuos}$$

- Cálculo de rendimiento másico del syngas

$$\text{Rendimiento masico del syngas} = \frac{\text{Masa del syngas} - \text{Masa de residuos}}{\text{Masa de asfaltenos} + \text{Masa de oxígeno}}$$

Tabla I 2. Rendimientos másico del syngas

Pruebas	Masa de entrada (Oxígeno+Asfaltenos) (g)	Masa de residuos (g)	Masa de salida del syngas (g)	Rendimiento másico del gas (g)
1	31,7	6	25,7	0,62
2	28,7	5,2	23,5	0,64
3	34,7	4,7	30,0	0,73
4	31,7	4,9	26,7	0,69
5	28,7	4,2	24,4	0,70
6	34,7	4,7	29,9	0,73
7	31,7	3,7	28,0	0,77
8	28,7	4,4	24,3	0,70
9	34,7	4,0	30,7	0,77

El cálculo de los rendimientos másicos de cada componente se realizó de la siguiente forma:

$$\text{Rendimiento masico de A} = \frac{\text{Masa de A}}{\text{Masa de asfaltenos} + \text{Masa de oxígeno}}$$

En donde A es cada uno de los componentes del syngas.

Tabla I 3. Rendimientos máxicos por componente en la gasificación de asfaltenos

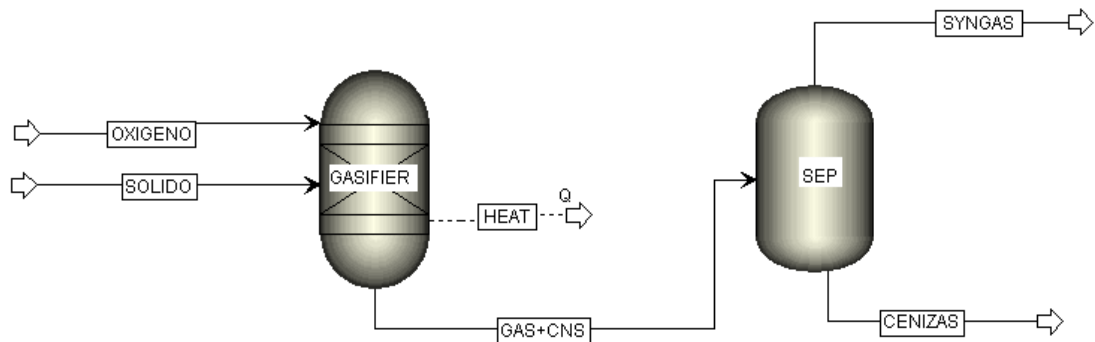
Rendimientos máxicos experimentales								
Prueba	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	Otros	Cenizas
1	0,017	0,112	0,154	0,391	0,008	0,117	0,029	0,189
2	0,016	0,111	0,145	0,380	0,009	0,150	0,025	0,180
3	0,013	0,093	0,154	0,313	0,008	0,240	0,057	0,135
4	0,025	0,161	0,154	0,391	0,009	0,073	0,056	0,156
5	0,022	0,136	0,108	0,374	0,009	0,168	0,058	0,148
6	0,020	0,144	0,118	0,330	0,008	0,224	0,040	0,136
7	0,031	0,210	0,093	0,326	0,010	0,201	0,044	0,116
8	0,034	0,195	0,063	0,350	0,010	0,184	0,047	0,152
9	0,035	0,228	0,084	0,351	0,009	0,165	0,047	0,116

ANEXO J 1. SIMULACIÓN DE GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS Y APLICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLE SINTÉTICO

- **Gasificación de asfaltenos**

Para la simulación de los datos de la gasificación de asfaltenos, se partió de los rendimientos máxicos experimentales y del análisis elemental de los asfaltenos, con estos se realizó la simulación en Aspen plus utilizando un reactor de Yield y las condiciones de operación de la prueba 7 (Hoffman, 2005).

12 Figura J 1. Simulación de los datos de la gasificación experimental



- **Simulación de la aplicación del syngas para producción de combustible sintético**

En esta etapa de la simulación se realizó la desulfuración del syngas utilizando como absorbente DEA, después de la desulfuración del syngas se hizo el proceso de reformado de metano, ya que se tenía una composición del 38.81%, posteriormente se realizó la deshidratación del syngas utilizando como absorbente TEG y mediante la síntesis de FT se obtuvo el combustible sintético. Este combustible fue pasado a la Topping para obtener principalmente diesel y gasolina (Josson, 2006).

Figura J 2. Diagrama general de la simulación para la producción de combustible sintético

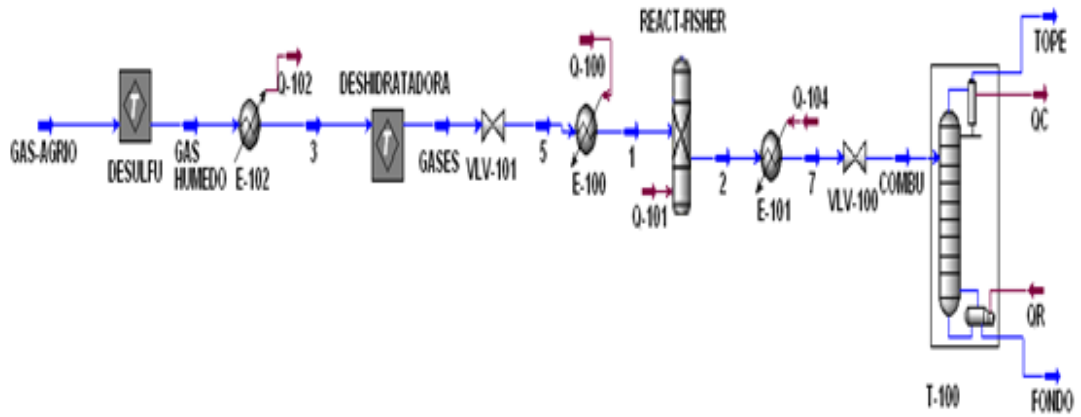


Figura J 3. Proceso para la desulfuración del syngas

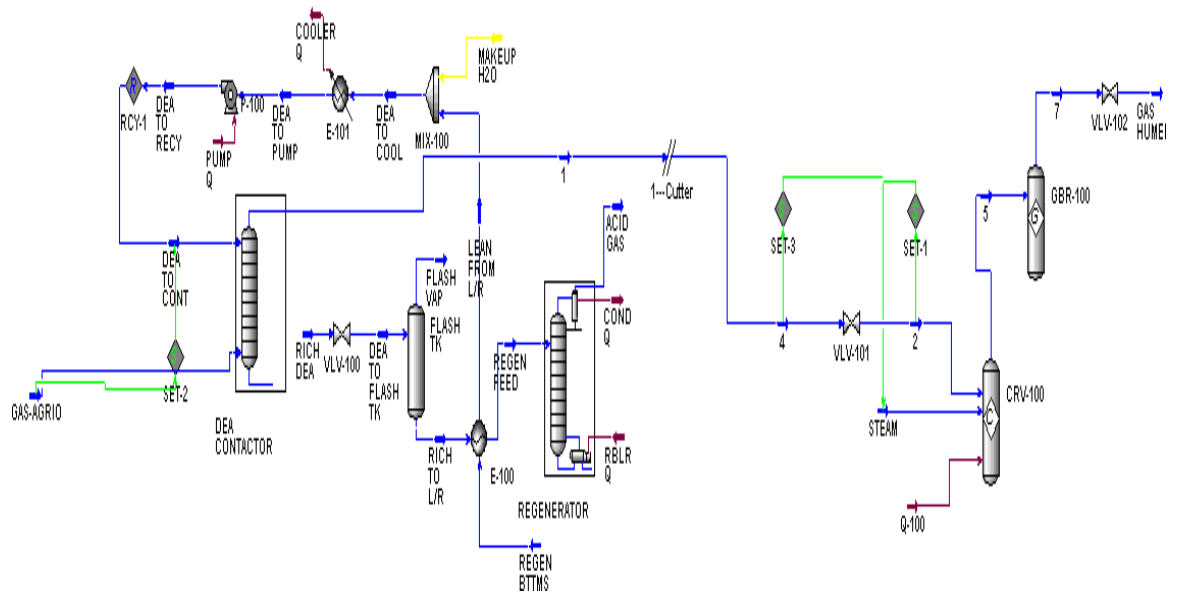
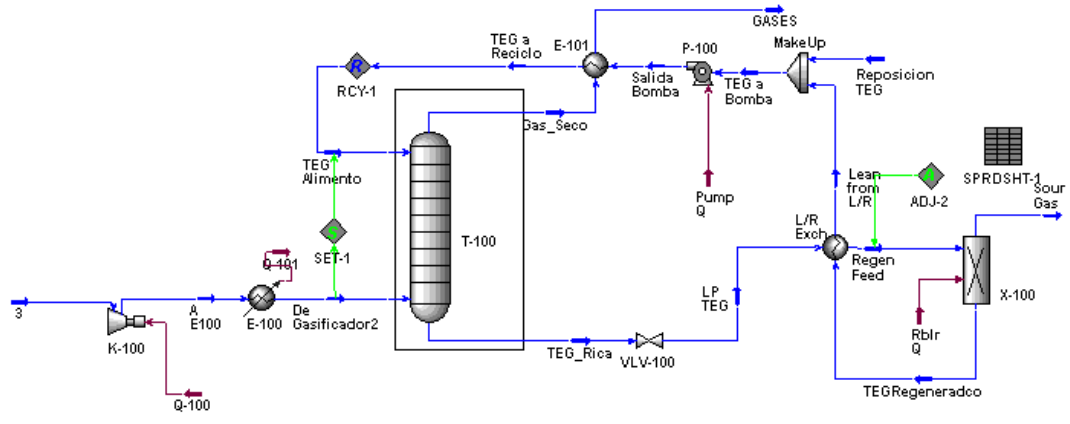


Figura J 4. Proceso de deshidratación del syngas



ANEXO K 1. ANÁLISIS ECONÓMICO

Se realizó el análisis económico para procesar 500 Toneladas/día de asfaltenos y con ello producir 913,17 toneladas/día de combustible sintético equivalentes a 2'803.919,88 barriles/año, para lo cual fue necesario el cálculo del equipo fundamental, este se calculo con base al diseño conceptual. También fue necesario calcular los costos de materias primas y servicios, estos se calcularon con base a la simulación del proceso.

Tabla K 1. Costo del equipo fundamental

Equipo	Dimensiones	Costo USD
Compresor	P=604 hp	485.918,2
Compresor	P= 1,913 *10 ⁴ hp	8'259.104,183
Intercambiador de calor	A=700 ft ²	68.470,13
Intercambiador de calor	A=800 ft ²	74.678,56
Intercambiador de calor	A=2500 ft ²	156.620,48
Intercambiador de calor	A=5000 ft ²	245.763,88
Intercambiador de calor	A=850 ft ²	77.680,11
Intercambiador de calor	A=500 ft ²	55.019,67
Intercambiador de calor	A=614 ft ²	62.877,749
Intercambiador de calor	A=170 ft ²	27.288,48
Adsorvedor	1 seccion, D=1,21 m H= 12,19 m # platos =20	9'212.202,24
Adsorvedor	D=0,5 m H=9 m # platos=14	14'072.772,13
Bomba	P=16,14hp	6.809,21
Bomba	P=276 hp	37.402,21
Reactor	V= 17 m ³	86.250,06
Reactor de reformado	V= 10 m ³	69.078,94
Torre de destilación	2 secciones D= 1,3 m H= 10 m # platos=18	132.810,92
Torre de destilación	2 secciones D= 1,3 m H= 10 m # platos=18	132.810,92
Condensador	A=600 ft ²	61.942,08
Rehervidor	A= 600 ft ²	61.942,08
Vessel	D=1,3 m H=7 m	11.959,298
Equipo de gasificación	capacidad 500 toneladas/dia	35'690.721,15
Costos de equipos	TOTAL USD	69'090.122,68
costos equipos + FOB	TOTAL + FOB	89'817.159,49

Fuente: (Hoffman, 2005)

Tabla K 2. Costos anuales de materias primas

Materia Prima	Costo USD
Oxigeno	60'712.189,20
TEG	19.751,95
Asfaltenos	1'530.900

Tabla K 3. Costos anuales de servicios públicos

Servicio Industrial	Costo USD
Electricidad	5'885.902,45
Agua de enfriamiento	2'804.416,86
Vapor	1'398.576,53
Gas Natural	885.223,93
Agua potable	3.816,00

Consideración para la realización del diagrama de flujo de fondos:

- Inflación anual: 7,67%
- La inversión de trabajo fue tomada como el 15% de la inversión total.
- La inversión física se considero el 65% de la inversión total
- El porcentaje de incremento del precio del diesel y la gasolina fue del 2,2% con base a estadísticas hechas por Ecopetrol S.A.
- El porcentaje de incremento de los costos de materia prima y de servicios se tomo con base en la inflación.
- Para el cálculo de otros costos unitarios se tomo un porcentaje del 10% de los costos de materia prima y de servicios.
- Para el cálculo de los costos de mantenimiento se tomo el 4% de la inversión fija y los siguientes datos se tomaron con base a la inflación.
- Los gastos de mano de obra fueron calculados a través de la nomina total y los crecimientos de estos se proyectaron con base en la inflación.

- Se considero un 20% del total de los costos fijos como otros costos fijos.
- El costo del dietilenglicol amina (65657 USD/año) se tomo como un costo fijo, debido a que esta se recircula en el proceso.
- Se desprecia linealmente el 20% de la inversión física hasta el valor de salvamento 50% para esta.
- Para el valor en libros de la inversión de trabajo se tomo un porcentaje de la inversión de trabajo basado en la inflación anual dada.
- Para el cálculo del IPA se tomo el valor del 3/1000 del valor del VLPA
- Para el impuesto a las utilidades se tomo el 35% de las utilidades legales antes de impuestos.
- Se tomo como TAM un porcentaje del 10%

Para el cálculo de la inversión fija se tomaron en cuenta los costos de instalación, instrumentación y control, terrenos, ingeniería, gastos legales, sistema eléctrico, gastos de construcción etc. Estos valores se calcularon con base al costo total del equipo fundamental, teniendo en cuenta las consideraciones propuestas por PETERS y TIMMERHAUS (1991) para una planta que opera con sólidos y fluidos.

Tabla K 4. Calculo de la inversión fija

Cálculos para la gasificación de asfaltenos y producción de combustible sintético.	Fraction of delivered equipment			User: copy from values at left or insert	Calculated values (USD)
	Solid-processing plant	Solid-fluid processing plant	Fluid processing plant		
Direct Costs					
Purchased equipment, E'					89'817.159,48
Delivery, fraction of E'	0,10	0,10	0,10	0,10	8981715,949
Subtotal: delivered equipment					98798875,434
Purchased equipment installation	0,45	0,39	0,47	0,39	38531561,419
Instrumentation&Controls(installed)	0,18	0,26	0,36	0,26	25687707,613
Piping (installed)	0,16	0,31	0,68	0,31	30627651,384
Electrical systems (installed)	0,10	0,10	0,11	0,10	9879887,543
Buildings (including services)	0,25	0,29	0,18	0,29	28651673,876
Yard improvements	0,15	0,12	0,10	0,12	11855865,052
Service facilities (installed)	0,40	0,55	0,70	0,55	54339381,488
Total direct costs	1,69	2,02	2,60	2,02	298372603,809
Indirect Costs					
Engineering and supervision	0,33	0,32	0,33	0,32	31615640,139
Construction expenses	0,39	0,34	0,41	0,34	33591617,647
Legal expenses	0,04	0,04	0,04	0,04	3951955,017
Contractor's fee	0,17	0,19	0,22	0,19	18771786,332
Contingency	0,35	0,37	0,44	0,37	36555583,910
Total indirect costs	1,28	1,26	1,44	1,26	124486583,046
Fixed capital investment (FCI)					422'859.186,8

Fuente: (Peters & Timmerhaus, 2002)

Tabla K 5. Análisis económico

I TOTAL (USD)	497'481.396,3
I Fija (USD)	422'859.186,9
I trabajo (USD)	74'622.209,45
I Fisica (USD)	323'362.907,6
TAM	10%
TIR	21%

Tabla K 6. Diagrama de flujo de fondos

Año	Diesel		Gasolina		Ingresos	CMP	CSERV	OCU	TCV
	Qpv barriles/año	Precio USD/barril	Qpv barriles/año	Precio USD/barril					
2012	2324615,93	121	479303,95	143	349818992	62262841	10977936	7324078	80564855
2013	2324615,93	123,662	479303,95	146,146	357515010	66621240	11746391	7836763	86204394
2014	2324615,93	126,382564	479303,95	149,361212	365380340	71284727	12568639	8385337	92238702
2015	2324615,93	129,1629804	479303,95	152,6471587	373418708	76274658	13448443	8972310	98695411
2016	2324615,93	132,004566	479303,95	156,0053962	381633920	81613884	14389834	9600372	105604090
2017	2324615,93	134,9086664	479303,95	159,4375149	390029866	87326856	15397123	10272398	112996376
2018	2324615,93	137,8766571	479303,95	162,9451402	398610523	93439736	16474921	10991466	120906123
2019	2324615,93	140,9099435	479303,95	166,5299333	407379954	99980517	17628166	11760868	129369551
2020	2324615,93	144,0099623	479303,95	170,1935918	416342313	106979153	18862138	12584129	138425420
2021	2324615,93	147,1781815	479303,95	173,9378508	425501844	114467694	20182487	13465018	148115199
2022	2324615,93	150,4161015	479303,95	177,7644836	434862885	122480432	21595261	14407569	158483263
2023	2324615,93	153,7252557	479303,95	181,6753022	444429868	131054063	23106930	15416099	169577092
2024	2324615,93	157,1072113	479303,95	185,6721588	454207325	140227847	24724415	16495226	181447488
2025	2324615,93	160,56357	479303,95	189,7569463	464199886	150043796	26455124	17649892	194148812
2026	2324615,93	164,0959685	479303,95	193,9315992	474412284	160546862	28306982	18885384	207739229
2027	2324615,93	167,7060798	479303,95	198,1980943	484849354	171785143	30288471	20207361	222280975
2028	2324615,93	171,3956136	479303,95	202,5584524	495516040	183810103	32408664	21621877	237840643
2029	2324615,93	175,1663171	479303,95	207,0147384	506417393	196676810	34677271	23135408	254489488
2030	2324615,93	179,0199761	479303,95	211,5690626	517558576	210444186	37104679	24754887	272303752
2031	2324615,93	182,9584155	479303,95	216,223582	528944864	225175279	39702007	26487729	291365015

Cmant	Cmano	TCF	TOCO	URAI	Depreciacion	DEPA	VLIF	VLIW	VLPA
21142959	545455	26104885	106669740	243149253	64672581,52	64672582	358186605	79845764	438032369
22622966	583636	27926712	114131106	243383904	64672581,52	129345163	293514024	85434968	378948991
24206574	624491	29876066	122114769	243265572	64672581,52	194017745	228841442	91415415	320256858
25901034	668205	31961876	130657287	242761421	64672581,52	258690326	164168861	97814494	261983355
27714107	714980	34193692	139797782	241836137	2487406,982	261177733	161681454	104661509	266342963
29654094	765028	36581735	149578112	240451754	0	261177733	161681454	111987815	273669268
31729881	818580	39136942	160043064	238567459	0	261177733	161681454	119826962	281508415
33950972	875881	41871012	171240564	236139391	0	261177733	161681454	128214849	289896303
36327541	937192	44796468	183221888	233120425	0	261177733	161681454	137189888	298871342
38870468	1002796	47926706	196041905	229459939	0	261177733	161681454	146793181	308474634
41591401	1072992	51276060	209759323	225103562	0	261177733	161681454	157068703	318750157
44502799	1148101	54859869	224436960	219992908	0	261177733	161681454	168063512	329744966
47617995	1228468	58694544	240142032	214065293	0	261177733	161681454	179827958	341509412
50951255	1314461	62797647	256946459	207253427	0	261177733	161681454	192415915	354097369
54517843	1406473	67187967	274927196	199485088	0	261177733	161681454	205885029	367566483
58334092	1504926	71885610	294166585	190682769	0	261177733	161681454	220296982	381978435
62417478	1610271	76912087	314752731	180763309	0	261177733	161681454	235717770	397399224
66786702	1722990	82290418	336779907	169637486	0	261177733	161681454	252218014	413899468
71461771	1843599	88045233	360348985	157209591	0	261177733	161681454	269873275	431554729
76464095	1972651	94202884	385567899	143376965	0	261177733	161681454	288764404	450445858

IPA	ULAI	IU	URDI	P/F	VPURDI	SVPURDI	VSTO	VPVSTO	VPN
1314097	178476671	62466835	179368321	0,909	163062110	163062110	0	0	-334419287
1136847	178711322	62548963	179698094	0,826	148510822	311572931	0	0	-185908465
960771	178592990	62507547	179797255	0,751	135084339	446657270	0	0	-50824126
785950	178088839	62331094	179644377	0,683	122699527	569356797	0	0	71875400
799029	239348730	83772056	157265053	0,621	97649225	667006021	0	0	169524625
821008	240451754	84158114	155472632	0,564	87760248	754766269	0	0	257284873
844525	238567459	83498610	154224323	0,513	79141463	833907732	0	0	336426336
869689	236139391	82648787	152620915	0,467	71198783	905106516	0	0	407625119
896614	233120425	81592149	150631663	0,424	63882529	968989045	0	0	471507649
925424	229459939	80310979	148223537	0,386	57146590	1026135635	0	0	528654239
956250	225103562	78786247	145361065	0,35	50948166	1077083801	0	0	579602405
989235	219992908	76997518	142006155	0,319	45247537	1122331339	0	0	624849942
1024528	214065293	74922853	138117912	0,29	40007839	1162339178	0	0	664857782
1062292	207253427	72538699	133652435	0,263	35194863	1197534041	0	0	700052645
1102699	199485088	69819781	128562607	0,239	30776866	1228310908	0	0	730829511
1145935	190682769	66738969	122797865	0,218	26724393	1255035301	0	0	757553904
1192198	180763309	63267158	116303953	0,198	23010117	1278045418	0	0	780564022
1241698	169637486	59373120	109022668	0,18	19608685	1297654103	0	0	800172707
1294664	157209591	55023357	100891570	0,164	16496578	1314150681	0	0	816669285
1351338	143376965	50181938	91843690	0,149	13651979	1327802660	42285919	6285532	836606796

