

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS PROCESOS DE SÍNTESIS DEL GAS,
FISHER TROPSCH Y CRAQUEO PARA LA OBTENCIÓN DE LÍQUIDOS
HIDROCARBUROS; A PARTIR DEL GAS NATURAL BAJO LA
TECNOLOGÍA GTL (GAS TO LIQUID)**

SILVIA JULIANA PEÑALOSA DIAZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETROLEOS
BUCARAMANGA**

2005

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS PROCESOS DE SÍNTESIS DEL GAS,
FISHER TROPSCH Y CRAQUEO PARA LA OBTENCIÓN DE LÍQUIDOS
HIDROCARBUROS; A PARTIR DEL GAS NATURAL BAJO LA
TECNOLOGÍA GTL (GAS TO LIQUID)**

SILVIA JULIANA PEÑALOSA DIAZ

Monografía para optar al título de
Especialista en Ingeniería del Gas

Director

JULIO CÉSAR PÉREZ ANGULO

Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO - QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2005

Con todo mi cariño dedicado a:

Dios por la vida y permitirme disfrutar de este privilegiado logro profesional.

Mis padres y familia por su amor, dedicación, esfuerzo y respaldo.

Hilder por su amor y apoyo y por ser mi energía y el amor de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A Julio César Pérez Angulo, director de la monografía, por su enorme paciencia y haber confiado en mis capacidades.

A los profesores de la Especialización y de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, por su valiosa contribución en mi formación como profesional y especialista.

A mis compañeros que compartieron esta importante etapa en mi vida por su amistad y cariño.

A Nini Catalina por su incondicional apoyo y colaboración.

RESUMEN

TITULO

EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS PROCESOS DE SÍNTESIS DEL GAS, FISHER TROPSCH Y CRAQUEO PARA LA OBTENCIÓN DE LÍQUIDOS HIDROCARBUROS; A PARTIR DEL GAS NATURAL BAJO LA TECNOLOGÍA GTL (GAS TO LIQUID) *

AUTOR**

SILVIA JULIANA PEÑALOSA DIAZ

PALABRAS CLAVES

Gas to liquid, GTL, gas natural, Fischer-Tropsch, gas de síntesis, syngas, refinación, craqueo, planta, conversión, combustibles sintéticos, combustibles ultralimpios.

DESCRIPCIÓN

El objetivo principal de este estudio es describir y comparar los diferentes métodos empleados en cada una de las etapas del proceso de obtención de líquidos a partir del gas natural bajo la tecnología GTL

La estructura de la monografía esta fundamentada con tres ejes temáticos principales; producción de síntesis del gas, síntesis de Fisher Tropsch y craqueo de hidrocarburos, los cuales conforman las tres etapas principales de la tecnología GTL la cual permite convertir gas natural en diesel, kerosene, nafta y GLP, mediante el uso de técnicas integradas en un proceso de pasos múltiples que involucra procesos catalíticos, en algunos casos con una gran liberación de energía, que separa las moléculas de gas natural, predominantemente metano y las vuelve a unir para dar lugar a moléculas mas largas, debido al reacomodo de las moléculas de hidrógeno y carbón.

Generando con esto combustibles líquidos que no solo permitirían satisfacer en parte la demanda interna evitando la inminente importación de combustible, sino tambien, daría un valor agregado al gas natural, teniendo en cuenta el gran potencial a futuro que representa este combustible debido a los prospectos en la costa caribe y la disminución de las reservas de petróleo en el país y a nivel mundial; ademas, contribuyendo con el medio ambiente por tratarse de la producción de un combustible incoloro, inodoro y sin contenido de aromaticos, nitrógeno o azufre, es decir ultra limpio.

Esta evaluación técnica de los procesos de síntesis del gas, Fisher Tropsch y craqueo presenta en el capitulo 1 las generalidades de la tecnología GTL, en el capitulo 2 se describe y caracteriza los diferentes procesos de síntesis de gas, en el capitulo 3 se presenta una descripción de las etapas del proceso Fischer Tropsch, el cual es la principal tecnología GTL para la obtención de combustibles, en su mayoría diesel y por último en el capitulo 4 se realiza un análisis del proceso de refinamiento haciendo énfasis en lo referente al craqueo de hidrocarburos como último paso la obtención de líquidos hidrocarburos; a partir del gas natural bajo la tecnología GTL (gas to liquid).

* Monografía

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ing. Julio César Pérez Angulo.

ABSTRACT

TITLE *

TECHNICAL EVALUATION OF THE PROCESSES OF GAS SYNTHESIS, FISHER TROPSCH AND CRACKING FOR THE HYDROCARBON LIQUID OBTAINING; FROM THE NATURAL GAS UNDER TECHNOLOGY GTL (GAS TO LIQUID) *

AUTHORS **

SILVIA JULIANA PEÑALOSA DIAZ

KEY WORDS

Gas to liquid, GTL, natural gas, Fischer-Tropsch, synthesis gas, syngas, refinement, cracking, plants, conversion, fuels synthetic, fuels ultraclean.

DESCRIPTION

The primary target of this study is to describe and compare the different methods used in each one from the stages of the process of obtaining of liquids from the natural gas under technology GTL.

The structure of monographic is based with three main thematic axes; production of synthesis of gas, synthesis of Fisher Tropsch and cracking of hydrocarbons, which they conform the three main stages of the GTL technology which allows to turn natural gas to diesel engine, kerosene, gasoline and GLP, by means of the use of techniques integrated in a process of multiple steps that involves catalytic processes, in some cases with a great liberation of energy, that separate natural gas molecules, predominantly methane and it returns to unite for give rise to them to long molecules, due to fix of molecules of hydrogen and coal.

Generating with this liquid fuels that not only would allow to satisfy partly the internal demand avoiding the imminent fuel import, but also, it would give a added value to the natural gas, considering the great potential to future that represents this fuel due to the prospects in the Caribbean Coast and the diminution of the petroleum reserves in the country and at world-wide level; also, contributing with the environment to be the production of a colorless, odorless fuel and without content of aromatics, nitrogen or sulfur, is to say ultraclean.

This technical evaluation of the processes of gas synthesis, Fisher Tropsch and cracking displays in chapter one the generalities of GTL technology, in chapter two describes and characterizes the different processes from synthesis gas, in chapter three appears a description of the stages of the Fischer Tropsch process, which is main GTL technology for the fuel obtaining, in its majority diesel and finally in chapter four is made an analysis of the refinement process doing emphasis in referring to the cracking of hydrocarbons like the last step hydrocarbon obtaining liquid; from the natural gas under GTL technology (Gas To Liquid).

* *Monographic.*

** *Faculty of Physical-Chemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Eng. Julio César Pérez Angulo.*

CONTENIDO

	Página
1. GENERALIDADES DE LA CONVERSIÓN DE GAS NATURAL	
A LÍQUIDOS	3
1.1 RESEÑA HISTORICA	5
1.2 AVANCES EN LA TECNOLOGIA GTL	9
1.3 BENEFICIOS AMBIENTALES DE LA TECNOLOGÍA GTL	18
1.4 PROYECCIONES TECNOLOGICAS	22
1.5 QUÍMICA DE LA CONVERSIÓN DE GAS A LÍQUIDOS	25
1.6 PRODUCTOS OBTENIDOS	28
1.6.1 Metanol	30
1.6.2 Dimetileter	30
1.6.3 Hidrocarburos liquidos	31
2. PRODUCCIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS	35
2.1 REFORMADO DE VAPOR DE METANO	36
2.1.1 Descripción del proceso	38
2.1.2 Aspectos económicos	41
2.1.3 Estado de desarrollo	42

2.2	OXIDACIÓN PARCIAL	43
2.2.1	Descripción del proceso	44
2.2.2	Aspectos económicos	46
2.2.3	Estado de desarrollo	47
2.3	REFORMADO DE CO₂	48
2.3.1	Descripción del proceso	49
2.3.2	Aspectos económicos	51
2.3.3	Estado de desarrollo	51
2.4	REFORMADO AUTO TÉRMICO	52
2.4.1	Descripción del proceso	53
2.4.2	Aspectos económicos	54
2.4.3	Estado de desarrollo	54
2.5	COMBINACIÓN DE REFORMADO	54
2.5.1	Descripción del proceso	55
2.5.2	Aspectos económicos	57
2.5.3	Estado de desarrollo	58
2.6	SISTEMA DE REFORMADO DE INTERCAMBIO KELLOGG'S	58
2.6.1	Descripción del proceso	59
2.6.2	Aspectos económicos	60
2.6.3	Estado de desarrollo	61
2.7	REFORMADO DE GAS DE CALENTAMIENTO	61
2.7.1	Descripción del proceso	61
2.7.2	Aspectos económicos	63

2.7.3	Estado de desarrollo	63
2.8	REFORMADO DE COMBINACIÓN AUTO TÉRMICO	64
2.8.1	Descripción del proceso	64
2.8.2	Aspectos económicos	65
2.8.3	Estado de desarrollo	66
2.9	REFORMADO DE PLASMA	66
2.9.1	Aspectos económicos	68
2.9.2	Estado de desarrollo	69
2.10	REFORMADO CON OXIDACIÓN CÍCLICA	70
2.11	REFORMADO POR REACTOR DE PISTÓN DE ALTA PRESIÓN	71
2.12	CONVERSIÓN DE MEMBRANA	72
2.12.1	Descripción del proceso	73
2.12.2	Estado de desarrollo	76
2.12.3	Aspectos económicos	77
2.13	ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE SYNGAS	78
3.	PROCESO FISCHER TROPSCH	82
3.1	ECONOMÍA DEL PROCESO	82
3.2	PRODUCTOS OBTENIDOS	83
3.3	VENTAJAS	85
3.4	SÍNTESIS DE FISCHER TROPSCH	87
3.5	CATALIZADORES FISCHER TROPSCH	88
3.6	QUÍMICA DE LA SÍNTESIS FISCHER TROPSCH	91

3.7	REACTORES FISCHER TROPSCH	94
3.7.1	Lecho fijo	97
3.7.2	Fase Slurry	98
3.7.3	Lecho fluidizado circulante	100
3.7.4	Lecho fluidizado	101
3.8	ANALISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER TROPSCH	103
4.	PROCESOS DE REFINAMIENTO DE LOS PRODUCTOS GTL	106
4.1	PRODUCTOS DEL REFINAMIENTO DE GTL	107
4.1.1	Combustibles	110
4.1.2	Cargas petroquimicas	112
4.1.3	Lubricantes y grasas	112
4.1.4	Productos especiales	113
4.2	PROCESOS BÁSICOS DE REFINAMIENTO	114
4.2.1	Procesos de Craqueo	118
4.3	ANALISIS DE ALTERNATIVAS PARA EL REFINAMIENTO DE GTL	131
5.	CONCLUSIONES	133
6.	RECOMENDACIONES	136
	BIBLIOGRAFÍA	138

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Planta GTL para convertir el gas natural derivado del carbón en combustibles líquidos	8
Figura 2. Planta de GTL de Shell en Bintulu, Malasia	10
Figura 3. La planta de demostración de GTL de la compañía ConocoPhillips	12
Figura 4. Planta experimental de GTL de la compañía BP, en Nikiski	13
Figura 5. Quemado de gas durante una prueba de un pozo descubridor situado en el Golfo de México	21
Figura 6. Química de conversión	26
Figura 7. Proceso para obtener combustibles líquidos a partir de gas natural	28
Figura 8. Productos obtenidos a partir del gas de síntesis	29
Figura 9. Resumen de las rutas de los hidrocarburos a químicos	36
Figura 10. Reformado de vapor de metano	39
Figura 11. Reactor de oxidación parcial	45
Figura 12. Reformado de CO ₂	50

Figura 13. Reformado auto térmico	53
Figura 14. Combinación de reformado	56
Figura 15. Combinación de prereformado y reformado	57
Figura 16. Sistema de reformado de intercambio Kellogg	60
Figura 17. Reformado de gas de calentamiento	62
Figura 18. Reformado de combinación auto térmico	65
Figura 19. Reformado con oxidación cíclica	70
Figura 20. Pistón de alta presión para la producción de syngas	72
Figura 21. Principio de operación de la membrana de MEOS	74
Figura 22. Principio de operación de la membrana de SEOS	75
Figura 23. Relación H ₂ /CO producida por tecnología de syngas	78
Figura 24. Principales productos obtenidos por medio del proceso FT	84
Figura 25. Representación esquemática de la síntesis de Fischer Tropsch	88
Figura 26. Rango de activación de los catalizadores de Hierro y cobalto	90
Figura 27. Probabilidad de distribución de productos por catalizador	93
Figura 28. Reactores Fischer Tropsch	96
Figura 29. Reactor Arge	98
Figura 30. Reactor fase Slurry	99
Figura 31. Lecho fluidizado circulante (Reactor Synthol)	101

Figura 32. Reactor Synthol avanzado	102
Figura 33. Reactores Synthol Vs. Synthol Avanzado	103
Figura 34. Proceso de ruptura de la viscosidad	120
Figura 35. Proceso de coquización	121
Figura 36. Proceso de craqueo catalítico	125
Figura 37. Esquema del proceso de craqueo catalítico	125
Figura 38. Proceso de hidro craqueo	130
Figura 39. Productos de una refinería vs una planta de GTL-FT	132

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Localizaciones y capacidades estimadas de las plantas de GTL comerciales, existentes y potenciales, en operación para el año 2010	14
Tabla 2. Principales ventajas y desventajas de los productos obtenidos	33
Tabla 3. Procesos básicos para la producción de syngas	78
Tabla 4. Procesos combinados para la producción de syngas	80
Tabla 5. Procesos avanzados para la producción de syngas	80
Tabla 6. Principales catalizadores utilizados en la reacción Fischer Tropsch	104
Tabla 7. Diferencias de los reactores a baja temperatura	105
Tabla 8. Principales productos del refinamiento de hidrocarburos	108
Tabla 10. Resumen de los procesos de refinamiento de hidrocarburos	115

INTRODUCCION

El desabastecimiento de petróleo que conllevaría a la importación de combustibles líquidos en el país y la alta demanda mundial de energía limpia están presionando la búsqueda de diferentes tecnologías para el desarrollo de los recursos de gas, una de dichas tecnologías son las plantas de gas to liquids (GTL), como el impulsor para que el gas natural mejore su competitividad en el mercado de los energéticos.

Una planta de GTL permite convertir gas natural en diesel, kerosene, nafta y GLP, mediante el uso de tecnologías integradas en un proceso de pasos múltiples que involucra procesos catalíticos, con una gran liberación de energía, que separa las moléculas de gas natural, predominantemente metano y las vuelve a unir para dar lugar a moléculas mas largas, debido al reacomodo de las moléculas de hidrógeno y carbón.

De tal manera que con la tecnología de GTL se pueden generar combustibles líquidos que no solo permitirían satisfacer en parte la demanda interna evitando la inminente importación de combustible, sino tambien, daría un valor agregado al gas natural, teniendo en cuenta el gran potencial a futuro que representa este combustible, debido a los prospectos en la costa caribe

y la disminución de las reservas de petróleo en el país y a nivel mundial; además, contribuyendo con el medio ambiente por tratarse de un combustible incoloro, inodoro y sin contenido de aromaticos, nitrógeno o azufre.

Esta evaluación técnica de los procesos de síntesis del gas, Fisher Tropsch y craqueo presenta las generalidades de la tecnología GTL, luego se describe y caracteriza los diferentes procesos de síntesis de gas, posteriormente se presenta una descripción de las etapas del proceso Fischer Tropsch, el cual es la principal tecnología GTL para la obtención de combustibles, en su mayoría diesel y por último se realiza un análisis del proceso de refinamiento haciendo énfasis en lo referente al craqueo de hidrocarburos como último paso la obtención de líquidos hidrocarburos; a partir del gas natural bajo la tecnología GTL (gas to liquid).

1. GENERALIDADES DE LA CONVERSIÓN DE GAS NATURAL A LÍQUIDOS

Hasta hace poco, había sólo dos formas prácticas de transportar gas natural: hacerlo circular a través de un gasoducto en estado gaseoso o enfriarlo y transportarlo como gas natural licuado (GNL). Una tercera alternativa, la tecnología de conversión de gas a líquidos (GTL) transforma químicamente el gas natural en productos líquidos, de combustión limpia, que pueden ser fácilmente despachados al mercado.

El promedio de reservas comprobadas de gas del mundo se estima en 156 trillones de m³ [5500 trillones de pies cúbicos (Tpc)]¹. Esto, traducido en reservas potenciales se aproxima a 372 trillones de m³ [13,000 Tpc]². La incorporación de reservas de fuentes no convencionales, tales como el metano en capas de carbón y fuentes altamente especulativas, como los hidratos de gas naturales, arrojan un total general de unos 20,000 trillones de m³ [700,000 Tpc]³.

¹ BP Statistical Review of World Energy 2003. Londres, Inglaterra: BP (2003).

² US Energy Information Administration, International Energy Outlook, Informe DOE/EIA-0484 (2003).

³ Kvenvolden K: "Gas Hydrates—Geological Perspective and Global Change," Reviews of Geophysics 31, no. 2, (1993).

De las reservas convencionales de gas comprobadas y potenciales, un 80% se encuentra demasiado lejos de los grandes mercados para ser transportadas mediante gasoductos⁴. Algunos ejemplos son las grandes reservas de gas de Qatar, Irán, los Emiratos Árabes Unidos, Rusia, Arabia Saudita, Canadá, Alaska y Estados Unidos, que esperan el desarrollo de nueva tecnología de transporte para ser llevadas al mercado.

Algunas reservas de gas remotas son explotadas y enviadas por gasoductos a las plantas de GNL, donde son enfriadas hasta -162°C [-259°F], transferidas a costosas embarcaciones de GNL aisladas y presurizadas y despachadas a las terminales donde se las devuelve a su estado gaseoso natural. Desde estas terminales, el gas es utilizado para generar electricidad o distribuido por gasoducto como combustible de uso doméstico, calefacción y uso industrial. La viabilidad económica del método de transporte de GNL depende del gas natural entrante de baja cotización, la instalación y la operación eficaz desde el punto de vista de los costos de la infraestructura de licuefacción y condensación, la accesibilidad a flotas de embarcaciones de transporte especiales y el gas de alta cotización colocado en el mercado final.

⁴ Thackeray F y Leckie G: "Stranded Gas: A Vital Resource," Petroleum Economist (2002).

Una clase diferente de tecnología de conversión de gas a hidrocarburo líquido GTL está a punto de cambiar el mundo del transporte y la utilización del gas natural.

Varias de las grandes compañías de petróleo y gas están desarrollando conocimientos especializados relacionados con este prometedor negocio; algunas ya tienen plantas comercialmente operativas y muchas han puesto en marcha programas piloto. Este capítulo describe el proceso GTL, la forma en que lo están utilizando las compañías y sus beneficios potenciales.

1.1 RESEÑA HISTORICA

El proceso GTL, en el que una reacción química convierte el gas natural en productos de hidrocarburos líquidos, no es un invento nuevo. Luego de la primera guerra mundial, las sanciones económicas impuestas impulsaron a los científicos alemanes a explorar formas de sintetizar el petróleo líquido proveniente de los abundantes recursos de carbón del país. Uno de los métodos exitosos, el proceso Fischer Tropsch (FT) desarrollado en 1923 por Franz Fischer y Hans Tropsch en el Instituto Kaiser-Wilhelm de Investigación del Carbón de Mülheim (Alemania), permitió convertir el metano obtenido de calentar carbón en combustible diesel de alta calidad, aceite lubricante y ceras. El combustible diesel tenía una combustión limpia y producía emisiones con cantidades insignificantes de partículas y azufre. Para 1945,

las compañías químicas alemanas habían construido nueve plantas FT para la generación de combustibles líquidos sintéticos limpios⁵.

Luego de la Segunda Guerra Mundial, varios países comenzaron a investigar la generación de combustibles sintéticos en base a la técnica de FT. Las plantas alemanas fueron desmontadas y trasladadas a Rusia, donde constituyeron la base para los esfuerzos industriales de producción de ceras y productos químicos⁶. En un entorno de preocupación por la seguridad futura de las importaciones de hidrocarburos, se iniciaron trabajos en Estados Unidos y Sudáfrica para evaluar la eficacia de la reacción FT a diferentes presiones y temperaturas, con diferentes catalizadores; hierro, cobalto o níquel y con diferentes métodos de circulación de los gases y líquidos a través del reactor, pero no lo hicieron a escala comercial debido a que la industria de exploración y explotación petrolera entró en su máximo auge debido a los avances en la tecnología de la refinación, tales como el craqueo y la desulfuración.

El interés en acoger la tecnología FT disminuyó dramáticamente, excepto en la mente del inquieto gobierno Sudáfricano, quienes en 1950 introdujeron la empresa estatal Sasol.

⁵ Stranges AN: "Germany's Synthetic Fuel Industry, 1927-45," Nueva Orleáns, Luisiana, EUA, (2003).

⁶ Jager B: "The Development of Commercial Fischer-Tropsch Reactors," Nueva Orleáns, Luisiana, EUA, (2003).

Para 1953, se puso en operación el concepto en Sudáfrica y desde entonces, impulsados en gran medida por las restricciones impuestas sobre las importaciones de petróleo, los combustibles FT cubrieron el 36% de las necesidades de ese país en materia de combustibles líquidos⁷.

Más tarde en 1955, inician operaciones en un complejo de combustibles sintéticos de 8,000 b/d (denominada Sasolburg) en Johannesburgo, convirtiendo bajos bloques locales de carbón en gasolinas sintéticas, diesel sintético, materia prima química y productos relacionados. Para luego en 1980 se construiría la planta de combustibles sintéticos a partir de carbón más grande del mundo con una capacidad de 150,000 b/d, denominada Secunda.

Hoy, Sudáfrica es líder mundial en producción de combustibles líquidos a partir del gas natural. Sasol, la compañía productora de combustibles sintéticos del país, produce unos 25,400 m³/d [160,000 B/D] de hidrocarburos líquidos a partir del gas derivado del carbón en dos plantas gigantescas situadas cerca de Johannesburgo, Sudáfrica (Figura 1). Utilizando gas natural convencional enviado por gasoducto desde Mozambique, Petro S.A. produce 4800 m³/d [30,000 B/D] más, en una tercera planta⁸. Éste es el

⁷ "Energy Industry Critical to SA"

⁸ Cottrill A: "Gas-to-Liquids Makes Move to Step Up a League: World-Scale Proposals Start to Drive Forward," Upstream (2002).

aspecto de la tecnología GTL -la producción de combustibles líquidos de fácil transporte a partir del gas natural convencional- que despierta la curiosidad de las grandes compañías de petróleo y gas del mundo.

Figura 1. Planta GTL para convertir el gas natural derivado del carbón en combustibles líquidos



Debido a las consecuencias de la crisis internacional de petróleo en 1973 y la revolución Iraní de 1979, resurgieron las tecnologías de conversión basadas en gas natural, guardadas momentáneamente en laboratorios de investigación de algunas de las principales compañías, primordialmente de energía, incluyendo BP, ExxonMobil, Shell y Texaco.

Actualmente en el mundo existen dos plantas comerciales de GTL con el proceso FT, como son: la planta de Shell en Bintulu (Malasia) con una

producción de 14,700 b/d y la planta de Petro S.A. en Sudáfrica con una producción 27,000 b/d usando la tecnología de Sasol. Actualmente se encuentra en construcción una planta de GTL en Qatar la cual finalizará en el 2006 y tendrá una producción de 35,000 b/d.

1.2 AVANCES EN LA TECNOLOGIA GTL

Después de las compañías sudafricanas, Shell fue la primera y hasta el momento la única compañía de petróleo y gas fuera de las mencionadas precedentemente, en operar una planta de GTL para la producción de combustibles comerciales. Luego de investigar el tema durante unos 20 años, Shell inauguró una planta de GTL en 1993, en Bintulu, Malasia (Figura 2). Con gas proveniente de los campos petroleros del área marina de Sarawak, la planta de Bintulu produce 1990 m³/d [12,500 B/D] de diesel, kerosén y nafta limpios utilizando el proceso patentado de Síntesis de Destilados Medios Shell (SDMS)⁹. Shell se comprometió con la ejecución de operaciones de prueba en la planta de Bintulu, sabiendo que no resultaría económico, pero con la esperanza de establecer una primera iniciativa en tecnología GTL. Hoy, las estaciones de servicio de Bangkok, Tailandia, expenden diesel sintético suministrado por la planta de GTL que tiene Shell en Bintulu. En el 2003, Volkswagen lanzó una prueba de cinco meses del

⁹ "Stepping on the Gas," Shell Chemicals Magazine (2003).

combustible GTL de Shell, en Berlín, Alemania. Están previstas otras pruebas en el estado de California, Estados Unidos; en Londres, Inglaterra; y en Tokio, Japón¹⁰.

Figura 2. Planta de GTL de Shell en Bintulu, Malasia



Shell ha aprendido de sus primeras inversiones en Malasia, y está considerando diversas localizaciones Argentina, Australia, Egipto, Indonesia, Irán, Malasia, Qatar y Trinidad para su primera planta de gran escala¹¹. El plan actual contempla construir una planta con una capacidad de producción de 11,900 m³/d [75,000 B/D] a partir de 17,200 m³ [600,000 pc/D] de gas como materia prima, para el año 2007 y comprometerse con cuatro de esas plantas para fines de 2010. Cada planta podría costar 1500 millones de

¹⁰ 10. Watts P: "Building Bridges—Fulfilling the Potential for Gas in the 21st Century," Tokio, (2003).

¹¹ Cottrill A: "GTL Seeking Its Big Break into Stardom," Upstream Snieckus D: "Shell Considers Gas-to-Liquid Plant in Egypt," Middle East Times. (2002).

dólares. Otras compañías han invertido años de investigación en la tecnología de conversión de gas a líquidos y podrían terminar sus primeras plantas de GTL de gran escala antes de que Shell construya sus plantas de segunda generación. ChevronTexaco y Sasol crearon un consorcio de empresas para construir una planta en Escravos, Nigeria, donde el inicio de la producción de GTL está previsto para 2005¹². La producción inicial totalizará 5400 m³/d [34,000 B/D], pero la planta podrá ampliarse para producir 19,000 m³/d [120,000 B/D]. El consorcio de empresas espera invertir aproximadamente 5000 millones de dólares para el año 2010 en un total de cuatro proyectos de GTL en todo el mundo.

Apalancando la investigación realizada por la compañía matriz de Conoco, DuPont, en materia de catalizadores y reactores, ConocoPhillips ha hecho rápidos avances en la tecnología GTL. Desde 1997, ConocoPhillips ha diseñado, fabricado y probado más de 5000 catalizadores para los procesos FT de síntesis del gas. En el año 2003, la compañía terminó una planta de demostración de GTL en la Ciudad de Ponca, Oklahoma, Estados Unidos (Figura 3). La planta convertirá 114,600 m³ [4 MMpc] por día de gas natural en 64 m³/d [400 B/D] de diesel y nafta libres de azufre¹³.

¹² "NNPC and Chevron Sign Agreements on Escravos Gas Project-3 and Escravos Gas-to-Liquids Project,"

¹³ "Conoco Gas Solutions Offers New GTL Technology for Economic Development of Stranded Gas Reserves,"

Figura 3. La planta de demostración de GTL de la compañía ConocoPhillips



BP produjo su primer aceite sintético en una planta experimental de GTL de 86 millones de dólares, situada en Nikiski, cerca de Kenai, Alaska, Estados Unidos (Figura 4) que produjo su primer petróleo sintético en julio de 2003¹⁴. En la planta de BP, diseñada para producir 40 m³/d [250 B/D], se está probando un diseño de reformador de gas más compacto que los diseños que operan actualmente Sasol y Shell en Sudáfrica y Malasia. El tamaño del nuevo reformador es aproximadamente una cuarentava parte del de los reformadores en uso en otras plantas de GTL. Si las tecnologías GTL compactas que se están probando en Alaska resultan exitosas, BP considerará su utilización para el desarrollo de las reservas de gas natural no desarrolladas, en todo el mundo.

¹⁴ Bradner T: "BP's GTL Test Plant Begins Production," Alaska Oil and Gas Reporter. Font Freide J, Gamlin T y Ashley M: "The Ultimate Clean Fuel—Gas-to-Liquid Products," Hydrocarbon Processing (2003).

Figura 4. Planta experimental de GTL de la compañía BP, en Nikiski



ExxonMobil Corp. ha invertido 400 millones de dólares en la investigación de la tecnología de conversión de gas a líquidos desde 1981 y posee una planta experimental comercial en su refinería de Baton Rouge, Luisiana, Estados Unidos¹⁵. La compañía está llevando a cabo un estudio de factibilidad para la construcción de una planta de gran escala en Qatar que podría convertir las reservas del campo North, a un régimen de 75,000 B/D. North es el campo de gas natural más grande del mundo y ExxonMobil es una de las tantas compañías interesadas en el desarrollo de plantas de GTL para ayudar a explotarlo. Qatar pronto podría albergar varias plantas con una capacidad de generación superior a 31,800 m³/d [200,000 B/D] de combustibles sintéticos (Tabla 1).

¹⁵ "Qatar Petroleum and ExxonMobil Sign Letter of Intent for GTL Project," (2001).

Tabla 1. Localizaciones y capacidades estimadas de las plantas de GTL comerciales, existentes y potenciales, en operación para el año 2010

País	Compañía	Capacidad, B/D
Australia	Sasol, ChevronTexaco	50,000
Australia	Shell	75,000
Bolivia	GTL Bolivia	10,000
Bolivia	Repsol YPF, Syntroleum	103,500
Egipto	Shell, EGPC	75,000
Indonesia	Pertamina, Rentech	16,000
Indonesia	Shell	75,000
Irán	Shell	75,000
Irán	Sasol	110,000
Nigeria	ChevronTexaco, Sasol, NNPC	34,000
Malasia	Shell	12,500
Perú	Syntroleum	40,000
Qatar	Shell, QPC	75,000
Qatar	ExxonMobil, QPC	100,000
Qatar	Sasol, QPC	34,000
Sudáfrica	PetroSA	30,000
Estados Unidos	ANGTL	50,000
Venezuela	PDVSA	15,000
Total		980,000

Japón, que carece de recursos petroleros locales, hace mucho tiempo está interesado en los combustibles sintéticos. Este país comenzó a investigar los combustibles sintéticos en la década de 1920, apenas unos años después de que Fischer y Tropsch inventaran su exitosa técnica. Los japoneses realizaron investigaciones de laboratorio acerca de los procesos de conversión FT, pero en su apuro por construir grandes plantas de

combustibles sintéticos, pasaron por alto la etapa correspondiente a la planta piloto y no pudieron avanzar a la producción en gran escala en esos primeros años¹⁶.

Los primeros fracasos fueron reemplazados por los éxitos recientes. A fines del año 2002, la compañía Japan National Oil Corporation (JNOC) anunció que su asociación transitoria con cinco compañías japonesas privadas había producido con éxito los primeros productos GTL manufacturados del país, en su planta piloto de Yufutsu, Tomakomai-City, Hokkaido, Japón¹⁷. La construcción de la planta piloto comenzó en julio de 2001 y terminó en marzo de 2002; los primeros productos GTL fueron producidos en noviembre de 2002.

La operación de la planta piloto, con una capacidad máxima de producción de combustibles líquidos de 1.1 m³/d [6.9 B/D], continuará durante todo el año 2003, permitiendo a los ingenieros evaluar el diseño básico para la comercialización. JNOC y Pertamina, la empresa de petróleo y gas estatal de Indonesia, han realizado un estudio de factibilidad conjunto sobre la aplicabilidad de la tecnología GTL japonesa al desarrollo de los campos de gas situados en Indonesia.

¹⁶ Stranges AN: "Synthetic Fuel Production in Prewar and World War II Japan: A Case Study in Technological Failure," Nueva Orleans, Luisiana, EUA, (2003).

¹⁷ "Japan National Oil Corporation Succeeded in Producing First GTL Products in Japan," Comunicado de prensa, (2002).

La Federación Rusa ha descubierto un volumen de reservas de gas natural del orden de los 48.5 trillones de m³ [1690 Tpc]¹⁸. No obstante, la producción proveniente de sus grandes campos de gas está declinando y el 90% de las reservas remanentes está situado en Siberia Oriental y Occidental, la plataforma continental ártica y la zona del Lejano Oriente de Rusia. Estas regiones son demasiado remotas para acceder a las redes de transmisión de gas existentes en Rusia.

Después de investigar durante la última década diversas alternativas de transporte de gas con respecto a los gasoductos, Gazprom, la compañía de gas rusa más grande del mundo, anunció en marzo de 2003 que comenzaría el análisis preliminar para el desarrollo de una industria de conversión de gas a líquidos en Rusia¹⁹. Un acuerdo concertado entre la afiliada de Gazprom dedicada a investigación y desarrollo, VNIIGAZ, y Syntroleum Corporation, con sede en Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos, describe someramente un estudio de 12 localizaciones distribuidas en toda la Federación Rusa, como sitios potenciales para la instalación de plantas de GTL. Estas plantas utilizarían la tecnología de Syntroleum para producir diesel de grado ártico de baja viscosidad, productos petroquímicos base y lubricantes especiales. Las capacidades de las plantas diseñadas por Syntroleum podrían abordar

¹⁸ US Energy Information Administration, *Internacional Energy Outlook* (2003).

¹⁹ "Syntroleum to Support Effort to Build GTL Industry in Russia," (2003).

regímenes de entrada de gas de entre 1000 millones de m³ [34,900 MMpc] por año y 10,000 millones de m³ [349,000 MMpc] por año.

Otro proyecto que utiliza tecnología GTL de Syntroleum Corporation fue anunciado recientemente por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) para explotar las reservas de gas no desarrolladas del Talud Norte de Alaska, Estados Unidos²⁰. El gas convertido, proveniente del Talud Norte de Alaska, podría ser transportado a través del desaprovechado sistema del oleoducto Trans-Alaska.

Actualmente, el oleoducto transporta petróleo crudo desde el campo gigante Prudhoe Bay, situado en el Talud Norte, hasta Valdez, Alaska, para su despacho en buques cisterna. La producción del campo Prudhoe Bay está declinando a razón de un 10 a un 12% por año. Aun con el petróleo adicional proveniente de los nuevos campos, el flujo del oleoducto se reducirá tarde o temprano alcanzando valores inferiores al volumen mínimo necesario para una operación económica.

El enfoque del proyecto del DOE consiste en demostrar la factibilidad de utilizar una planta de GTL compacta para convertir el gas natural en combustible diesel ultra limpio para uso en vehículos. El equipo del proyecto

²⁰ "ICRC Leads Gas-to-Liquid Ultra-Clean Fuels Project Team," (2001).

estará integrado por especialistas de Syntroleum Corporation, Marathon, la Universidad de Alaska, Daimler-Chrysler Corporation, la Universidad de Virginia Occidental, el Instituto de Tecnología de Massachusetts, Sloan Automotive Laboratory y A.D. Little. Una vez que se haya construido y esté en funcionamiento una planta de GTL de dimensiones suficientes para comprobar la tecnología a escala comercial, el equipo evaluará el combustible producido en motores diesel existentes y de próxima generación, y en motores de investigación de laboratorio con enfoque en el desarrollo de tecnologías de motores y control de emisiones futuras.

1.3 BENEFICIOS AMBIENTALES DE LA TECNOLOGÍA GTL

La conversión de gas natural a combustible líquido beneficia al medio ambiente en dos aspectos.

Primero, los hidrocarburos líquidos resultantes son puros y de combustión limpia. Son incoloros, inodoros y de baja toxicidad. En segundo lugar, la conversión de gas a líquidos permite a los productores transportar y comercializar el gas asociado que, de lo contrario, se quemaría liberándose en la atmósfera.

Las propiedades de combustión limpia del diesel derivado del gas natural convertido fueron reconocidas, no bien Fischer y Tropsch probaron su

combustible líquido sintetizado. Para alimentar motores subterráneos, se daba prioridad a ese diesel sintético, cuya combustión producía emisiones insignificantes con respecto a los diesels a base de petróleo²¹. Los combustibles líquidos destilados a partir del petróleo crudo contienen típicamente azufre, nitrógeno, compuestos aromáticos y otras impurezas. Durante la combustión, estos combustibles a base de crudo emiten monóxido de carbono, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, así como sustancias en partículas; elementos que contribuyen a la contaminación del aire y al efecto invernadero²².

La preocupación en torno a los efectos medioambientales de la combustión de los combustibles fósiles ha llevado a las organizaciones globales a incentivar los esfuerzos por reducir las emisiones relacionadas con la industria y el transporte. Varios países han legislado objetivos para mejorar la calidad del combustible utilizado para el transporte. Por ejemplo, la agencia de protección ambiental de Estados Unidos ha implementado disposiciones que exigen que las refinerías reduzcan el contenido de azufre del combustible diesel en un 97% [de 500 a 15 ppm]²³. Estas reglamentaciones serán graduales, comenzarán a regir en el año 2006 y su estricto

²¹ Freerks R: "Early Efforts to Upgrade Fischer-Tropsch Reaction Products into Fuels, Lubricants, and Useful Materials," Nueva Orleans, Luisiana, EUA, (2003).

²² Cannell M, Filas J, Harries J, Jenkins G, Parry M, Rutter P, Sonneland L y Walker J: "El calentamiento global y la industria de exploración y producción," Oilfield Review 13, no. 3 (2001/2002).

²³ Agencia de Protección Ambiental de EUA (2001).

cumplimiento será exigido para el año 2009. Japón, Australia y la Unión Europea también están introduciendo normas más rigurosas que entrarán en vigencia en el año 2006.

La alta pureza y el bajo contenido de azufre de los combustibles sintéticos GTL sobrepasan los requisitos rigurosos establecidos para los estándares de azufre del futuro. Los productos de la conversión de gas a líquidos pueden ser mezclados con destilados del crudo de mayor contenido de azufre para producir combustibles que cumplan con las especificaciones ambientales actuales y futuras.

Otros beneficios ambientales adicionales de la tecnología de conversión de gas a líquidos surgen de la mayor facilidad de producción y transporte del gas asociado que normalmente se quema (Figura 5). A nivel mundial, la industria quema o ventea 57,000 millones de m³ [2 Tpc] de gas por año²⁴. Los operadores están autorizados a quemar el gas producido si las instalaciones de superficie de su campo petrolero están diseñadas exclusivamente para producción de petróleo y si el gas no puede ser reinyectado. No obstante, la quema desperdicia los recursos naturales y contribuye a la contaminación del aire.

²⁴ Browne J: "The Strategic Role of Gas," Tokio, Japón, (2003).

Figura 5. Quemado de gas durante una prueba de un pozo descubridor situado en el Golfo de México



La reducción de la cantidad de gas quemado requiere que se limite la producción de gas, que está vinculada con la producción de petróleo. En muchos campos petroleros con gas asociado, la imposición de límites estrictos sobre la producción de gas se traduce en límites sobre la producción de petróleo, que pueden finalmente tornarla antieconómica.

El Banco Mundial ha formado la Asociación Global para la Reducción de las Operaciones de Quemado (GGFR, por sus siglas en inglés) para fomentar las iniciativas de reducción de las actividades de quemado de gas²⁵. La asociación, compuesta por el Banco, compañías petroleras y gobiernos, incluye a Shell, BP, ChevronTexaco, Total, Sonatrach de Argelia, y los

²⁵ “Global Gas Flaring Reduction,”

gobiernos de Angola, Camerún, Ecuador, Nigeria, Noruega y los Estados Unidos. Muchas otras organizaciones están considerando su ingreso a la asociación. La GGFR trabaja con países y grupos de interés de las compañías para identificar actividades que permitan superar las barreras que actualmente inhiben las inversiones destinadas a reducir el quemado de gas.

Para reducir el quemado del gas asociado sin poner en peligro la producción de petróleo, se requieren soluciones para el transporte de gas desde localizaciones remotas y usualmente marinas. Es aquí donde la conversión de gas a líquidos promete marcar una gran diferencia, una vez que la industria pueda construir plantas de conversión suficientemente pequeñas para ser instaladas en plataformas flotantes o en embarcaciones.

1.4 PROYECCIONES TECNOLOGICAS

Para una mayor difusión de la conversión de gas a líquidos, es preciso superar ciertos desafíos tecnológicos, tales como dimensión, costo y eficiencia de las plantas de GTL. Las pocas plantas de conversión de gas a líquidos actualmente en operación son instalaciones colosales que cubren grandes extensiones y requieren un volumen de reservas de gas de entrada de aproximadamente 37,200 millones de m³ [1.3Tpc], a bajo costo, durante el curso de 20 años de operación para seguir siendo atractivas desde el punto de vista económico. Las unidades de reformado, que constituyen la base de

las operaciones de las plantas, son masivas y necesitan ser construidas en la localización.

Las compañías están probando conceptos de plantas más pequeñas con la esperanza de desarrollar instalaciones compactas que puedan ser instaladas en localizaciones remotas o colocadas en estructuras flotantes para explotar reservas no desarrolladas y reservas de gas asociado en áreas marinas. La compañía Rentech se está concentrando en el desarrollo de tecnología destinada a proyectos de pequeña escala, de entre 800 y 2500 m³/d [5.000 y 16.000 B/D]. La compañía ha anunciado la realización de estudios para dos de estas plantas, una en Bolivia con una capacidad de 1580 m³/d [10,000 B/D] y otra con Pertamina en Indonesia con una capacidad de 16.000 B/D²⁶. Rentech también ha hecho público su interés en aplicar su tecnología de conversión de gas a líquidos a sistemas de producción flotantes, pero aún no se ha construido ningún sistema de ese tipo. Algunas compañías están investigando sistemas todavía más compactos que generan tan sólo 4 m³/d [25 B/D] de líquidos.

Las dimensiones físicas no son el único factor que limita la construcción de nuevas plantas de GTL. Las erogaciones de capital necesarias para la construcción de nuevas plantas comparables con la de las grandes

²⁶ Thackeray F: "GTL in 2007," Petroleum Review (2003).

operaciones de Sudáfrica son prohibitivamente elevadas, oscilando entre US\$ 27,000 y US\$ 50,000 por barril de combustible líquido producido por día (US\$ por B/D). La construcción de plantas de menor escala es menos costosa. El costo de construcción de la planta cuya capacidad de producción es de 34,000 B/D y que Sasol tiene previsto implantar en Qatar se estima en US\$ 20,000 a US\$ 25,000 por B/D²⁷. BP espera que el reformador compacto que se está probando en Alaska reduzca los costos de construcción de la planta a aproximadamente US\$ 20,000 por B/D y luego, con ulteriores mejoras, a US\$ 17,000 por B/D -valor suficientemente bajo como para competir con los nuevos proyectos de GNL-²⁸. A un costo de construcción de la planta de GTL cercano a US\$ 11,000 por B/D, los proyectos de GTL podrían competir con las nuevas refinerías de petróleo crudo.

Los reformadores compactos pueden ser una forma de reducir los costos de GTL, pero también hay otras gestiones en marcha para aumentar la eficiencia del proceso de conversión. El primer paso del proceso actual requiere oxígeno para combinar con gas natural. Separar el oxígeno del aire es uno de los pasos más costosos del proceso GTL. Los científicos están explorando nuevas líneas de investigación en lo que respecta a la separación aire-oxígeno, incluyendo nuevas membranas cerámicas. La investigación preliminar demuestra que ciertas membranas cerámicas permiten

²⁷ Thackeray, F: "GTL in 2007," Petroleum Review (2003).

²⁸ Bradner T: "BP to Produce Its First Barrels of GTL by April," Alaska Oil & Gas Reporter (2002).

selectivamente que pasen los iones de oxígeno a la vez que excluyen otros componentes del aire. Los costos de la conversión de gas a líquidos podrían reducirse hasta en un 25% con la tecnología de membranas cerámicas, según la configuración de la planta de conversión.

El mejoramiento del proceso FT en sí es otro de los objetivos de la investigación actual en materia de tecnología de conversión de gas a líquidos. El proceso FT de pasos múltiples primero convierte el metano en gas sintético y luego transforma el gas sintético en hidrocarburos líquidos. Los científicos del Petroleum Energy and Environmental Research (PEER) y del Molecular Process and Simulation Center (MSC), ambos pertenecientes al Instituto de Tecnología de California (CalTech), Pasadena, California, están tratando de desarrollar un proceso de un paso que convierta el gas natural directamente en hidrocarburos líquidos. Su propuesta consiste en combinar la teoría, el modelado y los experimentos para concebir un proceso de conversión directa. Un proceso consistente en un paso unitario permitiría resolver muchos de los problemas que impiden que la conversión de gas a líquidos resulte económicamente viable.

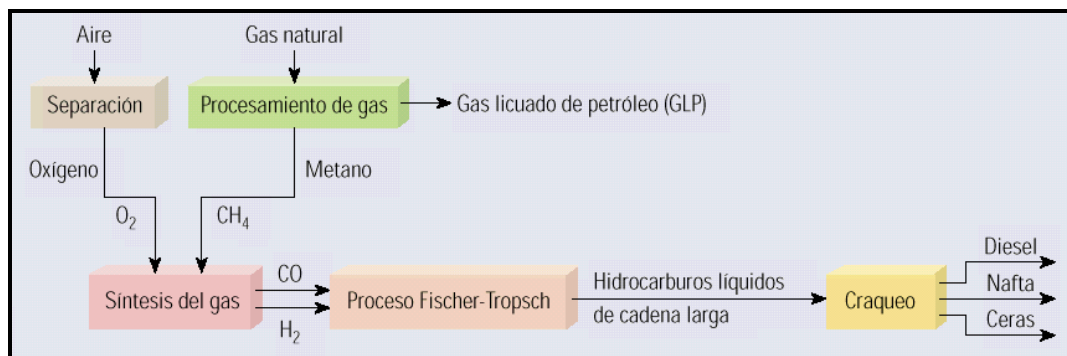
1.5 QUÍMICA DE LA CONVERSIÓN DE GAS NATURAL A LÍQUIDOS

La transformación de gas en líquidos utilizando el método de Fischer-Tropsch (FT) es un proceso de pasos múltiples, con gran consumo de energía, que

separa las moléculas de gas natural, predominantemente metano, y las vuelve a unir para dar lugar a moléculas más largas.

El primer paso requiere la entrada de oxígeno [O₂] separado del aire. El oxígeno es introducido en un reactor para extraer los átomos de hidrógeno del metano [CH₄]. Los productos son gas hidrógeno sintético [H₂] y monóxido de carbono [CO], a veces denominado gas de síntesis (Figura 6).

Figura 6. Química de conversión



El segundo paso utiliza un catalizador para recombinar el hidrógeno y el monóxido de carbono, dando lugar a los hidrocarburos líquidos (un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción. El proceso FT utiliza normalmente catalizadores de hierro, cobalto o níquel).

En la última etapa, los hidrocarburos líquidos son convertidos y fraccionados en productos que pueden ser utilizados de inmediato o mezclarse con otros

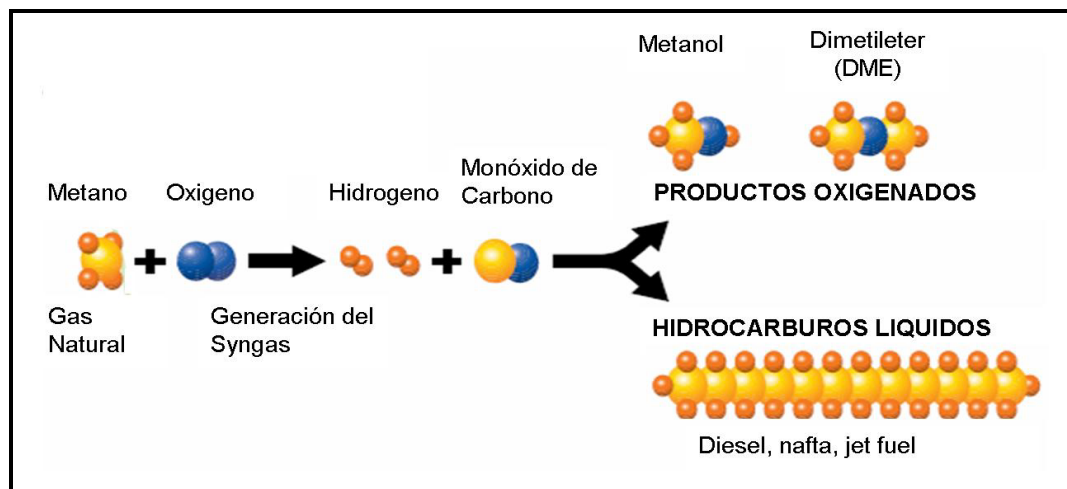
productos. El producto más conocido es el diesel extremadamente puro, a veces conocido como gasoil. El diesel obtenido con el proceso FT, a diferencia del derivado de la destilación del crudo, tiene un contenido de óxido de azufre y óxido de nitrógeno prácticamente nulo, carece virtualmente de contenido de aromáticos, su combustión produce poca o ninguna emisión de partículas y posee un alto índice de cetano (el cetano es el equivalente del octano para el diesel, una medida que cuantifica la combustión en la gasolina; el índice de cetano mide la calidad de ignición del diesel, un valor elevado indica mejor calidad y un combustible de combustión más limpia, los diesels GTL tienen un índice de cetano de aproximadamente 75, mientras que la mayoría de los diesels obtenidos del petróleo destilado tienen un índice de cetano cuyo valor oscila entre 42 y 51). También se puede producir kerosén, etanol y dimetileter (DME). Otro producto de la reacción es la nafta que tiene alto contenido de parafinas. Las ceras derivadas de los procesos GTL pueden ser lo suficientemente puras para ser utilizadas en la industria cosmética y de envasado de comestibles.

Los procesos GTL actualmente en operación convierten 286 m^3 [10,000 pc] de gas en un poco más de 0.16 m^3 [1 barril] de combustible sintético líquido.

1.6 PRODUCTOS OBTENIDOS

La transformación de gas natural a combustibles líquidos ultra limpios (GTL), como se muestra en la figura 7, es un proceso de pasos múltiples, que involucra procesos catalíticos, en algunos casos con una gran liberación de energía, que separa las moléculas de gas natural (predominantemente metano) para formar una mezcla gaseosa de hidrogeno y monóxido de carbono la cual es denominada gas de síntesis (syngas) y las vuelve a unir para dar lugar a moléculas mas largas, debido al reacomodo de las moléculas de hidrógeno y carbono.

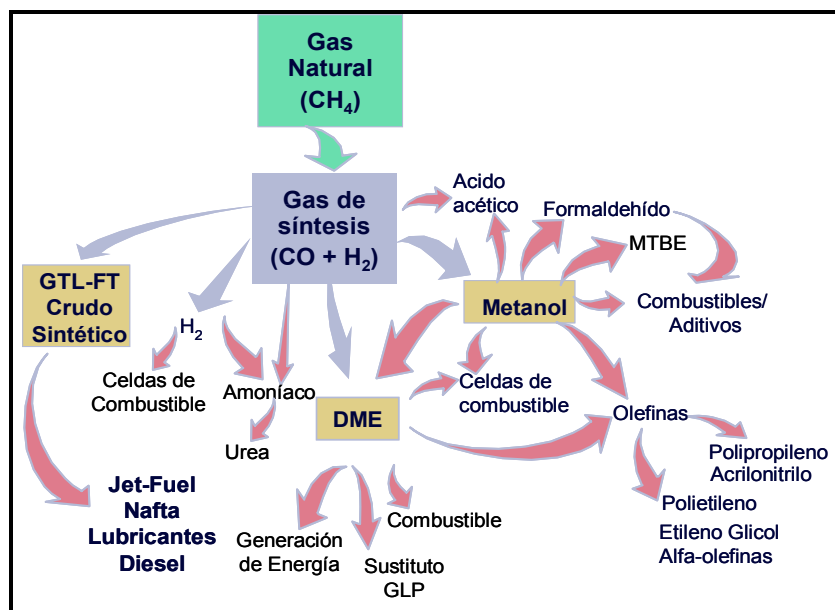
Figura 7. Proceso para obtener combustibles líquidos a partir de gas natural



Con esta tecnología se pueden obtener dos tipos de productos principalmente: hidrocarburos líquidos (Diesel, nafta, queroseno, Jet-Fuel,

parafinas) y Oxigenados (Dimetileter y Metanol); para la obtención de estos productos, el proceso es igual hasta la generación del syngas, luego, dependiendo del producto que se quiera, los procesos catalíticos y las condiciones de la reacción cambian, ya que la polimerización de las cadenas es diferente. En la Figura 8, se muestra en detalle los productos que se pueden obtener a partir del gas de síntesis y sus principales usos.

Figura 8. Productos obtenidos a partir del gas de síntesis



A continuación se presenta una breve descripción de los productos que se pueden obtener utilizando la tecnología GTL, que dependen del proceso utilizado.

1.6.1 Metanol

La conversión de gas natural (CH_4) a Metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) es hecha por oxidación parcial ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$), seguida por una reacción en presencia de un catalizador para producir metanol y vapor de agua ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$). La tecnología ha sido bien probada, pero la demanda actual para el metanol es muy limitada e influenciada por la alta volatilidad de los precios.

El metanol es usado para producir formaldehído, ácido acético, MTBE, este último es mezclado con gasolina para aumentar el octanaje, siendo la combinación mas utilizada la M – 85 (85% de Metanol y 15% de gasolina), esto se debe a que la molécula de oxígeno presente permite una mejor combustión; pero cuya producción es mínima, debido a su toxicidad y además porque se ha encontrado que es un gran contaminante del agua.

1.6.2 Dimetileter

El dimetileter (DME) ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$), es obtenido por deshidratación del Metanol, para esto se requieren dos pasos en la producción: la conversión del Gas Natural a metanol, seguido de la transformación de Metanol a DME, lo que involucra una sustancial pérdida de energía, con mas del 20% de

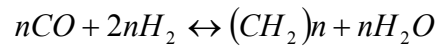
perdidas de gas en el proceso, lo cual conlleva a costos elevados y a un menor interés en el negocio de este producto. El DME, es un gas inerte con muy baja toxicidad y tiene características físicas similares a las del GLP, (puede ser licuado a solo 5 bar) y se considera como una nueva fuente de energía para el futuro mercado global de los combustibles, principalmente como alternativa para reemplazar el diesel en motores de ignición por compresión. El uso en motores diesel ofrece ventajas en la reducción de emisiones de óxidos nitrosos (NO_x), humo, y partículas de la combustión, en comparación del diesel convencional²⁹.

Las nuevas tecnologías apuntan a la producción de DME en un solo paso (reactores de doble función) dando lugar a un rendimiento energético de hasta el 70%, mejorando perceptiblemente la economía para las grandes plantas, pero hasta el momento esta tecnología se encuentra en desarrollo.

1.6.3 Hidrocarburos líquidos

La tecnología más importante en la conversión de gas natural a líquido, (GTL), es el proceso Fischer Tropsch (FT), mediante el cual el syngas se transforma a una mezcla principalmente de hidrocarburos líquidos por medio de la siguiente reacción:

²⁹ VERGHESE, Joe T. Options for Exploiting Stranded Gas – An Overview of issues, Opportunities and Solutions. SPE 84250. Colorado, USA. Octubre de 2003.



Luego los productos obtenidos de dicha reacción son refinados y así se obtienen productos comerciales. Es importante resaltar que la reacción FT, es altamente exotérmica por lo cual el vapor generado se utiliza para generar energía eléctrica. Del proceso FT se obtienen una gama de productos, principalmente destilados medios (Diesel, queroseno, jet-fuel), nafta y lubricantes, de alta calidad, con mínimas cantidades de azufre y aromáticos.

En la tabla 2 se visualizan tanto las ventajas como las desventajas y el estado de desarrollo de cada uno de los productos obtenidos por medio de esta tecnología.

Tabla 2. Principales ventajas y desventajas de los productos obtenidos

PRODUCTO	ACTUALIDAD	VENTAJAS	DESVENTAJAS
H ₂	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uso principal del syngas ▪ Obtenido por medio de reformado de vapor 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La mejor opción para la gasificación de biomasa ▪ Utilizado en vehículos a hidrogeno ▪ Combustible limpio ▪ Tecnología madura 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Precios de la planta significativamente mas alto que opciones de utilización del syngas
Productos Fischer Tropsch	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Plantas existentes en Sudáfrica y Malasia ▪ Principalmente obtenidos a partir del carbón ▪ El presente de la tecnología es gas natural debido a su economía en comparación al carbón. ▪ Patentado por muchas compañías 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Productos comerciales dentro del mercado de derivados del petróleo ▪ No contienen azufre y poseen bajo contenido aromáticos ▪ Reducen las emisiones en los motores a diesel ▪ Exitosa operación de reactores fase Slurry a gran escala 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gas natural y carbón a un bajo costo ▪ Afectado por factores políticos ▪ Se requieren precios del crudo por encima de 20 \$US/b
Amoniaco (NH ₃)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Consume gran cantidad de H₂ ▪ Segundo producto sintético mas producido 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tecnología madura 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Altamente tóxico

*Tabla 2. Principales ventajas y desventajas de los productos obtenidos
(continuación)*

PRODUCTO	ACTUALIDAD	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Syngas producido vía reformado de vapor ▪ Prototipos construidos para alimento de celdas de combustible 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Usado para producir formaldehído, ácido acético, DME ▪ Combinado con gasolina obteniendo mezclas M100 y M85 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dificultad para construir plantas a gran escala ▪ Altamente corrosivo ▪ En ambientes cálidos como Colombia es contaminante
DME	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Poseen muchos potenciales, pueden ser utilizados como diesel, refrigerante, base para químicos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Obtenido de la deshidratación del metanol 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mercado muy pequeño ▪ Obtenerlo directamente es muy costoso y la tecnología se encuentra en desarrollo
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Obtenido de la fermentación directa de carbohidratos ▪ Usado en algunos países del mundo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Es un aditivo para los combustibles ▪ No es tan contaminante como la gasolina convencional 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No existen plantas comerciales a partir del syngas ▪ Se ha realizado experimentos en universidades utilizando syngas, pero los avances son descodidos
Mezclas de alcoholes	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Probado en Europa 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere bajas relaciones H_2/CO ▪ Proceso muy versátil 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mercado muy pequeño y limitado ▪ Pobre selectividad de los catalizadores usados
Productos de Isosíntesis y Oxosíntesis	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aldehidos producidos de la isosíntesis son utilizados para producir alcoholes y ácidos ▪ En la Oxosíntesis los productos obtenidos son isobutanos e isobutenos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere bajas relaciones H_2/CO ▪ Proceso muy versátil ▪ Proceso comercial 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mercado muy pequeño ▪ Proyecto a escala pequeña ▪ Recuperar los catalizadores de los productos es un desafío ▪ No hay plantas comerciales

2. PRODUCCIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS

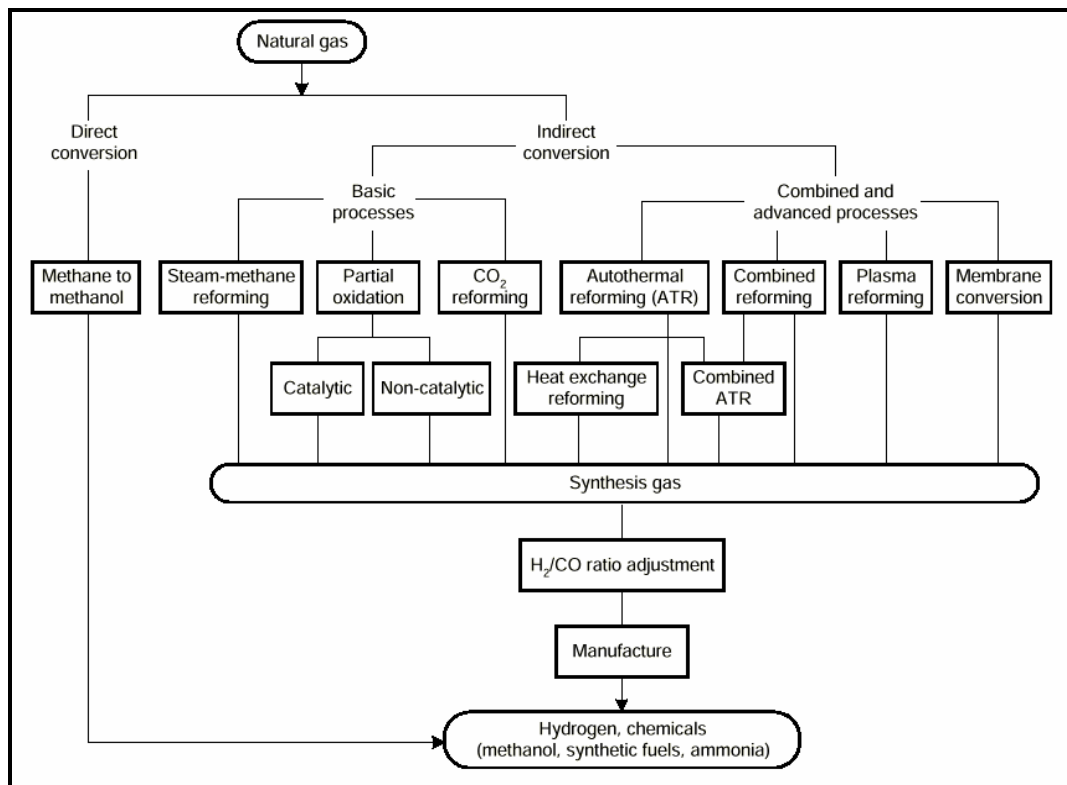
El gas de síntesis (syngas) es una mezcla de hidrogeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) producida a partir del gas natural (carbón, petróleo, coque o biomasa). Adicionalmente de esta mezcla se produce una pequeña cantidad de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O).

Hay un número de tecnologías disponibles para la producción de syngas, esas tecnologías están resumidas en la Figura 9. De las tecnologías que se muestran, el reformado de vapor de metano (SMR) es el más común. En este proceso los hidrocarburos livianos de alimento y el vapor son convertidos en una reacción endotérmica sobre un catalizador de níquel. El calor de la reacción se provee en un horno resplandeciente.

Debido al contenido de sulfuros en hidrocarburos pesados su uso en el proceso SMR puede causar problemas con el catalizador, también se corre el riesgo de la depositación de alquitrán y coque. La segunda tecnología más común es la oxidación parcial (POX) la cual se logra exotérmicamente. La reacción de oxidación no-catalítica deja un rango amplio de alimento, sin embargo, una fuente de oxígeno es necesaria en mas aplicaciones. El reformado de dióxido de carbono es una tecnología menos común, el cual se

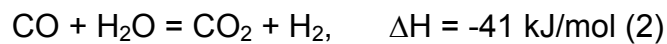
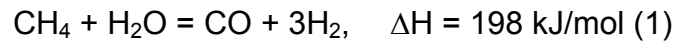
usa principalmente en la producción de syngas con una baja rata de H₂/CO. La combinación y los procesos de avance también se detallan en la Figura 9 en donde hay una combinación de ambos o un despliegue de estos tres procesos básicos.

Figura 9. Resumen de las rutas de los hidrocarburos a químicos



2.1 REFORMADO DE VAPOR DE METANO

El proceso de reformado de vapor de metano (SMR) puede ser descrito por dos reacciones principales:



La primera reacción es el reformado en si mismo, mientras que la segunda es el cambio del agua-gas de reacción. Debido a que la reacción total es endotérmica, se requiere proveer calor previo. Esto es llevado a cabo por la combustión de gas natural u otro combustible en un horno de llama directa. La reacción (1) se favorece a alta temperatura y baja presión y usualmente se despliega en presencia de un catalizador compuesto de níquel.

La primera patente en el reformado de vapor de metano fue otorgado a BASF en 1926 y las primeras plantas de reformado se construyeron en los años 1930s. La producción a gran escala solo se inició a comienzos de los años 1960s seguido de los descubrimientos de grandes campos de gas en Europa y las posteriores conversiones del uso de carbón a gas natural como alimento. En el comienzo, se produce reformado a presión atmosférica, mas tarde los parámetros del proceso son incrementados a presiones de más de

30 bar y temperaturas mayores de 1000°C. El incremento en la presión ahorra energía de compresión aguas abajo de la etapa de síntesis, sin embargo, la alta temperatura necesita un extenso sistema de recuperación de calor.

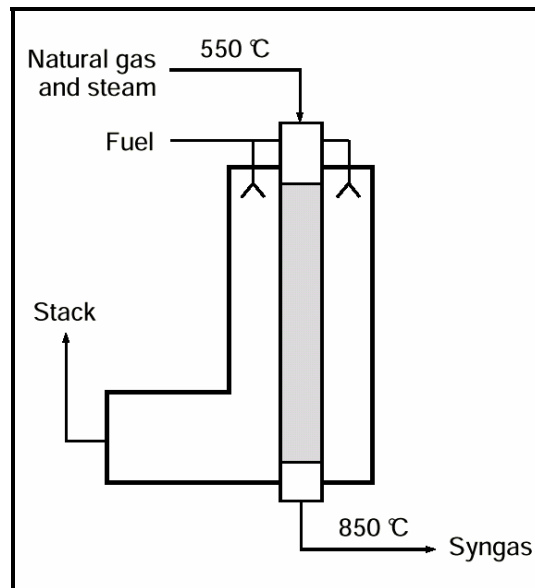
2.1.1 Descripción del proceso

En un horno de llama directa la mezcla de gas natural es precalentada y el vapor se pasa a través de los tubos catalizadores, donde es convertido a hidrogeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono (Figura 10). Es de gran importancia para controlar la temperatura máxima del tubo y el flujo de calor en el reformador para mantener un desarrollo prolongado y confiable. Para obtener esto, se emplean diversos arreglos en los quemadores: fuego superior, fuego inferior, fuego lateral, barrera de área, y de tipo cilíndrico. De estos, el de tipo de fuego lateral y barrera de área proveen un mejor control de la temperatura.

Debido a la naturaleza endotérmica del SMR, el 35 - 50% del total de la energía que ingresa es absorbido por el proceso de reformado, la cual una mitad es requerida para incrementar la temperatura y la otra mitad para la reacción en si misma. El producto de syngas deja el reformador a una temperatura de 800 – 900°C. El calor de los gases del tubo de escape son usualmente utilizados en la zona convectiva del reformador para la

generación de vapor en el precalentamiento del alimento, de esta manera conduce a una eficiencia térmica global sobre un 85%. Solo una porción del vapor generado en la caldera se requiere para el proceso de reformado, mientras la mayoría del vapor (alrededor del 60%) se consume en cualquier otra parte. Hay algunos arreglos para la recuperación del calor del syngas tales como la regeneración de los quemadores desarrollados por United Technology Corporation, KTI, y Haldor Topsøe (Pietrogrande y Bezzeccheri, 1993).

Figura 10. Reformado de vapor de metano



Para evitar los catalizadores tóxicos usualmente se requiere una etapa de desulfurización. Además de los catalizadores de compuesto níquelado, el cobalto y metales nobles se utilizan con frecuencia en los procesos de SMR.

Los catalizadores no metálicos no proveen maleabilidad debido a su baja actividad³⁰. Otro problema de los catalizadores es la deposición de carbón, el cual se presenta especialmente en el procesamiento de hidrocarburos pesados. En este caso, puede ser usado el rutenio, el cual puede resistir efectivamente la formación de carbón en el reformado de vapor.

Los parámetros de operación típicos en el proceso de SMR son:

Presión	20 - 26 bar
Temperatura	850 - 950°C
Rata de H ₂ /CO	2.9 - 6.5
Capacidad de planta	0.4 a 21 millones m ³ /día

La conversión completa no puede ser obtenida en el proceso de SMR: lo típico es que le 65% del metano se convierta, o a lo mejor cerca del 98%³¹, así un reformado secundario debe ser usado si se desea una rata de conversión mas alta.

En vista de que las altas ratas de H₂/CO, el reformado de vapor es el más efectivo medio para la producción de hidrogeno. El monóxido de carbono es oxidado a CO₂ en el cambio de reacción (2), de este modo se produce mas

³⁰ (Rostrup-Nielsen et al, 1993)

³¹ Appl, 1992

hidrogeno, el cual sigue de la purificación en una unidad de cambio de presión de adsorción (PSA).

Resumiendo las ventajas del proceso SMR, puede notarse que esta es la tecnología mas probada con una gran cantidad de experiencia en la industria, por no necesitar de oxígeno y la producción de syngas con una rata alta de H₂/CO. Relativamente también tiene bajas temperaturas y presiones de operación en comparación con otras tecnologías. No obstante, los tubos catalizadores son costosos y una larga sección de recuperación de calor hacen de una planta SMR una inversión que solo puede ser justificada por producción a gran escala. El gran tamaño del reformador y el riesgo potencial de sobrecalentamiento local conduce al complicado manejo del sistema de calentamiento, además, el calentamiento externo resulta en emisiones atmosféricas relativamente altas del proceso combustión. La presencia del catalizador impone otros problemas: debe tenerse cuidado con la sulfurización y la depositación de carbón, también el catalizador debe ser cambiado regularmente debido a su deteriorización. Esto se previene con el uso de hidrocarburos pesados como alimento en el proceso de SMR.

2.1.2 Aspectos económicos

El gran tamaño de una planta de SMR resulta en el más alto costo de capital que en otras tecnologías debido a sus tubos de alta aleación, catalizador, y la

voluminosa sección de recuperación de calor. Chauvel y Lefebvre (1989) indicaron que en una planta de SMR de capacidad de 2 millones m³/día de syngas podría costar 80 millones USD (dato de Francia, ubicada en 1986). Por cada 1000 m³ de syngas (rata de 2 H₂/CO) cerca de 14 GJ de gas natural sera requerido. Además, 7 GJ de combustible, 45 kWh de electricidad y 85 m³ de agua de enfriamiento se consumirán como utilidades. Un estudio de SINTEF³² dio una cifra de 145 millones USD (limites acumulados) para una planta de syngas de 8 millones m³/día. De este modo, estas fuentes indican un rango especifico de costos de inversión para una planta básica de SMR entre 20 y 40 USD por m³/día (40 - 80 USD por kg por día).

A diferencia de otros procesos de syngas, el proceso SMR no necesita oxigeno, por lo tanto, es usualmente la opción preferida cuando el oxigeno es costoso. Tindall y Crews (1995) indicaron que el precio del oxigeno es de 30 USD o mas por tonelada lo que hace que el SMR sea una inversión mas atractiva.

2.1.3 Estado de desarrollo

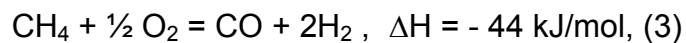
En la tecnología de producción de syngas, el reformado de vapor de metano es el mas desarrollado y comercializado. Lurgi, por ejemplo, ha construido

³² Sogge et al, 1994

más de 100 plantas a la fecha³³. Muchas compañías de ingeniería diseñan y construyen plantas de SMR, entre ellos M.W. Kellogg, Haldor Topsøe, ICI, Howe-Baker, KTI, Foster Wheeler, Kværner.

2.2 OXIDACIÓN PARCIAL

En la reacción de oxidación parcial (POX), se produce exotéricamente de acuerdo a:



La conversión completa de metano se obtiene por encima de 750°C, resultando en una rata de H₂/CO de 2. Desde que la reacción sea exotérmica, no se requiere de combustible. Cuando se aplica a hidrocarburos pesados, carbón, o residuos este proceso es comúnmente referido como gasificación.

Los primeros artículos en el camino de esta conversión se publicaron en los años 1930s. Tempranos experimentos realizados por Padovani en 1933³⁴ y por Prettre et al en 1946³⁵ se utilizó un catalizador de níquel. Las temperaturas de la reacción variaron entre 750 y 900°C y la presión fue

³³ Lurgi, 1999

³⁴ Eastman, 1956

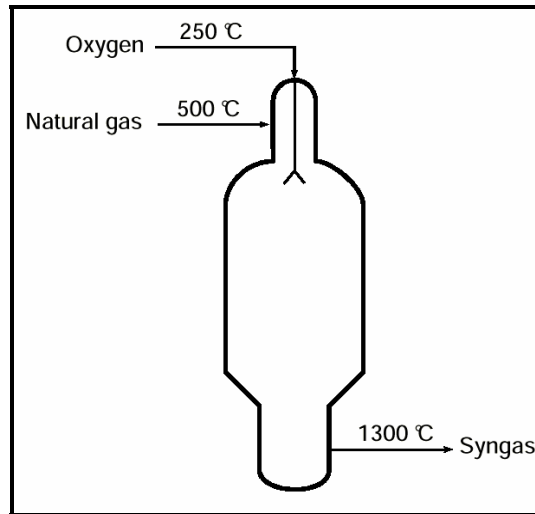
³⁵ Arutyunov y Krylov, 1998

ligeramente por encima de la atmosférica. Desde 1946 a 1954 el laboratorio Texaco en Montebello llevó a cabo una serie de experimentos en su planta piloto para proveer syngas por oxidación parcial para el proceso de Fisher-Tropsch. A finales de años 1970s el interés en la oxidación parcial fue reanudado. Hoy en día, se emplean presiones por arriba de 75 bares y temperaturas por arriba de 1400°C. Además de la oxidación no catalítica, un proceso catalítico de baja temperatura ha sido desarrollado. La oxidación parcial catalítica (CPO) tiene una alta flexibilidad y es mucho menos susceptible para la formación de hollín.

2.2.1 Descripción del proceso

Una vasija a presión de forrado refractario es alimentada con gas natural y oxígeno a una presión típica de 40 bares (Figura 11). Tanto el gas natural como el oxígeno son precalentados antes de su entrada a la vasija y mezclados en un quemador. La reacción de oxidación parcial ocurre inmediatamente en la zona de combustión debajo del quemador. Para evitar la depositación de carbón los reactantes deben ser mezclados completamente y la temperatura de reacción no debe ser más baja que 1200°C. Algunas veces el vapor es adicionado en la mezcla para suprimir la formación de carbón. En el caso de que el vapor de la oxidación parcial catalítica no sea requerido y la temperatura puede estar por debajo de 1000°C.

Figura 11. Reactor de oxidación parcial



El syngas es producido a la salida del reactor a una temperatura de 1300 - 1500°C. Después el gas natural es usualmente extraído del sistema a alta presión y el oxígeno es entregado en forma de líquido, los costos de compresión corriente arriba son casi despreciables. De esta forma, el trabajo de compresión es ahorrado aguas abajo del proceso de síntesis. En la práctica, el syngas del proceso POX tiene una rata de H₂/CO entre 1.6 y 1.8, pero un cambio en conversión o la inyección de vapor puede ser empleado para incrementar esta rata; por ejemplo, para síntesis de metanol.

El proceso no catalítico permite el uso de un amplio rango de combustibles hidrocarburos desde gas natural hasta el carbón y los residuos de aceite y remanentes es solo tecnología viable para hidrocarburos pesados. Casi el 100% de la conversión se obtiene en la reacción de POX y esta es la razón

por la que el reactor POX es usado en combinación del reformado para completar la conversión del metano que viene del reformado de vapor de metano. A altas temperaturas las partículas de carbón son quemadas completamente, así que el vapor no es requerido, esto simplifica el proceso de operación. Sin embargo, la necesidad de oxígeno resulta en altos costos de operación y también las provisiones pueden ser hechas para minimizar el riesgo de explosión.

El proceso catalítico tiene una reducción en tamaño y consume menos oxígeno, pero se corre el riesgo de destrucción catalítica por esfuerzos térmicos locales.

2.2.2 Aspectos económicos

Según el estudio de SINTEF, los costos de inversión de una planta básica para syngas POX constituyen el 80% con respecto a una planta de SMR, mientras una planta de CPO podría requerir una inversión de solo el 55% de la de referencia. Otra fuente indicó que los costos de producción syngas de una planta de POX son de 60 a 70% de los de SMR³⁶.

³⁶ Norman, 1998

El reporte de SINTEF enuncia una inversión de 116 millones USD para una planta básica de syngas de POX con rendimiento de 5.5 m³/día, resultando en costos específicos de 21 USD por m³/día. El Instituto Francés del Petróleo (IFP) da una cifra de 80 millones USD para una planta mas pequeña de 2 millones m³/día, por ejemplo, 40 USD por m³/día.

Los costos de oxígeno pueden constituir el 50% de los costos de operación para una planta de producción de syngas con POX.

2.2.3 Estado de desarrollo

La vía de producción de syngas hacia el POX es una tecnología ya establecida. Las tecnologías de Texaco y Shell han sido empleadas por muchos años para la oxidación parcial de cortes de petróleo y otros hidrocarburos pesados. En el campo de la gasificación del carbón, en conjunto Texaco y Shell, y otras compañías están reactivando este campo como lo son Lurgi, Koppers, Foster Wheeler, British Gas, Starchem. En 1992, Texaco tuvo mas de 100 licencias de plantas comerciales de POX en su lista de referencia, de las cuales 28 fueron usadas con alimento gaseoso y 62 fueron usadas con alimento líquido³⁷.

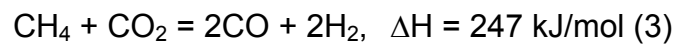
³⁷ Falsetti, 1993

La tecnología POX es usada en la planta Shell Middle Distillate en Bintulu, Malaysia, donde el gas natural como alimento es procesado por medio de síntesis Fischer-Tropsch para producir combustibles sintéticos y ceras a una escala de 12.000 barriles por día.

Exxon ha desarrollado un lecho fluido en el cual la oxidación parcial y las reacciones de reformado de vapor son llevadas a cabo simultáneamente en un reactor simple y largo que contienen el lecho de las partículas de catalizador. Entre 1990 y 1992 fueron llevadas a cabo corridas de prueba para la unidad de demostración en Baton Rouge, Louisiana³⁸.

2.3 REFORMADO DE CO₂

En el proceso de reformado con CO₂, el syngas es producido con una rata de H₂/CO de 1:1 de acuerdo con la siguiente ecuación:



Como indicó Wang et al (1996), esta reacción fue propuesta primero por Fischer y Tropsch en 1928 como una alternativa para el reformado de vapor de metano. La ausencia de vapor es la razón por la cual este proceso de

³⁸ Woodfin, 1997

reformado es casi siempre llamado “reformado seco”. La reacción cinética en general es comparable con el SMR; sin embargo, el potencial de formación de carbón es mucho más grande. Las dos reacciones son responsables de la formación de carbón: la disociación del metano y el monóxido de carbono desproporcionado. Catalizadores de níquel y Ni/SiO₂ son a menudo usados para el reformado de CO₂³⁹. Rostrup-Nielsen et al. (1993) sugieren el uso de catalizadores de metales nobles como lo son el rodio y el iridio, los cuales son menos susceptibles a la formación de carbón. Otras fuentes nombran al hierro, cobalto y catalizadores no metálicos⁴⁰.

2.3.1 Descripción del proceso

Luego de remover el sulfuro el alimento es mezclado con dióxido de carbono y son pasados por los tubos del catalizador de un reformador de fuego directo de la misma manera que en el proceso de SMR (Figura 12). El syngas producido contiene H₂, CO, CO₂, y algún CH₄ sin convertir. A una temperatura de 1000°C y presiones entre 1 y 20 bar, la selectividad y las ratas de conversión llegan 100%. Algunas veces se recicla CO₂ en el tubo de escape de gas y en el postratamiento del syngas⁴¹.

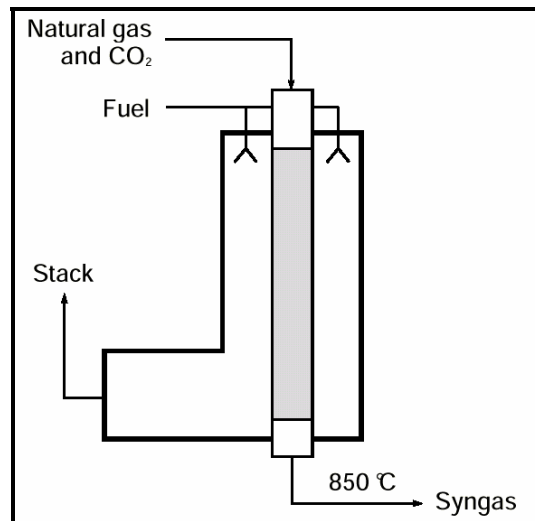
³⁹ Schmitz y Yoshida, 1998

⁴⁰ Arutyunov y Krylov, 1998

⁴¹ Teuner, 1985

Debido al relativo alto contenido de CO en la producción del syngas, esta tecnología es principalmente empleada para producir monóxido de carbono, el cual, en cambio, es usado en ácido acético y manufactura de fósforo.

Figura 12. Reformado de CO₂



Para la producción de 1 ton de CO se requieren los siguientes suplementos: 500 m³ de CO₂ importado, 550 m³ de metano, 200 m³ de agua de refrigeración, y 300 kWh de electricidad, datos suministrado por Teuner en 1985. Una publicación posterior, reveló que la entrada fue cambiada por 816 m³ de metano, además de 240 m³ hidrogeno fue mencionado como un subproducto⁴².

⁴² Caloric, 1997

2.3.2 Aspectos económicos

Es muy poca la información encontrada concerniente a la inversión en costos para el reformado de CO₂, puesto que este proceso en muchas maneras se asemeja al reformado de vapor de metano sus costos pueden ser considerados como comparables. Arutyunov y Krylov (1998) reportaron que los costos operacionales para una planta de reformado de CO₂ deberían ser más bajos que los de SMR y ATR, pero más altos que estos en combinación y el reformado de gas térmico.

2.3.3 Estado de desarrollo

Caloric Anlagenbau GmbH celebraron su buena patente en el proceso Calcor. La compañía ha construido plantas para la producción de CO desde finales de los años 1980s. Las plantas tienen disponibles dos sistemas: “sistema standard” para rendimientos de mas de 10000 m³/h; y “sistema económico” para 40 a 400 m³/h. En el sistema económico, no hay recuperación de CO₂ y son instaladas membranas de absorción para separar el hidrógeno y el monóxido de carbono.

Una combinación de oxidación parcial de metano combinado con la reacción de reformado endotérmico de CO₂ ha sido propuesta por la Universidad de

Oxford⁴³. Sus experimentos mostraron que en cada una de las reacciones térmicamente neutrales de syngas es posible un rendimiento de más del 90%. Esto permitiría también un efectivo mejoramiento de la contaminación del gas natural con CO₂.

El reformado de dióxido de carbono esta ganando mas interés últimamente debido a lo concerniente con las emisiones de CO₂ como esta es una tecnología que eficientemente utiliza estos gases de invernadero para producir un producto valioso como lo es el syngas. Especialmente la aplicación del reformado de dióxido de carbono es usado en “plasmatron” que esta siendo investigado por varios grupos de investigación.

2.4 REFORMADO AUTO TÉRMICO

El proceso de reformado autotérmico (ATR) combina la oxidación parcial y el reformado de vapor en una vasija, donde la conversión de hidrocarburos es dirigido por la liberación de calor en la reacción de POX. El proceso usado para la producción de metanol y amoniaco se desarrolló a finales de los años 1950s por Haldor Topsøe y Société Belge de l’Azote⁴⁴. Ambos alimentos, los livianos e hidrocarburos pesados pueden ser convertidos. En el último caso, se requiere un prereformado adiabático.

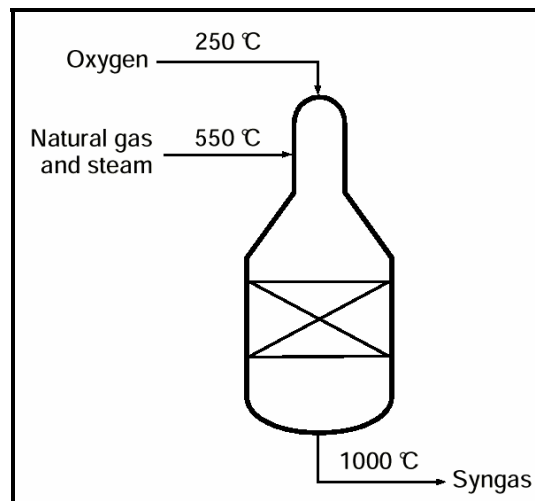
⁴³ Ashcroft et al, 1991

⁴⁴ Chauvel ane Lefebvre, 1989; Christensen y Primdahl, 1994

2.4.1 Descripción del proceso

La mezcla de gas natural es precalentada, el vapor y el oxígeno es el alimento que ingresa a través del tope del reactor. En la zona superior, la oxidación parcial se produce a una temperatura de alrededor de 1200°C. Después de esto, la mezcla es pasada a través del lecho del catalizador, donde al final la reacción de reformado tiene a lugar (Figura 13). El catalizador destruye cualquier carbón que se haya formado en el tope del reactor. La temperatura a la salida del lecho del catalizador está entre 850 y 1050°C.

Figura 13. Reformado auto térmico



Las mayores ventajas del ATR es su rata favorable de H₂/CO (1.6 a 2.6), la reducción de emisiones debido al suministro de calor interno, una alta

conversión de metano y la posibilidad para ajustar la composición del syngas por cambios en la temperatura de la reacción. Sin embargo, esto requiere una fuente de oxígeno.

2.4.2 Aspectos económicos

Los costos de capital para el reformado auto térmico son mucho más bajos que los de la planta de SMR en un 25%, como fue expuesto por Haldor Topsøe⁴⁵. Los costos operacionales; sin embargo, son los mismos o incluso mas altos debido a la necesidad de producción de oxígeno. El estudio de SINTEF reportó una reducción del costo de capital de 35%, pero un incremento de 8% en los costos operacionales para la tecnología de ATR en comparación con el proceso para el SMR.

2.4.3 Estado de desarrollo

La tecnología ATR está comercialmente disponible, pero aun así se ha limitado a ser una experiencia comercial. La mayor licencia es de Haldor Topsøe, Lurgi, ICI, Foster Wheeler.

⁴⁵ Dybkjær y Madsen, 1997

2.5 COMBINACIÓN DE REFORMADO

El syngas por combinación de reformado se produce eficientemente, puesto que menos del 100% de metano es convertido en la reacción de SMR; por lo tanto, una unidad de reformado secundario detrás de la unidad del SMR se instala para proveer la completa conversión del metano y la posibilidad de ajustar la rata de H_2/CO . Además, el tamaño de la costosa planta de SMR puede reducirse cambiando parte de esta carga al secundario (reactor de oxígeno de fuego). Es por esto que este proceso es también llamado reformado de dos pasos, o reformado de oxígeno realzado.

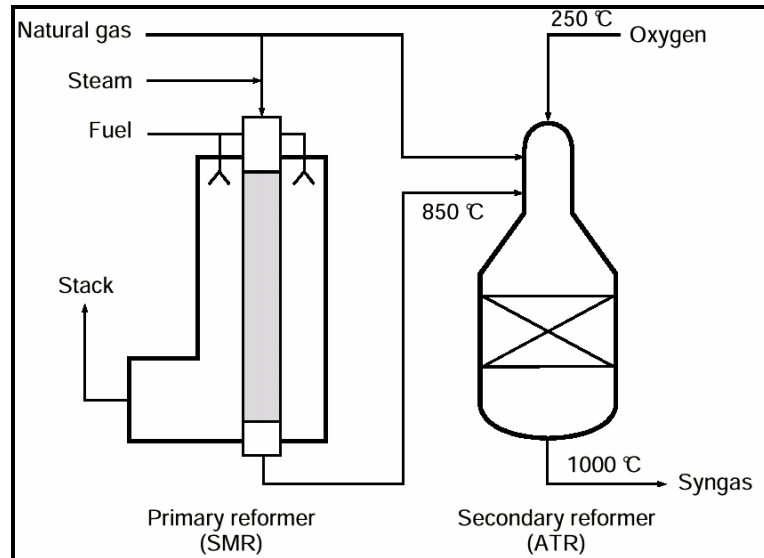
2.5.1 Descripción del proceso

El esquema de este proceso se muestra en la Figura 14, este consiste en una unidad primaria de SMR y un reformado secundario de ATR o POX con suministro de oxígeno.

Las temperaturas de salida están comúnmente por encima de los $1050^{\circ}C$. La conversión de metano puede obtenerse por encima de 99.6⁴⁶.

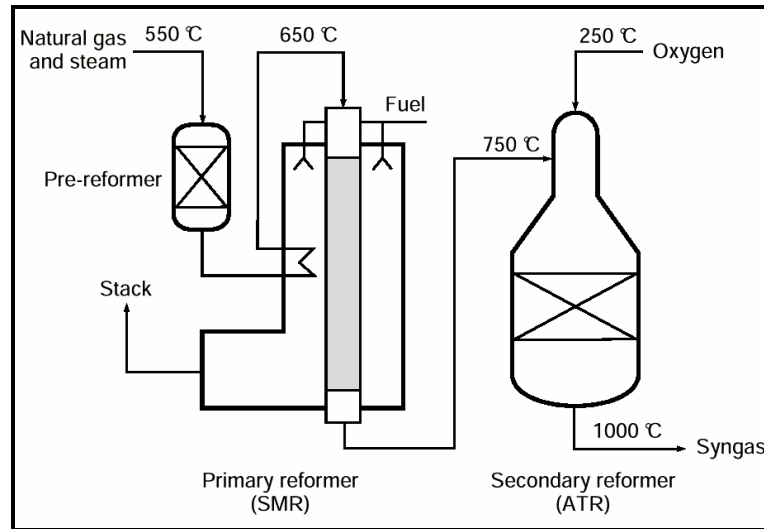
⁴⁶ Pietrogrande y Bezzeccheri (1993)

Figura 14. Combinación de reformado



El prereformado es a menudo instalado antes del reformado principal (Figura 15). El prereformado, el cual es producido a bajas temperaturas, es usualmente adiabático. El prereformado agranda el rango de hidrocarburos convenientes para el reformado. Esto también acarrea ciertas obligaciones al reformado primario, de manera que este pueda operar en condiciones menos severas. Esto, a su vez, permite la reducción en costos de los materiales y una superficie más pequeña de transferencia de calor, lo cual resulta en una reducción de costos del equipo. Sin embargo, la necesidad de una planta de oxígeno podría ser su desventaja.

Figura 15. Combinación de prereformado y reformado



2.5.2 Aspectos económicos

Schneider y LeBlanc (1992) reportaron que una planta de combinación de reformado podría consumir cerca de 3% menos energía que una planta de SMR. Sogge et al (1994) confirmó estas cifras dando un 1 - 6% de disminución de los costos operacionales. Los costos de capital; sin embargo, son más bajos: estos están constituidos por 72 - 76% de los del SMR. Un estudio emprendido por Haldor Topsøe indicó que los requerimientos en investigación para un proyecto de combinación de reformado podrían ser del 15% mas bajo, debido principalmente al ahorro en la sección del reformador.

2.5.3 Estado de desarrollo

Esta es una tecnología basada en dos procesos establecidos. Estos adelantos son directamente relatados por los desarrollos de estos procesos. La tecnología de combinación de reformado está siendo ofrecida por los contratadores principales en los procesos de la industria (Haldor Topsøe, M.W. Kellogg, etc).

2.6 SISTEMA DE REFORMADO DE INTERCAMBIO KELLOGG'S

El sistema de reformado de intercambio kellogg's (KRES) aprovecha que solo la mitad del calor generado por la quema de combustible en un horno de SMR es usada para la reacción de reformado, mientras que el restante tiene que ser recuperado en un complejo generador de recobro de calor del vapor. La cantidad de transferencia debido al lecho del catalizador puede ser incrementada a más del 80% si es usado un intercambiador de calor en el reformador. Los siguientes tres tipos de reformadores (KRES, GHR, y CAR) emplean este principio para mejorar el desempeño y reducir las emisiones.

2.6.1 Descripción del proceso

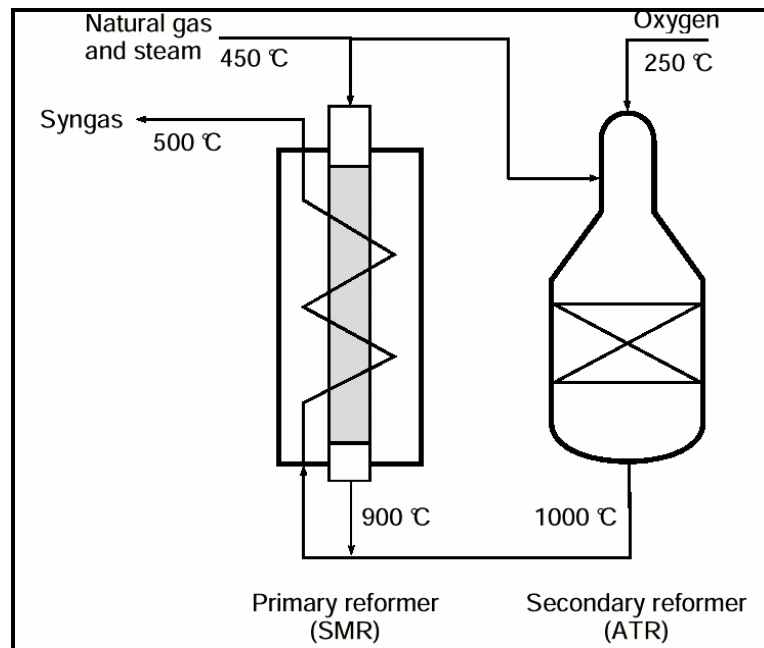
En 1991 M.W. Kellogg se le fue concedida una patente en Estados Unidos por el Sistema Intercambiador de Reformado⁴⁷. En este aspecto, el flujo de alimento es dividido entre el tubo del catalizador y el reformador secundario. La proporción de división es de 75/25 para el secundario y el intercambiador de reformado respectivamente. El metano y la mezcla de vapor entra al reformador por la parte superior, pasando por los tubos de llenado del catalizador y saliendo por el fondo, mientras es mezclado con el flujo de salida del ATR (Figura 16). Después del mezclado, este vapor sirve como medio de calentamiento para el reformador principal como paso en la parte superior del casco del reformador.

Las principales ventajas del KRES en comparación con el reformado de vapor son: más bajo costo de capital, mejoramiento en la eficiencia de energía, reducción de emisiones de NO_x y CO₂, reducción en la demanda de operadores (fácil mantenimiento) y poco espacio del terreno. Podrían tenerse dificultades en el diseño mecánico; sin embargo, como se mencionó la expansión térmica en los haces de tubos son un problema. Esta opción, es debido a que la configuración en paralelo tiene un alto arrastre de metano que tiene como opción el arreglo en serie GHR, a saber 2.3% vs 0.7%⁴⁸.

⁴⁷ Schneider y Thomas, 1992

⁴⁸ Farnell, 1996

Figura 16. Sistema de reformado de intercambio Kellogg



2.6.2 Aspectos económicos

Sogge et al (1994) reportó cifras para la planta tipo de syngas de KRES: los costos de inversión podrían ser de 64% de la planta de SMR, mientras que los costos operacionales pueden ser comparables. Las evaluaciones hechas por M.W.Kellogg sugieren una salida menos optimista: un artículo elaborado por Schneider y LeBlanc (1992) indicó que una planta de metanol básica de KRES podría costar 10 - 15% más que una sencilla facilidad del reformado básico de vapor, pero consumirían cerca de 5% menos de alimento y de combustible.

2.6.3 Estado de desarrollo

M.W. Kellogg tiene los derechos de patente en esta tecnología y promueve este concepto para ambos: la síntesis de metanol y amoníaco, además la integración del sistema de KRES con turbinas a gas esta siendo considerada. Hasta ahora, no se ha encontrado información ni en unidades de demostración ni en unidades comerciales.

2.7 REFORMADO DE GAS DE CALENTAMIENTO (GHR)

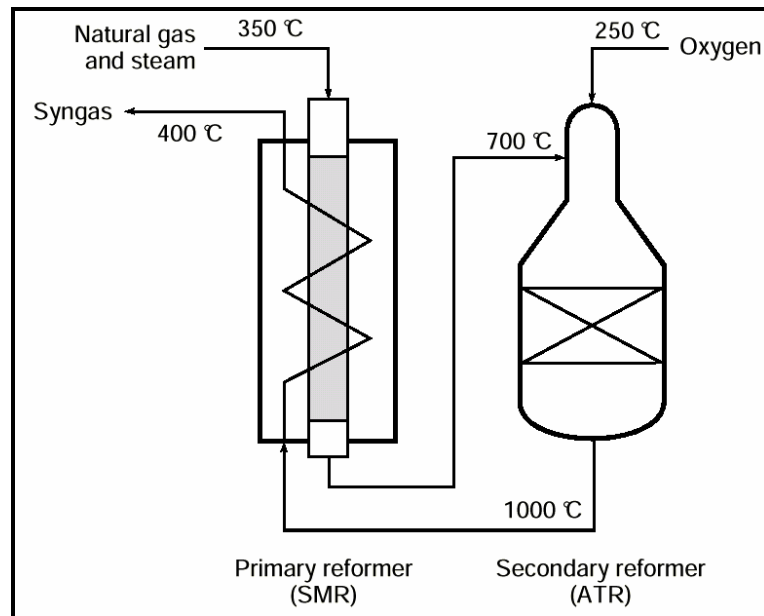
El reformado de gas de calentamiento (GHR) funciona de manera similar al KRES, el concepto de GHR es un proceso sin llama donde el calor de la reacción endotérmica es suministrado por enfriamiento bajo el reformado de gas del reformador secundario. Esta tecnología, originalmente se desarrolló en los años 1960s por ICI, fue demostrado por primera vez durante 1988 en dos plantas de amoníaco en Severnside, Reino Unido.

2.7.1 Descripción del proceso

En contraste con la aproximación de KRES, el alimento en el reformado de gas de calentamiento no se divide entre los reformadores, pero pasa primero por el reformador primario en donde cerca del 25% del reformado tiene lugar. El gas reformado parcialmente pasa luego por un reformador secundario de

oxígeno y fuego (Figura 17). El efluente mas tarde es usado para calentar arriba el alimento en el reformador primario. Para el arranque, es empleado un quemador auxiliar.

Figura 17. Reformado de gas de calentamiento



El volumen del GHR es típicamente 15 veces mas pequeño que el volumen del un reformador de fuego (SMR o CO₂) para el mismo rendimiento⁴⁹.

El sobrecalentamiento de partes metálicas calientes y el pobre control de temperatura pueden traer problemas concernientes a la operación confiable de los reformadores de intercambio de calor. Para sobreponer estos problemas, usualmente los reformadores utilizan contadores de cantidad de

⁴⁹ Kitchen y Mansfield, 1992

flujo en las partes de baja temperatura con una efectividad de transferencia de calor ya ocurrido del flujo de corriente en la sección caliente para un mejor control de temperatura.

2.7.2 Aspectos económicos

Sogge et al (1994) estimaron que la planta de GHR podría costar cerca de 40% menos en su construcción en comparación con una planta de SMR, mientras que los costos operacionales podrían ser alrededor de los mismos. Como fue indicado por Abbott (1998), el sistema de GHR requiere de 33% menos oxígeno que una planta de ATR.

2.7.3 Estado de desarrollo

El principal promotor de la tecnología de GHR es ICI y su sucursal Syntex. A la fecha hay tres plantas de amoníaco (dos en el Reino Unido y una en Estados Unidos) y una planta de metanol (Australia) ha sido construida usando esta tecnología de syngas⁵⁰. El tamaño compacto del reactor da factibilidad para la implementación de esta tecnología a bordo de un barco. El concepto de GHR solo está siendo promovido por Chiyoda⁵¹.

⁵⁰ Abbott, 1999

⁵¹ Appl, 1992

2.8 REFORMADO DE COMBINACIÓN AUTO TÉRMICO

El sistema de reformado de combinación auto térmico (CAR) combina el reformado de vapor y el proceso de oxidación parcial en una sencilla vasija a presión. En este sentido, este es un desarrollo lógico del concepto de reformado de gas de calentamiento. Uhde GmbH inició desarrollando este proceso en 1982. Y mientras ICI vió dificultades en la colocación de ambos reactores dentro de una carcaza, Uhde tuvo éxito en la ingeniería y construcción de una unidad de demostración basado en el principio de una vasija sencilla.

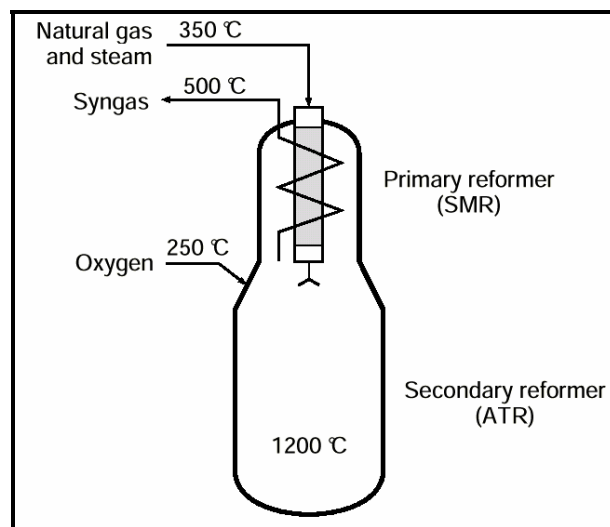
2.8.1 Descripción del proceso

Como es representado en la Figura 18, una mezcla de vapor y alimento primario se reforma primero en la sección primaria del tipo SMR, utilizando calor producido en la siguiente reacción de oxidación parcial. La reacción de POX se produce en la parte baja de la vasija entre alimento sin convertir y oxígeno a una temperatura de 1200 - 1300°C. La temperatura y el grado de conversión puede ser ajustado controlando la cantidad de oxígeno. Y solo como el caso de GHR, no se producen emisiones desde que este no presente llamas externas.

Los siguientes son los datos del proceso de un reactor de CAR⁵²:

H ₂ /CO	2.8	POX temperatura de zona	1290°C
CO ₂	7.2%	CAR temperatura de salida	500°C
CH ₄	0.5%	Presión	17 bar

Figura 18. Reformado de combinación auto térmico



2.8.2 Aspectos económicos

La unidad de CAR reduce el consumo de oxígeno en 35% y el consumo de gas natural en 15% en comparación a una unidad existente de POX. Sin embargo, una evaluación económica de SINTEF mostró que los costos operacionales de una planta básica de CAR son 10% más altos que los del

⁵² Babik y Kurt, 1994

POX, mientras que a diferencia los costos de inversión están a favor del concepto del CAR (cerca de 20% menos).

2.8.3 Estado de desarrollo

Uhde construyó y operó una planta piloto en UK-Wesseling, Germany en 1987. Una vasta demostración ha estado operando desde 1991 en Strazke Refinery en Slovakia. Hasta Marzo de 1994, la demostración del reactor operó cerca de 17.000 horas. Esto mostró una alta flexibilidad en rendimientos operando sin problemas de carga desde 30% a 100%.

2.9 REFORMADO DE PLASMA

El reformado de plasma se da a través de un “plasmatron” el cual puede generarse a muy altas temperaturas (cercas a 2000°C) las cuales son convenientes en las reacciones de reformado para producir alimento químico libre de líquidos o alimento gaseoso. El reactor de plasma puede ser operado como en el modo de un SMR con la adición de vapor, el reactor puede estar en modo de oxidación parcial o total con la adición de oxígeno o aire en la mezcla del gas de plasma. Las temperaturas en el reactor pueden ser reguladas sobre un amplio rango.

Thermal Conversión Corp. usa el plasma de inducción acoplado en su planta piloto⁵³. El proceso de conversión de plasma funciona en condiciones cerradas para el equilibrio de la reacción, resultando en un syngas de alta calidad sin hollín, CO₂, o N₂. La formación de agua no es mas alta de 1% (mol) del metano de alimento.

Otro grupo de desarrolladores de la Universidad de Orléans lograron a escala de laboratorio experimentos para generar syngas con síntesis Fischer-Tropsch síntesis de alimento metano y monóxido de carbono⁵⁴. Ellos midieron el consumo de energía de 3 kWh/m³ operando a temperaturas por debajo de 700°C con un ligero arco “plasmatron”. Una conversión de carbono 17 a 23% se notó, sin hollín ni coque. El experimento mostró que para producir 1 m³ de syngas, se requiere de 3 kWh y 0.6 m³ de mezcla de hidrocarburo y CO₂.

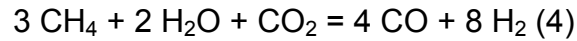
Un estudio similar de ABB⁵⁵ reportó que en el reformado de plasma de CH₄ y CO₂, se obtuvo una rata de H₂/CO de 2 con 20% de CO₂ en el alimento. De 100 moles de alimento la reacción produce 20 moles de syngas. Con altas concentraciones de CO₂ (por encima de 80%) una mezcla de syngas con una rata de H₂/CO de 3 fue producida a un costo de 87kWh/m³.

⁵³ Blutke et al, 1999

⁵⁴ Czernichowski, 1998

⁵⁵ Kogelschatz et al, 1998

Para producir ratas de H₂/CO de 2, puede añadirse algo de vapor, de acuerdo a:



En general, la tecnología de reformado de plasma es comercializada por sus tamaños compactos y bajo peso, buen control de la conversión, un amplio rango de ratas de alimento y composiciones, convierten mas de 100% y una muy rápida reacción. No obstante, el proceso se genera con dificultad a altas presiones y es dependiente de la energía eléctrica.

2.9.1 Aspectos económicos

Esta tecnología aún así esta desarrollada a escala de laboratorio, por eso no es posible dar estimativos de los costos para sistemas de producción a gran escala. Sin embargo, estos pueden ser comparados con los costos estimados dados para una planta comercial de plasma de arco para la producción de hidrogeno de metano constituida por 20 módulos cada una de 6 millones H₂ m³ por año. De acuerdo con esta evaluación la planta costará 300 millones USD⁵⁶.

⁵⁶ Hyweb, 1997

2.9.2 Estado de desarrollo

Si bien el reformado de plasma esta siendo desarrollado por un numero de compañías y grupos de investigación, como lo son MIT (Estados Unidos), Kvaerner (Noruega), Fulcheri (Francia), Thermal conversión Corp. (Estados Unidos), ABB, este solo ha sido demostrado a escala piloto en laboratorio.

Thermal conversión Corporation corrió una prueba de un sistema de 1 MW en un proyecto conjunto con Rentech, en el desarrollo de la tecnología de GTL⁵⁷. La unidad opera a una frecuencia de 370 - 440 kHz y temperaturas superiores de 1200°C y a presión atmosférica; sin embargo, presiones superiores a 5 bar pueden ser alcanzadas. Una eficiencia eléctrica térmica ha sido reportada en 45%, este valor espera alcanzar un 60% y niveles de 70% aparentemente pueden ser factibles. En este momento es utilizado el plasma y el CO₂, el syngas resultante tiene una rata de H₂/CO de 1:1. En el futuro las opciones de SMR y POX serán probadas.

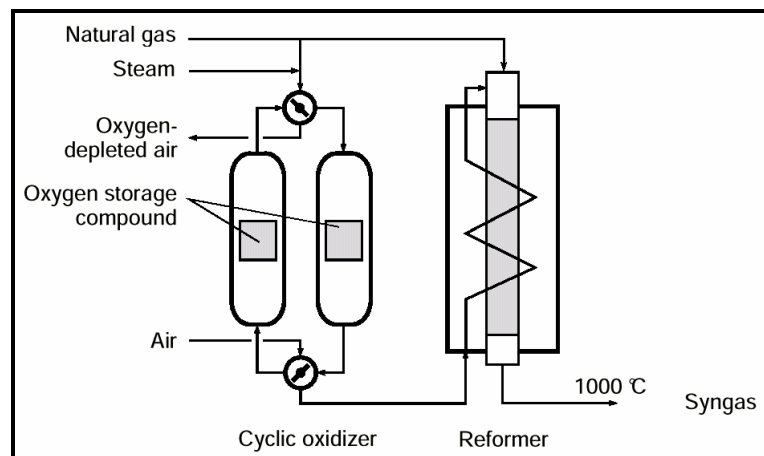
Kvaerner tiene una planta piloto operando, la cual produce 500 kg/h de carbón negro y 2000 Nm³/h de hidrogeno de 1000 Nm³/h de gas natural y 2100 kWe desde 1992.

⁵⁷ Blutke et al, 1999

2.10 REFORMADO CON OXIDACIÓN CÍCLICA

Para evitar la costosa planta de oxígeno, un reactor de oxidación cíclica ha sido propuesto por Van Looij (1994). Aquí, el oxígeno del aire es consumido periódicamente por un almacenamiento compuesto de oxígeno (OSC) localizado en dos vasijas (Figura 19). Mientras que una vasija extrae el oxígeno, la otra realiza la reacción de POX o SMR. Ambas vasijas también intercambian calor para completar la oxidación del metano⁵⁸. El óxido de manganeso puede servir como componente de almacenamiento.

Figura 19. Reformado con oxidación cíclica



El sistema propuesto está siendo investigado a escala de laboratorio en la Universidad de Utrecht. La investigación se proyecta a encontrar un apropiado OSC. De acuerdo con Stobbe, las desventajas de este proceso es

⁵⁸ Stobbe, 1999

que los procesos técnicos son complicados y las etapas de purgado se unirán en un costoso sistema de válvulas.

2.11 REFORMADO POR REACTOR DE PISTÓN DE ALTA PRESIÓN

El reformado por reactor de pistón de alta presión fue iniciado por Hickman y Schmidt (1992), quienes han llevado a cabo experimentos en los que observaron la posibilidad de convertir metano con muy cortos tiempos de contacto. El metano a altas velocidades de espacio (de más de $4 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$) fue pasado a través de un recubrimiento de rodio monolítico. En la reacción de oxidación parcial se midieron conversiones por encima de 90%.

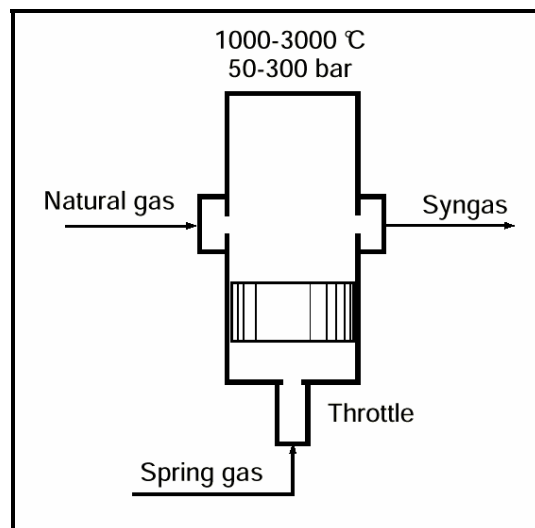
Otro propósito del sistema también es la operación con tiempos de contactos cortos en el modo de POX⁵⁹. En el reactor de pistón de alta presión, el gas de alimento (gas natural) ingresa a la vasija a través de una válvula de entrada (Figura 20). Durante el arranque, la fuente de gas conduce al pistón a la posición superior, donde la oxidación parcial del gas de alimento tiene a lugar. La energía se incrementa conduciéndolo hacia abajo y los gases producidos salen del reactor a través de la válvula de salida. Una parte del gas natural es luego sometida en la cámara superior y la presión de la fuente de gas regresa el pistón al punto más alto. Tan pronto como el pistón ha

⁵⁹ Glushenkov y Parashyuk, 1997

obtenido su amplitud de operación y frecuencia, la tubería de la fuente de gas puede ser cortada y el ciclo será mantenido en operación solo por el ingreso de gas natural.

El enfriamiento del pistón es el mayor problema en su desarrollo tal como lo es un reactor. De acuerdo con los autores, un número de unidades a escala de laboratorio están siendo probadas a la fecha.

Figura 20. Pistón de alta presión para la producción de syngas



2.12 CONVERSIÓN DE MEMBRANA

El gas de síntesis por conversión de membrana utiliza la idea de la separación de aire usando membranas, la cual no es nueva; pero el concepto de combinación de los dos procesos, producción de oxígeno y oxidación

parcial de metano, en una unidad que ha sido diseñada solo a final de la década. Actualmente, los trabajos de investigación sobre los separadores de membrana son llevadas a cabo por un gran número de instituciones de investigación, compañías petroleras y químicas, y de servicios. Esta tecnología es también conocida como Membrana de Transporte de Oxígeno (OTM), Membrana de Transporte Iónica (ITM) o tecnología de Membrana de Estado Sólido (SSM).

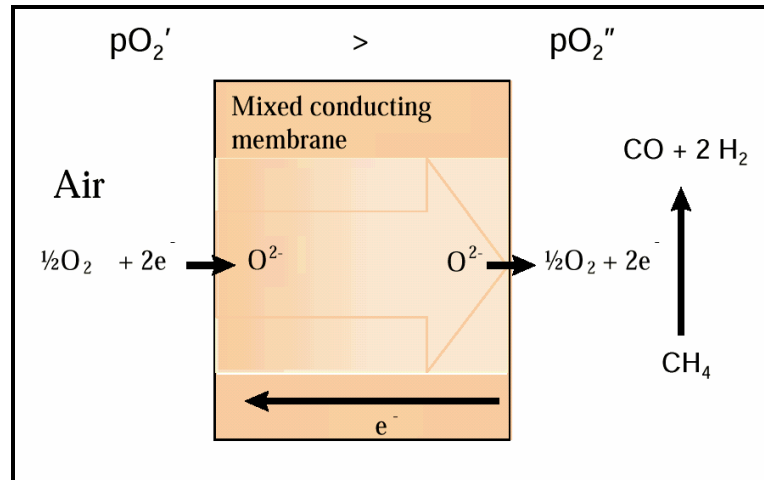
2.12.1 Descripción del proceso

Dos tipos de sistemas de membrana son conocidas: el separador de mezcla electrolítica de oxígeno (MEOS) y el separador sólido electrolítico de oxígeno (SEOS), ambos tipos de procesos son descritos a continuación.

a. Membranas Separadoras de Mezcla Electrolítica de Oxígeno

El principio de operación de la tecnología MEOS se muestra en Figura 21, la matriz de cerámicos complejos de óxidos de metal que conducen tanto los iones de oxígeno y los electrones es usada para separar el oxígeno del aire. Ellas operan por absorción y disociación de las moléculas de oxígeno en el lado de aire comprimido de una membrana de MEOS, en donde la disociación de oxígeno es ionizado y transferido a través de la membrana a temperaturas $> 700^{\circ}\text{C}$.

Figura 21. Principio de operación de la membrana de MEOS



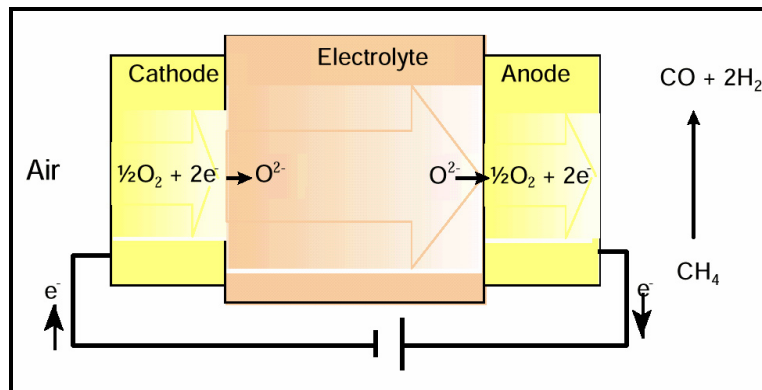
En términos simples, el gas natural (CH_4) se le permite fluir a lo largo del otro lado de la membrana. Dirigido por la diferencia de presión en la oxidación parcial, los iones de oxígeno fluyen a través de la membrana a altas tasas de flujo, reaccionando con el CH_4 de acuerdo con la reacción de oxidación parcial del lado permeable. Los electrones liberados por la recombinación de los iones de oxígeno son transportados de regreso al lado del aire a través de la membrana electrónicamente conductora. De esta forma la separación del aire y el proceso de reformado han sido combinados dentro de un solo proceso de operación.

b. Membranas de Separador Sólido Electrolítico de Oxígeno

El principio de operación de la tecnología de SEOS se muestra en la Figura 22. La tecnología de membrana de SEOS no difiere de la tecnología de

Celda de Sólido Oxido de Combustible (SOFC). En el caso anterior (tecnología de membrana MEOS) la matriz de cerámicos complejos de óxidos de metal conducen los iones de oxígeno y electrones. En la tecnología de membrana de SEOS la membrana de óxidos de metal conduce solo los iones de oxígeno (como lo es el caso para un material electrolítico SOFC). El principio es exactamente el mismo como para el caso de MEOS, sin embargo en SEOS, la liberación de electrones por la recombinación de los iones de oxígeno son transportados de regreso al lado del aire en un circuito externo. De esta forma la separación del aire, el proceso de reformado y la generación de calor y energía son todos combinados en un proceso electroquímico.

Figura 22. Principio de operación de la membrana de SEOS



2.12.2 Estado de desarrollo

Hasta el momento el desarrollo de la tecnología de membrana SEOS ha sido limitado por unos pocos artículos de estudio, en los cuales el sistema conceptual ha sido propuesto.

El uso de la tecnología de membrana de MEOS para la oxidación parcial de gas natural es sin embargo usado de forma activa en el desarrollo, fundamentalmente en Estados Unidos. Dos grandes consorcios competidores se han formado basándose alrededor de Air Products y Praxair. Las principales compañías y/o laboratorios comprometidos en el consorcio son los siguientes:

Consorcio 1: Air Products, Chevron, Norsk Hydro, Argonne National Lab., Ceramatec, Eltron.

Consorcio 2: Praxair, BP-Amoco, Statoil, Sasoil, Phillips.

El consorcio 1 ha estado otorgando un contrato de \$ 80 millones para un proyecto por 8 años con el DOE's Offices of Fossil Energy y of Energy Efficiency y Renewable Energy para el desarrollo de esta tecnología. En este programa de asociación, un número de unidades de prueba serán construidas, comenzando con el desarrollo de una unidad de proceso (340 m³/día), un prototipo en ingeniería subescalado (14.000 m³/día), y finalmente,

una unidad de tecnología de demostración precomercial con una capacidad de 500.000 m³/día.

Poco o nada se ha publicado concerniente al estado técnico de la tecnología estando en desarrollo por los dos consorcios competidores; sin embargo, es claro que esto traerá otros 8 - 10 años antes que el primer producto comercial entre en el mercado⁶⁰.

2.12.3 Aspectos económicos

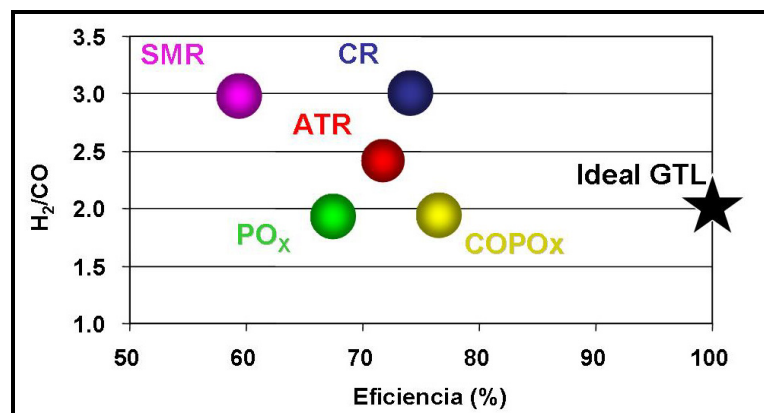
Ha sido establecido que por la eliminación de la planta de oxígeno, los costos pueden ser reducidos en 25%. En un estudio de evaluación realizado por Bredesen y Sogge (1996) se reportó de un 5% a 10% en reducción de los costos de inversión. Esta tecnología es especialmente atractiva para la utilización de grandes reservas de vías remotas de gas natural por la ruta Fischer-Tropsch. Aquí, la tecnología OTM deberá ser complementada con ATR, POX/CPO, combinado y reformado de no fuego (KRES, GHR, CAR). Todos estos procesos requieren una unidad de producción de oxígeno y tiene un muy gran tamaño de terreno, mientras que en una planta de OTM incorpora la planta de alto flujo de oxígeno en el reactor en si mismo, que resulta en un diseño muy compacto y ligero en peso.

⁶⁰ Bobinsky, 1998

2.13 ANALISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE SYNGAS

Con respecto a la variable de rata de H_2/CO actualmente se han desarrollado muchos avances en esta materia y existe un gran número de procesos comerciales. La mejor opción aplicable a GTL es el ATR debido a que se obtiene la relación de H_2/CO necesaria para la síntesis de FT de 2:1 y se obtiene H_2 extra para la etapa de hidrocrackeo, no se requiere energía para llevar a cabo la reacción y los módulos se construyen de gran capacidad como se muestra en la Figura 23.

Figura 23. Relación H_2/CO producida por tecnología de syngas



De la Tabla 3 a la 5, se presenta un resumen general de las tecnologías de syngas. Considerando los criterios listados en las tablas, puede concluirse que la tecnología más atractiva para la producción de syngas es CPO y un número de combinación de procesos (ATR, KRES, GHR, CAR). Sus ventajas

pueden enumerarse como las siguientes: estas tecnologías producen un syngas de las ratas requeridas de H₂/CO que pueden ser directamente usadas para metanol o síntesis de FT; estas requieren de las más pequeñas inversiones y tienen un status comercial o precomercial de desarrollo.

Es obvio que SEOS es el proceso más económico de todos los procesos en evaluación si se comparan los costos operacionales. Esto es en gran medida debido a la alta cantidad de electricidad generada en el reactor. Por otro lado, este es un proceso sensible si los costo del reactor llegan a ser mas altos lo cual hace que el SEOS no sea un proceso favorable.

Tabla 3. Procesos básicos para la producción de syngas

	SMR	POX	CPO	CO₂
Temperatura (°C)	800 - 900	1000 - 1450	800 - 1000	900 - 1000
Presion (bar)	20 - 30	30 - 85	15 - 40	10
Rata H ₂ /CO	3 - 6	1.6 - 2	1.6 - 2	1
Conversion CH ₄ (%)	65 - 95	95 - 100	95 - 100	
Oxigeno	ninguno	alto	alto	ninguno
Consumo de vapor	alto	opcional	opcional	opcional
Costos de capital (%)	100 (referencia)	80 - 110	55 - 80	
Emisiones	alto	bajo	bajo	bajo
Escala	grande	pequeña a grande	pequeña a grande	mediana
Estado de desarrollo	comercial	comercial	pre-comercial	comercial

Tabla 4. Procesos combinados para la producción de syngas

	ATR	COMBINADO	KRES	GHR	CAR
Temperatura (°C)	850 - 1300	primario 800, secundario 1000 - 1200	primario 800, secundario 1000	primario 450, secundario 1000	1200 - 1300
Presion (bar)	20 - 70	20 - 30	20 - 30	20 - 30	20 - 30
Rata H ₂ /CO	1.6 - 2.5	2.5 - 4	2.5 - 4	3.4	2.4
Conversion CH ₄ (%)	95 - 100	95 - 100	95 - 100	95 - 100	95 - 100
Oxigeno	alto	bajo	mediano	mediano	mediano
Consumo de vapor	bajo	mediano	mediano	mediano	mediano
Costos de capital (%)	65 - 80	75 - 115	65 - 90	60 - 80	65 - 85
Emisiones	bajo	mediano	bajo	bajo	bajo
Escala	grande	grande	grande	mediana a grande	mediana a grande
Estado de desarrollo	comercial	comercial	pre-comercial	comercial	comercial

Tabla 5. Procesos avanzados para la producción de syngas

	MEMBRANA	PLASMA	ALTA PRESION	DIRECTA
Temperatura (°C)	850 - 1100	1100 - 1800	mas de 3000	100
Presion (bar)	20 - 30	1 - 3	mas de 400	1 - 2
Rata H ₂ /CO	1.6 - 2.5	1 - 2	1.6 - 2	
Conversion CH ₄ (%)	95	25 - 50	95 - 100	< 5
Oxigeno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Consumo de vapor	opcional	opcional	opcional	ninguno
Costos de capital (%)	65 - 85			
Emisiones	bajo	bajo	bajo	bajo
Escala	pequeña	pequeña	pequeña	pequeña
Estado de desarrollo	laboratorio	laboratorio	laboratorio	laboratorio

Las investigaciones para los procesos de MEOS son muy pocas. La sensibilidad en el reactor y los costos de electricidad son mucho más pequeños que los de SEOS. Comparandolo con el CPO, la sensibilidad sobre

los costos del reactor son casi los mismos. Este es también el caso para los costos de producción. Como se mencionó anteriormente, los procesos MEOS son mas favorables si los precios de la electricidad incrementan, lo cual también se aplica para el SMR.

El efecto de los costos del reactor sobre las inversiones también como los costos de producción son para los procesos de MEOS y CPO casi los mismos.

En los sistemas de membrana el syngas puede ser efectivamente producido en las diferentes configuraciones (MEOS y SEOS). Usando SMR y CPO como sistemas de referencia, los modelos MEOS mostraron un desempeño comparable o mejor. Asumiendo un costo específico para una membrana de 1000 USD/m². El análisis económico da estimaciones para su inversión y los costos de producción. El esquema de MEOS fue encontrado estar al nivel de la tecnología de CPO ambos requieren cerca de 50% menos de inversión que el SMR. Los costos de inversión de una planta de oxígeno en el caso de CPO (22 millones USD) se encontraron comparables con los del reactor de MEOS y su equipo asociado (compresor de aire, intercambiadores de calor, hornos). Lo último fue estimado tan alto como de 20 millones USD, del cual 6.7 millones USD son para el reactor de membrana (33.5%). Las inversiones para el sistema de SEOS son alrededor de 74% de los del SMR. Esto es debido a que el reactor de membrana es el más costoso.

3. PROCESO FISCHER TROPSCH

El proceso Fischer Tropsch (FT), es la tecnología del futuro en cuanto a la conversión de gas natural a combustibles sintéticos se refiere, esto se debe a que ya se ha probado a escala comercial y es mucho más versátil en cuanto a condiciones de operación que las otras tecnologías GTL.

3.1 ECONOMÍA DEL PROCESO

En este tipo de proyectos se aplica la regla de 1:10, lo cual significa que un 1 TCF de reservas de gas durante 20 años producirá 10,000 b/d de combustibles ultralimpios. Estas plantas varían en tamaño, los cuales van de 10,000 B/D a 160,000 B/D, según estudios de factibilidad que se han desarrollado, la inversión que es muy dependiente del tamaño de la planta varía entre 17,000 y 35,000 dólares por barril producido diariamente; o sea, que para plantas pequeñas se requiere una mayor inversión por barril producido en comparación con una planta a gran escala. Según los proyectos que se generarán en un futuro la inversión será de 700 millones de dólares para plantas pequeñas y hasta 2,500 millones de dólares para plantas de gran tamaño. También se debe tener en cuenta que este tipo de

proyectos son rentables siempre y cuando el precio del petróleo por barril se encuentre entre 15 y 20 dólares⁶¹.

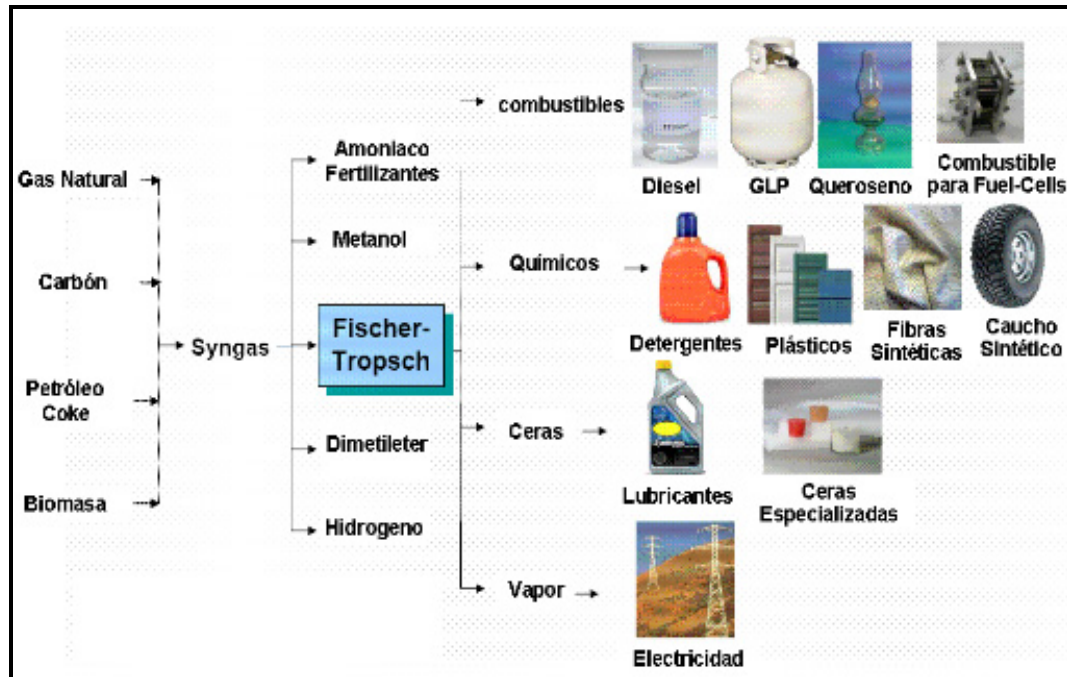
Desde el punto de vista de inversión, la generación del gas de síntesis es el responsable de cerca del 50% del costo de la planta en algunos casos, teniendo en cuenta el requerimiento de una planta separadora de aire; la síntesis de FT, la cual es el corazón de la planta, requiere cerca del 15% de la inversión; la etapa de mejoramiento del producto requiere un 10% del capital, los sistemas adicionales como generación de energía y la infraestructura necesarias tiene una inversión de aproximadamente 25%.

3.2 PRODUCTOS OBTENIDOS

Es importante además detallar la gran gama de productos que se pueden obtener a través de la tecnología GTL, mediante el proceso FT; los cuales se pueden observar en la Figura 24. Esta permite evidenciar la gran variedad de canales de comercialización que este tipo de monetización del gas natural presenta.

⁶¹ HOLMES, J. GTL: Exploring Remote Gas Discoveries, presented at Howard Weil Energy Conference. Marzo de 2004

Figura 24. Principales productos obtenidos por medio del proceso FT



Los combustibles sintéticos obtenidos por medio del proceso FT, comparados con los productos de la refinación del crudo, poseen: mayor fracción de hidrogeno a carbón (H:C), lo que significa que se disminuyen las emisiones de material particulado y óxidos de nitrógeno (NO_x); mayor número de cetano para el caso del diesel, resultando en una disminución del humo en el momento de la combustión; menor cantidad de azufre y aromáticos, lo cual disminuye de gran manera las emisiones no solo de material particulado si no también de sulfuros, los principales generados de las lluvias ácidas.

3.3 VENTAJAS

Recopilando toda la información anterior, la tecnología GTL es una alternativa para la utilización del gas natural y es de gran interés debido a los siguientes factores:

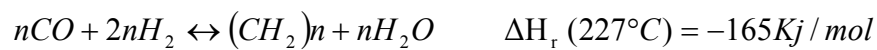
- La gran dependencia de la economía mundial por los combustibles líquidos, principalmente el sector del transporte.
- El esperado cambio a largo plazo de una energía dependiente del petróleo hacia el incremento en la dependencia del gas, lo cual ha creado una extensa demanda de las compañías petroleras y de otras para asegurar su posesión.
- El incremento de los requerimientos de combustibles limpios, que sean libres de azufre, bajo contenido de aromáticos y una mínima formación de productos indeseados como óxidos de nitrógeno (NO_x).
- La compatibilidad con la infraestructura existente, ya que puede ser fácilmente transportado por los oleoductos y/o poliductos existentes en la mayoría de países del mundo.

- El deseo de aprovechar el gas asociado de los campos de petróleo, que frecuente es flameado y que en algunos casos representa volúmenes considerables de gas natural. Según estimativos del banco mundial cerca de 4.3 Tpc por año de gas son venteados o quemados a nivel mundial⁶².
- El proceso involucra reacciones que producen una gran liberación de energía, que en algunos casos permite satisfacer la demanda dentro de la misma planta y en otros permite la venta de ésta.
- Creciente aumento de las reservas mundiales de gas natural especialmente en lugares remotos de un mercado potencial, que hacen inviable su comercialización mediante alternativas tradicionales.
- En comparación con otras tecnologías de monetización de gas natural, representa menos costos de inversión que una planta de GNL para el mismo consumo de gas; además, no se requieren sistemas especiales de transporte.

⁶² BOMTEMPO, J.; FAGUNDES, E.; GUOLD, R. The selection Environment for gas to liquids technology and technological strategies: challenging the natural trajectory. Instituto de Economía, UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. 2003

3.4 SÍNTESIS DE FISCHER TROPSCH

En la etapa síntesis de Fischer Tropsch (FT) el syngas es convertido por medio de un catalizador de hierro o cobalto, a crudo sintético siguiendo principalmente la reacción de FT:

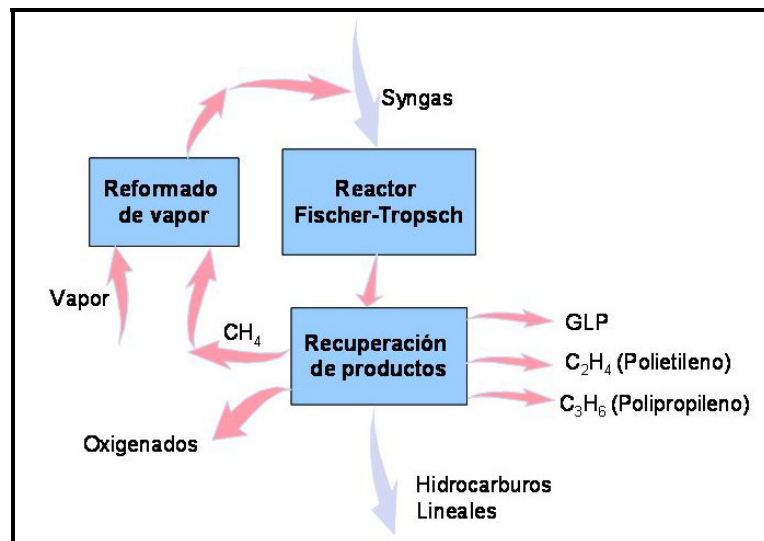


Los productos obtenidos dependen de gran forma de la composición del gas de síntesis (fracción H₂/CO), del tipo de catalizador utilizado, tipo de reactor, las condiciones de operación (presión y temperatura) y el procesamiento final de la mezcla obtenida en esta etapa. Si las condiciones de temperatura son bajas (200 - 240 °C) se obtiene principalmente diesel y si son altas (300 - 350 °C) se obtiene principalmente gasolina. Los reactores deben ser diseñados de tal forma que se recupere el calor y se tenga el máximo control de la temperatura y son generalmente operados en un rango de presiones entre 145 – 580 psia (10 – 40 bar).

La etapa de la síntesis de FT (Figura 25) consiste principalmente de: reactor FT, reciclaje y compresión del syngas no reaccionado, remoción del hidrogeno y el dióxido de carbono, tratamiento del metano producido (para generar nuevamente más gas de síntesis) y la separación de los productos

FT, estos productos consisten en una multicomponente y compleja mezcla de hidrocarburos (lineales y ramificados) y productos oxigenados. Los principales productos son parafinas lineales y α -oleofínicos; es decir, al final se obtiene una mezcla de hidrocarburos lineales para luego ser refinados y así, obtener productos comerciales.

Figura 25. Representación esquemática de la síntesis de Fischer Tropsch



3.5 CATALIZADORES FISCHER TROPSCH

La síntesis de FT tiene una historia de más de 80 años. La capacidad de hidrogenación de CO de Níquel y Cobalto fue reportada por primera vez por Sabatier y Senderens en 1902. Sin embargo, fue solo después del trabajo de Franz Fischer y Hanz Tropsch en 1923 (Quienes probaron que la

hidrogenación del CO con catalizadores de Hierro, Cobalto o Níquel a 180 - 250 °C y presión atmosférica resultaban en una mezcla de hidrocarburos lineales⁶³) que se dio el interés comercial en la producción de hidrocarburos y oxigenados.

Aunque todos los elementos del grupo VIII de la tabla periódica muestran alguna actividad en la agrupación carbono a carbono durante la reacción de hidrogenación de CO, los metales más activos para la síntesis Fischer – Tropsch son el níquel (Ni), hierro (Fe), cobalto (Co) y rutenio (Ru), pero se ha comprobado que los más adecuados para producir hidrocarburos de mayor peso molecular (en el rango de destilados medios), son el hierro y el cobalto.

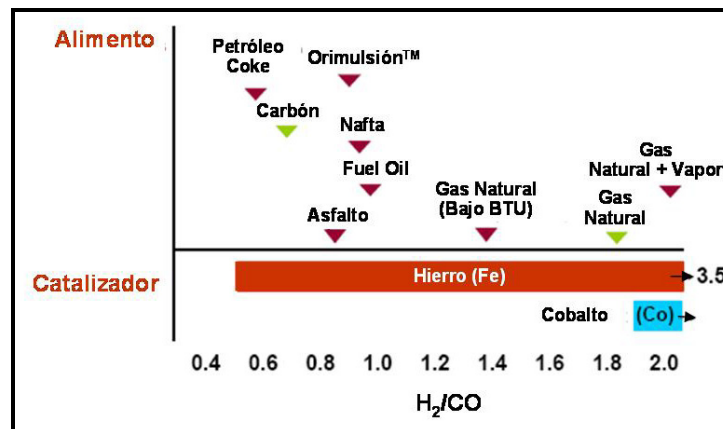
El Níquel y el Rutenio son posibles de utilizar, pero con ellos generalmente es difícil controlar la reacción y son muy costosos. Hacia la derecha y abajo en el grupo VIII de los metales, la disociación de CO se dificulta y la hidrogenación hacia alcoholes es dominante.

La producción de gas de síntesis en modernos gasificadores de carbón (como los de la empresa Sasol o Shell) y de residuos de petróleo pesado, tienen un alto contenido de CO comparado con el gas de síntesis obtenido del gas natural. Si el syngas posee una fracción de H_2/CO menor de 2,

⁶³ DRY, M. Iron catalyst for the Fischer-Tropsch process. Past, present and future. University of Cape Town. Sur Africa.2003

entonces la reacción del CO con el vapor de agua ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) denominada WGS por sus siglas en ingles “Water Gas Shift”, es importante debido a que se aumenta la cantidad de hidrogeno, por lo cual se utilizan los catalizadores de hierro ya que poseen una alta actividad en presencia de esta reacción. Por otra parte, si la fracción de H_2/CO es 2, se utilizan los catalizadores de cobalto, los cual no poseen actividad en presencia de esta reacción. En la figura 26, se presentan los diferentes rangos de activación de catalizadores de hierro y cobalto, referidos a las diferentes fracciones de H_2/CO obtenidas de diferentes productos de alimentación para generar el gas de síntesis.

Figura 26. Rango de activación de los catalizadores de Hierro y cobalto



Los catalizadores pierden actividad principalmente por la pérdida de área debido a la acumulación de carbón y al envenenamiento químico. El primero, es el principal factor de desactivación de los catalizadores, pero puede ser

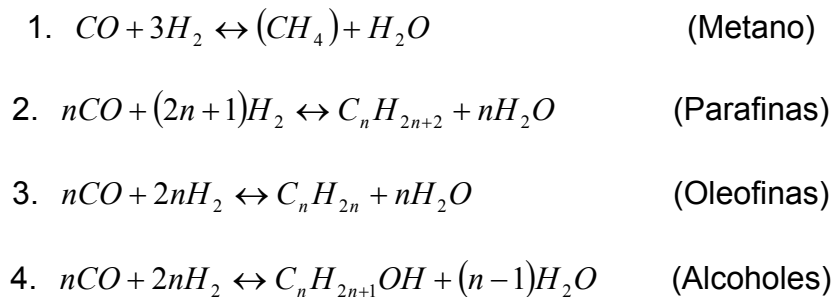
disminuido con la adición de promotores y el control de las condiciones de operación del reactor. En general, debido a la alta actividad, la deposición de coque es mucho mayor en los catalizadores de hierro que en los de cobalto. Por lo cual, estos últimos tienen mayor tiempo de vida.

Una de las formas de controlar la actividad de los catalizadores es eliminando las impurezas del gas de síntesis. El azufre es el mayor contaminante de los catalizadores, éste se encuentra presente junto al gas natural y al carbón durante el reformado de vapor o gasificación convirtiéndose primeramente en H_2S y otros sulfuros orgánicos, los cuales desactivan rápidamente cualquier tipo de catalizador FT. Idealmente el syngas debe estar libre de azufre; sin embargo, una muy pequeña cantidad puede ser tolerada por los catalizadores como mínimo 0.2 ppm.

3.6 QUÍMICA DE LA SÍNTESIS DE FISCHER TROPSCH

La parte intrínseca de la cinética de la síntesis FT es el gradual aumento de la cadena, en efecto, es una polimerización de los grupos metilo ($-CH_2-$) en presencia del catalizador. Muchos mecanismos han sido propuestos para describir la reacción de FT y hasta hace poco se admitió que la reacción transcurría por un mecanismo complejo, empezando con la disociación del CO en la superficie del catalizador, seguido de la formación de un carburo con el mismo, que a su vez se transforma por hidrogenación en un

compuesto activo intermedio de la superficie del catalizador con el radical metilo, a partir del cual se inicia la polimerización de la cadena de los radicales metilo, que puede terminar en un compuesto oleófinico y/o parafínico, con una composición variable dependiendo de las condiciones operativas. La reacción de FT es una manera muy fácil de representar lo descrito anteriormente, pero realmente se llevan a cabo las siguientes reacciones⁶⁴:

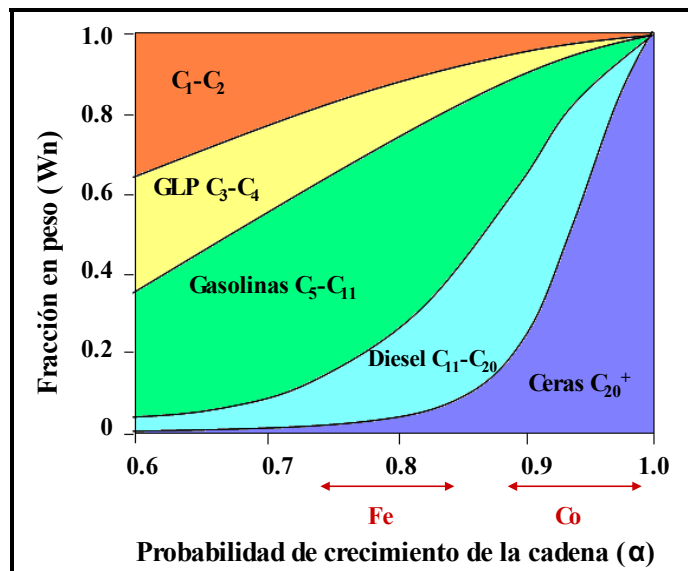


Otra reacción importante que se lleva a cabo es la de Bourdouard: $2CO \leftrightarrow C_s + CO_2$, la cual es la responsable de producir el carbón que se deposita sobre los catalizadores ocasionando su desactivación. Además, como se mencionó anteriormente si se utilizan los catalizadores de hierro se genera la reacción secundaria denominada WGS.

⁶⁴ STUART, R. The Fischer-Tropsch Process. Tennessee Technological University. presentación en www.fischer-tropsch.org. 2003

La reacción FT siempre produce un amplio rango de oleofinas, parafinas, y componentes oxigenados (alcoholes, aldehídos, y ácidos). Teóricamente solamente el metano puede producirse en un 100%; el otro producto que se puede producir a una alta fracción son las ceras pesadas, lo cual se logra utilizando catalizadores de Co (el cual poseen una probabilidad de crecimiento de la cadena mayor que el Fe, Figura 27). La gasolina tiene un valor máximo de 48% en peso, la máxima fracción de diesel es de aproximadamente 40% y varía dependiendo del número de carbonos⁶⁵.

Figura 27. Probabilidad de distribución de productos por catalizador



⁶⁵ SENDEN, M.; POST, M. Engineering aspect of conversion of natural gas into middle distillates. NATO ASI, Serie Applied Sciences N°225. USA. 1992; p. 227-228

3.7 REACTORES FISCHER 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 alta depositación de carbón sobre el catalizador y una formación abundante de metano. A través de los años ha habido un gran desarrollo después del primer reactor construido comercialmente, estos avances se han desarrollado en las diferentes condiciones de reacción (alta y baja temperatura), considerándose diferentes diseños para cada caso.

Actualmente existen 4 tipos reactores, dos considerando los requerimientos de las operaciones moderadas y los otros se utilizan en operaciones convencionales, debido a que se construyeron hace muchos años. Originalmente los reactores de lecho fijo fueron utilizados para todas las operaciones a baja temperatura, mas tarde fueron diseñados como reactores de lecho fijo multitubulares, son utilizados comercialmente por Sasol en Sudáfrica quienes los denominan Arge y Shell en Malasia, típicamente operan entre 180 - 250 °C a un rango de presiones entre 10 - 45 bar⁶⁶. Bajo estas condiciones el reactor opera en tres fases (gas, líquido y sólido). Un

⁶⁶ JAGER, B. Fischer-Tropsch Reactors. paper presentado a AIChE Meeting. New Orleans, USA. 31 Marzo – 4 Abril. 2003

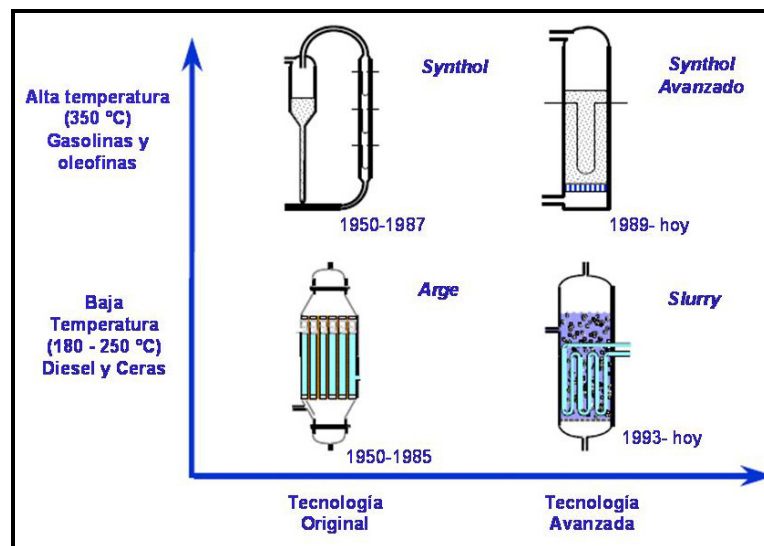
nuevo desarrollo son los reactores fase Slurry o denominados también lechos de burbujeo y son usados comercialmente por Sasol.

La distribución de productos de la síntesis FT es altamente dependiente de las condiciones del reactor (principalmente de la temperatura). Dependiendo de los productos finales deseados, se distinguen dos tipos de condiciones de reacción: una a alta temperatura, usada principalmente para producir crudos sintéticos de alto peso molecular (Ceras); y otra a baja temperatura, usada para producir crudos livianos y olefinas. Por lo cual, existen diseños de reactor diferentes para las dos condiciones.

En el proceso a alta temperatura (operado por Sasol comercialmente desde 1955) se utilizaban hasta hace poco los reactores de lecho fluidizado circulante, denominados también Synthol, operando a presiones cercanas a 25 bar y temperaturas entre 330 - 350°C (a estas condiciones el reactor opera en dos fases, gas y sólido). Estos reactores han sido remplazados por reactores de lecho fijo fluidizado, llamados por Sasol Synthol Avanzado, los cuales utilizan la fluidización convencional solido-gas.

En la figura 28, se presentan los diferentes tipos de reactores FT para cada condición de operación.

Figura 28. Reactores Fischer Tropsch



A nivel mundial, existe un gran interés por el proceso a baja temperatura, principalmente para la monetización de gas natural en lugares remotos para la producción de diesel de alta calidad. La mayoría de proyectos que se encuentran en construcción (Oryx-GTL en Qatar, por Sasol) o en consideración, utilizan este proceso, por lo cual será en el que nos centraremos en este proyecto. En cuanto al proceso de alta temperatura el interés es menor debido a que la planta es mucho más compleja que utilizar el proceso a baja temperatura, especialmente en el mejoramiento de los productos.

3.7.1 Lecho fijo

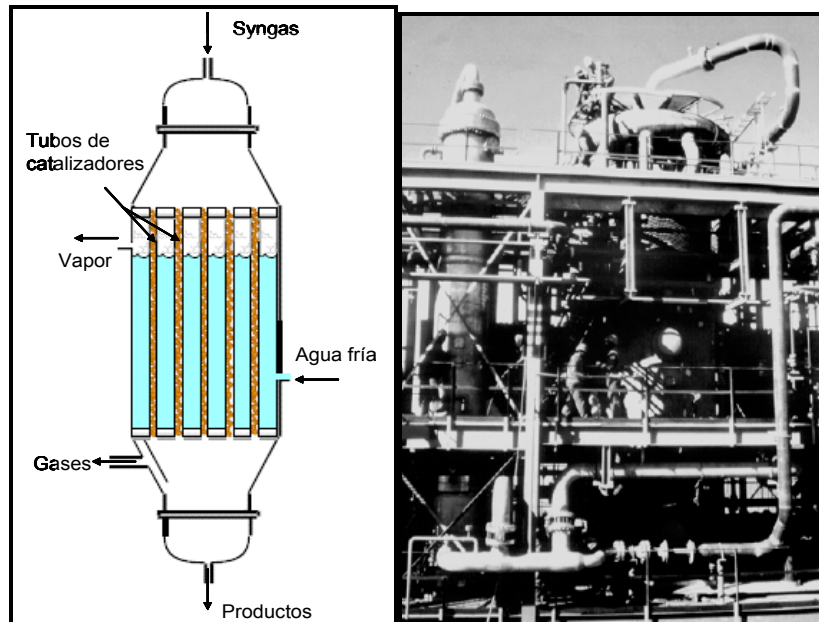
Uno de los más tempranos desarrollos en los reactores FT fue el lecho fijo tubular, después de muchos años Ruhrchemie y Lurgi refinaron este concepto a lo que hoy es conocido como el reactor Arge de alta capacidad. Estos reactores generalmente contienen 2,000 tubos rellenos con catalizadores de hierro inmersos en agua para remover el calor. La temperatura del baño de agua es mantenida en el reactor por el control de la presión, alta velocidades de entrada del syngas y con reciclo del gas obtenido de la reacción.

El syngas es introducido por la parte superior del reactor Arge (Lecho fluidizado multitubular) y los productos se obtienen por la parte inferior, como se muestra en la Figura 29.

La eficiencia de la conversión se encuentra en un 70%. Los reactores operan a 20 - 30 bar y 220 - 260 °C. El tiempo de vida de los catalizadores es de 70 - 100 días y su remoción es muy difícil⁶⁷.

⁶⁷ WENDER, I., "Reactions of synthesis gas", Fuel Processing Technology, Vol 48 N° 3, 1996.

Figura 29. Reactor Arge



3.7.2 Fase Slurry

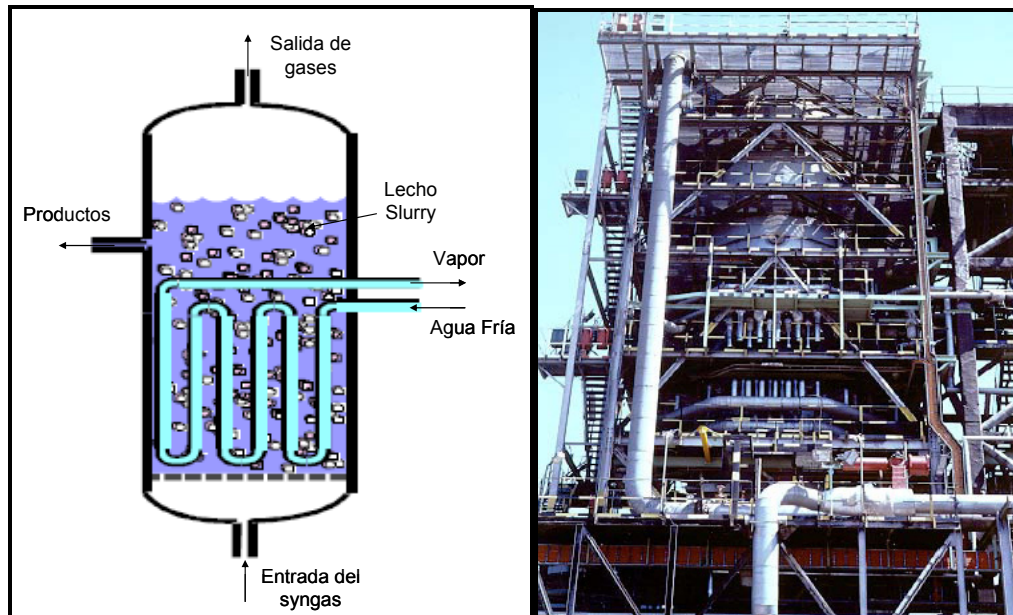
Este, es otro diseño de reactor a baja temperatura y fue considerado desde los años 50 por su pionero Kolbel⁶⁸. El reactor Slurry opera en tres fases y consiste de un lecho de catalizadores suspendidos y dispersos en líquido (Productos FT). El gas de síntesis es burbujeado desde la parte inferior del reactor como se muestra en Figura 30, logrando un excelente contacto con los catalizadores.

Los reactores Slurry son optimizados a baja temperatura para una producción alta de ceras y baja de metano. Comparado con el reactor Arge,

⁶⁸ DRY, M., "The Fischer-Tropsch process: 1950-2000", Vol 71 N° 3, 2002.

el slurry ofrece las siguientes ventajas: mayor control de la temperatura, fáciles de construir, sencillos de operar y bajo costo (75% menos), alta conversión de productos, menor carga y mayor tiempo de vida de los catalizadores. Debido a que el reactor trabaja en tres fases, en la corriente de salida de productos se obtiene una pequeña cantidad de catalizadores, los cuales son recuperados y cargados nuevamente al reactor. Existen diseños pilotos de 2,500 b/d y se están construyendo reactores de 17,000 b/d en el proyecto Oryx por Sasol.

Figura 30. Reactor fase Slurry



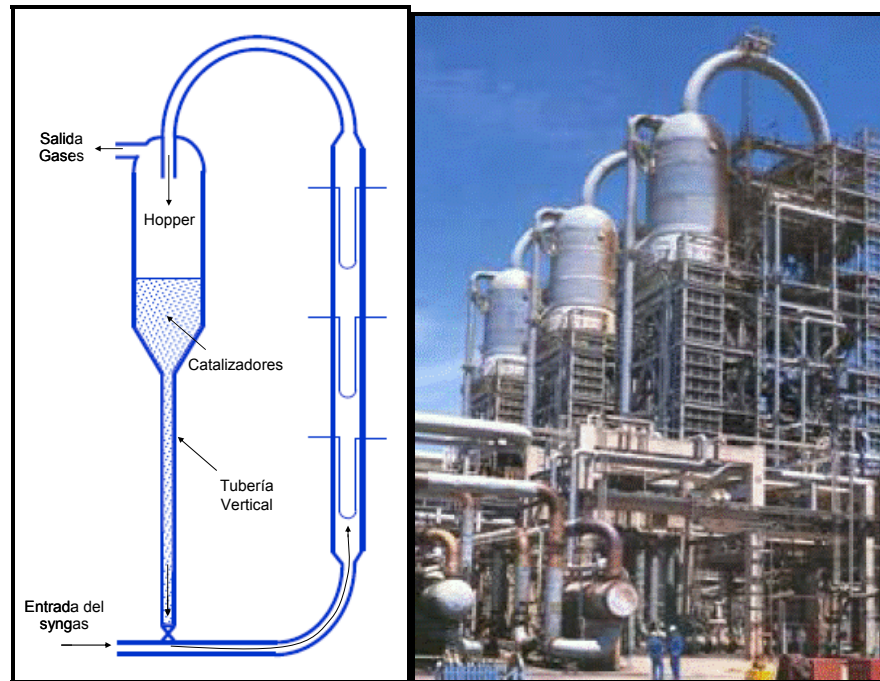
3.7.3 Lecho fluidizado circulante

Los reactores de lecho fluidizado circulante (reactor Synthol) operan a 350°C y 25 bar (Figura 31), la corriente combinada de syngas y gas de reciclo entran al reactor por la parte inferior y se ponen en contacto con los catalizadores que bajan de la tubería vertical por medio de una válvula; la alta velocidad del gas arrastra los catalizadores (ocasionando que se lleve a cabo la reacción) hasta la zona donde el calor es removido; luego son transportados hasta el hopper (una tolva de gran diámetro) donde los catalizadores se asientan y los productos gaseosos salen del reactor por medio de un ciclón, para que luego su temperatura se disminuya y se obtengan los productos líquidos.

Los reactores Synthol son físicamente muy complejos e involucran circulación de una gran cantidad de catalizadores; además, poseen capacidad limitadas de 7,500 b/d⁶⁹.

⁶⁹ LUTZ, B. "New age gas-to-liquids processing", Hydrocarbon Engineering, Vol 6 N° 11, 2001.

Figura 31. Lecho fluidizado circulante (Reactor SYNTHOL)

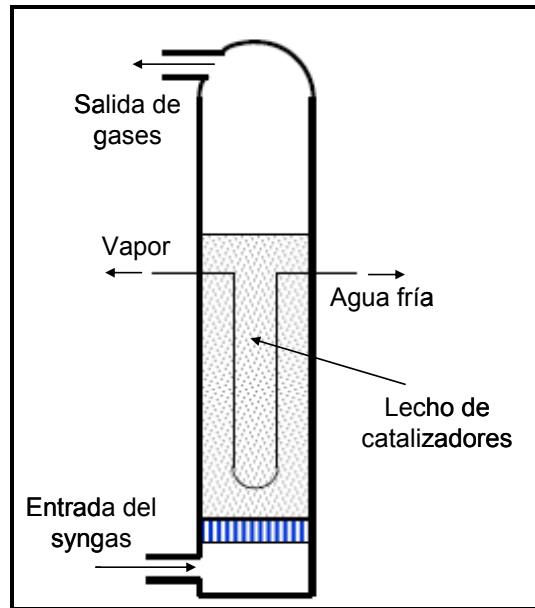


3.7.4 Lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado (reactor Synthol avanzado) fueron diseñados por Sasol y han remplazado los reactores de lecho fluidizado circulante (Synthol convencional). En la Figura 32, se representa su funcionamiento: el syngas es introducido dentro de un distribuidor y luego inyectado entre un lecho fluidizado de catalizadores los cuales se encuentran suspendidos debido a la velocidad de los gases, en el momento en que se suspenda el sistema los catalizadores caen sobre una malla; después de producida la reacción, los gases producidos salen por la parte superior, antes pasando por unos ciclones, que permiten separar, las pequeñas cantidades

de catalizadores, arrastrados por los gases producidos. El calor dentro del reactor es removido por un intercambiador de calor inmerso en el lecho.

Figura 32. Reactor Synthol avanzado

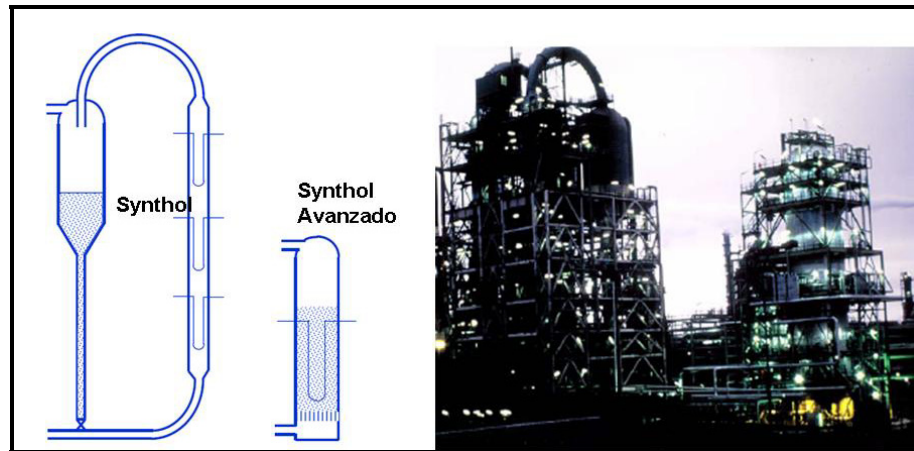


Los nuevos reactores comparados con los convencionales son casi la mitad en cuanto a costos de construcción y tamaño para la misma capacidad de producción, poseen mejor eficiencia térmica con menores gradientes de temperatura y presión a lo largo del reactor, operan a más bajo costo y con mayor flexibilidad (en cuanto a distribución de productos). Además, su escalamiento es posible hasta los 20,000 b/d²⁹.

En la Figura 33, se muestra la diferencia en tamaño entre los reactores Synthol y Synthol Avanzado, mostrando de esta manera ventajas en cuanto a

la optimización del espacio. Los reactores Synthol convencional fueron retirados de la planta Sasol II y III en Sudáfrica.

Figura 33. Reactores Synthol Vs. Synthol Avanzado



3.8 ANALISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER TROPSCH

En la Tabla 6, se presentan las principales ventajas y desventajas de los catalizadores, esta comparación es muy importante en la elección del catalizador, teniendo en cuenta la relación costo/beneficio de cada uno.

Tabla 6. Principales catalizadores utilizados en la reacción Fischer Tropsch

CATALIZADOR	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Hierro (Fe)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mínima producción de hidrocarburos ligeros. ▪ Amplio rango de fracciones de H₂/CO en el gas de síntesis. ▪ A altas temperaturas (340 °C) es ideal para la producción de oleofinas claras con una baja selectividad hacia el metano. ▪ Mayor actividad. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Limitado para la producción de ceras pesadas. ▪ 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)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mayor tiempo de vida del catalizador. ▪ Tiene una baja tendencia a formar carburos a 200-300 °C y 25-40 bar. ▪ Gran selectividad a la formación de hidrocarburos pesados. ▪ Menor costo operativo en el proceso. ▪ Los promotores (Ru, Re o Pt) son adicionados para prevenir la desactivación del catalizador por la formación u oxidación del carbón. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Menor tolerancia al azufre y al amoniaco que el catalizador de hierro. ▪ Muy reducido el rango de fracciones de H₂/CO. ▪ Alto precio (230 veces más que el de hierro), por lo cual es soportado sobre óxidos de metal. Pero estos a su vez maximizan la selectividad y la actividad del catalizador.
Níquel (Ni)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pose una mayor actividad que el cobalto puro. ▪ Menos tendencia a la producción de carbón. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forma fácilmente metal-carbonilos volátiles, limitando la presión de la reacción y así la productividad de la reacción. ▪ En condiciones industriales, se produce principalmente metano.
Rutenio (Ru)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Son los catalizadores Fischer-Tropsch más activos. ▪ Se obtienen ceras de alto peso molecular a temperaturas de reacción tan bajas como 150 °C. ▪ Es activado en su forma metálica y no requiere promotores para estabilizar su actividad. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Su alto precio (3x10⁵ veces más caro que el de hierro) lo excluye en aplicación de escala industrial. ▪ Es limitado para estudios académicos debido a la dificultad de controlar la reacción.

Como se ha analizado en las secciones anteriores, los reactores de baja temperatura con catalizadores de cobalto son los más adecuados para la obtención de los productos para los mercados objetivos. Para este tipo de tecnología existen dos tipos de reactores como son el de lecho fijo y el fase slurry, donde sus ventajas y desventajas se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Diferencias de los reactores a baja temperatura

	LECHO FIJO	FASE SLURRY
Descripción	Catalizadores empacados en mas de 5000 tubos cada uno con 12 m de longitud y 5 cm de diámetro	Catalizadores (50-80 micras) suspendidos en la fase liquida y el syngas es burbujeado desde la parte inferior del reactor.
Economía a escala	Limitada debido a que se ha probado a 700 b/d, aunque según diseños se pueden alcanzar hasta 10,000 b/d	Probadas capacidades de 2,500 b/d (Sasol) y 25,000 b/d (ExxonMobil). Los construidos en Qatar tienen una capacidad de 17,000 b/d (Sasol)
Costo de inversión	Muy alto	Requiere 50 % menos capital que el reactor de lecho fijo
Mant. y operación	Labores intensivas debido a los largos periodos de trabajo para reemplazar los catalizadores.	Consumo de catalizadores un 66% menor, se producen con los productos y luego se separan
Separación catalizador	Es de muy bajo costo	Partículas son muy pequeñas es muy complicado y eleva los costos
Sensibilidad al azufre	Presenta muchos problemas debido a que el catalizador este fijo	soporta hasta dos veces la concertación de azufre
Eficiencia	Se ha asumido que se puede lograr hasta un 80 %	Se ha probado una eficiencia del mas del 80%
Caída de presión	40-70 psia	15 psia

4. PROCESOS DE REFINAMIENTO DE LOS PRODUCTOS GTL

El refinamiento del petróleo comienza con la destilación o fraccionamiento, de los crudos en grupos de hidrocarburos separados. Los productos resultantes están directamente relacionados con las características del petróleo crudo que se procesa. La mayoría de estos productos de la destilación se convierten a su vez en productos más útiles cambiando sus estructuras físicas y moleculares mediante craqueo, reforma y otros procesos de conversión. A continuación, estos productos se someten a diversos procesos de tratamiento y separación (extracción, hidrotratamiento y desmercaptanización), para obtener productos terminados.

Los productos primarios de una unidad de FT son hidrocarburos sintéticos; el final del gas consiste en hidrocarburos livianos, syngas sin reaccionar y el vapor de agua de reacción, los cuales suelen refinarse (en una configuración similar al de una refinería convencional) por hidrocrqueo; estas unidades necesitan operar a bajas condiciones con el fin de maximizar el diesel, que es el producto más deseado en el GTL, pero deben ser diseñadas con suficiente flexibilidad para variar su operación para que en el futuro se

puedan acomodar a cambios en el mercado que podrían demandar otras especificaciones de productos.

Los líquidos producidos por síntesis FT son predominantemente parafínicos, pero los productos ligeros contienen algunas olefinas y oxigenados que necesitan ser removidos para estabilizar el transporte del producto final. El diesel y los componentes ligeros son separados de las ceras en un fraccionador principal aguas arriba del hidrocraqueador apoyado por tratadores (necesario para saturar las olefinas pesadas directamente de la nafta y eliminar el contenido de las fracciones pesadas producidas por el reactor FT) como en un sistema de refinamiento de hidrocarburos convencional. El hidrocraqueador puede funcionar con reciclo completo de los residuos hidrocraqueados sin convertir o esta corriente puede ser llevada a una unidad de hidroisomerización para producir lubricantes de alta viscosidad como también diesel y nafta adicional.

4.1 PRODUCTOS DEL REFINAMIENTO DE GTL

El refinamiento de petróleo ha evolucionado en respuesta a la demanda de productos mejores y diferentes de los consumidores. El requisito original del proceso era producir queroseno como fuente de combustible para el alumbrado más barata y mejor que el aceite de ballena. El motor de combustión interna condujo a la producción de benceno, gasolina y gasóleos

diesel. La evolución del aeroplano hizo necesarios la gasolina de aviación de alto octanaje y el combustible para aviones de reacción, que es una forma más elaborada del producto original, el queroseno. Las refinerías producen varios productos, muchos de los cuales se utilizan como materia prima para procesos de craqueo y fabricación de lubricantes y para la industria petroquímica (Tabla 8).

Tabla 8. Principales productos del refinamiento de hidrocarburos

Hidrocarburos gaseosos	Usos
Gases licuados	Gas de cocina e industrial Gas combustible para motores Gas de alumbrado Amoníaco Fertilizantes sintéticos Alcoholes Disolventes y acetona Plastificantes Resinas y fibras para plásticos y textiles Pinturas y barnices
Materia prima para la industria química	Productos de goma
Negro de humo	Tintas de imprenta Industria del caucho
Destilados ligeros	
Naftas ligeras	Olefinas Disolventes y diluyentes Disolventes de extracción Materias primas para la industria química
Naftas intermedias	Gasolina para aviones y motores Disolventes de limpieza en seco
Naftas pesadas	Combustible para aviones de reacción militares Combustible para aviones de reacción y queroseno Combustible para tractores
Gasóleo	Carga de craqueo Gasóleo de calefacción y gasóleo diesel Combustible metalúrgico Aceite absorbente, recuperación de benceno y gasolina

Tabla 8. Principales productos del refinamiento de hidrocarburos (continuación)

Destilados pesados	
Lubricantes técnicos	Aceites textiles Aceites medicinales y cosméticos Aceite blanco: industria alimentaria
Aceites lubricantes	Aceites para transformadores y husillos Lubricantes para motores Lubricantes para máquinas y compresores Aceites hidráulicos y para turbinas Lubricantes para transmisiones Aceites para maquinaria y aislamiento de cables Lubricantes para ejes, engranajes y máquinas de vapor Aceites de mecanizado, corte y rectificado de metales Aceites de temple e inhibidores de la corrosión Aceites de transferencia térmica Grasas y compuestos lubricantes Aceites para tintas de imprenta
Cera de parafina	Industria del caucho Productos farmacéuticos y cosméticos Industrias alimentaria y papelera Velas y cerillas
Residuos	
Petrolato	Vaselina Cosméticos Inhibidores de la corrosión y lubricantes Compuestos para revestimiento de cables
Fuel residual	Fuel de calderas y procesos del n.º 6
Asfaltos	Asfalto para pavimentos Materiales para cubiertas y tejados Lubricantes asfálticos Aislantes y para protección de cimientos Productos para impermeabilización del papel
Subproductos de refinerías	
Coque	Electrodos y combustible
Sulfonatos	Emulsores
Acido sulfúrico	Fertilizantes sintéticos
Azufre	Productos químicos
Hidrógeno	Reforma de hidrocarburos

En el procesado de hidrocarburos se utilizan, o se forman como resultado del mismo, varios productos químicos. A continuación se da una breve descripción de aquéllos que son específicos y característicos del refinamiento de los productos de GTL, los cuales se pueden clasificar en combustibles, cargas petroquímicas, lubricantes y grasas y los productos especiales.

4.1.1 Combustibles

Los principales productos combustibles son el gas de petróleo licuado, la gasolina, el queroseno, el combustible para motores de reacción, el gasóleo diesel, el gasóleo y el fuel residual.

El *gas de petróleo licuado* (GLP): constituido por mezclas de hidrocarburos parafínicos y olefínicos, como el propano y el butano, se produce para utilizarlo como combustible y se almacena y manipula en fase líquida a presión. El GLP tiene puntos de ebullición que van desde aproximadamente 74 °C hasta 38 °C, es incoloro y sus vapores son más pesados que el aire y extremadamente inflamables.

Gasolina: El producto más importante de las refinerías es la gasolina para motores, una mezcla de fracciones de hidrocarburos con puntos de ebullición relativamente bajos, incluida la gasolina reformada, de alquilato, nafta alifática (nafta ligera de destilación directa), nafta aromática (nafta de craqueo térmico y catalítico) y aditivos. Las mezclas de gasolina tienen puntos de ebullición que van desde temperaturas ambiente hasta unos 204 °C, y un punto de inflamación inferior a – 40 °C. Las cualidades críticas de la gasolina son el índice de octano (calidad antidetonante), la volatilidad (arranque y tapón de vapor) y la presión de vapor (control ambiental). Los aditivos se utilizan para mejorar el rendimiento de la gasolina y proporcionar

protección frente a la oxidación y la corrosión. La gasolina empleada en aviación es un producto de alto índice de octano, una mezcla especialmente estudiada para ofrecer buen rendimiento a grandes altitudes.

Combustible para motores de reacción y queroseno: El queroseno es una mezcla de parafinas y naftenos, generalmente con menos de un 20 % de componentes aromáticos. Tiene un punto de inflamación superior a 38 °C y un intervalo de temperaturas de ebullición de 160 °C a 288 °C y se utiliza para alumbrado, calefacción, disolventes y para mezclarlo con gasóleo diesel. El combustible para motores de reacción es un destilado intermedio de queroseno cuyas cualidades críticas son el punto de congelación, el punto de inflamación y el punto de humo. El combustible comercial para motores de reacción tiene un rango de ebullición de aproximadamente 191°C a 274 °C y el combustible para motores de reacción de uso militar, un rango de 55 °C a 288 °C.

Combustibles de destilación: Los gasóleos diesel y los de calefacción doméstica son mezclas de color claro de parafinas, naftenos y componentes aromáticos, que a veces contienen cantidades moderadas de olefinas. Los combustibles de destilación tienen puntos de inflamación superiores a 60 °C y rangos de ebullición de 163 °C a 371 °C aproximadamente y con frecuencia se someten a hidrodesulfuración para mejorar la estabilidad. Al ser combustibles, cuando se tratan emiten vapores que forman mezclas

inflamables con el aire. Entre las cualidades idóneas de los combustibles de destilación están los puntos de inflamación y de goteo controlado, la combustión limpia, la ausencia de formación de depósitos en los tanques de almacenamiento y un índice de cetano de los gasóleos diesel adecuado para un buen arranque y una combustión satisfactoria.

4.1.2 Cargas petroquímicas

Las cargas petroquímicas incluyen muchos productos derivados del refinamiento de hidrocarburos, como el etileno, propileno y butadieno, son hidrocarburos olefínicos derivados de procesos de craqueo de refinerías y están destinados a su utilización en la industria petroquímica como materias primas para la producción de plásticos, amoníaco, caucho sintético, glicol, etc.

4.1.3 Lubricantes y grasas

Los *aceites lubricantes* básicos se obtienen mediante procesos de refino especiales de acuerdo con requisitos específicos de los clientes. Son mezclas de color claro a intermedio, baja volatilidad y viscosidad entre intermedia y alta, de aceites parafínicos, nafténicos y aromáticos, con rangos de ebullición entre 371 °C y 538 °C. Con los aceites lubricantes base se mezclan aditivos (desemulsificantes, antioxidantes y elementos que mejoran

de la viscosidad) a fin de proporcionarles las características exigidas a los aceites de motor, aceites hidráulicos y para turbinas, grasas industriales, lubricantes, aceites para engranajes y aceites de corte. La cualidad más crítica de un aceite lubricante base es un alto índice de viscosidad, lo que, a temperaturas variables, proporciona menores cambios en viscosidad. Tal característica la tiene el petróleo crudo utilizado como carga o se consigue por medio de aditivos que mejoren el índice de viscosidad. Se añaden detergentes para mantener en suspensión cualquier lodo formado durante el uso del aceite.

Las *grasas* son mezclas de aceites lubricantes y jabones metálicos, a los que se añaden materiales de función específica, como amianto, grafito, molibdeno, siliconas y talco para proporcionar aislamiento o lubricidad. Los aceites de corte y los aceites de transformación de metales son aceites lubricantes con aditivos especiales, como cloro, azufre y ácidos grasos, que reaccionan bajo la acción del calor, proporcionando así lubricación y protección a las herramientas de corte.

4.1.4 Productos especiales

La cera: se utiliza para proteger productos alimenticios, en revestimientos, como ingrediente de otros productos (cosméticos y cremas limpiadoras de calzado) y para velas.

El *coque*: es carbono casi puro y tiene diversos usos, desde electrodos hasta pastillas combustibles para barbacoas, dependiendo de sus características físicas, que son resultado del proceso de coquización.

4.2 PROCESOS BÁSICOS DE REFINAMIENTO

El refinamiento de hidrocarburos consiste en el empleo de sustancias químicas, catalizadores, calor y presión para separar y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural, transformándolos en grupos de moléculas similares. Es decir: se reorganizan las estructuras y los modelos de enlaces de las moléculas básicas y se convierten en moléculas y compuestos de hidrocarburos con más valor. El factor más significativo del proceso de refinamiento no son los compuestos químicos que intervienen, sino el tipo de hidrocarburo (parafínico, nafténico o aromático).

Los procesos y operaciones de refinamiento de hidrocarburos se clasifican básicamente en: separación, conversión, tratamiento, formulación y mezcla, operaciones auxiliares y operaciones fuera de proceso (Tabla 9). De estos procesos básicos los que se emplean más frecuentemente para el refinamiento de los productos GTL son los de conversión por descomposición los cuales se detallan más adelante.

Tabla 9. Resumen de los procesos de refinamiento de hidrocarburos

Nombre del proceso	Acción	Método	Finalidad	Materia prima	Productos
Procesos de fraccionamiento					
Destilación atmosférica	Separación	Térmico	Separar fracciones	Petróleo crudo desalinizado	Gas, gasóleo, destilado, residuo
Destilación al vacío	Separación	Térmico	Separar sin craqueo	Residuo de torre atmosférica	Gasóleo, materia prima para lubricantes, residuo
Procesos de conversión — Descomposición					
Craqueo catalítico	Alteración	Catalítico	Mejorar gasolina	Gasóleo, destilado de coque	Gasolina, materia prima petroquímica
Coquización	Polimerización	Térmico	Convertir residuos de vacío	Residuo, aceite pesado, alquitrán	Nafta, gasóleo, coque
Hidrocraqueo	Hidrógenoación	Catalítico	Convertir en hidrocarburos más ligeros	Gasóleo, aceite de craqueo, residuos	productos más ligeros, de mayor calidad
Reforma de hidrógeno al vapor	Descomposición	Térmico/catalítico	Producir hidrógeno	Gas desulfurado, O ₂ , vapor	Hidrógeno, CO, CO ₂
Craqueo al vapor	Descomposición	Térmico	Craqueo de moléculas grandes	Combustible pesado/destilado de torre atmosférica	Nafta de craqueo, coque, residuos
Ruptura de la viscosidad	Descomposición	Térmico	Reducir la viscosidad	Residuo de torre atmosférica	Destilado, alquitrán
Procesos de conversión — Unificación					
Alquilación	Combinación	Catalítico	Unir olefinas e isoparafinas	Isobutano de torre/olefina de craqueo	Isooctano (alquilato)
Composición de grasas	Combinación	Térmico	Combinar jabones y aceites	Aceite lubricante, ácido graso, metal alcalino	Grasa lubricante
Polimerización	Polimerización	Catalítico	Unir dos o más olefinas	Olefinas de craqueo	Nafta de alto índice de octano, materias primas petroquímicas
Procesos de conversión — Alteración/rectificación					
Reforma catalítica	Alteración/deshidrogenación	Catalítico	Mejorar nafta de bajo índice de octano	Nafta de coquificador/hidrocraqueo	Reformado/aromático de alto índice de octano
Isomerización	Rectificación	Catalítico	Convertir cadena recta en ramificada	Butano, pentano, hexano	Isobutano/pentano/hexano
Procesos de tratamiento					
Tratamiento de aminas	Tratamiento	Absorción	Eliminar contaminantes ácidos	Gas ácido, hidrocarburos con CO ₂ y H ₂ S	Gases sin ácidos e hidrocarburos líquidos
Desalinización (pretratamiento)	Deshidratación	Absorción	Eliminar contaminantes	Petróleo crudo	Petróleo crudo desalinizado
Secado y desmercaptanización	Tratamiento	Absorción/térmico	Eliminar H ₂ O y compuestos de azufre	Hidrocarburo líquido, GPL, materia prima alquilada	hidrocarburos desmercaptanizados y secos
Extracción de furfural	Extracción de disolvente	Absorción	Mejorar destilado intermedio y lubricantes	Aceites reciclados y materia prima para lubricantes	Gasóleo diesel y lubricante de alta calidad
Hidrodesulfuración	Tratamiento	Catalítico	Eliminar azufre, contaminantes	Residuo/gasóleo alto en azufre	Olefinas desulfuradas
Hidrotratamiento	Hidrogenación	Catalítico	Eliminar impurezas/saturar hidrocarburos	Residuos, hidrocarburos de craqueo	Carga de craqueo, destilado, lubricante
Extracción de fenol	Extracción de disolvente	Absorción/térmico	Mejorar índice de viscosidad del lubricante, color	Materiales básicos para aceites lubricantes	Aceites lubricantes de alta calidad
Desasfaltado de disolventes	Tratamiento	Absorción	Eliminar asfalto	Residuo de torre de vacío, propano	Aceite lubricante pesado, asfalto
Desparafinado de disolventes	Tratamiento	Refrigeración/filtración	Eliminar cera de las cargas de lubricante	Aceites lubricantes de torre de vacío	Material básico para lubricantes desparafinados
Extracción de disolvente	Extracción de disolvente	Absorción/precipitación	Separar aromáticos insaturados	Gasóleo, reformado, destilado	Gasolina de alto índice de octano
Desmercaptanización	Tratamiento	Catalítico	Eliminar H ₂ S, convertir mercaptano	Destilado/gasolina sin tratar	Destilado/gasolina de alta calidad

Separación: El petróleo crudo se separa físicamente, mediante fraccionamiento en torres de destilación atmosféricas y de vacío, en grupos de moléculas de hidrocarburos con diferentes intervalos de temperaturas de ebullición, denominados “fracciones”.

Conversión: Los procesos de conversión más utilizados para modificar el tamaño y/o la estructura de las moléculas de hidrocarburos, son los siguientes:

- Descomposición (división) mediante hidrocraqueo, craqueo térmico y catalítico, coquización y ruptura de la viscosidad;
- Unificación (combinación) mediante alquilación y polimerización;
- Alteración (rectificación) con isomerización y reforma catalítica,
- Tratamiento.

Desde los comienzos del refino se han utilizado diversos métodos de tratamiento para eliminar no hidrocarburos, impurezas y otros constituyentes que afectan negativamente a las propiedades de rendimiento de los productos acabados o reducen la eficacia de los procesos de conversión. El tratamiento implica reacciones químicas y separación física, como disolución, absorción o precipitación, mediante varios procesos y combinaciones de procesos. Entre los métodos de tratamiento se cuentan la eliminación o separación de componentes aromáticos y naftenos y la eliminación de

impurezas y contaminantes indeseables. Se utilizan compuestos desmercaptanizantes y ácidos para desulfurar el petróleo crudo antes del procesado y para tratar los productos durante y después de éste. Otros métodos de tratamiento son la desalinización del crudo, la extracción química de mercaptanos, el tratamiento con ácidos, el contacto con arcilla, la hidrodeshulfuración, el refinado de disolventes, el lavado cáustico, el hidrotratamiento, el secado y la extracción y el desparafinado de disolventes.

La formulación y mezcla: Es el proceso consistente en mezclar y combinar fracciones de hidrocarburos, aditivos y otros componentes para obtener productos acabados con unas propiedades específicas de rendimiento idóneo.

Operaciones auxiliares de refinamiento: Otras operaciones de las refinerías necesarias para dar soporte al procesado de los hidrocarburos son la recuperación de residuos ligeros; la eliminación del agua amarga; el tratamiento y refrigeración de residuos sólidos, aguas residuales y agua de proceso; la producción de hidrógeno; la recuperación de azufre, y el tratamiento de gases ácidos y gas residual. Otras funciones del proceso son la provisión de catalizadores, reactivos, vapor, aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y gases combustibles.

4.2.1 Procesos de Craqueo

Los procesos de conversión, como el craqueo, la combinación y la rectificación, modifican el tamaño y la estructura de las moléculas de hidrocarburos para convertir las fracciones en productos de más valor.

Como resultado de la conversión se crean varias moléculas de hidrocarburos. Las olefinas (alquenos, olefinas dicíclicas y alquinos) son moléculas de hidrocarburos de cadena o anillo insaturados con un enlace doble como mínimo. Por lo común, se forman por craqueo térmico y catalítico y rara vez se encuentran de modo natural en el petróleo crudo sin procesar.

Los alquenos son moléculas de cadena recta y fórmula C_nH_n , que contienen al menos un enlace doble (insaturado) en la cadena. La molécula de alqueno más sencilla es el etileno de olefina monocíclica, con dos átomos de carbono unidos por un doble enlace y cuatro átomos de hidrógeno. Las olefinas dicíclicas (que contienen dos dobles enlaces), como el 1,2-butadieno y el 1,3-butadieno y los alquinos (con un triple enlace), como el acetileno, se encuentran en el C_5 y las fracciones más ligeras procedentes del craqueo. Las olefinas son más reactivas que las parafinas o los naftenos y se combinan fácilmente con otros elementos, como el hidrógeno, el cloro y el bromo.

Después de la destilación se utilizan otros procesos de refinamiento para alterar las estructuras moleculares de las fracciones con el fin de crear más productos de valor. Uno de estos procesos, el conocido como craqueo, descompone (rompe) fracciones de petróleo pesadas, de alto punto de ebullición, y los convierte en productos más valiosos: hidrocarburos gaseosos, materiales para mezclas de gasolina, gasóleo y fuel. Durante el proceso, algunas de las moléculas se combinan (polimerizan) para formar moléculas mayores. Los tipos básicos de craqueo son el craqueo térmico, el craqueo catalítico y el hidrocrqueo.

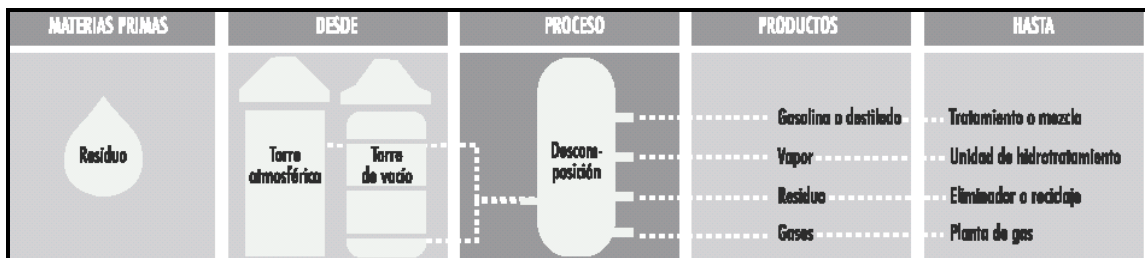
a. Craqueo térmico

Los procesos de craqueo térmico, desarrollados en 1913, se basan en la destilación por calor de combustibles y aceites pesados, bajo presión, en grandes tambores, hasta que se rompen (dividen) en moléculas más pequeñas con mejores cualidades antidetonantes. El primer método, que producía grandes cantidades de coque sólido, sin valor, ha evolucionado hasta los modernos procesos de craqueo térmico, entre los que se cuentan la ruptura de la viscosidad, el craqueo en fase de vapor y la coquización.

- *Ruptura de la viscosidad*

La ruptura de la viscosidad es una forma suave de craqueo térmico que rebaja el punto de goteo de los residuos parafínicos y reduce bastante la viscosidad de la carga sin afectar a su límite de ebullición. El residuo de la torre de destilación atmosférica se descompone suavemente en un calentador a la presión atmosférica. Después se enfría con gasóleo refrigerante para controlar el exceso de craqueo y se destila por expansión instantánea en una torre de destilación. El alquitrán residual del craqueo térmico, que se acumula en el fondo de la torre de fraccionamiento, se somete a expansión instantánea al vacío en una torre rectificadora, y el destilado se recicla (Figura 34).

Figura 34. Proceso de ruptura de la viscosidad



- *Craqueo en fase de vapor*

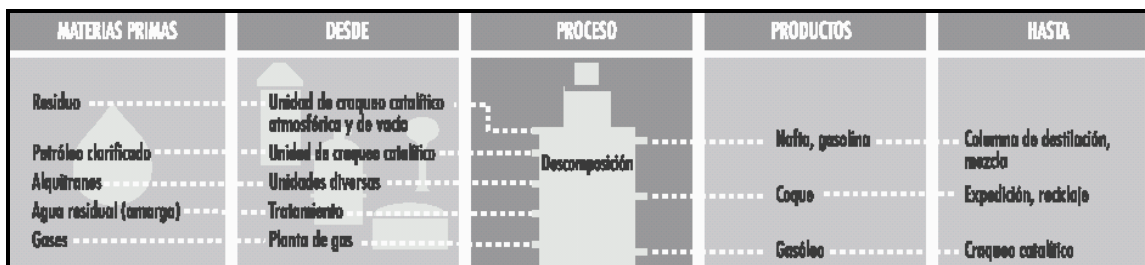
El craqueo en fase de vapor produce olefinas mediante craqueo térmico de materiales con moléculas de hidrocarburos grandes, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a muy altas temperaturas. El residuo del craqueo se mezcla para obtener combustibles pesados. Normalmente, la

nafta producida por este método contiene benceno, que se extrae antes del hidrotratamiento.

- Coquización

La coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador) y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado *coque*. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que, dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: esponjoso, alveolar y cristalizado en agujas (Figura 35).

Figura 35. Proceso de coquización



En la *coquización retardada*, primero se carga el material en un fraccionador para separar los hidrocarburos más ligeros y después se combina con el petróleo pesado reciclado. El material pesado pasa al horno de coquización y se calienta hasta altas temperaturas a bajas presiones para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave. La mezcla de líquido y vapor se bombea desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde el material caliente permanece aproximadamente 24 horas (retardo) a bajas presiones hasta que se descompone en productos más ligeros. Cuando el coque alcanza un nivel predeterminado en un tambor, el flujo se desvía a otro tambor para mantener la continuidad de la operación. El vapor procedente de los tambores se devuelve al fraccionador para separar el gas, la nafta y los gasóleos y reciclar los hidrocarburos más pesados a través del horno. El tambor lleno se trata con vapor para eliminar los hidrocarburos no craqueados, se enfría mediante inyección de agua y se decoquiza mecánicamente por medio de un tornillo sin fin que asciende desde el fondo del tambor, o hidráulicamente, rompiendo el lecho de coque con agua a alta presión proyectada desde un cortador rotativo.

La *coquización continua* (por contacto o líquida) es un proceso de lecho móvil que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En la coquización continua se efectúa un craqueo térmico utilizando calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a

la carga situada en un mezclador radial, llamado *reactor*. Se toman los gases y vapores del reactor, se enfrían para impedir que continúe la reacción y se fraccionan. El coque de la reacción entra en un tambor de compensación y se eleva hasta un alimentador y clasificador donde se separan las partículas de coque más grandes. El coque restante cae en el precalentador del reactor para ser reciclado con la carga. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y carga, y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación.

En la coquización, la temperatura debe mantenerse controlada dentro de un estrecho margen, ya que las temperaturas altas producen un coque demasiado duro para cortarlo y extraerlo del tambor y las temperaturas demasiado bajas provocan la formación de lodos de alto contenido asfáltico. Si se descontrolasen las temperaturas de coquización, podría producirse una reacción exotérmica.

En el craqueo térmico, cuando se procesan crudos sulfurados, se produce corrosión a temperaturas del metal comprendidas entre 232 °C y 482 °C. Al parecer, por encima de 482 °C el coque forma una capa protectora sobre el metal. En cambio, cuando las temperaturas no están debidamente controladas por encima de los 482 °C se produce corrosión por ácido sulfhídrico.

La parte inferior de la torre, los intercambiadores de alta temperatura, el horno y los tambores de reacción están sujetos a corrosión. Los continuos cambios térmicos hacen que las carcasas de los tambores de coque se hinchen y agrieten.

Para evitar la acumulación de coque en los tubos de los hornos de coquización retardada, se inyecta agua o vapor. Debe drenarse completamente el agua del coquificador para no provocar una explosión al recargarlo con coque caliente.

b. Craqueo catalítico

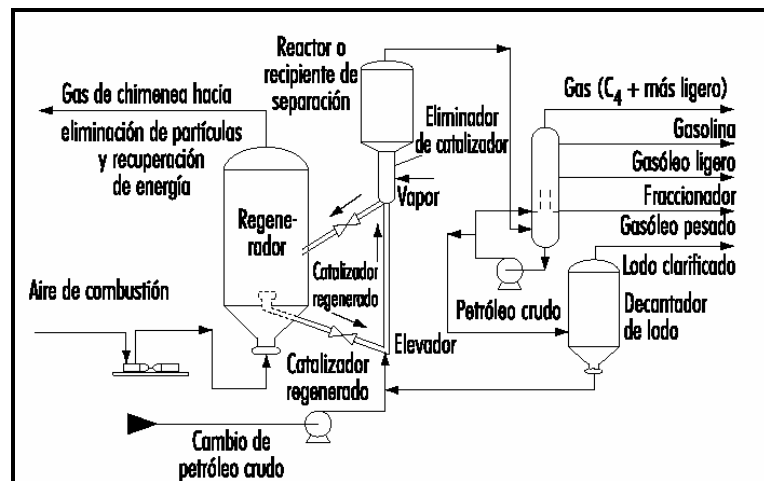
El craqueo catalítico descompone los hidrocarburos complejos en moléculas más simples para aumentar la calidad y cantidad de otros productos más ligeros y valiosos para este fin y reducir la cantidad de residuos. Los hidrocarburos pesados se exponen, a alta temperatura y baja presión, a catalizadores que favorecen las reacciones químicas. Este proceso reorganiza la estructura molecular, convirtiendo las cargas de hidrocarburos pesados en fracciones más ligeras, como queroseno, gasolina, GPL, gasóleo para calefacción y cargas petroquímicas como lo muestran las Figuras 36 y 37. La selección de un catalizador depende de una combinación de la mayor reactividad posible con la máxima resistencia al desgaste. Los catalizadores utilizados en las unidades de craqueo de las refinerías son normalmente

materiales sólidos zeolita, hidrosilicato de aluminio, arcilla bentonítica tratada, tierra de batán, bauxita y alúmina-sílice) en forma de polvos, cuentas, gránulos o materiales perfilados denominados pastillas extruidas.

Figura 36. Proceso de craqueo catalítico



Figura 37. Esquema del proceso de craqueo catalítico



En todo proceso de craqueo catalítico hay tres funciones básicas:

- Reacción: la carga reacciona con el catalizador y se descompone en diferentes hidrocarburos.

- Regeneración: el catalizador se reactiva quemando el coque.
- Fraccionamiento: la corriente de hidrocarburos craqueados se separa en diversos productos.

Los procesos de craqueo catalítico son muy flexibles, por lo que los parámetros de operación se ajustan según la demanda de productos. Los tres tipos básicos de procesos de craqueo catalítico son los siguientes: craqueo catalítico de líquidos (CCL), craqueo catalítico de lecho móvil, craqueo catalítico termofor (CCT).

- *Craqueo catalítico de líquidos*

Las unidades de craqueo catalítico de lecho fluido tienen una sección de catálisis (elevador, reactor y regenerador) y una sección de fraccionamiento, las cuales trabajan conjuntamente como una unidad de proceso integrada. El CCL utiliza un catalizador finamente pulverizado, suspendido en vapor o gas de petróleo, que actúa como un líquido. El craqueo tiene lugar en la tubería de alimentación (elevador), por la que la mezcla de catalizador e hidrocarburos fluye a través del reactor.

El proceso de CCL mezcla una carga de hidrocarburos precalentada con catalizador regenerado caliente al entrar aquélla en el elevador que conduce al reactor. La carga se combina con aceite reciclado dentro del elevador, se

vaporiza y es calentada por el catalizador caliente hasta alcanzar la temperatura del reactor. Mientras la mezcla asciende por el reactor, la carga se craquea a baja presión. El craqueo continúa hasta que los vapores de petróleo se separan del catalizador en los ciclones del reactor. La corriente de producto resultante entra en una columna donde se separa en fracciones, volviendo parte del aceite pesado al elevador como aceite reciclado.

El catalizador agotado se regenera para separar el coque que se acumula en el catalizador durante el proceso. Para ello circula por la torre rectificadora de catalizador hacia el regenerador, donde se mezcla con el aire precalentado y quema la mayor parte de los depósitos de coque. Se añade catalizador fresco y se extrae catalizador agotado para optimizar el proceso de craqueo.

- *Craqueo catalítico de lecho móvil*

El craqueo catalítico de lecho móvil es similar al craqueo catalítico de líquidos, pero el catalizador está en forma de pastillas en lugar de polvo fino. Las pastillas se transfieren continuamente mediante una cinta transportadora o tubos elevadores neumáticos a una tolva de almacenamiento situada en la parte superior de la unidad, y después desciende por gravedad a través del reactor hasta un regenerador. El regenerador y la tolva están aislados del reactor por sellos de vapor. El producto craqueado se separa en gas reciclado, aceite, aceite clarificado, destilado, nafta y gas húmedo.

- *Craqueo catalítico termofor*

En el craqueo catalítico termofor, la carga precalentada circula por gravedad por el lecho del reactor catalítico. Los vapores se separan del catalizador y se envían a una torre de fraccionamiento. El catalizador agotado se regenera, enfría y recicla, y el gas de chimenea de la regeneración se envía a una caldera de monóxido de carbono para recuperar calor.

c. Hidrocraqueo

El hidrocraqueo es un proceso en dos fases que combina el craqueo catalítico y la hidrogenación y por medio del cual las fracciones de destilado se descomponen en presencia de hidrógeno y catalizadores especiales dando lugar a productos de más valor. En comparación con el craqueo catalítico, el hidrocraqueo tiene la ventaja de que se procesan cargas con alto contenido de azufre sin desulfuración previa. En el proceso, la carga de productos aromáticos pesados se convierte en productos más ligeros, a muy altas presiones y temperaturas bastante elevadas. Cuando la carga tiene un alto contenido parafínico, el hidrógeno impide la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, reduce la formación de alquitrán y previene la acumulación de coque en el catalizador. El hidrocraqueo produce cantidades relativamente grandes de isobutano para cargas de alquilación, así como isomerización para control del punto de goteo y del punto de humo, dos

características importantes en el combustible de alta calidad para aviones de reacción.

En la primera fase, la carga se mezcla con hidrógeno reciclado, se calienta y se envía al reactor primario, donde gran parte de ella se convierte en destilados intermedios. Los compuestos de azufre y nitrógeno se convierten en ácido sulfhídrico y amoníaco en el reactor de la fase primaria por medio de un catalizador. El residuo se calienta y se envía a un separador de alta presión, donde se extraen y reciclan los gases ricos en hidrógeno. Los restantes hidrocarburos se rectifican o purifican para extraer el ácido sulfhídrico, el amoníaco y los gases ligeros, que se recogen en un acumulador, donde la gasolina se separa del gas ácido.

Los hidrocarburos líquidos rectificados procedentes del reactor primario se mezclan con hidrógeno y se envían al reactor de la segunda fase, donde se descomponen en gasolina de alta calidad, combustible para aviones de reacción y materiales de destilación para mezclas. Tales productos pasan por una serie de separadores de alta y baja presión para extraer de ellos los gases, los cuales se reciclan. Los hidrocarburos líquidos se estabilizan, dividen y rectifican, y las naftas ligeras producidas en la unidad de hidrocrackeo se utilizan para mezclas de gasolina mientras que las naftas pesadas se reciclan o se envían a una unidad de reforma catalítica Figura 38.

Figura 38. Proceso de hidrocrackeo



La unidad de hidrocrackeo trabaja a presiones y temperaturas muy elevadas, es importante el control de fugas de hidrocarburos y de emanaciones de hidrógeno. Así como también es necesario un control adecuado del mismo como protección contra el taponamiento de los lechos del reactor. Debido a las temperaturas de la operación y a la presencia de hidrógeno, hay que reducir estrictamente al mínimo el contenido de ácido sulfhídrico de la carga para reducir el riesgo de que se produzca una corrosión intensa. También deberá tenerse en cuenta la posibilidad de corrosión por dióxido de carbono húmedo en las zonas de condensación. Cuando se procesan cargas con alto contenido de nitrógeno, el amoníaco y el ácido sulfhídrico forman bisulfuro amónico, que provoca fuerte corrosión a temperaturas inferiores al punto de rocío del agua. El bisulfuro amónico también se encuentra en la eliminación del agua amarga.

4.3 ANALISIS DE ALTERNATIVAS PARA EL REFINAMIENTO DE GTL

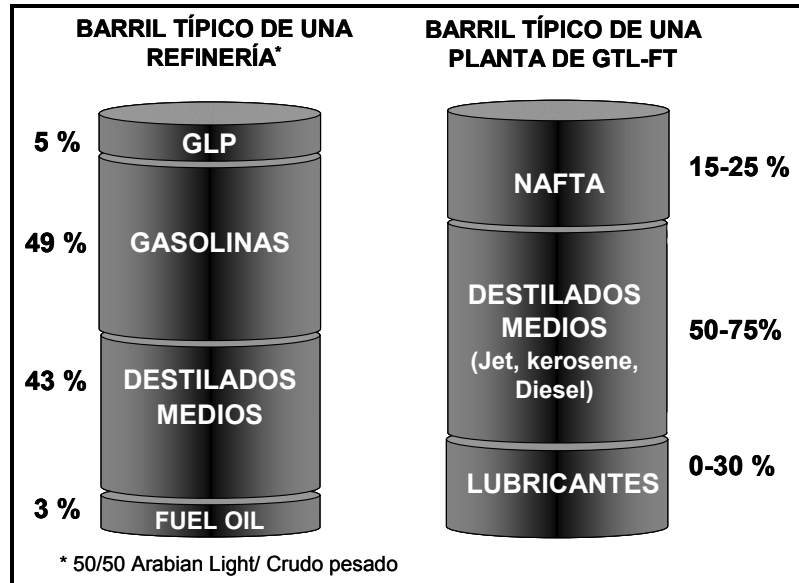
La última etapa es la unidad de mejoramiento del producto, en la cual se utiliza un hidrocraqueador, a un costo menor comparado con una refinería de crudo, debido a la calidad de las cadenas largas de hidrocarburos. En este proceso se consume una pequeña cantidad de H_2 y se produce una pequeña cantidad de gas. Aparte de esto, es independiente de las unidades de todo el proceso, ya que la generación del gas de síntesis debe estar sincronizada con la síntesis de FT.

En esta instancia las ceras obtenidas de la etapa anterior se convierten en los productos finales como: nafta, diesel y lubricantes, para luego ser comercializados en mercados internacionales o locales. Estos productos poseen mejores propiedades comparadas con los obtenidos de la refinación convencional de crudo; los productos líquidos tienen menor cantidad de aromáticos, no contienen azufre, nitrógeno y metales, y están constituidos principalmente de parafinas.

En la Figura 39, se muestran las diferencias en porcentaje de los productos obtenidos de una planta de GTL y una refinería convencional de crudo, aproximadamente el 70% de la producción de este tipo de plantas es diesel, la producción restante es, nafta, GLP (gas licuado de petróleo), y opcionalmente queroseno. La cantidad de cada uno de estos elementos

depende de la intensidad del proceso de craqueo y de las condiciones de operación de los reactores.

Figura 39. Productos de una refinería vs una planta de GTL



5. CONCLUSIONES

- En comparación con otras alternativas de monetización del gas natural, como el caso de gasoductos, gas natural licuado o gas natural comprimido, la tecnología GTL presenta ventajas como: los productos son transportados a presión y temperatura no muy extremas, no tienen ninguna restricción en cuanto a distancias al mercado, pueden desarrollarse tanto en pequeñas como en grandes reservas.
- Los productos obtenidos por medio de esta tecnología son diesel, naftas, queroseno, ceras y parafinas; la cantidad de cada uno de ellos dependerá de las condiciones del reactor y de la refinación final del producto. Estos en comparación con los combustibles obtenidos a partir de una refinería de crudo, generan menos emisiones contaminantes, son compatibles con la estructura existente y poseen una calidad premium.
- De las tecnologías de syngas en general el reformado de vapor de metano es el proceso más desarrollado. Este es empleado en numerosas construcciones de plantas y ofrece la más alta rata de H_2/CO . La competitividad del proceso de oxidación parcial se produce en un reactor

mas pequeño en una reacción exotérmica directa, pero que requiere de oxígeno el cual incrementa los costos de producción. La tecnología de oxidación catalítica parcial ha comprobado ser el proceso más promisorio ofreciendo compactamientos, bajos costos de producción del syngas y operaciones seguras.

- Entre las tecnologías combinadas para la obtención de syngas, el concepto de fuego indirecto como lo es aplicado en el reformado de gas calentado, sistema de reformado de intercambio Kellogg's y el reformado combinado auto térmico son muy convenientes, debido a que dichas alternativas ofrecen opciones que son termodinámicamente superiores a las convencionales, pero la limitada experiencia comercial no permite juzgar su competitividad.
- De las tecnologías emergentes el reformado por plasma permite un control mas preciso de la reacción de reformado, caracterizado por un tamaño compacto y podría ser atractiva cuando la fuente de energía eléctrica esté disponible a un bajo costo en el sitio y la tecnología de reactor de membrana combina la producción de oxígeno y syngas en una vasija esto ahorra el paso de separación de oxígeno; esto último es responsable de 35 a 60% de los costos de producción de syngas.

- El proceso Fischer Tropsch es una tecnología probada que permite no solamente monetizar las reservas de gas natural, sino dar un valor agregado a este y obtener combustibles amigables al medioambiente.
- Los reactores fase slurry son la mejor opción debido a que es la tecnología que se utilizará en la mayoría de los proyectos a gran escala. Presentando principalmente ventajas en cuanto a costos de inversión, eficiencia y vida útil de los catalizadores.

6. RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta los costos de producción de syngas (en USD/tonelada) las cifras aproximadas son: SMR – 80, CPO – 75, MEOS - entre 67 y 74, y SEOS – 67; por lo tanto, el sistema de membrana permite un 7 - 16% de reducción en los costos de producción y el syngas producido se mantiene competente con el SMR, pero no es competitivo con el CPO. La construcción modular del reactor de membrana permite su aplicación en pequeñas y en grandes escalas manteniendo sus inversiones, el cual no el caso para otras tecnologías de producción de syngas; por lo tanto, esta tecnología sería muy favorable a la hora de la evaluación de alternativas para la producción de syngas; sin embargo, un estudio detallado de modelamiento y optimización del reactor de membrana se requiere para determinar los parámetros críticos del diseño que determinan los costos y el rendimiento con el fin de obtener una mejor aproximación en la factibilidad técnica y económica de la tecnología promisoría de membrana, sujeto a que dicha tecnología deje su estado de prueba y pase a la fase comercial.
- La alternativa tecnológica mas importante en el proceso Fischer Tropsch dadas sus condiciones de operación de baja temperatura es la utilización

de reactores fase Slurry para obtener principalmente diesel y el reformado auto térmico para la obtención del syngas ya desarrollado comercialmente, con el fin de obtener una relación costo/beneficio alta.

- La tecnología GTL es tan atractiva, que todas las grandes multinacionales del petróleo tienen proyectos a escala industrial operando, con cada vez mejores resultados en términos de eficiencia; por lo tanto, se debe estar preparado a reaccionar oportunamente y de manera efectiva mediante la apropiación del conocimiento relacionado con la conversión de gas natural a combustibles líquidos con el fin de soportar técnicamente una posible viabilidad de realizar este tipo de proyectos en Colombia, el cual puede ser utilizado en campos marginales, puede reducir los costos del transporte del gas, ayuda a satisfacer la demanda de combustibles más limpios y desarrollar las grandes reservas de gas con mercados limitados.

BIBLIOGRAFIA

- AGGE, K. Economic Gas to Liquids Technologies: A new paradigm for the energy industry. President y COE Syntroleum Corp. Mayo 12 – 14, 1997.
- AHMAD, I., ZUGHAIID. M., EL ARAFI M. G., “Gas to Liquid: New Energy Technology for the Thrid Millennium”, SPE 78573, presented at 10th Abu Dhabi Internacional Petroleum Exhibition and Conference, Oct. 13-16 (2002).
- ARCHILA J.A., YUBRAN Y.J, Estudio de prefactibilidad técnico-económico para la implementación de un proyecto de GTL en Colombia, Universidad Industrial de Santander, 2005.
- APANEL, G. GTL update. SRI Consulting. Presentado a la conferencia de gas y petroleo. Bahrain, Bahrain. Marzo de 2005.
- BERKEL G.M., CHRISTIE F.P.F, KOROBITSYN M.A., ECN-fuels, Conversión & Environment, 2000.

- BLUTKE, A.; BOHN, E.; VAVRUSKA, J. Plasma technology for syngas produce for offshore GTL plants. paper presented at Managing Associated Offshore Natural Gas. Houston, Texas. 28-30 de abril de 1999.
- CLARKE, S.; GHAEMMAGHAMI, B. Tacking GTL forward—engineering a gas—to—liquid projects. paper published in www.tcetoday.com. Julio de 2003.
- CLARKE, S.; WHEELER, F. Engineering GTL Projects. Hydrocarbon procesing. Abril de 2004.
- Conversión de gas natural a líquidos. Schlumberger, Oilfield Review. Invierno de 2003-2004.
- ESPINOZA R.L., JAGER B., STEYNBERG A.P., VOSLOO A.C. High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice, Sasol Technology Research and Development Division, South Africa, 1999.
- ESPINOZA R.L., JAGER B., STEYNBERG A.P., VOSLOO A.C. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective, Sasol Technology Research and Development Division, South Africa, 1999.
- ExxonMobil Corp. Disponible en Internet: <http://www.exxonmobil.com>.

- ECOPETROL S.A. Disponible en Internet: <http://www.ecopetrol.com.co>.
- DHABI, Abu. The future of gas transportation in the middle east: LNG, GTL and pipelines. JAI-Energy. Emiratos Árabes. Septiembre de 2004.
- DORIA, I.; SIALLAGAN, C. Gas-to-Liquids Technology for Bunyu Field, East Kalimantan, Indonesia. SPE 59762. Calgary, Canada. Abril 3-5 de 2000.
- Fischer Tropsch Org. Disponible en Internet: <http://www.fischer-tropsch.org>.
- FORSTER, W., "Plant design and engineering of a plant GTL", Hydrocarbon Asia, May/June (2003).
- Fundamentals of Gas to Liquids. Petroleum Economics. Londres, Inglaterra. 2003.
- KRAUS R.S., Proceso de refinado del petróleo, Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Industrias Químicas.
- RAHMIM, Iraj. GTL Prospects. Oil and gas Journal. Marzo de 2005.

- RAHMAN, Osama; MASLAMANI, Mohamed Al. GTL: Is it an attractive Route for gas monetization?. SPE 88642. Abu Dhabi, Emiratos Arabes. Octubre de 2004.
- RAMÍREZ, A. Gas to Liquids (GTL), an Overview. Ingeniería Química, Achema Especial. 2003.
- REGAN, Tony. The future is gas how GTL technology becomes the reality that replaces oil. TRI-ZEN International. Junio de 2005.
- SEDON, D. Why GTL so Expensive?. SPE 88632. Perth, Australia. Octubre de 2004.
- VERGHESE, Joe. Options for Exploiting Stranded Gas – An overview of Issues Opportunities and Solutions. SPE 84250. Colorado, USA. Octubre de 2003.
- ZEEBROECK, V., “Conversión de hidrocarburos gaseosos a líquidos”, Ingeniería Química, Octubre, 2002.