UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

ESTUDIO DE VIABILIDAD PARA UNA PLANTA PRODUCTORA DE BIODIESEL Y METANOL A PARTIR DE SYNGAS

Autor:

GUTIÉRREZ ESCRIBANO, LUIS JAVIER

Tutor:

Patiño Molina, Mª del Rosario
Dpto. Química Orgánica

Valladolid, Mayo, 2018.

Después de todos estos años, por fin ha llegado el gran día, que ha sido gracias al trabajo y a los esfuerzos que han marcado mi paso por la universidad. Por ello, antes de comenzar este proyecto, me gustaría dedicar unas palabras a ciertas personas, gracias a las cuales, este día ha sido posible.

En primer lugar, a mi tutora académica, Mª del Rosario Patiño, así como a la Fundación Cartif, por permitirme llevar a cabo esta idea y crecer, no sólo a nivel académico, sino también como persona. En especial va dirigido a Ana y David, mis dos tutores en Cartif, que no sólo confiaron en mi para llevar a cabo este proyecto, sino que me involucraron en otros, haciendo de este proyecto toda una experiencia. Gracias a la colaboración de estas tres personas, a su paciencia y consejos, he podido llevar a buen término, no solo este trabajo, sino también mi carrera.

A nivel personal, a mi familia, mi padre, mis tíos José y Luis, y mis abuelos, por no rendirse conmigo, animarme y apoyarme. Gracias a ellos este día ha sido posible. A mi pareja, Jessica, que, a pesar de los malos momentos, nunca ha dejado de creer en mí, y siempre ha estado a mi lado apoyándome. Os quiero a todos.

A José L. Sanz, Oliver y su familia, unos amigos de verdad, que con su esfuerzo y apoyo, desde que empecé la carrera, han dado como resultado ese día. Espero no perderos nunca.

Blanca, por todas esas tardes de cafés y copas, discurriendo ideas nuevas y un sinfín de soluciones a los problemas que nos rodean, por ayudarme a explotar mis límites y buscar unos nuevos, muchísimas gracias.

Por último, y no menos importante, a mis amig@s, que habéis hecho estos años más llevaderos, haya sido con noches de risas, días de entretenimiento delante de la pantalla o de fiesta. Espero que no se acaben ahora.

SAPIENTIA AEDIFICAVIT SIBI DOMVM

RESUMEN

La obtención de diésel actualmente se hace mediante gas natural. Aunque se desarrolló más rápido el Proceso Pott-Broche o Licuefacción directa del carbón.

Los productos obtenidos del proceso FISCHER-TROPSCH son una mezcla de hidrocarburos con un rango amplio de pesos moleculares, desde ceras, diésel, keroseno o gasolina.

Este proyecto tiene como objetivo modelar una planta, a partir de la corriente de syngas obtenida en un proceso de gasificación anterior, usando un porcentaje para producir biodiesel, y el resto se emplea para la obtención de metanol mediante un reactor catalítico, donde se ha enriquecido la corriente en CO_2 e Hidrógeno en reactores “Water-Gas Shift” y “Steam Reforming”.

Por último, del reactor se obtienen dos corrientes, una rica en metanol y otra con todos los gases, incluyendo el hidrógeno no consumido, que pasa a una unidad PSA para su purificación.

La producción de metanol y purificación de hidrógeno tiene como objetivo mejorar la rentabilidad económica de la planta, haciéndola más viable económicamente.

Palabras clave

Gas de síntesis, Reacción de desplazamiento agua-gas, Reformado de vapor, Reacción Fischer-Tropsch, PSA.

SAPIENTIA
AEDIFICAVIT
SIBI DOMVM

ABSTRACT

Obtaining biodiesel through gas flows is, nowadays, done by natural gas. However, the Pott-Broche Process or direct coal liquefaction has been developed faster.

The products obtained from the FISCHER-TROPSCH process are a mixture of hydrocarbons of a wide range of molecular weights, from waxes, diesel, kerosene or gasoline.

This project aims at a model a plant, from the syngas stream obtained in a previous process, and diverting a certain percentage to produce methanol through a catalytic-type reactor, where the stream was enriched in CO_2 and Hydrogen in "Water Shift" and "Steam Reforming" reactors

Finally, two flows are extracted from the reactor, one rich in methanol and the other with all the gases, including hydrogen unconsumed during the reaction, which passes to a purification unit.

The production of methanol and hydrogen purification aims to improve the cost effectiveness of the plant, making it more economically viable.

Key words

Syngas, Water Shift, Steam Reforming, Fischer-Tropsch, PSA.

SAPIENTIA AEDIFICAVIT DOMVM SVAM

ÍNDICE

ÍNDICE DE ABREVIATURAS 9

ÍNDICE DE FIGURAS 11

ÍNDICE DE TABLAS 15

1.- INTRODUCCIÓN 17

1.1.- Estructura del documento. 19

1.2.- Introducción 21

1.3.- Objetivos 22

1.4.- Justificación 23

1.5.- Metodología 23

2.- MEMORIA 25

2.1 - Breve historia y comparativa de los biocombustibles 27

2.1.1.- Situación actual de los combustibles fósiles 30

2.1.2.- Requisitos de energía y consecuencias del 10% 30

2.2.- Factores limitantes de los combustibles fósiles. 32

2.3.- Clasificación de los biocombustibles 33

2.3.1 - Primera generación 33

2.3.2 - Segunda generación 34

2.3.3 - Tercera generación 35

2.4.- Tipos de biocombustibles 36

2.4.1 Bioetanol 36

2.4.2 Biogasolina 37

2.4.3 Biodiesel 37

2.4.4 Hidrobiodiesel 39

2.4.5 Bioéteres 39

2.4.6 Biogas 40

2.4.7 Syngas 40

2.5 Conceptos aplicados a la simulación 41

2.5.1 Gas de síntesis 41

2.5.2 Water-Gas Shift Reaction 42

2.5.3 Steam Reforming 43

2.5.4 PSA 44

3.- ANTECEDENTES DEL PROYECTO 47

3.1 Modelos del proceso de gasificación. 50

3.1.1 Modelos equilibrio termodinámico 50

3.1.2 Modelos cinéticos 50

3.1.3 Modelos CFD (fluidodinámica computacional) 51

3.2 Simulación del proceso de gasificación 51

4.- ESTUDIO DEL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH 57

4.1 Fundamento teórico 59

4.1.1 Síntesis Fischer-Tropsch 59

4.1.2 Catalizadores Fischer-Tropsch 61

4.2 Selección de condiciones de operación. 63

4.2.1 Influencia del catalizador 63

4.2.2 Influencia de la temperatura y presión 66

4.2.3 Influencia de la relación H_2/CO 68

5.- ESTUDIO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE METANOL 69

5.1 Fundamento teórico. 71

5.1.1 Síntesis de metanol 72

5.1.2 Catalizadores para la síntesis de metanol. 73

5.2 Selección de condiciones de operación. 74

5.2.1 Influencia del catalizador. 74

5.2.2 Influencia de la presión y temperatura 75

6.- MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO 79

6.1 Objetivo. 81

6.2 Parámetros de Aspen 81

6.3 Modelado del Proceso de obtención de diésel Fischer-Tropsch. 83

6.3.1 Etapa de limpieza del gas de síntesis. 84

6.3.1.1 Absorbedores ABS-01 y ABS-02 84

6.3.1.1.1 Procesos húmedos - procesos de absorción 84

6.3.1.1.1.1 Procesos con monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metiletanolamina (MDEA) 85

6.3.1.1.2 Procesos secos - procesos de adsorción 87

6.3.1.1.2.1 Adsorción con óxidos metálicos 87

6.3.1.2 Water-Gas Shift Reactor (WGSR) 92

6.3.1.3 Reactor Reformado de Vapor (SRR) 96

6.3.2 Diseño del reactor de Fischer-Tropsch 99

6.3.3 Modelado del proceso de purificación. 103

6.4 Modelado del Proceso de obtención de metanol 105

6.4.1 Etapa de limpieza del gas de síntesis. 105

6.4.1.1 Reactor Reformado de Vapor SRR-02 106

6.4.1.2. Water-Gas Shift Reactor WSR-03 109

6.4.2 Síntesis de metanol. 111

6.4.3 Purificación de las corrientes 114

6.5 - Recuperación de hidrógeno 116

7.- ESTUDIO ECONÓMICO 119

7.1 Evaluación económica 122
7.1.1 Costes de fabricación 125
7.1.2 Coste de mano de obra. 126
7.1.3 Servicios generales 126
7.1.4 Suministros 127
7.1.5 Amortización 127
7.1.6 Impuestos 127
7.1.7 Gastos comerciales 127
7.1.8 Gastos financieros 127
7.2 Estudio de rentabilidad 127
7.2.1 Cálculo del VAN y TIR 128
8.- CONCLUSIONES 133
8.1 Conclusiones 135
8.2 Líneas de trabajo futuras 136
9.- BIBLIOGRAFÍA 137
10.- ANEXOS 143
Anexo I. Tabla de corrientes
Anexo II. Planos

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

BET: Compuesto por las siglas de sus inventores, Brunauer, Emmett y Teller, es un método para determinar el área superficial de una muestra.

Char: Residuo generado por la combustión incompleta de ciertos sólidos.

COS: Sulfuro de carbonilo.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.

ENRTL-RK: Paquete de propiedades termodinámicas (Non-Random Two Liquids).

ER: Ratio de equivalencia. Relaciona la cantidad de aire real y el estequiométrico.

F-T: Proceso Fischer-Tropsch.

GTL: Gas a líquido. Proceso, a través del cual, se convierten gases de hidrocarburos, tales como el metano, en hidrocarburos de cadena larga.

MDEA: Compuesto metildietanolamina.

Mtoe: Millones de toneladas de petróleo equivalentes.

PCI: Poder Calorífico Inferior, es la cantidad de calor, procedente de una combustión, que no aprovecha la energía de condensación.

PSA: Del inglés Pressure Swing Adsortion, es un sistema empleado en la separación de gases a través de la oscilación de la presión.

Syngas: Mezcla gaseosa de gases rica en dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno.

TAR: Fracciones pesadas del petróleo, tales como alquitranes.

TEP: Toneladas Equivalentes de Petróleo.

TIR: Tasa Interna de Retorno.

TWh: TeraVatio-hora.

VAN: Valor Actual Neto.

WGS: Siglas para referirse a la reacción Water-Gas Shift.

XRD: Procedente de sus siglas en inglés, es la Difracción por Rayos-X.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa del consumo de biocarburantes en la UE en 2016 (TEP).....28

Figura 2. Esquema general del gasificador.....53

Figura 3. Tabla de corrientes del gasificador.....54

Figura 4. Planta a nivel de laboratorio para la gasificación de la biomasa 55

Figura 5. Cinética de distribución de la cadena. 61

Figura 6. Conversión/selectividad del CO en función de T con el primer catalizador. 66

Figura 7. Conversión/selectividad en función de T con el segundo catalizador. 67

Figura 8. Diseño de una planta para obtener metanol a partir del gas natural. 71

Figura 9. Actividad síntesis de metanol (MTY) basada en catalizadores Cu/ZnO en función del área superficial del Cu. 73

Figura 10. Cambio en la actividad del catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Las condiciones en las que se ha llevado a cabo el experimento son 523K, 49,3 atm 74

Figura 11. Flujo de metanol y monóxido de carbono obtenido en función de la temperatura y del catalizador empleado. 75

Figura 12. Conversión del dióxido de carbono en base al catalizador usado y a la temperatura.....75

Figura 13. Análisis de sensibilidad a la corriente de salida del metanol para ver la producción de metanol en función de la temperatura y la presión. 76

Figura 14. Análisis de sensibilidad a la corriente de salida para ver la producción de metanol en función de la temperatura y la presión. 76

Figura 15. Componentes de Aspen. 81

Figura 16. Bases de datos elegidas 82

Figura 17. Paquetes de propiedades 82

Figura 18. Diagrama de flujo básico, para procesos basados en aminas (a Absorbedor, b – Refrigerador del disolvente, c – Bomba del disolvente, d – Intercambiador de calor, e – Regenerador, f – Condensador, g – calderín). ..85

Figura 19. Esquema de la torre de absorción en contracorriente.....88

Figura 20. Primer absorbedor del proceso (ABS-01).....89

Figura 21. Segundo absorbedor del proceso (ABS-02).....90

Figura 22. Configuración del absorbedor.....91

Figura 23. Determinación de entradas y salidas en el absorbedor. 91

Figura 24. Definición de parámetros del relleno en el absorbedor, siendo igual para las “etapas” 1-2.....92

Figura 25. Esquema del Water-Gas Shift Reactor 93

Figura 26. Análisis de sensibilidad al reactor WSR-01 94

Figura 27. Parámetros de entrada para el Water-Gas Shift Reactor 95

Figura 28. Diagrama del Reactor de Reformado de Vapor (SRR-01).....96

Figura 29. Análisis de sensibilidad al reactor SRR-01 97

Figura 30. Inserción de parámetros para el Reactor de Reformado de Vapor. 98

Figura 31. Determinación de los parámetros para la reacción del SRR.....98

Figura 32. Esquema de entrada al reactor FT. 99

Figura 33. Probabilidad de crecimiento de la cadena. 100

Figura 34. Cinética de la cadena en base al modelo de Anderson-Shulz-Flory. 102

Figura 35. Entrada de condiciones para el reactor FT. 103

Figura 36. Proceso de purificación de la corriente de salida del reactor FT. 104

Figura 37. Entrada de parámetros para la torre de destilación donde se separarán las diferentes fracciones de combustible obtenidas del proceso FT. 104

Figura 38. Análisis de sensibilidad al reactor SRR-02 107

Figura 39. Inserción de parámetros para el Reactor de Reformado de Vapor. 108

Figura 40. Determinación de los parámetros para la reacción del SRR..... 108

Figura 41. Esquema del Water-Gas Shift Reactor 109

Figura 42. Parámetros de entrada para el Water-Gas Shift Reactor 110

Figura 43. Reactor metanol simulado en Aspen 111

Figura 44. Esquema de un reactor catalítico de varios lechos..... 112

Figura 45. Parámetros de entrada al reactor. 113

Figura 46. Definición de una de las reacciones que tiene lugar en el reactor. 113

Figura 47. Esquema del proceso para la reducción en la línea de gas (36-40-41-42) y líquida (35-37-38-39) 114

Figura 48. Esquema para la separación de gases y líquidos. 115

Figura 49. Entrada de parámetros para la torre de separación metanol-agua. 116

Figura 50. Flujos de caja a lo largo del periodo de amortización. 131

SAPIENTIA
AEDIFICAVIT
SIBI DOMVM

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Consumos de biocombustibles en la Unión Europea en TEP.....29

Tabla 2. Demanda de energía por fuente de combustible. 30

Tabla 3. Condiciones de operación para el catalizador de Co sobre SiO2 64

Tabla 4. Productos obtenidos del experimento. 64

Tabla 5. Condiciones de operación para el catalizador de Co sobre SiO2 con precursor de potasio. 65

Tabla 6. Resultados del segundo experimento.....65

Tabla 7. Valores de A y B para el cálculo de las constantes ki.....72

Tabla 8. Principales equipos de la planta 123

Tabla 9. Coste de inversión inicial 125

Tabla 10. Coste de los catalizadores empleados. 125

Tabla 11. Coste de la mano de obra. 126

Tabla 12. Ingresos procedentes de los productos anuales. 128

Tabla 13 Flujos de caja..... 130

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Estructura del documento.

Capítulo 1.- Introducción.

En este capítulo se encuentra un resumen del trabajo, un análisis de objetivos, y la justificación para la realización de este trabajo fin de grado.

Capítulo 2.- Memoria.

En este capítulo se hará una revisión histórica de los biocombustibles, así como su definición, clasificación y usos que se les pueden dar. El por qué se están investigando, creando, y qué ventajas representan frente a lo que existe actualmente.

Capítulo 3.- Antecedentes.

Aquí se desarrolla el trabajo previo que ya ha sido desarrollado, extrayendo el material necesario, analizando el por qué es necesaria dicha información, y cómo la aplicaremos a nuestra simulación.

Capítulo 4.- Estudio del proceso Fischer-Tropsh

En este capítulo se verá en qué consiste el proceso Fischer-Tropsch, y qué catalizadores y condiciones deberemos de seleccionar.

Capítulo 5.- Estudio del proceso de síntesis de metanol.

En este apartado se explicarán los métodos existentes para obtener metanol en la actualidad, así como sus condiciones de operación.

Capítulo 6.- Modelado y simulación del proceso

Para este apartado se ha reservado todo lo que tiene que ver con la simulación de la planta, cómo se ha hecho paso a paso, y todos los componentes que se han tenido en cuenta.

Capítulo 7.- Recuperación de hidrógeno.

Aquí se hablará de las diferentes formas en las que se puede enfocar este problema y cuál se ha decidido.

Capítulo 8.- Estudio económico.

Valoración económica del equipo empleado, costes de producción, amortizaciones y beneficios. Como último apartado, se ha valorado el tiempo de recuperación de la inversión.

Capítulo 9.- Conclusiones y futuras líneas de trabajo.

Capítulo 10.- Bibliografía.

Capítulo 11.- Anexos.

1.2.- Introducción

En el último siglo, la demanda energética no ha hecho nada más que aumentar, y en el sector automovilístico concretamente, esta necesidad ha experimentado un aumento exponencial.

A esta demanda hay que añadir la ferviente preocupación por el medioambiente, la salud de los seres humanos y la disponibilidad de las materias primas para la producción de combustibles.

Dados todos estos factores, nacen los biocombustibles, fuentes alternativas de materias primas para la elaboración de combustibles, de los cuales se espera un menor impacto medioambiental, debido a la casi ausencia de residuos como el azufre, y mejorar la capacidad energética, haciéndolos más eficientes que los combustibles tradicionales.

Para ello, y según el tipo de materia prima empleada, existen diferentes categorías de biocombustibles, siendo los más empleados actualmente los de primera generación. Los combustibles de primera generación proceden directamente de las cosechas que se destinan a la alimentación humana. Debido a su origen, provocan un descontento social debido a la escasez y hambruna que existe hoy en día a nivel mundial.

Debido a ello, se están implementando y estudiando los combustibles de segunda y tercera generación, cuyas fuentes de materias primas son biomasa lignocelulósica o a partir de algas, respectivamente.

En este proyecto se centrará en los de segunda generación. Su ventaja reside en que en una misma cosecha hay dos destinos, tanto alimentación como tratamiento de los residuos para la producción de biocombustibles. La parte negativa de estos es la necesidad de una tecnología sofisticada para procesar los residuos y obtener el producto deseado.

1.3.- Objetivos

A pesar de todos los factores vistos anteriormente, el propósito es aumentar la presencia de biocombustibles en el mercado, ya sea formando mezclas con los combustibles tradicionales o como fuente de energía por ellos mismos.

Uno de los procesos para la fabricación de biocombustibles, y más concretamente de biodiesel, es el proceso de Fischer-Tropsch, el cual emplea una corriente de syngas rica en CO y H_2 para, a través del reactor de Fischer-Tropsch, obtener hidrocarburos de gran diversa longitud de cadena.

Uno de los problemas a los que se enfrenta este proceso, empleado actualmente en siete plantas a nivel mundial, es en la conversión y cantidad de producto obtenida.

En este proyecto se observa desde el tratamiento de la corriente del gas procedente de los procesos aplicados a la biomasa, hasta la obtención de los productos tales como biocombustibles, metanol e hidrógeno.

El objetivo de este proyecto es simular el comportamiento, tanto en cuanto a cantidad de producto obtenido, como en términos económicos, una ampliación de la planta de Fischer-Tropsch, en la cual se añadirá una línea para la producción de metanol a partir de una parte de la corriente de syngas, con el objetivo de aumentar la viabilidad económica de la planta.

Para conseguirlo se ha establecido un plan de trabajo en el cual se muestran las etapas para abordar la simulación y análisis de la planta y sus posibles mejoras.

- Descripción del procedimiento a seguir en el diseño de una planta.
- Estudio del modelo físico de la planta, para determinar equipos y condiciones.
- Análisis de los productos obtenidos, tanto del proceso de Fischer-Tropsch, como de la producción de metanol.
- Análisis y estudio de los resultados obtenidos.
- Mejorar el modelo, con el fin de hacerlo más eficiente, con menores gastos y un aumento en el rendimiento.

1.4.- Justificación

Los motivos que llevaron a la realización de este trabajo fin de grado, fueron el intento de aplicar una mejora al proceso productivo de Fischer-Tropsch, ampliando una planta existente con nuevos equipos para la producción de un nuevo producto, a mayores de los que se conseguían anteriormente. Dicho producto es el metanol, y el hidrógeno como subproducto obtenido durante la elaboración del anterior.

Dado que se quiere mejorar la rentabilidad económica del proceso, se ha determinado purificar el hidrógeno, de forma que la mayor parte se puede reutilizar como materia prima en la producción, y el porcentaje restante, venderlo como producto a terceros.

1.5.- Metodología

Al disponer de una simulación del proceso completo de la planta se pueden realizar distintos análisis, mediante los cuales, se puede modelar y reproducir el comportamiento de la planta, así como visualizar los resultados obtenidos al variar los parámetros del sistema.

Durante este estudio se necesita localizar los puntos importantes del modelo con el fin de poder tomar las decisiones más adecuadas, aumentando el balance económico y, si es posible, minimizar los gastos.

Además, con las simulaciones, se pueden modelar todas las configuraciones posibles, junto con su análisis, antes de su implantación, para elegir la alternativa más favorable.

Para crear la simulación se ha seleccionado el software Aspen Plus® versión estudiantes 10.0 del año 2017.

Este software dispone de una tecnología de simulación óptima para la mayoría de procesos químicos, optimizando la calidad, rendimiento y energía empleada. Además, este programa cumple con los requisitos necesarios para llevar a cabo la simulación:

- Capacidad de crear un gemelo digital con el fin de aumentar la eficiencia.
- Bases de datos para componentes puros, fases de equilibrio y compuestos.
- Balances de materia y energía.
- Predicción del tamaño de los equipos, condiciones de operación y correlaciones de velocidad.
- Análisis económico de la planta simulada, con el que se puede verificar la viabilidad del estudio.
- Integración a Excel.

2.- MEMORIA

2.1 - Breve historia y comparativa de los biocombustibles

Los biocombustibles, o también llamados biocarburantes, son sustancias orgánicas que derivan de la biomasa, y son empleadas como combustible en motores de combustión. Estos productos no son un descubrimiento actual, existen desde que se creó el primer automóvil en Estados Unidos.

En el siglo XIX se empezaron a emplear de forma experimental. A finales de éste, Henry Ford creó el primer automóvil denominado "Quadricycle", el cual era propulsado por etanol. Más tarde, el propio Henry lo cambió por gasolina debido a su contenido energético, que resultaba mayor que el del etanol, en términos de unidad de volumen.

El empleo de etanol como combustible fue muy escaso durante ese siglo, a excepción de los periodos de crisis petrolíferas (1973 y 1979), en los cuales sólo se mezclaba etanol con gasolina, con el fin de alargar las existencias de esta última.

Es en 1978 cuando surge la primera ley aplicada a los biocombustibles, en Estados Unidos, Ley del Impuesto a la Energía (Energy Tax Act), a la que siguieron más hasta hoy en día.

En Europa hay que esperar hasta el año 2006, fecha en la cual los estados miembros se comprometen a reducir el nivel de emisiones de carbono en un 95%, con referencia a las de 1990, para el año 2050, promoviendo el uso de biocombustibles.

En el caso concreto de España, es el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el cual se regula el uso de determinados biocarburantes, modificado posteriormente por el Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre.

Aun así, España es uno de los países con la tasa de mezcla de carburantes más baja, situada actualmente en torno al 5%, y con un objetivo del 8% para el año 2020, siendo Suecia el líder de la Comunidad Europea.

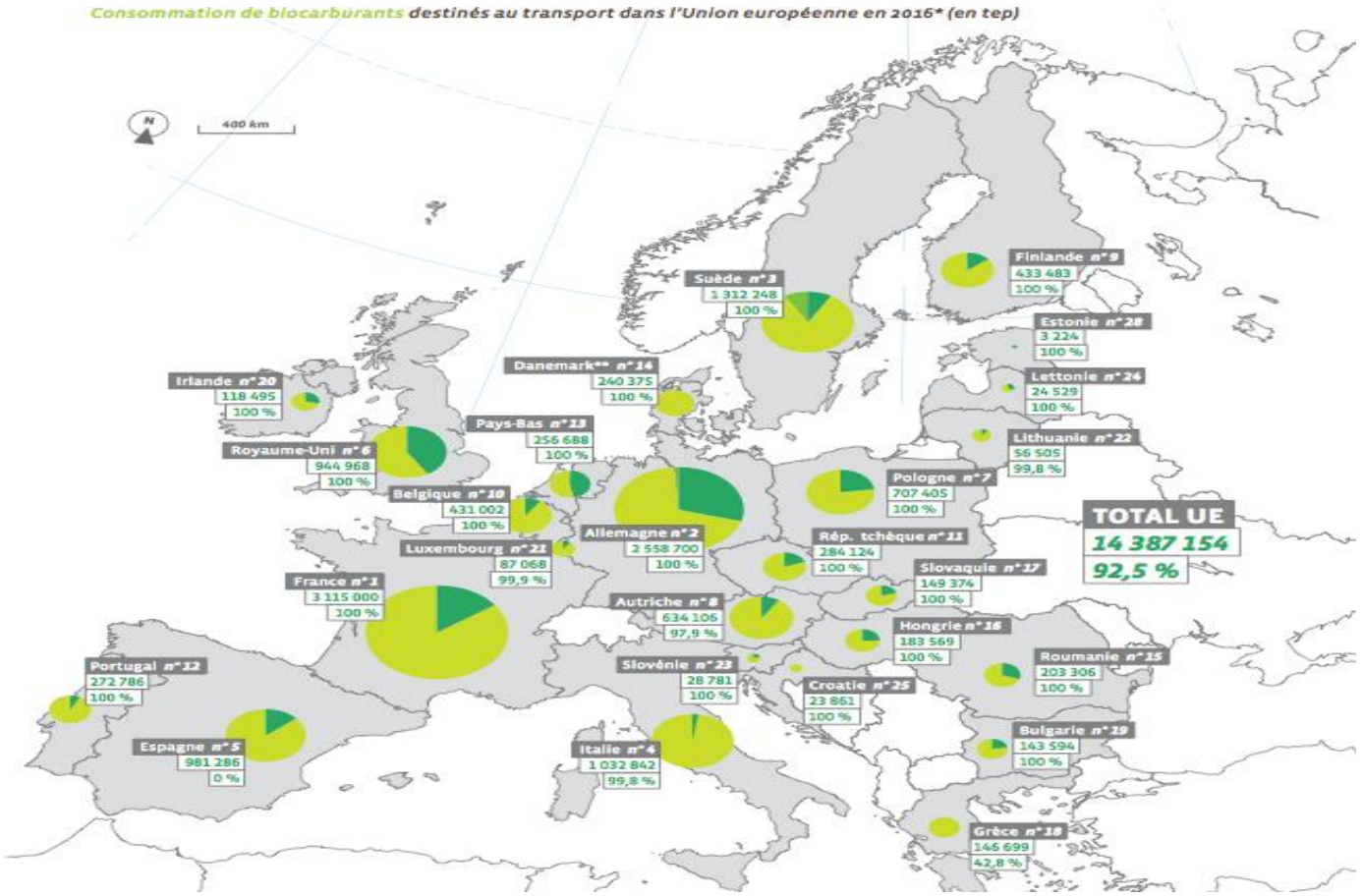


Figura 1. Mapa del consumo de biocarburantes en la UE en 2016 (TEP)

Tabla 1. Consumos de biocombustibles en la Unión Europea en TEP

País	Bioetanol	Biodiésel	Biogas	Consumo total	Sostenibilidad
Francia	433.839	2.562.445	0	2.996.284	100%
Alemania	756.707	1.768.698	30.333	2.555.738	100%
Italia	19.617	1.141.849	0	1.161.467	99,8%
Suecia	139.663	816.098	104.435	1.060.196	100%
España	191.938	787.436	0	979.374	0%
Reino Unido	406.922	525.819	0	932.741	100%
Polonia	153.482	626.565	0	780.047	100%
Austria	57.792	593.372	522	651.686	97,5%
Finlandia	61.909	322.912	1.959	433.267	100%
Portugal	18.566	245.032	0	341.478	100%
República Checa	77.096	178.514	0	322.128	100%
Países Bajos	141.875	216.661	0	320.388	100%
Bélgica	38.037	228.886	0	254.697	100%
Dinamarca	0	141.397	0	228.886	100%
Rumanía	61.909	141.792	0	103.306	100%
Hungría	43.207	130.792	0	173.999	100%
Eslovaquia	30.954	118.420	0	149.374	100%
Bulgaria	32.244	111.350	0	143.594	100%
Grecia	0	142.281	0	142.281	22,4%
Irlanda	30.426	97.575	0	128.001	100%
Luxemburgo	7.203	73.856	0	81.059	100%
Lituania	9.680	57.847	0	67.528	98,1%
Eslovenia	5.704	22.977	0	28.781	100%
Letonia	7.739	16.791	0	24.529	100%
Croacia	0	2.861	0	23.861	100%
Chipre	0	9.376	0	9.376	100%
Malta	0	4.818	0	4.818	83,1%
Estonia	3.224	0	0	3.221	100%

2.1.1.- Situación actual de los combustibles fósiles

Actualmente, más del 80% del suministro mundial de energía proviene de combustibles fósiles, séase, carbón, gas natural y petróleo. Del porcentaje restante, tan sólo un 13% proviene de fuentes renovables tales como la energía eólica, solar, hidroeléctrica, biomasa, etc; y el resto hasta llegar al 100% proviene de la energía nuclear.

Tabla 2. Demanda de energía por fuente de combustible.

FUENTE DE ENERGÍA	MUNDO	NO OCDE	OCDE
PETRÓLEO	33%	26%	38%
CARBÓN	27%	34%	21%
GAS NATURAL	21%	20%	23%
RENOVABLES (TODAS)	13%	18%	7%
NUCLEAR	6%	2%	11%
TOTAL	100%	100%	100%

Siendo la OCDE la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico. En esta organización están incluidos 30 países, los cuales trabajan para solucionar los problemas económicos y sociales de la globalización. Entre otros países se incluyen España, Canadá, Estados Unidos, Noruega, Islandia, Israel, Estonia, Corea del Sur, Hungría, México, Nueva Zelanda, Suiza, Portugal, Grecia, etc.

2.1.2.- Requisitos de energía y consecuencias del 10%.

La demanda actual de energía es de 13.120 millones de toneladas equivalente de petróleo, de la cual, en torno al 36% procede del petróleo. Según la Estadística Mundial de Energía (IEA), de dicha cantidad, el uso final, incluyendo

pérdidas en el proceso, disminuye a 8.713 TPE, de las cuales, aproximadamente el 25% corresponden al transporte.

Centrándonos en el compromiso de la Unión Europea de que el 10% de la energía sea renovable, frente al consumo actual de 300 TPE de energía para el transporte, y asumiendo que el resto de fuentes de energía renovable su aportación es mínima, se requerirían 30 TPE provenientes de fuentes renovables, o de forma equivalente, 350 TWh. Actualmente, los biocombustibles contribuyen en unas 10 TPE, de las cuales, un 80% corresponde al biodiesel, y la demanda de suelo para estos biocombustibles se estima en 8 millones de hectáreas. Bajo el supuesto de que toda la biomasa procede de Europa y usando las tecnologías actuales, se necesitarían 20 millones de hectáreas para lograr el objetivo impuesto del 10%, equivalente al 22% de tierra cultivable en Europa. Además, hay que añadir el problema de que la superficie de tierra cultivable se está reduciendo, en cuanto a Europa se refiere, debido, principalmente, a la reducción en los ingresos de las granjas y a la reducción de las condiciones del suelo, tanto en la dificultad de aprovisionamiento de agua como en la obtención de fertilizantes.

De acuerdo con estas cifras, es probable que haya biomasa suficiente para uso energético, pero lo importante es cuánta cantidad sería aplicable en la producción de biocombustibles, dadas alternativas más eficientes en la generación de energía a partir de la biomasa.

Dada la fecha límite impuesta por la Unión Europea, lo más probable es que la mayor parte de los biocombustibles sean de primera generación, los cuales derivan, de forma directa, de la producción de plantas para consumo humano. Esta necesidad afectaría de forma directa en un aumento en los precios de los alimentos, siendo el mayor impacto en los aceites.

Tras el estudio llevado a cabo por Johansson et al., donde se considera la disponibilidad de biomasa, tanto para comida como para combustible, y realizado en términos energéticos, se dispone que, en la actualidad, la demanda y producción de comida, a nivel mundial, se compensan. Sin embargo, para el caso particular de Europa, dicha afirmación no es cierta. Se aprecia tras analizar los datos de producción en términos energéticos. Europa produce un equivalente energético en comida de 26 Mtoe, lo que se corresponde con un 3% de la producción mundial. Sin embargo, la necesidad europea de alimento del 7%, referido al global, que implica ciertos niveles de importación.
Con ello, estamos hablando de unas importaciones superiores al 50% sólo para

comida, por lo que el 10% propuesto por la Unión Europea sería casi el equivalente de la energía contenida en la producción de alimento en Europa.

El análisis anterior del 22% de tierra cultivable era bajo el supuesto de un rendimiento de 1 Mtoe por cada 590 KHa, el cual, actualmente, está muy por debajo.

Analizando estos datos, llegamos a la conclusión de que el aprovisionamiento de comida en la Unión Europea sería cuestionable si se desea aumentar la producción de biocombustibles y no disminuir la dependencia externa en importaciones de alimento.

2.2.- Factores limitantes de los combustibles fósiles.

Existe una fuerte corriente favorable a la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes renovables. Sus apoyos se basan en los siguientes argumentos:

- Inestabilidad en las zonas productoras de hidrocarburos.
- El impacto ambiental que generan, en especial, el cambio climático.
- Agotamiento de las reservas de combustibles fósiles.

El proceso de extracción y transformación de combustibles fósiles es más contaminante, en cuanto a CO_2 se refiere, que el de las renovables.

La inestabilidad geopolítica en los países principales productores de crudo y gas natural son factores de peso a la hora de decidir la migración hacia fuentes de energía menos expuestas al riesgo geopolítico.

En cuanto al agotamiento de las reservas, es necesario hacer una visión independiente de cada combustible.

En el caso del carbón, tras dos siglos empleándose como material energético, desde el siglo XVIII, aún existen reservas abundantes de este material y además están deslocalizadas geográficamente, por lo que no existen problemas de escasez a medio plazo.

En el caso del gas natural, es un combustible de uso reciente (se generaliza en Estados Unidos a partir de los años 50 y en Europa a partir de los 70). Debido al desarrollo tecnológico durante el siglo XX, su uso ha sufrido una evolución exponencial, lo que ha provocado que su ratio de reservas/producción sea de unos 60 años. Debido a esto, es considerado un recurso más escaso que el carbón.

Para el petróleo, el cual viene empleándose como combustible desde del siglo XIX, incrementando su consumo desde la invención del motor de combustión.

2.3.- Clasificación de los biocombustibles

La clasificación de los diversos biocombustibles se hará en función de la forma en que son generados, teniendo 4 generaciones.

2.3.1 - Primera generación

También denominados biocombustibles convencionales. Están hechos de cosechas, que también podrían destinarse a la alimentación.

Con esta generación se espera que los cultivos se empleen, única y exclusivamente, para la producción de biocombustibles. El azúcar, aceite vegetal o almidón obtenido es convertido en biodiesel o etanol, empleando técnicas de transesterificación.

Entre sus ventajas destacan:

- Son cultivos disponibles en prácticamente todo el mundo.
- La tecnología para su transformación en biocombustibles.

Pero también plantea una serie de desventajas, tales como:

- Disminución de la biodiversidad debido a la desaparición de zonas selváticas o boscosas para usar ese terreno para cultivo.
- Enormes necesidades de fertilizante y agua.
- Conflicto ético debido a las personas que mueren de hambre en el mundo, y al destino de las cosechas, bien para alimentación o combustible.

2.3.2 - Segunda generación

Se trata de los biocombustibles generados a partir de biomasa. Entendemos por biomasa cualquier fuente de carbón orgánico, la cual puede ser renovada, de forma rápida, en el ciclo del carbón. Generalmente proviene de plantas, aunque también puede incluir animales.

A diferencia de los biocombustibles de primera generación, estos están hechos de biomasa lignocelulósica, residuos de agricultura o residuos de plantas.

Entre las ventajas de estos biocombustibles están:

- Uso de una misma cosecha para dos fines: alimentación y producción de biocombustible con los residuos (hojas, cascarillas, etc).
- Se pueden utilizar otras especies que no estén destinadas a la alimentación, como gramíneas.

Como inconveniente destaca:

- La necesidad de una tecnología más compleja que la empleada en los de primera generación, lo que provoca un aumento en el coste, pudiendo llegar a ser mayor que el de los combustibles fósiles.

2.3.3 - Tercera generación

Entre los años 1987 y 1996, el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos (NREL por sus siglas en inglés) experimentó con algas y microalgas como fuentes de combustibles en el Programa de Especies Acuáticas.

Anteriormente estaban clasificados dentro de los de segunda generación, pero debido al creciente rendimiento que están teniendo, se les ha creado un grupo específico, aunque no está disponible a una escala comercial en la actualidad.

Además, su cultivo no entra en conflicto con la producción de comida ya que no requiere de tierra cultivable.

Entre sus ventajas destacan:

- Alto rendimiento por unidad de superficie.
- No requieren de tierra cultivable obligatoriamente.
- Son neutrales en la emisión de CO_2 durante su combustión, y en instalaciones cerradas, tanto el CO_2 como el agua se pueden reutilizar como nutrientes.
- Se pueden modificar genéticamente para optimizar la producción,
- Capaz de generar gran diversidad de biocombustibles: gasolina, biodiesel, etanol, metano, etc.

Como desventajas encontramos:

- Condiciones de temperatura muy controladas.
- Mayores costes de producción.
- Requieren de fósforo, un recurso escaso y también empleado en los fertilizantes para la producción de alimentos.

El uso de microalgas para la obtención de biocombustibles a veces se cataloga como biocombustibles de cuarta generación.

Actualmente, sólo los biocombustibles de primera generación son los empleados en la producción comercial de biocombustibles.

En cuanto a los de segunda generación, existen plantas piloto, por ejemplo, al sur de Alemania, donde se ubica una planta piloto de 1000 t/año de etanol, pero aun así, se encuentran al menos a 5 años de su producción a escala comercial.

2.4.- Tipos de biocombustibles

2.4.1 Bioetanol.

Proviene de la fermentación de azúcares, el cual puede emplearse sólo como combustible, o, creando mezclas con gasolina, denominadas gasohol. En cualquier caso, apareció y se ha extendido como sustituto de los derivados del petróleo. En caso de ser una combinación con gasolina, el contenido en etanol puede ser del 10% o del 85%, denominándose, respectivamente, E10 y E85.

Otra de las funciones del etanol es como sustituto del éter metil tert-butílico para oxigenar la gasolina, y así evitar la contaminación del suelo que provoca el MTBE.

La producción de etanol conlleva la extracción de azúcares a través de enzimas, fermentación de dichos azúcares, destilación y secado.

El subproceso de destilación requiere de una importante cantidad de energía, la cual puede ser aportada por gas natural, biomasa o residuos. Por ejemplo, en Brasil es más común emplear el residuo que se obtiene al prensar la caña de azúcar para obtener su jugo; mientras que en Europa se utilizan pellets, astillas de madera o incluso, calor residual de otras fábricas.

Otro uso del etanol, cada vez más creciente, es en chimeneas, ya que no requiere de un cañón de chimenea en la instalación. Por el contrario, el calor aportado es algo menor que el obtenido por calefacción eléctrica o de gas, y además, requiere de ciertas precauciones para evitar un envenenamiento por monóxido de carbono.

2.4.2 Biogasolina

Se trata de gasolina producida a partir de biomasa, como algas, y puede ser empleada en motores de combustión interna.

Se pretende que la biogasolina tenga las mismas propiedades químicas, cinéticas y de combustión que la gasolina procedente del petróleo, con la diferencia de un nivel mayor de octanaje.

La BG100 o biogasolina 100% puede ser empleada directamente en un motor convencional de gasolina sin aplicar ninguna modificación, ni en el motor ni en la estructura que lleva, debido a que sus propiedades son las mismas que la gasolina tradicional, a diferencia del etanol, que requiere un motor especial, en caso de ser el E85.

Uno de los principales problemas a los que se enfrenta la viabilidad económica de la biogasolina es el alto coste inicial y de producción, lo que limita su accesibilidad al público general, ya que se estima el precio del barril en 800$.

2.4.3 Biodiesel

Se trata del biocombustible más común en Europa. Se hace a partir de la transesterificación de grasas, con un resultado en composición muy similar a su equivalente de origen fósil. Las grasas incluyen grasas animales, aceites vegetales, soja, lino, colza, aceite de palma, algas, etc.

El biodiesel puro, denominado B100, reduce hasta en un 60% las emisiones comparado con el diésel de segunda generación. Puede emplearse en cualquier motor diésel actual si está mezclado con diésel de origen fósil, debido a que un combustible B100 puro es más viscoso que el biodiesel procedente del petróleo a bajas temperaturas.

En el caso de emplear el biodiesel en motores con un uso previo del diésel mineral, puede implicar un reemplazo de los filtros del vehículo más a menudo. Se debe a que el B100 es un disolvente bastante eficaz en cuanto a los

residuos que deposita el diésel fósil. Además, al ser un combustible oxigenado reduce su cantidad en carbono, aumentando su porcentaje en oxígeno e hidrógeno.

Un campo de aplicación del biodiesel es como combustible de calefacción para calderas. Se suele emplear una mezcla de 80% aceite y 20% biodiésel, de forma que no haya que modificar el sistema existente. Al emplear biodiesel se produce una limpieza del sistema, ya que elimina los residuos que hubiera, y además aumenta su rendimiento.

Entre sus ventajas destacan:

- El uso de biodiesel reduce de forma considerable las emisiones de hidrocarburos volátiles, partículas y monóxido de carbono, tanto de calderas y quemadores, como en vehículos.
- Es responsable en la reducción de dióxido de carbono, CO_2, ya que su uso disminuye entre un 25% - 80% estas emisiones en comparación a los combustibles derivados del petróleo.
- No emite gases azufrados, ya que no contiene azufre.
- Supone una alternativa en el uso del suelo, de forma que se evita la erosión y desertificación.
- Reduce el desgaste en bombas de inyección y toberas. Esto se debe a su mayor octanaje y lubricación.

Entre sus desventajas, también puede afectar gravemente al medioambiente o a los motores, debido a:

- Su poder calorífico es menor que su equivalente derivado del petróleo, en torno al 3%, pero es compensado por su mayor octanaje, por lo que tiene poco efecto, y provoca una combustión con menor presión y más completa.
- Es un excelente disolvente, por lo que puede arrastrar los residuos existentes, enviados a la línea de combustible, lo que puede dar lugar a obstrucciones en los filtros. Este caso se da exclusivamente cuando anteriormente se empleaba diésel derivado del petróleo y se pasa al biodiesel por primera vez.

2.4.4 Hidrobiodiesel

Antes de definir este biocarburante definiremos el concepto de hidrocraking. Se trata de un proceso de refinamiento en el cual se aplican elevadas presiones y temperaturas para romper moléculas de un tamaño elevado, todo esto, en presencia de un catalizador.

Producto obtenido después de someter las materias primas del aceite a un hidrocraking biológico, como es el caso de grasas animales o aceites vegetales.

Sus propiedades son idénticas a las del diésel derivado del petróleo, y puede emplearse en los motores convencionales, aunque su producción a nivel global aún está en desarrollo.

Por su parte, la versión de gasolina está actualmente en desarrollo, de la cual poco se sabe actualmente.

2.4.5 Bioéteres

Son sustancias con la función de potenciar el octano. Tienen una alta efectividad, pero a su vez un alto coste. También reducen las emisiones de gases tóxicos y el desgaste del motor.

Se prevée que los bioéteres reemplacen a los petroéteres, aunque es improbable que se conviertan en un biocombustible por sí sólo debido a la baja densidad energética. Además, reduce el nivel de oxígeno en la atmósfera, contribuyendo así a mejorar la calidad del aire.

Mientras que en Europa se emplean bioéteres como aditivos, en Estados Unidos no existe una normativa que obligue a la oxigenación del combustible, por lo que el uso de bioéteres como principal aditivo ya no se emplea.

2.4.6 Biogas

Obtenido a través de un proceso anaeróbico del metano, el cual procede de materia orgánica, desechos biodegradables o de procesos anaeróbios de cosechas energéticas cuya función es suplir a los campos de gas. De aquí, el producto sólido, denominado digestato, se emplea como fertilizante y biocombustible. La recuperación del biogás se puede hacer mediante un sistema de procesamiento mecánico-biológico de los desechos.

2.4.7 Syngas

Se trata de un gas compuesto por monóxido de carbono, hidrógeno y otros hidrocarburos, producido a partir de la combustión incompleta de biomasa.

En la etapa previa a la combustión, la biomasa pasa por un proceso de secado, a lo que sigue una combustión con una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para convertirla en CO_2 y agua.

Se puede emplear en la producción de metanol, hidrógeno, diésel a través del proceso Fischer-Tropsch, y también se puede quemar en motores de combustión interna, turbinas, etc. El proceso de gasificación, normalmente, se consigue a altas temperaturas, en torno a los 700ºC.

La gasificación a baja temperatura sólo se tiene en cuenta cuando se quiere coproducir carbón vegetal, también denominado “biocarbón”, aunque el syngas obtenido suele estar acompañado de tar.

2.5 Conceptos aplicados a la simulación

2.5.1 Gas de síntesis

También conocido como syngas, se trata de una mezcla compuesta por hidrógeno y monóxido de carbono. Se produce a partir de la gasificación de sustancias ricas en carbono, tales como carbón, petróleo y biomasa.

Este gas se suele emplear como intermediario en la fabricación de otros compuestos químicos, como, por ejemplo, en la producción de petróleo sintético, en la obtención de biocombustibles y en la producción de fertilizantes.

La obtención del gas de síntesis como materia prima en la producción de combustibles se consigue a través de la gasificación del carbón, en donde, en las reacciones que se llevan a cabo, el carbono interactúa con oxígeno o agua, dando lugar al monóxido de carbono, al dióxido de carbono y al hidrógeno. El dióxido de carbono resultante se oxida con el oxígeno, de forma que aumenta la concentración de monóxido de carbono. La mezcla resultante es muy rica en monóxido de carbono e hidrógeno, en torno al 86%, siendo el resto metano, dióxido de carbono e impurezas como azufre.

La otra utilidad que tiene es como fuente de energía, ya que posee la mitad de la densidad energética en comparación con el gas natural, aunque no se puede quemar de forma directa.

Una vez generado el syngas, y en una etapa intermedia a su posterior transformación, se emplea en centrales de gasificación integradas de ciclo combinado (IGCC), donde se genera electricidad, ayudando así a disminuir el coste de operación.

2.5.2 Water-Gas Shift Reaction

Denominada en español reacción de desplazamiento agua-gas, es una reacción de equilibrio empleada para reducir la concentración de monóxido de carbono en una corriente rica en hidrógeno. Esta reacción corresponde a la siguiente fórmula:

$$H_2O + CO \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \text{(E.2.1)}$$

Entre sus aplicaciones destacan la producción de amoniaco e hidrotratamientos al petróleo.

En este proceso, y en la mayoría que involucren hidrocarburos, se trata de la reacción más lenta, y, por lo tanto, la más crítica del proceso.

Durante la reacción se da lugar a un mecanismo asociativo en el catalizador, explicándose los procesos que sufren los reactivos hasta dar los productos deseados

El monóxido de carbono y agua son adsorbidos en la superficie del catalizador, formando un compuesto intermedio, y posteriormente, produciéndose la desorción del hidrógeno y del dióxido de carbono. Inicialmente el agua se disocia en sus respectivos iones, catión hidrógeno e anión hidroxilo, y reaccionando el hidróxido con el monóxido de carbono, formando un compuesto carboxílico que se descompondrá hasta dar lugar al dióxido de carbono. Finalmente, el metal que ha absorbido el hidrógeno producirá hidrógeno diatómico (H_2).

Al ser una reacción reversible, el equilibrio puede darse en ambas direcciones, en función de lo que busquemos. En este proyecto, dado que se quiere generar, como producto final, biocombustibles por el método de Fischer-Tropsch y metanol, se empleará la reacción inversa del Water-Gas Shift Reaction (RWGS reaction), en donde la relación H_2/CO cobrará vital importancia.

Tanto el ratio necesario de hidrógeno/monóxido de carbono, como las condiciones empleadas, se verán más adelante en la implementación del modelo.

2.5.3 Steam Reforming

El “Steam Reforming” o reformado de vapor, es un método reversible, con el cual, a partir de compuestos hidrocarbonados, se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono. Para este proyecto, en la simulación realizada, se ha utilizado el metano como cadena hidrocarbonada, ya que la corriente de syngas tratada tiene un alto porcentaje de dicho compuesto. La ecuación que sigue es tal que:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \qquad \text{(E.2.2)}$$

Siendo esta reacción un proceso endotérmico. Para obtener una conversión aceptable, entre un 75% y un 83%, en el modelo aplicado, se llevará a cabo a una temperatura de unos 810ºC.

Una de las ventajas destacables de este tipo de reformado es su uso como potencial celda de combustible para los vehículos de hidrógeno, ya que de esta forma se evitarían los problemas que conllevan los depósitos presurizados para el almacenamiento de hidrógeno.

Como contrapartida, en primer lugar, está la elevada temperatura a la que se lleva a cabo, lo que tiene dos implicaciones, materiales para soportar dichas temperaturas y el tiempo que tarda en alcanzar dicha consigna.
El azufre de la corriente debe ser eliminado antes de someterse al reformado, ya que puede envenenar los catalizadores.

Por último, esta reacción va ligada a la de Water-Gas Shift visto anteriormente, formando un proceso complejo para el reformado del gas. El problema de esta operativa es que no elimina las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, aunque sí que las reduce, tanto las del dióxido como las de monóxido de carbono.

2.5.4 PSA

El proceso de Adsorción por Cambio de Presión (Pressure Swing Adsortion), es un método empleado para purificar y obtener una corriente de hidrógeno de alta pureza, a partir de una corriente gaseosa compuesta por diferentes porcentajes de gases de distinta índole.

Esta técnica utiliza las propiedades moleculares de las especies que componen la corriente gaseosa, ya que cuando un gas se encuentra bajo una enorme presión, se siente atraído hacia las superficies sólidas, así como la capacidad de adsorción de los materiales. Dichos materiales son específicos para este fin, como, por ejemplo, carbón activo, zeolitas, alúmina activa, gel de sílice, etc.

La discriminación de los gases se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción.
En la adsorción, un gas queda fijado en un sólido, en este caso, en los materiales descritos arriba. Es un proceso reversible y exotérmico, y al contrario si trabajamos con el proceso inverso, la desorción.

El proceso PSA sigue las siguientes etapas:

1. Se presuriza el lecho con el material adsorbente.
2. La mezcla gaseosa atraviesa el lecho, en el cual, a la salida, uno o varios de los gases tendrá un porcentaje mínimo en la corriente de salida.
3. Se lleva a cabo la despresurización del lecho, y se extrae un gas enriquecido en el componente deseado.
4. Se repiten las etapas 1, 2 y 3 hasta obtener la composición deseada.

Entre sus usos, a nivel industrial, están:

- Generación de nitrógeno con una pureza del 97%, y para obtener oxígeno, en este caso con una pureza inferior del 90-93%.
- Eliminar el CO_2 de una corriente gaseosa y, en algunos casos, aumentar así la concentración de metano.
- En la producción de amoniaco e hidrógeno.
- Producción de aire con un bajo contenido en oxígeno, destinado para las instalaciones de prevención de incendios.

- En la obtención de propileno a partir de la deshidratación del propano.

Para finalizar este apartado, cabe destacar que existen dos variantes del sistema PSA:

- PSA de Doble Paso: Este sistema se emplea en exclusiva para la producción de nitrógeno con una pureza del 99,9%. Para ello se hace pasar la corriente de gas, a presión, a través de un tamiz molecular de carbono, obteniéndose así una pureza entre el 97-98%. Posteriormente, en la segunda etapa, el nitrógeno obtenido del paso anterior, se vuelve a hacer pasar por otro tamiz de carbono, con lo que se obtiene una corriente de nitrógeno con una pureza superior al 99,99%. La corriente residual con el resto de gases se suele emplear para alimentar la corriente de entrada del primer paso. También se emplea en la producción de oxígeno de alta pureza.

- PSA Rápido: también llamado Adsorción por Cambio Rápido de Presión. Se emplea de forma habitual en concentradores portátiles de oxígeno debido a su reducido tamaño. Se emplean cuando la pureza deseada no debe ser extremadamente alta y los gases pueden ser expulsados al exterior sin requerir de un tratamiento previo.

3.- ANTECEDENTES DEL PROYECTO

Para la realización de este proyecto, se ha tomado como base otro proyecto anterior, cuyo objetivo era la gasificación de la biomasa y su posterior purificación para emplearse en procesos de producción de biocombustibles.

Para realizar esta gasificación, se ha empleado un lecho fluidizado burbujeante, con el posterior uso de ciclones para la eliminación de partículas, y absorbedores para separar los alquitranes.

En el experimento se gasificaron dos tipos de biomasas, chopo y cañote de maíz, y tres medios gasificantes, aire, vapor y oxígeno. Debido a los resultados que se obtuvieron, así como al balance económico realizado, para este proyecto se han tomado los datos del cañote de maíz con aire como medio gasificador.

Para realizar este modelo, se tomaron ciertas especificaciones, a través de las cuales, se diseñó, y seleccionó tanto la unidad gasificadora, como el combustible para la gasificación. Entre etas especificaciones se incluyen:

- Composición del gas deseado.
- Valor del PCI deseado.
- Rendimiento del gas producido por unidad de combustible.
- Contenido en alquitranes.

Los parámetros de operación para el gasificador que tienen mayor importancia son:

- Temperatura del reactor.
- Agente gasificador.
- Proporción de medio gasificante, es decir, aire/biomasa.

El PCI del gas está determinado por su composición, y ésta puede conocerse a partir de modelos en función e los gases generados, o a través del equilibrio.

Para la cantidad de aire necesaria en el gasificador se emplea un parámetro llamado ER o Ratio de Equivalencia. Éste relaciona la cantidad de aire real y el aire estequiométrico, ambos por unidad de combustible:

$$R = \frac{Aire\ real}{Aire\ estequiométrio} = \frac{\left({Masa\ aire}/{Masa\ combutible}\right)_{real}}{\left({Masa\ aire}/{Masa\ combutible}\right)_{teorico}} \qquad \text{(E.3.1)}$$

La importancia de este parámetro, R, radica en que en función de su valor, ya que en función de él, se determinará si el combustible se gasifica o se combustiona, y por ente, el rendimiento del gasificador. Para ello, el valor del ER deberá ser menor de 1,0. De esta forma se asegura la gasificación y no la combustión del combustible. A su vez, deberá ser un valor superior a 0,2 para evitar la formación de char, una gasificación incompleta o un poder calorífico inferior (PCI) bajo. El valor deseado para este parámetro, ER, deberá estar entre 0,2 y 0,4.

3.1 Modelos del proceso de gasificación.

Dada la variedad, complejidad y tipos diferentes de modelos de gasificación, se ha elegido por los tres principales:

3.1.1 Modelos equilibrio termodinámico

Los modelos de equilibrio termodinámico predicen el rendimiento máximo de los productos de interés, partiendo de una mezcla reaccionante dada. En otras palabras, si se deja que los reactivos evolucionen un tiempo infinito, estos alcanzarán la concentración de equilibrio. El rendimiento y la composición en este caso está determinada por el modelo de equilibrio, el cual no tiene en cuenta el tiempo de reacción ni la geometría del gasificador.

3.1.2 Modelos cinéticos

En la práctica, los reactivos solo tienen un tiempo finito para poder reaccionar dentro del gasificador. Para aplicaciones prácticas, es preferible emplear modelos cinéticos, que permitan predecir la composición del gas del gasificador, en función del tiempo de reacción.

Un modelo cinético permite determinar además el progreso de las reacciones en el reactor en diferentes posiciones a lo largo del gasificador. Estos modelos

tienen en cuenta la geometría del reactor, así como su hidrodinámica, por lo que permiten obtener información sobre distintas variables del proceso (composiciones, caudales, temperaturas, presiones…) a lo largo del reactor. Suelen ser aplicados al estado estacionario.

Este tipo de modelo ha sido el desarrollado para el modelado del reactor de gasificación en lecho fluidizado burbujeante.

3.1.3 Modelos CFD (fluidodinámica computacional)

Los modelos CFD son modelos que permiten resolver simultáneamente las ecuaciones diferenciales resultantes de la realización de un balance de materia, energía y cantidad de movimiento a cada una de las celdas en las que se subdivide la geometría del gasificador. Las técnicas de resolución se basan en técnicas de análisis mediante elemento finitos.

Por lo tanto, permiten conocer la distribución de la temperatura, concentración, y otros parámetros dentro del volumen del reactor. Si la hidrodinámica del reactor está bien determinada se puede, el modelo CFD proporciona una predicción muy exacta de la temperatura y composición del gas alrededor del reactor. Suelen ser modelos dinámicos, (incluyen la variable temporal en su desarrollo), por lo que sirven para estudiar los procesos de parada y arranque del reactor, así como los estados transitorios entre distintos estados estacionarios.

Tiene el inconveniente de que son modelos muy complejos que precisan de un gran tiempo para su desarrollo

3.2 Simulación del proceso de gasificación.

La simulación, antes del montaje de las unidades a tamaño piloto, se ha simulado dicho proceso en Excel, a través del cual se han realizado los balances de materia, es decir, flujo y composición, de las corrientes implicadas.

Las ventajas de este modelo son:

- Determinar el tipo de biomasa con el que se va a trabajar, ya sea cañote de maíz, chopo, pino silvestre, etcétera.
- Selección del agente gasificante.
- Definición del grado de humedad a la entrada del reactor.

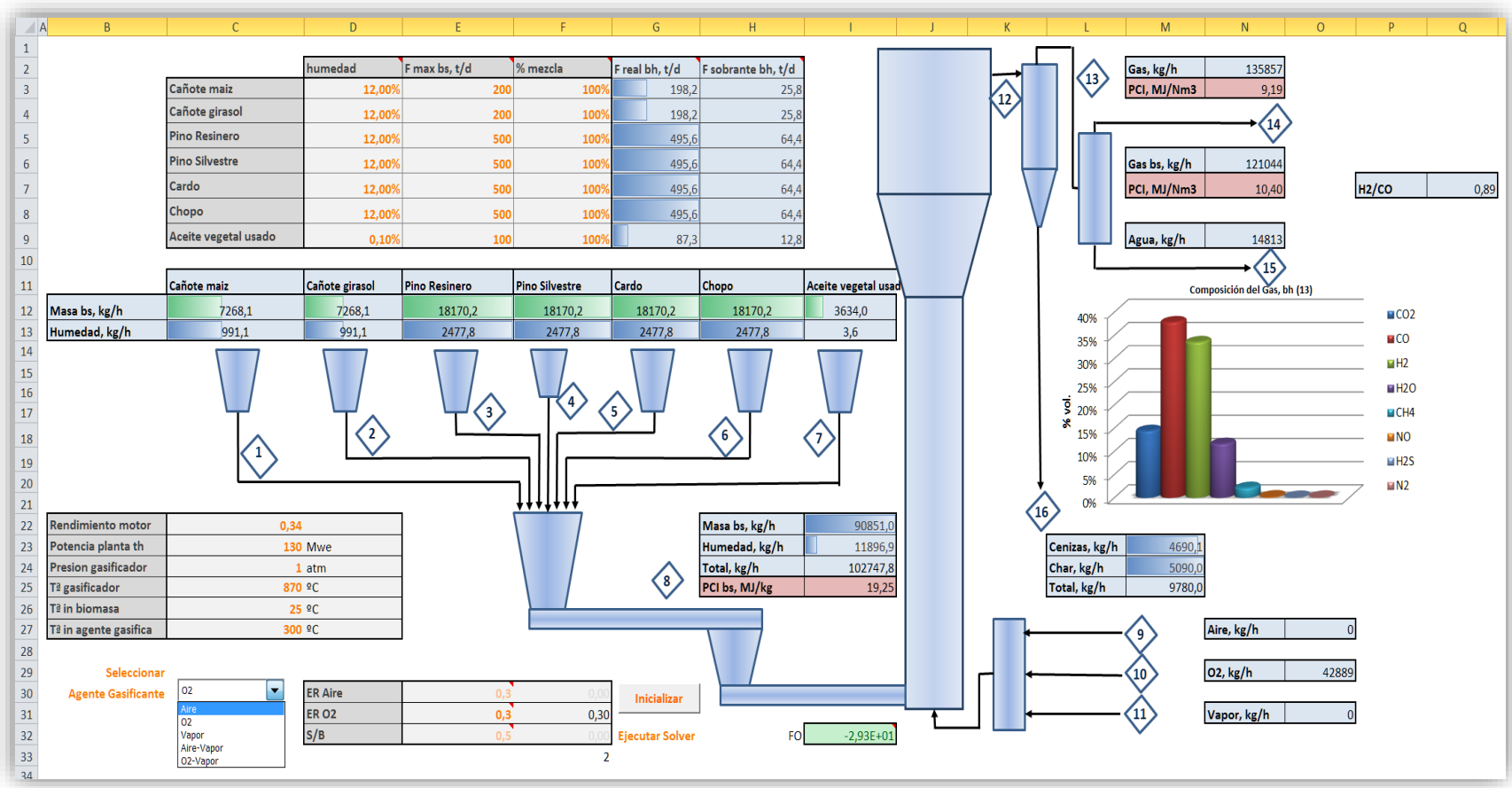


Figura 2. Esquema general del gasificador

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperatura, ºC	25	25	25	25	25	25	25	25	300	300	300	870	870	25	25	870
Flujo total, kg/h	**8259,18**	**8259,18**	**20647,95**	**20647,95**	**20647,95**	**20647,95**	**3637,68**	**102747,85**	**0,00**	**42889,40**	**0,00**	**145637,25**	**135857,21**	**121044,23**	**14812,99**	**9780,03**
biomasa, daf, kg/h	6679,63	6570,10	17533,02	17012,28	17403,80	17328,06	3634,04	86160,94				0,00				
Cenizas, kg/h	588,45	697,97	637,18	1157,91	766,40	842,13	0,00	4690,05				4690,05				4690,05
Char, kg/h												5089,98				5089,98
H_2O	991,10	991,10	2477,75	2477,75	2477,75	2477,75	3,64	11896,86			0,00	14812,99	14812,99		14812,99	
O_2										42889,40		0,00	0,00	0,00		
N_2												163,52	163,52	163,52		
Aire									0,00			0,00	0,00	0,00		
CO_2												42541,12	42541,12	42541,12		
CO												70994,36	70994,36	70994,36		
H_2												4530,10	4530,10	4530,10		
CH_4												2327,00	2327,00	2327,00		
NO												357,42	357,42	357,42		
SH_2												130,71	130,71	130,71		
Composición, % masa																
biomasa, daf	80,88%	79,55%	84,91%	82,39%	84,29%	83,92%	99,90%	83,86%								
Cenizas,	7,12%	8,45%	3,09%	5,61%	3,71%	4,08%		4,56%				3,22%				47,96%
Char												3,49%				52,04%
H_2O	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	0,10%	11,58%				10,17%	10,90%		100,00%	
O_2										100,00%						
N_2												0,11%	0,12%	0,14%		
Aire																
CO_2												29,21%	31,31%	35,15%		
CO												48,75%	52,26%	58,65%		
H_2												3,11%	3,33%	3,74%		
CH_4												1,60%	1,71%	1,92%		
NO												0,25%	0,26%	0,30%		
SH_2												0,09%	0,10%	0,11%		
Composición elemental, % masa																
C	39,25%	38,90%	58,98%	43,43%	41,60%	48,96%	77,66%	47,81%				33,66%	32,42%	36,18%		52,04%
H	6,62%	6,71%	6,10%	6,47%	6,45%	6,27%	11,06%	6,55%			11,19%	4,64%	4,95%	4,23%	11,19%	
N	0,64%	0,70%	0,40%	0,03%	0,46%	0,17%	0,08%	0,32%	76,54%			0,23%	0,24%	0,27%		
S	0,09%	0,12%	0,05%	0,04%	0,09%	0,05%	0,03%	0,06%				0,05%	0,05%	0,05%		
Cl	0,44%	0,27%	0,00%	0,00%	0,21%	0,00%	0,00%	0,10%				0,00%				
O	45,83%	44,84%	31,38%	44,43%	47,49%	40,47%	11,17%	40,59%	23,46%	100,00%	88,81%	58,41%	62,34%	59,27%	88,81%	
Cenizas	7,12%	8,45%	3,09%	5,61%	3,71%	4,08%	0,00%	4,56%				3,02%				47,96%

Figura 3. Tabla de corrientes del gasificador.

Figura 4. Planta a nivel de laboratorio para la gasificación de la biomasa

4.- ESTUDIO DEL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH

A lo largo de este TFG se ha estudiado el proceso de Fischer-Tropsch para obtener biocombustibles de segunda generación. Para ello, ha sido necesaria la observación de la influencia de temperatura, presión y de varios tipos de catalizadores sobre los productos obtenidos.

4.1 Fundamento teórico

La tecnología GTL permite obtener dos tipos de productos principalmente:

- Hidrocarburos líquidos (diesel, nafta, queroseno, Jet-Fuel, parafinas)

- Compuestos oxigenados (dimetiléter y metanol).

El proceso más ampliamente utilizado en la tecnología GTL, es el proceso Fischer-Tropsch (FT) por diversas razones entre las que se encuentran que, es un proceso que se ha aplicado a gran escala, es más versátil que los procesos de obtención de productos oxigenados, y porque los productos obtenidos (hidrocarburos líquidos) poseen un gran mercado.

4.1.1 Síntesis Fischer-Tropsch

La química básica de la síntesis Fischer-Tropsch, puede ser descrita por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -247\ kJ/mol \qquad (E.4.1)$$

$$nCO + 2nH_2 \leftrightarrow CnH_2n + n\ H_2O \qquad (E.4.2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -41\ kJ/mol \qquad (E.4.3)$$

$$2\ CO \leftrightarrow C + CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -172\ kJ/mol \qquad (E.4.4)$$

La **reacción 1** es la reacción de metanización, la **reacción 2** es la producción de hidrocarburos más pesados que el metano, la **reacción 3** es la reacción wáter-gas shift (WGS) y la **reacción 4** es la reacción de Boudouard. Las reacciones 1 y 4 son reacciones no deseables, mientras que la reacción 2 es la reacción de interés

La selectividad de los productos en la síntesis Fischer-Tropsch, viene determinada por la capacidad del catalizador para catalizar la propagación de la cadena, frente a la cadena de reacciones de terminación. Las velocidades de la polimerización, y por tanto de la cinética, son independientes de los productos formados.

La probabilidad de crecimiento de la cadena y la terminación de la ésta es independiente de la longitud de la cadena. Por tanto, la selectividad de diversos hidrocarburos puede predecirse sobre la base de simples distribuciones estadísticas, calculadas a partir de la probabilidad de crecimiento de la cadena y del número de carbonos. El modelo de la cinética de polimerización en cadena, es conocido como el modelo de Anderson-Shulz-Flory (ASF), el cual está representado por la siguiente ecuación:

$$Wn = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1} \qquad \text{(E.4.5)}$$

Donde **Wn** es el porcentaje en peso de un producto que contiene **n** átomos de carbono, y **α** es la probabilidad de crecimiento de la cadena. El rango de **α** depende de las condiciones de la reacción y del tipo de catalizador.

Rangos típicos de α para Co, y Fe: 0,7-0,8 y 0.5-0,7. Esta ecuación se representa gráficamente en la figura 4.1, la cual muestra, claramente, la distribución prevista para varios productos y gamas de productos de particular de interés.

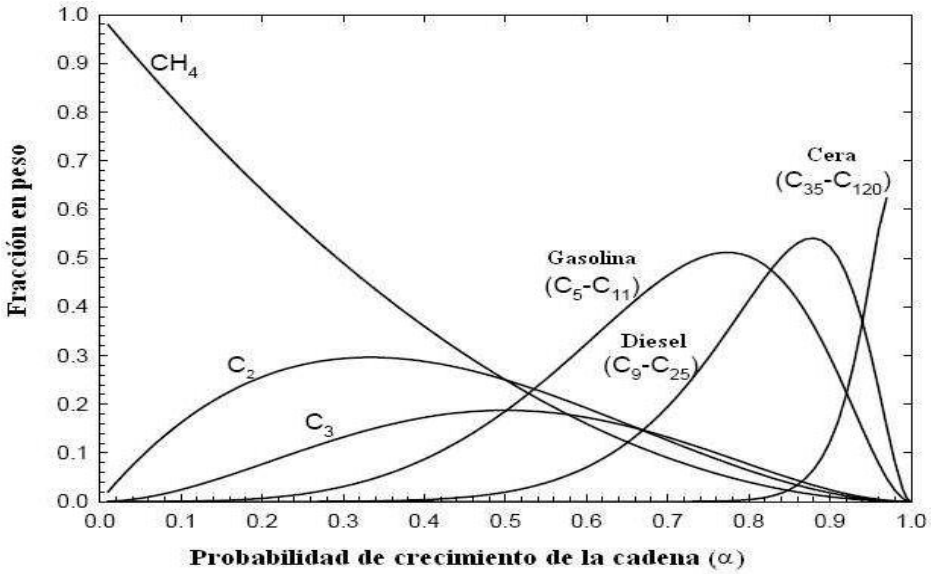


Figura 5. Cinética de distribución de la cadena.

Independientemente de las condiciones de operación, la reacción de Fischer-Tropsch produce siempre una gama de olefinas, parafinas y compuestos oxigenados (alcoholes, aldehídos, ácidos y cetonas). Sin embargo, hay varios aspectos únicos de los productos Fischer-Tropsch:

- Independientemente del tipo de producto, son predominantemente lineales con alta olefinicidad. De hecho, la proporción de parafina a olefina es menor que lo previsto termodinámicamente.
- Las olefinas que se forman, son predominantemente terminales (alfa). Se forma una cantidad considerable de ramas monometil de la cadena, pero el grado de ramificación disminuye al aumentar la longitud de la cadena.
- Las variables que influyen en la distribución del producto son: temperatura y presión del reactor, composición del gas de alimentación, tipo de catalizador.

4.1.2 Catalizadores Fischer-Tropsch

Existen dos catalizadores con suficiente actividad para ser considerados para ser aplicados a nivel comercial en la reacción de FT. Estos son: Fe y Co.

El catalizador de Fe es más barato, sin embargo, el catalizador de Co tiene una vida útil más larga y de mayor actividad. El uso de catalizadores de hierro se traducirá en una menor selectividad de hidrocarburos pesados y, por tanto, la reducción de la producción de diésel. Mientras que el catalizador de cobalto presenta una mayor selectividad con los hidrocarburos pesados, por lo que, los hidrocarburos pesados se pueden craquear a la longitud de cadena deseada. En el caso de los catalizadores de cobalto, la reacción Water-Gas-hift (WGS) no tiene ninguna actividad, esto significa que el gas de síntesis tiene que tener una proporción de H_2/CO en el rango de 2,06 a 2,16. Debido a que en los sistemas catalizados por Fe, la reacción WGS ocurre con cierta facilidad, la relación H_2/CO puede ser de 1,7.

Además, la preparación del catalizador afecta al funcionamiento de los catalizadores de Fe y Co. Por ejemplo, el catalizador de Co puede ser preparado por la precipitación en soportes de catalizadores tales como SiO_2, Al_2O_3, zeolitas..., y además se puede adicionar un precursor (por ejemplo K) de forma que se aumente su actividad y durabilidad.

Se estudió el efecto del promotor de potasio en la reacción de hidrogenación de CO durante la precipitación de catalizadores de óxido cobalto y manganeso en un microrreactor de laboratorio (220 °C; 5,4 bar; H_2/CO= 1). Se observó que la adición de niveles bajos del promotor (0,01-0,5%w), produjo aumentos significativos del ratio alqueno/alcano y una mayor formación de hidrocarburos, junto con una disminución de la actividad metanización. Además se produjo un aumento de la selectividad para hidrocarburos superiores a C_5. Según la caracterización de los catalizadores por difracción de rayos X (XRD) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se sugirió que el promotor no influye en la estructura general del catalizador, sino que, el promotor de potasio se concentra en la superficie, según demostraban las mediciones de superficie BET. Las mediciones BET mostraron que el área de superficie del catalizador disminuyó inicialmente a bajos niveles de promotor y posteriormente aumentó con el aumento de contenido del promotor (>1%w K). En conclusión, los datos del estudio sugieren que el papel de potasio es modificar la concentración de cobalto y los sitios activos simultáneamente, para ayudar en la descomposición de la sustancia reaccionante (CO).

- Efecto del dióxido de carbono y del azufre en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch

El efecto de la co-alimentación de CO_2 fue estudiado en las propiedades catalíticas de un catalizador de Fe-Mn durante el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch. Se encontró que la realimentación de CO_2 al gas de síntesis no disminuyó la actividad del catalizador, por el contrario, se produjo un aumento en la actividad y un aumento en la selectividad a metano. La adición de CO_2 condujo a un aumento de los ratios de olefina/parafina de bajo peso molecular y una ligera disminución de la selectividad a hidrocarburos C_{19+}. Además, la co-alimentación de CO_2 puede aumentar la tasa de formación de agua y la tasa global de formación de compuestos oxigenados bajo estas condiciones de reacción.

4.2 Selección de condiciones de operación.

4.2.1 Influencia del catalizador

Se basa en los resultados de la simulación obtenidos mediante la variación de estos parámetros.

Como nuestro objetivo era obtener un sustituto del diésel, el catalizador empleado ha sido el Co sobre diferentes bases. Para cada caso estudiado se ha obtenido la conversión del CO, así como su selectividad hacia los diferentes hidrocarburos.

En primer lugar, el catalizador de Co soportado sobre SiO_2.

Tabla 3. Condiciones de operación para el catalizador de Co sobre SiO2

Relación $H_2/CO = 1$			
Condiciones			
Temperatura (ºC)	270	280	290
Presión (bar)	15	15	15
Conversión CO (%)	51,2	52,6	55,5
Selectividad CO_2 (%)	50,2	45,9	48,9

Para estas condiciones, se han obtenido los siguientes flujos:

Tabla 4. Productos obtenidos del experimento.

	270ºC		280ºC		290ºC	
Cantidad de hidrocarburos (%)	Flujo (g/h)	% w	Flujo (g/h)	% w	Flujo (g/h)	% w
CH_4	0,453	21,7	0,661	23,1	0,67	25,9
C_{2-4}	0,394	18,9	0,562	19,7	0,525	20,3
C_{5-10}	0,724	34,7	0,93	32,5	0,791	30,6
C_{10-18}	0,351	16,8	0,461	16,1	0,343	13,3
C_{19+}	0,166	8,0	0,246	8,6	0,255	9,9

Por último, el caso del catalizador de Co sobre SiO_2 y con precursor de K:

Tabla 5. Condiciones de operación para el catalizador de Co sobre SiO2 con precursor de potasio.

Relación $H_2/CO = 1$			
Condiciones			
Temperatura (ºC)	270	280	290
Presión (bar)	15	15	15
Conversión CO (%)	53,0	54,7	59,5
Selectividad CO_2 (%)	48,8	44,0	45,1

Tabla 6. Resultados del segundo experimento.

	270ºC		280ºC		290ºC	
Cantidad de hidrocarburos (%)	Flujo (g/h)	% w	Flujo (g/h)	% w	Flujo (g/h)	% w
CH_4	0,333	13,7	0,495	14,9	0,585	16,5
C_{2-4}	0,375	15,4	0,56	16,9	0,64	18,1
C_{5-10}	0,788	32,5	1,058	31,9	1,096	31,0
C_{10-18}	0,598	24,7	0,741	22,6	0,706	20,3
C_{19+}	0,332	13,7	0,459	13,8	0,498	14,1

A la vista de los resultados obtenidos de las experiencias realizadas con un catalizador Fischer-Tropsch de Co con soporte de SiO_2 y con presencia y ausencia de precursor de K; se comprueba que:

- El catalizador con soporte de SiO_2 y precursor de K obtiene una mayor conversión de CO, y promueve una menor selectividad a CO_2.

- El catalizador con soporte SiO_2 y sin precursor de K tiene mayores selectividades para el metano (CH_4) e hidrocarburos C_2-C_4, mientras que la selectividad a hidrocarburos superiores (gasolina, diésel y ceras), es menor. En comparación, el catalizador con precursor, suprime la selectividad para el metano y los hidrocarburos C_2-C_4, y mejora de la selectividad de hidrocarburos superiores (C_{5+}).

Así pues, se selecciona el catalizador de Co con soporte de SiO_2 y con precursor de K, como catalizador para maximizar la cantidad de diésel obtenido en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

4.2.2 Influencia de la temperatura y presión.

Para la selección de la temperatura se llevó a cabo un análisis de sensibilidad al reactor, con el fin de obtener las relaciones que maximizaran la producción de diésel con el catalizador seleccionado.

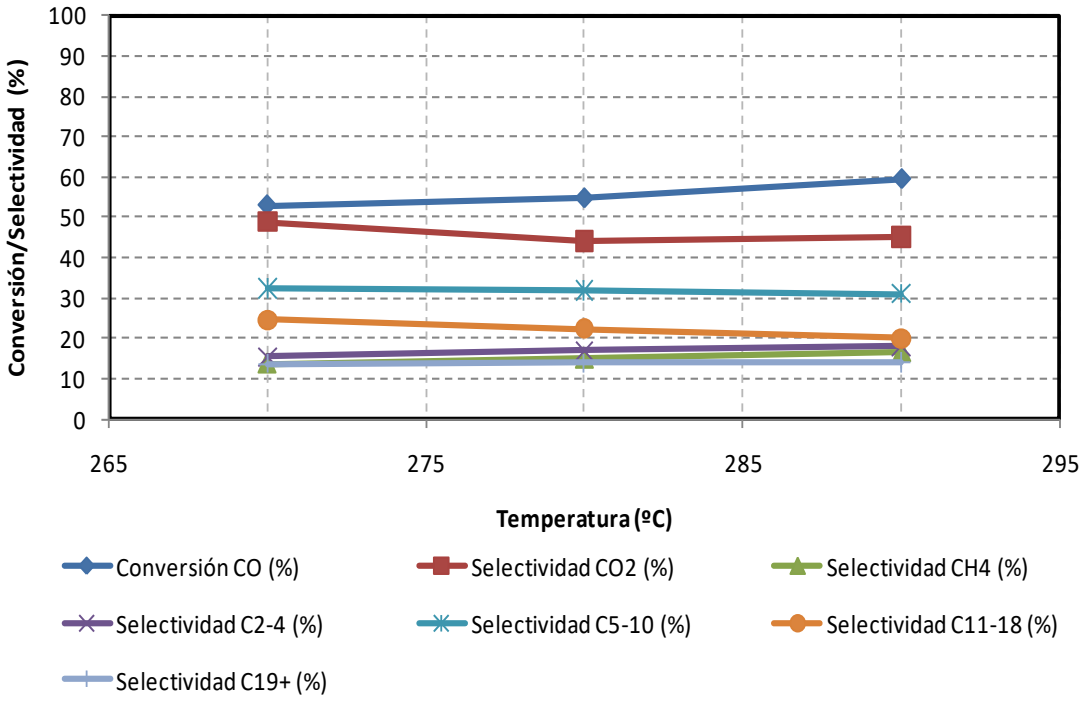


Figura 6. Conversión/selectividad del CO en función de T con el primer catalizador.

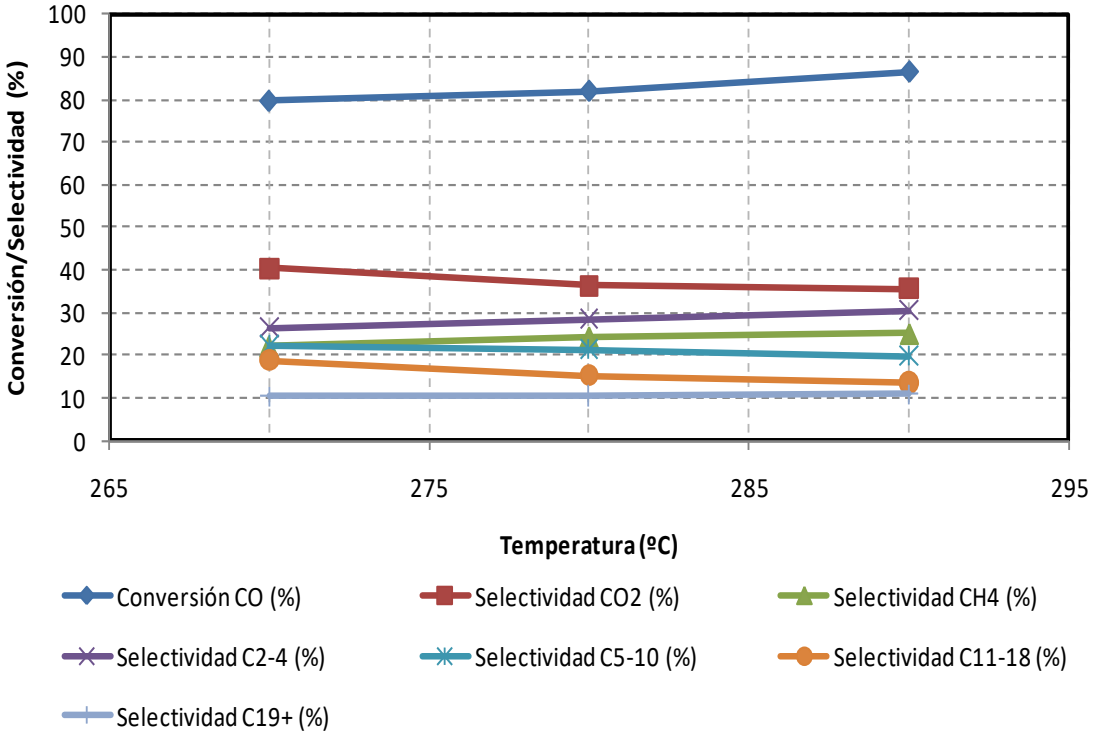


Figura 7. Conversión/selectividad en función de T con el segundo catalizador.

El aumento de temperatura tiene poca influencia sobre la selectividad de CO_2, ya que se mantiene alrededor del 49-45% en el rango de temperatura de 270-290 ºC.

La selectividad de metano aumenta con el incremento de temperatura. Esto es debido a la mayor proporción de H_2/CO en el interior del reactor.

Así pues, la fracción de diésel se verá favorecida por la temperatura de reacción menor.

Además, tal como se muestra, el aumento de la presión tiene poca influencia en la selectividad de los hidrocarburos (tanto ligeros como pesados).

Así pues, se concluye que trabajar a una presión más alta (10 bar), favorece la obtención de una mayor cantidad de diésel, ya que, la conversión a CO es mucho mayor.

4.2.3 Influencia de la relación H_2/CO

El último factor, y no por ello menos importante, es la relación H_2/CO. En función de esta relación se obtiene una mayor, o menor, conversión del CO.

El aumento de dicha relación disminuye la selectividad hacia el CO_2 debido al aumento en la presión parcial del hidrógeno, lo que lleva a una menor influencia del agua en la reacción Water-Gas Shift Reaction. Sin embargo, el aumento de esta relación perjudica la selectividad de los hidrocarburos pesados, favoreciendo los ligeros.

Se ha estimado que las condiciones más favorables para este reactor son:

- Temperatura: 230 ºC
- Presión: 10 bar.
- Relación H_2/CO: 2
- Catalizador: Co con soporte de SiO_2 y potasio como precursor

5.- ESTUDIO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE METANOL

A lo largo de esta tarea se ha estudiado el proceso para obtener metanol a partir del gas de síntesis. Para ello, se ha estudiado la influencia de temperatura, presión y catalizador necesario.

5.1 Fundamento teórico.

A través de los reactivos, dióxido de carbono e hidrógeno, se obtienen metanol y una corriente de hidrógeno si se purifica el gas de salida. En función del catalizador empleado favoreceremos la producción de metanol o de CO como se verá más adelante.

El proceso industrial más empleado es el Proceso Lurgi, el cual trabaja a bajas presiones para obtener metanol a partir de líquidos, hidrocarburos gaseosos o incluso carbón. Un esquema de la planta sería:

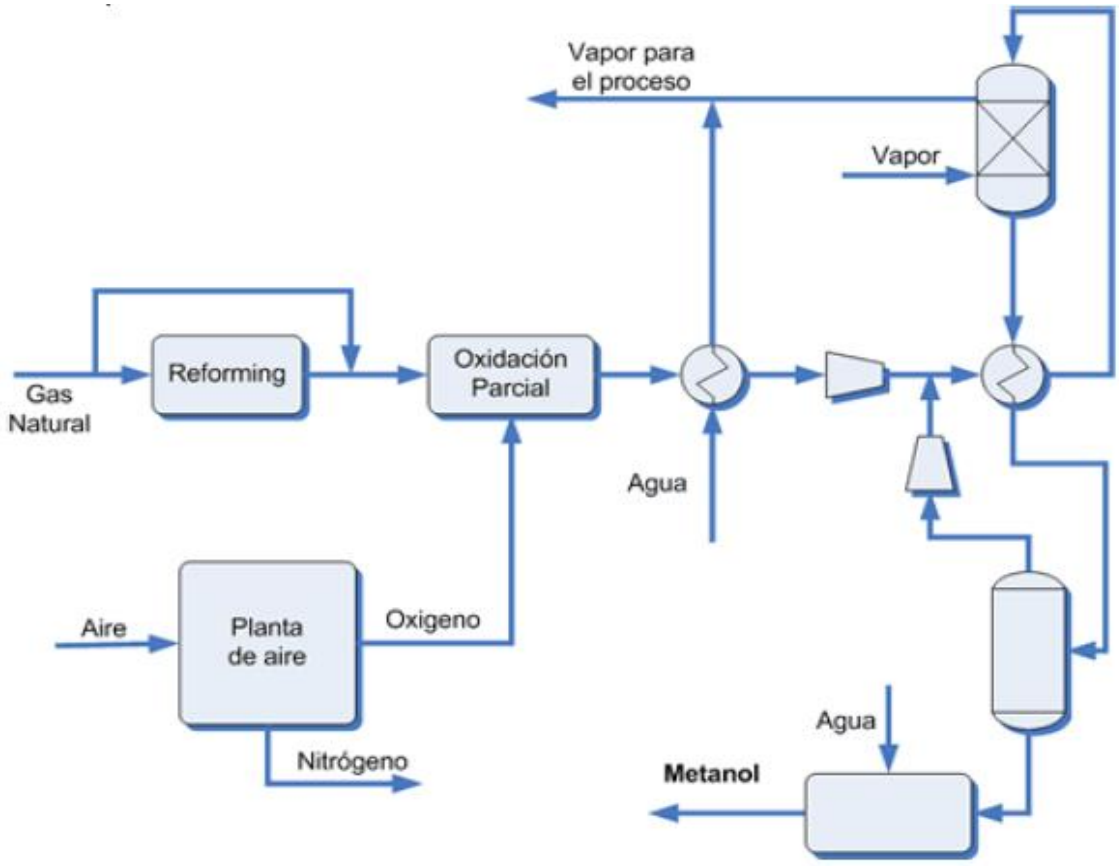


Figura 8. Diseño de una planta para obtener metanol a partir del gas natural.

5.1.1 Síntesis de metanol

Es llevada a cabo en un reactor tipo Lurgi, y se puede describir con las siguientes ecuaciones:

$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H < 0$ (E.5.1)

$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ $\Delta H < 0$ (E.5.2)

Siendo la reacción 1 la deseable de este proceso, cuya cinética corresponde a la siguiente ecuación:

$$r = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \left(\frac{1}{K_{eq}}\right)\left(\frac{P_{H_2O} P_{met}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)\right)}{\left(1 + k_2\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) + k_3\sqrt{P_{H_2}} + k_4 P_{H_2O}\right)} \quad \text{(E.5.3)}$$

Donde **r** corresponde a la velocidad de reacción de la ecuación E.5.3. La constante de equilibrio, K_{eq}, corresponde a la siguiente ecuación:

$$K_{eq} = exp\left(\frac{6.765{,}58}{T} - 23{,}623\right) \quad \text{(E.5.4)}$$

Las constantes k_i, con **i** tomando valores del 1 al 4, se relacionan con la siguiente ecuación y los valores que se muestran a continuación:

$$k_i = A \times e^{\left(\frac{B}{RT}\right)} \quad \text{(E.5.5)}$$

Tabla 7. Valores de A y B para el cálculo de las constantes ki

k_i	A	B
k_1 (mol/Kg.s.bar^2)	1,07	36696
K_2	3453,38	-
k_3 (bar$^{-1/2}$)	0,499	17197
K_4 (bar^{-1})	6,62x10^{-11}	124119

5.1.2 Catalizadores para la síntesis de metanol.

Con el fin de maximizar la producción de metanol y evitar la formación de CO (reacción 3-2) en el reactor (Reacción de Reformado de Vapor), se ha llegado a la conclusión de que la mejor opción, y más económica es un catalizador de $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$.
A continuación se muestra la actividad de la síntesis del metanol en función del catalizador seleccionado para unas condiciones de:

- Temperatura: 523K
- Presión: 49,3 atm
- Relación H_2/CO_2: 3

Además, también se ha medido la actividad del catalizador durante la síntesis de metanol:

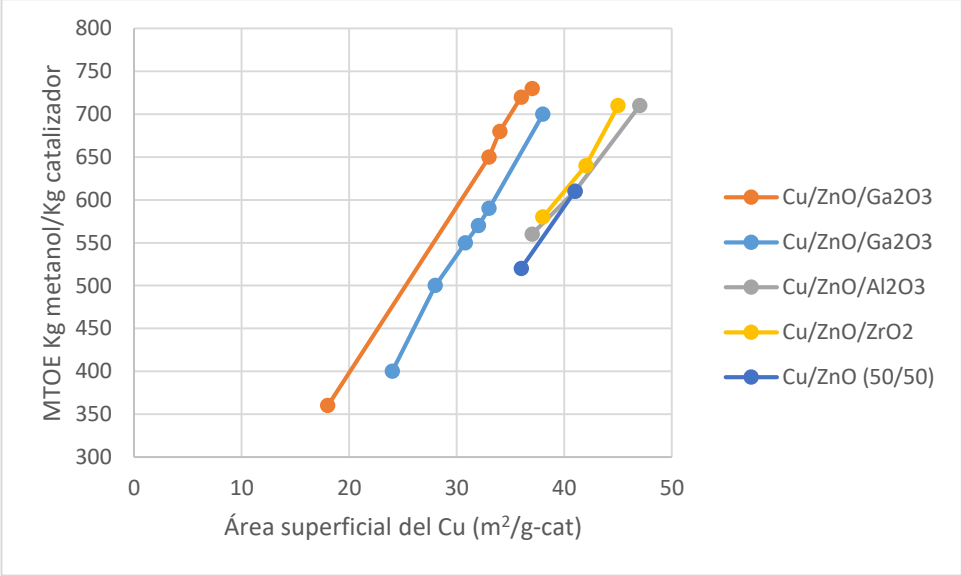


Figura 9. Actividad síntesis de metanol (MTY) basada en catalizadores Cu/ZnO en función del área superficial del Cu.

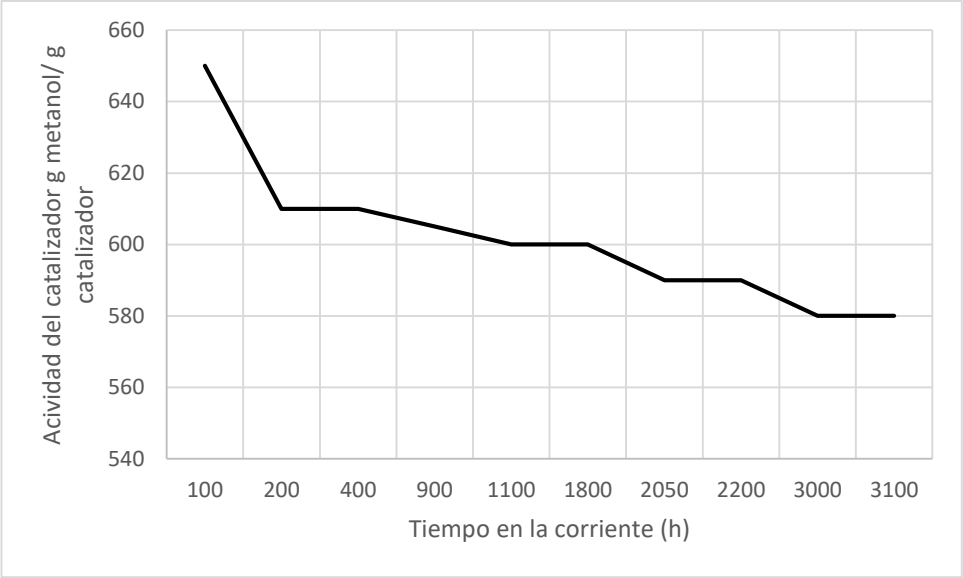


Figura 10. Cambio en la actividad del catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Las condiciones en las que se ha llevado a cabo el experimento son 523K, 49,3 atm

5.2 Selección de condiciones de operación.

5.2.1 Influencia del catalizador.

Tal como se ha visto en la sección anterior, y teniendo en cuenta las diferentes combinaciones de catalizadores sobre la base Cu/ZnO, se ha optado la combinación de Cu/ZnO con Al_2O_3, ya que aparte de ofrecer una alta actividad en la síntesis de metanol, y es muy selectivo para la reacción de CO_2 con H_2 en lugar de CO. Para comprobar esta comparativa, se adjuntan dos gráficas a continuación, una en función del ratio de metanol y la segunda en función de la conversión de CO_2, ambas respecto a la temperatura y al tipo de catalizador:

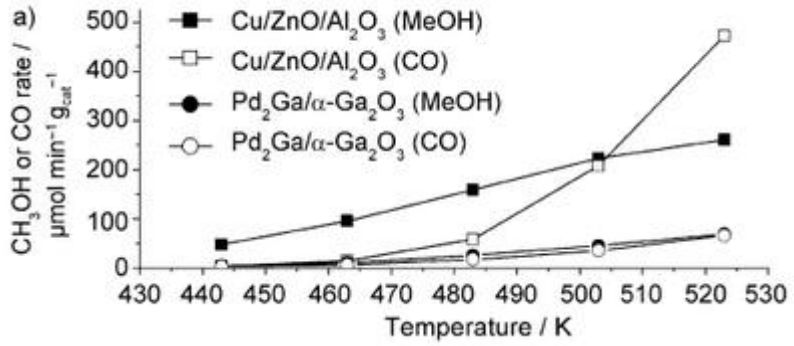


Figura 11. Flujo de metanol y monóxido de carbono obtenido en función de la temperatura y del catalizador empleado.

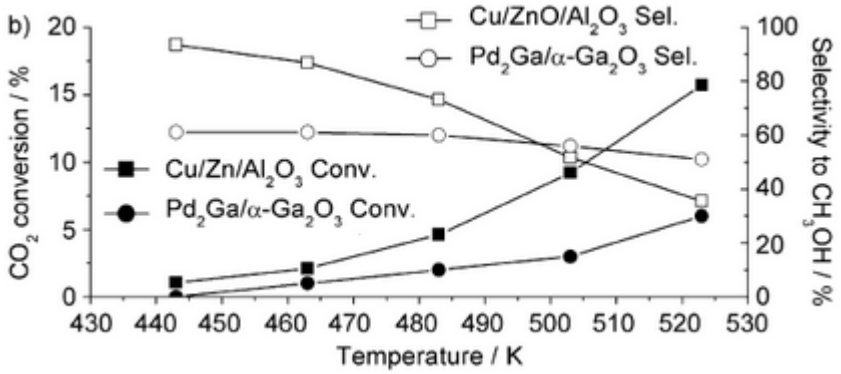


Figura 12. Conversión del dióxido de carbono en base al catalizador usado y a la temperatura.

5.2.2 Influencia de la presión y temperatura.

A partir de estudios realizados previamente, se abren dos vías de operación, alta presión o baja presión, trabajando en ambos casos a una temperatura relativamente baja.

Para ello aplicamos un análisis de sensibilidad a las corrientes que salen del reactor, variando la presión, desde las 50 atm hasta las 400 atm, al igual que la temperatura, que se modificará desde los 350K hasta los 750K.

Para la corriente gaseosa que abandona el reactor (36) se obtiene el siguiente diagrama:

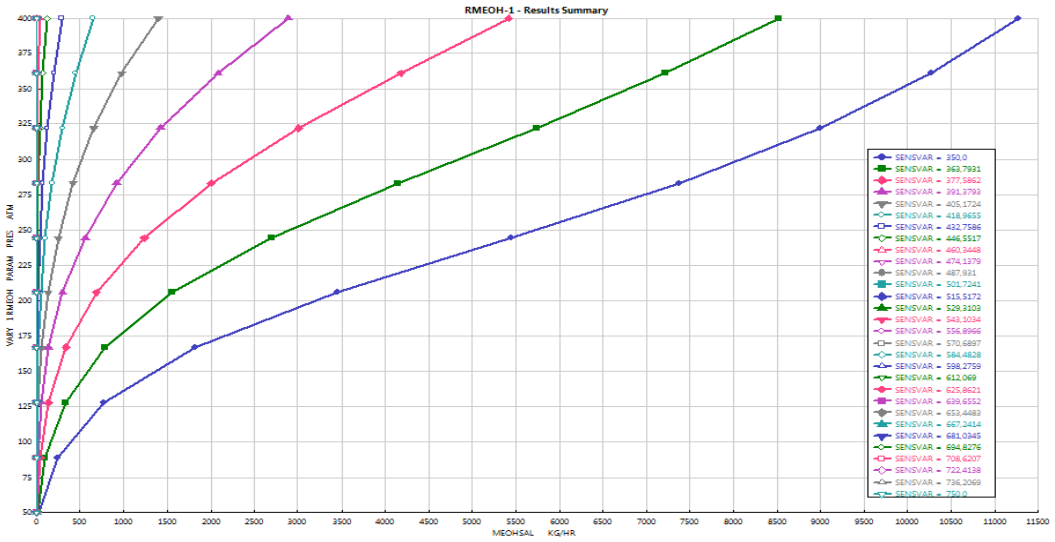


Figura 13. Análisis de sensibilidad a la corriente de salida del metanol para ver la producción de metanol en función de la temperatura y la presión.

A continuación, se realizará el mismo experimento para la corriente líquida (35):

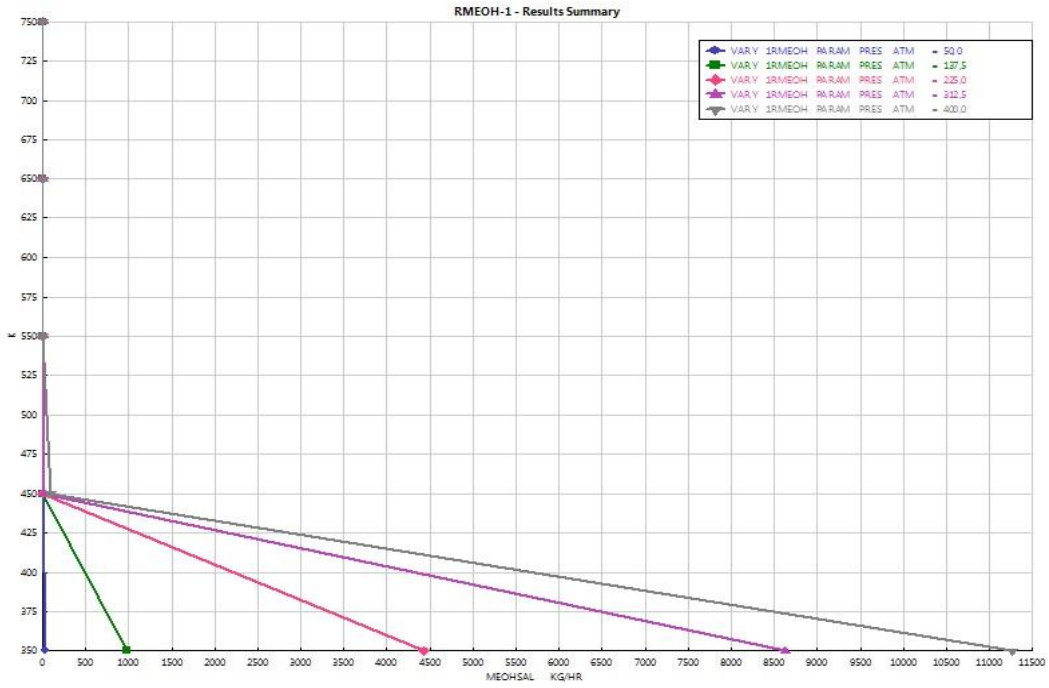


Figura 14. Análisis de sensibilidad a la corriente de salida para ver la producción de metanol en función de la temperatura y la presión.

Por lo tanto, para tomar las decisiones se tendrá más en cuenta la producción en la corriente líquida. Por ello, se recomendaría trabajar en un rango de presiones entre 320-400 atm para maximizar la producción.

Tras comparar ambas gráficas, se ha decidido operar con los siguientes parámetros:

- Temperatura: 400 K
- Presión: 400 atm
- Catalizador: $Cu/ZnO/Al_2O_3$

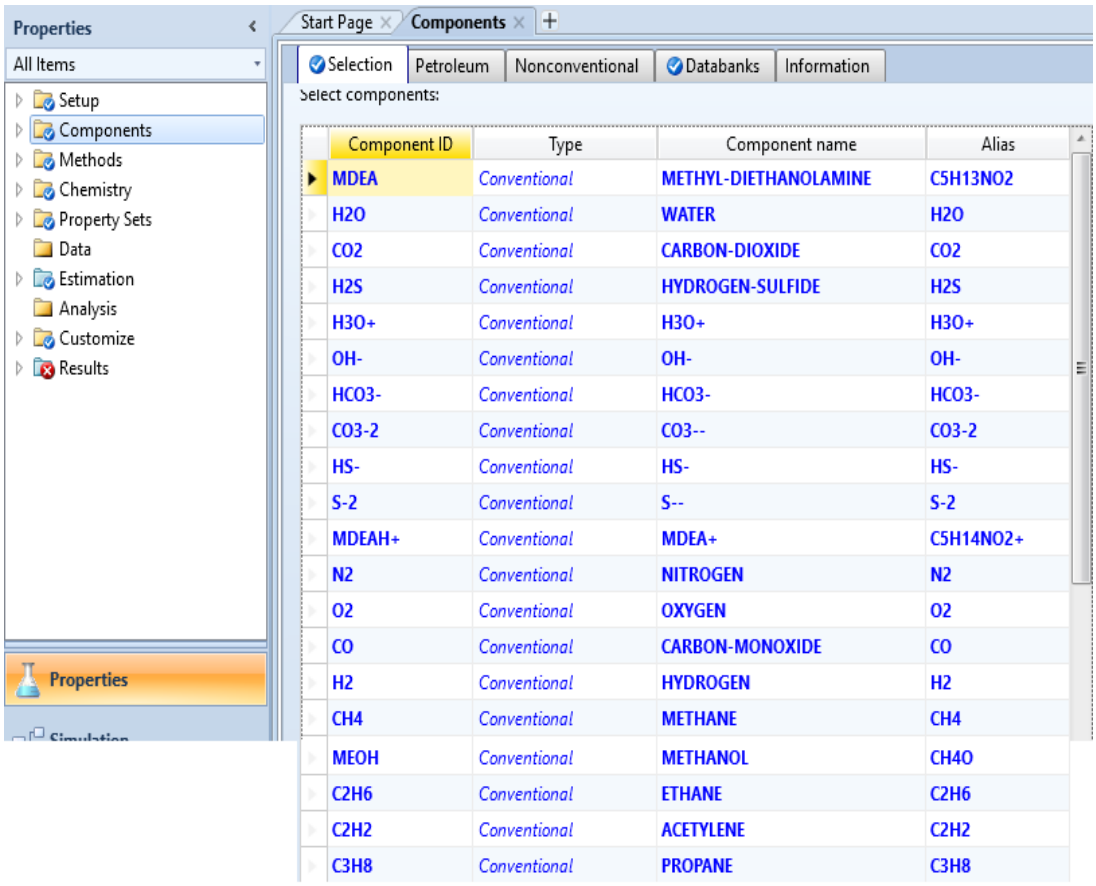
6.- MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO

6.1 Objetivo.

Desarrollar e implementar una simulación completa del proceso para obtener biodiésel del proceso Fischer-Tropsch, y metanol.

6.2 Parámetros de Aspen

Se definen los componentes que van a aparecer a lo largo de la simulación, así como las bases de datos empleadas para ello.



Component ID	Type	Component name	Alias
MDEA	Conventional	METHYL-DIETHANOLAMINE	C5H13NO2
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3-2	Conventional	CO3--	CO3-2
HS-	Conventional	HS-	HS-
S-2	Conventional	S--	S-2
MDEAH+	Conventional	MDEA+	C5H14NO2+
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
MEOH	Conventional	METHANOL	CH4O
C2H6	Conventional	ETHANE	C2H6
C2H2	Conventional	ACETYLENE	C2H2
C3H8	Conventional	PROPANE	C3H8

Figura 15. Componentes de Aspen.

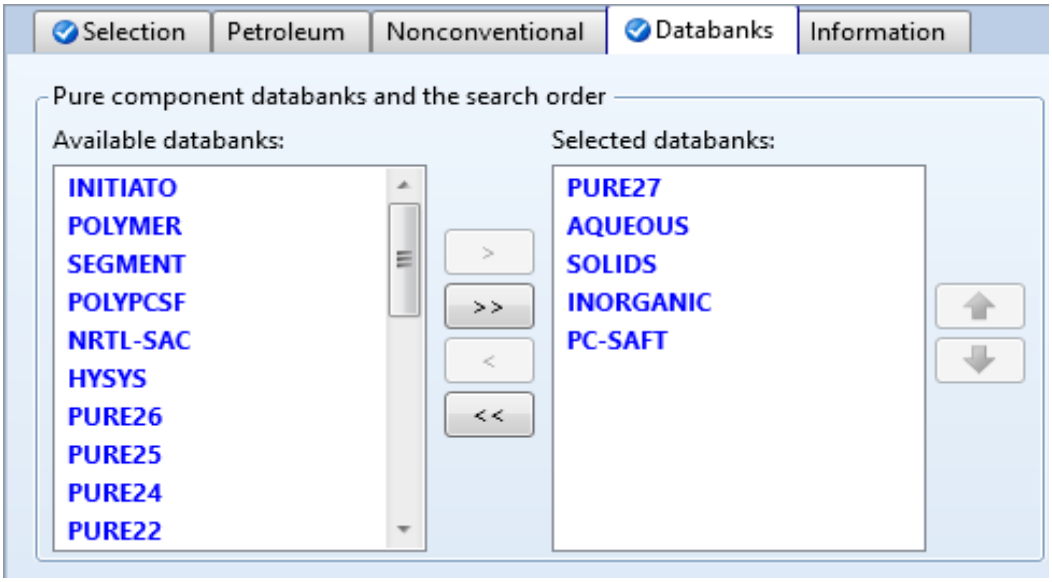


Figura 16. Bases de datos elegidas

A continuación, definiremos los elementos Henry, es decir, todos los gases, y posteriormente elegimos el método de propiedades que queremos que siga la simulación, en este caso ENRTL-RK.

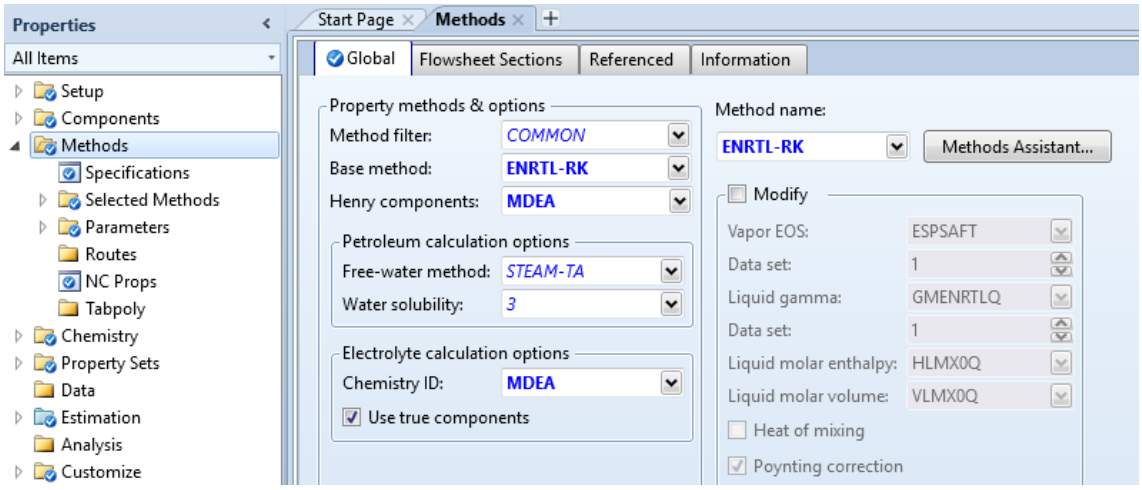


Figura 17. Paquetes de propiedades

Una vez finalizada esta parte, se avanza a la parte de simulación.

6.3 Modelado del Proceso de obtención de diésel Fischer-Tropsch.

El modelado se lleva a cabo para el sistema de gasificación realizado previamente. Este modelo permite simular dicho proceso para diferentes materias primas con el fin de obtener biodiésel Fischer-Tropsch.

El proceso de producción de diesel Fischer-Tropsch, se puede dividir en las siguientes unidades:

1. Etapa de pretratamiento.
2. Etapa de limpieza de gas.
3. Etapa de síntesis Fischer-Tropsch.
4. Etapa de purificación y almacenamiento.

Para el desarrollo del modelo y posterior simulación, se ha realizado una simplificación, de modo que sólo se han estudiado aquellas unidades que por su importancia desde el punto de vista de procesos eran interesantes. Es decir, en la simulación del proceso se han incluido las unidades principales, el resto se han excluido:

- Etapa de limpieza de gas.
- Etapa de síntesis Fischer-Tropsch.
- Etapa de purificación.

Antes de comenzar con la simulación en Aspen, se citarán las consideraciones iniciales necesarias.

- El modelo que se ha empleado es ENRTL-RK con la ecuación de Redlich-Kwang.
- Para las etapas donde se emplean aminas se ha empleado El paquete de propiedades Kent Eisemberg.
- Se han definido todos los gases como componentes de Henry.
- Todos los componentes que aparecen se han tomado de la lista que ofrece Aspen, concretamente: Pure27, Aqueous, Solid, Inorganic, PC-SAFT

6.3.1 Etapa de limpieza del gas de síntesis.

6.3.1.1 Absorbedores ABS-01 y ABS-02

El gas generado previamente durante la gasificación debe ser "limpiado", es decir, hay que eliminar los componentes nocivos, tanto para el medioambiente como para el proceso. Dichos componentes, para la parte de sintetización de biodiesel, son:

1. Agua.
2. Azufre: en su mayor medida aparece como sulfuro de hidrógeno (H_2S), aunque también se puede encontrar como azufre orgánico o sulfuro de carbonilo (COS).
3. Dióxido de carbono (CO_2)

Para ello se emplearán dos absorbedores (ABS-01 Y ABS-02) empleando en ellos la amina MDEA, un Reactor Water-Gas Shift Reactor (WSR-01) y un Reactor de Reformado de Vapor (SRR-01)

Además, estas unidades permiten ajustar la relación de H_2/CO al valor necesario para llevar a cabo el proceso Fischer-Tropsch en las condiciones más favorables,

Para ello se dispone de las siguientes alternativas:

6.3.1.1.1 Procesos húmedos - procesos de absorción

En este caso se pueden emplear distintos tipos de disolventes (físicos y químicos). Los disolventes físicos son eficaces cuando el gas ácido presente en la alimentación posee una elevada presión parcial, mientras que los disolventes químicos son muy eficaces a bajas presiones parciales.

A continuación, se muestran varios procesos de depuración, que emplean disolventes químicos o físico-químicos, que pueden alcanzar una carga de gas superior a presiones más bajas, es decir, se puede limpiar los gases con bajo contenido de H_2S o HCl.

6.3.1.1.1.1 Procesos con monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metiletanolamina (MDEA)

Todos los procesos de aminas tiene una configuración de reactor similar, que puede verse de forma simplificada:

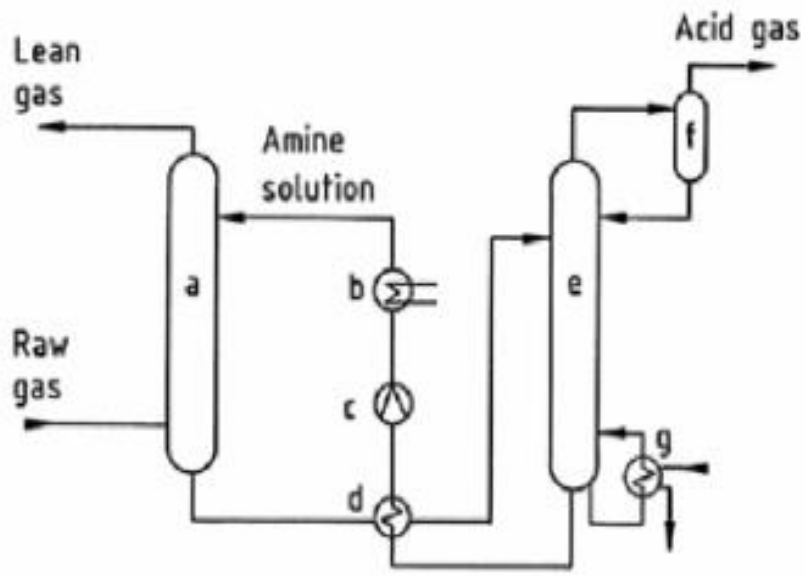


Figura 18. Diagrama de flujo básico, para procesos basados en aminas (a Absorbedor, b – Refrigerador del disolvente, c – Bomba del disolvente, d –Intercambiador de calor, e – Regenerador, f – Condensador, g – calderín).

La amina reacciona con los compuestos ácidos en un absorbedor (normalmente una torre en contracorriente). La solución rica en el producto a retirar, sale por la parte inferior del absorbedor y se envía al regenerador, donde se calienta con vapor saturado en un calderín. El proceso de absorción se lleva a cabo a baja temperatura y a presión atmosférica. La monoetanolamina (MEA) es un buen agente para absorber tanto el H_2S, así como el CO_2. Se forma un compuesto muy estable con estas dos especies, tal como se muestra en las reacciones que tiene lugar:

- Reacción de la amina con el agua (protonación)

$$R_1R_2R_3\text{-}N + H_2O \leftrightarrow R_1R_2R_3\text{-}NH^+ + OH^- \qquad \text{(E.6.1)}$$

- Formación del sulfuro

$$H_2S + R_1R_2R_3\text{-}N \leftrightarrow R_1R_2R_3\text{-}NH^+ + HS^- \quad \text{(E.6.2)}$$

- Formación del carbonato

$$CO_2 + 2\ R_1R_2R_3\text{-}N \leftrightarrow R_1R_2R_3\text{-}NH^+ + R_1R_2R_3\text{-}NCOO^- \quad \text{(E.6.3)}$$

- Formación del bicarbonato

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \quad \text{(E.6.4)}$$

Si los COS está presente se pueden dar problemas de corrosión. Las aminas pueden reaccionar con ellos, lo que conduce a una pérdida de disolvente y a la aparición de compuestos no deseados que pueden dañar los equipos. Otra desventaja es que el MEA tiene una presión de vapor muy alta, Lo que significa que una gran parte del disolvente puede ser descargado junto con el gas. Por lo que es necesario poner recuperación del vapor de amina, justo después del depurador (scrubber).

La MEA usualmente se emplea con una concentración de aproximadamente 15-20% en peso de agua. Debido a los fuertes enlaces químicos entre el disolvente y los gases ácidos, la absorción de H_2S y CO_2 es muy eficaz. Los resultados a los que se puede llegar en el gas limpio son los siguientes:

- $H_2S < 3$ ppm
- $CO_2 < 50$ ppm

Una ventaja importante del uso de aminas, es que la reacción en caso de absorción de H_2S es muy rápida. Esto permite a un tamaño relativamente pequeño de los absorbedores. Además, el coeficiente de transferencia de calor es muy alto, lo que conduce a una necesidad de menor superficie en los intercambiadores de calor.

Los valores típicos de circulación son alrededor de 10 m^3 de disolvente por cada 1.000 Nm^3 de gas.

6.3.1.1.2 Procesos secos - procesos de adsorción

Los procesos secos se basan en la adsorción de los compuestos de azufre sobre un adsorbente sólido. La mayoría los adsorbedores conocidos se basan en ZnO o carbón activado y se utilizan ampliamente en la industria, por ejemplo, en refinerías. Una característica de los procesos de adsorción en seco, es que el adsorbente usado tiene que ser posteriormente eliminado. Por lo tanto, y debido a razones económicas, los procesos de adsorción en seco se utilizan sólo en el momento en el que las concentraciones de azufre a la entrada son bajas (normalmente <50 ppm).

6.3.1.1.2.1 Adsorción con óxidos metálicos

La eliminación del H_2S se puede hacer a partir de una reacción gas-sólido no catalítica, mediante el empleo de óxidos metálicos adecuados. Mediante este mecanismo, se forma un sulfuro metálico sólido, al tiempo que se forma agua como subproducto.

$$xH_2S + Me_yO_x \leftrightarrow Me_yS_x + xH_2O \qquad \text{(E.6.1)}$$

Esta reacción tiene lugar en la atmósfera reductora de gas producto. Por lo tanto, la reacción de sulfuración debe termodinámicamente favorable, mientras que la reacción de reducción del óxido de metal no debe ser favorecida o al menos debe transcurrir a una velocidad muy lenta.

La eliminación de H_2S, también afecta a la reacción wáter-gas shift sobre los sulfuros de carbonilo (COS). La mayoría de los óxidos de los metales de transición actúan como catalizador para la reacción shift de los COS, que al reaccionar con el agua originan H_2S. Se realizó un estudio con ZnO por que ha confirmó este hecho.

$$COS + H_2O \leftrightarrow H_2S + CO_2 \qquad \text{(E.6.6)}$$

Una vez valoradas todas las opciones, nos inclinamos por el uso de aminas.

Para comenzar, la entrada del gas se lleva al primer absorbedor (ABS-01), donde el principal objetivo es reducir la concentración de azufre, y en menor medida la de CO_2. Para ello se va a emplear una amina, concretamente Metildietanolamina (MDEA).

La MDEA es una amina terciaria, y sus ventajas frente a otras aminas, como la Monoetanolamina (primaria) o la Dietanolamina (secundaria) son:

1. Al ser una amina terciaria, no existe la posibilidad de que forme carbonatos con el dióxido de carbono.
2. Mayor resistencia a la degradación térmica y química.
3. Alta selectividad hacia el Ácido sulfhídrico.
4. Debido a su baja presión de vapor, permite una mayor composición en las soluciones absorbentes.
5. Menor corrosión que la MEA y la DEA.

Para ello se empleará una torre de absorción de relleno con flujos en contracorriente, la cual sigue el siguiente esquema:

Figura 19. Esquema de la torre de absorción en contracorriente

El objetivo de esta etapa es absorber los compuestos con contenido en azufre presentes en la corriente de los gases (G) con la ayuda de la MDEA contenida en la corriente acuosa de entrada (L).

Para ello se ha empleado una torre de relleno, en la cual se ha especificado:

- Temperatura: 40ºC
- Presión: 1 bar
- Caudales de entrada, tanto de la corriente líquida, como de la de gas a tratar.
- Tipo de cálculo: Rate-Base, sin condensador ni ebullidor.
- Relleno: Tipo Flexipac, de tipo metálico, con un área superficial de 700m^2/m^3

Estas condiciones son idénticas para ambos absorbedores, sólo cambian los flujos con los que se trabaja.

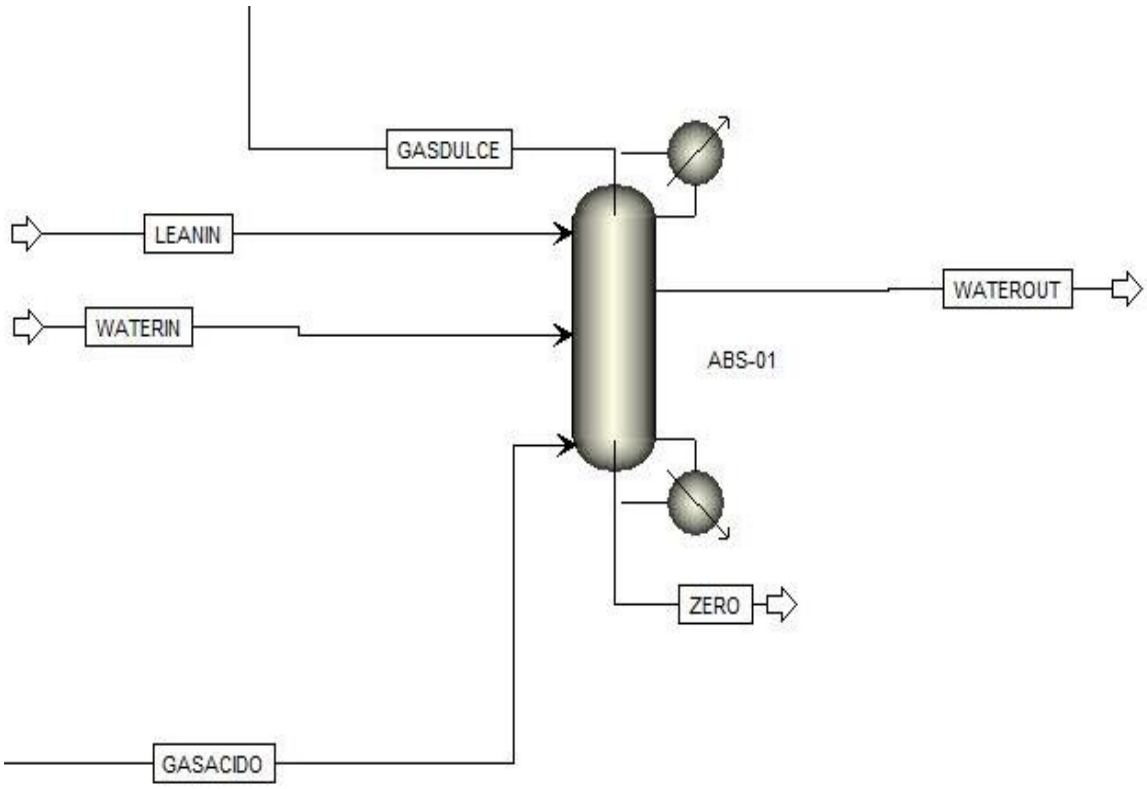


Figura 20. Primer absorbedor del proceso (ABS-01)

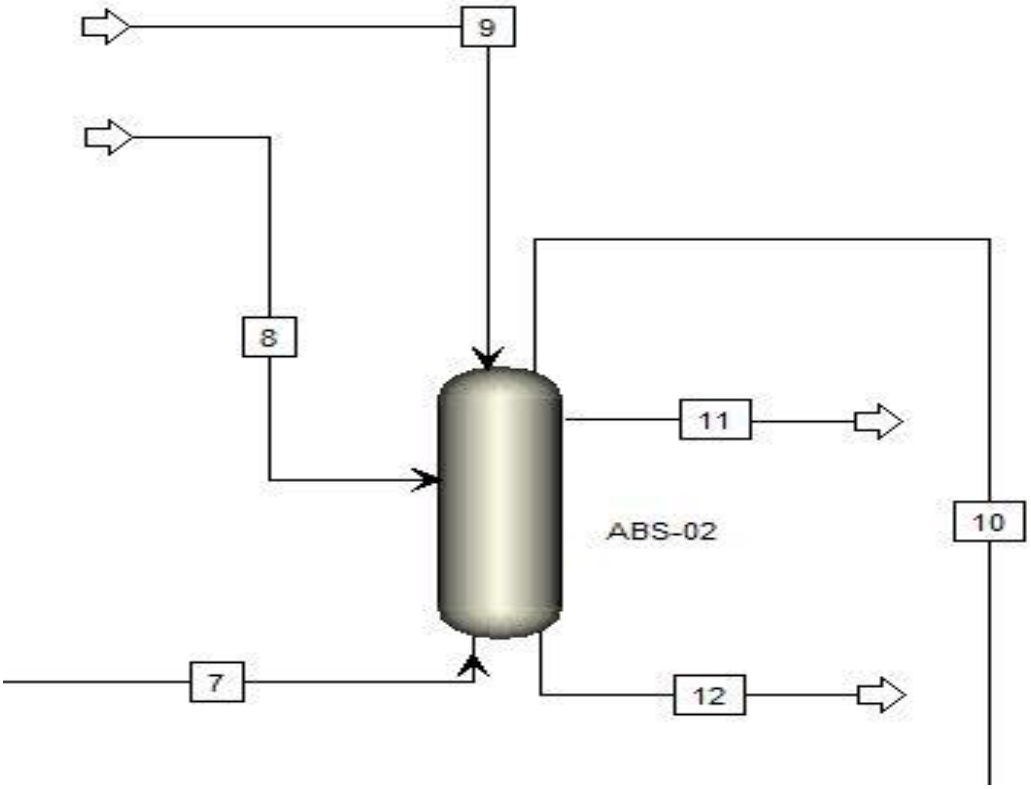


Figura 21. Segundo absorbedor del proceso (ABS-02)

Para que el proceso fuese más eficaz, se podría tratar la corriente líquida de salida de los absorbedores en una torre de stripping, con el fin de recuperar la mayor cantidad de MDEA posible y reutilizarla en el proceso.

Al llevar esto al software, se simulará con una torre Rad-Frac sin condensador ni ebullidor, y su método de cálculo será “Rate-Base”.

Figura 22. Configuración del absorbedor.

A continuación, se define las corrientes de entrada y salida, el estado/posición en lo que lo hace cada una, y para finalizar la presión a la que opera la torre, así como la caída de presión que haya.

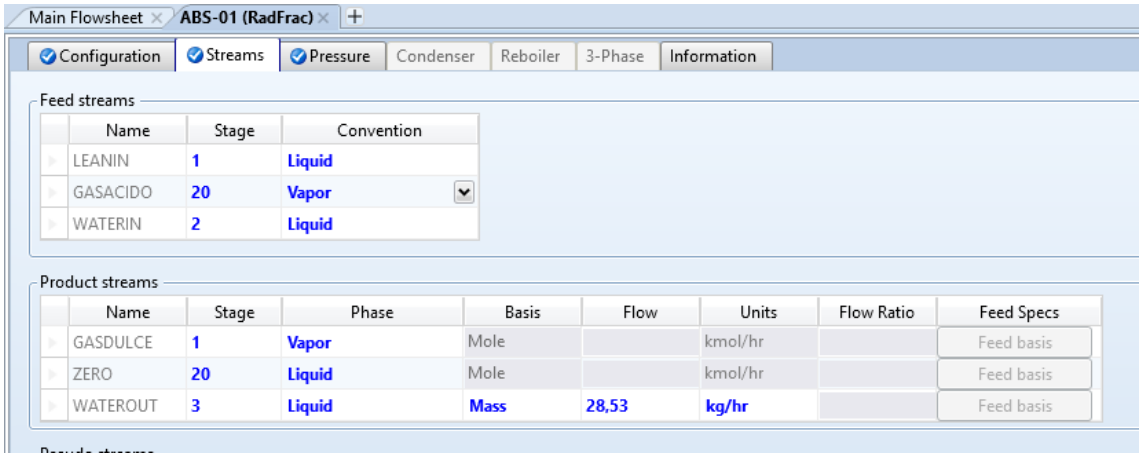


Figura 23. Determinación de entradas y salidas en el absorbedor.

Por último, se define el tipo de relleno que emplearemos, así como la altura que ocupa y sus propiedades.

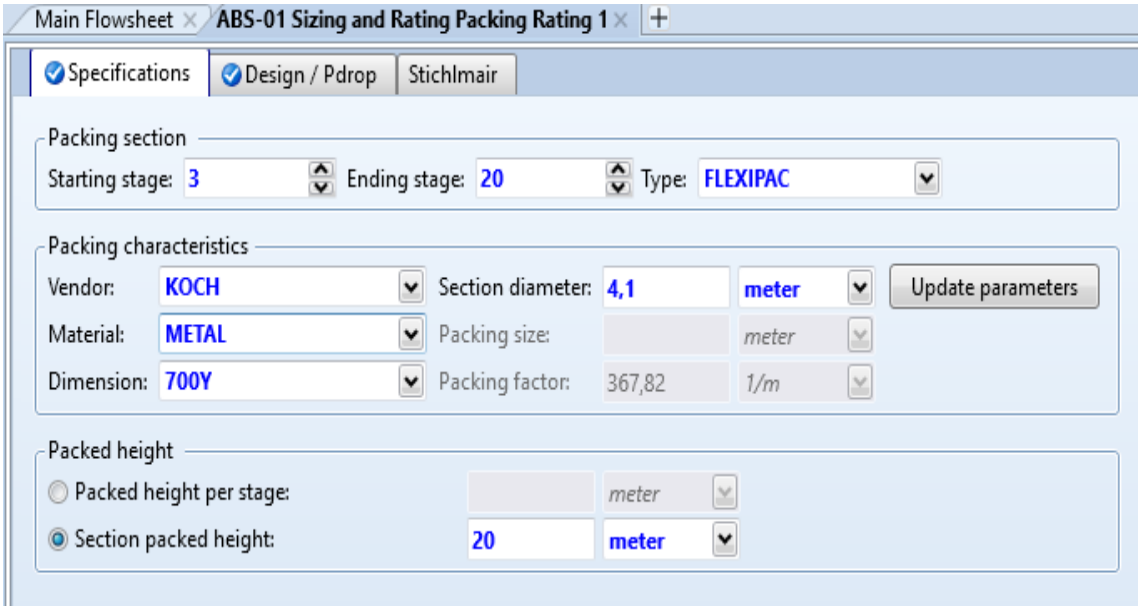


Figura 24. Definición de parámetros del relleno en el absorbedor, siendo igual para las "etapas" 1-2.

La determinación de todos estos parámetros del absorbedor es idéntica para el siguiente que hay en la simulación (ABS-01 y ABS-02).

6.3.1.2 Water-Gas Shift Reactor (WGSR)

Después de haber hecho pasar la corriente de gas de síntesis por el primer absorbedor, con el fin de bajar la concentración de CO_2, se emplea un reactor de reformado de vapor (WSR-01), en el cual se da una reacción de equilibrio:

$$H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \text{(E.6.7)}$$

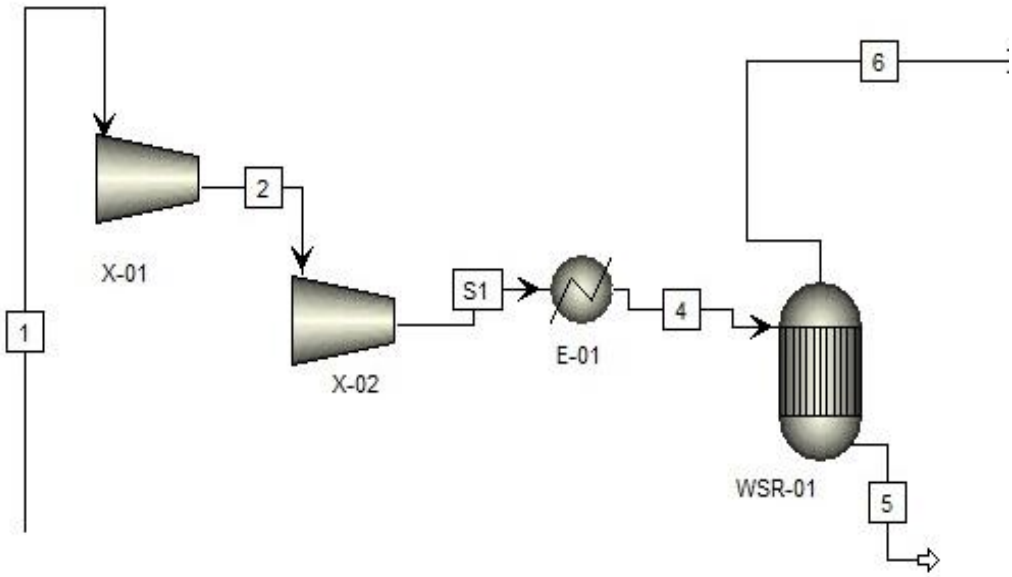


Figura 25. Esquema del Water-Gas Shift Reactor

Las condiciones de operación para dicha reacción son:Presión: 10-30 atm

- Temperatura: 200-550 ºC

Con el fin de calcular cuales son las mejores condiciones para obtener una mayor cantidad de monóxido de carbono (CO), se ha realizado un análisis de sensibilidad, en el que se han introducido las variables presión y temperatura en los rangos previamente descritos. De esta forma, obtenemos el siguiente gráfico:

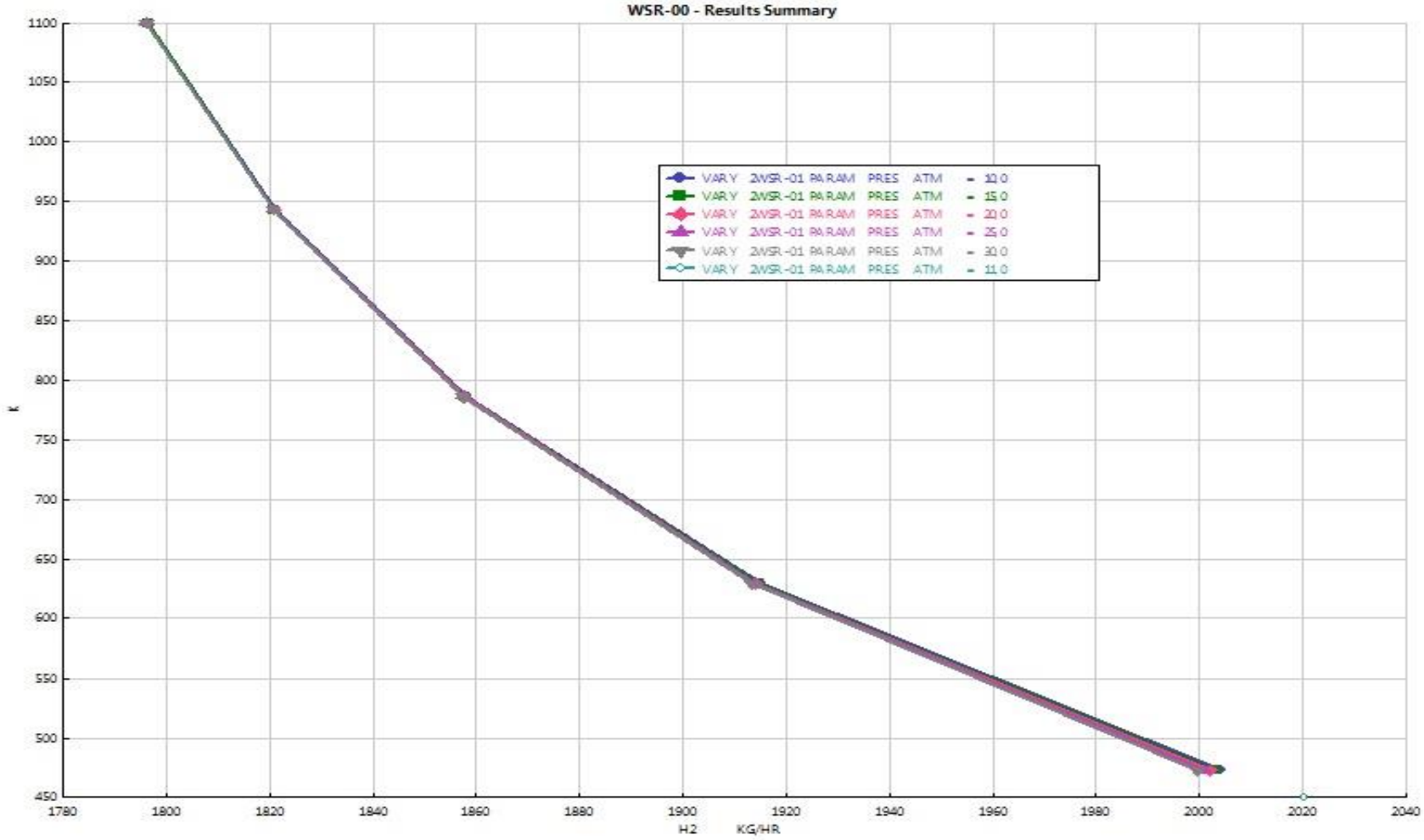


Figura 26. Análisis de sensibilidad al reactor WSR-01

Este análisis se ha hecho para conocer en qué condiciones se produce la mayor cantidad de monóxido de carbono. A pesar de que nuestro propósito es eliminar la mayor cantidad posible de CO_2, con esta reacción se disminuye la cantidad de hidrógeno de la corriente y aumentamos la de agua, por lo que vamos a seleccionar unos valores que estén en un término medio, los cuales serán:

- Temperatura: 500 ºC
- Presión: 30 atm

Para alcanzar dichas condiciones, previamente se hará pasar la corriente gaseosa por un grupo de compresión (X-01 y X-0) y un intercambiador (E-01).

Además, conociendo las cinéticas, se incluyen en el modelo del reactor, las cuales varían en función del intervalo de temperatura que se empleará:

$$K_p = \begin{cases} \exp(-4.3701 + 4604/\mathrm{T[K]}) \text{ at about } 250°\mathrm{C} \\ \exp(-4.2939 + 4546/\mathrm{T[K]}) \text{ at about } 440°\mathrm{C} \\ \exp(-3.670 + 3971/\mathrm{T[K]}) \text{ at } 750 - 1050°\mathrm{C}. \end{cases}$$

Por último, en el reactor se utilizará un catalizador del tipo Fe_2O_3-Cr_2O_3.

Ahora aplicaremos lo mencionado arriba en el simulador:

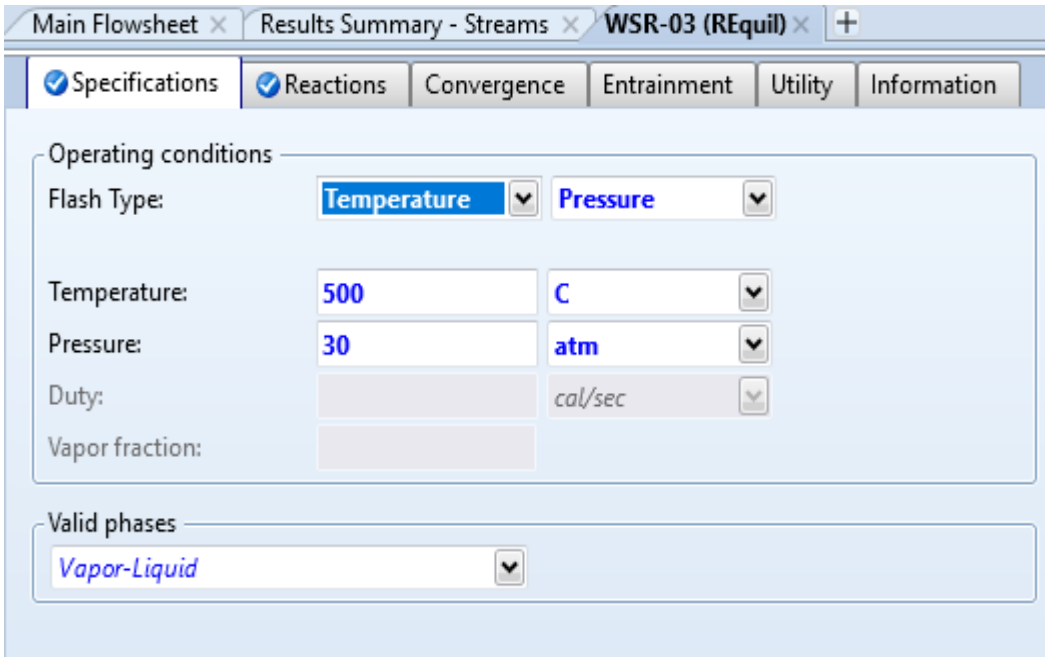


Figura 27. Parámetros de entrada para el Water-Gas Shift Reactor

Estos parámetros son idénticos para el resto de WGSR que hay en la simulación, tanto de la parte de Fischer-Tropsch como para la del metanol.

6.3.1.3 Reactor Reformado de Vapor (SRR)

Una vez se ha hecho pasar la corriente de entrada por los dos absorbedores (ABS-01 y ABS-02) y por el Reactor Water-Gas Shift (WSR-01), se la hace pasar por una última etapa antes de entrar en el reactor de Fischer-Tropsch, el Reactor Reformado de Vapor (SRR-01).

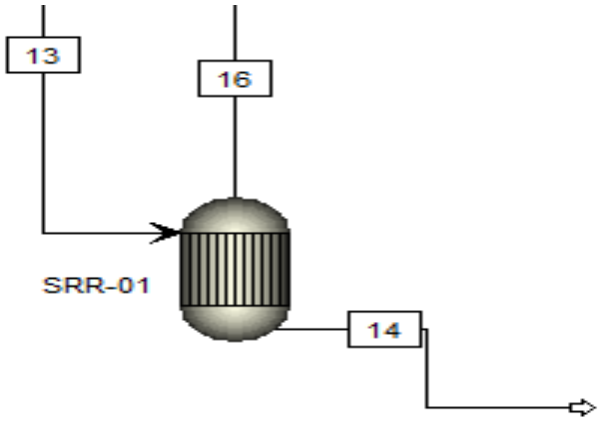


Figura 28. Diagrama del Reactor de Reformado de Vapor (SRR-01)

En él se pretende utilizar el exceso de agua en la corriente, así como la fracción de metano, para obtener los reactivos principales del proceso Fischer-Tropsch, monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2).

$$H_2O + CH_4 \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \text{(E.6.8)}$$

Al igual que antes, se sabe que las condiciones tienen que estar entre estos límites:

- Temperatura: 700-1100 ºC
- Presión: 1-10 atm

Para obtener las condiciones que maximicen la obtención de hidrógeno, empleo un análisis de sensibilidad a las variables de presión y temperatura entre los valores mencionados arriba. De esta forma se obtiene el siguiente gráfico:

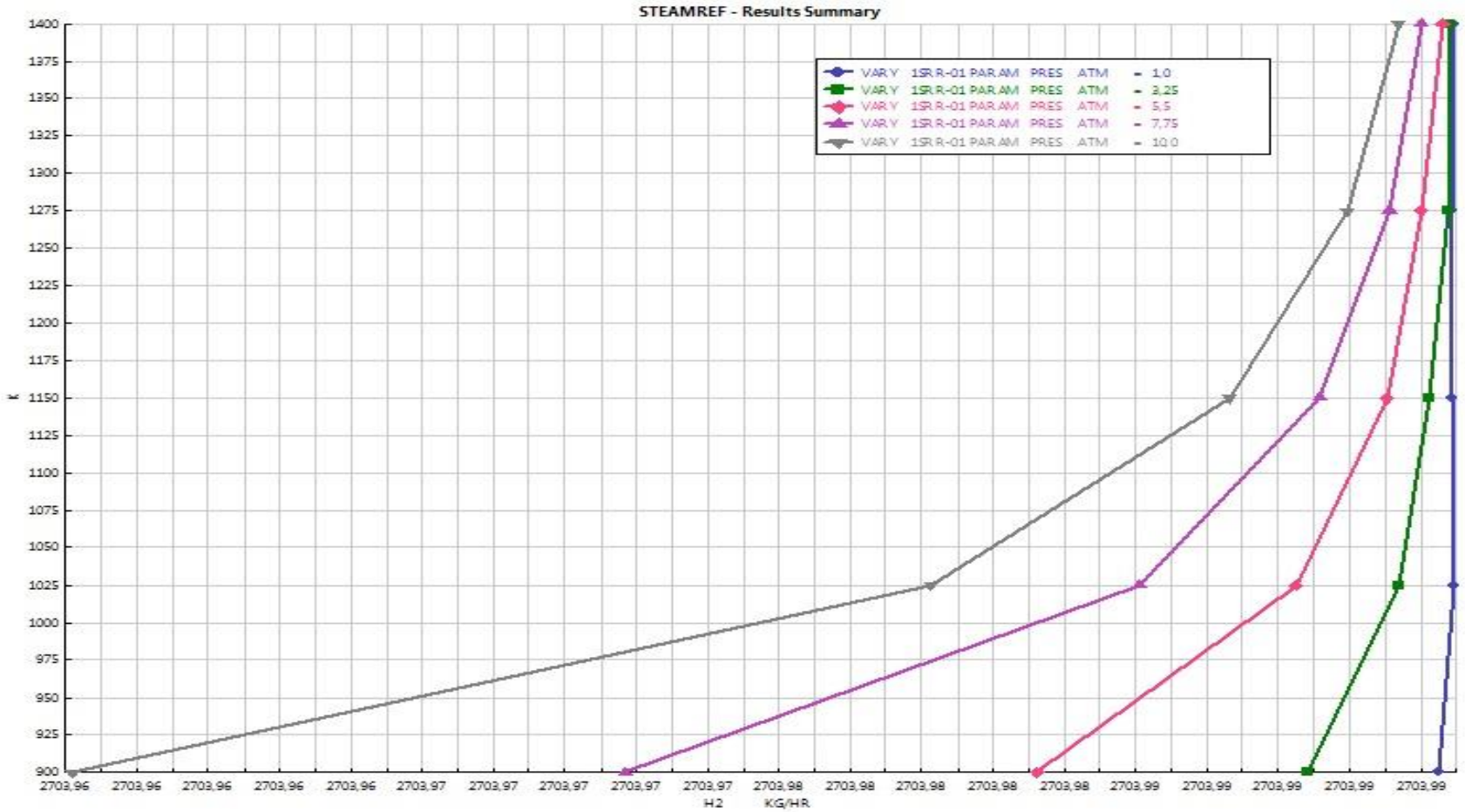


Figura 29. Análisis de sensibilidad al reactor SRR-01.

De aquí se obtiene, que para maximizar la obtención de hidrógeno (2559 Kg/h aproximadamente), se toman los siguientes valores:

- Temperatura: 900K
- Presión: 1 atm
- De la misma manera, se exportan estos datos a Aspen, quedando:

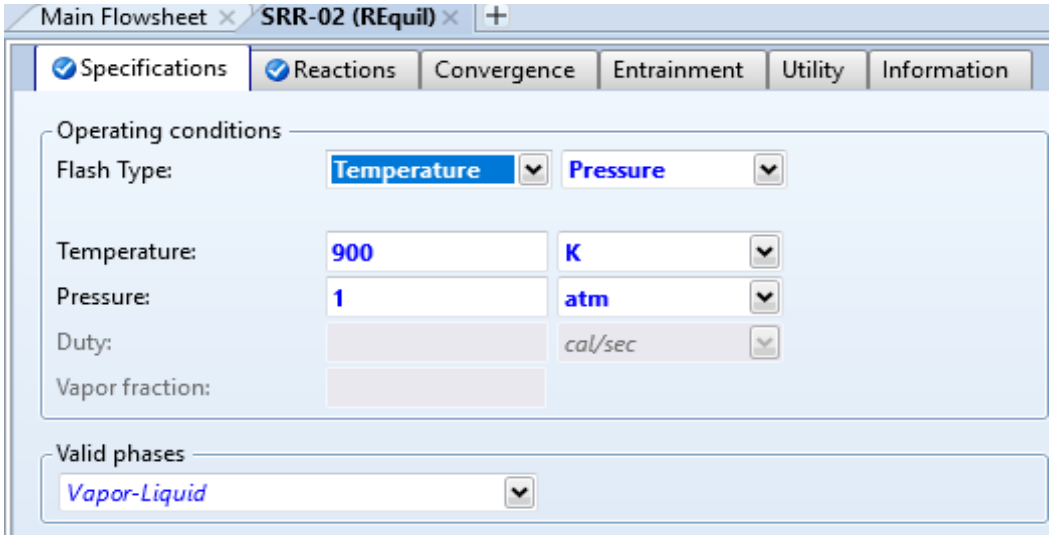


Figura 30. Inserción de parámetros para el Reactor de Reformado de Vapor.

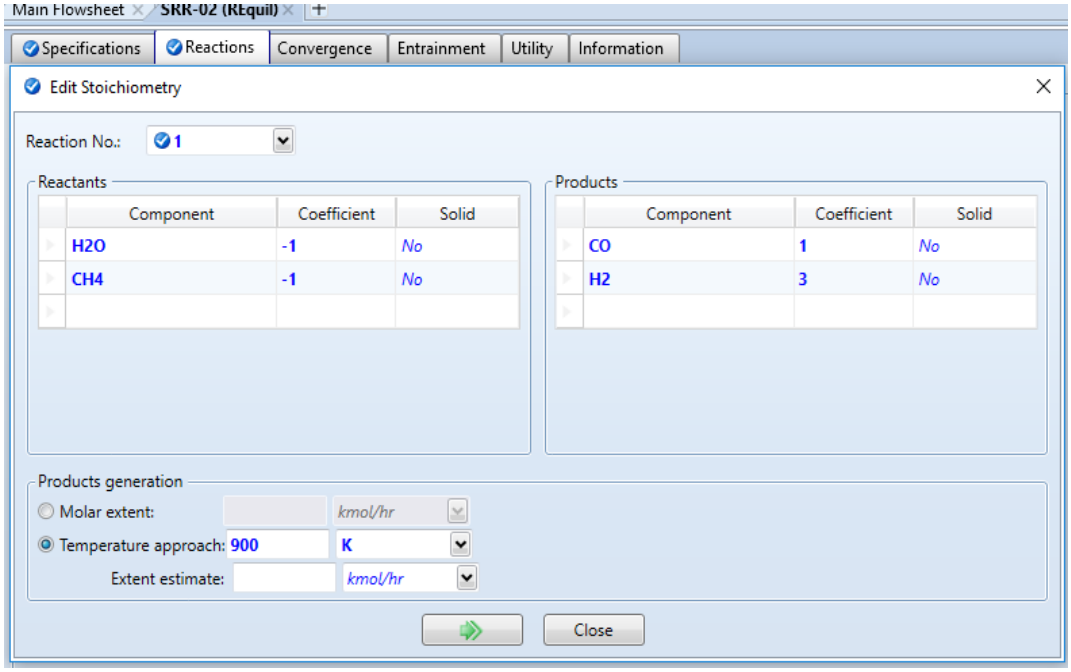


Figura 31. Determinación de los parámetros para la reacción del SRR

6.3.2 Diseño del reactor de Fischer-Tropsch

Antes de que la corriente entre en el reactor de Fischer-Tropsch, tenemos que ajustar la relación H_2/CO. Tal como se verá en el estudio realizado, se ha llegado a la conclusión de que la relación más conveniente es 2.

Dado que ya se han aplicado los métodos de absorción y sistemas de reacción, se introduce una corriente de hidrógeno, la cual puede estar formada por el hidrógeno obtenido en la rama de sintetización de metanol, para así alcanzar dicha relación sin recurrir a un proveedor externo.

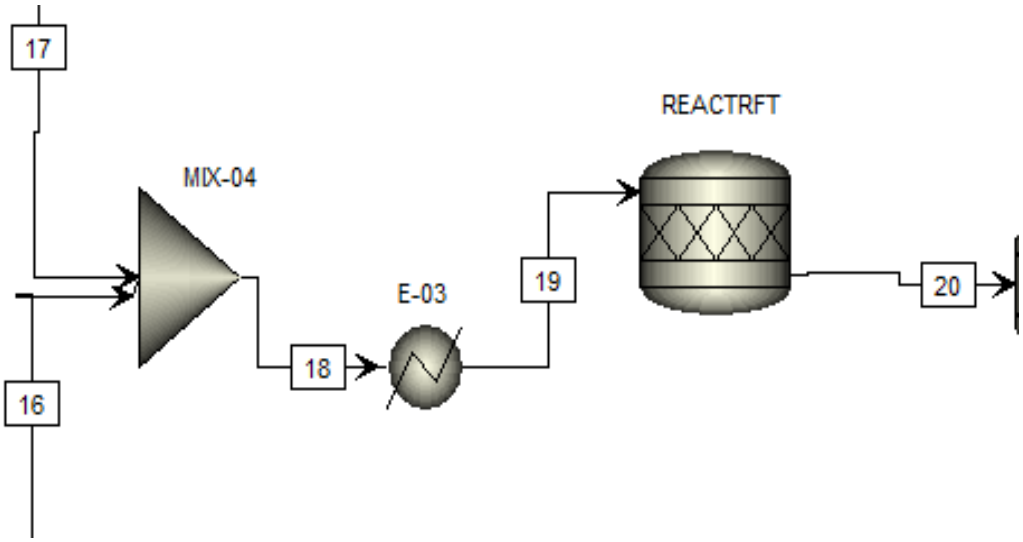


Figura 32. Esquema de entrada al reactor FT.

La reacción de Fischer-Tropsch se basa en el aumento de la cadena mediante la polimerización de grupos metilo ($-CH_2-$) en presencia de catalizador. De esta forma, se dan reacciones simultáneas en el interior, de forma que se obtienen productos de diferente longitud.

Dado que nuestro objetivo es obtener diésel sintético, es decir, un compuesto con elevada longitud de cadena, emplearemos catalizadores basados en Co, en lugar de Fe, ya que la probabilidad de crecimiento de la cadena es mayor de esta forma.

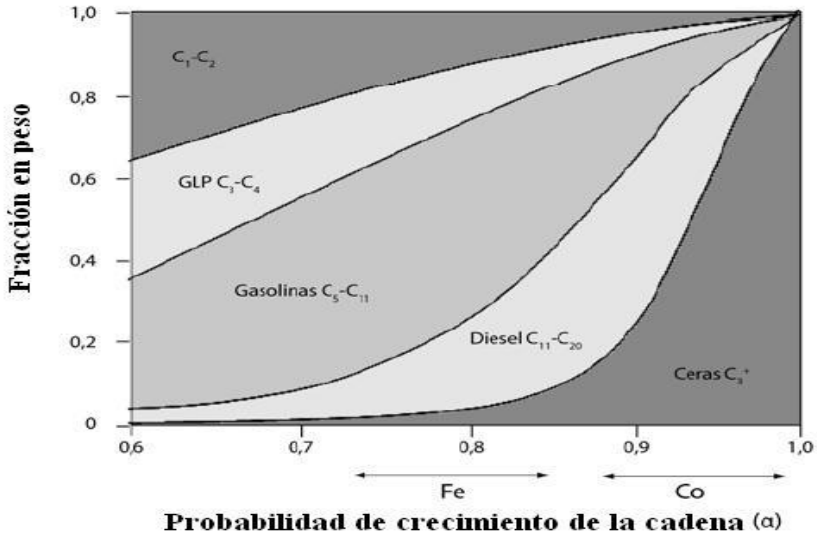


Figura 33. Probabilidad de crecimiento de la cadena.

El proceso de síntesis FT ha sido reconocido como reacciones de polimerización con los siguientes pasos básicos:

- Adsorción del reactivo (CO) en la superficie del catalizador.
- Iniciación de la cadena por la disociación de CO seguida por hidrogenación.
- Crecimiento de la cadena mediante la inserción de nuevas moléculas de CO seguida por hidrogenación.
- Cadena de terminación.
- Desorción del producto de la superficie del catalizador.

Las especies quimisorbidas de metilo se forman por disociación de las moléculas de CO absorbidas y por la adición gradual de los átomos de hidrógeno. Estas especies de metilo pueden hidrogenarse para formar metano o, actúan como iniciadores para el crecimiento de la cadena. El crecimiento de la cadena se produce a través de la adición secuencial de los grupos CH_2, mientras que las cadenas de crecimiento de alquilos siguen siendo quimisorbidas a la superficie del metal hasta terminar en el grupo metileno. La finalización de la cadena puede ocurrir en cualquier momento durante el proceso de crecimiento de la cadena con el objetivo de producir bien una α-olefina o una n-parafina cada vez que el producto se desorbe. La siguiente es la reacción de síntesis FT:

$$CO + 2H_2 \rightarrow -CH_2- + H_2O \quad \Delta Hr\ (227\ ^\circ C) = -165 kJ/mol \qquad (E.6.9)$$

Los productos específicos de la reacción FT se sintetizan de acuerdo con las siguientes reacciones:

- 1. $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (metanación) (E.6.10)
- 2. $nCO + (2n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ (parafinas) (E.6.11)
- 3. $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ (olefinas) (E.6.12)
- 4. $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$ (alcoholes) (E.6.13)

Además de todas las reacciones descritas en este apartado, hay otra que se produce, y su importancia radica en la deposición de carbono sobre el catalizador, lo que provoca su inhibición. Esta reacción es conocida como Reacción de Boudouard:

$$2\,CO \rightarrow C(s) + CO_2 \qquad \text{(E.6.14)}$$

La selectividad de los productos en la síntesis FT, viene determinada por la capacidad del catalizador para catalizar la propagación de la cadena, frente a la cadena de reacciones de terminación. Las velocidades de la polimerización, y por tanto de la cinética, son independientes de los productos formados.

El modelo de la cinética de polimerización en cadena, es conocido como el modelo de Anderson-Shulz-Flory (ASF), el cual está representado por la siguiente ecuación:

$$W_n = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1} \qquad \text{(E.6.15)}$$

Donde W_n es el porcentaje en peso de un producto que contiene n átomos de carbono, y α es la probabilidad de crecimiento de la cadena. El rango de α depende de las condiciones de la reacción y del tipo de catalizador. Los rangos típicos de α para el Co son 0,7-0,8; y para el Fe están comprendidos entre 0,5-0,7.

Esta probabilidad se puede ver mejor en el siguiente gráfico:

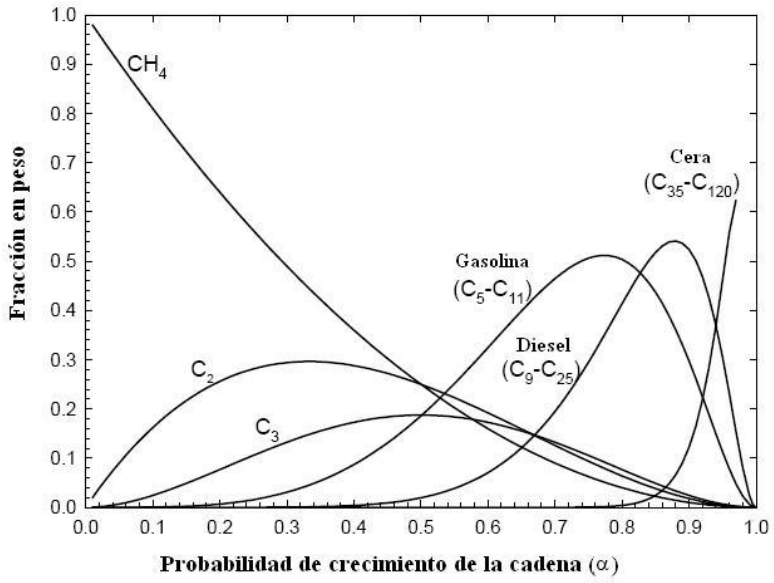


Figura 34. Cinética de la cadena en base al modelo de Anderson-Shulz-Flory.

Las variables que influyen en la distribución del producto son de conversión, temperatura y presión del reactor, composición del gas de alimentación, tipo de catalizador, y los promotores.

Para el reactor simulado, reactor de conversión (RStoic), se han empleado los siguientes parámetros:

- Catalizador: Cobalto sobre una base de Óxido de Silicio (IV) (SiO_2)
- Relación H_2/CO : 2/1
- Presión: 10 atm.
- Temperatura: 230 ºC

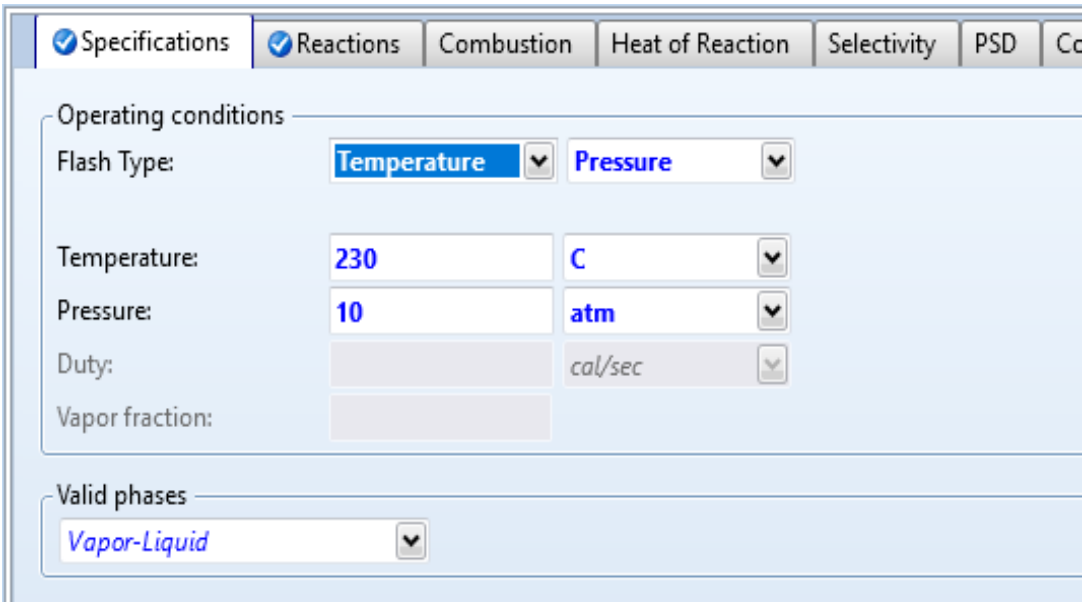


Figura 35. Entrada de condiciones para el reactor FT.

6.3.3 Modelado del proceso de purificación.

Tras pasar la corriente gaseosa por el reactor FT, tenemos que separar y purificar los componentes (corriente 20).

Para ello, el primer paso es utilizar un separador tipo flash (SEP1), de forma que tenemos dos corrientes, una compuesta por gases (21) y otra por hidrocarburos y agua (22).

Ahora el interés reside en separar el agua de los hidrocarburos líquidos (gasolina, diésel y compuestos pesados). Esto lo haremos en el segundo separador (SEP2), previo enfriamiento de la corriente de 503K a 363K, de donde obtendremos dos corrientes, una principalmente con los hidrocarburos (corriente 24), y la restante, (corriente 23), con el resto de componentes líquidos.

Por último, se emplea una torre de destilación para separar las diferentes fracciones de hidrocarburos (TORRE-01).

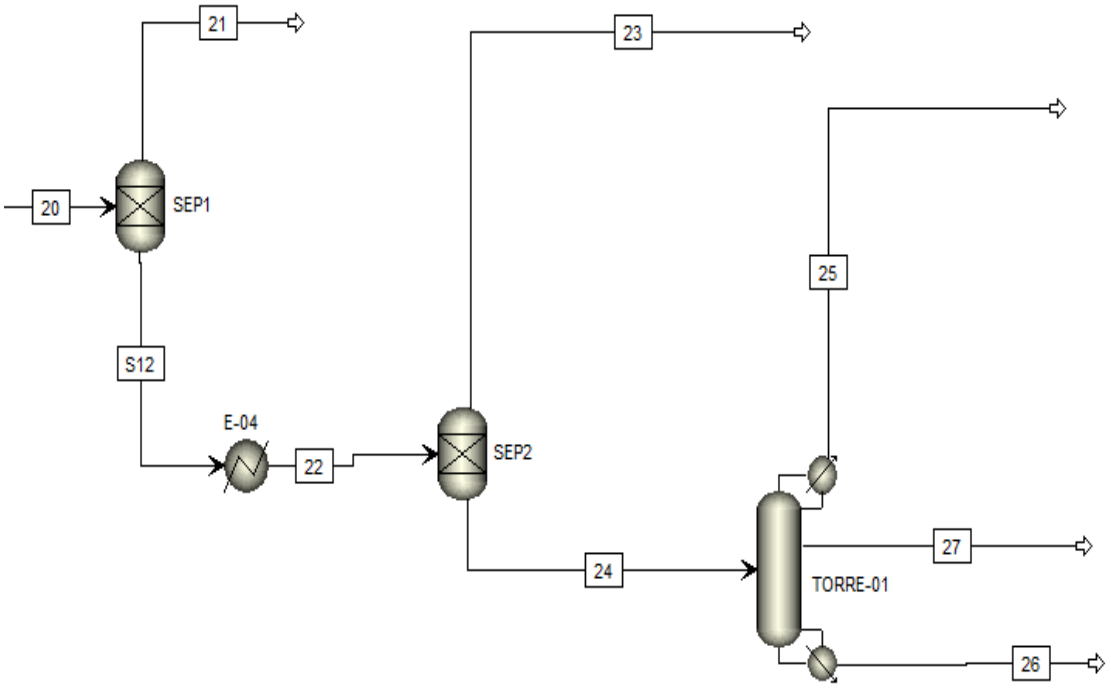


Figura 36. Proceso de purificación de la corriente de salida del reactor FT.

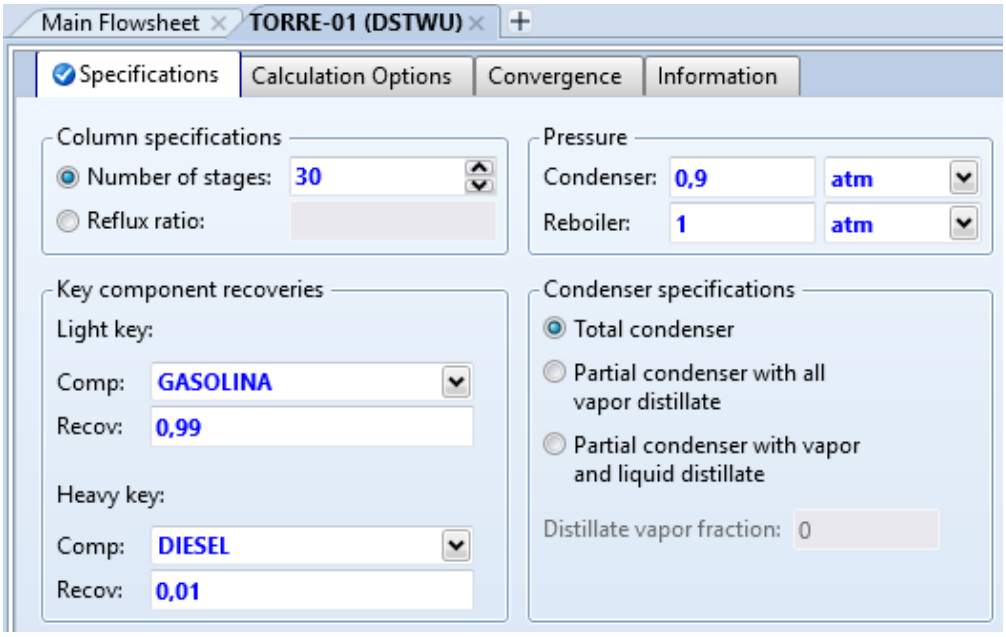


Figura 37. Entrada de parámetros para la torre de destilación donde se separarán las diferentes fracciones de combustible obtenidas del proceso FT.

6.4 Modelado del Proceso de obtención de metanol

El modelado se lleva a cabo para el sistema de gasificación realizado previamente. Este modelo permite simular dicho proceso para diferentes materias primas con el fin de obtener metanol.

El proceso de producción de metanol se puede dividir en las siguientes unidades:

1. Etapa de pretratamiento.
2. Etapa de limpieza de gas.
3. Etapa de síntesis de metanol.
4. Etapa de purificación y almacenamiento de los productos.

Para el desarrollo del modelo y posterior simulación, se ha realizado una simplificación, de modo que sólo se han estudiado aquellas unidades que por su importancia desde el punto de vista de procesos eran interesantes. Es decir, en la simulación del proceso se han incluido las unidades principales, el resto se han excluido:

- Etapa de limpieza del gas de síntesis.
- Etapa de síntesis de metanol.
- Etapa de purificación.

Las consideraciones y propiedades utilizadas para la simulación de esta parte son las mismas que las citadas en el anterior proceso.

6.4.1 Etapa de limpieza del gas de síntesis.

Esta etapa se divide en los diferentes equipos a través de los cuales pasa la corriente gaseosa. El primer equipo empleado en esta etapa corresponde al absorbedor ABS-01, descrito en la sección 6.3.1 de este documento. Por ello, se omitirá su funcionamiento y definición, ya que ésta está reflejada anteriormente.

6.4.1.1 Reactor Reformado de Vapor SRR-02

Dado que la principal reacción para producir metanol tiene como reactivos el CO y el H_2, usaremos el reactor SRR-02 para convertir el metanol y el exceso de agua que trae la corriente, para obtener CO y H_2.

$$H_2O + CH_4 \leftrightarrow CO + 3\ H_2 \qquad \text{(E.6.16)}$$

Analizando, con un análisis de sensibilidad al reactor, se obtiene los parámetros de temperatura y presión más adecuados para la obtención de H_2 y CO:

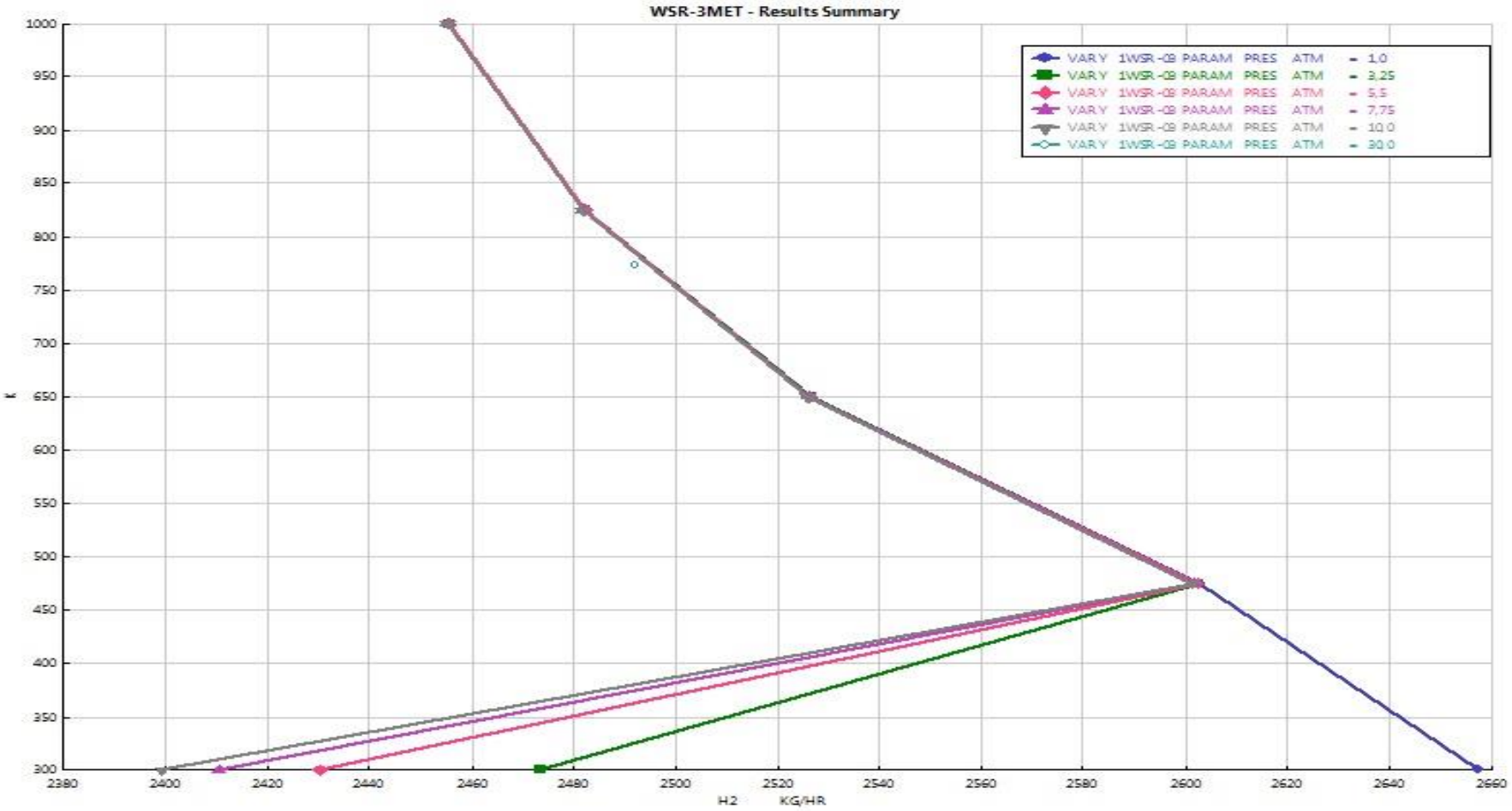


Figura 38. Análisis de sensibilidad al reactor SRR-02

De aquí se obtiene, que para maximizar la obtención de hidrógeno (2680 Kg/h aproximadamente), tomaremos los siguientes valores:

- Temperatura: 900K
- Presión: 1 atm

De la misma manera, exportaremos estos datos a Aspen, quedando:

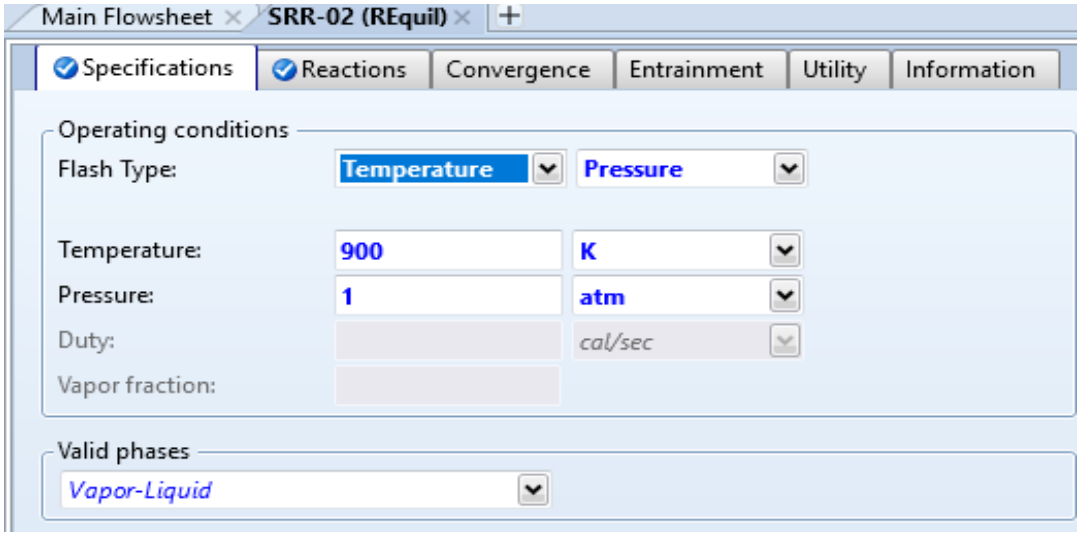


Figura 39. Inserción de parámetros para el Reactor de Reformado de Vapor.

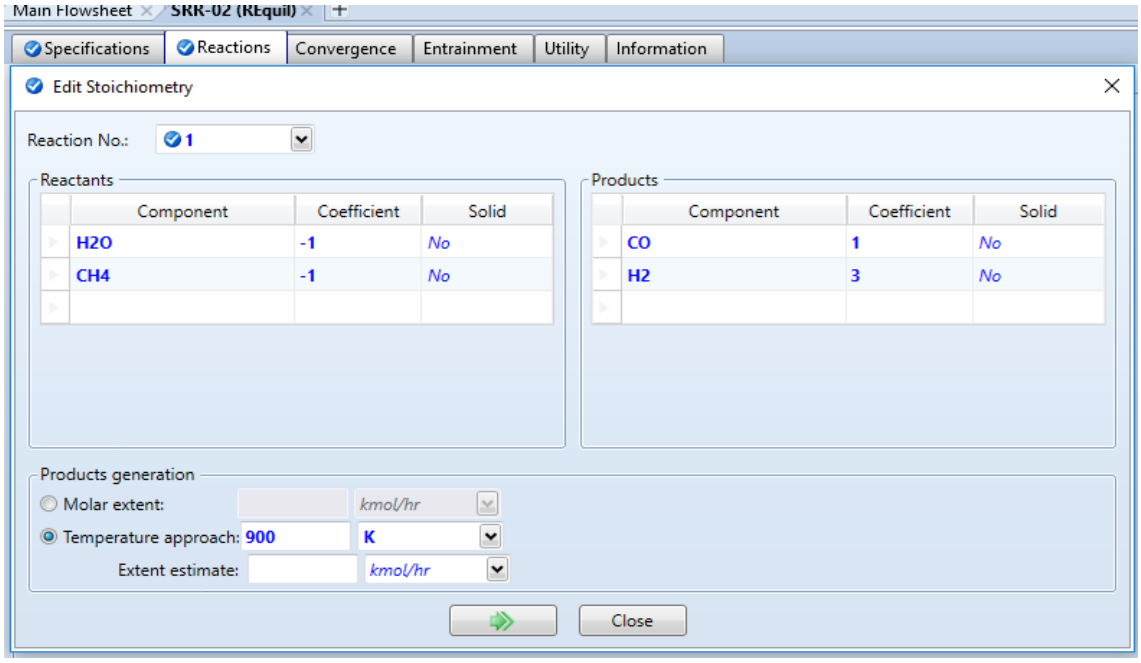


Figura 40. Determinación de los parámetros para la reacción del SRR

6.4.1.2. Water-Gas Shift Reactor WSR-03

Después de haber hecho pasar la corriente de gas de síntesis por el primer absorbedor, con el fin de bajar la concentración de CO_2, se emplea un reactor de reformado de vapor (WSR-01), en el cual se da una reacción de equilibrio:

$$H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \text{(E.6.17)}$$

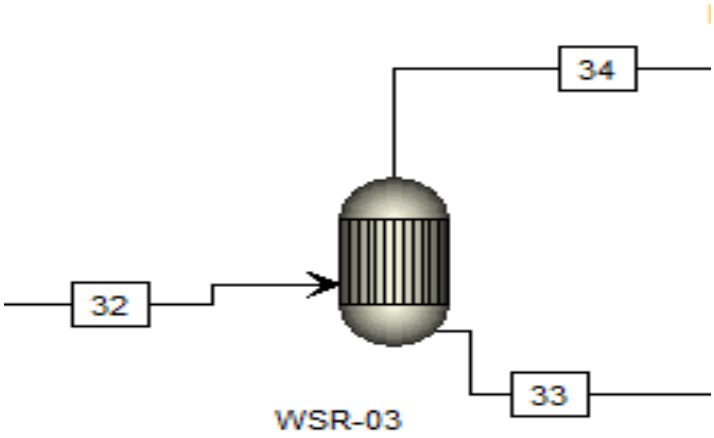


Figura 41. Esquema del Water-Gas Shift Reactor

Se han seleccionado unos valores que estén en un término medio, los cuales serán:

- Temperatura: 500 ºC
- Presión: 30 atm

Para alcanzar dichas condiciones, previamente se hará pasar la corriente gaseosa por un grupo de compresión (X-03) y un intercambiador (E-05).

Además, conociendo las cinéticas, se incluirán en el modelo del reactor, las cuales varían en función del intervalo de temperatura que se empleen:

$$K_p = \begin{cases} exp\left(-4.3701 + \frac{4604}{T[K]}\right) at\ about\ 250°C \\ \exp\left(-4.2939 + \frac{4546}{T[K]}\right) at\ about\ 440°C \\ \exp\left(-3.670 + \frac{3971}{T[K]}\right) between\ 750 - 1050°C \end{cases} \quad \text{(E.6.17)}$$

Por último, en el reactor se utilizará un catalizador del tipo Fe_2O_3-Cr_2O_3

Se aplican los parámetros en el simulador:

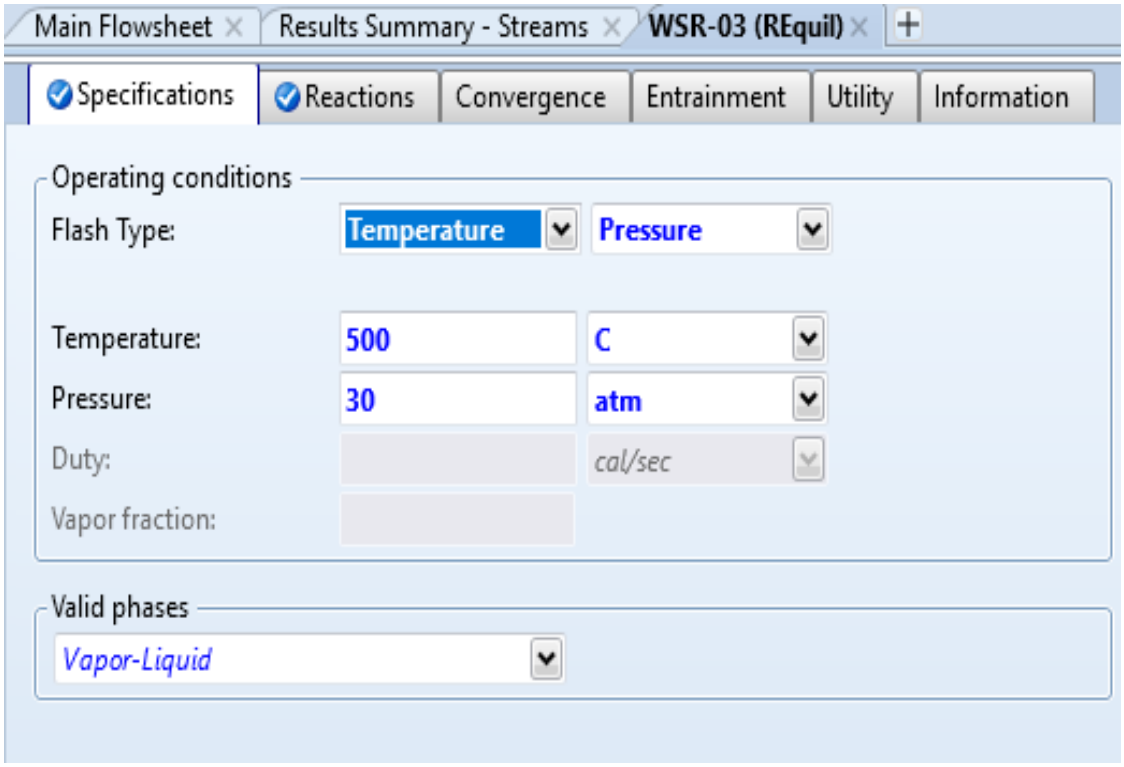


Figura 42. Parámetros de entrada para el Water-Gas Shift Reactor

6.4.2 Síntesis de metanol.

Una vez tratada la corriente de gas para obtener una mayor concentración de reactivos, es decir, dióxido de carbono e hidrógeno, se lleva al reactor de metanol, siendo su esquema el siguiente:

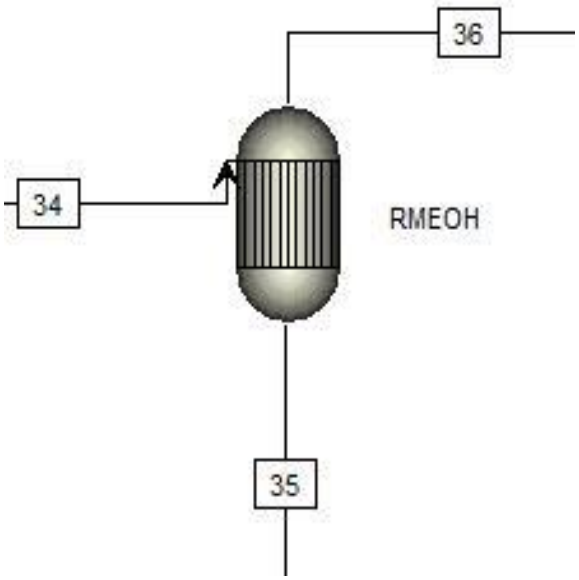


Figura 43. Reactor metanol simulado en Aspen

La peculiaridad de este reactor es que dispone de varias cestas, y la corriente de entrada se divide, siendo precalentada una parte de ella y llevada a la primera etapa del reactor. A la entrada de cada cesta, se mezcla la corriente de salida de la cesta anterior con parte de la corriente de alimentación, siendo también una forma de regular la temperatura.

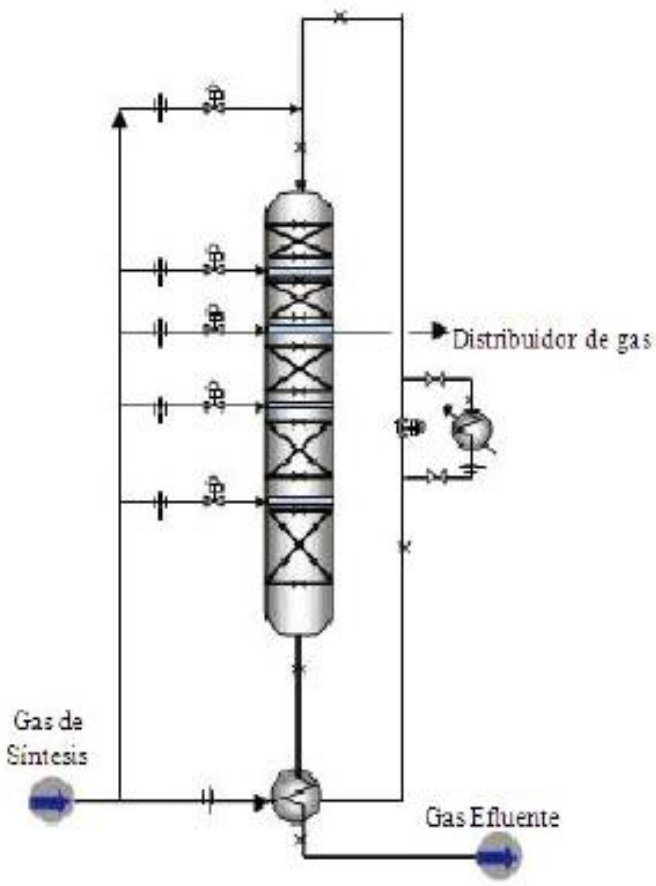


Figura 44. Esquema de un reactor catalítico de varios lechos.

La reacción que ocurre es:

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \text{(E.6.18)}$$

La cinética que siguen es:

$$r = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \left(\frac{1}{K_{eq}}\right)\left(\frac{P_{H_2O} P_{met}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)\right)}{\left(1 + k_2\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) + k_3\sqrt{P_{H_2}} + k_4 P_{H_2O}\right)} \qquad \text{(E.6.19)}$$

Dicho reactor, opera en las siguientes condiciones:

- Temperatura: 350 K
- Presión: 400 atm

Por último, simulamos el reactor en Aspen, aplicando estos parámetros:

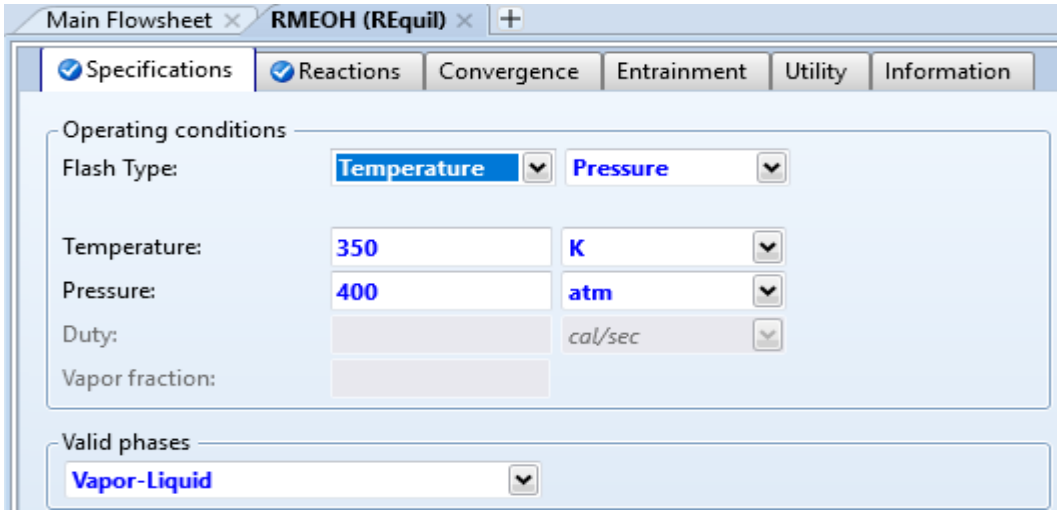


Figura 45. Parámetros de entrada al reactor.

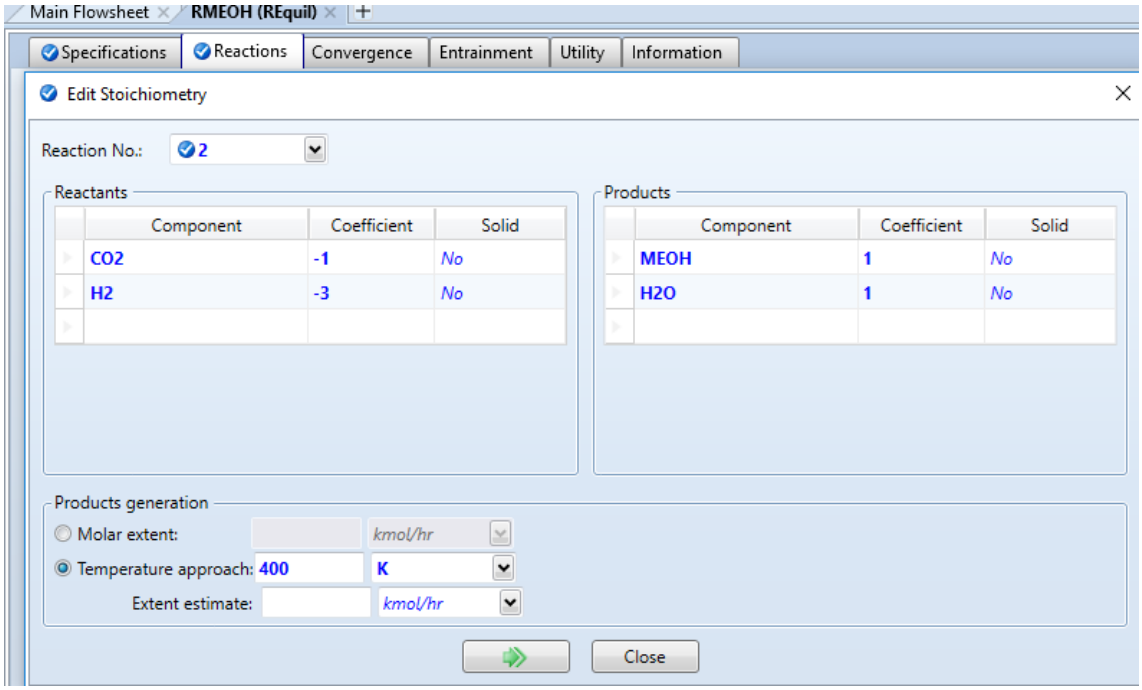


Figura 46. Definición de una de las reacciones que tiene lugar en el reactor.

6.4.3 Purificación de las corrientes

Una vez obtenido el producto deseado del reactor, tenemos dos corrientes, una en fase gas y otra líquida. Ambas se encuentran a una presión de 400 atm, y para poder trabajar con ellas en los futuros equipos necesitamos reducirla hasta aproximadamente unos 4 bares. Para ello se ha dispuesto el mismo sistema para ambas líneas, formado por dos turbinas, con el fin de generar electricidad durante el proceso, y una válvula para terminar de aliviar la presión.

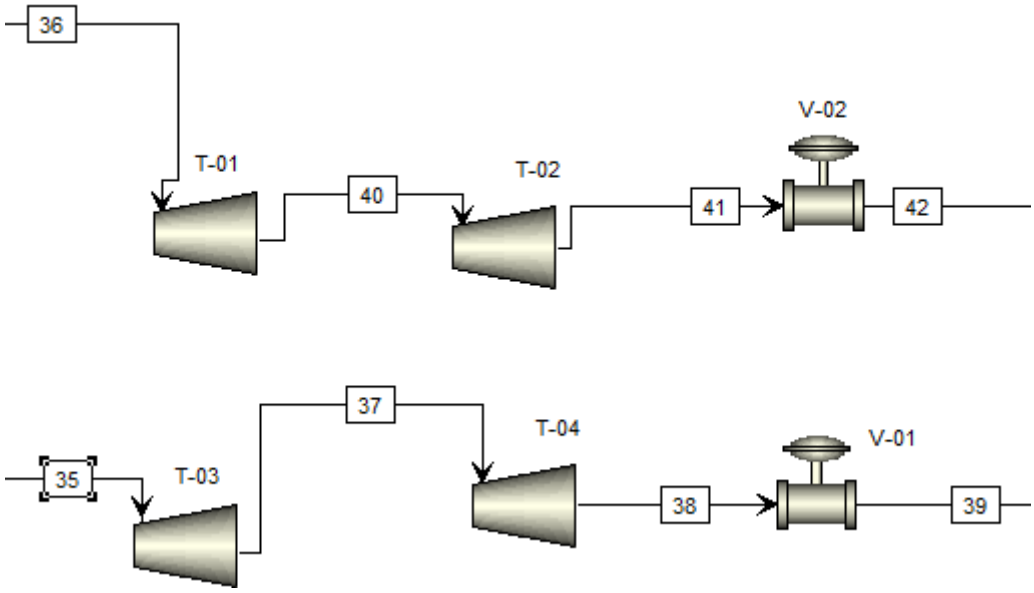


Figura 47. Esquema del proceso para la reducción en la línea de gas (36-40-41-42) y líquida (35-37-38-39)

Posteriormente, ambas corrientes de salida (39 y 42) se llevan a dos unidades flash (FLASH-1 FLASH-2), donde separamos los componentes líquidos (metanol y agua) de los compuestos gaseosos, juntándose las corrientes generadas según su estado, tal como re representa a continuación:

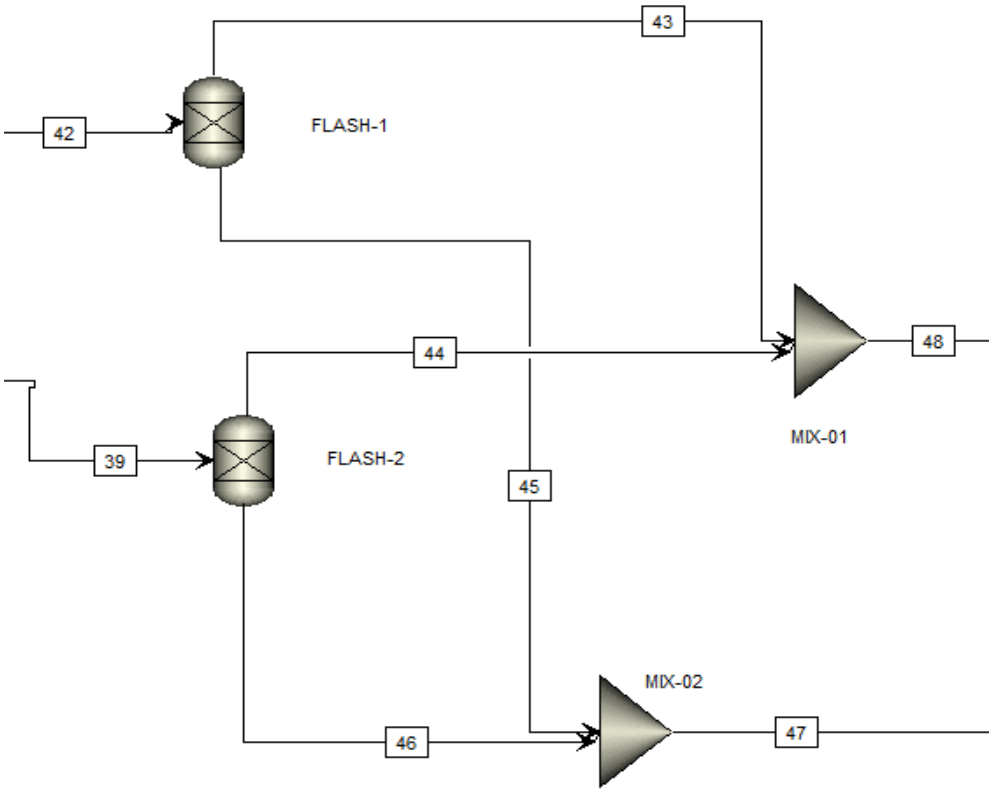


Figura 48. Esquema para la separación de gases y líquidos.

Por último, la suma de las corrientes gaseosas (48) se lleva al sistema de separación de gases, donde se obtiene hidrógeno con una pureza casi total (corriente 49), siendo extraídos por otro lado el resto de gases del proceso (50).

En cuanto a la corriente líquida (47), es llevada a una torre de destilación, en la cual se separará el metanol (51) del agua (52).

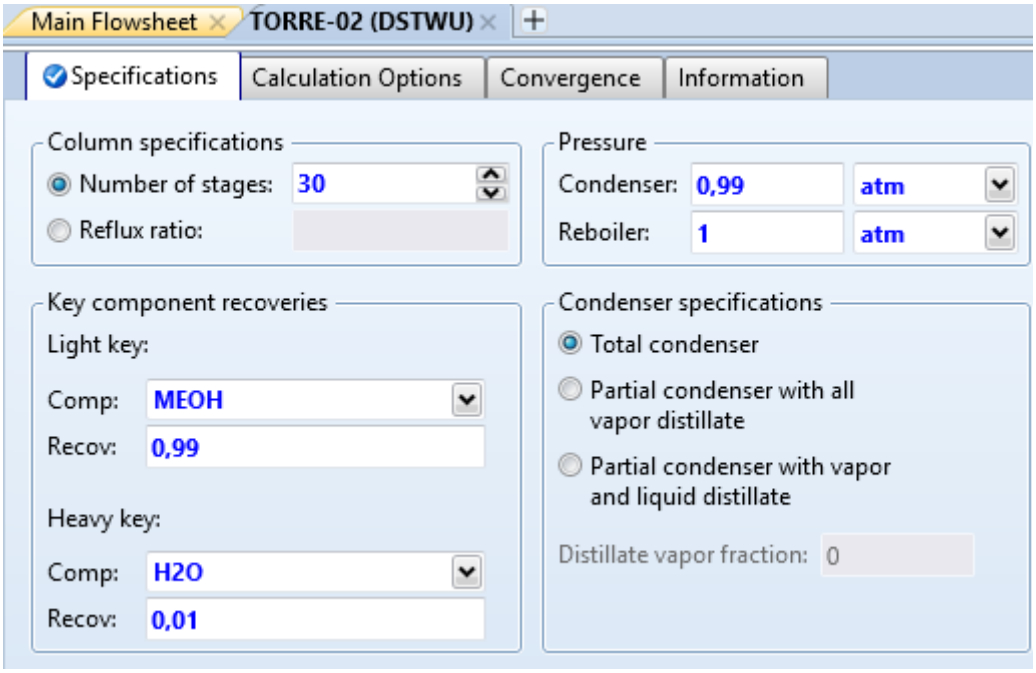


Figura 49. Entrada de parámetros para la torre de separación metanol-agua.

6.5 - Recuperación de hidrógeno

Tras obtener todos los productos deseados, durante el proceso se han generado una gran cantidad de gases, entre ellos, una importante cantidad de hidrógeno. Dado que se busca rentabilizar al máximo la planta, se ha tomado la decisión de recuperarlo en una corriente con una pureza casi total.

En primer lugar, se barajó la posibilidad de emplear un PSA que, con diferentes membranas para los distintos elementos, sería capaz de absorber los componentes que se desea eliminar en un alto porcentaje, y crear una corriente de hidrógeno de alta pureza. Para ello se planteaba centrar todas las corrientes gaseosas residuales del proceso, con contenido en hidrógeno, en una sola, e introducirla en el Absorbedor de Presión Variante. Una vez finalizado el proceso, se obtendrían dos corrientes, una rica en hidrógeno y otra con gases residuales, tales como CO, CH_4, CO_2, etc.

Debido a la dificultad que plantea encontrar un proveedor que suministre un equipo para cumplir estas especificaciones, y a coste que plantearía, se ha optado por una solución más viable.

Dicha solución pasa por enfriar la mezcla de gases con nitrógeno líquido, el cual posee una temperatura de ebullición de 195ºC, de forma que se licúan todos los gases excepto el hidrógeno. Posteriormente se envía dicha mezcla a un tanque criogenizado, donde, por venteo, se extrae una corriente gaseosa de hidrógeno, separándola del líquido residual del tanque, con contenido en dióxido de carbono, metano, etcétera.

Como forma de reutilización y, por consiguiente, un gasto inferior en nitrógeno fresco, sería la de utilizar la corriente saliente de nitrógeno empleada, tanto en el tanque, como en el intercambiador, comprimirla y mezclarla con nitrógeno líquido fresco, en poca proporción, de forma que el gasto sería considerablemente menor.

Además, la corriente licuada podría reintroducirse en la etapa posterior a la desulfurificación como materias primas del proceso, ya que esta corriente carece de compuestos azufrados.

7.- ESTUDIO ECONÓMICO

El desarrollo de esta tarea ha supuesto realizar una estimación del coste de la instalación propuesta en el proyecto, y de esta forma poder determinar la viabilidad económica del mismo.

La evaluación económica es una estimación de los costes totales de la instalación. Para su desarrollo, se ha empleado el método de Chilton, método reconocido dentro del estado actual de estimación de costes y que parte de datos proporcionados por la experiencia. Dichos datos se basan en una recopilación de valores de suministros y montajes, tales que permiten deducir una serie de costes asociados al equipo principal, expresándose estos costes en forma de un porcentaje sobre el coste de dicho equipo. La estimación realizada sobre la inversión total se obtiene con un error del 10-15% sobre el valor real.

Se parte de la estimación de la inversión de los equipos principales de proceso (I_E). Además, es necesario tener en cuenta el coste de otras partidas esenciales, necesarias para completar el sistema y que pueden correlacionarse con la inversión de los equipos principales, como son tuberías, instrumentación, obra civil, etc. A partir de estas consideraciones, se puede estimar la inversión fija total (I_F), por aplicación de factores experimentales (f_i, f_{Ii}) a la inversión en equipos principales de proceso (I_E). Dichos factores experimentales se obtienen del estudio de procesos similares.

La ecuación que estima la inversión fija total es la siguiente:

$$I_F = I_E \cdot (1 + \sum f_i) \cdot (1 + \sum f_{Ii}) \qquad \text{(E.7.1)}$$

Donde:

I_F: Inversión fija del sistema completo.
I_E: Coste del equipo principal instalado.
f_i: Factores de multiplicación para la estimación de costes directos como tuberías, instrumentación, construcciones, etc
f_{Ii}: Factores de multiplicación para la estimación de costes indirectos como honorarios de ingeniería, contratistas, contingencias, etc.

El coste de cada una de las partidas de las que consta el presupuesto, se ha determinado a partir del análisis económico del programa ASPEN.

La planta que se ha tomado como modelo para el análisis económico es la presentada previamente con todos los bloques que se han tratado.

7.1 Evaluación económica

Dado que el programa calcula los costes con una moneda diferente al euro, aplicaremos un cambio de divisa. En cuanto al IPC, dado que está actualizado al año actual, no habría que hacer ningún cambio.

$$Coste\ (€_{18}) = Coste\ (\$_{18}) \cdot \left(\frac{0{,}8369\ €_{18}}{\$_{18}}\right) \qquad \text{(E.7.2)}$$

El capital invertido se ha calculado como la suma del capital inmovilizado y el capital circulante:

$$\text{Capital invertido} = C_{\text{inmovilizado}} + C_{\text{circulante}}$$

El capital inmovilizado consta de las siguientes partidas.

- Aparatos y equipos.
- Gastos de instalación de aparatos y equipos.
- Tuberías y válvulas.
- Instrumentos de medición y control.
- Aislamientos caloríficos.
- Instalación eléctrica.
- Terrenos y edificios.
- Instalaciones auxiliares.
- Honorarios de proyecto y dirección de montaje.
- Contrata de obras.
- Gastos imprevistos.
- Gastos de gestión y constitución.
- Gastos de puesta a punto.

Aparatos y equipos empleados en las diferentes etapas del proceso, desde la limpieza del gas, hasta la purificación y almacenamiento de los productos.

Tabla 8. Principales equipos de la planta

Equipo	Número de unidades	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Sistema de amina de alta presión	1	5.219.960	5.219.960
Absorbedor ABS-01	1	13.198	13.198
Absorbedor ABS-02	1	11.473	11.473
Tanque de recolección	1	40.695	40.695
Intercambiador E-01	1	29.289	49.289
Intercambiador E-03	1	21.320	21.320
Intercambiador E-04	1	23.030	23.030
Intercambiador E-05	1	26.100	26.100
Reactor WGS WSR-01 y WSR-03	2	111.288	222.576
Tubería de vacío y tanque criogénico	1	91.300	91.300
Reactor F-T	1	7.750.345	7.750.345
Reactor Metanol	1	5.820.176	5.820.176
Columna metanol-agua TORRE-02	1	148.160	148.160
Columna TORRE-01	1	228.400	228.400
Separador	4	87.499	349.996
Turbina generadora EE	4	11.159.260	44.637.040
Tanques de almacenamiento	5	-	532.506
Total	-	-	**64.653.058**

Además de los equipos necesarios para el proceso, tenemos que considerar también:

- Tuberías y válvulas: como todas las corrientes son fluidos, el coste asociado a tuberías y válvulas, según el método de Chilton, se estima en un 30% de la partida correspondiente de los equipos.

- Instrumentos de control y medición: este coste varía en función del grado de automatización, para este caso, se ha estimado un 12% de la partida correspondiente a equipos.

- Aislamiento térmico: incluyendo tanto el material aislante como la mano de obra necesaria, siendo aproximadamente de un 6% del coste de los equipos.

- Terreno y edificios: La superficie de la parcela en la que se instalaría la planta se estima en 60.000 m^2, considerando un coste del terreno de 90 €/m^2. Añadimos el coste de los edificios, que al ser una instalación exterior, su coste se estima en un 4% del total del gasto de equipos.

- Instalaciones auxiliares: En esta partida se incluyen los costes de la instalación de los servicios auxiliares (agua, vapor y luz), estimándose en un 20% de los costes de aparatos y equipos.

- Honorarios de proyecto y dirección de montaje: Partiendo del capital físico, es decir, de la suma de todas las partidas. Los honorarios de los proyectos se estiman en un 12% del capital físico, la gestión de compras un 2%, y la dirección de obras el 6% del capital físico. El capital directo, o secundario, es la suma del capital físico más la última partida calculada.

Incluyendo estas cantidades de una forma gráfica se obtiene:

Tabla 9. Coste de inversión inicial

Tipo de partida	Coste (€)
Equipos	64.653.058
Instrumentación de control y medición	7.758.366,96
Aislamiento térmico	3.879.183,48
Terreno y edificios	2.586.122,32
Instalaciones auxiliares	12.930.611,6
Honorarios del proyecto	12.930.611,6
Total Inversión	**105.337.954**

7.1.1 Costes de fabricación

Tabla 10. Coste de los catalizadores empleados.

Tipo catalizador	Coste	Coste anual (€/año)
WGSR	85.500	28.500
SRR	34.180	11.393
F-T	4.992.600	1.664.200
Reactor Metanol	794.190	264.730
TOTAL	5.906.470	**1.968.823**

7.1.2 Coste de mano de obra.

Tabla 11. Coste de la mano de obra.

Designación	Precio	Número operarios	Total (€/año)
Ingeniero de planta	35.000	3	105.000
Supervisor de mantenimiento	32.500	1	35.000
Jefe de laboratorio	32.500	1	32.500
Técnico laboratorio	22.750	3	68.250
Técnico mantenimiento	22.800	6	136.800
Operarios	26.000	30	171.000
Administración	20.000	3	520.000
Director de planta	60.000	1	60.000
Total	-	-	**1.128.550**

7.1.3 Servicios generales

Como servicios generales, se considera el agua de refrigeración y operación, la amina necesaria para la eliminación de CO_2 y azufre, así como de los servicios auxiliares de calentamiento y el nitrógeno necesario para el equipo de criogenia:

$$C_{agua} = 301.143$$

Los gastos de electricidad son nulos, ya que la planta autoconsume parte de la electricidad producida en la planta de cogeneración.

7.1.4 Suministros

Se estima en un precio medio la corriente de gas de entrada de 0,05€/Kg, provocando así un gasto de **6.241.500€**

7.1.5 Amortización

Se ha decidido tomar un reparto constante. Es decir, destinar todos los años la misma cantidad de capital a esta partida. El cálculo se obtiene efectuando el cociente entre el coste total de inverside cada equipo o edificio y su tiempo de vida. Se ha toma un tiempo de vida medio de 13 años para los equipos y 15 años para las tuberías y válvulas.

Con estos valores se obtiene un coste total de las amortizaciones de **8.420.140€**

7.1.6 Impuestos

Se estiman en un 0,75% del coste total de inversión, obteniéndose una partida de **790.034,65 €**.

7.1.7 Gastos comerciales

Se estiman en un 1% de los costes de fabricación, esto es **163.679 €**.

7.1.8 Gastos financieros

Se estiman en un 7% del capital invertido, que son **7.373.656,78 €**.

Sumando todas estas cantidades, se obtienen unos gastos anuales de **26.387.526,43€.**

7.2 Estudio de rentabilidad

Se define como beneficio bruto, la diferencia entre los ingresos y los costes. En los ingresos incluiremos la electricidad de la planta generada por las turbinas, y que no se ha consumido para el autoabastecimiento, la venta de los carburantes, de hidrógeno y metanol.

Del balance de materia a la planta, **Anexo I**, se obtiene una cantidad de 1037,673 Kg/h de diésel, 697,651 Kg/h de gasolina, 11611,63 Kg/h de metanol y 23819,729 Kg/h de hidrógeno como subproducto. Tomando una densidad media de 832 Kg/m^3 para el diésel, 680 Kg/m^3 para la gasolina, 792 Kg/m^3 para el metanol y 0,071 Kg/m^3 en el caso del hidrógeno, obtenemos los siguientes resultados anuales:

Tabla 12. Ingresos procedentes de los productos anuales.

Concepto	Cantidad	Precio venta	Ingresos (€/año)
Gasolina	8.987.386 L/año	1,169 €$_{12}$/L	10.506.254,23
Diésel	10.925.467 L/año	1,392 €$_{12}$/L	15.208.250,06
Metanol	12.842.468 L/año	1,5 €/L	19.263.703
Hidrógeno	5.938.884 L/año	2,5 €/L	14.847.210
Electricidad	2.730 kW	11,413€/kWh	1.517.302
Total	-	-	**61.342.719**

Para este estudio se va a utilizar el método TIR, para el cual se tiene que definir un umbral de rentabilidad. Si el valor obtenido resultase inferior, el proyecto sería rechazado. Además, se define un periodo de amortización de los bienes de 10 años.

7.2.1 Cálculo del VAN y TIR

$$VAN = -INV + \left(\sum_{i=1}^{i=10} \frac{Qi}{(1+i)^n}\right) \quad \text{(E.7.3)}$$

Donde:

INV: corresponde con el valor inicial de la inversión requerida, es decir, 104.737.954€.

Qi: se define como el flujo de caja. En este caso es constante, con un valor de 34.955.192,57€.

i: tipo de interés medio, de un 5%.

n: periodo de amortización, definido anteriormente en 10 años.

r: rentabilidad interna del proyecto.

Para calcular la tasa interna de retorno, el valor actual neto se iguala a cero, en la ecuación anterior.

Debido a la complejidad de despejar "r" de la ecuación, se va a emplear un criterio de aproximación para definir su valor.

A continuación, se calculará el valor de "r" a través de la expresión del vencimiento medio. Dicha expresión proporcionará un valor de "r" inferior al real.

$$r' = \left(\frac{\sum_{i=1}^{i=10} Qi}{A}\right)^{Z} - 1 \qquad \text{(E.7.4)}$$

La incógnita "**z**" se obtiene del cálculo de la siguiente expresión:

$$z = \frac{\sum_{i=1}^{i=10} Qi}{\sum_{i=1}^{i=10} Qi \times i} \qquad \text{(E.7.5)}$$

Los términos "**A**" y "**Qi**" son:

A = 105.337.954 €

Qi = 34.955.192,57 €

De esta forma, se obtienen los siguientes valores:

z = $\frac{2}{11} = 0{,}18$

$\boldsymbol{r'} = 0{,}242 = \mathbf{24{,}2}\%$

De la misma forma, para calcular el límite superior en el que se situará el TIR, aplicaremos las siguientes fórmulas, con el fin de calcular "$\boldsymbol{r''}$".

$$r'' = \left(\frac{\sum_{i=1}^{i=10} Qi}{A}\right)^{Y} - 1 \qquad \text{(E.7.6)}$$

Donde el factor "**Y**" se calcula a través de la siguiente expresión:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^{i=10} \frac{Qi}{i}}{\sum_{i=1}^{i=10} Qi} \qquad \text{(E.7.7)}$$

Se sustituye los valores necesarios y se obtienen los siguientes resultados:

$Y = 0{,}29$

$\boldsymbol{r'' = 0{,}418 = 41{,}8\%}$

A la vista de los resultados, se deduce que la tasa interna de retorno se encuentra entre un 24,2% y el 41,8%, se obtiene un valor para el TIR del 40%.

Finalmente, para completar este estudio económico, se presenta el Periodo de Retorno de la Inversión, a través de los flujos de caja anuales en el plazo de 10 años anteriormente descrito.

Tabla 13 Flujos de caja

Año	Ingresos	Costes	Beneficio	Flujo de Caja Neto
1	0 €	105.337.954 €	-	-105.337.954 €
2	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	-70.382.761 €
3	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	-35.427.569 €
4	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	-472.376 €
5	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	34.482.816 €
6	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	69.438.009 €
7	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	104.393.201 €
8	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	139.348.394 €
9	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	174.303.587 €
10	61.342.719 €	26.387.526 €	34.955.193 €	209.258.779 €

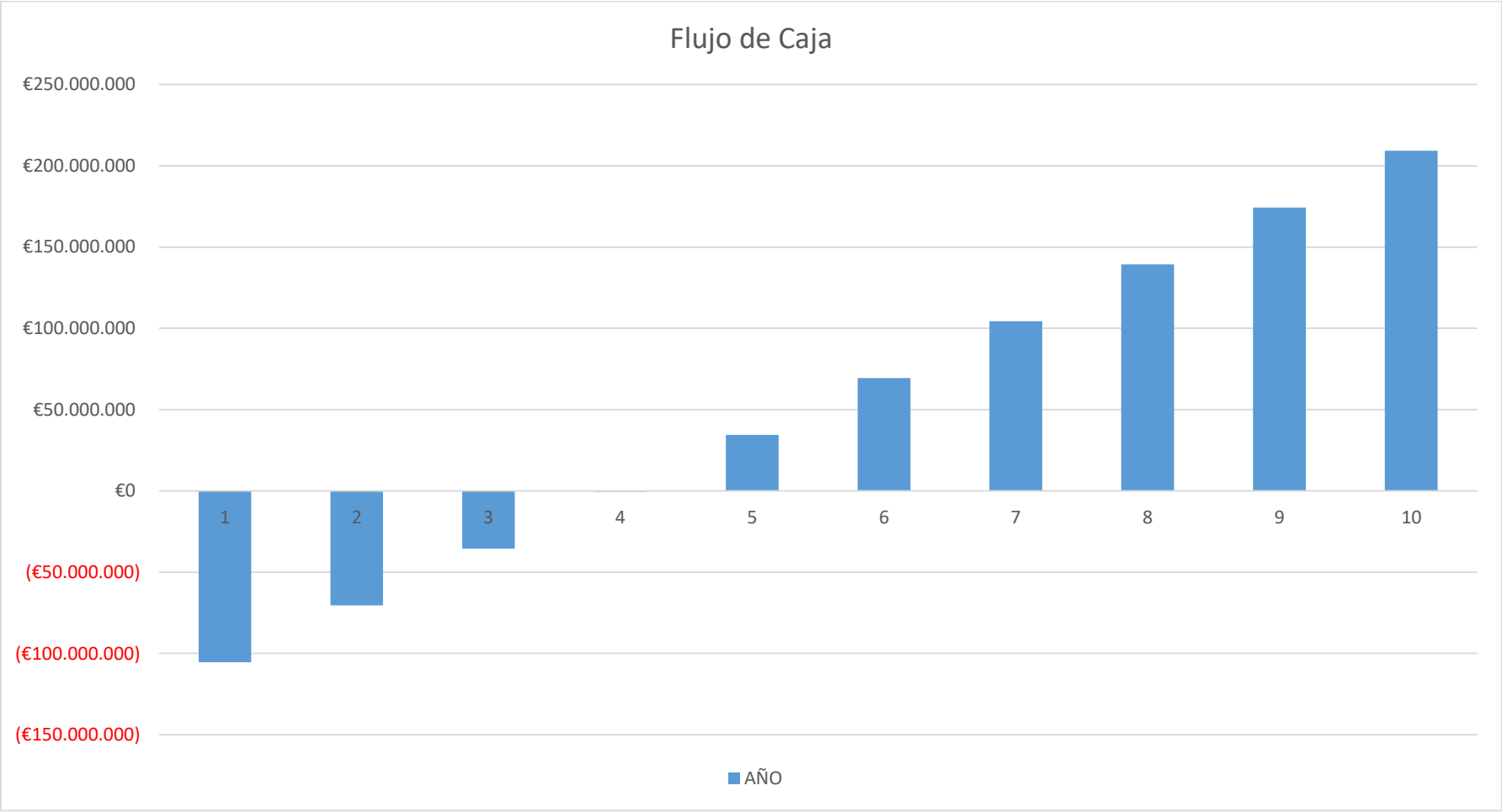


Figura 50. Flujos de caja a lo largo del periodo de amortización.

8.- CONCLUSIONES

8.1 Conclusiones

Tal como se demuestra en el estudio económico realizado en el apartado anterior, se define que la planta es rentable a partir del quinto año.

Así pues, también se ha determinado que un aumento en los precios de venta del diésel y/o gasolina, harían incrementar los beneficios de la planta, y por lo tanto, un menor tiempo de recuperación de la inversión.

De la misma forma, un posible aumento en el precio de la materia prima, véase, de la corriente de gas de síntesis, podría suponer un impacto económico de gran importancia, ya que si éste ascendiera demasiado podría llegar al extremo de que la planta diera pérdidas durante toda su vida útil.

Analizando el proceso total, es decir, desde la gasificación de la biomasa, el precio de esta materia prima también repercute en la rentabilidad de la planta. Actualmente se suministra la biomasa a un precio de 30€/t, el cual, lleva al precio de venta del gas necesario para esta planta. Si la biomasa sufriera un incremento en su valor de adquisición, conllevaría un incremento del coste del syngas empleado en la planta desarrollada.

Se puede determinar, que la producción de biocombustibles a partir de gas de síntesis obtenido por gasificación de biomasa, y aplicando un proceso de Fischer-Tropsch, todo esto combinado con la producción de metanol en las mismas instalaciones, es un proceso rentable, según el estudio realizado en el apartado anterior.

Aun así, esta planta podría disminuir el tiempo que tarda en ser rentabilizada si el subproducto obtenido del proceso, el hidrógeno, se vendiera en una mayor cantidad. De esta forma, además de disminuir el tiempo de recuperación de la inversión, aumentaría de una forma notoria los beneficios.

Se ha visto que la rentabilidad de la inversión es buena, obteniendo una Tasa de Rentabilidad Interna, TIR, del 40%, con un periodo de Retorno de la Inversión (Payback) de 5 años.

8.2 Líneas de trabajo futuras

Dada la baja rentabilidad que se obtiene aplicando un proceso de Fischer-Tropsch, es necesario seguir investigando con catalizadores que aumenten la eficiencia del proceso. Actualmente, en laboratorio, y bajo unas condiciones de operación de 30 bares y 270ºC, se ha llegado a conseguir una conversión del 60%.

Con el software ASPEN® se han conseguidos buenos resultados para este proceso, pero se necesita un alcance más amplio para poder materializarlo, pero sirve como base para futuras investigaciones y desarrollos de modelos.

Para ampliar este modelo, convendría utilizar otros programas como PROSIM PLUS®, COMSOL® o PETROX®, con el fin de poder profundizar más en la simulación, comparar resultados, y obtener una mejor optimización del proceso.

9.- BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

Albrecht, K., & Hallen, R. (2011). *A Brief Literature Overview of Various Routes to Biorenewable Fuels from Lipids for the National Alliance for Advanced Biofuels and Bio-products (NAABB) Consortium.*

Association, T. E. (2014). *What are Bio-Ethers?*

Bartholomew, C., & Farrauto, R. (2005). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes.* Wiley.

Be Energy Efficient. (2015). *Biofuels: The fuel of the future*. Obtenido de http://biofuel.org.uk/bioethers.html

Centre, N. N.-F. (2011). *Advanced Biofuels: The Potential for a UK Industry.* UK.

Colley, N., Baker, E., Stamnes, M., & Zuker, C. (1991). *The cyclophilin homolog ninaA is required in the secretory pathway.*

Council, S. A. (Diciembre de 2012). *EASAC*. (E. Academies, Editor) Obtenido de https://www.easac.eu/fileadmin/PDF_s/reports_statements/Easac_12_Biofuels_Complete.pdf

Dry, M. (1982). *Catalytic Aspects of Industrial Fischer-Tropsch Synthesis.* Journal of Molecular Catalysis.

Dry, M. E. (s.f.). *High quality diesel via the Fischer.Tropsch process.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology.

Fundación Cartif. (2012). *Obtención de Biocombustibles de 2ª generación, mediante la aplicación de la tecnología de gasificación.* Valladolid.

Gutiérrez Delgado, Luis A. (1997). *Planta para producir 1500 T/día de metanol a partir de gas de síntesis.*

Haid, M., Schubert, P., & Bayens, C. (2000). *Synthetic fuel and lubricants production using gas-to-liquids technology.* DGMK.

Lars, E. (2007). *Aspen HYSYS Simulation of CO2 Removalby Amine Absorption from a Gas Based Power Plant.* Norway.

Liu, Y., Zhang, C., Wang, Y., Lia, Y., Zhong, B., Li, Y., & Liang Bai, L. (2007). *Effect of co-feeding carbon dioxide on Fischer–Tropschsynthesis over an iron–manganese catalyst in a spinningbasket reactor.*

Lyko, H., Deerberg, G., & Weidner, E. (2009). *Coupled production in biorefineries - Combined use of biomass as a source of energy, fuels and materials.* Journal of Biotechnology.

Marciel, C. Á. (2009). *Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional.* México.

Marín Quemada, J. M., & San Martín González, E. (2014). *El futuro de los combustibles fósiles.*

Molina-Cárdenas, G. A., & Papa-Annibalini, J. (2013). *Mathematical Model of a Methanol Synthesis Quench Reactor.*

Muñoz, J., & Posada, A. (2009). *Simulation of hydrogen and methanol production through rice husk steam gasification.*

Nations, U. (2009). *The Biofuels Market: Current Situation.* Geneva & New York.

Newman, S. (1985). *Acid and Sour Gases Treating Processes.* Gulf Publishing Company.

REN21. (2011). *Renewables 2011: Global Status Report.* EE.UU.

Renovables, E. (10 de Enero de 2015). *Tipos de biocombustibles*. Obtenido de http://www.energiasrenovablesinfo.com/biomasa/tipos-biocombustibles/

Sasaoka, E., Taniguchi, K., Hirano, S., & Uddin, M. (1995). *Catalytic activity of ZnS formed from desulfurization sorbent ZnO for conversion of COS toH2S.*

Senden, M., Sie, S., & Post, M. (1992). *Engineering aspects of the conversion of natural gas into middle distillates.*

Spakowicz, D. J., & Strobel, S. A. (2015). *Biosynthesis of hydrocarbons and volatile organic compounds by fungi: bioengineering potential.*

Steynberg, A., & Dry, M. (2004). *Fischer-Tropsch Technology.* Elsevier.

Vega, C. O. (2015). *AINEnergía*. Obtenido de http://ainenergia.com/proceso-fischer-tropsch-historia/

Velasco, J. A. (2014). *Estado del arte de las tecnologías GTL y su aplicabilidad en Bolivia.* Bolivia.

Software utilizado

Aspen Plus® V10 2017

Aspen Process Economic Analyzer® V10 2017

Microsoft Visio® 2016

10.- ANEXOS

Corriente	GASACIDO	GASDULCE	LEANIN
Temperature K	348,1	319,2	323,1
Pressure atm	0,99	0,97	1,97
Vapor Frac	1	1	0
Mole Flow kmol/hr	5985,1	6448,271	7276,889
Mass Flow kg/hr	121000	125838,863	200000
Volume Flow l/min	2,88E+06	2,90E+06	3260,026
Enthalpy MMBtu/hr	-239,458	-331,65	-2082,287
Mass Flow kg/hr			
MDEA	0	2,212	76220,619
H2O	0	10798,935	118590,927
CO2	20691	14805,211	1,772
H2S	121	54,745	0
H3O+	0	0	0
OH-	0	0	0,426
HCO3-	0	0	834,3
CO3-2	0	0	540,624
HS-	0	0	0
S-2	0	0	0
MDEAH+	0	0	3811,332
N2	77440	77433,033	0
O2	0	0	0
CO	15125	15123,013	0
H2	3993	3992,545	0
CH4	3630	3629,17	0
DIESEL	0	0	0
GASOLINA	0	0	0
MEOH	0	0	0
C2H6	0	0	0
C2H2	0	0	0
C3H8	0	0	0
C30H62	0	0	0
Mole Flow kmol/hr			
MDEA	0	0,019	639,629
H2O	0	599,432	6582,797
CO2	470,145	336,407	0,04
H2S	3,55	1,606	0
H3O+	0	0	0
OH-	0	0	0,025
HCO3-	0	0	13,673
CO3-2	0	0	9,009
HS-	0	0	0
S-2	0	0	0
MDEAH+	0	0	31,716
N2	2764,383	2764,135	0

Corriente	GASACIDO	GASDULCE	LEANIN
O2	0	0	0
CO	539,978	539,907	0
H2	1980,773	1980,547	0
CH4	226,27	226,219	0
DIESEL	0	0	0
GASOLINA	0	0	0
MEOH	0	0	0
C2H6	0	0	0
C2H2	0	0	0
C3H8	0	0	0
C30H62	0	0	0
Cost $/hr	6050		
XAPP			
MDEA			0,092
H2O			0,905
CO2			0,003
WXAPP			
MDEA			0,4
H2O			0,595
CO2			0,005
ML-LOAD			0,034

Corriente	S1	WATERIN	WATEROUT	ZERO
Temperature K	969,3	317	316,7	302,2
Pressure atm	30	1	0,97	0,98
Vapor Frac	1	0	0	0
Mole Flow kmol/hr	3224,136	0	1,026	6679,188
Mass Flow kg/hr	62919,431	0	28,53	195132,607
Volume Flow l/min	143684,577		0,46	3045,333
Enthalpy MMBtu/hr	-100,986		-0,296	-1989,799
Mass Flow kg/hr				
MDEA	1,106	0	10,251	54384,569
H2O	5399,467	0	16,607	105370,663
CO2	7402,605	0	0,001	12,054
H2S	27,373	0	0	0,208
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0,05
HCO3-	0	0	0,287	6068,518
CO3-2	0	0	0,16	3404,026
HS-	0	0	0,003	64,047
S-2	0	0	0	0,043
MDEAH+	0	0	1,22	25818,191
N2	38716,516	0	0	6,967
O2	0	0	0	0
CO	7561,507	0	0	1,987
H2	1996,272	0	0	0,455
CH4	1814,585	0	0	0,83
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0,009	0	0,086	456,385
H2O	299,716	0	0,922	5848,961
CO2	168,204	0	0	0,274
H2S	0,803	0	0	0,006
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0,003
HCO3-	0	0	0,005	99,455
CO3-2	0	0	0,003	56,724
HS-	0	0	0	1,936
S-2	0	0	0	0,001
MDEAH+	0	0	0,01	214,845
N2	1382,067	0	0	0,249

Corriente	S1	WATERIN	WATEROUT	ZERO
O2	0	0	0	0
CO	269,954	0	0	0,071
H2	990,273	0	0	0,226
CH4	113,109	0	0	0,052
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr				
XAPP				
MDEA			0,093	0,098
H2O			0,9	0,879
CO2			0,007	0,023
WXAPP				
MDEA			0,402	0,41
H2O			0,587	0,554
CO2			0,011	0,035
ML-LOAD			0,077	0,233

Corriente	1	2	4	5
Temperature K	319,2	740,3	623,1	
Pressure atm	0,97	12	30	11
Vapor Frac	1	1	1	
Mole Flow kmol/hr	3224,136	3224,136	3224,136	0
Mass Flow kg/hr	62919,431	62919,431	62919,431	0
Volume Flow l/min	1,45E+06	273027,609	92458,985	0
Enthalpy MMBtu/hr	-165,825	-125,007	-136,792	
Mass Flow kg/hr				
MDEA	1,106	1,106	1,106	0
H2O	5399,467	5399,467	5399,467	0
CO2	7402,605	7402,605	7402,605	0
H2S	27,373	27,373	27,373	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	38716,516	38716,516	38716,516	0
O2	0	0	0	0
CO	7561,507	7561,507	7561,507	0
H2	1996,272	1996,272	1996,272	0
CH4	1814,585	1814,585	1814,585	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0,009	0,009	0,009	0
H2O	299,716	299,716	299,716	0
CO2	168,204	168,204	168,204	0
H2S	0,803	0,803	0,803	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	1382,067	1382,067	1382,067	0

Corriente	1	2	4	5
O2	0	0	0	0
CO	269,954	269,954	269,954	0
H2	990,273	990,273	990,273	0
CH4	113,109	113,109	113,109	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr				
XAPP				
MDEA				
H2O				
CO2				
WXAPP				
MDEA				
H2O				
CO2				
ML-LOAD				

Corriente	6	8	9	10
Temperature K	450	317	372,4	323,1
Pressure atm	11	1	4	1,97
Vapor Frac	1	0	1	0
Mole Flow kmol/hr	3224,136	5,513	3224,136	18330,893
Mass Flow kg/hr	62919,432	100	62919,432	500000
Volume Flow l/min	180787,644	1,681	410457,63	8186,874
Enthalpy MMBtu/hr	-153,861	-1,487	-161,156	-5219,2
Mass Flow kg/hr				
MDEA	1,106	0,793	1,106	199716,57
H2O	5286,809	99,199	5286,809	299957,15
CO2	7677,821	0	7677,821	0
H2S	27,373	0	27,373	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0,001	0	40,453
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0,007	0	285,829
N2	38716,516	0	38716,516	0
O2	0	0	0	0
CO	7386,343	0	7386,343	0
H2	2008,879	0	2008,879	0
CH4	1814,585	0	1814,585	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0,009	0,007	0,009	1675,984
H2O	293,462	5,506	293,462	16650,152
CO2	174,457	0	174,457	0
H2S	0,803	0	0,803	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	2,379
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	2,379
N2	1382,067	0	1382,067	0

Corriente	6	8	9	10
O2	0	0	0	0
CO	263,7	0	263,7	0
H2	996,527	0	996,527	0
CH4	113,109	0	113,109	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr				
XAPP				
MDEA		0,001		0,092
H2O		0,999		0,908
CO2		0		0
WXAPP				
MDEA		0,008		0,4
H2O		0,992		0,6
CO2		0		0
ML-LOAD		0		0

Corriente	11	12	13	14
Temperature K	323,7	327	323,7	
Pressure atm	0,97	0,98	0,97	1
Vapor Frac	0	0	1	
Mole Flow kmol/hr	0,733	18252,13	3199,038	0
Mass Flow kg/hr	20	503378	59621,478	0
Volume Flow l/min	0,328	8191,126	1,46E+06	0
Enthalpy MMBtu/hr	-0,209	-5237,12	-144,518	
Mass Flow kg/hr				
MDEA	7,938	182702,4	2,001	0
H2O	11,994	296595,9	6820,14	0
CO2	0	17,49	2879,141	0
H2S	0	0,115	0	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0,725	0	0
HCO3-	0,005	4456,238	0	0
CO3-2	0,01	2136,79	0	0
HS-	0	26,38	0	0
S-2	0	0,069	0	0
MDEAH+	0,053	17435,7	0	0
N2	0	4,166	38712,35	0
O2	0	0	0	0
CO	0	1,122	7385,222	0
H2	0	0,317	2008,562	0
CH4	0	0,524	1814,061	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0,067	1533,204	0,017	0
H2O	0,666	16463,58	378,575	0
CO2	0	0,397	65,42	0
H2S	0	0,003	0	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0,043	0	0
HCO3-	0	73,032	0	0
CO3-2	0	35,607	0	0
HS-	0	0,798	0	0
S-2	0	0,002	0	0
MDEAH+	0	145,091	0	0
N2	0	0,149	1381,919	0

Corriente	11	12	13	14
O2	0	0	0	0
CO	0	0,04	263,66	0
H2	0	0,157	996,37	0
CH4	0	0,033	113,077	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr				
XAPP				
MDEA	0,091	0,091		
H2O	0,908	0,903		
CO2	0	0,006		
WXAPP				
MDEA	0,4	0,397		
H2O	0,6	0,593		
CO2	0,001	0,01		
ML-LOAD	0,004	0,065		

Corriente	15	16	17
Temperature K	323,1	900	323,1
Pressure atm	1	1	1
Vapor Frac	1	1	1
Mole Flow kmol/hr	10913,348	3425,191	10913,348
Mass Flow kg/hr	22000	59621,478	22000
Volume Flow l/min	4,83E+06	4,22E+06	4,83E+06
Enthalpy MMBtu/hr	7,475	-64,654	7,475
Mass Flow kg/hr			
MDEA	0	2,001	0
H2O	0	4783,034	0
CO2	0	2879,141	0
H2S	0	0	0
H3O+	0	0	0
OH-	0	0	0
HCO3-	0	0	0
CO3-2	0	0	0
HS-	0	0	0
S-2	0	0	0
MDEAH+	0	0	0
N2	0	38712,35	0
O2	0	0	0
CO	0	10552,542	0
H2	22000	2692,409	22000
CH4	0	0,001	0
DIESEL	0	0	0
GASOLINA	0	0	0
MEOH	0	0	0
C2H6	0	0	0
C2H2	0	0	0
C3H8	0	0	0
C30H62	0	0	0
Mole Flow kmol/hr			
MDEA	0	0,017	0
H2O	0	265,499	0
CO2	0	65,42	0
H2S	0	0	0
H3O+	0	0	0
OH-	0	0	0
HCO3-	0	0	0
CO3-2	0	0	0
HS-	0	0	0
S-2	0	0	0
MDEAH+	0	0	0
N2	0	1381,919	0

Corriente	15	16	17
O2	0	0	0
CO	0	376,737	0
H2	10913,348	1335,6	10913,348
CH4	0	0	0
DIESEL	0	0	0
GASOLINA	0	0	0
MEOH	0	0	0
C2H6	0	0	0
C2H2	0	0	0
C3H8	0	0	0
C30H62	0	0	0
Cost $/hr			
XAPP			
MDEA			
H2O			
CO2			
WXAPP			
MDEA			
H2O			
CO2			
ML-LOAD			

Corriente	18	19	20
Temperature K	467,8	550	503,1
Pressure atm	1	1	10
Vapor Frac	1	1	1
Mole Flow kmol/hr	14338,539	14338,539	13668,28
Mass Flow kg/hr	81621,478	81621,478	81621,48
Volume Flow l/min	9,18E+06	1,08E+07	940526,2
Enthalpy MMBtu/hr	-57,178	-24,191	-102,88
Mass Flow kg/hr			
MDEA	2,001	2,001	2,001
H2O	4783,034	4783,034	10823,84
CO2	2879,141	2879,141	2879,141
H2S	0	0	0
H3O+	0	0	0
OH-	0	0	0
HCO3-	0	0	0
CO3-2	0	0	0
HS-	0	0	0
S-2	0	0	0
MDEAH+	0	0	0
N2	38712,35	38712,35	38712,35
O2	0	0	0
CO	10552,542	10552,542	1160,218
H2	24692,409	24692,409	22954,77
CH4	0,001	0,001	2417,559
DIESEL	0	0	1048,154
GASOLINA	0	0	704,698
MEOH	0	0	0
C2H6	0	0	736,643
C2H2	0	0	4,905
C3H8	0	0	177,203
C30H62	0	0	0
Mole Flow kmol/hr			
MDEA	0,017	0,017	0,017
H2O	265,499	265,499	600,814
CO2	65,42	65,42	65,42
H2S	0	0	0
H3O+	0	0	0
OH-	0	0	0
HCO3-	0	0	0
CO3-2	0	0	0
HS-	0	0	0
S-2	0	0	0
MDEAH+	0	0	0
N2	1381,919	1381,919	1381,919

Corriente	18	19	20
O2	0	0	0
CO	376,737	376,737	41,421
H2	12248,948	12248,948	11386,97
CH4	0	0	150,695
DIESEL	0	0	6,153
GASOLINA	0	0	6,169
MEOH	0	0	0
C2H6	0	0	24,498
C2H2	0	0	0,188
C3H8	0	0	4,019
C30H62	0	0	0
Cost $/hr			
XAPP			
MDEA			
H2O			
CO2			
WXAPP			
MDEA			
H2O			
CO2			
ML-LOAD			

Corriente	21	22	23	24
Temperature K	502,8	502,8	363,1	363,1
Pressure atm	4	4	4	4
Vapor Frac	1	1	0	0
Mole Flow kmol/hr	13055,131	613,154	613,154	600,831
Mass Flow kg/hr	69042,787	12578,69	12578,69	10825,84
Volume Flow l/min	2,25E+06	103851,6	230,06	186,916
Enthalpy MMBtu/hr	32,952	-136,068	-163,249	-159,982
Mass Flow kg/hr				
MDEA	0	2,001	1,797	1,848
H2O	0	10823,84	10823,81	10823,82
CO2	2879,141	0	0	0
H2S	0	0	0	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0,029	0,022
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0,206	0,154
N2	38712,35	0	0	0
O2	0	0	0	0
CO	1160,218	0	0	0
H2	22954,768	0	0	0
CH4	2417,559	0	0	0
DIESEL	0	1048,154	1048,154	0
GASOLINA	0	704,698	704,698	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	736,643	0	0	0
C2H2	4,905	0	0	0
C3H8	177,203	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0	0,017	0,015	0,016
H2O	0	600,814	600,813	600,813
CO2	65,42	0	0	0
H2S	0	0	0	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0,002	0,001
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0,002	0,001
N2	1381,919	0	0	0

Corriente	21	22	23	24
O2	0	0	0	0
CO	41,421	0	0	0
H2	11386,971	0	0	0
CH4	150,695	0	0	0
DIESEL	0	6,153	6,153	0
GASOLINA	0	6,169	6,169	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	24,498	0	0	0
C2H2	0,188	0	0	0
C3H8	4,019	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr				
XAPP				
MDEA			0	0
H2O			0,98	1
CO2			0	0
WXAPP				
MDEA			0	0
H2O			0,86	1
CO2			0	0
ML-LOAD			0	0

Corriente	25	26	27	28
Temperature K	363,1	487,3	395,4	319,2
Pressure atm	4	1	0,9	0,97
Vapor Frac	0	0	0	1
Mole Flow kmol/hr	12,322	6,154	6,169	3224,136
Mass Flow kg/hr	1752,852	1044,72	708,132	62919,431
Volume Flow l/min	43,145	29,283	19,13	1,45E+06
Enthalpy MMBtu/hr	-3,267	-1,57	-1,311	-165,825
Mass Flow kg/hr				
MDEA	0	0	0	1,106
H2O	0	0	0	5399,467
CO2	0	0	0	7402,605
H2S	0	0	0	27,373
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	0	0	0	38716,516
O2	0	0	0	0
CO	0	0	0	7561,507
H2	0	0	0	1996,272
CH4	0	0	0	1814,585
DIESEL	1048,154	1037,673	10,482	0
GASOLINA	704,698	7,047	697,651	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0	0	0	0,009
H2O	0	0	0	299,716
CO2	0	0	0	168,204
H2S	0	0	0	0,803
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	0	0	0	1382,067

Corriente	25	26	27	28
O2	0	0	0	0
CO	0	0	0	269,954
H2	0	0	0	990,273
CH4	0	0	0	113,109
DIESEL	6,153	6,092	0,062	0
GASOLINA	6,169	0,062	6,107	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr		1138,745	920,572	
XAPP				
MDEA	0	0	0	
H2O	0	0	0	
CO2	0	0	0	
WXAPP				
MDEA	0	0	0	
H2O	0	0	0	
CO2	0	0	0	
ML-LOAD				

Corriente	29	30	31	32
Temperature K		900	2203,5	773,1
Pressure atm	1	1	20	20
Vapor Frac		1	1	1
Mole Flow kmol/hr	0	3450,354	3450,354	3450,354
Mass Flow kg/hr	0	62919,431	62919,43	62919,43
Volume Flow l/min	0	4,25E+06	521487,1	183629,9
Enthalpy MMBtu/hr		-84,462	68,241	-97,823
Mass Flow kg/hr				
MDEA	0	1,106	1,106	1,106
H2O	0	3361,774	3361,774	3361,774
CO2	0	7402,605	7402,605	7402,605
H2S	0	27,373	27,373	27,373
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	0	38716,516	38716,52	38716,52
O2	0	0	0	0
CO	0	10729,74	10729,74	10729,74
H2	0	2680,316	2680,316	2680,316
CH4	0	0,001	0,001	0,001
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0	0,009	0,009	0,009
H2O	0	186,607	186,607	186,607
CO2	0	168,204	168,204	168,204
H2S	0	0,803	0,803	0,803
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	0	1382,067	1382,067	1382,067

Corriente	29	30	31	32
O2	0	0	0	0
CO	0	383,063	383,063	383,063
H2	0	1329,601	1329,601	1329,601
CH4	0	0	0	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr				
XAPP				
MDEA				
H2O				
CO2				
WXAPP				
MDEA				
H2O				
CO2				
ML-LOAD				

Corriente	33	34	35	36	37
Temperature K		773,1	350	350	345,5
Pressure atm	30	30	400	400	100
Vapor Frac		1	0	1	0,016
Mole Flow kmol/hr	0	3450,354	716,615	2001,647	716,606
Mass Flow kg/hr	0	62919,43	17919,51	44999,92	17919,51
Volume Flow l/min	0	122792,2	384,251	2942,637	423,311
Enthalpy MMBtu/hr		-94,263	-171,875	-21,474	-172,335
Mass Flow kg/hr					
MDEA	0	1,106	1,106	0	0,001
H2O	0	5175,985	6256,411	61,7	6256,252
CO2	0	2970,641	11,134	169,391	10,775
H2S	0	27,373	3,899	23,474	3,838
H3O+	0	0	0	0	0,013
OH-	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0,498
CO3-2	0	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0	0,059
S-2	0	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0	1,114
N2	0	38716,52	277,472	38439,04	277,472
O2	0	0	0	0	0
CO	0	13550,5	64,148	5009,041	64,148
H2	0	2477,309	8,459	865,237	8,459
CH4	0	0,001	0	0,001	0
DIESEL	0	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0	0
MEOH	0	0	11296,88	432,03	11296,88
C2H6	0	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr					
MDEA	0	0,009	0,009	0	0
H2O	0	287,311	347,284	3,425	347,275
CO2	0	67,5	0,253	3,849	0,245
H2S	0	0,803	0,114	0,689	0,113
H3O+	0	0	0	0	0,001
OH-	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0,008
CO3-2	0	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0	0,002
S-2	0	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0	0,009
N2	0	1382,067	9,905	1372,162	9,905

Corriente	33	34	35	36	37
O2	0	0	0	0	0
CO	0	483,767	2,29	178,828	2,29
H2	0	1228,897	4,196	429,211	4,196
CH4	0	0	0	0	0
DIESEL	0	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0	0
MEOH	0	0	352,563	13,483	352,563
C2H6	0	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0	0
Cost $/hr					
XAPP					
MDEA			0		0
H2O			0,485		0,492
CO2			0		0
WXAPP					
MDEA			0		0
H2O			0,349		0,354
CO2			0,001		0,001
ML-LOAD			27,269		23,056

Corriente	38	39	40	41	42
Temperature K	344,5	342,7	287,6	293,2	271,4
Pressure atm	50	4	150	150	4
Vapor Frac	0,02	0,029	1	0,993	0,997
Mole Flow kmol/hr	716,607	716,608	2001,647	2001,647	2001,647
Mass Flow kg/hr	17919,51	17919,51	44999,92	44999,92	44999,92
Volume Flow l/min	497,886	2722,138	5428,717	5547,453	185115,8
Enthalpy MMBtu/hr	-172,425	-172,425	-25,276	-25,276	-25,276
Mass Flow kg/hr					
MDEA	0,001	0,003	0	0	0
H2O	6256,256	6256,293	61,7	61,7	61,7
CO2	10,783	10,854	169,391	169,391	169,391
H2S	3,834	3,795	23,474	23,474	23,474
H3O+	0,012	0,003	0	0	0
OH-	0	0	0	0	0
HCO3-	0,487	0,388	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0	0
HS-	0,063	0,101	0	0	0
S-2	0	0	0	0	0
MDEAH+	1,114	1,112	0	0	0
N2	277,472	277,472	38439,04	38439,04	38439,04
O2	0	0	0	0	0
CO	64,148	64,148	5009,041	5009,041	5009,041
H2	8,459	8,459	865,237	865,237	865,237
CH4	0	0	0,001	0,001	0,001
DIESEL	0	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0	0
MEOH	11296,88	11296,88	432,03	432,03	432,03
C2H6	0	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr					
MDEA	0	0	0	0	0
H2O	347,275	347,277	3,425	3,425	3,425
CO2	0,245	0,247	3,849	3,849	3,849
H2S	0,112	0,111	0,689	0,689	0,689
H3O+	0,001	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0	0
HCO3-	0,008	0,006	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0	0
HS-	0,002	0,003	0	0	0
S-2	0	0	0	0	0
MDEAH+	0,009	0,009	0	0	0
N2	9,905	9,905	1372,162	1372,162	1372,162

Corriente	38	39	40	41	42
O2	0	0	0	0	0
CO	2,29	2,29	178,828	178,828	178,828
H2	4,196	4,196	429,211	429,211	429,211
CH4	0	0	0	0	0
DIESEL	0	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0	0
MEOH	352,563	352,563	13,483	13,483	13,483
C2H6	0	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0	0
Cost $/hr					
XAPP					
MDEA	0	0		0	0
H2O	0,494	0,498		0,229	0,421
CO2	0	0		0,001	0
WXAPP					
MDEA	0	0		0	0
H2O	0,355	0,358		0,144	0,29
CO2	0	0		0,001	0
ML-LOAD	19,59	4,275		5255,922	111,244

Corriente	43	44	45	46	47
Temperature K	271,4	342,7	271,4	342,7	341,1
Pressure atm	4	4	4	4	4
Vapor Frac	1	1	0	0	0
Mole Flow kmol/hr	1984,739	16,774	16,908	699,84	716,748
Mass Flow kg/hr	44506,19	366,332	493,73	17553,18	18046,911
Volume Flow l/min	184087,6	1966,283	9,869	359,525	369,547
Enthalpy MMBtu/hr	-21,682	-0,321	-4,033	-172,243	-176,276
Mass Flow kg/hr					
MDEA	0	1,103	0	0	0
H2O	0	0,117	61,7	6256,293	6317,993
CO2	169,391	11,134	0	0	0
H2S	23,474	3,899	0	0	0
H3O+	0	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0,003	0,003
N2	38439,04	277,472	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
CO	5009,041	64,148	0	0	0
H2	865,237	8,459	0	0	0
CH4	0,001	0	0	0	0
DIESEL	0	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0	0
MEOH	0	0	432,03	11296,88	11728,915
C2H6	0	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr					
MDEA	0	0,009	0	0	0
H2O	0	0,007	3,425	347,277	350,702
CO2	3,849	0,253	0	0	0
H2S	0,689	0,114	0	0	0
H3O+	0	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0	0
N2	1372,162	9,905	0	0	0

Corriente	43	44	45	46	47
O2	0	0	0	0	0
CO	178,828	2,29	0	0	0
H2	429,211	4,196	0	0	0
CH4	0	0	0	0	0
DIESEL	0	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0	0
MEOH	0	0	13,483	352,563	366,046
C2H6	0	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0	0
Cost $/hr					
XAPP					
MDEA		0,99	0	0	0
H2O		0,01	0,203	0,496	0,489
CO2		0	0	0	0
WXAPP					
MDEA		0,998	0	0	0
H2O		0,002	0,125	0,356	0,35
CO2		0	0	0	0
ML-LOAD		0	0	0	0

Corriente	48	49	50	51
Temperature K	272	272	272	337,6
Pressure atm	4	4	4	0,99
Vapor Frac	1	1	1	0
Mole Flow kmol/hr	2001,513	438,933	1562,58	365,893
Mass Flow kg/hr	44872,521	1141,256	43731,27	11674,81
Volume Flow l/min	186060,096	40935,722	144944,2	259,168
Enthalpy MMBtu/hr	-22,003	-0,33	-21,683	-82,557
Mass Flow kg/hr				
MDEA	1,103	0	1,103	0
H2O	0,118	0	0,118	63,18
CO2	180,525	0,181	180,344	0
H2S	27,373	0,027	27,345	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	38716,516	271,016	38445,5	0
O2	0	0	0	0
CO	5073,189	5,073	5068,116	0
H2	873,696	864,959	8,737	0
CH4	0,001	0	0,001	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	11611,63
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr				
MDEA	0,009	0	0,009	0
H2O	0,007	0	0,007	3,507
CO2	4,102	0,004	4,098	0
H2S	0,803	0,001	0,802	0
H3O+	0	0	0	0
OH-	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0
CO3-2	0	0	0	0
HS-	0	0	0	0
S-2	0	0	0	0
MDEAH+	0	0	0	0
N2	1382,067	9,674	1372,393	0

Corriente	48	49	50	51
O2	0	0	0	0
CO	181,118	0,181	180,937	0
H2	433,407	429,073	4,334	0
CH4	0	0	0	0
DIESEL	0	0	0	0
GASOLINA	0	0	0	0
MEOH	0	0	0	362,386
C2H6	0	0	0	0
C2H2	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0
C30H62	0	0	0	0
Cost $/hr		1791,771		11674,81
XAPP				
MDEA	0,993		0,991	0
H2O	0,007		0,009	0,01
CO2	0		0	0
WXAPP				
MDEA	0,999		0,999	0
H2O	0,001		0,001	0,005
CO2	0		0	0
ML-LOAD	0		0	

Corriente	52	54
Temperature K	372,6	1446,7
Pressure atm	1	400
Vapor Frac	0	1
Mole Flow kmol/hr	350,855	3450,354
Mass Flow kg/hr	6372,105	62919,431
Volume Flow l/min	111,506	18219,452
Enthalpy MMBtu/hr	-93,024	-17,58
Mass Flow kg/hr		
MDEA	0,003	1,106
H2O	6254,813	5175,985
CO2	0	2970,641
H2S	0	27,373
H3O+	0	0
OH-	0	0
HCO3-	0	0
CO3-2	0	0
HS-	0	0
S-2	0	0
MDEAH+	0	0
N2	0	38716,516
O2	0	0
CO	0	13550,5
H2	0	2477,309
CH4	0	0,001
DIESEL	0	0
GASOLINA	0	0
MEOH	117,289	0
C2H6	0	0
C2H2	0	0
C3H8	0	0
C30H62	0	0
Mole Flow kmol/hr		
MDEA	0	0,009
H2O	347,195	287,311
CO2	0	67,5
H2S	0	0,803
H3O+	0	0
OH-	0	0
HCO3-	0	0
CO3-2	0	0
HS-	0	0
S-2	0	0
MDEAH+	0	0
N2	0	1382,067

Corriente	52	54
O2	0	0
CO	0	483,767
H2	0	1228,897
CH4	0	0
DIESEL	0	0
GASOLINA	0	0
MEOH	3,66	0
C2H6	0	0
C2H2	0	0
C3H8	0	0
C30H62	0	0
Cost $/hr		
XAPP		
MDEA	0	
H2O	0,99	
CO2	0	
WXAPP		
MDEA	0	
H2O	0,982	
CO2	0	
ML-LOAD	0	

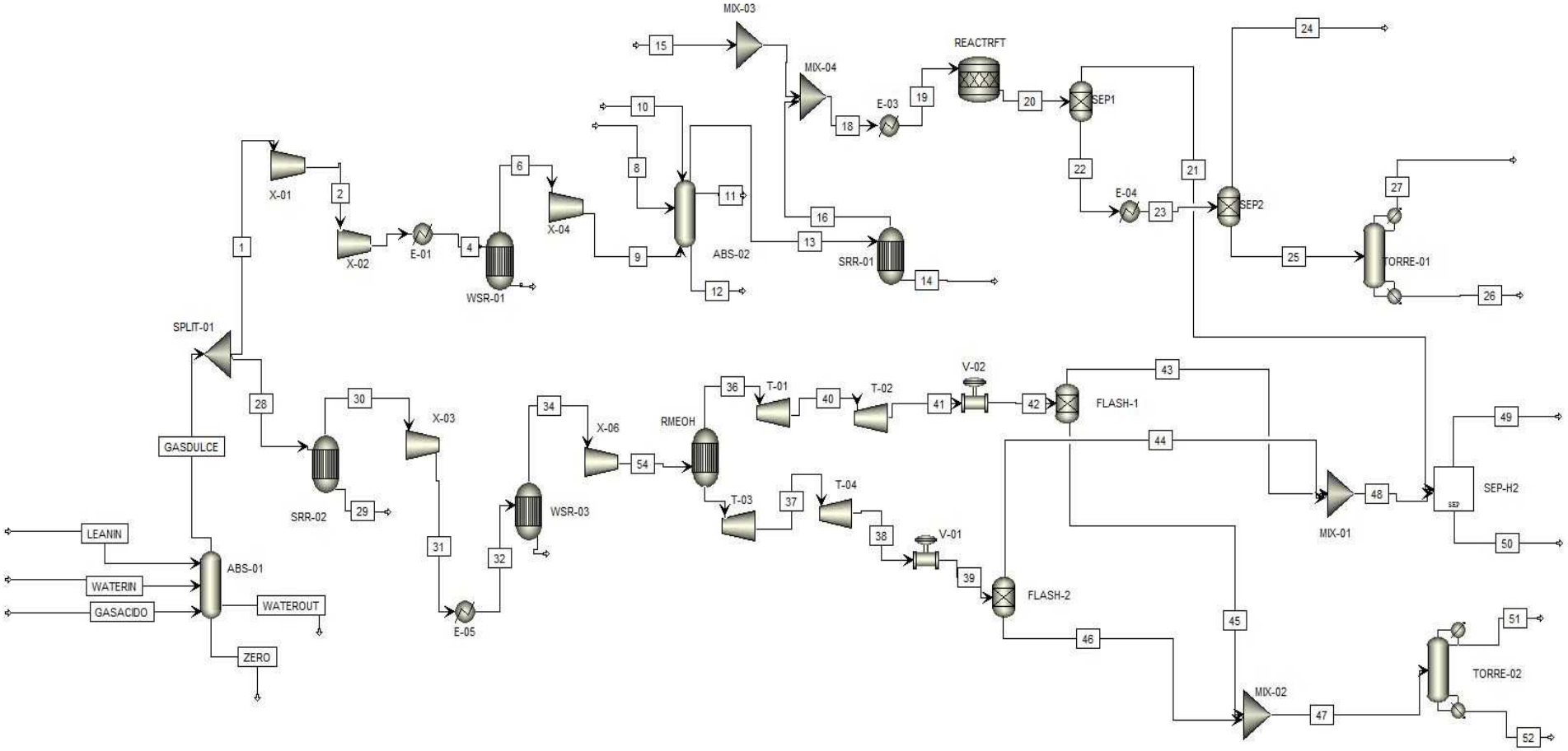
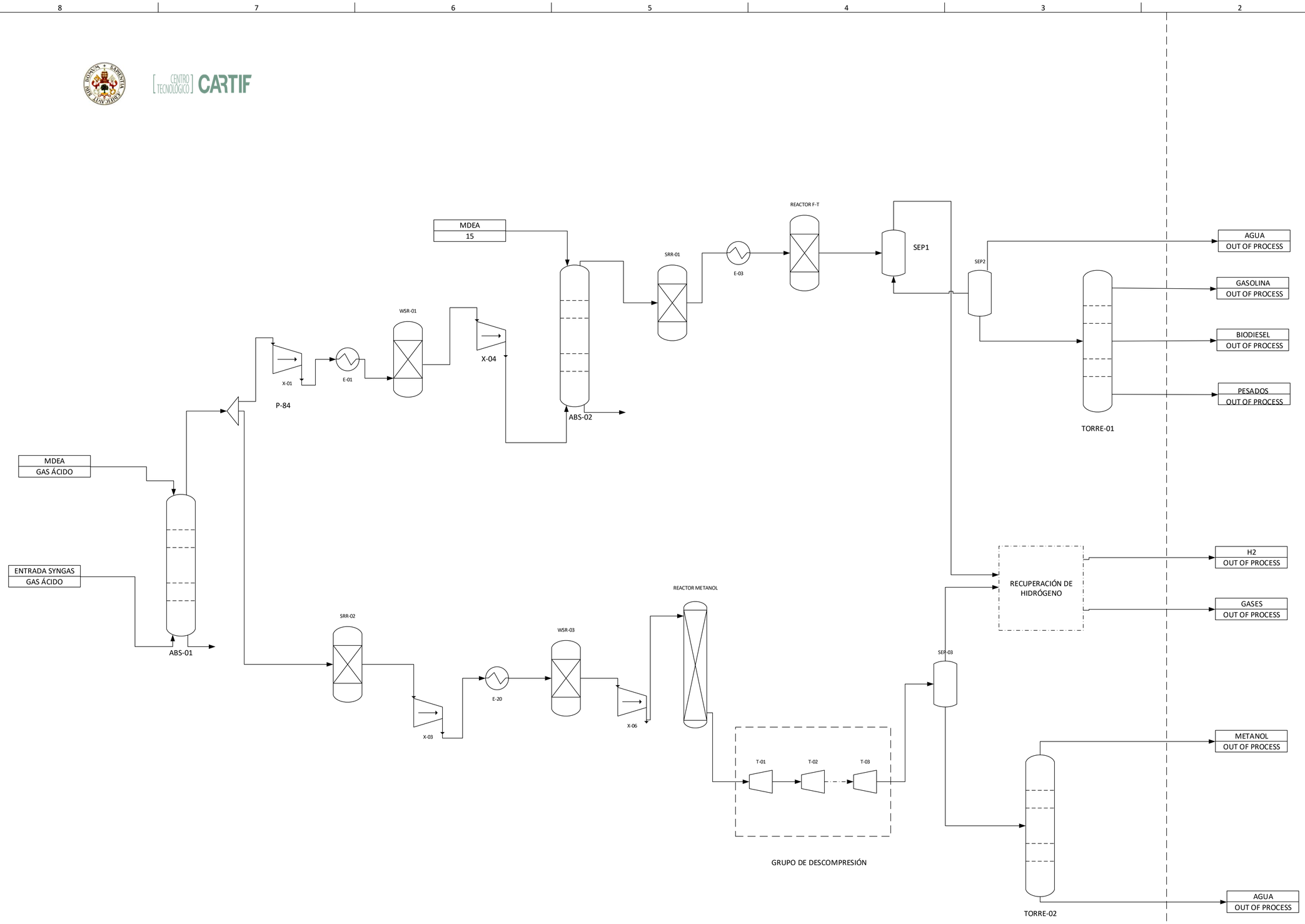


Diagrama de implantación de equipos en el software de simulación Aspen Plus.



Anexo II

REALIZADO POR	FECHA 20/03/2018
LUIS J. GUTIÉRREZ ESCRIBANO	
NOMBRE DE LA PLANTA	
PLANTA PRODUCTORA DE BIODIESEL Y METANOL	
TÍTULO DEL DIAGRAMA	
DIAGRAMA DE BLOQUES	
CLIENT PROJECT NUMBER	CLIENT DWG NUMBER
JOB NUMBER	UNIT / PAGE / REV