



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELO TERMODINÁMICO DEL PROCESO
DE GASIFICACIÓN PARA RESIDUOS DE
REFINACIÓN**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA

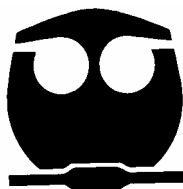
INGENIERIA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A:

KARLA DEL VALLE MEDINA

TUTOR:

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ.
Vocal: DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.
Secretario: DR. MIGUEL ÁNGEL LEIVA Y NUNCIO.
1er Suplente: M. EN C. ENRIQUE AGUILAR RODRÍGUEZ.
2do Suplente: DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA.

Lugar donde se realizó la tesis:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.
FACULTAD DE QUÍMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA

FIRMA

“Y todo lo que pidieréis en oración, creyendo, lo recibiréis”. Mateo 21:22.

“porque nada hay imposible para Dios”. Lucas 1:37.

Agradecimientos.

A Dios, por su guía, paciencia y amor infinitos.

A mi mamá por su amor y apoyo incondicional.

A mi abuelita, por su gran cariño y cuidados.

A mi tía Rosalba, por su enorme disposición y cariño.

A mi hermano, a quien siempre he admirado.

Al resto de mi familia por su confianza y apoyo.

A mis amigos, por darme ánimos y estar conmigo.

A mi tutor, por su paciencia, disposición y apoyo en la realización de este trabajo.

A mi queridísima facultad de Química, por la excelente formación que he recibido.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por tener el gran honor de ser su alumna.

A CONACYT y DGEP, por su apoyo durante la maestría.

Índice

| | |
|--|----|
| Introducción | 1 |
| Objetivos | 2 |
| Capítulo 1. Generalidades del Proceso de Gasificación | 3 |
| 1.1. Historia y desarrollo del proceso de gasificación | 3 |
| 1.2. Termodinámica de la Gasificación | 4 |
| 1.2.1. Reacciones | 5 |
| 1.2.2. Equilibrio Termodinámico | 6 |
| 1.2.3. Cinética de la Gasificación | 7 |
| 1.2.4. Modelo termodinámico del proceso de gasificación | 8 |
| 1.3. Deducciones a partir del modelo termodinámico | 13 |
| 1.3.1. Efecto de la Presión | 13 |
| 1.3.2. Efecto de la Temperatura | 12 |
| 1.3.3. Huella del Combustible | 13 |
| 1.3.4. Eficiencia de Gas Frío | 13 |
| 1.4. Tipos de Alimentación | 14 |
| 1.4.1. Sólidos | 14 |
| 1.4.2. Líquidos y Gases | 15 |
| 1.4.3. Biomasa y Corrientes de Desperdicios | 17 |
| 1.4.4. Procesos de Gasificación | 18 |
| 1.4.5. Enfriamiento del Gas de Síntesis | 24 |
| 1.5. Procesos de Gasificación | 18 |
| 1.5.1. Gasificación de Sólidos | 18 |
| 1.5.2. Gasificación de Líquidos | 25 |
| 1.5.3. Gasificación de Gases | 27 |
| 1.5.4. Gasificación de Biomasa | 27 |
| 1.6. Enfriamiento del Gas de Síntesis | 27 |
| 1.6.1. Apagado con Agua | 28 |
| 1.6.2. Intercambiador de Calor | 28 |
| 1.7. Remoción de Partículas | 28 |
| 1.8. Aplicaciones | 29 |
| 1.8.1. Amoníaco | 30 |
| 1.8.2. Metanol | 31 |
| 1.8.3. Hidrógeno | 31 |
| 1.8.4. Monóxidos de Carbono y Oxo-Alcoholes | 32 |
| 1.8.5. Combustibles Sintéticos | 33 |
| 1.8.6. Energía | 33 |
| 1.8.7. Celdas de Combustible | 34 |
| 1.9. Tecnologías auxiliares | 34 |
| 1.9.1. Suministro de oxígeno | 34 |
| 1.9.2. Tratamiento del Gas de Síntesis | 35 |
| 1.10. Aspectos Económicos, Ambientales y de Seguridad | 36 |
| 1.10.1. Aspectos Económicos | 36 |
| 1.10.2. Aspectos Ambientales | 37 |
| 1.10.3. Aspectos de Seguridad | 37 |
| 1.11. El Futuro de la Gasificación | 37 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 2. Descripción del Modelo | 40 |
| 2.1. Consideraciones y Suposiciones Generales para el Desarrollo del Modelo del Gasificador | 40 |
| 2.1.1. Selección de las Reacciones para el Gasificador | 40 |
| 2.1.2. Consideraciones para Resolver el Balance de Materia del Gasificador | 41 |
| 2.1.3. Consideraciones para Resolver el Balance de Energía del Gasificador | 42 |
| 2.2. Planteamiento de la Solución del Balance de Materia para el Gasificador | 42 |
| 2.2.1. Algoritmo de Solución | 42 |
| 2.3. Planteamiento de la Solución del Balance de Energía para el Gasificador | 49 |
| 2.3.1. Algoritmo de Solución | 49 |
| 2.3.2. Segundo Balance de Materia | 50 |
| 2.3.3. Balance de Energía | 52 |
| 2.4. Resolución de los Balances de Materia y Energía para el Gasificador | 53 |
| 2.4.1. Cálculos de una Sola Variable | 54 |
| 2.4.2. Cálculos de Dos variables | 55 |
| 2.4.3. Cálculos con Dos Condiciones | 55 |
| 2.5. Balance de Materia para el Enfriamiento del Gas de Síntesis | 57 |
| 2.5.1. Intercambiador de Calor | 57 |
| 2.5.2. Apagado con Agua | 58 |
| 2.5.2.1. Apagado con Agua Parcial | 59 |
| 2.5.2.2. Apagado con Agua Total | 61 |
| 2.6. Balance de Materia para los Procesos de Acondicionamiento | 63 |
| 2.6.1. Acondicionamiento para Síntesis de Substancias Químicas Básicas | 63 |
| 2.6.2. Acondicionamiento para Generación de Energía | 65 |
| Capítulo 3. Resultados y Análisis de Resultados | 67 |
| 3.1. Resultados para el Gasificador | 67 |
| 3.1.1. Resultados para Cálculos de una Sola Variable | 67 |
| 3.1.2. Resultados para Cálculos de Dos Variables y Dos Condiciones | 76 |
| 3.2. Resultados para los Procesos de Enfriamiento para el Gas de Síntesis | 78 |
| 3.2.1. Flujo de Agua Condensada en el Proceso de Enfriamiento | 78 |
| 3.2.2. Concentraciones de los Productos y Reactivos de la Reacción Inversa de CO | 79 |
| 3.3. Resultados para los Procesos de Acondicionamiento | 81 |
| 3.3.1. Acondicionamiento del Gas de Síntesis para la Producción de Amoníaco e Hidrógeno | 81 |
| 3.3.2. Acondicionamiento del Gas de Síntesis para la Producción de Metanol | 84 |
| 3.4. Comparación de Resultados Contra Datos Bibliográficos | 85 |
| 3.5. Análisis de Resultados | 86 |
| Conclusiones | 88 |
| Recomendaciones | 89 |
| Glosario | 91 |
| Referencias | 92 |

| | |
|---|-----|
| Apéndice A. Bases Teóricas para Desarrollar el Balance de Materia | 93 |
| Grupos de Reacciones | 93 |
| Balance de Materia | 94 |
| Equilibrio Químico | 95 |
| Apéndice B. Bases Teóricas para Desarrollar el Balance de Energía | 96 |
| Calor Generado por Cambios de Temperatura, Calor Sensible | 97 |
| Calor Generado por Cambios de Fase, Calor Latente | 97 |
| Calor Generado por Reacciones Químicas, Calor de Reacción | 97 |
| Calor Generado por Reacciones de Combustión, Calor Estándar de Combustión | 98 |
| Apéndice C. Datos y Constantes Termodinámicas | 99 |
| Apéndice D. Rutinas de Fortran | 101 |

Introducción.

La tecnología de gasificación ha estado disponible desde principios del siglo pasado, y en sus orígenes se empleaba principalmente para procesar carbón. Básicamente, el término gasificación se define como la conversión de cualquier combustible fósil (sólido, líquido o gaseoso) en componentes gaseosos, gas de síntesis, mediante la aplicación de calor y presión en la presencia de vapor, donde el oxidante puede ser oxígeno puro, aire y/o vapor. Esta definición incluye a la oxidación parcial, que es la técnica más usada. El gas de síntesis es primariamente hidrógeno, monóxido de carbono y otros constituyentes gaseosos, cuyas proporciones variarán dependiendo de las condiciones en el gasificador y del tipo de alimentación.

El gas de síntesis puede ser usado como combustible para generar electricidad o vapor, así como también sustancias químicas básicas para una gran variedad de usos. La gasificación puede ser aplicada a combustibles líquidos, sólidos y gaseosos, tales como combustibles pesados, carbón y gas natural.

Debido al inevitable agotamiento de los combustibles fósiles, tecnologías alternativas para la generación de energía, como la gasificación, se vuelven más y más importantes cada día. Más aún, la gasificación implica la conversión de un combustible "sucio" en uno "limpio", lo que hace a esta tecnología aún más atractiva desde el punto de vista ambiental.

Pensando en lo mencionado anteriormente, se decidió construir un modelo capaz de representar algunos aspectos básicos de la gasificación, para su mejor entendimiento y uso en el futuro.

El propósito de este trabajo se centra en el desarrollo de un modelo termodinámico para un reactor de gasificación de flujo por arrastre, usando balances de materia y energía junto con ecuaciones de equilibrio. Se asumió gas ideal y equilibrio químico para todos los cálculos, suposiciones válidas para un reactor de flujo por arrastre operado a altas temperaturas. Este modelo es capaz de predecir los valores de algunas de las variables más importantes tales como: composición del gas de síntesis, flujos de oxígeno y/o vapor mínimo, etc.

El Capítulo 1 describe la historia y el concepto del proceso de gasificación, las reacciones involucradas, las bases termodinámicas y otras consideraciones útiles alrededor de la tecnología de gasificación; el Capítulo 2 describe el modelo termodinámico en sí y finalmente el Capítulo 3 muestra los resultados obtenidos para diferentes escenarios. Adicionalmente están las secciones de Conclusiones y Recomendaciones, así como varios Apéndices que proveen algunas de las bases teóricas y prácticas del proceso, además de datos básicos para el mejor entendimiento de nuestro trabajo.

El modelo fue programado en Visual Fortran 90, que es la mejor y más rápida opción para hacer los cálculos necesarios.

Objetivos.

1. Desarrollar los balances de materia y energía necesarios para modelar el comportamiento de un reactor de gasificación de flujo por arrastre con alimentación líquida, así como los balances para representar algunos procesos de enfriamiento y acondicionamiento del gas de síntesis.
2. Analizar las opciones de proceso desde un punto de vista termodinámico:
 - Composición y condiciones del gas de síntesis.
 - Consumo de materias primas (vapor de agua y oxígeno).
 - Consumo de energía.
 - Eficiencia energética.
 - Acondicionamiento del gas de síntesis para cuatro procesos posteriores: síntesis de amoníaco, síntesis de metanol y síntesis de hidrógeno.
3. Analizar los efectos que tienen la variación de presión, temperatura, composición de alimentación, flujo de vapor de agua y flujo de oxígeno en el proceso de gasificación.
4. Determinar las variables críticas del proceso.
5. Realizar un programa del modelo termodinámico de equilibrio para un proceso de gasificación en un reactor de flujo por arrastre en Fortran 90 que haga los cálculos necesarios para llevar a cabo los análisis del proceso antes mencionado, además de crear una interfase amigable para cualquier usuario que requiera hacer un estudio similar del proceso de gasificación.

Capítulo 1. Generalidades del Proceso de Gasificación.

En este capítulo se presenta un panorama general de la gasificación y se discuten los diferentes aspectos que deben ser tomados en cuenta para el desarrollo de este tipo de proceso.

La realización de este capítulo se basó principalmente en el libro *Gasification* de Christopher Higman y Maarten van der Burgt (Ref 2).

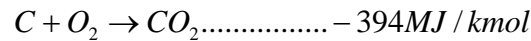
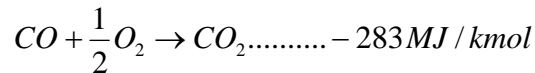
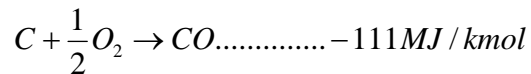
Antes de iniciar, es necesario mencionar que a lo largo de la tesis se usan de forma indistinta los términos de agente oxidante y oxígeno, vapor de agua y vapor, reactor de gasificación y gasificador, además de oxígeno y O₂, monóxido de carbono y CO, y similares.

1.1. Historia y desarrollo del proceso de gasificación

La producción de gas combustible a partir de combustibles sólidos se hace desde tiempo atrás. El término *gasificación* se refiere a la conversión de cualquier combustible carbonoso en un producto gaseoso con un poder calorífico útil. Este término incluye la pirólisis (aplicación de calor al combustible en ausencia de oxígeno), la oxidación parcial (con O₂, aire o vapor de agua para producir gas de síntesis CO+H₂) y la hidrogenación o hidrogasificación. La segunda técnica, que es la más dominante, puede ser aplicada a combustibles líquidos, sólidos y gaseosos, tales como combustibles pesados, carbón y gas natural.

Las alimentaciones más usadas para gasificar son el carbón, derivados del petróleo y materia orgánica.

El éxito de la producción de gases vía oxidación parcial, no sólo se debe al hecho de que un combustible gaseoso es más fácil de manejar que un sólido, también existe una base química que puede ser ilustrada por las siguientes reacciones:



Estas reacciones muestran que invirtiendo el 28% del poder calorífico del carbono puro para ser transformado en CO gas, el 72% restante aún sería conservado en el gas, esto es, para producir CO se necesitan solamente 111 MJ/kmol en vez de 394 MJ/kmol para producir CO₂ a partir de C y O₂. En la práctica, el combustible contiene no sólo carbono, si no también algo de hidrógeno, por lo que el porcentaje de poder calorífico del combustible disponible en el gas generalmente está entre el 75 y el 88%.

El principal producto de la gasificación es el gas de síntesis, que está constituido en su mayoría por H₂ y CO además de otros componentes gaseosos como CO₂, H₂O, CH₄, H₂S, etc., cuyas proporciones varían dependiendo de las condiciones en el gasificador y el tipo de alimentación.

Las aplicaciones del gas de síntesis van desde la producción de amoníaco, hidrógeno y metanol, pasando por la generación de combustibles líquidos como los producidos por la síntesis Fischer-Tropsch, hasta la generación de energía eléctrica.

Con el advenimiento del gas natural y la nafta en los 50's, la importancia de la gasificación a partir del carbón fue en declive. Sin embargo, la necesidad de gas de síntesis no. Al contrario la demanda de amoníaco como fertilizante nitrogenado creció exponencialmente, desarrollo que sólo fue satisfecho por la introducción a gran escala de la reformación con vapor de agua del gas natural y la nafta. De forma similar, aunque no tan espectacular, tomaron lugar los desarrollos de la producción de hidrógeno y metanol. Los años 50's fueron también los años en los que Shell y Texaco desarrollaron sus primeros procesos de gasificación.

Después, en los 70's surgió la primera crisis petrolera y con ella la escasez de gas natural, situación que sirvió para revivir el interés por la gasificación a partir de carbón como un importante proceso para la producción de combustibles líquidos y gaseosos. Sin embargo en los 80's se vivió una superabundancia de petróleo, por lo que la gasificación pasó nuevamente a segundo término.

Los últimos años han visto el renacimiento de la tecnología de gasificación. La generación de electricidad ha emergido como un nuevo gran mercado para este tipo de desarrollos. Ya que la gasificación es vista como un medio de aumentar la aceptabilidad ambiental del carbón y de incrementar la eficiencia total de la conversión de la energía química del carbón en electricidad, usando el gas de síntesis como combustible para las turbinas de gas. Además, la gasificación puede convertir los residuos pesados de la refinación en hidrógeno por medio de la gasificación para hidrogenar las fracciones pesadas y convertirlas en fracciones más ligeras como gasolinas, kerosenos, diesel; al mismo tiempo el azufre es removido en la refinería, reduciendo la presencia de éste en los productos finales.

Otra razón por la cual ha aumentado el desarrollo de la gasificación por oxidación parcial, es la de los proyectos de combustibles "Gas a Líquido", ya que un combustible líquido es mucho más fácil de transportar, pudiendo así llevar el gas de síntesis, producido en una locación remota, al mercado.

1.2. Termodinámica de la Gasificación

En el desarrollo de la teoría de la gasificación, se puede permitir el estudiar el caso de la gasificación simple del carbón y discutir por separado la influencia de las características de la alimentación.

En la discusión de los antecedentes teóricos de cualquier proceso químico, es necesario examinar la termodinámica (el estado en el cual el proceso se llevará a cabo bajo condiciones específicas de presión y temperatura, dado un tiempo suficiente) y la cinética (qué ruta tomará el proceso y que tan rápido llegará al producto deseado).

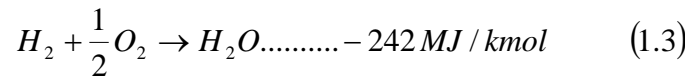
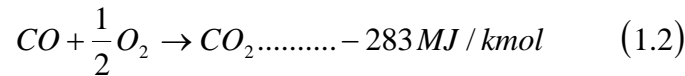
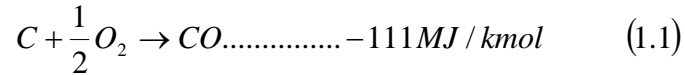
El proceso de gasificación toma lugar en un intervalo de temperaturas entre 800°C a 1800°C. La temperatura exacta dependerá de las características de la alimentación. En todo el intervalo de temperaturas, se puede asumir que la rapidez de cada una de las reacciones principales es lo suficientemente alta para modelar sobre la base de equilibrio termodinámico de los principales componentes del gas y del carbono (grafito). Esta suposición aplica incondicionalmente para cualquier tipo de reactor, excepto para el gasificador de lecho móvil y la gasificación de la biomasa a temperaturas alrededor de 850°C.

La discusión de la teoría de la gasificación se limitará al estudio de gasificadores que operen a temperaturas de 1000°C o mayores.

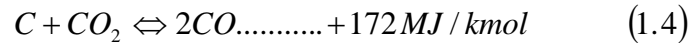
1.2.1. Reacciones

Durante el proceso de gasificación del carbono sólido en cualquiera de sus formas (carbón, coque, etc.), las principales reacciones químicas son aquellas que involucran al C, CO, CO₂, H₂, H₂O (o vapor de agua) y CH₄. Estas son:

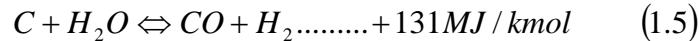
Reacciones de Combustión:



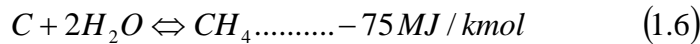
Reacción de Boudouard:



Reacción Agua-Gas:

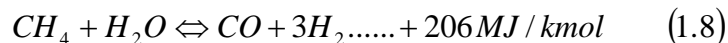
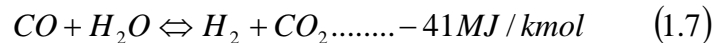


Reacción de Metanación:



Ya que las reacciones con oxígeno se llevan a cabo en su totalidad bajo las condiciones de gasificación, las reacciones (1.1), (1.2) y (1.3) no necesitan ser consideradas para determinar las composiciones al equilibrio del gas de síntesis. Las tres reacciones heterogéneas (1.4), (1.5) y (1.6) son suficientes.

Bajo la consideración de que la conversión del carbono es prácticamente total, las reacciones (1.4), (1.5) y (1.6) se pueden reducir a la reacción inversa de CO (Shift) y a la reacción de reformación de metano con vapor de agua.



Nótese que restando la reacción (1.4) de la (1.5) se obtiene la (1.7), y restando la (1.5) de la (1.6) se obtiene la (1.8).

Las reacciones (1.1), (1.4), (1.5) y (1.6) describen las cuatro rutas por las cuales un material carbonoso o un hidrocarburo pueden ser gasificados. La reacción (1.4) interviene en la producción de

CO puro cuando se gasifica carbono puro con una mezcla de O₂/CO₂. La reacción (1.5) es predominante en el proceso agua-gas, mientras que la reacción (1.6) es la base para todos los procesos de hidro-gasificación. Sin embargo, la mayoría de los procesos de gasificación se basan en el balance entre las reacciones (1.1) (oxidación parcial, exotérmica) y (1.5) (reacción agua-gas, endotérmica, modera el calor generado por la reacción (1.1)).

Las temperaturas de gasificación son tan altas que termodinámicamente, así como en la práctica, además del metano, ningún hidrocarburo puede estar presente en una cantidad apreciable.

Así, los principales productos de la gasificación son: C (como residuo o formado), CO, H₂, H₂O, CO₂ y CH₄, además de ciertos componentes traza que pueden influenciar la selección del tratamiento del gas de síntesis corriente abajo del gasificador, así como su comportamiento corrosivo y su potencial para depositarse. Dentro de los componentes traza sobresalen aquellos que contienen azufre y nitrógeno.

Los compuestos de azufre representan un veneno para el catalizador de la mayoría de las aplicaciones químicas, incluyendo amoníaco, metanol, FT y otras. En la generación de energía si no son removidos serán emitidos en los gases de chimenea como SO₂ y SO₃. En los procesos a altas temperaturas, como la gasificación, todos los compuestos de azufre se convierten esencialmente en H₂S (15,300 partes por millón volumen, ppmv) y COS (180 ppmv).

El nitrógeno entra al gasificador de dos formas, como nitrógeno molecular con el agente oxidante y como nitrógeno orgánico en el combustible. La mayoría de los gasificadores producen pequeñas cantidades de HCN (50 ppmv-1 mg) y NH₃ (1-39 ppmv) que se forman básicamente del nitrógeno orgánico. Los óxidos de nitrógeno no se forman por la atmósfera reductora en el gasificador (poco oxígeno).

También estarán presentes compuestos clorados (NH₄Cl, NaCl, etc.), hidrocarburos insaturados (aromáticos, alquitrán), carbonilos de níquel y hierro (estos pueden causar envenenamiento de catalizadores o depósitos de metal en la turbina), mercurio (el nitruro de mercurio en presencia de amoníaco forma una mezcla explosiva) y arsénico (veneno para el catalizador de amoníaco).

Los minerales (rocas, impurezas, etc.), que no se gasifican como los compuestos de carbono, dejan el gasificador por el fondo en forma de escoria vidriosa u otro producto sólido que puede ser vendido.

1.2.2. Equilibrio Termodinámico

Como está indicado por la doble flecha, las reacciones de la (1.4) a la (1.8) son reacciones reversibles. Para una temperatura dada, la rapidez de reacción en ambos sentidos es proporcional a la cantidad de reactivos disponibles para llevar a cabo la reacción en la dirección en consideración. Si se toma como ejemplo la reacción (1.7), la rapidez de reacción hacia productos es proporcional a la concentración molar del CO y el H₂O:

$$r_f = k_f [CO][H_2O]$$

Hacia reactivos es:

$$r_r = k_r [CO_2][H_2]$$

Donde k es la constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura. En el equilibrio, la rapidez de reacción en ambos sentidos tendrá un valor común, y la composición del gas se estabilizará. Para la reacción (1.7), la constante de equilibrio se puede expresar como:

$$K = \frac{k_r}{k_f} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

En términos de las presiones parciales,

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

Planteando las constantes de equilibrio para cada reacción, se puede saber la composición relativa del gas de salida considerando que las reacciones alcanzan el equilibrio. Es necesario aclarar que se asume el comportamiento de gas ideal debido a las altas temperaturas de operación, las cuales están lejos de la temperatura crítica de cada compuesto, a pesar de las altas presiones de operación (30-40 bar).

1.2.3. Cinética de la Gasificación

La cinética de la gasificación ha sido objeto de una investigación intensa, pero a pesar de esto no se ha profundizado en esta área. La discusión de la teoría de la cinética de la gasificación será restringida a las ideas básicas.

En el caso de que se tengan tiempos de residencia muy cortos o que se opere a temperaturas bajas, el equilibrio no se alcanzará, además, la composición del gas de síntesis estará determinada por la cinética de las reacciones de gasificación. Adicionalmente, fenómenos de transporte como la capa límite y la difusión a través de los poros de la alimentación tendrán alguna influencia. Por el contrario, con tiempos de residencia largos o temperaturas de operación altas, se logrará alcanzar el equilibrio de las reacciones y la composición del gas de síntesis estará determinada por éste último. Una secuencia simplificada de la gasificación del carbón y la biomasa es descrita en la Figura 1.1. Para la gasificación de residuos líquidos la secuencia es ligeramente diferente a la que se muestra la Figura 1.1.

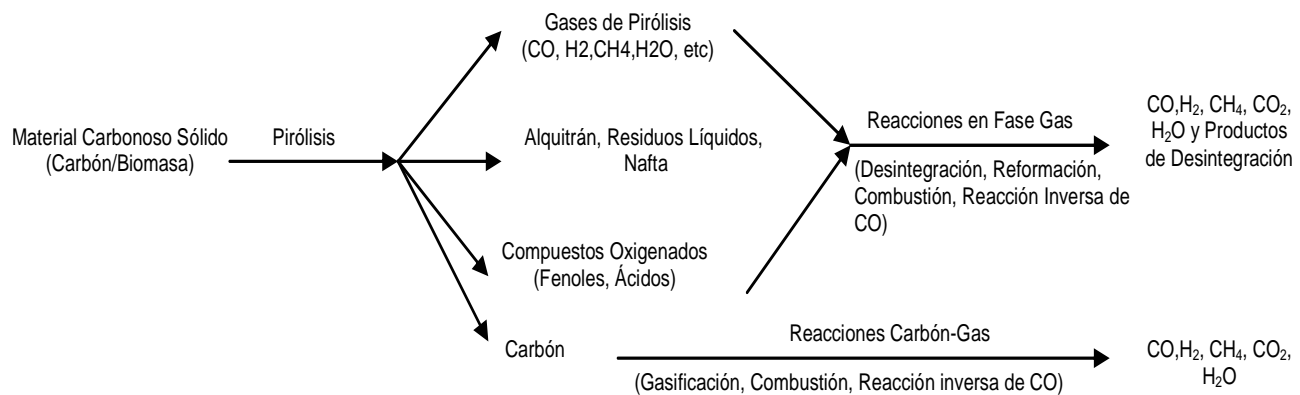


Figura 1.1. Secuencia de Reacción para la Gasificación del Carbón o la Biomasa (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

Si el calentamiento del combustible es rápido, entonces la pirólisis y la gasificación suceden al mismo tiempo, por lo que no se tendrá una alta concentración de volátiles en el gas final y se producirá un gas limpio (Figura 1.2).

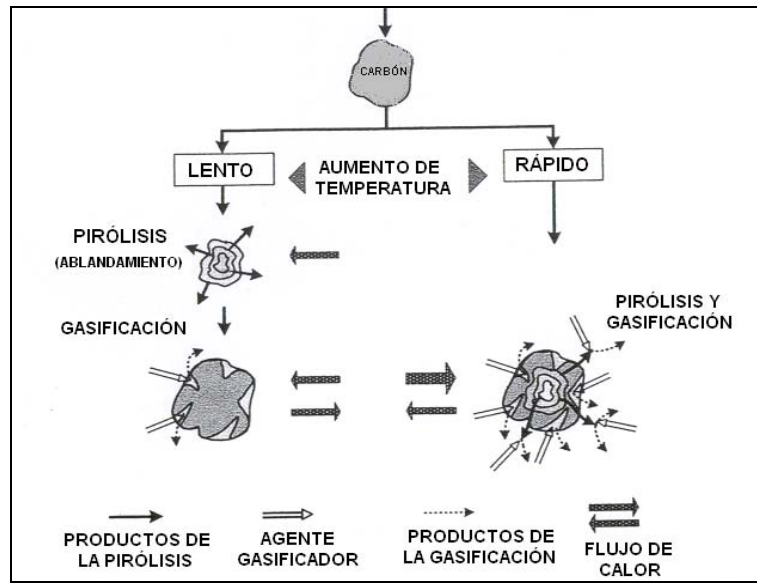


Figura 1.2. Influencia de la Velocidad de Calentamiento en el Proceso de Gasificación (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

Finalmente, es importante mencionar que no se pueden hacer afirmaciones en base a la teoría termodinámica del proceso de gasificación respecto a la secuencia cronológica de las reacciones de gasificación. Por esta razón, es recomendable incluir datos de la cinética de las reacciones involucradas. Sin embargo, frecuentemente los datos necesarios no están disponibles, por lo que es necesario usar métodos de aproximación para calcular la composición del gas de síntesis. El uso de las constantes de equilibrio, es un método que se usa comúnmente, y que de acuerdo a la experiencia, refleja el estado del gas perteneciente a una temperatura diferente a la que prevalece a la salida del reactor.

1.2.4 Modelo termodinámico del proceso de gasificación

Los modelos que han intentado describir el fenómeno de la gasificación, generalmente incluyen los siguientes principios en el desarrollo de sus cálculos:

- Balances de Materia
- Balances de Energía
- Equilibrio Químico
- Cinética Química

Un modelo termodinámico es tan bueno como los datos termodinámicos que se usaron para construirlo.

El propósito de modelar el proceso de gasificación es predecir e interpretar el desempeño de las siguientes características del gasificador:

- Calcular la composición y cantidad del gas de síntesis producido.
- Calcular las cantidades relativas de oxígeno y/o vapor de agua y/o calor requerido por unidad de combustible alimentado.
- La eficiencia del proceso.

Afectadas por:

- Las características del combustible alimentado.
- Parámetros de diseño y operación.

En todos estos cálculos es esencial que se conozcan la composición elemental y las temperaturas de las corrientes de alimentación. La base para un buen diseño del proceso y una buena operación de las plantas es un balance correcto, pero un buen balance es igualmente dependiente de un buen análisis elemental.

Los modelos matemáticos han ganado importancia como herramientas prácticas para el diseño de los reactores de gasificación y para mejorar sus condiciones de operación y control. El grado de detalle y la complejidad de los modelos matemáticos, depende del tipo de gasificador que se busque representar y las tareas que se quieran realizar con dicho modelo, es decir, los resultados que se deseen obtener.

Para los reactores de gasificación, los siguientes tipos de modelos son los que se han aplicado mayormente.

- a) Modelos de Caja Negra.- Estos modelos usan datos experimentales para formar las correlaciones empíricas. Usualmente requieren pocas bases teóricas y poco esfuerzo matemático.
- b) Modelos de Equilibrio.- Los modelos de equilibrio son valiosos para identificar los límites de conversión y los productos obtenidos, así como para predecir las condiciones de salida del reactor. Los modelos de equilibrio tienen buenos resultados para sistemas de gasificación a altas temperaturas (reactores de flujo por arrastre y de baño fundido), donde las reacciones son lo suficientemente rápidas para aproximarse al equilibrio termodinámico.
- c) Modelos Cinéticos.- Los modelos cinéticos ofrecen la posibilidad de describir las condiciones locales en un reactor, representando así el proceso que eventualmente conduce a las condiciones de salida del reactor. La representación matemática consiste de ecuaciones diferenciales basadas en ecuaciones de continuidad de energía y movimiento, incluyendo expresiones de la velocidad de reacción y transferencia de masa y calor. Debido a que este tipo de modelo provee la descripción más detallada de los reactores de gasificación, requiere un gran número de parámetros como energías de activación, parámetros de transferencia de masa y calor, etc.

A continuación se mencionan algunas otras consideraciones que es recomendable tomar en cuenta para una buena representación del proceso de gasificación.

- Prácticamente en todos los casos, la temperatura de operación deseada se obtiene jugando juiciosamente con las reacciones exotérmicas y endotérmicas. La reacción del combustible con el oxígeno es siempre completa y exotérmica, mientras que las reacciones con vapor de agua o dióxido de carbono son siempre endotérmicas y nunca completas debido a limitaciones termodinámicas.
- En los gasificadores, el oxígeno y el vapor de agua son usados para controlar la temperatura, el papel del vapor de agua es el de un moderador (por su reacción endotérmica con el carbono, reacción (1.5)); la temperatura de entrada mínima del vapor de agua corresponderá a la del vapor saturado a la presión de gasificación para evitar

condensación en la línea de entrada, generalmente se usa vapor sobrecalentado entre 300 y 400°C. Otras formas de moderar la temperatura es añadiendo nitrógeno o dióxido de carbono al oxígeno (poco usado, sirve para disminuir la relación H_2/CO), o bien removiendo calor del gasificador indirectamente.

- En todos los casos el combustible a gasificar contendrá carbono. El agente oxidante o agente gasificador es la mezcla de oxígeno-vapor de agua y/o dióxido de carbono.
- El oxígeno necesario para llevar a cabo la gasificación puede alimentarse como oxígeno altamente puro (> 90% en mol de O_2) o contenido en el aire. Tradicionalmente se ha usado el oxígeno con una alta pureza debido a que los primeros procesos de gasificación fueron diseñados para que el gas de síntesis sirviese como materia prima para la producción de algunas sustancias químicas, como por ejemplo hidrógeno o metanol, por lo que grandes cantidades de nitrógeno contribuirían al detrimento de la síntesis corriente abajo (esto también se aplica a la síntesis de amoníaco ya que sólo el 25 o 30% del nitrógeno del aire es necesario para la síntesis).

Estas consideraciones no son válidas para la generación de energía, aunque después de revisar los pros y contras de cada una de las fuentes de oxígeno se encontró que para proyectos a gran escala es mejor el uso de oxígeno de alta pureza y para proyectos menores (<50 MW), la mayoría operando con alimentaciones de desperdicios o biomasa, es más favorable la gasificación con aire. Esto es porque los proyectos a gran escala que usen aire tendrán que invertir una gran cantidad de energía para elevar el nitrógeno de su temperatura de precalentamiento (300°C) a la temperatura de operación del reactor (1500°C) reflejándose en una menor eficiencia y una menor cantidad del gas de síntesis (H_2+CO). Además cuando se usa aire en vez de oxígeno el tamaño del gasificador y demás equipos corriente abajo aumenta, así como las emisiones. Todos estos factores pesan más que el costo de la Unidad de Separación de Aire (ASU), no así para los proyectos pequeños.

1.3. Deducciones a partir del modelo termodinámico

1.3.1. Efecto de la Presión

Existe una considerable ventaja si se gasifica bajo presión. Muchos de los procesos modernos operan por lo menos a 10 bar, llegando hasta 100 bar, aunque la experiencia comercial está limitada a 80 bar (para residuos de refinería) y 40 bar (para carbón). Las razones son los ahorros en la energía de compresión y la reducción del tamaño del equipo.

Para ilustrar lo anterior se usaron los cálculos para gasificar una alimentación de residuos de refinería (Tabla 1) que producirá 100,000 Nm^3/h de gas de síntesis a 50 bar por dos vías:

1. Gasificación a una presión relativamente baja (5 bar) y compresión del gas de síntesis.
2. Compresión de las corrientes de alimentación a 55 bar (para compensar las pérdidas de presión en las líneas) y gasificación a 50 bar.

Se considera que la alimentación de oxígeno al gasificador viene de una separadora de aire a presión atmosférica.

Tabla 1

| Comparación de la Energía de Compresión Requerida para un Proceso de Gasificación a Baja y Alta Presión | | | |
|---|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | Gasificación a 5 bar | Gasificación a 50 bar |
| Energía para bombear la alimentación | 35,450 kg/h | 0.03 MW | 0.09 MW |
| Compresión del oxígeno | 21,120 Nm ³ /h | 2.85 MW | 4.97 MW |
| Compresión del gas de síntesis | 100,000 Nm ³ /h | 19.70 MW | 0.00 MW |
| Total | | 22.58 MW | 5.05 MW |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

La presión del gasificador es entonces seleccionada de acuerdo a los requerimientos del proceso o equipo corriente arriba o corriente abajo del gasificador. Por ejemplo, para presiones moderadas, como el gas usado en una estación de generación de energía de Ciclo Combinado (CC), donde la turbina de gas opera alrededor de 20 bar, el gasificador tendrá que operar a una presión un poco mayor a esta para compensar las pérdidas de presión entre el gasificador y la turbina. En el caso de la producción de metanol o amoníaco en donde se requieren presiones entre 50 y 200 bar se necesitará de la posterior compresión del gas de síntesis.

La conclusión es que la compresión de los reactivos resulta más económica a la compresión de los productos (mayor volumen). Sin embargo, es importante estar consciente de que la mayoría de las ventajas en términos de tamaño de equipo y menor energía de compresión se alcanzan cuando se gasifica a presiones entre 15 y 20 bar. Además para alimentaciones sólidas, como carbón o biomasa, el aumento de presión se vuelve más y más complicado entre mayor sea ésta. En el caso de que se gasifique con aire existen pocos motivos para preferir la presurización de la alimentación debido a la gran cantidad de inertes presentes (en su mayoría N₂).

Es importante notar el cambio en la composición del gas al cambiar la presión. En general, al aumentar la presión disminuye la cantidad de CO y H₂ en el gas, por el contrario, la cantidad de CO₂, CH₄ y H₂O aumenta al aumentar la presión (Figura 1.3). En otras palabras, la producción de gas de síntesis cae con el aumento de presión, mientras que el poder calorífico aumenta con el aumento de presión (mayor cantidad de metano en el gas).

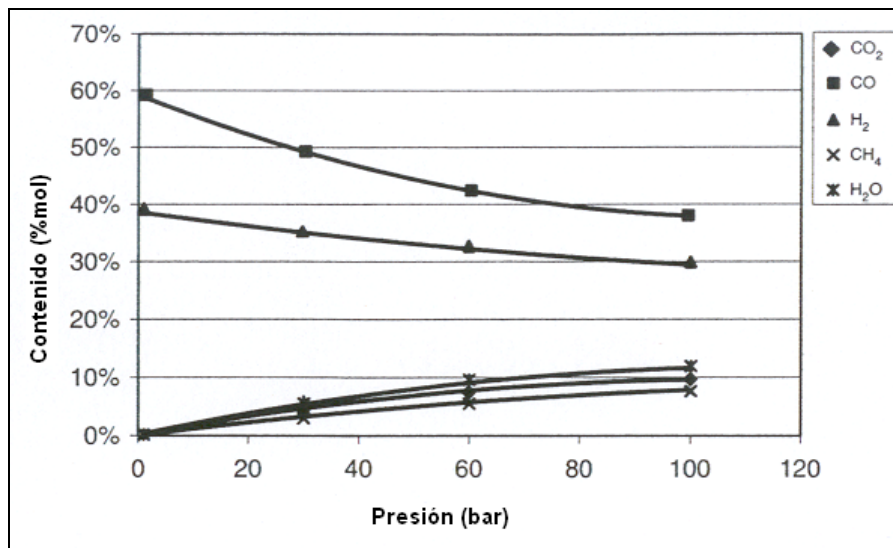


Figura 1.3. Variación de la Composición del Gas de Síntesis con la Presión a Temperatura Constante (1000°C) (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

Potencialmente, cuando se gasifica a altas presiones el volumen del reactor y por lo tanto el costo requerido para una cierta alimentación disminuye, particularmente en los reactores de lecho fluidizado y de flujo por arrastre donde el volumen es determinado por la fase gas.

Otro aspecto que hay que tomar en cuenta son las reacciones secundarias, por ejemplo, cuando la alimentación contiene hierro o níquel (siendo este último típico de los residuos de refinería), la formación de carbonilos es favorecida a alta presión y se vuelven significativos a presiones arriba de 30 bar. Esto directamente no es un argumento en contra de la gasificación a altas presiones, pero sí representa un costo adicional en la purificación del gas. También la formación del ácido fórmico en la fase líquida es favorecida a altas presiones parciales de CO; esto bajará el pH en el agua de lavado o en los condensados de proceso, por lo que se tendrá que tomar en cuenta en la selección de material.

1.3.2. Efecto de la Temperatura

La temperatura se selecciona generalmente basándose en las propiedades de la ceniza contenida en el carbón (por debajo del punto de ablandamiento de la ceniza para gasificadores de lecho fluidizado y por arriba del punto de fusión de la ceniza para gasificadores de flujo por arrastre). La gasificación a altas temperaturas incrementa la cantidad de oxígeno necesaria para llevarla a cabo y reduce la eficiencia global del proceso. Además una temperatura de gasificación demasiado alta destruiría la integridad del contenido del reactor, ya fuere refractario o de pared de membrana.

Para propósitos de control del proceso, se puede calcular la temperatura si se saben las relaciones entre el combustible, el oxígeno y/o el vapor de agua.

Ya que la mayoría de los procesos modernos operan a presiones de 30 bar o más, se requiere de una temperatura arriba de 1300°C para producir un gas con bajo contenido de metano.

Al aumentar la temperatura de gasificación, el gas de síntesis se vuelve rico en CO, mientras que los demás compuestos H₂, CH₄, CO₂, y H₂O disminuyen (Figura 1.4).

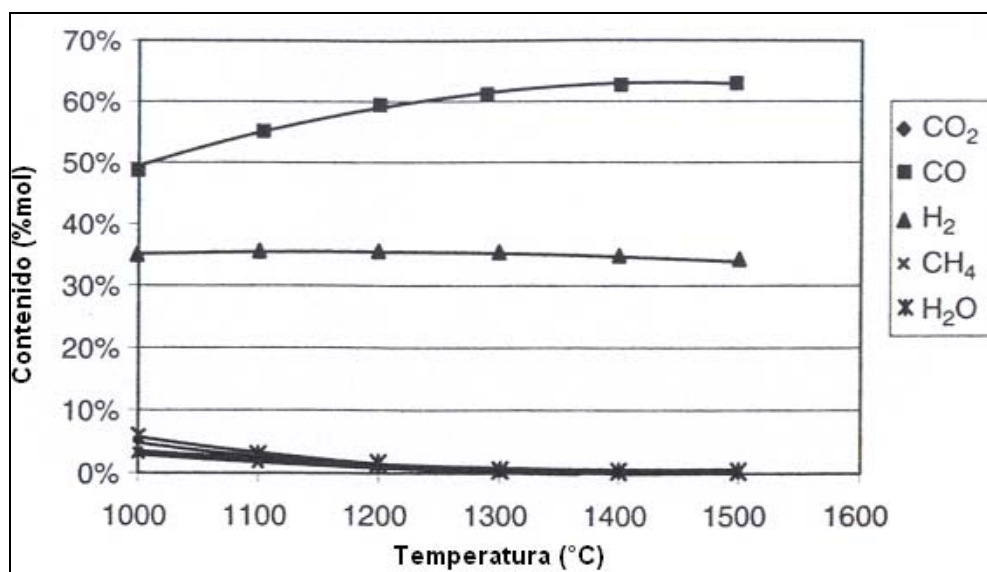


Figura 1.4. Variación de la Composición del Gas de Síntesis con la Temperatura a Presión Constante (30 bar) (Ref. Higan y van der Burgt 2003).

1.3.3. Huella del Combustible

Para comprender mejor la gasificación de cualquier tipo de alimentación, ya sea carbón, residuos de hidrocarburos pesados, biomasa, etc., es importante conocer las características de gasificación del combustible para poder entender qué está pasando en el reactor y así optimizar las condiciones de reacción.

Una buena representación de las características del combustible es la “Huella del Combustible”, que es una gráfica en donde para una pérdida de calor fija del reactor y un juego específico de reactivos (carbono, oxígeno, vapor de agua, cada uno a una temperatura y composición fijos), se traza el consumo de vapor de agua en kmol a lo largo de las ordenadas, y el consumo de oxígeno por kmol de alimentación de C se traza a lo largo de las abscisas. Tal gráfica hecha para varias pérdidas de calor constituye la huella del combustible (Figura 1.5).

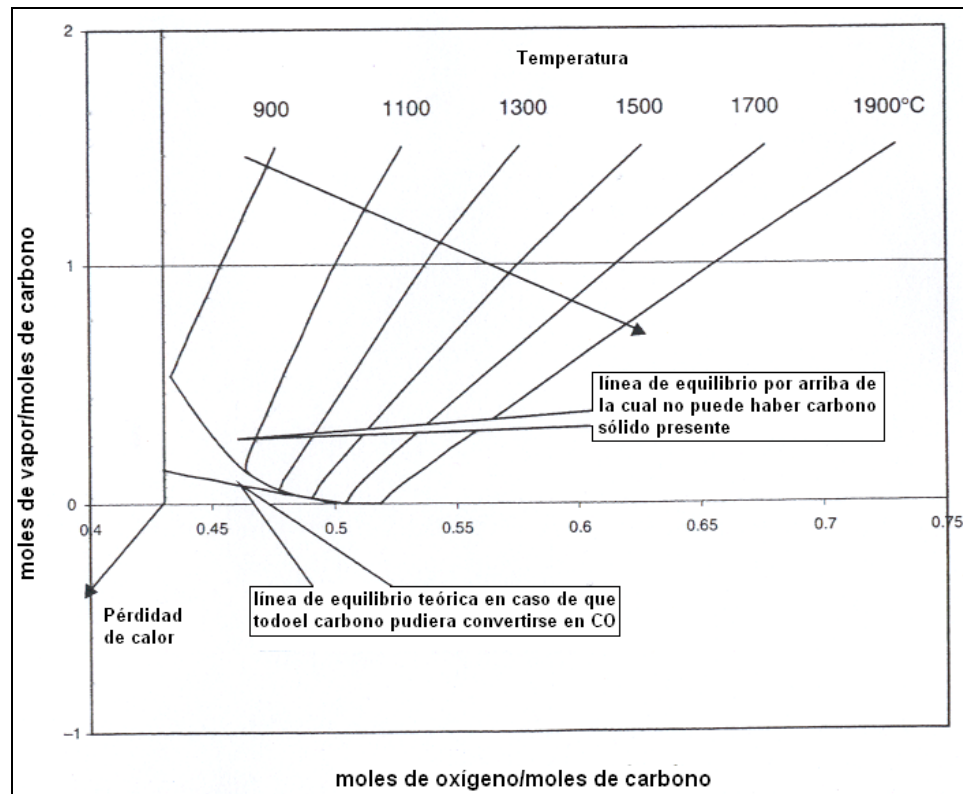


Figura 1.5. Huella del Carbono Puro (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

En la práctica no es deseable operar en la línea de equilibrio termodinámico, ya que la formación de carbono puede ocurrir a la menor perturbación operacional. Además, la línea de equilibrio también significa que por debajo de ella ya no es posible asegurar que las reacciones involucradas en la gasificación lleguen al equilibrio, es decir, marca una frontera para la validez de los cálculos.

La huella del combustible es sólo relevante para gasificadores de lecho fluidizado y de flujo por arrastre ya que asume equilibrio químico entre los componentes principales del gas donde el metano es el único hidrocarburo presente.

1.3.4. Eficiencia de Gas Frío

Uno de los criterios más comunes para determinar la eficiencia del proceso de gasificación es la Eficiencia del Gas Frío.

$$\text{Eficiencia de Gas Frío [\%]} = \frac{\text{Poder Calorífico del Gas de Síntesis [MW]}}{\text{Poder Calorífico de la Alimentación [MW]}}$$

En pocas palabras esta eficiencia significa qué tanto del poder calorífico de la alimentación está presente en el gas de síntesis. Por ejemplo, si un gas tiene un contenido de metano relativamente alto, éste tendrá una eficiencia de gas frío alta, por lo que puede ser usado muy bien para la generación de energía, pero no sería la mejor opción para una aplicación de síntesis, en cuyo caso la producción de H₂+CO será una mejor guía para la selección del proceso. La Figura 1.6 muestra diferentes líneas de eficiencia de gas frío junto con la gráfica de la huella del combustible.

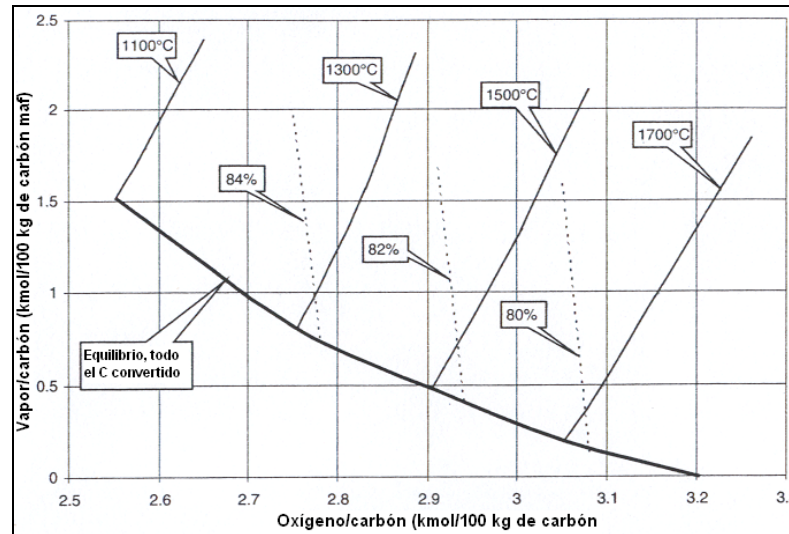


Figura 1.6. Eficiencia de Gas Frío (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

1.4. Tipos de Alimentación

Los diferentes tipos de alimentación pueden variar desde gas natural hasta hidrocarburos pesados y carbón. Más aún, las corrientes de residuos y biomasa pueden ser también usadas.

1.4.1. Sólidos

Aproximadamente 2,250 MMtoe/año de carbón es consumido anualmente, de los cuales 35 MMt/año son gasificadas para producir 150 millones Nm³/día de gas de síntesis. Si se mantiene el consumo actual de carbón se calcula que se tendrían reservas para 216 años contra 62 años de gas natural y 40 años de petróleo, Tabla 2.

Tabla 2

| Reservas Mundiales de Carbón por Región | | |
|---|-----------------------|----------------------------|
| Región | Total de Reservas (%) | Reservas/Producción (años) |
| Norte América | 26.2 | 234 |
| Sur y Centro América | 2.2 | 381 |
| Europa | 12.7 | 167 |
| Antigua Unión Soviética | 23.4 | >500 |
| África y Medio Oriente | 5.8 | 246 |
| Asia/Pacífico | 29.7 | 147 |
| Total Mundial | 100 | 216 |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

En México no se cuenta con grandes reservas de carbón mineral, los yacimientos carboníferos existentes se encuentran en Coahuila y, en menor escala, en Nuevo León, Sonora y Oaxaca. Un alto porcentaje del carbón mineral extraído en Coahuila se emplea en dos plantas carboeléctricas en el norte de esa entidad, la planta "José López Portillo"; en sus dos unidades, Río Escondido y Carbón II, en donde se generarán 2600 MW con carbón no coquizable que se obtiene de las minas cercanas a Piedras Negras.

Las reservas de carbón de nuestro país ocuparon el tercer lugar en América Latina, en el año de 1995 con 1.21×10^{12} t; sin embargo, es una cantidad modesta en comparación con la de Brasil y muy inferior a las reservas de los Estados Unidos.

El ritmo de producción a nivel mundial ha disminuido ligeramente en los últimos años. En lo que respecta a producción mundial de carbón, México ocupa el segundo lugar en América Latina con 9.4 millones de toneladas anuales.

La composición del carbón es muy compleja y los diferentes tipos de carbón difieren considerablemente. Para el proceso de gasificación es importante conocer el tipo de carbón (lignita, sub-bituminoso, bituminoso, antracita), sus propiedades de expansión y apelmazamiento (intervalo de temperaturas), tamaño de partícula, así como las propiedades de la ceniza (punto de ablandamiento y fusión, composición). También es importante el resultado del primer análisis (carbono fijo, materia volátil, humedad, ceniza) y el análisis último (porcentajes de C, H₂, O₂, S y N₂, aparte de la ceniza), además de la conocer la base sobre la cual son reportados, por ejemplo, libre de ceniza y humedad (moisture ash free, maf), tomando el poder calorífico alto (High Heating Value, HHV) o bajo (Low Heating Value, LHV), etc.

Un gran número de los elementos contenidos en la tabla periódica se encuentran presentes en el carbón, estos pueden ser divididos en macrocomponentes cuyas composiciones se dan normalmente en por ciento en peso (%w), como el S (0.5-6%w) y el N₂ (0.5-2.5%w), y microcomponentes o componentes traza, cuyas composiciones se expresan en partes por millón (ppm).

La reactividad de los diferentes tipos de carbón depende de un número de factores, en particular de: la porosidad del carbón (su estructura interna, superficie y sitios activos), la estructura cristalina del carbono, los efectos catalíticos de los componentes de la ceniza en el carbón, etc. Un carbón joven (de bajo rango) tal como el carbón café tiene una vasta superficie específica y por lo tanto una alta reactividad. Por otra parte, el carbón viejo (de alto rango), particularmente la antracita, tiene una pobre reactividad.

1.4.2. Líquidos y Gases

En 2002 alrededor de 154 millones Nm³/día de gas de síntesis fueron producidos por oxidación parcial a partir de alimentaciones líquidas o gaseosas, de los cuales aproximadamente el 80% es generado a partir de residuos de refinería, típicamente de los fondos de una reductora de viscosidad al vacío o de asfaltos. El producto más importante de estas plantas es el amoníaco. El metano también es un producto importante, además la producción de hidrógeno y electricidad vía Ciclos Combinados se ha incrementado rápidamente.

• Líquidos

Más del 95% del material líquido gasificado consiste de residuos de refinería. El proceso de gasificación es muy flexible respecto a la calidad de las alimentaciones líquidas ya que consta de una oxidación parcial a altas temperaturas. Cualquier alimentación deberá cumplir con ser de una sola fase (para minimizar sólidos abrasivos), mantener cierta viscosidad (por razones de transporte y buena atomización a la entrada del gasificador) y también mantener al mínimo ciertos componentes en la ceniza (como el sodio).

La relación C/H de la alimentación es una característica que afecta la calidad del gas de síntesis, así, alimentaciones con una relación C/H alta producirán un gas con una relación H₂/CO baja, el que esto signifique una ventaja o desventaja dependerá de la aplicación. La relación C/H de los residuos de refinería varía entre 7 y 10 generalmente.

Entre los elementos más importantes presentes en los residuos de refinería se encuentran el azufre (1-7%w) y nitrógeno (0.6%w como complejo orgánico). También presentes pero en menor cantidad están el vanadio, níquel, sodio, calcio, silicio y cloro. Como en el caso del carbón es importante conocer el análisis elemental de la alimentación, así como las bases sobre las cuales se reporta, Tabla 3, para fijar las condiciones de operación, y así tomar las medidas necesarias para limpiar el gas y prevenir cualquier daño en los equipos de proceso.

Tabla 3

| Especificaciones para Residuos de Refinería Típicos | | | |
|---|---------------------------------|---------|------------------------------|
| Tipo de Alimentación | Residuo Reductora de Viscosidad | Asfalto | Residuo de Alquitrán Arenoso |
| Análisis Elemental | | | |
| C (%w) | 85.27 | 84.37 | 83.60 |
| H (%w) | 10.08 | 9.67 | 1.90 |
| S (%w) | 4.00 | 5.01 | 6.08 |
| N (%w) | 0.30 | 0.52 | 1.52 |
| O (%w) | 0.20 | 0.35 | 1.90 |
| Ceniza (%w) | 0.15 | 0.08 | 5.00 |
| Total (%w) | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| C/H (kg/kg) | 8.3 | 8.7 | 44 |
| V (mg/kg) | 270-700 | 300 | 250 |
| Ni (mg/kg) | 120 | 75 | 100 |
| Fe (mg/kg) | 20 | 20 | |
| Na (mg/kg) | 30 | 30 | |
| Ca (mg/kg) | 20 | 20 | |
| Viscosidad @ 100°C (cSt) | 10,000 | 60,000 | 110 |
| Densidad @ 15°C (kg/m ³) | 1,100 | 1,070 | 1,030 |
| LHV (MJ/kg) | 39.03 | 38.24 | 34.11 |

(Ref. Higan y van der Burgt 2003)

Otras alimentaciones líquidas usadas son: Orimulsión (bitumen emulsificado con agua), residuos de alquitrán arenosos, residuos orgánicos líquidos y alquitrán.

• Gases

El gas natural como alimentación no es muy usado, a menos que se quiera demostrar la viabilidad económica de la producción de hidrógeno donde no se requiera una planta de oxígeno o donde el hidrógeno sea un subproducto de la producción del CO. Otros gases usados son: gas de refinería, gas residual de la síntesis FT y gas residual de los hornos de coque.

1.4.3. Biomasa y Corrientes de Desperdicios

- **Biomasa**

Dentro de esta categoría se encuentra una amplia variedad de materiales que tienen en común el que todos se derivan de organismos recientemente vivos. Se incluyen todos los desperdicios agrícolas y forestales, así como desperdicios de animales tales como los provenientes de las aves de corral. La biomasa proporciona del 15-20% del total de combustible a nivel mundial. En su mayoría es usada en economías no industrializadas como medio de calentamiento y cocción. En países industrializados el uso de la biomasa como combustible se limita a los subproductos de las industrias del papel (licor negro) y el azúcar. Es necesario notar que la biomasa es una fuente de carbón concentrado, lo que la hace apta para gasificación.

La biomasa vegetal (alta en sales) y animal no se usa directamente como alimentación al gasificador, sino que mezclada con carbón en proporciones que van del 4.5-12%. La razón es que la ceniza de la mayoría de los tipos de biomasa consiste principalmente de sales de K, Ca, P, Na, Mg, Fe, Si, etc., lo que resulta en cenizas de bajo punto de fusión, además de que son muy agresivas con el material refractario del reactor.

Otro de los inconvenientes que presenta su uso como combustible es la dificultad de transporte. Un alternativa propuesta es la de convertir la biomasa sólida en un bio-combustible mediante una pirólisis rápida a altas temperaturas.

La biomasa que se produce en México sin aprovechamiento para consumo humano como el bagazo del agave (producción de tequila), la cascarilla de café, de arroz, de trigo, lirio acuático, estiércol, y muchos otros, puede emplearse como combustible. Ejemplos de aprovechamiento actual, usando combustión directa, son la leña y el bagazo de la caña de azúcar, sin embargo, las demás no se aprovechan. Algunos estados como Durango, Sonora, Sinaloa, Querétaro, Veracruz y Chiapas pueden contribuir con este recurso a disminuir el consumo de productos petrolíferos.

- **Corrientes de Desperdicios**

El término desperdicio abarca un gran intervalo de materiales sólidos y líquidos. Una de las dificultades, tanto para su gasificación como para su incineración, es su naturaleza heterogénea. Para su uso habrá que tomar en cuenta su poder calorífico, humedad, tamaño de partícula (sólidos) y por supuesto su composición química. Es importante mezclarlo con un combustible de soporte como el carbón o algún residuo de refinería.

En el Primer Foro Binacional Fronterizo de Manejo y Disposición de Llantas de Desecho: Experiencias y Oportunidades, realizado en Ciudad Juárez, Chihuahua en abril de 2003, se planteó la tecnología de generación de energía por plasma utilizando llantas de desecho (Larry González, EPA/ Ciudad de El Paso, Texas).

Se trata de una prueba que se ha estado realizando en esta ciudad y en Juárez utilizando la tecnología de gasificación por plasma de llantas usadas. Se ha trabajado con El Paso Electric Co. buscando desarrollar un combustible que pueda ser utilizado en los hornos ladrilleros en Ciudad Juárez. Se ha desarrollado un proceso que puede ser transportado en un camión y podría utilizar 2 toneladas de llantas al día.

En general, para realizar los cálculos apropiados, será necesario conocer el calor estándar de formación del combustible en particular (carbón, residuo de refinería, biomasa, etc.). El calor estándar de formación del combustible, puede ser calculado a partir del calor de combustión y de la

composición elemental del combustible excluyendo a la ceniza (se considerará como inerte en los cálculos), restando la suma del calor de combustión de los elementos en el combustible al calor de combustión del combustible.

1.5. Procesos de Gasificación

En la realización práctica de los procesos de gasificación una amplia variedad de reactores se han usado. Estos diferentes tipos de reactores pueden agruparse en una de las siguientes tres categorías.

1.5.1. Gasificación de Sólidos

- Gasificadores de Lecho Móvil

Se caracterizan por tener un lecho por el cual el carbón se mueve lentamente hacia abajo por gravedad mientras es gasificado, generalmente, por un flujo a contracorriente de algún agente oxidante. El gas de síntesis producido es usado para precalentar y pirolizar el carbón que va descendiendo. En este tipo de gasificadores el consumo de oxígeno es muy bajo, pero los productos de la pirólisis están presentes en el gas de síntesis. Otras características de este proceso son: temperatura de los gases de salida baja, opera preferentemente con carbón en trozos (una cantidad excesiva de finos puede bloquear el paso del gas de síntesis a la salida).

Algunos de los procesos más usados son el Proceso de Ceniza Seca de Lurgi, Figura 1.7 y el BGL (British Gas/Lurgi) de Ceniza Fundida, Figura 1.8.

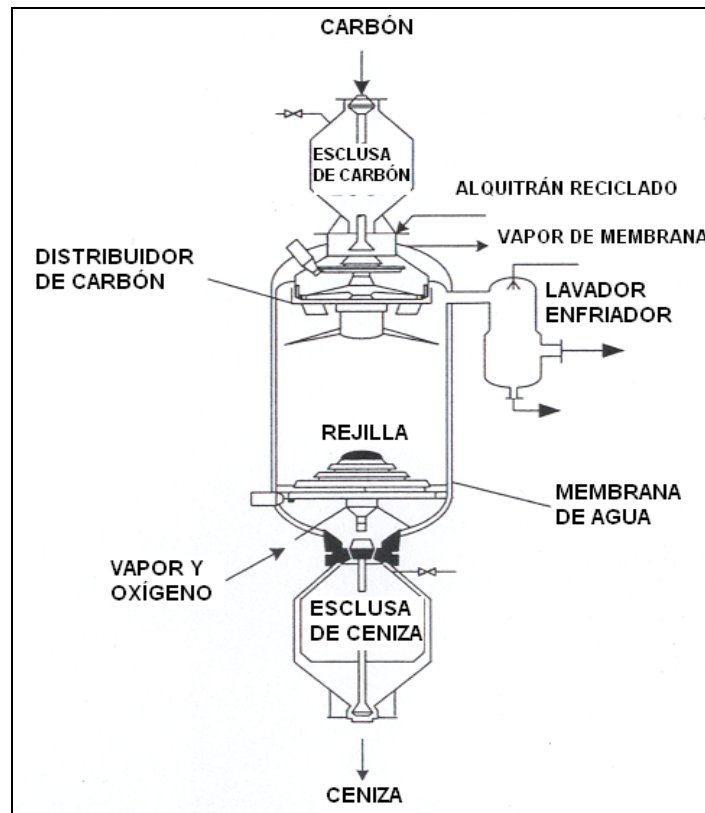


Figura 1.7. Gasificador de Ceniza Seca de Lurgi (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

En este reactor, el carbón se vacía en una cámara donde es presurizado para después ser descargado al reactor y ponerse en contacto a contracorriente con el agente oxidante, la ceniza es removida por la parte inferior del reactor. Como resultado del flujo a contracorriente se tienen cantidades relativamente altas de metano, además de finos, alquitrán, fenoles, amoníaco y otros hidrocarburos (productos de la devolatilización que son removidos por enfriamiento directo con agua). El gas sale a una temperatura de aproximadamente 550°C, su eficiencia es alrededor del 99%. El proceso es usado para la producción de: líquidos FT (en su mayoría), energía eléctrica, sustituto de gas natural, amoníaco e hidrógeno.

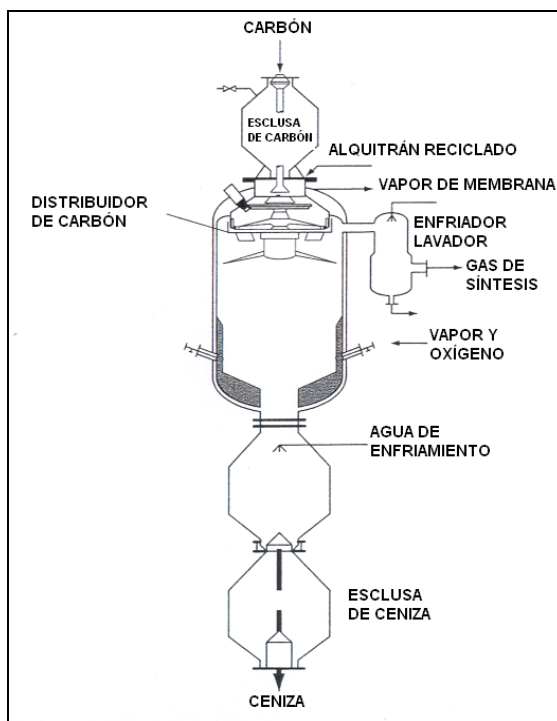


Figura 1.8. BGL de Ceniza Fundida (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

Es una extensión del proceso anterior sólo que aquí se hacen arreglos al gasificador para manejar la ceniza como escoria. Esto se hizo con varios propósitos, dentro de los que se encuentran: aumentar la cantidad de CO y H₂ producida, aumentar los flujos de entrada, reducir el consumo de vapor, además de tener un reactor que acepte finos y alimentaciones de carbón con puntos de fusión de ceniza bajos, entre otros. Se produce una mayor cantidad de gas de síntesis con menos productos de devolatilización presentes, además de contener menos CO₂ y la mitad del metano que en el caso anterior.

• Gasificadores de Lecho Fluidizado

Ofrecen un excelente mezclado entre la alimentación y el agente oxidante, lo que promueve una buena transferencia de masa y calor (cercano a un CSTR); sólo una cierta cantidad de carbón parcialmente sin reaccionar es retirado junto con las cenizas, por lo que limita la conversión del mismo. Otras características de este proceso son: opera a temperaturas por debajo de la temperatura de ablandamiento de la ceniza, el tamaño de partícula es crítico (ya que los finos pueden salir sin reaccionar junto con el gas de síntesis), la eficiencia es de alrededor del 97%. Las bajas temperaturas de operación hacen a este proceso apto para carbones altamente reactivos (de bajo rango) y biomasa. Esto también causa la mayor producción de alquitrán no desintegrado y sustancias volátiles.

Dentro de esta categoría de gasificadores puede haber tres distintos regímenes que se diferencian por la velocidad del gas (Figura 1.9). El agente oxidante cumple con dos funciones: la de oxidante y medio fluidizante, hecho que tiende a complicar o limitar las condiciones de operación.

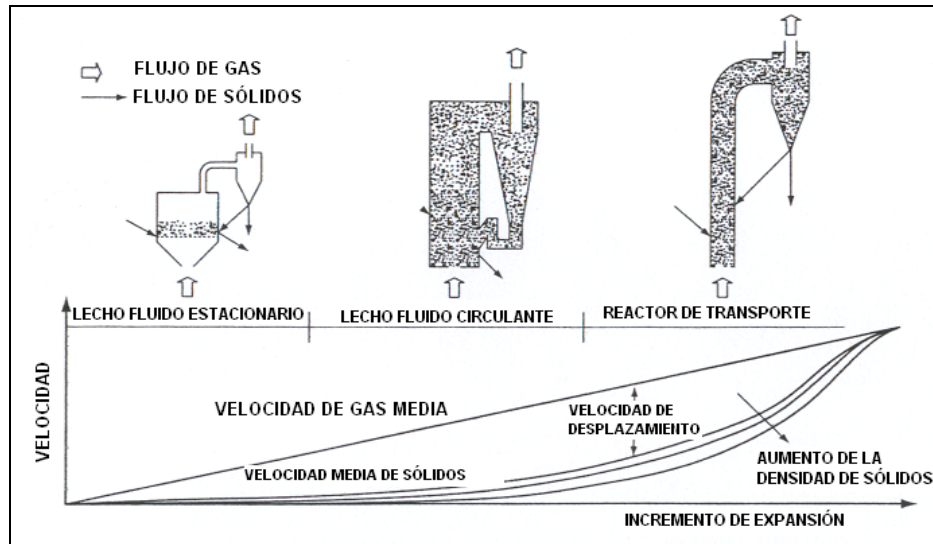


Figura 1.9. Regímenes de un Reactor de Lecho Fluidizado (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

El consumo de oxígeno por unidad de producto es mayor a la consumida por gasificadores de lecho móvil, pero menor que la consumida por los gasificadores de flujo por arrastre.

La Figura 1.10 es un ejemplo de un reactor de Lecho Fluidizado Estacionario, el Winkler de Alta Temperatura (HTW), la Figura 1.11 muestra un reactor de Lecho Fluidizado Circulante (CBF), y finalmente la Figura 1.12 muestra un gasificador de Transporte, Kellogg, Brown y Root (KBR).

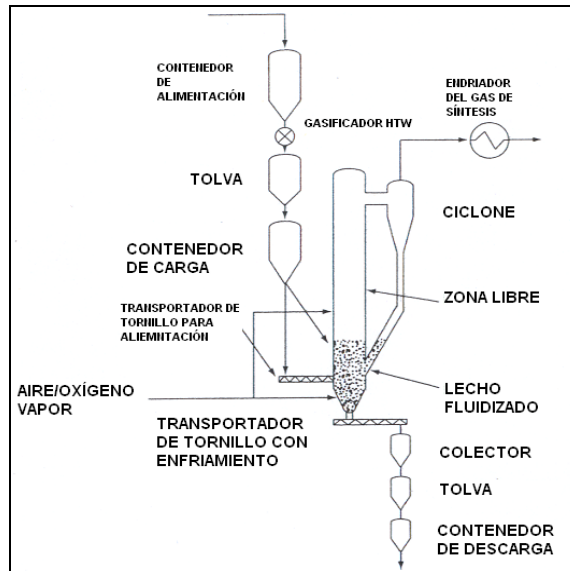


Figura 1.10. Gasificador HTW (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

El proceso atmosférico de Winkler fue el primero en desarrollarse. Este proceso operaba con prácticamente cualquier tipo de carbón. El proceso de alta temperatura a presión (30 bar) se desarrolló debido al interés de reducir la energía de compresión del gas de síntesis, mejorar la calidad del gas de salida y aumentar la conversión del carbón por el aumento de la temperatura y la inclusión de un ciclón para reciclar el carbón sin reaccionar.

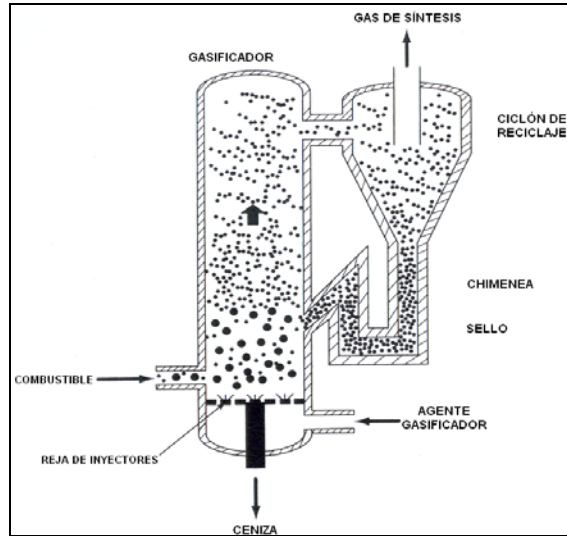


Figura 1.11. Gasificador de Lecho Fluidizado Circulante de Lurgi (CBF) (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

El sistema comprende un reactor, un ciclón de reciclaje integral y un recipiente cerrado. La alta velocidad del gas (5-8 m/s) propicia una mayor velocidad de calentamiento de la alimentación, reduce la formación de alquitrán, además de que asegura un buen mezclado entre el gas y los sólidos, promoviendo una excelente transferencia de calor y masa. Tiene la ventaja de que el tamaño de partícula ya no es tan importante, lo que lo hace un proceso accesible para la gasificación de la biomasa y desperdicios.

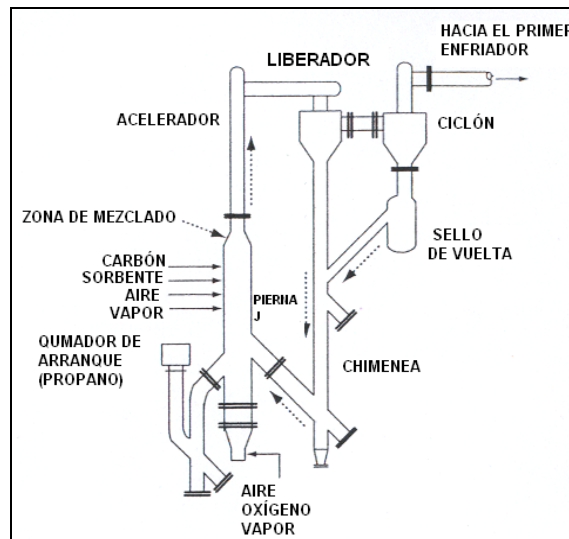


Figura 1.12. Gasificador KBR (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

Este proceso también se lleva a cabo a altas velocidades (11-18 m/s) a temperaturas entre 900 y 1000°C y presiones entre 11 y 18 bar. El combustible y la piedra caliza (para remover el azufre en forma de CaS) son alimentados por separado para después ser mezclados con el agente oxidante, el vapor y sólidos recirculados provenientes de la tubería de retención. Los sólidos son arrastrados hasta la canalización vertical, que tiene dos vueltas para separar las partículas más pesadas, para después entrar al ciclón y separar los finos. El enfriamiento se hace sumergiendo el gas en agua (quench) para terminar de separar los sólidos del gas.

- **Gasificadores de Flujo por Arrastre**

Operan con flujos concurrentes de alimentación y agente oxidante. El tiempo de residencia es corto (de sólo algunos segundos), la alimentación necesita ser reducida a 100 μm o menos para promover la transferencia de masa y permitir el transporte en el gas, se requieren de altas temperaturas para asegurar una buena conversión (siempre operan en el intervalo de fusión de la ceniza), esto genera una alta demanda de oxígeno, además no tienen limitaciones en cuanto al tipo de carbón, sin embargo, alimentaciones con humedad elevada o alto contenido de ceniza incrementarán el consumo de oxígeno hasta niveles que hacen a este tipo de reactores poco atractivos desde el punto de vista económico. Pueden alcanzar eficiencias del 99%. Producen un gas síntesis de alta calidad con un bajo contenido de metano, libre de alquitrán y con un alto calor sensible.

Los diseños difieren en los sistemas de alimentación (carbón seco, suspensión agua-carbón), el tipo de aislamiento del reactor (refractario o de membrana), la configuración para alimentar los reactivos y la manera en que es recuperado el calor sensible.

Dentro de los procesos más conocidos están el de Texaco (alimentación suspensión agua-carbón, quemadores superiores), Figuras 1.13a 1.13b, el de Shell (alimentación de carbón seco, quemadores laterales), Figura 1.14.

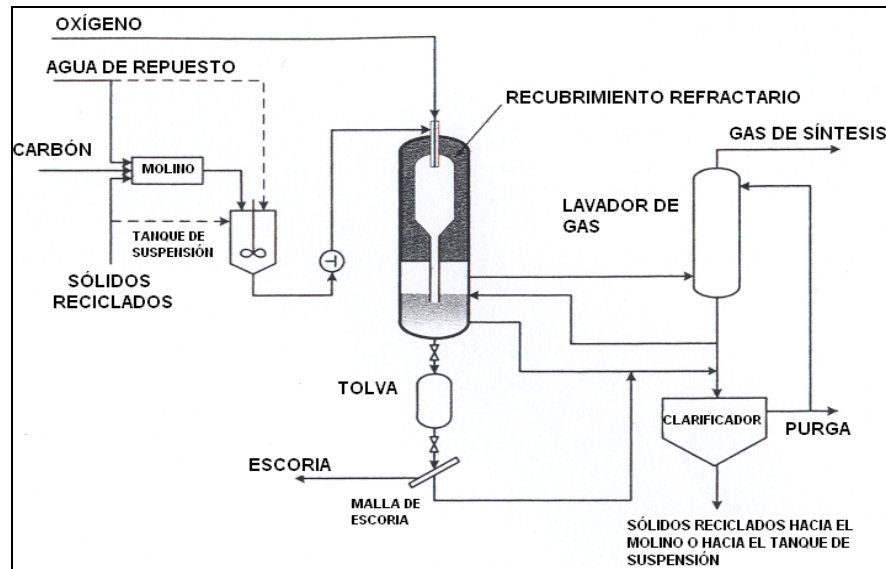


Figura 1.13a. Gasificador de Carbón con Enfriamiento con Apagado con Agua (Quench) (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

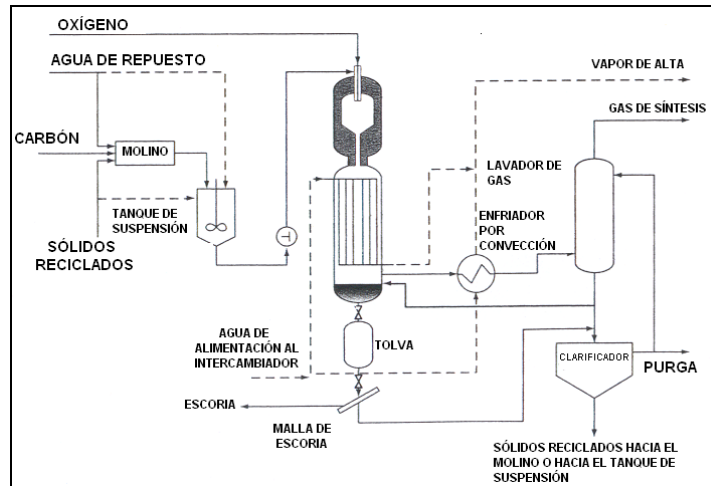


Figura 1.13b. Gasificador de Carbón con Enfriamiento con Intercambiador, de Texaco (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

El carbón es pulverizado (aprox. 100 μm) y mezclado con agua, para después ser cargado al reactor junto con el agente oxidante al quemador. La gasificación se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 1500°C y presiones entre 30 y 80 bar dependiendo de la finalidad del gas de síntesis. El gas deja el reactor junto con las cenizas por la parte inferior para entrar a un proceso de apagado (radiante o de agua) donde la ceniza es separada del gas, la temperatura oscila entre 200 y 780°C según la selección de proceso de apagado con agua. Finalmente el gas pasa por un lavador que remueve el cloruro de hidrógeno y las partículas restantes.

El hecho de que toda el agua deba ser evaporada y elevada hasta la temperatura final del gas afecta directamente la eficiencia de gas frío, además de que aumenta la cantidad de agente oxidante necesaria junto con el tamaño del reactor. El alto contenido de agua también afecta la composición del gas de síntesis, ya que la reacción inversa de CO (1.7) se desplaza a la derecha aún más y da como resultado una relación H_2/CO y concentración de CO_2 mayor que para alimentaciones secas, por su parte, la concentración de metano será mucho menor.

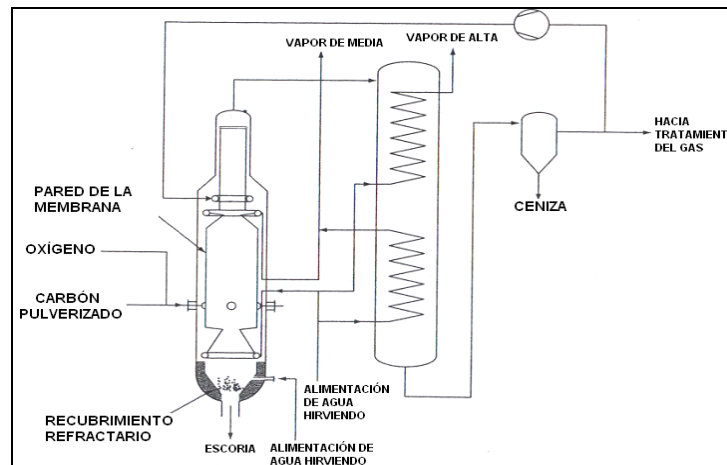


Figura 1.14. Gasificador de Flujo por Arrastre de Shell (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

El carbón es primero pulverizado (aprox. 90 μm), presurizado y transportado en un fase densa con nitrógeno para después introducirlo al reactor, donde es puesto en contacto con una mezcla de oxígeno y vapor para producir el gas de síntesis. El tiempo de residencia es de 0.5-4 segundos, el gas deja el reactor por la parte superior, mientras que la ceniza lo hace por el fondo donde se le da un baño con agua para solidificarla (puede ser usada como reemplazo de la arena en la fabricación de concreto). La temperatura de operación típicamente es de 1500°C y la presión de 30 a 40 bar.

El gas de síntesis es enfriado a 900°C con gas reciclado a 280°C, después pasa por un intercambiador donde se enfría a 280°C produciendo vapor, finalmente el gas es filtrado para remover los sólidos.

Se produce un gas de alta pureza (2/3 de CO y 1/3 de H₂) con sólo trazas de hidrocarburos y con menos del 0.1% de metano. La composición del gas es poco sensible al tipo de carbón, pero se ve afectada por los excesos de agua o ceniza.

La Tabla 4 describe más a detalle estos tres tipos de gasificadores para alimentaciones sólidas.

Tabla 4

| Características de los Diferentes Procesos de Gasificación | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|
| Categoría | Lecho Móvil | | Lecho Fluidizado | | Flujo por Arrastre |
| Condiciones de la Ceniza | Seca | Fundida | Seca | Aglomerada | Fundida |
| Procesos Típicos | Lurgi | BGL | Winkler, CFB | KRW, U-Gas | Shell, Texaco |
| Características de Alimentación | | | | | |
| Tamaño | 6-50mm | 6-50mm | 6-10mm | 6-10mm | <100 μm |
| Aceptación de Finos | Limitada | Mejor que anterior | Buena | Mejor que anterior | Ilimitada |
| Aceptación de Apelmazamiento del C | Sí (c/agitador) | Sí | Posible | Sí | Sí |
| Rango de Carbón Preferido | Ninguno | Alto | Bajo | Ninguno | Ninguno |
| Características de Operación | | | | | |
| Temperatura del Gas de Salida | Baja | Baja | Moderada | Moderada | Alta |
| Demanda de Oxidante | Baja | Baja | Moderada | Moderada | Alta |
| Demanda de Vapor de Agua | Alta | Baja | Moderada | Moderada | Baja |
| Otras Características | Hidrocarburos en Gas | Hidrocarburos en Gas | Baja Conversión | Baja Conversión | Gas Puro, Alta Conversión |

(Ref. Higan y van der Burgt 2003)

Un punto importante que hay que tomar en cuenta es el comportamiento de fusión de la ceniza. Para todos los procesos existe una temperatura específica para la alimentación, entre el punto de ablandamiento y fusión de la ceniza, en el que ésta no puede ser gasificada.

Existen otros procesos que no se pueden clasificar en ninguno de los tres grupos antes mencionados: *la gasificación in situ del carbón (dentro de la veta), el proceso de baño fundido de hierro, la gasificación por plasma y la hidrogasificación.*

1.5.2. Gasificación de Líquidos

Todos los procesos para la gasificación de líquidos y gases se hacen en reactores refractarios de flujo por arrastre con quemadores superiores. El intervalo de operación de temperatura es de 1250-1450°C. Este tipo de procesos producen una pequeña cantidad residual de carbón que es necesaria para secuestrar la ceniza del reactor.

Las diferencias importantes entre los diferentes tipos de procesos están en los detalles de diseño del quemador y en los métodos de enfriamiento del gas de síntesis, así como el manejo de los residuos. Algunos de los procesos más representativos de la gasificación de líquidos son: el Proceso de Texaco, Figura 1.15, el Proceso de Shell (SGP), Figura 1.16 y el Proceso de Gasificación Multipropósito de Lurgi (MPG), Figuras 1.17a y 1.17b.

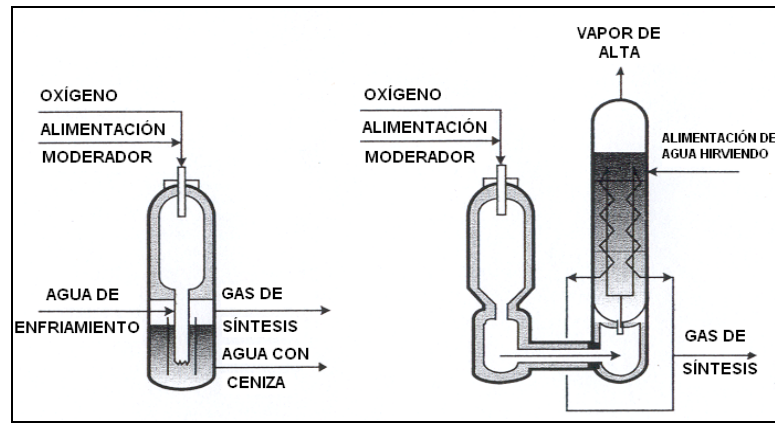


Figura 1.15. Gasificador para Líquidos de Texaco (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

La alimentación se mezcla con vapor y se precalienta para después ser atomizado en el quemador para su gasificación. Texaco ofrece dos opciones para enfriar el gas: apagado directo con agua (cuando se requiere un gas rico en H₂, conveniente para producción de amoníaco e hidrógeno), intercambiador-generator de vapor (cuando se requiere un gas rico en CO). Para requerimientos intermedios de H₂ y CO se puede tener una combinación de ambas opciones.

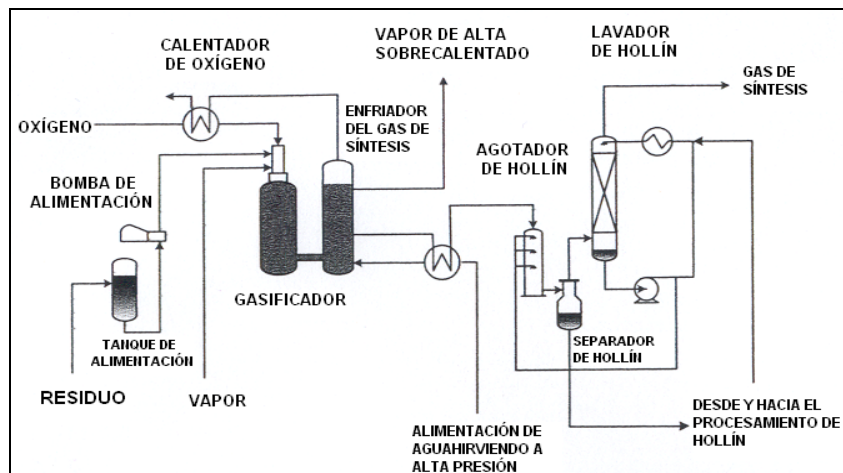


Figura 1.16. Gasificador para Líquidos de Shell (Ref. Higman y van der Burgt 2003).

El oxidante es precalentado y mezclado con el vapor antes de entrar al quemador. El gas de síntesis sale a una temperatura de 1300°C aproximadamente, éste es enfriado a 340°C en un intercambiador que genera vapor de alta presión (120bar aprox.). La segunda recuperación de calor se hace en un boiler.

La separación de sólidos se hace por medio de dos lavadores. La suspensión formada por el agua, el carbón, la ceniza y los compuestos condensados son enviados a una unidad de tratamiento basada en la filtración del carbón.

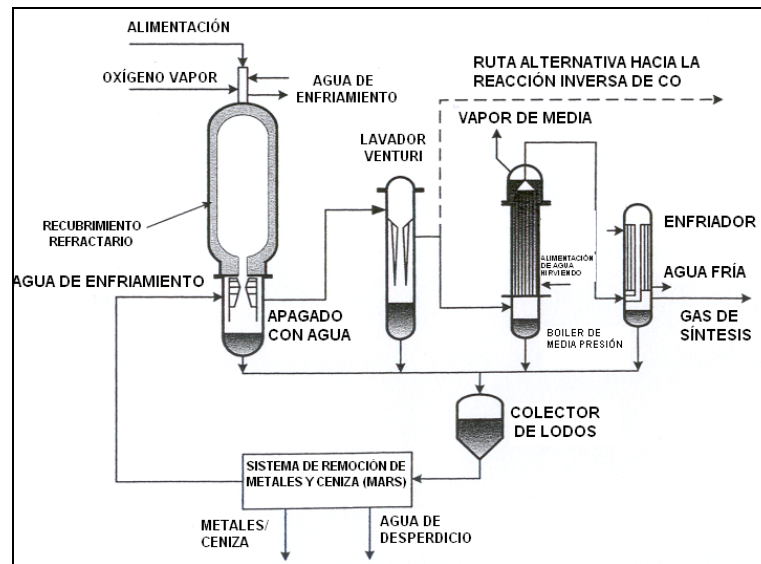


Figura 1.17a. Gasificador Multipropósitos de Lurgi con Enfriamiento con Apagado con Agua (Quench) (Ref. Higman y van der Burt 2003).

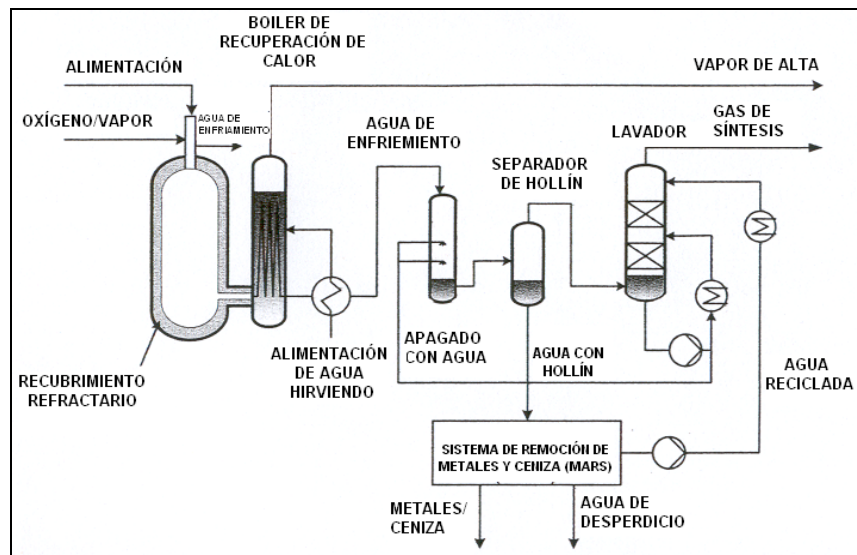


Figura 1.17b. Gasificador Multipropósitos de Lurgi con Enfriamiento con Intercambiador (Ref. Higman y van der Burt 2003).

El quemador cuenta con varios orificios que le permite aceptar corrientes de alimentación separadas que de juntarlas serían incompatibles. El proceso MPG, al igual que el de Texaco, ofrece dos alternativas de enfriamiento para el gas: apagado con agua e intercambiador de calor con recuperación de energía. Los criterios de selección para la configuración de enfriamiento se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

| Criterios de Selección para la Configuración Apagado con Agua vs. Intercambiador | | |
|--|--|--|
| | Apagado con Agua | Intercambiador |
| Tipo de Alimentación: gas, residuos de refinería, desperdicios (carbón, coque) | Mayor flexibilidad | Limitado por la posible precipitación de sales |
| Tipo de Producto: gas de síntesis (H ₂ +CO, H ₂ , CO) | La ruta más rápida y barata para la producción de H ₂ | Gas de síntesis a alta temperatura, equilibrio H ₂ -CO |
| Utilización de Energía | Vapor de media presión disponible | Vapor de alta presión disponible, es posible recuperar calor muy eficientemente para una aplicación IGCC |
| Costos de Inversión | El costo más bajo para la unidad de gasificación | El boiler representa un gasto extra |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

1.5.3. Gasificación de Gases

Los procesos usados para la gasificación de líquidos pueden ser usados también para gases con algunas pequeñas modificaciones. Las diferencias típicas se encuentran en el diseño del tren de precalentamiento y los quemadores. Además poco carbón, libre de metales, es formado (ppm) en comparación con el formado con alimentaciones líquidas (0.1-5%w) y la calidad del gas de síntesis es diferente.

1.5.4. Gasificación de Biomasa

La gasificación de la biomasa es en muchos aspectos similar a la gasificación del carbón, ya que la biomasa no es más que carbón joven. La temperatura de gasificación varía entre 800 y 900°C. Por otra parte existen un número significativo de diferencias entre la gasificación del carbón y la biomasa, en primer lugar se encuentra la ceniza de bajo punto de fusión de la biomasa que fundida es muy agresiva, en segundo lugar está la alta reactividad de la biomasa y finalmente está el hecho de que la gasificación a bajas temperaturas produce una gran cantidad de alquitrán en el gas de salida.

La mayoría de los procesos de gasificación de la biomasa usan reactores de lecho fluidizado, ya sea a presión atmosférica o presurizados, como los reactores de lecho fluidizado circulante de Lurgi, Termiska (a presión atmosférica) y Foster Wheeler (a presión atmosférica). La versión presurizada de este último es usada para la cogeneración de energía eléctrica en una planta IGCC localizada en Varnamo, Suiza, donde el gasificador opera a una presión de 20 bar y tiene una capacidad de 18 MW_{th}.

Uno de los problemas que crea una barrera financiera a todo el proceso de gasificación es el manejo de los residuos de carbón.

1.6. Enfriamiento del Gas de Síntesis

El gas de síntesis sale del gasificador a una temperatura que varía entre 550 y 1600°C aproximadamente. Con excepción de alimentaciones de gas natural, el gas de síntesis está contaminado con varios componentes, como partículas, azufre, compuestos clorados, alquitrán, etc., que deben ser removidos para que el gas de síntesis pueda estar disponible para su uso final.

Todos los procesos de remoción de contaminantes, aún los llamados procesos de limpieza de “gas caliente”, operan a temperaturas considerablemente más bajas que el gasificador en sí. Por eso siempre será necesario enfriar el gas. En la mayoría de los casos se deseará hacer buen uso del calor sensible contenido en el gas, como por ejemplo, para generar vapor de agua. Por otra parte, las diferencias en los contaminantes, que varían de alimentación a alimentación, así como las características de los diferentes procesos de gasificación, dan pie a una considerable variedad de soluciones de enfriamiento, algunas de las cuales se describen a continuación.

1.6.1. Apagado con Agua

Existen diferentes tipos de procesos de apagado con agua, la diferencia entre ellos reside en el medio de enfriamiento. Los más representativos son:

- **Apagado con Agua**, el gas de síntesis es enfriado al ponerse en contacto directo con agua y evaporarla, puede ser parcial, en donde sólo se usa la cantidad de agua necesaria para enfriar el gas aproximadamente a 900°C (lo que permite usar el calor sensible restante del gas en la generación de vapor de agua), o total, en donde se tiene agua suficiente para saturar el gas y enfriarlo hasta alrededor de 300°C (es una solución efectiva y de bajo costo aunque el calor sensible del gas se pierde en su mayoría, además de que el agua de enfriamiento requerirá de un proceso de tratamiento extenso). Un último punto importante de mencionar es que en cualquiera de los dos casos, la introducción del agua hace que la reacción inversa de CO (reacción (1.7)) se desplace hacia la derecha, aumentando la cantidad de CO₂ y aumentando la relación H₂/CO un poco.

- **Apagado con gas**, el gas de síntesis que sale del gasificador es pasado por un intercambiador de calor y filtros removedores de partículas, después el flujo se divide en dos porciones casi iguales, una es reciclada con un compresor y usada para enfriar el gas de 1500 a 900°C aproximadamente, la otra parte del flujo es llevada a los siguientes equipos de proceso.

1.6.2. Intercambiador de Calor

Cuando el gas proveniente de un reactor que maneja ceniza fundida es enfriado primero con un apagado con agua a 900°C, o cuando el gas es producido a temperaturas en el intervalo de 900-1000°C, éste tiene que ser enfriado aún más para que pueda ser tratado posteriormente. En un intercambiador de calor típico, el gas es enfriado de 900 a 300°C aproximadamente. Este es un intervalo ideal de temperatura para generar vapor de agua de buena calidad y para precalentar el gas que sale a temperatura ambiente de la última etapa de limpieza si es necesario. El intercambiador de calor es usualmente uno de los equipos más costosos en un complejo de gasificación.

Como en muchos otros casos, en el proceso de gasificación existe el clásico dilema eficiencia-costo. El enfriamiento usando un apagado con agua es barato, pero la eficiencia es reducida, mientras que usando un intercambiador de calor, especialmente combinado con un apagado con agua, el costo es elevado pero también lo es la eficiencia.

1.7. Remoción de Partículas

- **Seca**

Sólo un paso del tratamiento del gas de síntesis puede ser llevado a cabo a altas temperaturas y este es el filtrado. Los filtros tipo vela, en su mayoría hechos de material cerámico, pueden remover todos los sólidos del gas a temperaturas entre 300 y 500°C.

- **Húmeda**

En la mayoría de las plantas existentes los sólidos se lavan con agua en lavadores tipo Venturi o torres de lavado. El lavado se lleva a cabo por debajo del punto de rocío del gas, de modo que las partículas sólidas actúen como núcleos de condensación, asegurando así que todos los sólidos sean removidos eficientemente. La desventaja de este método es que es más difícil separar la ceniza de otros compuestos que contienen plomo, zinc, cadmio, arsénico, etc., lo que incrementa la cantidad de sustancias químicas en los residuos.

1.8. Aplicaciones del Gas de Síntesis

El hidrógeno y el monóxido de carbono son los bloques constructores de la llamada Química C1. La variedad de productos inmediatamente obtenibles del gas de síntesis se extiende desde sustancias químicas básicas como amoníaco y metanol, pasando por gases industriales, hasta productos directamente útiles como el gas combustible y la electricidad. Además hay un número de subproductos interesantes como el CO₂ y el vapor de agua.

Como puede verse en la Figura 1.18, muchos de estos productos directos son sólo los intermediarios hacia otros productos más cercanos al consumidor, como acetatos y poliuretanos.

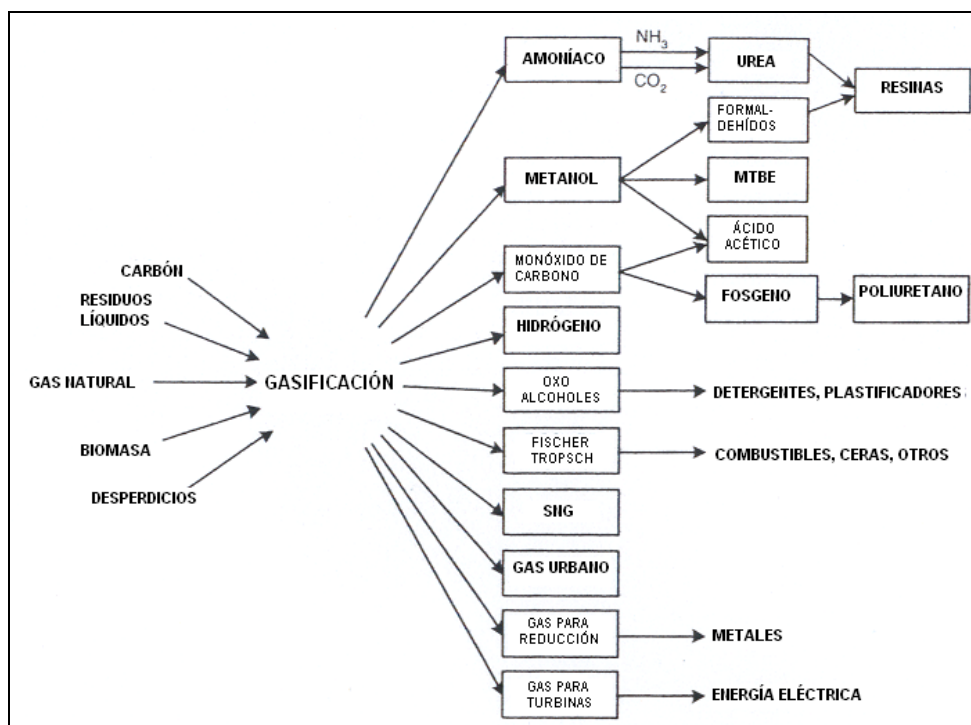


Figura 1.18. Usos del Gas de Síntesis (Ref. Higman y van der Burgt 2003)

A pesar de que cualquier combinación de alimentación al gasificador y producto final es técnicamente posible, no significa que cada combinación tenga sentido económico e incluso técnico. Por ejemplo, no tendría sentido generar gas de síntesis por oxidación parcial de gas natural para producir gas natural sintético (SNG).

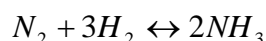
Dada la variedad de productos disponibles a partir del gas de síntesis, no existe razón técnica por la que no se pueda fabricar más de un producto de la misma fuente, poligeneración. En el sentido inverso se pueden usar diversas alimentaciones para obtener el gas de síntesis, esto con la intención de manejar únicamente la más barata en ese momento.

Es de utilidad revisar algunas aplicaciones típicas junto con su diseño de proceso y las consideraciones detrás de cada una de ellas.

1.8.1. Amoníaco

Más del 90% de la producción de amoníaco se basa en la reformación del gas natural o la nafta (India), el resto en la gasificación de carbón o residuos de refinería. Su principal uso es como fertilizante para la agricultura.

La síntesis de amoníaco se hace a altas presiones sobre un catalizador de hierro de acuerdo con la reacción:



Las plantas de amoníaco basadas en tecnologías de gasificación normalmente sobrepasan las especificaciones necesarias para la síntesis (Tabla 6) cuando un baño de nitrógeno líquido es el último paso de purificación.

Tabla 6

| Especificaciones para la Síntesis de Amoníaco | | |
|---|----------|---|
| Especificación | Valor | Observaciones |
| N ₂ :H ₂ | 1:3 | Para algunos procesos un exceso de nitrógeno es necesario |
| CO+CO ₂ | <30 ppmv | Como la suma del oxígeno total contenido en las especies |
| H ₂ O | | En principio igual que para CO y CO ₂ , pero puede ser lavado con el amoníaco en la unidad de síntesis |
| Sulfuro | <1 ppmv | |
| Fósforo, arsénico, cloro | | También son venenos. |
| Inertes (incluyendo metano) | <2% | |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

Para que el gas de síntesis cumpla con las especificaciones antes mencionadas debe de pasar por los siguientes procesos:

- Remoción de alquitrán y volátiles (si están presentes en el gas)
- Desulfuración
- Reacción inversa de CO (reacción 1.7)
- Remoción de CO₂
- Remoción final de los óxidos de carbono y agua
- Ajuste de la relación N₂:H₂
- Aumento de presión entre 90 y 130 bar

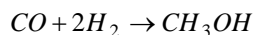
El orden en que se lleven a cabo estas tareas puede ser modificado al grado de elegir entre realizar la desulfuración antes (en cuyo caso se deberá saturar el gas con agua después de desulfurarlo) o después de la reacción inversa de CO (reacción (1.7)).

Otro aspecto importante para el diseño del proceso de acondicionamiento del gas es la selección de la presión del gasificador, que variará dependiendo del tipo de alimentación. Por ejemplo, para alimentaciones de residuos de refinería Shell recomienda usar una presión de 60 bar para reducir la formación de ácidos orgánicos en el gas, mientras que para alimentaciones de carbón se usa normalmente una presión de 40 bar. En cuanto a la etapa de desulfuración, el proceso de Rectisol (baño con metanol a bajas temperaturas) es el único que ha probado ser capaz de producir el gas de síntesis con las especificaciones necesarias de pureza.

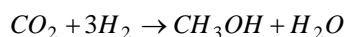
1.8.2. Metanol

Aproximadamente el 9% de la producción mundial de metanol está basada en la gasificación de carbón y residuos de refinería. Casi dos tercios de la producción total se usan para la manufactura de formaldeído y MTBE (metil-terbutil-éter).

La síntesis del metanol se lleva a cabo mediante la reacción del hidrógeno con óxidos de carbono a presiones entre 50 y 100 bar sobre un catalizador de cobre.



y



Una especificación ideal del gas de síntesis para la producción de metanol se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7

| Especificación para la Síntesis de Metanol | | |
|--|-----------|--------------------------|
| Especificación | Valor | Observaciones |
| CO ₂ | 3% mol | |
| $\frac{H_2-CO_2}{CO+CO_2}$ | 2.03 | Relacion estequiometrica |
| H ₂ S | <0.1 ppmv | |
| Inertes (incluyendo metano) | Mínimos | |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

Las principales consideraciones para desarrollar el esquema de producción del gas de síntesis para la manufactura de metanol son las mismas que para el amoníaco respecto a la selección de la presión de gasificación, el arreglo del enfriamiento del gas y el sistema de remoción del gas ácido. Sin embargo, dado que la presencia de cualquier inerte en el gas disminuye la conversión en la síntesis, el oxígeno debe tener una alta pureza, 99.5% como mínimo.

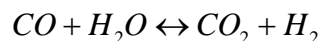
Para la producción de un gas rico en CO, el uso de un intercambiador de calor es generalmente la mejor opción. El caso del metanol cae a la mitad de la necesidad de tener un gas rico en hidrógeno o uno rico en CO. En la mayoría de las plantas actuales, la opción del intercambiador de calor se usa para enfriar todo el flujo de gas para después ser desulfurado y sólo una porción, aproximadamente el 50%, se lleva al reactor de inversión de CO para así cumplir con la especificación requerida.

1.8.3. Hidrógeno

La producción total estimada en el mundo es de 16 millones de Nm³/h, de los cuales 500,000 Nm³/h son producidos por gasificación. El mercado para el hidrógeno está extremadamente diversificado, es usado tanto en refinerías como en la producción de alimentos. Además, entre las fuentes alternativas de energía, el hidrógeno, se presenta como uno de los candidatos ideales porque constituye una esperanza hacia la consecución de una economía energética sostenida. Las posibles aplicaciones del hidrógeno son: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte, generación de electricidad, entre otras.

La mayoría de las plantas de producción de hidrógeno se basa en la reformación del gas natural con vapor de agua y sólo algunas usan la tecnología de gasificación, aunque estas caen en la categoría de plantas grandes.

El gas de síntesis se enriquece de hidrógeno en un reactor donde se lleva a cabo la reacción inversa de CO (reacción (1.7)):



Dado que el hidrógeno tiene una gran variedad de aplicaciones, sus especificaciones varían de igual manera. Ya que la mayoría de los procesos requieren una pureza del 99% o más, el último paso de purificación del gas tendrá que ser una Adsorción de Presión Inversa (PSA).

Muchas de las consideraciones requeridas para el diseño de una planta de hidrógeno son similares a las que se toman en cuenta para los casos de amoníaco y metanol, sin embargo hay algunos aspectos diferentes que es necesario mencionar. El primero es que se tiene que decidir la presión del sistema, la gasificación a presiones altas ahorra energía de compresión pero la co-adsorción de hidrógeno aumenta en la PSA (el intervalo de presión óptimo para la purificación del hidrógeno es de 15-30 bar). El segundo es la selección del tipo de enfriamiento del gas, si se opta por enfriar el gas con un intercambiador seguido de un desulfurador y un reactor de inversión de CO, se tendrá que incluir una unidad de lavado de CO₂, ya que un contenido mayor al 30% de CO₂ baja la producción de hidrógeno de 85% a 70% en la PSA, por decir, y además sería necesario añadir un combustible de soporte para quemar el CO₂ contenido en el gas de desperdicio, por su bajo poder calorífico (4500 kJ/Nm³). Un último aspecto es la selección del refrigerante, en caso de ser necesario, para la unidad de remoción del gas ácido, que puede ser propano o propileno.

1.8.4. Monóxidos de Carbono y Oxo-Alcoholes

El monóxido de carbono puro es materia prima para muchas sustancias orgánicas como el ácido acético, fosgeno, intermediario en la producción de poliuretano, y ácido fórmico entre otros.

El término de oxo-alcoholes cubre el intervalo de alcoholes que van del C₃ al C₁₈ y más altos. Los alcoholes bajos (propanol, butanol y pentanol) son usados como solventes. En el intervalo de C₈ a C₁₀ se usan como plastificantes. Los alcoholes más altos (C₁₂+) son requeridos para la producción de detergentes sintéticos. Los oxo-alcoholes se producen por la reacción de olefinas con gas de síntesis (50:50 H₂:CO) para formar aldehídos. Los aldehídos son hidrogenados posteriormente con hidrógeno de alta pureza para formar los oxo-alcoholes.

Las especificaciones típicas para el monóxido de carbono y el gas de oxo-síntesis se encuentran en la Tabla 8.

Tabla 8

| Especificaciones del Gas de Síntesis para la Producción de CO y Oxo-Alcoholes | | |
|---|---------------|---------------------|
| | CO | Gas de Oxo-Síntesis |
| H ₂ /CO | - | Cerca de 1 |
| CO ₂ | - | <0.5% mol |
| H ₂ | <0.1% mol | Cerca de 49% mol |
| CO | >98.5% en mol | Cerca de 49% en mol |
| Inertes | | <0.5% mol |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

Tanto para la producción de CO como de oxo-alcoholes se provee de un exceso de hidrógeno, por lo que la oxidación parcial, que produce la relación H₂/CO más baja (reformación con vapor de agua 6.5, catálisis autotérmica 3.7, oxidación parcial 1.81), se selecciona sólo si hay oxígeno disponible para llevarla a cabo.

1.8.5. Combustibles Sintéticos

Por razones de transporte y de escalamiento a menudo es necesario convertir un combustible en otro. Esto puede ser, por ejemplo, el convertir carbón, gas natural o residuos de refinería en combustible líquido o en Gas Natural Sintético (SGN).

En principio hay dos productos líquidos que se pueden fabricar: metanol y líquidos FT. Clásicamente los procesos disponibles para la síntesis FT son: ARGE (produce solventes, ceras, turbosina, diesel, etc.) y Synthol (produce gasolinas, aditivos para diesel, etc.). Las diferentes síntesis FT requieren de diferentes relaciones H₂/CO (Tabla 9).

Tabla 9

| Especificaciones del Gas de Síntesis para Diferentes Procesos FT | | |
|--|--------------------|---|
| Tipo de Síntesis | H ₂ /CO | Observaciones |
| ARGE | 1.3-2.3 | |
| SMDS | 1.5-2 | |
| Synthol | 2.6 | |
| Metanol | 2.4-3 | (H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)=2.05 |

(Ref. Higman y van der Burgt 2003)

En cuanto a combustibles gaseosos, el SNG consiste básicamente de metano, que es sintetizado por la reacción de óxidos de carbono con hidrógeno sobre un catalizador de níquel. El SNG requiere un máximo de hidrógeno del 10% y dependiendo del poder calorífico requerido se especifica la cantidad de CO₂. En términos del número estequiométrico, $SN=H_2/(3CO+4CO_2)$, el valor varía entre 0.98-1.03.

1.8.6. Energía

En los últimos 20 años se ha trabajado arduamente para mejorar las tecnologías de combustión existentes para producir energía y también se han investigado alternativas. Dentro de estas investigaciones el uso de la gasificación para producir gas combustible para turbinas de gas en un ciclo combinado ha probado ser una buena opción.

Las eficiencias típicas de una planta de energía con un ciclo de vapor de agua son de 40-42%, para ciclos ultra-supercríticos se alcanza un 43%, mientras que de un Ciclo Combinado con Gasificación Integrada (IGCC) se obtiene del 38-43% de eficiencia.

Las eficiencias ofrecidas por una turbina de gas están restringidas por el hecho de que requieren combustible líquido o gas limpio, mientras que los procesos de combustión convencional pueden manejar combustibles sucios, incluyendo sólidos.

Para aprovechar completamente la ventaja de las altas eficiencias de un CC en combinación con cualquier combustible sucio, como carbón o residuos de refinería, estos combustibles deberán ser gasificados primero. Más aún, la gasificación es un medio de limpieza del combustible antes de ser usado como tal en la planta de CC a niveles no posibles a un costo razonable con las tecnologías de desulfuración actuales. Las plantas IGCC con alimentación de carbón pueden ser encontradas en estaciones de generación de electricidad, mientras que las de alimentación de residuos de refinería se encuentran precisamente en refinerías. A pesar de que las dos partes componentes del IGCC (gasificación y turbinas de gas) son tecnologías bien desarrolladas, la combinación de ambas es relativamente nueva.

Las razones por las cuales es benéfico usar la gasificación para la generación de energía son: por una mayor eficiencia de la planta y por un mejor control de las emisiones al ambiente (la gasificación es un medio para reducir las emisiones de CO₂ y minimizar las de SO_x y NO_x).

El aumento en la eficiencia se atribuye al hecho de que en un ciclo combinado avanzado se puede hacer un mejor uso del gas si es quemado en una turbina de gas (ciclo de Brayton o Joule) y los gases calientes que dejan la turbina son usados para generar vapor de agua en un ciclo convencional (Rankine); esto en vez de usar un generador de vapor convencional de combustión de carbón. En términos de eficiencias, para un proceso de gasificación acoplado con un ciclo combinado la eficiencia global es del 46.4%, mientras que para una planta con un generador de vapor convencional es del 45%. Para que el proceso de gasificación sea atractivo en términos de la eficiencia global, es necesario que la Eficiencia de Gas Frío del proceso de gasificación sea mayor al 78%.

Para que el gas de síntesis sea utilizado como combustible la temperatura de gasificación debe de ser lo más baja posible (Figura 1.6), lo que resultará en una mayor Eficiencia de Gas Frío (y menor consumo de oxígeno).

1.8.7. Celdas de Combustible

Las celdas de combustible convierten la energía química pura del hidrógeno directamente en electricidad. El gas producido por gasificación es especialmente conveniente para este propósito, ya que el principal tratamiento adicional requerido es una reacción inversa de CO (reacción (1.7)) que convertirá todo el CO en el gas en hidrógeno adicional. Muchos tipos de celdas de combustible han sido desarrolladas, pero hasta el momento, parece que los sistemas de alta temperatura, óxidos sólidos y carbonatos fundidos, se integran mejor con el sistema de gasificación. El problema es que el gas para esta aplicación debe ser extremadamente puro.

1.9. Tecnologías auxiliares

1.9.1. Suministro de oxígeno

El suministro de oxígeno a un gasificador es una de las partes más caras de un proyecto de gasificación. Varios proyectos de IGCC estiman que la ASU, junto con sus compresores asociados, representa del 10 al 15% del costo total de la planta. Por esta razón, el arreglo del suministro de oxígeno es una de las más importantes decisiones que se debe de tomar al iniciar el proyecto. Esta decisión no es sólo técnica, sino también comercial. Actualmente se operan ASU con 3200 t/d de capacidad.

Para aplicaciones de IGCC es conveniente operar la ASU a altas presiones, que también tiene la ventaja de reducir el tamaño del equipo y los costos.

Otras alternativas, para suministros pequeños, son el proceso de Adsorción de Presión Inversa (PSA), con una capacidad de 140 t/d y pureza de hasta 95% de O₂, la tecnología de Membrana Polimérica, con capacidad de 20 t/d y pureza del 40% de O₂, además de las opciones de incorporar una línea de suministro proveniente de una planta externa o que un tercero instale y opere una ASU dentro de la planta.

1.9.2. Tratamiento del Gas de Síntesis

- **Remoción del Gas Ácido**

El intervalo de selección para el proceso de remoción del gas ácido y demás tratamientos del gas es muy amplio. Su selección requiere un conocimiento básico de las diferentes clases de procesos y una aproximación sistemática a la tarea que se tiene.

El término de remoción de gas ácido incluye los compuestos de azufre y CO₂. Los procesos más usados para esta tarea son:

- i) Absorción (física o química) en un solvente líquido con posterior desorción.
- ii) Adsorción (física o química) sobre partículas sólidas.
- iii) Difusión a través de una membrana permeable o semipermeable.
- iv) Conversión química, generalmente sobre un catalizador, regularmente es el paso anterior a alguno de los métodos mencionados arriba.

Prácticamente todos los procesos comerciales disponibles operan con el gas de síntesis a temperaturas ambiente o menores. El criterio de selección se basa en varios aspectos, entre los cuales destacan: pureza del gas requerida (que varía con el tipo de aplicación), composición del gas de síntesis (la solución de lavado deberá, poder manejar las impurezas presentes), selectividad (la habilidad de, por ejemplo, remover el H₂S dejando el CO₂ en el gas de síntesis), co-absorción de componentes deseables, depreciación, etc.

En el caso de procesos de absorción, las características de absorción del solvente dependen ya sea de la simple absorción física o de la unión química con el solvente mismo. Los procesos físicos de absorción más eficientes son Rectisol (usa metanol entre -30 y -60°C, remueve H₂S, COS, CO₂, HCN e hidrocarburos), Selexol (usa dimetil éteres de polietilenglicol, DMPEG, entre 0 y 40°C, remueve H₂S, COS y CO₂, HCN, NH₃ y carbonilos de níquel y hierro) y Purisol (n-metil pirrolidina, NMP, opera de 15 a 40°C tiene una selectividad alta H₂S/CO₂), mientras que las aminas son las más usadas en los procesos químicos (MDEA, MEA, DEA).

Respecto a los procesos de adsorción, algunos como las mallas moleculares o los de presión inversa (PSA), permiten la regeneración in situ del sustrato. Otros, como el de quimisorción de H₂S sobre óxido de zinc no lo permiten y requieren que se cambien regularmente.

Hay esencialmente dos productos alternativos en los cuales se puede convertir el H₂S, uno es en azufre elemental sólido o líquido y el otro en ácido sulfúrico. La elección del producto dependerá del mercado. Donde hay una industria de fosfatos importante será un buen mercado local para el ácido sulfúrico; si este no es el caso entonces el azufre elemental probablemente será una mejor alternativa, ya que el transporte de este material es más fácil que el del ácido concentrado.

i) **Reacción Inversa de CO**

Además de la gran influencia de la reacción inversa de CO (reacción (1.7)) en la composición del gas de síntesis, esta puede ser operada adicionalmente como un proceso separado del gasificador a temperaturas mucho más bajas para modificar la relación H₂/CO del gas o maximizar la producción total de hidrógeno de la unidad.



La reacción es en sí equimolar y por tanto independiente de la presión. El equilibrio para la producción de hidrógeno es favorecido a bajas temperaturas.

La reacción inversa de CO opera con una variedad de catalizadores entre 200 y 500°C. Los diferentes tipos de catalizadores se distinguen por el intervalo de temperaturas de operación y la calidad (contenido de azufre) del gas a ser tratado.

Un aspecto importante en el diseño de la reacción inversa de CO en el proceso de gasificación es el manejo del calor de reacción. Por un lado, la reacción deberá llevarse a cabo en varios pasos para evitar temperaturas muy altas al catalizador y tener un equilibrio favorable; por el otro lado se debe hacer un uso óptimo del calor generado por la reacción. La Figura 1.19 muestra un arreglo que toma en cuenta estos aspectos.

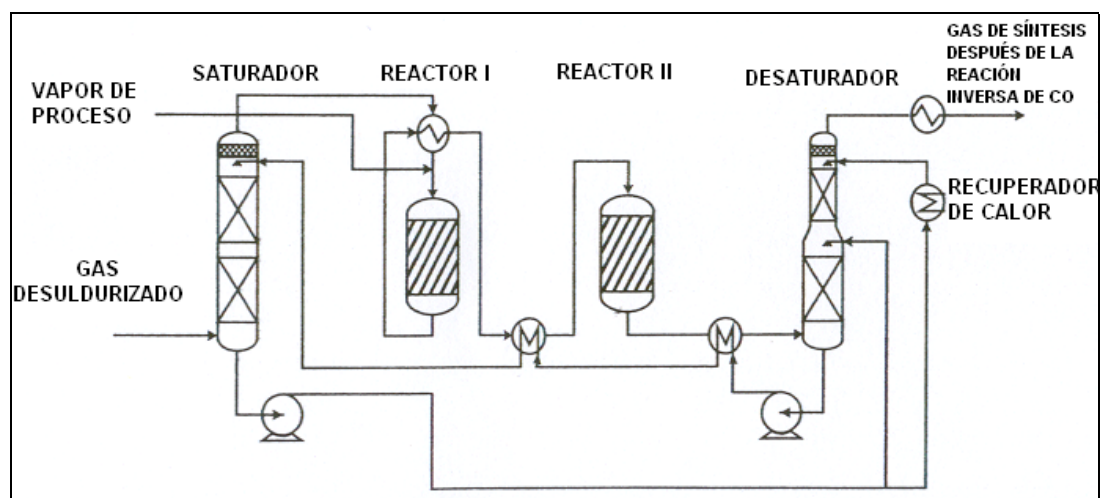


Figura 1.19. Arreglo para la Reacción Inversa de CO (Reacción (1.7)) (Ref. Higman y van der Burgt 2003)

Para aplicaciones en donde se desea realizar una reacción inversa de CO con el gas de síntesis sin desulfurar, un catalizador de cobalto-molibdeno puede ser usado. Este catalizador es generalmente aplicado después de someter al gas a un apagado con agua, que típicamente proveerá un gas a 250°C saturado con suficiente agua para llevar a cabo la reacción inversa de CO sin necesidad de adicionar vapor de agua.

Un importante aspecto de la reacción inversa de CO (reacción (1.7)) es su habilidad para manejar muchas de las impurezas características del gas de síntesis. El COS y otros compuestos orgánicos de sulfuro son en su mayoría convertidos a H₂S, el HCN y cualquier hidrocarburo insaturado es hidrogenado, los carbonilos son descompuestos y depositados como sulfuros.

1.10. Aspectos Económicos, Ambientales y de Seguridad

1.10.1. Aspectos Económicos

La gasificación es en general una tecnología intensiva en capital, que tiene, sin embargo, la capacidad de trabajar con alimentaciones baratas o difíciles de manejar. Por lo tanto es vital para el éxito de la economía de la planta asegurar que opera a su máxima capacidad de uso.

La tecnología es muy demandante en términos de operación y mantenimiento, conocimiento y entendimiento de la tecnología. Sin embargo, existen varias plantas alrededor del mundo que demuestran que con los correctos procedimientos, la gasificación puede operar tan confiablemente como cualquier tecnología alternativa.

Tanto para las aplicaciones de producción de sustancias químicas básicas como de energía, la economía del proyecto depende de la utilización limpia de alimentaciones baratas.

Hablando de costos, en México, la inversión en una planta de gasificación de 59 mil 750 bbl/d de FTAV (Fondos de Torre de Alto Vacío) es del orden de mil millones de dólares.

1.10.2. Aspectos Ambientales

Cada país, provincia o estado tiene sus propias regulaciones ambientales, por lo tanto no se pueden formular guías generales que tengan aplicación universal en detalle. Muchas de las legislaciones ambientales pueden agruparse por los contaminantes a ser removidos (sólidos, líquidos o gaseosos).

Los efluentes gaseosos principales provenientes del uso de combustibles fósiles son los óxidos de azufre y nitrógeno y partículas, además de CO o CO₂. Actualmente es posible remover estos contaminantes en el proceso de acondicionamiento del gas de síntesis, lo que hace al proceso de gasificación uno de emisiones bajas.

El complejo de gasificación será un consumidor o productor de agua dependiendo de la alimentación y la operación corriente abajo. En general, cuando carbón o residuos de refinería son usados como alimentación, siempre habrá un consumo neto de agua, mientras que para alimentaciones de gas natural, puede haber una producción neta de agua. La mayoría de las plantas de gasificación tienen un lavado con agua en alguna parte del proceso de tratamiento del gas de síntesis. Cualquiera que sea el pH de esta agua, requerirá sin lugar a duda que se ajuste durante el paso de floculación del tratamiento de agua.

Los efluentes sólidos de las plantas de gasificación están esencialmente relacionados a la ceniza contenida en la alimentación, la cual puede variar desde 40%w en algunos carbones, hasta 1%w en residuos de refinería. En muchos casos las plantas de gasificación son capaces de hacer al residuo útil como materia prima de otras industrias como la del cemento o la construcción.

1.10.3. Aspectos de Seguridad

El entendimiento de las medidas de seguridad apropiadas es un aparte importante del entendimiento de la tecnología de gasificación en sí.

La oxidación parcial es un proceso que requiere un control y monitoreo cuidadoso para evitar el aumento súbito de temperatura, en especial durante condiciones transitorias como el arranque y paro. También es necesario controlar y monitorear la temperatura del casco del reactor para evitar daños al recubrimiento del mismo.

Las plantas de gasificación son complejos que producen gas tóxico a alta presión que es inflamable o explosivo en la presencia de oxígeno y una fuente de ignición. El manejo correcto durante la construcción, operación y mantenimiento, contribuye a no poner más problemas al personal o al medio ambiente de los normales en otras plantas.

1.11. Futuro de la Gasificación

El futuro de la gasificación está íntimamente ligado al futuro de la energía y sus políticas. Es generalmente reconocido que el desarrollo humano no puede continuar basando su economía en los combustibles fósiles, en la manera que se hace actualmente, por siempre. Los cálculos más

optimistas hablan de un horizonte entre 28 y 38 años para que los recursos "toquen fondo"; y los menos optimistas, entre 8 y 18 años.

Muchos abogan por el uso del hidrógeno como fuente de energía alternativa, y aunque es indiscutible las ventajas que tiene su uso, el aspecto de su producción no ha sido tomado en cuenta como debería. El hidrógeno no se encuentra "listo para usarse", sino que está contenido en otras sustancias. Las tres rutas más conocidas para su producción son: la electrólisis del agua, la reformación de gas natural con vapor de agua y la gasificación, todas las cuales están asociadas con la producción de CO₂.

Durante la transición de los combustibles fósiles a combustibles renovables, la gasificación puede jugar un papel importante. Primero, porque se puede esperar que la producción de hidrógeno sea directamente de los combustibles fósiles más que de la electrólisis. Más aún, el uso de la poligeneración para producir tanto energía como hidrógeno puede permitir un cambio gradual del primero al último. Segundo, porque la gasificación es una tecnología clave para la más eficiente generación de energía a partir de carbón y residuos de refinería con el mejor desempeño ambiental. Y tercero, la gasificación provee la mejor opción para producir corrientes de CO₂ que pueden ser secuestradas durante la transición para reducir la emisión de los gases de efecto invernadero.

Lo que es poco mencionado es que aún en un "mundo sustentable" no sólo la energía es necesaria, sino también sustancias orgánicas incluyendo plásticos, mismas que pueden obtenerse también a partir del gas de síntesis.

En México, las necesidades crecientes de energía, sobre todo en la producción de combustibles vehiculares y la generación eléctrica, hacen impostergable pensar en nuevos conceptos de integración de la infraestructura energética.

En este sentido, la opción de construir refinerías energéticas (complejos que procesarían petróleo crudo, producirían componentes para gasolinas de alto octanaje y combustibles residuales para la generación eléctrica, además de incluir la planta generadora en el mismo lugar) adquiere una nueva relevancia dentro de la planeación del sector energético.

Por falta de inversiones en los últimos años, México se ha vuelto un importador de volúmenes importantes de gasolinas y ha perdido casi todo su margen de reserva en generación eléctrica. En consecuencia, resulta urgente elaborar más gasolinas y agregar nueva capacidad de generación eléctrica.

Asimismo, conviene depender menos del gas natural en la generación eléctrica (ya que el rápido aumento en el consumo de gas en las nuevas plantas generadoras tipo ciclo combinado tiende a rebasar con creces el incremento de la producción nacional de ese combustible) y producir más insumos básicos para la petroquímica, a fin de reactivar esa industria.

Todas esas necesidades se podrán atender mediante la construcción de refinerías energéticas.

Esos complejos aprovecharían la materia prima que México tiene en abundancia (el crudo pesado tipo Maya) y permitirían al país lograr una mayor autosuficiencia energética, evitando importaciones cada vez más costosas de gas natural y gasolinas, energéticos en los cuales México se ha vuelto gravemente deficitario en los últimos años.

Dentro de este concepto de refinerías, se obtendrían FTAV, que serían el insumo para la generación de electricidad.

Sin embargo, el uso de energéticos de alto contenido de azufre, como el crudo Maya, tiende a causar inquietudes ambientales. Las tecnologías probadas para disminuir o eliminar la emisión de óxidos de azufre a la atmósfera en las refinerías energéticas, a fin de que éstas cumplan plenamente con las normas ambientales actualmente en vigor son tres:

- 1) lavado de gases de chimenea,
- 2) generación de energía eléctrica en lechos fluidizados y
- 3) procesos de gasificación.

Capítulo 2. Descripción del Modelo.

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de bloques del proceso de gasificación que sirve de base para la construcción del modelo.

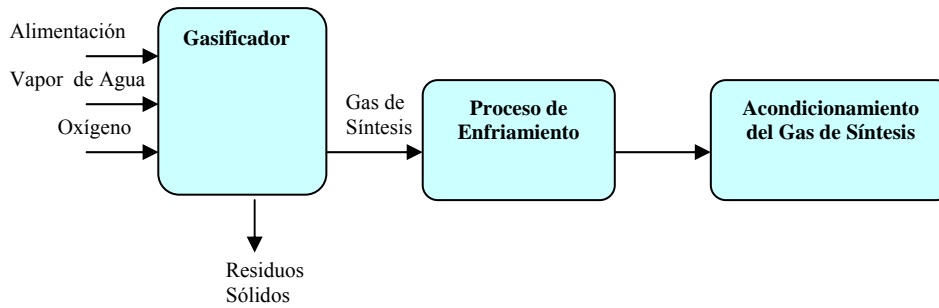


Figura 2.1. Diagrama General del Modelo

2.1. Consideraciones y Suposiciones Generales para el Desarrollo del Modelo del Gasificador

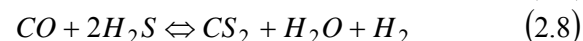
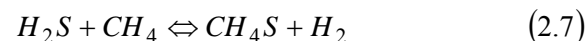
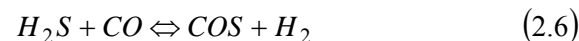
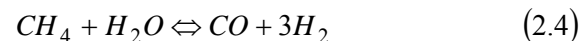
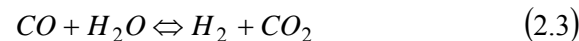
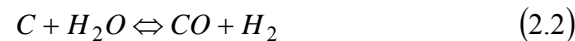
El alcance de esta tesis abarca únicamente la representación de un reactor de flujo por arrastre. Dicha representación usa el Modelo de Equilibrio. Se seleccionó este tipo de modelo por su simplicidad y precisión a altas temperaturas, propias de un reactor de flujo por arrastre, además de que no se cuenta con todos los parámetros necesarios para usar un modelo Cinético.

2.1.1. Selección de las Reacciones para el Gasificador

El primer paso para construir el modelo termodinámico del proceso es definir el grupo de reacciones que se llevarán a cabo dentro del reactor de gasificación.

Como se menciona en el Apéndice A, basta con seleccionar algunas de las reacciones que se encuentran en cada uno de los grupos de reacciones básicas de gasificación y algunas de las reacciones para los componentes traza, para que represente la formación de los productos básicos de la gasificación y sus componentes traza.

Así, para nuestro análisis, se seleccionó el siguiente grupo de reacciones:



2.1.2. Consideraciones para Resolver el Balance de Materia del Gasificador

Habiendo seleccionado las reacciones, se plantearon las suposiciones sobre las que se llevan a cabo y se fijaron las condiciones de operación del gasificador.

- **Suposiciones**

- i) Como sólo es posible conocer la concentración por elemento de la alimentación (resultado de un análisis elemental) y no su composición exacta, se resolvió el balance de materia alimentado (Apéndice A).
- ii) Se consume todo el O_2 y casi todo el C alimentado.
- iii) La conversión del S a H_2S es total.
- iv) No hay presencia de los productos en la alimentación o el agente oxidante.
- v) Para los componentes oxígeno, nitrógeno e hidrógeno se consideró sólo su forma molecular (O_2 , N_2 y H_2), por lo que no se tomaron en cuenta sus reacciones de formación.
- vi) Las reacciones reversibles (2.3), (2.4), (2.6), (2.7) y (2.8), llegan al equilibrio (por altas temperaturas), la reacción (2.2) casi es total (debido a su gran velocidad de reacción producto de las altas temperaturas), mientras que las restantes, (2.1) y (2.5), se llevan a cabo en su totalidad.
- vii) Las reacciones del nitrógeno y demás componentes traza no se tomaron en cuenta porque consideramos que sus concentraciones en el gas de síntesis eran despreciables.
- viii) Por las altas temperaturas de operación, se usa el modelo de Gas Ideal para realizar los cálculos.

- **Condiciones de Operación del Gasificador**

- i) Se fijó una conversión del 98% para el C como ejemplo en este trabajo.
- ii) Como agente oxidante se usó O_2 con una pureza de 95%, el otro 5% lo manejamos como N_2 únicamente.
- iii) Los flujos molares se manejaron en kmol/h y los de energía en kJ/h.
- iv) Se tomó una base de 100 kmol/h de alimentación para todos los casos.
- v) Los datos de composición de la alimentación base, con la que se construyó el modelo, se tomaron del resultado de un análisis elemental para tres diferentes alimentaciones: residuo de vacío, residuo de reductora de viscosidad y petcoke de PEMEX.
- vi) Se seleccionó un intervalo de temperatura de 1100 a 1600°C, con incrementos de 100°C. Para la presión se fijaron tres valores, 10, 30 y 50 bar.
- vii) Los datos de temperatura y presión de referencia, pesos moleculares, datos de capacidad calorífica, ΔH_f° , ΔG_f° , ΔS_f° , así como las constantes usadas en los cálculos se resumen en el Apéndice C. El Cp del combustible se tomo como constante.

- **VARIABLES DE ESTUDIO**

Para resolver el sistema se tomaron como variables a T, P, $N_i^0 O_2$ (Flujo de Agente Oxidante), $N_i^0 H_2O$ (Flujo de Vapor de agua) y η (Eficiencia de Gas Frío).

2.1.3 Consideraciones para Resolver el Balance de Energía del Gasificador

- El sistema es abierto.
- Las contribuciones de la energía cinética y potencial se pueden ignorar.
- El sistema no recibe ni genera trabajo mecánico ($W=0$).
- El sistema está a presión constante.
- El sistema es adiabático ($Q=0$).
- Régimen estacionario.

El siguiente diagrama ilustra la secuencia de cálculo del modelo.

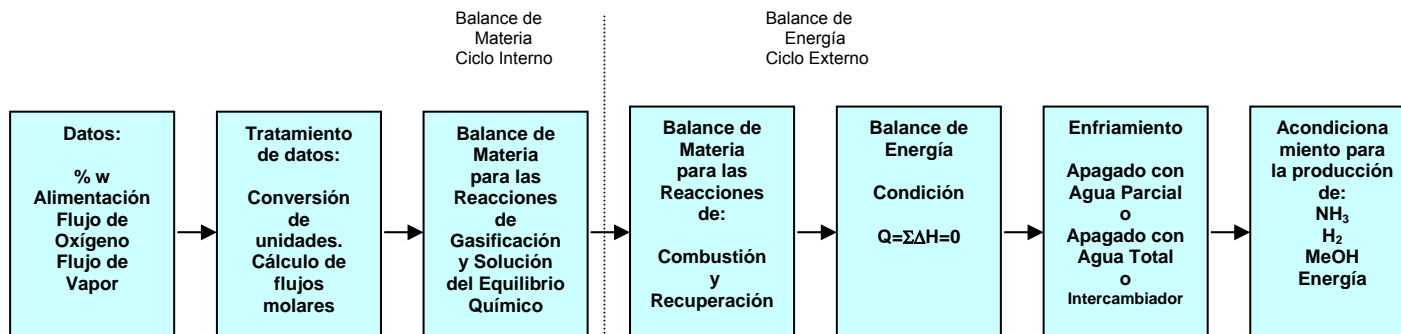


Figura 2.2. Diagrama General de la Secuencia de Cálculo

2.2 Planteamiento de la Solución del Balance de Materia para el Gasificador

Los datos para resolver el Balance de Materia del Gasificador son los siguientes:

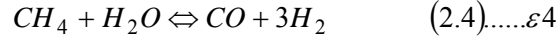
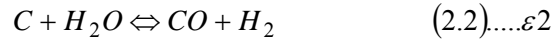
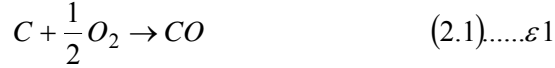
- Composición de alimentación.
- Base de cálculo para el flujo de alimentación.
- Cantidad de vapor alimentado.
- Cantidad y pureza del agente oxidante (O_2).
- Temperatura del reactor de gasificación.
- Presión del reactor de gasificación.

2.2.1. Algoritmo de Solución

Se empieza por convertir los datos de la alimentación de por ciento en peso a por ciento en mol y finalmente a $kmol/h$.

Como se considera que las reacciones reversibles llegarían al equilibrio, se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones (2.2), (2.3), (2.4), (2.6), (2.7) y (2.8) a la temperatura del gasificador. Ya con estos datos, se planteó el balance de materia tomando en cuenta solamente las primeras cinco reacciones; las correspondientes a los componentes traza se incorporaron una vez que se resuelve esta primera parte del balance.

Se resuelven las reacciones básicas:



Donde ε_j representa el avance de la reacción j.

Por tanto, el balance para las reacciones (2.1)-(2.5) queda:

$$N_S C = N_i^0 C - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \left(\frac{\% \text{Conversión del C}}{100\%} \right) N^0 C \quad \dots\dots(1)$$

$$N_S O_2 = N_i^0 O_2 - \frac{1}{2} \varepsilon_1 = 0 \quad \dots\dots(2)$$

$$N_S H_2 = N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5 \quad \dots\dots(3)$$

$$N_S S = N_i^0 S - \varepsilon_5 = 0 \quad \dots\dots(4)$$

$$N_S N_2 = N_i^0 N_2 \quad \dots\dots(5)$$

$$N_S CO = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 \quad \dots\dots(6)$$

$$N_S CO_2 = \varepsilon_3 \quad \dots\dots(7)$$

$$N_S H_2O = N_i^0 H_2O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \quad \dots\dots(8)$$

$$N_S CH_4 = \varepsilon_4 \quad \dots\dots(9)$$

$$N_S H_2S = \varepsilon_5 \quad \dots\dots(10)$$

$$N_{Gas}^T = N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4 \quad \dots\dots(11)$$

Es importante decir que las moles iniciales de O_2 y N_2 incluyen las moles que contienen la alimentación y el agente oxidante.

El avance de reacción ε_1 se obtiene despejando de la ecuación (2) los moles de salida del O_2 .

$$\varepsilon_1 = 2N_i^0 O_2 \quad \dots\dots(12)$$

El avance de la reacción (2.2), ε_2 , se obtiene de la ecuación (1).

$$\varepsilon_2 = \left(N_i^0 C \right) \left(\frac{\% \text{Conversión del C}}{100\%} \right) - \varepsilon_1 \quad \dots\dots(13)$$

Mientras que ε_5 se obtiene de forma directa de la ecuación (4), quedando así sólo dos incógnitas, ε_3 y ε_4 .

$$\varepsilon_5 = N_i^0 S \quad \dots\dots(14)$$

Para resolver el sistema de dos incógnitas, se usan las ecuaciones de equilibrio de las reacciones (2.3) y (2.4) expresadas en términos de las presiones parciales de los componentes.

Como el sistema no puede resolverse de forma directa, se decidió usar un algoritmo de Newton-Raphson Numérico. Para decidir cuál sería la ecuación a resolverse por el Método de Newton, se analizó qué ecuación de equilibrio, reacción (2.3) o reacción (2.4), generaba un polinomio de mayor grado. Para esto, se substituyeron los valores de las fracciones mol en términos de los avances de reacción y se obtuvieron expresiones en términos de ε_3 y ε_4 .

Así, para la reacción (2.3), la ecuación de equilibrio es:

$$K_3 = \frac{Py_{CO_2} Py_{H_2}}{Py_{CO} Py_{H_2O}} \quad \dots\dots(15)$$

Esta ecuación se escribe como:

$$K_3(y_{CO} y_{H_2O}) - y_{CO_2} y_{H_2} = 0 \quad \dots\dots(16)$$

Las fracciones mol se calculan como:

$$y_{CO} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4}{N_{Gas}^T} \quad \dots\dots(17), \quad y_{H_2O} = \frac{N_i^0 H_2O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4}{N_{Gas}^T} \quad \dots\dots(18)$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_3}{N_{Gas}^T} \quad \dots\dots(19), \quad y_{H_2} = \frac{N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5}{N_{Gas}^T} \quad \dots\dots(20)$$

Substituyendo las fracciones mol en la ecuación (16) se obtiene la siguiente relación:

$$f_1(\varepsilon_3, \varepsilon_4) = K_3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4)(N_i^0 H_2O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) - \varepsilon_3(N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5) = 0 \quad \dots\dots(21)$$

Esta ecuación es cuadrática en ε_3 y ε_4 .

Y para la reacción (2.4), la ecuación de equilibrio químico es:

$$K_4 = \frac{Py_{CH_4} Py_{H_2O}}{Py_{CO} (Py_{H_2})^3} \quad \dots\dots(22)$$

Esta ecuación se escribe como:

$$K_4 P^2 (y_{CO} y_{H_2}^3) - y_{CH_4} y_{H_2O} = 0$$

La fracción mol del metano se calcula con:

$$y_{CH_4} = \frac{\varepsilon_4}{N_{Gas}^T} \quad \dots\dots(24)$$

Substituyendo las fracciones mol dadas por las ecuaciones (17), (18) y (20), se obtiene la siguiente relación:

$$f_2(\varepsilon_3, \varepsilon_4) = K_4 P^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) (N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5)^3 - (N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2 O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4)^2 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) = 0 \quad \dots\dots(25)$$

Esta ecuación es de cuarto grado en ε_3 y ε_4 .

Los valores de ε_3 y ε_4 se obtienen resolviendo las ecuaciones (21) y (25).

Como se observa, la ecuación (25) de la reacción (2.4) es la que genera un polinomio de mayor grado, cuarto, por lo que se usó como la función del Método de Newton.

Para implementar el Método de Newton fue necesario acondicionar las funciones $f_1(\varepsilon_3, \varepsilon_4)$ y $f_2(\varepsilon_3, \varepsilon_4)$.

Como la ecuación (21) es cuadrática, se utilizó para obtener el valor de ε_3 en forma analítica. Desarrollando para ε_3 se obtiene:

$$f_1(\varepsilon_3, \varepsilon_4) = K_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_4) (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 + \varepsilon_4) - \varepsilon_3 K_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_4) - \varepsilon_3 K_3 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 + \varepsilon_4) + (\varepsilon_3)^2 K_3 - \varepsilon_3 (N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5) - (\varepsilon_3)^2 = 0$$

Factorizando ε_3 de la ecuación anterior se obtiene:

$$f_1(\varepsilon_3, \varepsilon_4) = (\varepsilon_3)^2 (K_3 - 1) + \varepsilon_3 [-K_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon_4 K_3 - K_3 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2) - \varepsilon_4 K_3 - (N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_5) + 3\varepsilon_4] - K_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2) + \varepsilon_4 K_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \varepsilon_4 K_3 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2) - (\varepsilon_4)^2 K_3 = 0$$

Simplificando la ecuación anterior se obtiene:

$$f_1(\varepsilon_3, \varepsilon_4) = (\varepsilon_3)^2 (K_3 - 1) + \varepsilon_3 [\varepsilon_5 - \varepsilon_2 K_3 - \varepsilon_1 K_3 - K_3 N_i^0 H_2 O - N_i^0 H_2 + 3\varepsilon_4] + K_3 [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2) + \varepsilon_4 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - N_i^0 H_2 O) - (\varepsilon_4)^2] = 0 \quad \dots\dots(26)$$

Tomando las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} u &= (\varepsilon_5 - \varepsilon_2 K_3 - \varepsilon_1 K_3 - K_3 N_i^0 H_2 O - N_i^0 H_2) \\ v &= [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2)] \\ w &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - N_i^0 H_2 O) \\ y &= (K_3 - 1) \end{aligned}$$

La ecuación (26) se describe como:

$$f_1(\varepsilon_3, \varepsilon_4) = (\varepsilon_3)^2 y + \varepsilon_3 [u + 3\varepsilon_4] + K_3 [v + \varepsilon_4 w - (\varepsilon_4)^2] = 0$$

Considerando esta ecuación como función de ε_3 y resolviendo la ecuación cuadrática se obtiene:

$$\varepsilon_3 = \frac{-[u + 3\varepsilon_4] \pm \sqrt{[u + 3\varepsilon_4]^2 - 4K_3 [v + \varepsilon_4 w - (\varepsilon_4)^2]}}{2y} \quad \dots\dots(28)$$

El valor de ε_3 dado por la ecuación (28) depende del valor que adopte ε_4 . Al sustituir el valor de ε_3 , obtenido por la ecuación (27), en la función $f_2(\varepsilon_3, \varepsilon_4)$, ésta función queda en términos sólo de ε_4 . Para resolverse se usa el Método de Newton Raphson. La ecuación que hay que resolver es:

$$f_2(\varepsilon_4) = K_4 P^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) (N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5)^3 - \varepsilon_4 (N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2 O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4)^2 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) = 0 \quad \dots\dots(25)$$

Tomando la derivada de la ecuación (25) con respecto a ε_4 :

$$f_2'(\varepsilon_4) = K_4 P^2 \left[(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \left\{ 3(N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5)^2 (-3) \right\} + (N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5)^3 (-1) \right] - (N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2 O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4)^2 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) - \varepsilon_4 (N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2 O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4)^2 (1) - \varepsilon_4 (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) \left[2(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2 O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4) (-2) \right] = 0 \quad \dots\dots(29)$$

Y como:

$$\begin{aligned} N_S CO &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \\ N_S H_2 &= (N_i^0 H_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5)^3 \\ N_S H_2 O &= (N_i^0 H_2 O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) \\ N_{Gas}^T &= (N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2 O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4) \end{aligned}$$

Entonces la función queda:

$$f_2(\varepsilon_4) = K_4 P^2 N_S CO (N_S H_2)^3 - \varepsilon_4 (N_{Gas}^T)^2 N_S H_2 O = 0$$

Y su derivada

$$f_2'(\varepsilon_4) = -K_4 P^2 \left[(N_S H_2)^3 + 9N_S CO (N_S H_2)^3 \right] - N_S H_2 O (N_{Gas}^T)^2 - \varepsilon_4 (N_{Gas}^T)^2 + 4\varepsilon_4 N_S H_2 O (N_{Gas}^T) = 0$$

Aplicando el Método de Newton Raphson, el nuevo valor de ε_4 se obtiene de:

$$(\varepsilon_4)_{Nueva} = (\varepsilon_4)_{Anterior} - \frac{f_2(\varepsilon_4)_{n-1}}{f_2'(\varepsilon_4)_{n-1}} \quad \dots\dots(30)$$

Es necesario mencionar que se recurrió a una serie de restricciones para seleccionar el valor adecuado de ε_3 obtenido por la ecuación (28), esto es, escoger el signo de la raíz cuadrada en esta ecuación, ya que de lo contrario se obtendrían valores incongruentes, dada la dependencia de ε_3 con ε_4 .

Para empezar se calcularon los valores de ε_3 mínimo y ε_3 máximo.

- **ε_3 máximo**

El valor máximo que puede alcanzar ε_3 será aquel valor que impida la desaparición de los reactivos, es decir, el que cumpla con que:

$$N^S H_2O > 0 \quad y \quad N^S CO > 0$$

Del balance de materia se tiene:

$$N_S CO = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 > 0$$

$$N_S H_2O = N_i^0 H_2O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4 > 0$$

Como lo que se busca es el valor de ε_3 y además se da un valor inicial de ε_4 , se pueden obtener dos posibles valores de ε_3 máx.

$$\varepsilon_{3_1} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_4 > 0$$

$$\varepsilon_{3_2} = N_i^0 H_2O - \varepsilon_2 + \varepsilon_4 > 0$$

Para seleccionar el valor de ε_3 máx adecuado se usa la siguiente condición:

Si ($\varepsilon_{3_1} > \varepsilon_{3_2}$) entonces:

$$\varepsilon_{3máx} = \varepsilon_{3_1}$$

Si no se cumple la condición, entonces:

$$\varepsilon_{3máx} = \varepsilon_{3_2}$$

- **ε_3 mínimo**

El valor mínimo que puede tener ε_3 será aquel valor que impida la desaparición de los productos, es decir, el que cumpla con que:

$$N^S H_2 < 0 \quad y \quad N^S CO_2 < 0$$

Del balance de materia se tiene:

$$N_S H_2 = N_i^0 H_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_3 - 3\varepsilon_4 - \varepsilon_5$$

$$N_S CO_2 = \varepsilon_3$$

De la misma forma que se hizo en el caso anterior:

$$\varepsilon_{3_1} = -N_i^0 H_2 - \varepsilon_2 + 3\varepsilon_4 + \varepsilon_5$$

$$\varepsilon_{3_2} = 0$$

Siendo la condición en este caso, que si $(\varepsilon_{3_1} > 0)$ entonces:

$$\varepsilon_{3 \text{ min}} = \varepsilon_{3_1}$$

Si no se cumple la condición, entonces:

$$\varepsilon_{3 \text{ min}} = 0$$

Teniendo ya estos valores, se procedió a compararlos con los valores de la raíz positiva (raíz+) y negativa (raíz-) de la ecuación cuadrática.

Si $(\text{raíz-} > \varepsilon_{3 \text{ min}} \text{ y raíz-} < \varepsilon_{3 \text{ máx}})$ entonces:

$$\varepsilon_3 = \text{raíz-}$$

De lo contrario se verifica que, si $(\text{raíz+} > \varepsilon_{3 \text{ min}} \text{ y raíz+} < \varepsilon_{3 \text{ máx}})$ entonces:

$$\varepsilon_3 = \text{raíz+}$$

Como se vio que para algunos valores de ε_4 era posible que $\varepsilon_{3 \text{ min}}$ fuera mayor o igual que $\varepsilon_{3 \text{ máx}}$, se hizo que el programa verificara esta posibilidad y de caer en este caso entonces hiciera lo siguiente:

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_{4 \text{ anterior}} + 0.9(\varepsilon_0 - \varepsilon_{4 \text{ anterior}})$$

Se supone que la ε_4 anterior es una ε_4 que cae dentro de una región válida. El factor de 0.9 se tomó para amortiguar la solución del Método de Newton Raphson.

Cada valor de ε_3 obtenido con la ecuación cuadrática, dependiente de ε_4 , se substituye en la función $f_2(\varepsilon_4)$ dada por la ecuación (25) y su derivada, la ecuación (28) para que el valor que arroja el Método de Newton fuera re-substituido en la ecuación (28).

$$\varepsilon_3 = \frac{-[u + 3\varepsilon_4] \pm \sqrt{[u + 3\varepsilon_4] - 4K_3 [v + \varepsilon_4 w - (\varepsilon_4)^2]}}{2y}$$

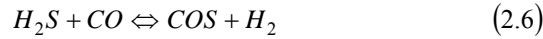
$$(\varepsilon_4)_n = (\varepsilon_4)_{n-1} - \frac{f(\varepsilon_4)_{n-1}}{f'(\varepsilon_4)_{n-1}}$$

Con cada valor de ε_3 y ε_4 , se recalcularon las fracciones mol del gas para después substituir las en las ecuaciones de equilibrio, K_3 y K_4 , y así poder compararlas con el valor calculado usando la ecuación A (Apéndice A), sirviendo como funciones error.

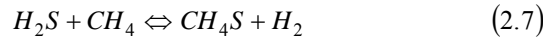
El valor de la constante de equilibrio K_2 juega un papel muy importante en el proceso de gasificación, ya que es un indicador del consumo o formación del carbón en el reactor.

$$\begin{aligned} \text{Si } \frac{(Py_{CO})(Py_{H_2})}{(Py_{H_2O})} > K_2 & \text{ Hay formación de C} \\ \text{Si } \frac{(Py_{CO})(Py_{H_2})}{(Py_{H_2O})} = K_2 & \text{ Equilibrio. Mínimo de } O_2 \text{ y } H_2O \\ \text{Si } \frac{(Py_{CO})(Py_{H_2})}{(Py_{H_2O})} < K_2 & \text{ No hay formación de C} \end{aligned}$$

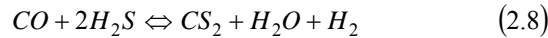
Una vez que se tienen los avances de las primeras cinco reacciones, se pueden calcular los flujos de los componentes traza y los avances de las reacciones (2.6), (2.7) y (2.8) a partir las ecuaciones de equilibrio correspondientes.



$$K_6 = \frac{Py_{COS}Py_{H_2}}{Py_{H_2S}Py_{CO}}, y_{COS} = \frac{K_6 y_{H_2S} y_{CO}}{y_{H_2}}, \varepsilon_6 = N_{Gas}^T y_{COS}$$



$$K_7 = \frac{Py_{CS_2}Py_{H_2O}Py_{H_2}}{(Py_{H_2S})^2 Py_{CO}}, y_{CS_2} = \frac{K_7 (y_{H_2S})^2 y_{CO}}{Py_{H_2O} y_{H_2}}, \varepsilon_7 = N_{Gas}^T y_{CS_2}$$



$$K_8 = \frac{Py_{CH_4S}Py_{H_2}}{Py_{H_2S}Py_{CH_4}}, y_{CH_4S} = \frac{K_8 y_{H_2S} y_{CH_4}}{y_{H_2}}, \varepsilon_8 = N_{Gas}^T y_{CH_4S}$$

2.3. Planteamiento de la Solución del Balance de Energía para el Gasificador

2.3.1. Algoritmo de Solución

Al igual que el Balance de Materia, no es posible resolver el Balance de Energía de una forma convencional porque no se cuenta con la composición exacta de la alimentación.

No es posible calcular el calor de reacción de cada una de las reacciones que se llevan a cabo en el reactor porque no se conocen los compuestos presentes, porque: *el calor de reacción estándar para cualquier reacción puede ser calculado si los valores de formación estándar de los compuestos que toman parte en la reacción son conocidos*. Sin embargo, si se conocen los elementos principales, las reacciones posibles con tales elementos y sus productos, además del calor de combustión de la alimentación, entonces se puede construir una ruta alternativa para resolver el balance.

Esta *nueva ruta*, consiste en plantear una *combustión total* de la alimentación y una *recuperación* de los productos de gasificación a partir de los productos de la combustión. La Figura 2.3 ilustra el procedimiento.

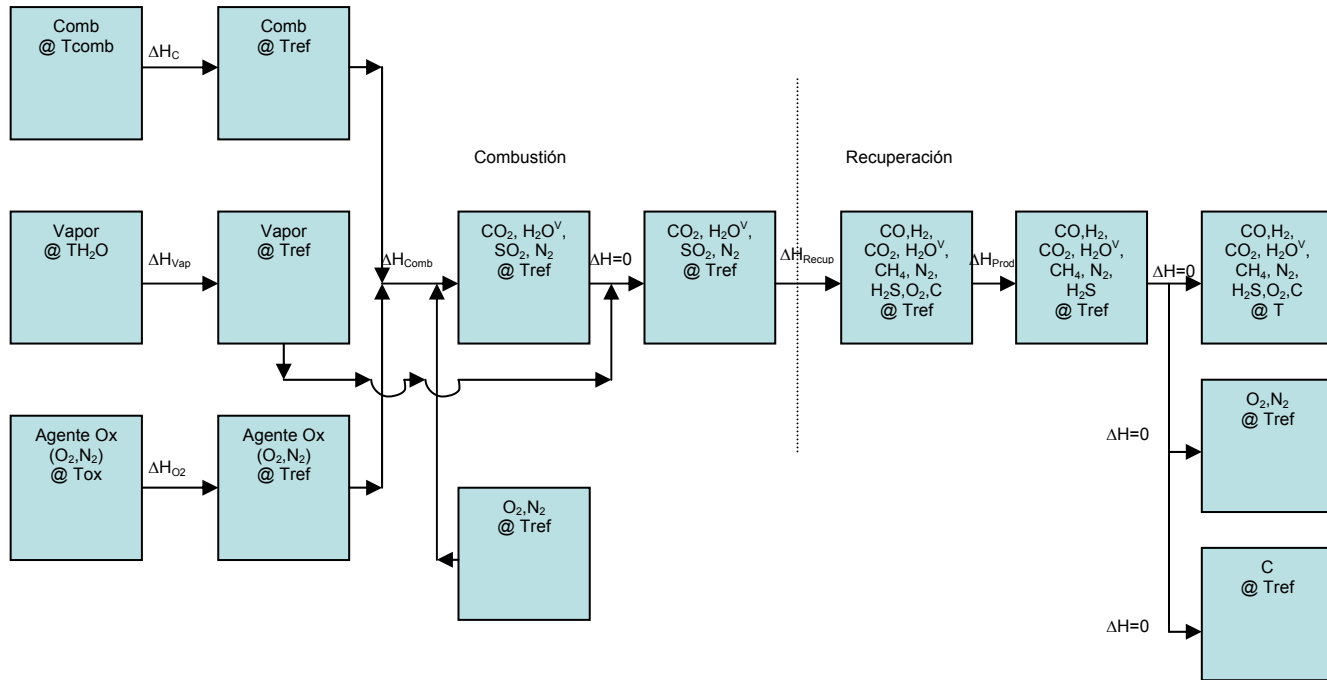


Figura 2.3. Ruta para Resolver el Balance de Energía

Para un reactor de gasificación que opera en forma adiabática el balance de energía queda como:

$$\sum \Delta H_{Total} = \sum \Delta H_{Combustible} + \sum \Delta H_{Vaporizacion} + \sum \Delta H_{O_2} + \sum \Delta H_{Combustion} + \sum \Delta H_{Recuperación} + \sum \Delta H_{Productos}$$

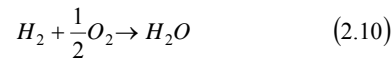
$$Q = \sum \Delta H_{Total} = 0 \quad \dots\dots(31)$$

Las reacciones de combustión son bien conocidas, mientras que para las reacciones de recuperación se tienen varias opciones, porque las *reacciones de gasificación pueden ser descritas por muchas ecuaciones diferentes*. No importando cuál sea el conjunto seleccionado, cada uno de los productos y reactivos será bien conocido por lo que se puede hacer un segundo balance de materia y calcular su calor de reacción.

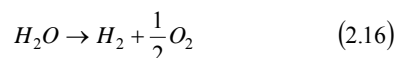
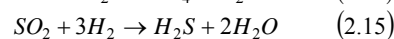
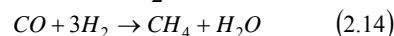
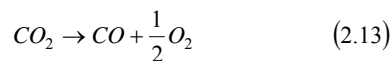
2.3.2. Segundo Balance de Materia

A continuación se presenta el conjunto de reacciones con las que se trabajó.

- Reacciones de Combustión



- Reacciones de Recuperación



- **Combustión**

Como las reacciones de combustión necesitan de oxígeno extra para llevarse a cabo, se calculó la cantidad estequiométrica necesaria y se restó del oxígeno que entró en el agente oxidante y el combustible al gasificador, para saber cuánto oxígeno más era necesario añadir.

$$O_2necesario = N^0C + \frac{1}{2}N^0H_2 + N^0S$$

$$O_2extra = O_2necesario - N^0O_2$$

Después se planteó el balance de materia para las reacciones de combustión.

- **Flujos iniciales**

$$N_i^{Comb}C = N_i^0C$$

$$N_i^{Comb}H_2 = N_i^0H_2$$

$$N_i^{Comb}S = N_i^0S$$

$$N_i^{Comb}O_2 = O_2necesario$$

$$N_i^{Comb}N_2 = N_i^0N_2$$

- **Balance de materia para las reacciones de combustión**

$$N_S^{Comb}C = N_i^{Comb}C - \varepsilon9 = 0$$

$$N_S^{Comb}O_2 = N_i^{Comb}O_2 - \varepsilon9 - \frac{1}{2}\varepsilon10 - \varepsilon11 = 0$$

$$N_S^{Comb}H_2 = N_i^{Comb}H_2 - \varepsilon10 = 0$$

$$N_S^{Comb}S = N_i^{Comb}S - \varepsilon11 = 0$$

$$N_S^{Comb}N_2 = N_i^{Comb}N_2$$

$$N_S^{Comb}CO_2 = \varepsilon9$$

$$N_S^{Comb}H_2O = \varepsilon10$$

$$N_S^{Comb}SO_2 = \varepsilon11$$

$$N_{Gas}^T = N_i^{Comb}O_2 + N_i^{Comb}H_2 + N_i^{Comb}S + N_i^{Comb}N_2 - \varepsilon9 - \frac{1}{2}\varepsilon10 - \varepsilon11$$

El balance se resuelve despejando los avances de las reacciones (2.9), (2.10) y (2.11) directamente de las ecuaciones para el C, H₂ y S.

$$\varepsilon9 = N_i^0C$$

$$\varepsilon10 = N_i^0H_2$$

$$\varepsilon11 = N_i^0S$$

- **Recuperación**

Estas reacciones son las necesarias para formar los reactivos básicos planteados para el proceso de gasificación, reacciones (2.1) a (2.5), a partir de los productos de la combustión.

- Flujos iniciales

$$N_i^0 CO_2 = N_S^{Comb} CO_2$$

$$N_i^0 H_2O = N_S^{Comb} H_2O$$

$$N_i^0 SO_2 = N_S^{Comb} SO_2$$

$$N_i^0 N_2 = N_S^{Comb} N_2$$

- Balances de materia para las reacciones de recuperación

$$N_S^{Rec} CO_2 = N_i^0 CO_2 - \varepsilon_{12} - \varepsilon_{13}$$

$$N_S^{Rec} H_2O = N_i^0 H_2O + \varepsilon_{14} + 2\varepsilon_{15} - \varepsilon_{16}$$

$$N_S^{Rec} SO_2 = N_i^0 SO_2 - \varepsilon_{15} = 0$$

$$N_S^{Rec} N_2 = N_i^0 N_2$$

$$N_S^{Rec} CO = \varepsilon_{13} - \varepsilon_{14}$$

$$N_S^{Rec} H_2 = \varepsilon_{16} - 3\varepsilon_{13} - 3\varepsilon_{14}$$

$$N_S^{Rec} CH_4 = \varepsilon_{14}$$

$$N_S^{Rec} H_2S = \varepsilon_{15}$$

$$N_S^{Rec} O_2 = \varepsilon_{12} + \frac{1}{2}\varepsilon_{13} + \frac{1}{2}\varepsilon_{16} = O_2 \text{ extra}$$

$$N_S^{Rec} C = \varepsilon_{12}$$

$$N_{Gas}^T = N_i^0 CO_2 + N_i^0 H_2O + N_i^0 SO_2 + N_i^0 N_2 - \varepsilon_{12} - \frac{5}{2}\varepsilon_{13} - 2\varepsilon_{14} + 2\varepsilon_{15} - \frac{1}{2}\varepsilon_{16}$$

Los avances ε_{12} , ε_{14} y ε_{15} se obtienen de forma directa de:

$$\varepsilon_{12} = N_S^{Rec} C = N_S C = N_i^0 C \left(\frac{\%conversion}{100} \right)$$

$$\varepsilon_{14} = N_S^{Rec} CH_4 = N_S CH_4 = \varepsilon_4$$

$$\varepsilon_{15} = N_S^{Rec} H_2S = N_S H_2S = \varepsilon_5$$

Mientras que ε_{13} y ε_{16} como:

$$\varepsilon_{13} = N_S^{Rec} CO + \varepsilon_{14}$$

$$\varepsilon_{16} = N_S^{Rec} H_2 + 3\varepsilon_{13} + 3\varepsilon_{14}$$

Como se observa, para conocer los avances se utilizan los flujos de salida que se obtuvieron en el primer balance de materia, es decir, se usan los avances de las reacciones de gasificación, que ya se conocen, para calcular los avances de las reacciones de recuperación. Esta, es precisamente la razón por la cuál se usó esta nueva ruta para resolver el balance de energía.

2.3.3. Balance de Energía

Conociendo todos los flujos iniciales y finales para cada conjunto de reacciones (gasificación, combustión y recuperación), se calculan las diferentes contribuciones de calor en el sistema de cada una de estas transformaciones (Apéndice B).

A continuación se muestra la ecuación para calcular cada uno de los términos que se necesitan en la ecuación (31) (ver figura 2.3).

i) Enfriamiento de Reactivos de T a Tref ($\Sigma\Delta H_{\text{Reactivos}}$)

$$\text{Combustible} : \Delta H_C = (Cp_C \Delta T) N_C$$

$$\text{Vapor } H_2O : \Delta H_{\text{Vap}} = \left(\int_T^{T_{\text{ref}}} Cp dT \right) N_{\text{Vap}}$$

$$\text{Oxígeno } O_2 : \Delta H_{O_2} = \left(\int_T^{T_{\text{ref}}} Cp dT \right) N_{O_2}$$

$$\sum \Delta H_{\text{Reactivos}} = \Delta H_C + \Delta H_{\text{Vap}} + \Delta H_{O_2}$$

ii) Calor de Combustión ($\Sigma\Delta H_{\text{Combustión}}$)

$$\sum \Delta H_{\text{Combustión}} = (\Delta H_{\text{Combustión}}) N_{\text{Combustible}}$$

iii) Reacciones de Recuperación ($\Sigma\Delta H_{\text{Recuperación}}$)

$$\Delta H_{12} = \Delta H^0 C + \Delta H^0 O_2 - \Delta H^0 CO_2$$

$$\Delta H_{13} = \Delta H^0 CO + \frac{1}{2} \Delta H^0 O_2 - \Delta H^0 CO_2$$

$$\Delta H_{14} = \Delta H^0 CH_4 + \Delta H^0 H_2O - \Delta H^0 CO - 3\Delta H^0 H_2$$

$$\Delta H_{15} = \Delta H^0 H_2S + 2\Delta H^0 H_2O - \Delta H^0 SO_2 - 3\Delta H^0 H_2$$

$$\Delta H_{16} = \Delta H^0 H_2 + \frac{1}{2} \Delta H^0 O_2 - \Delta H^0 H_2O$$

$$\sum \Delta H_{\text{Recuperación}} = \Delta H_{12} + \Delta H_{13} + \Delta H_{14} + \Delta H_{15} + \Delta H_{16}$$

iv) Calentamiento de Reactivos de Tref a T ($\Sigma\Delta H_{\text{Productos}}$)

$$\sum \Delta H_{\text{Productos}} = \left(\sum_{i=2}^{nc} Cp dT \right) N_i + (Cp_C \Delta T) N_C$$

Tomando en cuenta las características del proceso enlistadas en el apartado c) de este capítulo, para que el balance de energía se cumpla se necesita que:

$$\begin{aligned} \sum \Delta H_{\text{Total}} &= \sum \Delta H_{\text{Reactivos}} + \sum \Delta H_{\text{Combustión}} + \sum \Delta H_{\text{Recuperación}} + \sum \Delta H_{\text{Productos}} \\ Q &= \sum \Delta H_{\text{Total}} = 0 \quad \dots\dots(32) \end{aligned}$$

La ecuación (32) es la condición que cierra el balance de energía para la solución del sistema.

2.4. Resolución de los Balances de Materia y Energía para el Gasificador

La solución simultánea de los balances de materia y energía del gasificador requiere que se establezca una variable para obtener el valor de ella, tal que se cumpla con la ecuación (31). La variable en cuestión se escoge de entre una de las siguientes tres variables:

- Temperatura del Gasificador
- Alimentación de Vapor de Agua
- Alimentación de Oxígeno

La solución global de los balances de materia y energía para el gasificador, consta de un ciclo interno (Balance de Materia) y otro externo (Balance de Energía). Bajo este esquema de cálculo general, se plantearon diferentes escenarios, mismos que se describen a continuación.

2.4.1. Cálculos de una Sola Variable

Dada una alimentación de combustible, se calcula una sola variable, dejando las demás fijas. El esquema para la solución de este tipo de cálculos se ilustra en la Figura 2.4.

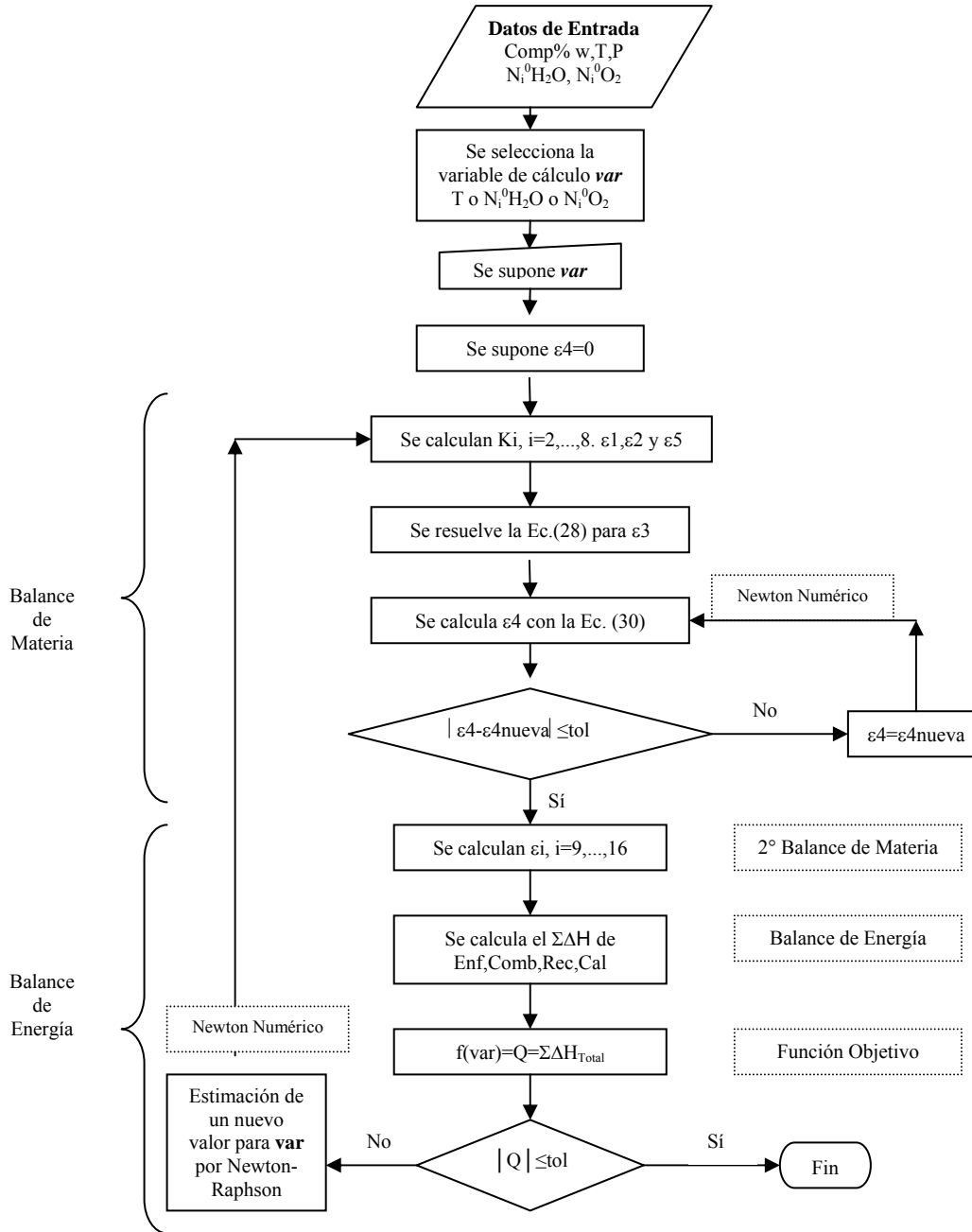


Figura 2.4. Ciclo de Cálculo para Una Sola Variable

2.4.2. Cálculos de Dos variables

Este apartado se refiere específicamente al cálculo de la temperatura de gasificación y el flujo de oxígeno para una alimentación de combustible y eficiencia de gas frío fijas. Este tipo de cálculo es importante para determinar la temperatura y el flujo de oxígeno necesarios para alcanzar una determinada eficiencia, misma que contribuye a determinar si el proceso es eficiente.

El sistema se resolvió usando el Método de Newton Raphson y Bisección con el siguiente esquema.

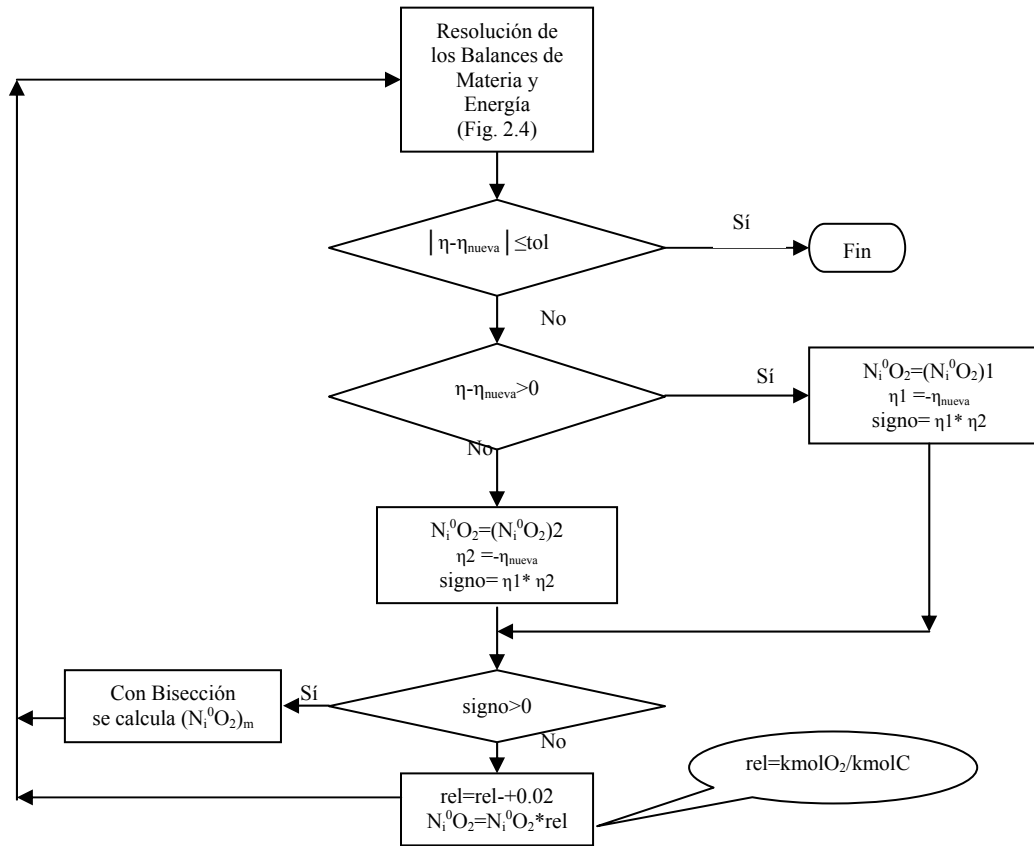


Figura 2.5. Diagrama de Flujo para el Cálculo a Eficiencia Constante

2.4.3. Cálculos con Dos Condiciones

La línea de equilibrio que se muestra en la Huella del Combustible, Figura 1.5 Capítulo 1, es de gran importancia para conocer la relación mínima de flujos de vapor de agua y oxígeno que se pueden alimentar a un gasificador, de modo que se evite la formación de carbono en éste. Para el cálculo de esta línea, es necesario que se cumpla con dos condiciones:

$$K_2 = \frac{(N_{CO})(N_{H_2})}{N_{H_2O}}$$

y

$$Q = \sum \Delta H_{Total} = 0$$

El valor de la constante de equilibrio K_2 es un indicador del consumo o formación del carbón en el reactor.

Sabiendo que al igualarse el valor de K_2 , el cual se conoce previamente, con el valor del cociente se tiene equilibrio en la formación de carbono, se calcula primero el flujo de vapor de agua mínimo necesario ($N_i^0 H_2O$). Como datos se proporcionan la composición de alimentación, temperatura y presión de gasificación.

De la misma forma que se desarrolló la ecuación de equilibrio (15) hasta llegar a la ecuación cuadrática (27), se construyó una función dependiente de los moles iniciales de agua, $f(N_i^0 H_2O)$, a partir de la ecuación de equilibrio de K_2 .

$$K_2 = \frac{P_{y_{CO}} P_{y_{H_2}}}{P_{y_{H_2O}}} \dots\dots(33)$$

Rescribiendo la ecuación anterior como:

$$K_2(N_i^0 H_2O - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4)(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4) - P[\varepsilon_3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4)] = 0$$

Factorizando la ecuación anterior queda como:

$$f(N_i^0 H_2O) = K_2 \left[(N_i^0 H_2O)^2 + N_i^0 H_2O(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4) \right] + K_2 [(-\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4)] - P(N_S CO)(N_S H_2) = 0$$

Simplificando términos

$$f(N_i^0 H_2O) = K_2 (N_i^0 H_2O)^2 + K_2 N_i^0 H_2O(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) + K_2 [(-\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4)] - P(N_S CO)(N_S H_2) = 0$$

Dividiendo toda la ecuación entre K_2 .

$$f(N_i^0 H_2O) = (N_i^0 H_2O)^2 + N_i^0 H_2O(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) + (-\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4) - \frac{P}{K_2} (N_S CO)(N_S H_2) \dots\dots(34)$$

Tomando las siguientes definiciones:

$$a = 1$$

$$b = (N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4)$$

$$c = (-\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)(N_i^0 H_2 + N_i^0 N_2 + N_i^0 H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_4) - \frac{P}{K_2} (N_S CO)(N_S H_2)$$

Finalmente la ecuación (34) queda así:

$$N_i^0 H_2O = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \dots\dots\dots(35)$$

Una vez calculado el flujo de vapor, se calcula el flujo de oxígeno como se describió en la Figura 2.4 de este capítulo. La Figura 2.6 muestra la secuencia de cálculo.

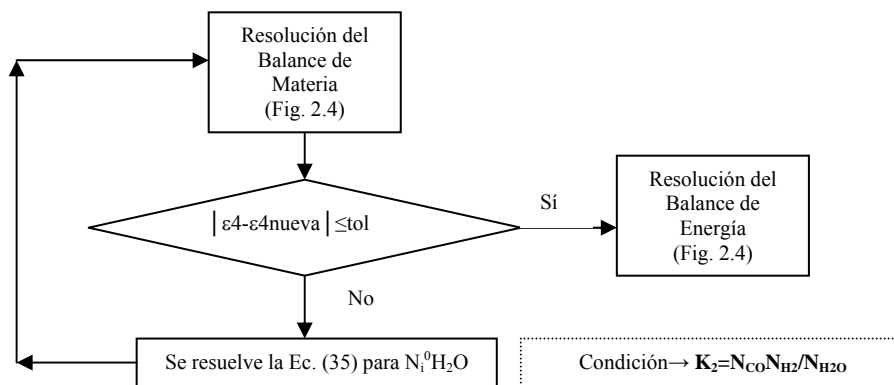


Figura 2.6. Diagrama de Flujo para el Cálculo de la Línea de Equilibrio

Los resultados de cada uno de estos cálculos se encuentran en el siguiente capítulo.

Cabe mencionar que no se realizaron cálculos por debajo de la línea de equilibrio básicamente porque las suposiciones hechas para resolver el balance de materia pueden no cumplirse (equilibrio químico), además de que esta zona carece de interés práctico.

2.5. Balance de Materia para el Enfriamiento del Gas de Síntesis

Resueltos los balances de materia y energía para el gasificador, se desarrollaron los balances de materia para las tres opciones de enfriamiento propuestas para el gas de síntesis.

2.5.1. Intercambiador de Calor

La Figura 2.7 muestra el proceso.

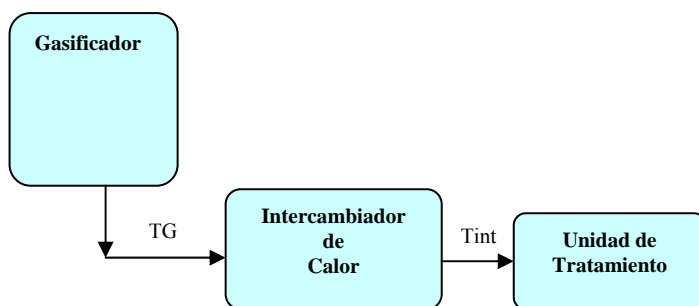


Figura 2.7. Diagrama de Flujo para Enfriamiento con Intercambiador de Calor

En este proceso el enfriamiento del gas es sólo físico. Generalmente en un intercambiador de calor típico, el gas es enfriado de 900 a 300°C aproximadamente, y si es necesario se enfría un poco más, a temperatura ambiente, para que posteriormente sea tratado en una unidad de tratamiento (por ejemplo, desulfuración), que es lo que más conviene a estas temperaturas.

En esta opción, el intercambiador de calor enfría el gas de la temperatura de salida del gasificador (TG) a una temperatura entre 125-35°C (Tint).

- **Suposiciones**

- i) En el intercambiador ocurre condensación.
- ii) El único compuesto que condensa es agua.
- iii) Se cumple la Ley de Raoult.
- iv) Hay una pérdida de presión de 1 bar entre el gasificador y el segundo intercambiador.

La cantidad de agua condensada se calcula restando la fracción de agua original del gas de síntesis de la fracción de saturación calculada a la temperatura de salida del segundo intercambiador usando la Ley de Raoult y la Ecuación de Antoine para el agua.

En el equilibrio físico el agua cumple con:

$$Py_{H_2O} = P^{\circ}x_{H_2O} \quad \dots\dots(36)$$

De la ecuación anterior es posible obtener la fracción de agua en el gas saturado como:

$$y_{sat} = \frac{P^{\circ}x_{H_2O}}{P}$$

Pero como se supone que sólo el agua condensa, $x_{H_2O}=1$.

$$y_{sat} = \frac{P^{\circ}}{P} \quad \dots\dots(37)$$

Para calcular la presión de vapor se usa la ecuación de Antoine.

$$\ln(P^{\circ}) = 11.724 - \frac{3841.195}{T_{C2} - 45.5}$$

Así, se calcula el agua condensada en el intercambiador como:

$$N_{Cond}H_2O = N_S H_2O(1 - y_{sat})$$

2.5.2. Apagado con Agua

En este proceso de enfriamiento, se usan las opciones de apagado con agua parcial y total con agua, donde el gas de síntesis es enfriado al ponerse en contacto directo con agua y evaporarla.

En ambos tipos de apagadores con agua, el enfriamiento no sólo es físico, el hecho de que el gas de síntesis se ponga en contacto directo con agua hace que la reacción inversa de CO (reacción (2.3)) se desplace hacia la derecha, aumentando la cantidad de CO₂ y la relación H₂/CO un poco. Esta reacción no ocurre durante todo el enfriamiento, existe una temperatura donde la reacción se detiene y después de la cual el enfriamiento sólo es físico, a esta temperatura la llamamos Temperatura de Congelamiento (Tcong).

2.5.2.1 Apagado con Agua Parcial

A continuación la Figura 2.9 muestra el proceso.

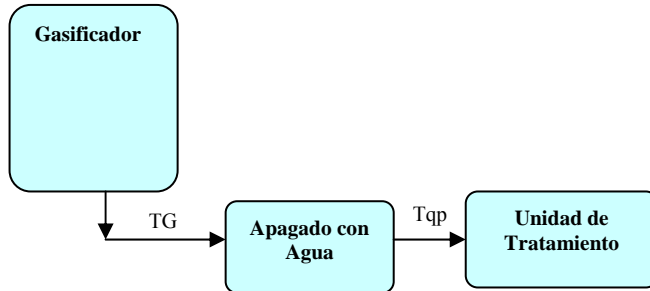


Figura 2.8. Diagrama de Flujo para Enfriamiento con Apagado con Agua Parcial

En el apagado con agua parcial sólo se usa la cantidad de agua necesaria para enfriar el gas a de la temperatura de salida del gasificador (TG) a una temperatura (Tqp) entre 900 y 850°C (lo que permite usar el calor sensible restante del gas en la generación de vapor de agua).

- **Suposiciones**

- i) La única reacción que se desplaza de su condición de equilibrio es la reacción inversa de CO, todas las demás permanecen en equilibrio.
- ii) La Temperatura de Congelamiento (Tcong) es de 1000°C para todos los casos.
- iii) En el intercambiador hay condensación de agua, únicamente.
- iv) Se cumple la Ley de Raoult.
- v) Hay una pérdida de presión de 1 bar entre el gasificador y el intercambiador.

Del lado del agua, inicialmente se da un flujo de agua para enfriar el gas (NH₂O), mismo que se supone como la mitad del flujo de alimentación.

$$NH_2O = 0.5 * F_{combustible}$$

Después se calcula una fracción de agua evaporada, esto lo se hace con un aproximación de temperaturas, usando las temperaturas de salida del gasificador (TG) y del apagado con agua (Tqp) (alimentada por el usuario), así como la temperatura de congelación de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)) supuesta.

$$y_{evap} = \frac{TG - T_{cong}}{TG - T_q}$$

También se calcula la cantidad de agua evaporada antes de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)) (evap_1) y después de ésta (evap_2).

$$evap_1 = NH_2O * y_{evap}$$

$$evap_2 = NH_2O - evap_1$$

Del lado del gas, se calcula el calor removido (ΔH) para enfriar los componentes del gas de síntesis y la ceniza de la temperatura de gasificación (TG) a la temperatura de referencia (T₀) con las ecuaciones:

$$\sum \Delta H_{\text{Pr oductos}} = \left(\sum_{i=2}^{nc} C_{pd} T \right) N_i + (C_{p_c} \Delta T) N_c$$

Al flujo de agua de salida del reactor $N_s H_2O$ se le suma el agua que se evaporó antes de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)), obteniendo así un nuevo flujo del gas de síntesis.

$$N_s H_2O = N_s H_2O + \text{evap}_{-1}$$

Con la temperatura de congelamiento, se calcula la constante de equilibrio de la reacción (2.3), K_3 (ecuación A, Apéndice A), y después el avance ε_3 , con la ecuación (28) para determinar los nuevos flujos de CO, H_2O , CO_2 y H_2 .

Primero se calcula K_3 con la ecuación B (Apéndice A) como:

$$\ln(K)_T = \frac{(-\Delta G_r^0)_T}{RT_i} \quad (B)$$

Después se calcula ε_3 con la ecuación (28).

$$\varepsilon_3 = \frac{-[u + 3\varepsilon_4] \pm \sqrt{[u + 3\varepsilon_4]^2 - 4v[v + \varepsilon_4w - (\varepsilon_4)^2]}}{2y} \quad \dots\dots(28)$$

Finalmente se obtienen los nuevos flujos de CO, H_2O , H_2 y CO_2 .

$$\begin{aligned} N_s^{Quench} CO &= N_s CO - \varepsilon_3 \\ N_s^{Quench} H_2O &= N_s H_2O - \varepsilon_3 \\ N_s^{Quench} H_2 &= N_s H_2 + \varepsilon_3 \\ N_s^{Quench} CO_2 &= N_s CO_2 + \varepsilon_3 \end{aligned}$$

Al nuevo flujo de agua obtenido después de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)) se le suma el agua evaporada, evap_{-2} calculada anteriormente.

$$N_s H_2O = N_s^{Quench} H_2O + \text{evap}_{-1}$$

Con estas nuevas moles, se calcula el calor (ΔH) necesario para llevar el gas y su ceniza de la temperatura de referencia (T_{-0}) a la temperatura de gasificación (TG).

Finalmente, del lado del agua, se calcula el calor (ΔH) necesario para llevar el agua de su temperatura inicial (T_i) a la temperatura de referencia (T_{-0}).

$$\Delta H_{H_2O} = N H_2O * C_{pH_2O} * (T_{-0} - T_i)$$

Y la entalpía de vaporización como:

$$\Delta H_{\text{vapr}} = N H_2O * \lambda_{\text{vapr}}$$

Si la suma de todas estas contribuciones de calor (ΔH_{TOTAL}) no es menor o igual a la tolerancia, entonces se aplica un Newton Raphson Numérico, donde la variable independiente será el flujo de

agua necesaria para el apagado con agua (NH_2O) y la variable de convergencia será la sumatoria de ΔH_{TOTAL} . Esto se puede esquematizar como sigue.

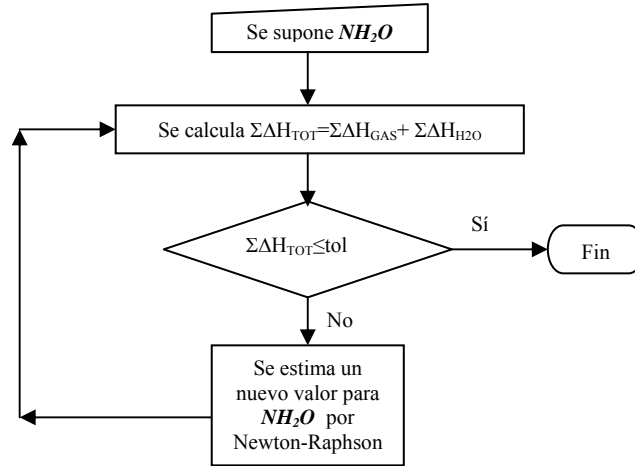


Figura 2.9. Método de Newton para el Cálculo del Agua Necesaria para el Apagado con Agua para Enfriar el Gas.

2.5.2.2. Apagado con Agua Total

El diagrama de proceso se ilustra en la Figura 2.10.

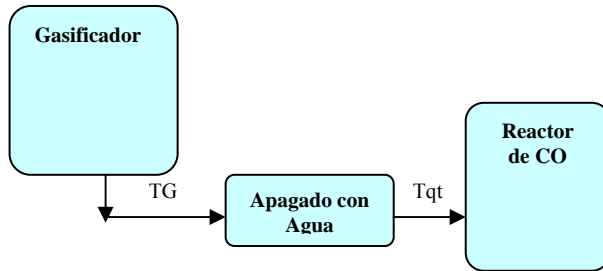


Figura 2.10. Diagrama de Flujo para Enfriamiento con Apagado con Agua Total

En el apagado con agua total se tiene agua suficiente para saturar el gas y enfriarlo de la temperatura de salida del gasificador (TG) a una temperatura 450 y 300°C (Tqt), para después, quizá, ser llevado a un reactor de inversión de CO. Como se mencionó, durante el enfriamiento se lleva a cabo, hasta cierto punto, la reacción inversa de CO, después de la cuál el gas se enfría hasta saturación. Se consideran las mismas suposiciones que para el caso del apagado con agua parcial.

Al igual que en el caso del apagado con agua parcial, del lado del agua, inicialmente se da un flujo de agua para enfriar el gas (NH_2O), mismo que se supone igual al flujo de alimentación.

$$NH_2O = F_{combustible}$$

Después se calcula la fracción de agua evaporada de la misma forma que para el caso anterior:

$$y_{evap} = \frac{TG - T_{cong}}{TG - Tq}$$

También se calcula la cantidad de agua evaporada antes de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)) (evap_1).

$$evap_1 = NH_2O * y_{evap}$$

Y la fracción de saturación de agua en el gas se calcula de la misma forma que se calculo en el caso del intercambiador de calor.

En el equilibrio físico el agua cumple con:

$$Py_{H_2O} = P^{\circ}x_{H_2O} \quad \dots\dots(36)$$

De la ecuación anterior es posible obtener la fracción de agua en el gas saturado como:

$$y_{sat} = \frac{P^{\circ}x_{H_2O}}{P}$$

Pero como se supone que sólo el agua condensa, $x_{H_2O}=1$.

$$y_{sat} = \frac{P^{\circ}}{P} \quad \dots\dots(37)$$

Para calcular la presión de vapor se usa la ecuación de Antoine.

$$\ln(P^{\circ}) = 11.724 - \frac{3841.195}{T_{C2} - 45.5}$$

Del lado del gas, se calcula el calor removido (ΔH) para enfriar los componentes del gas de síntesis y la ceniza de la temperatura de gasificación (TG) a la temperatura de referencia (T_0) con las ecuaciones:

$$\sum \Delta H_{Pr\ oductos} = \left(\sum_{i=2}^{nc} CpdT \right) N_i + (Cp_c \Delta T) N_c$$

Al flujo de agua de salida del reactor $N_s H_2O$ se le suma el agua que se evaporó antes de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)), obteniendo así un nuevo flujo del gas de síntesis.

$$N_s H_2O = N_s H_2O + \text{evap}_1$$

El avance de reacción ε_3 y los flujos de CO, H₂O, CO₂ y H₂, se calcularon de igual forma que en el caso anterior.

Para calcular el nuevo flujo de agua en la corriente del gas, se usa la fracción de saturación antes calculada, así:

$$N_s^{Quench} H_2O = \frac{[(N_{Gas}^T - N_s H_2) * y_{sat}]}{(1 - y_{sat})}$$

Con estas nuevas moles, se calcula el calor (ΔH) necesario para al llevar el gas y su ceniza de la temperatura de referencia (T_0) a la temperatura de gasificación (TG).

Nuevamente, del lado del agua, se calcula el agua final evaporada como:

$$NH_2O_{Evaporada} = N_s H_2O - N_s^{Quench} H_2O$$

También se calcula el calor (ΔH) necesario para llevar el agua inicial de su temperatura inicial (T_i) a la temperatura de referencia (T_0).

$$\Delta H_{H_2O} = NH_2O * Cp_{H_2O} * (T_{-0} - Ti)$$

Además del ΔH para llevar el agua final de su temperatura inicial (Ti) a su temperatura final (Tf).

$$\Delta H_{H_2O} = (NH_2O - NH_2O_{Evaporada}) * Cp_{H_2O} * (Tf - Ti)$$

Y la entalpía de vaporización.

$$\Delta H_{vapr} = NH_2O_{Evaporada} * \lambda_{vapr}$$

Si la suma de todas estas contribuciones de calor (ΔH_{TOTAL}) no es menor o igual a la tolerancia, entonces, al igual que en el apagado con agua parcial, se aplica el Método de Newton Raphson Numérico, donde la variable independiente será el flujo de agua necesaria en el apagado con agua (NH_2O) y la variable de convergencia será la sumatoria de ΔH_{TOTAL} .

2.6. Balance de Materia para los Procesos de Acondicionamiento

De las múltiples opciones que se tienen para usar el gas de síntesis, sólo se seleccionaron las más representativas, estas son:

2.6.1. Acondicionamiento para Síntesis de Substancias Químicas Básicas

Todos estos procesos requieren de un tratamiento de desulfuración del gas de síntesis, además de una conversión adicional de la reacción inversa de CO y un lavado para remover el exceso de CO₂ y CO, puede ser con metanol frío (Rectisol) si se quiere, para cumplir con las especificaciones, sin mencionar el proceso de enfriamiento. El orden de estos procesos puede variar según el producto que se desee.

La cantidad de agua condensada en los intercambiadores o contenida en el gas saturado, para cualquier tipo de enfriamiento seleccionado, se calcula como se mencionó en la sección de enfriamiento con intercambiador, usando la Ley de Raoult y la Ecuación de Antoine.

Para calcular los flujos de gas dulce (desulfurado), se tomaron como referencia los flujos reportados en el libro *Gasification* (Ref. 2.) para ejemplos similares. Esto es, se calculó el porcentaje de cada componente presente en el gas dulce, para obtener por diferencia el flujo de gas amargo. Estos porcentajes se refieren a la parte que se conservó de la corriente del gas antes de desulfurarlo por componente, por ejemplo sólo el 38.84% del CO₂ presente en la corriente de gas de síntesis pasará a la corriente de gas de síntesis dulce. Cabe mencionar que estos porcentajes se aplicaron a todos los procesos, y son los que se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

| Porcentajes por Componente en el Gas Dulce | |
|--|----------|
| Componente | (%mol) |
| H ₂ | 99.93000 |
| N ₂ | 99.64000 |
| CO | 99.70000 |
| CO ₂ | 38.84000 |
| H ₂ O | 25.00000 |
| CH ₄ | 99.00000 |
| H ₂ S | 0.00653 |
| COS | 0.10000 |
| CH ₄ S | 0.10000 |
| CS ₂ | 0.10000 |

En el caso de la reacción inversa de CO se proponen dos reactores para la opción de enfriamiento con intercambiador de calor y uno para las opciones de enfriamiento con apagado con agua parcial o total. El avance de reacción se calcula de la misma forma que para el caso de enfriamiento con apagado con agua, aunque se supone que no se llega al equilibrio en ninguno de los dos casos, sino sólo al 95% de este. Cabe mencionar que la temperatura de operación de cada reactor es diferente, para el primer reactor oscila entre 450 a 550°C y para el segundo, entre 400 y 350°C.

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_3 \left(\frac{95\%}{100\%} \right)$$

Finalmente, el flujo de gas rico en H₂ se calcula usando como referencia los flujos contenidos en el libro *Gasification*, Ref. 2, (Tabla 11). El porcentaje es la cantidad por componente que queda del gas dulce en la corriente de gas final.

Tabla 11

| Porcentajes por Componente en el Gas Rico en H ₂ | |
|---|----------|
| Componente | (%mol) |
| H ₂ | 99.9898 |
| N ₂ | 100.0000 |
| CO | 99.8000 |
| CO ₂ | 0.00000 |
| H ₂ O | 100.0000 |
| CH ₄ | 100.0000 |
| H ₂ S | 100.0000 |
| COS | 100.0000 |
| CH ₄ S | 100.0000 |
| CS ₂ | 100.0000 |

• Síntesis de Amoníaco

En este caso donde se requiere tener la mayor cantidad de hidrógeno posible, es conveniente usar el esquema *apagado con agua-reactor-desulfurador* (Figuras 2.11 y 2.12), ya que así se aprovecha al máximo la conversión de la reacción inversa de CO. Sin embargo también es posible el esquema *intercambiador-desulfurador-reactor* (Figura 2.13). La cantidad necesaria de N₂ para cumplir con la relación N₂:H₂ de 1:3 se calcula como:

$$N_{2,extra} = \frac{N_s H_2 - 3N_s N_2}{3}$$

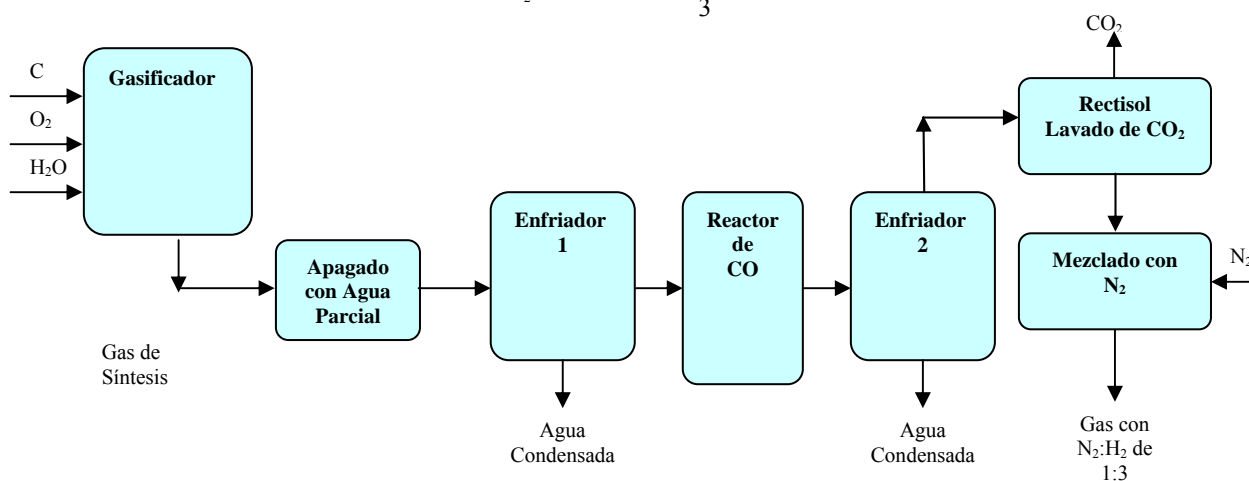


Figura 2.11. Diagrama de Flujo para el Esquema Apagado con Agua Parcial-Reactor-Desulfurador.

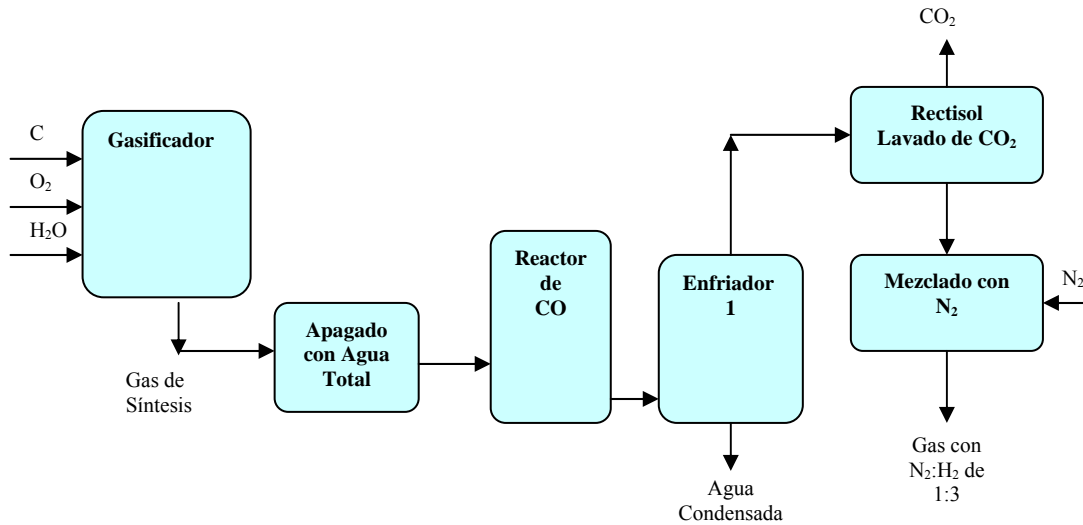


Figura 2.12. Diagrama de Flujo para el Esquema Apagado con Agua Total-Reactor-Desulfurador.

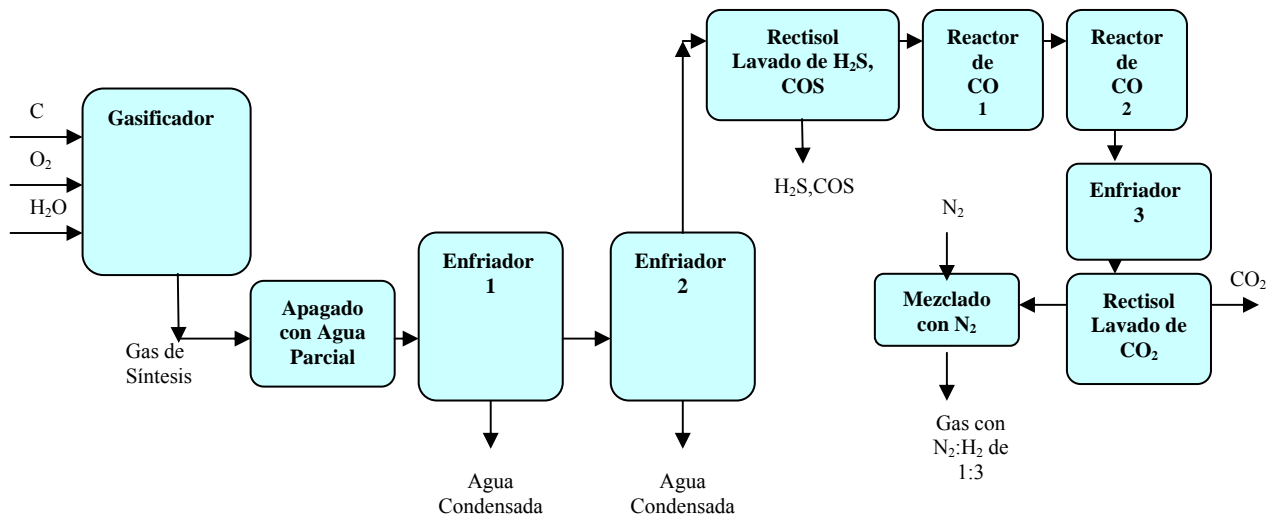


Figura 2.13. Diagrama de Flujo para el Esquema Intercambiador-Desulfurador-Reactor.

- **Síntesis de Hidrógeno**

Al igual que para el caso de síntesis de amoníaco, el esquema *apagado con agua-reactor-desulfurador* es el más conveniente, aunque el esquema *intercambiador-desulfurador-reactor* puede ser una opción también. Ambos se muestran en la página anterior.

- **Síntesis de Metanol**

Para este caso en particular, el esquema *intercambiador-desulfurador-reactor* (Figura 2.13) es la mejor opción porque se necesita un gas que contenga aproximadamente la misma proporción de H₂ y CO. Así, el gas primero es llevado a un intercambiador, seguido de un desulfurador y después cerca del 50% del total del flujo de gas es llevado al reactor de inversión de CO, para después unirse con el otro 50% que no reaccionó.

2.6.2. Acondicionamiento para Generación de Energía

Para esta aplicación, puede usarse cualquier esquema de enfriamiento de los que se propusieron anteriormente, junto con un proceso de endulzamiento del gas.

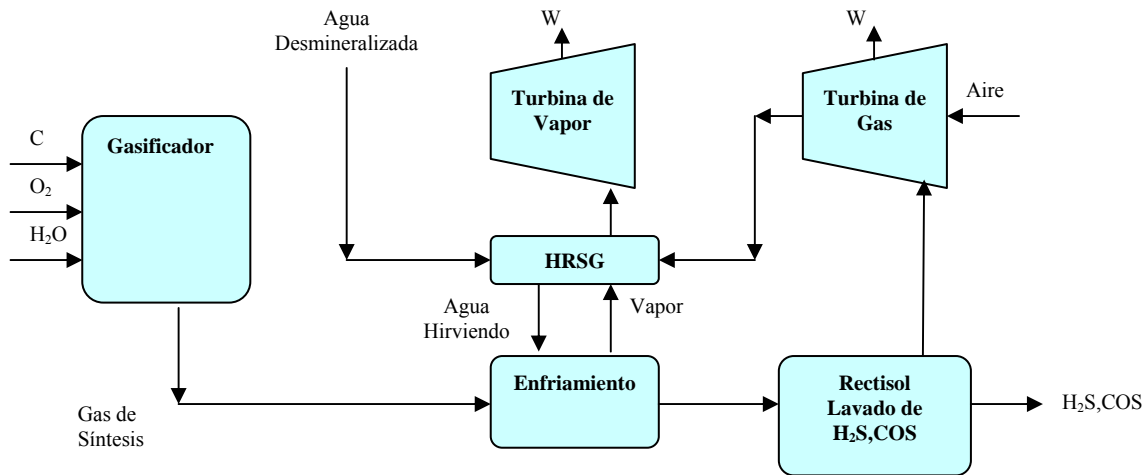


Figura 2.14. Diagrama de Flujo para el Esquema de Generación de Energía.

Capítulo 3. Resultados y Análisis de Resultados.

En este Capítulo se muestran los resultados para las alimentaciones de un residuo de vacío (Vacío), un residuo de un reductora de viscosidad (Visco) y coque de petróleo (Petcoke). Las composiciones, poder calorífico y Cp se enlistan a continuación en la Tabla 12:

Tabla 12

| Composición, Poder Calorífico y Cp de las Alimentaciones | | | |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | Vacío ⁽¹⁾ | Visco ⁽²⁾ | Petcoke ⁽¹⁾ |
| Elemento | %w | %w | %w |
| C | 84.100 | 86.100 | 88.600 |
| O₂ | 0.400 | 0.500 | 0.000 |
| H₂ | 9.960 | 10.400 | 2.800 |
| S | 4.800 | 2.400 | 7.300 |
| N₂ | 0.610 | 0.600 | 1.100 |
| Cenizas | 0.092 | 0.000 | 0.200 |
| Poder Calorífico, LHV, kJ/kg | 39,240 | 40,938 | 33,680 |
| Cp (cal/g°C) | 0.7 | 0.7 | 0.403 |

(1) A partir de una mezcla ITSMO-MAYA con un porcentaje mayor de MAYA

(2) A partir de una mezcla ITSMO-MAYA con un porcentaje mayor de ITSMO

3.1. Resultados para el Gasificador

Los resultados obtenidos, se presentan en el mismo orden planteado en el Capítulo 2 apartado 2.2. Planteamiento de la Solución del Balance de Energía para el Gasificador.

3.1.1. Resultados para Cálculos de una Sola Variable

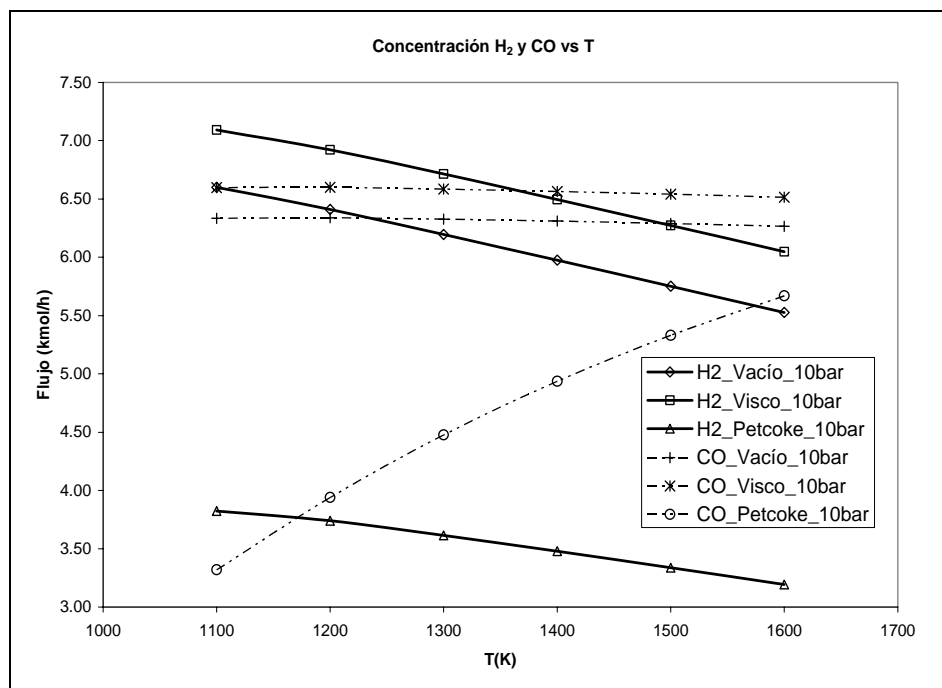
- **Composición del Gas de Síntesis (sin componentes traza)**

Para estos resultados se consideraron los siguientes valores para las variables de operación (Tabla 13).

Tabla 13

| Valores de Operación | |
|--|---|
| Variable de Operación | Valor |
| Flujo de combustible alimentado | 100 kmol/h |
| Temperatura del combustible alimentado | 290°C |
| Cantidad de vapor alimentado | 3 kmol/h |
| Temperatura del vapor alimentado | 380°C |
| Cantidad y pureza del agente oxidante | 3.3 kmol/h @ 95% |
| Temperatura del agente oxidante | 260°C |
| Temperatura del reactor de gasificación | 1100-1600°C incrementada en intervalos de 100°C |
| Presión del reactor de gasificación | 10, 30 y 50 bar |

A continuación se presentan los resultados de la concentración del gas de síntesis (H_2 y CO) para las diferentes alimentaciones a presión y temperatura constante. La gráfica que se muestra corresponde a 10 bar, los resultados a 30 y 50 bar son muy similares (tienen básicamente la misma tendencia), por lo que sólo se muestra una sola gráfica.

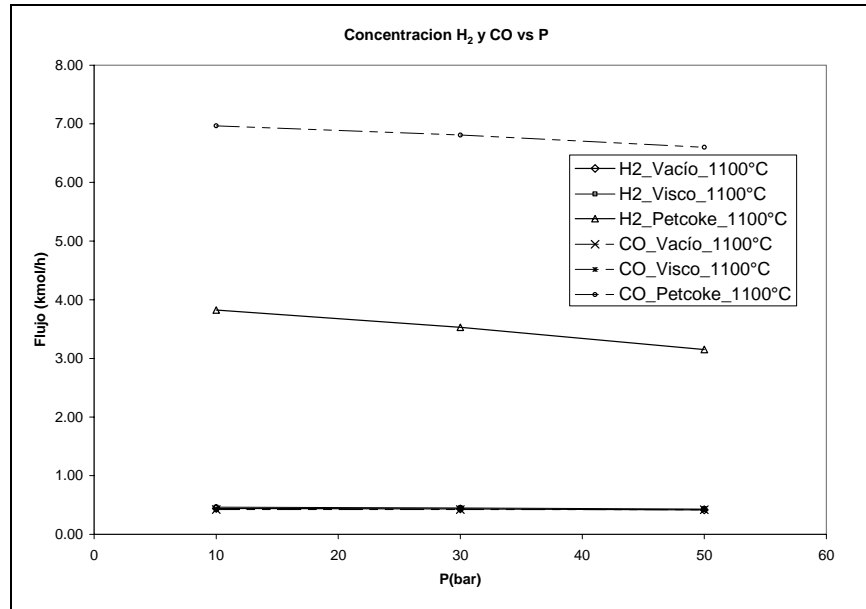


Gráfica 3.1. Efecto de la Temperatura sobre la Composición del Gas de Síntesis @ 10 bar.

A presión constante, el residuo de la reductora de viscosidad es el que produce la concentración más alta de H_2 , esto tiene que ver con que este residuo tiene una concentración inicial de H_2 un poco mayor que la que tiene el residuo de vacío. El Petcoke tiene la concentración más pobre de H_2 , tanto inicial como final. Además todos tienen la misma tendencia, la concentración de H_2 disminuye al aumentar la temperatura.

Respecto al CO , nuevamente el residuo de la reductora de viscosidad es el que produce la concentración más alta de CO , por tener una concentración inicial de C mayor, seguido del residuo de vacío, para ambos, la concentración de CO disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, el Petcoke, teniendo la concentración más baja de CO , al aumentar la temperatura, aumenta también la concentración de CO .

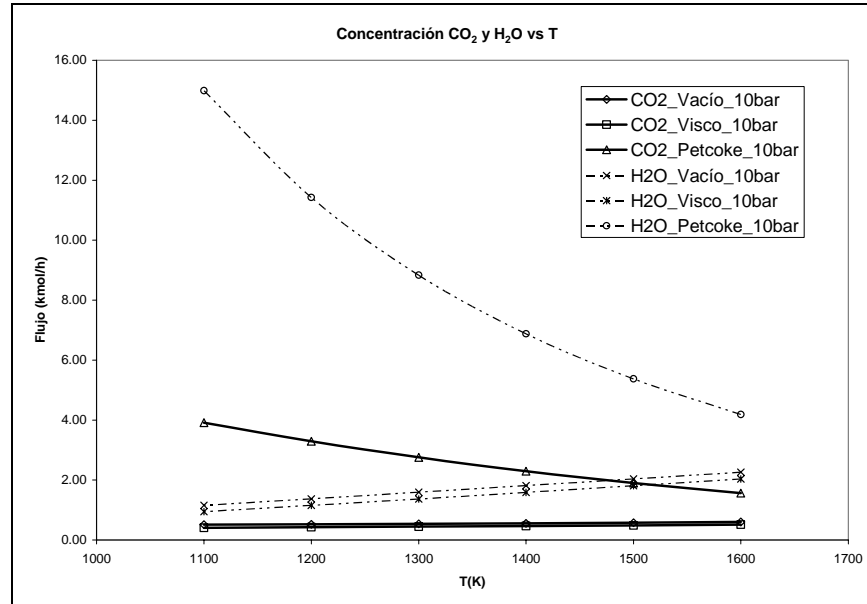
De igual forma, se obtuvo el cambio en la composición manteniendo la temperatura constante y variando la presión. El análisis de estos resultados muestra que el efecto de la presión es mínimo.



Gráfica 3.2. Efecto de la Presión sobre la Composición de Síntesis @ 1100°C.

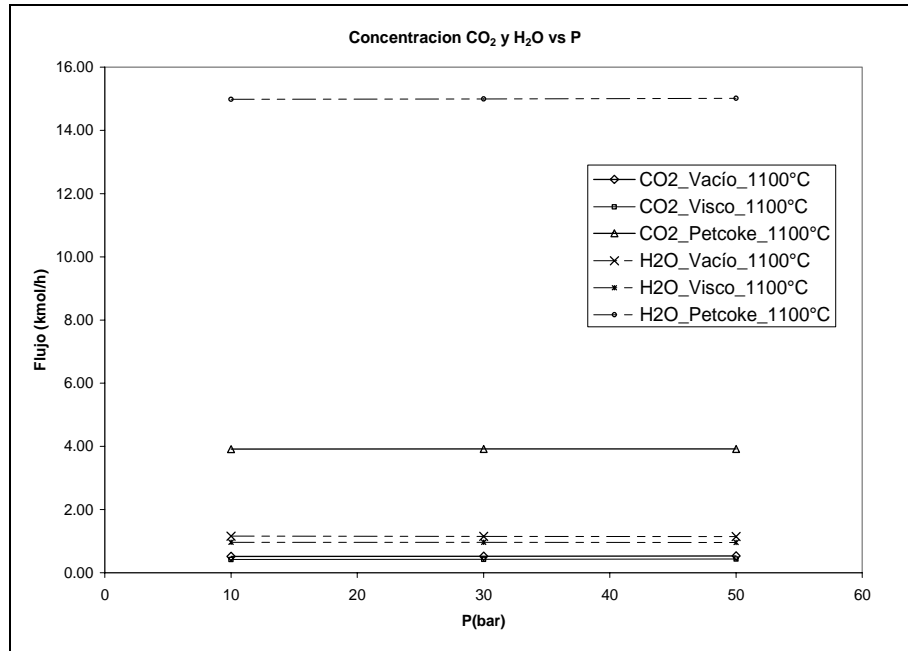
A temperatura constante, las concentraciones de H₂ y CO disminuyen con el aumento en la presión para los tres casos de alimentación.

En las siguientes gráficas se muestran los dos segundos componentes más importantes en el gas de síntesis, el CO₂ y el H₂O.



Gráfica 3.3. Concentración de CO₂ y H₂O a Diferentes Temperaturas @ 10 bar.

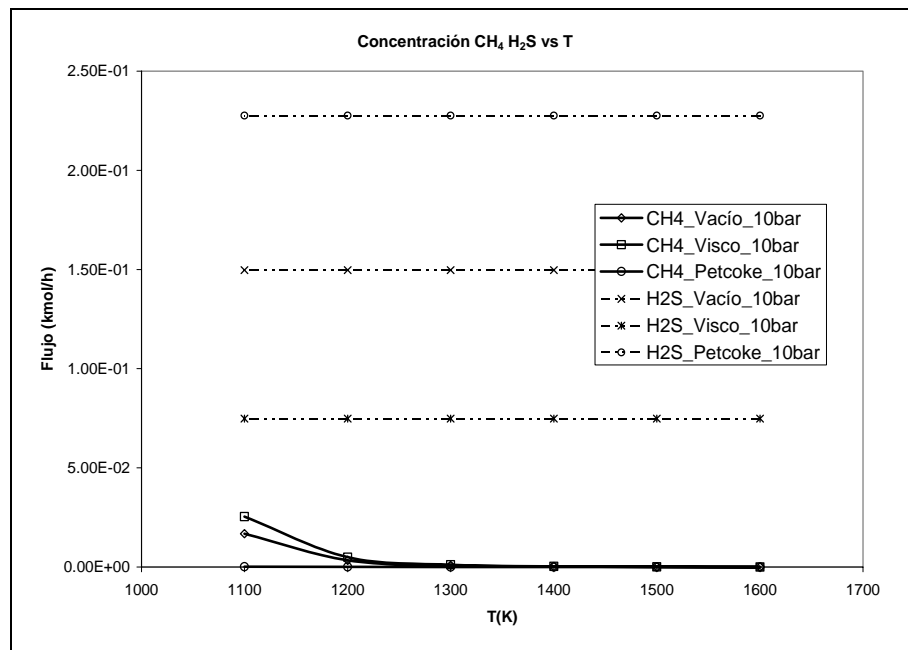
Aquí se observa que el Petcoke produce la concentración más alta de CO₂, misma que disminuye con el aumento de la temperatura, mientras ambos residuos (de viscosidad y reductora de vacío) tienen la menor concentración, aumentando con el incremento de la temperatura. El H₂O presenta el mismo comportamiento que el CO₂.



Gráfica 3.4. Concentración de CO₂ y H₂O a Diferentes Presiones @ 1100°C.

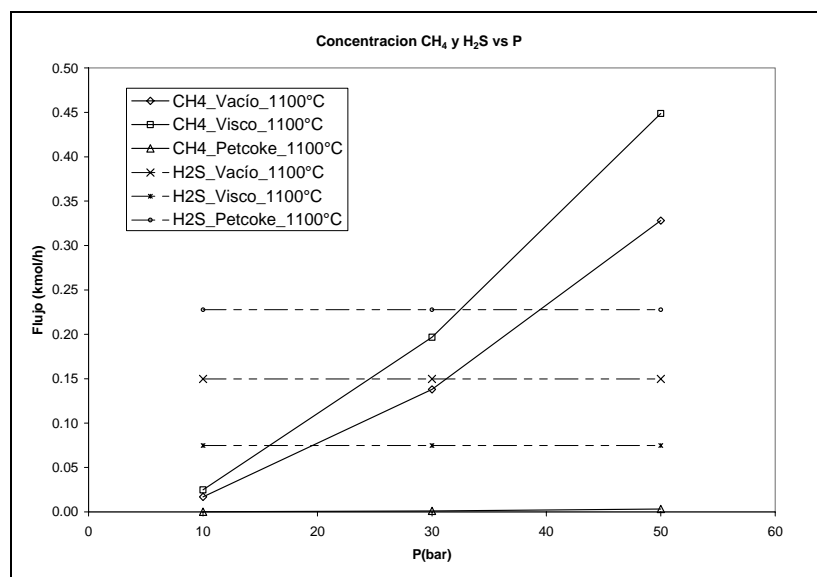
Para el caso de temperatura constante, se observa nuevamente que el Petcoke produce la concentración más alta de CO₂, la cual aumenta casi imperceptiblemente con el incremento de la presión. Ambos residuos (de viscosidad y reductora de vacío) tienen la menor concentración, de CO₂, aumentando también ligeramente con el incremento de la presión. El H₂O presente en el gas de síntesis a partir de Petcoke aumenta ligeramente con la presión, mientras que disminuye para ambos residuos.

Finalmente se presenta la gráfica de los componentes minoritarios en el gas de síntesis, CH₄ y H₂S.



Gráfica 3.5. Concentración de CH₄ y H₂S a Diferentes Temperaturas @ 10 bar.

Para todos los casos la concentración de CH_4 , ésta disminuye al incrementar la temperatura. La concentración final de H_2S está de acuerdo a la concentración inicial de azufre y no cambia. El Petcoke es el que tiene la mayor concentración inicial de azufre, seguido del residuo de vacío y el residuo de la reductora de viscosidad.

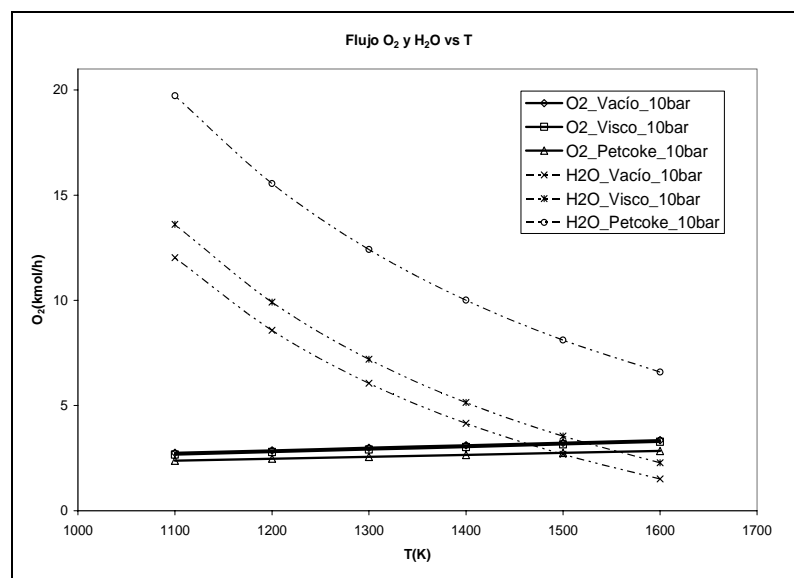


Gráfica 3.6. Concentración de CH_4 y H_2S a Diferentes Presiones @ 1100°C .

Se aprecia que la concentración de CH_4 aumenta con el incremento de la temperatura, mientras que la del H_2S no cambia.

• **Flujos Mínimos de Oxígeno y Vapor de Agua**

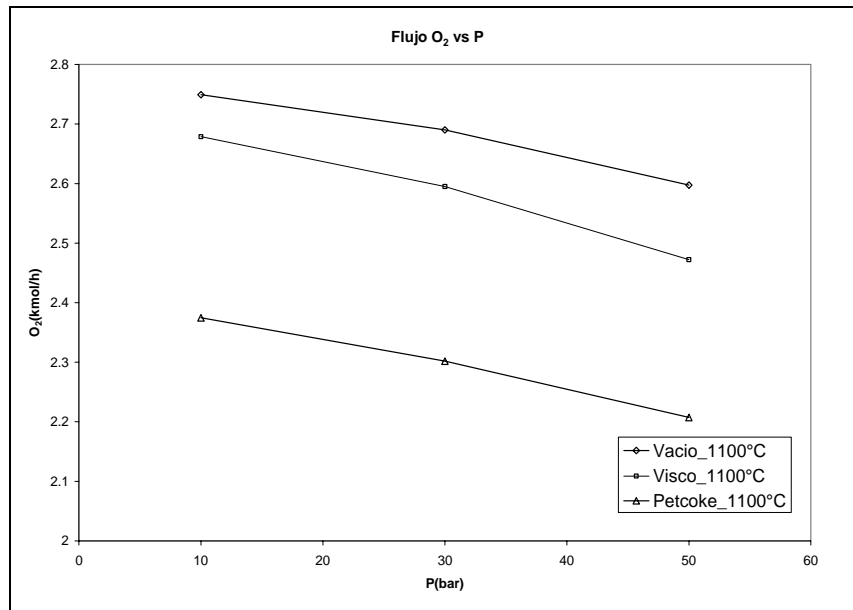
En esta sección se presentan los resultados del cálculo de los flujos mínimos de O_2 y H_2O necesarios para la operación adiabática del reactor de gasificación. Se consideraron como variables de operación la temperatura y la presión de operación del reactor. Así, para la presión de constante 10 bar, los flujos de oxígeno y vapor son:



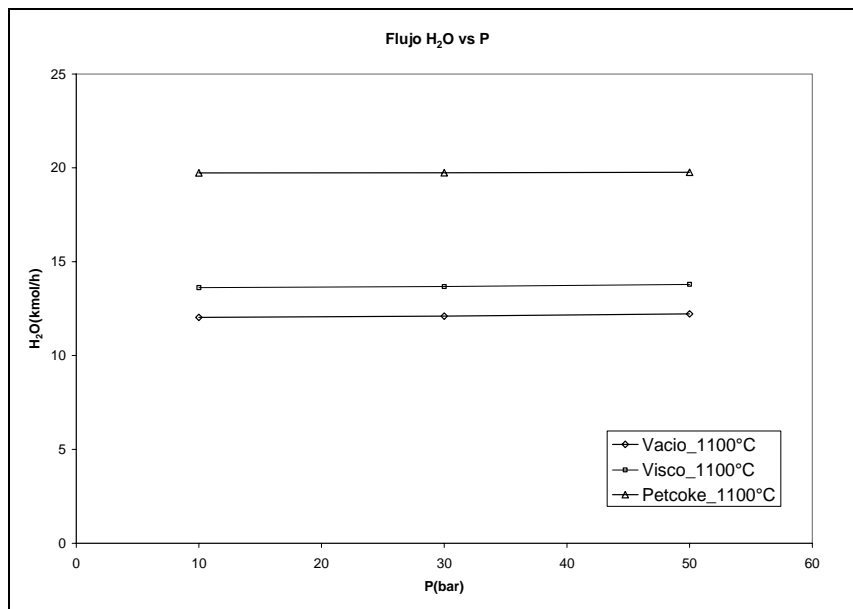
Gráfica 3.7. Flujos de Oxígeno y Vapor Mínimos Requeridos para Diferentes Combustibles @ 10 bar.

Se observa que los residuos de vacío y reductora de viscosidad requerirán de una mayor cantidad de oxígeno para llevar a cabo la gasificación, pero menos vapor de agua que el Petcoke. También se aprecia que a mayor temperatura las tres alimentaciones requerirán un flujo mayor de O_2 , y un flujo menor de H_2O para llevar a cabo el proceso.

Para el caso de una temperatura de operación de $1100^\circ C$, se muestran las gráficas por separado para que se aprecie mejor la influencia de la presión.



Gráfica 3.8. Flujo de Oxígeno Mínimo Requerido para Diferentes Combustibles @ $1100^\circ C$.

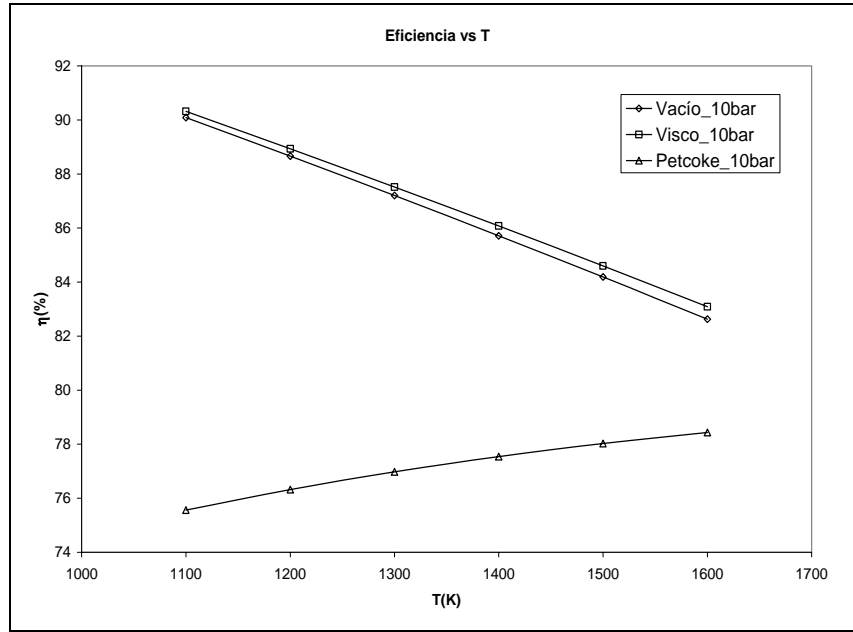


Gráfica 3.9. Flujo de Vapor Mínimo Requerido para Diferentes Combustibles @ $1100^\circ C$.

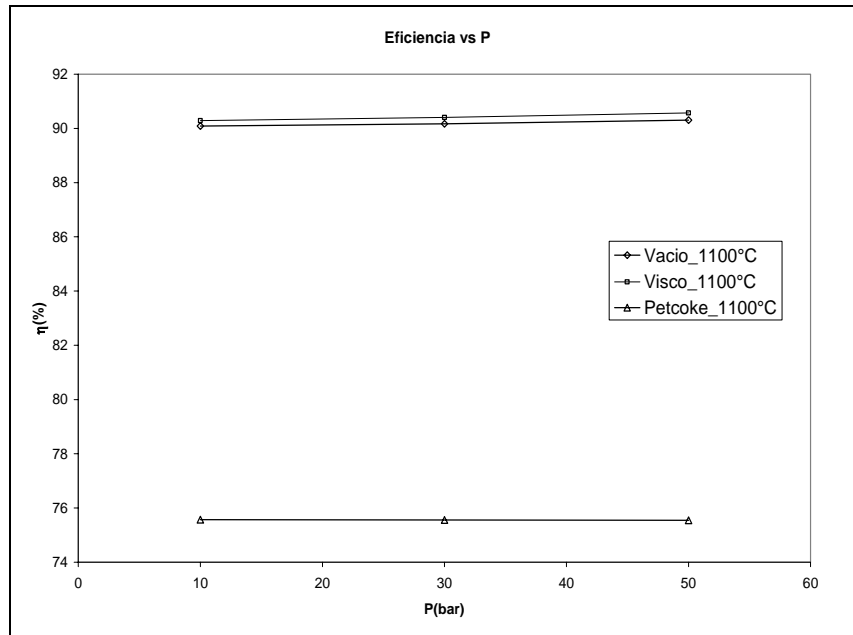
En este caso, las tres alimentaciones tienen la misma tendencia, a mayor presión disminuye el flujo de oxígeno necesario y aumenta ligeramente el flujo de vapor de agua.

• Eficiencia de Gas Frío

Un resultado importante de la gasificación es el poder calorífico y la eficiencia de gas frío del gas de síntesis que se obtienen. La eficiencia de gas frío se define como la fracción del poder calorífico del combustible que queda en el gas de síntesis. En las siguientes gráficas se muestra la influencia de la temperatura y presión de operación sobre la eficiencia de gas frío.



Gráfica 3.10. Efecto de la Temperatura sobre la Eficiencia de Gas Frío.



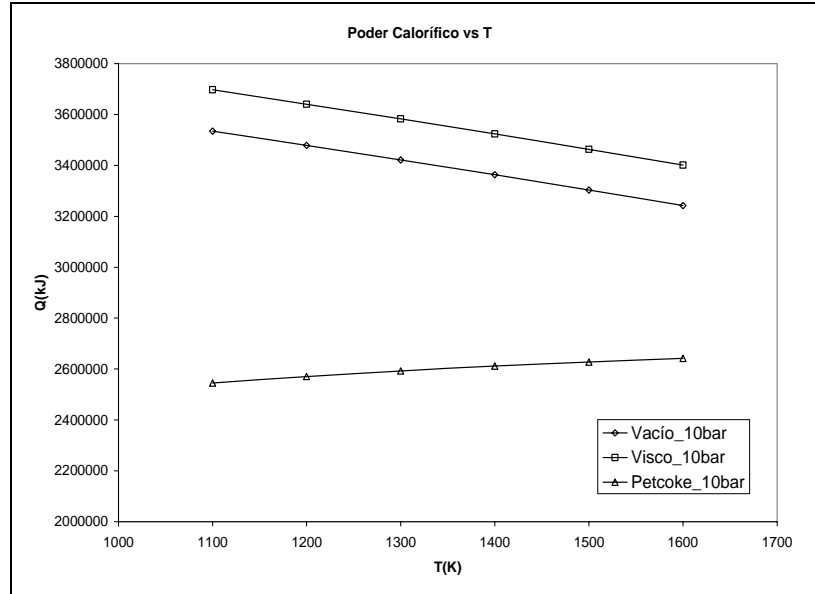
Gráfica 3.11. Efecto de la Presión sobre la Eficiencia de Gas Frío.

A 10 bar, al aumentar la temperatura, la eficiencia para ambos residuos disminuye, pero la eficiencia del Petcoke aumenta. A 1100°C, la eficiencia para ambos residuos aumenta ligeramente con la presión y disminuye para el Petcoke también ligeramente.

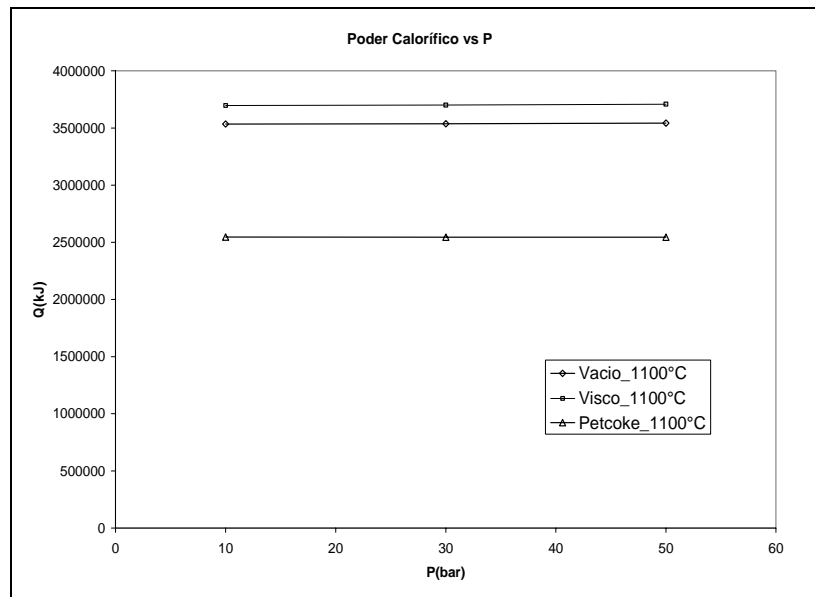
Para ambos casos, de presión y temperatura constante, la mayor eficiencia de gas frío la obtuvimos con la alimentación de un residuo de una reductora de viscosidad, mientras que con el Petcoke se obtuvieron eficiencias muy por debajo que las producidas por las otras dos alimentaciones.

- **Poder Calorífico del Gas de Síntesis**

En las siguientes gráficas se presenta el poder calorífico del gas de síntesis en forma directa.



Gráfica 3.12. Efecto de la Temperatura sobre el Poder Calorífico del Gas de Síntesis.

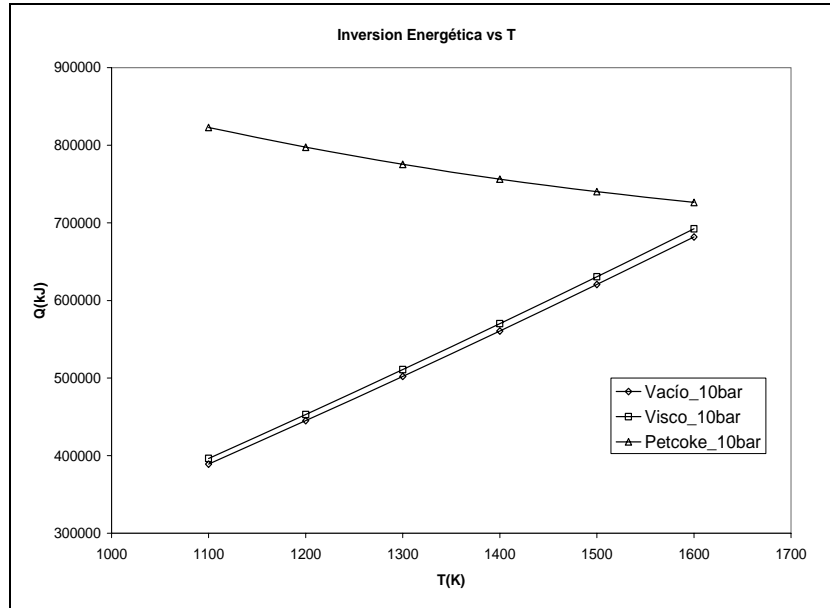


Gráfica 3.13. Efecto de la Presión sobre el Poder Calorífico del Gas de Síntesis.

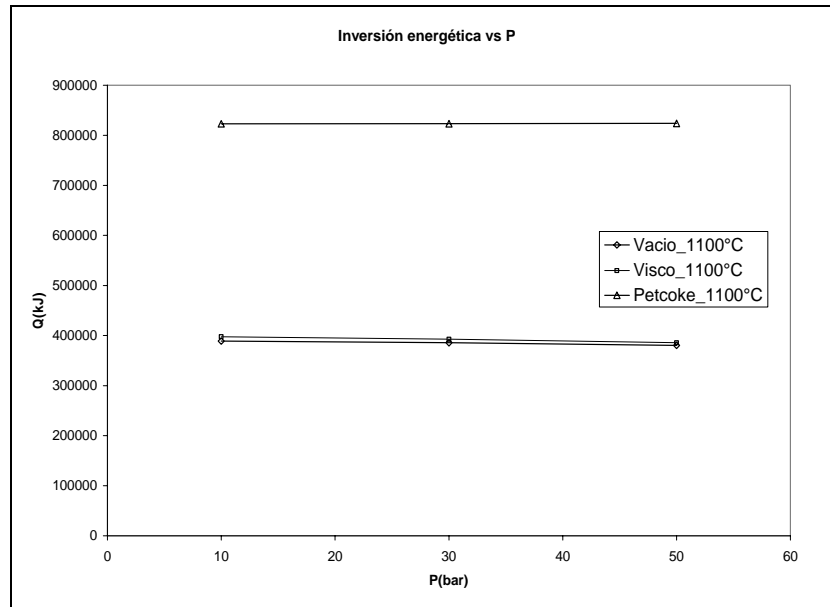
El poder calorífico, para una presión de operación constante, sigue la misma tendencia de la gráfica anterior, el gas de síntesis obtenido a partir de los residuos disminuye su poder calorífico al aumentar la temperatura y el Petcoke aumenta su poder calorífico junto con la temperatura, sin embargo es el que presenta los valores más bajos.

A temperatura constante el poder calorífico aumenta ligeramente para los residuos al aumentar la presión de operación, y disminuye, casi imperceptiblemente, para el Petcoke, siendo nuevamente el que tiene los valores más pequeños.

• **Calor Invertido en el Proceso de Gasificación**



Gráfica 3.14. Efecto de la Temperatura sobre el Calor Invertido en el Proceso de Gasificación.

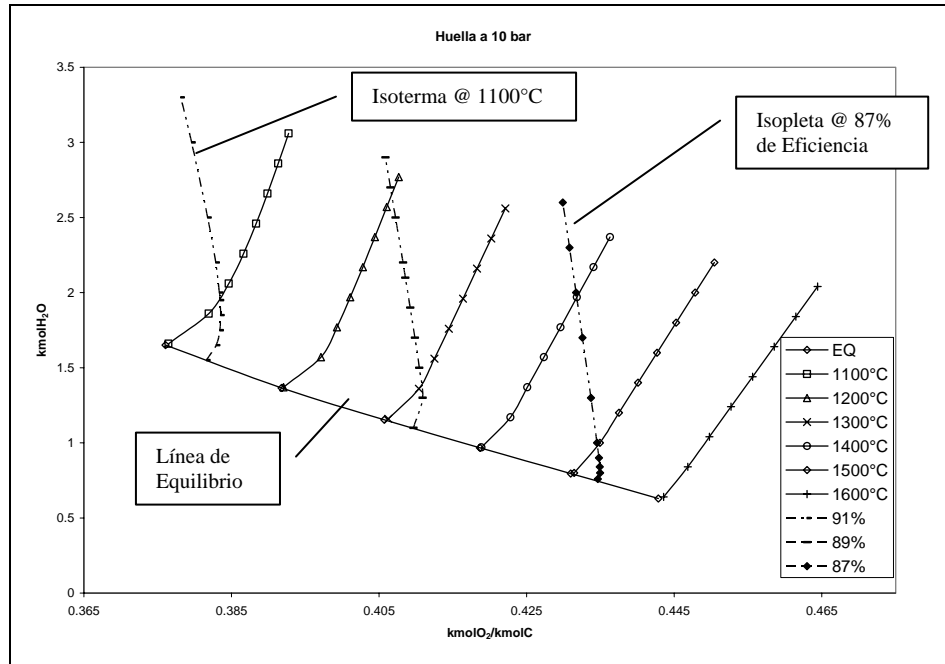


Gráfica 3.15. Efecto de la Presión sobre el Calor Invertido en el Proceso de Gasificación.

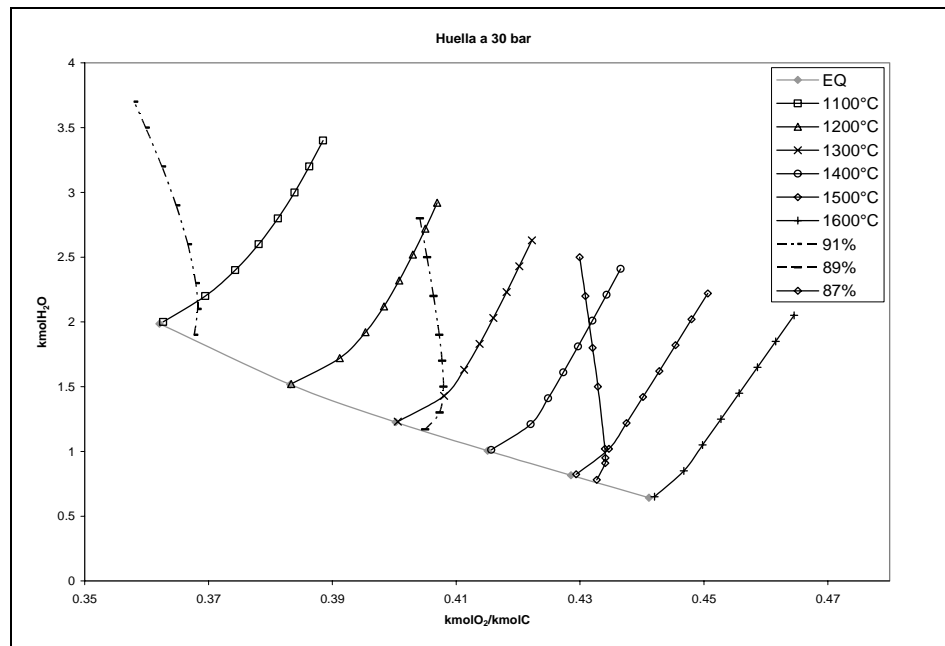
A mayor temperatura de gasificación, mayor tendrá que ser el calor invertido para realizarla. En cuanto a la presión, al aumentarla disminuye un poco la demanda de calor.

3.1.2. Resultados para Cálculos de Dos Variables y Dos Condiciones

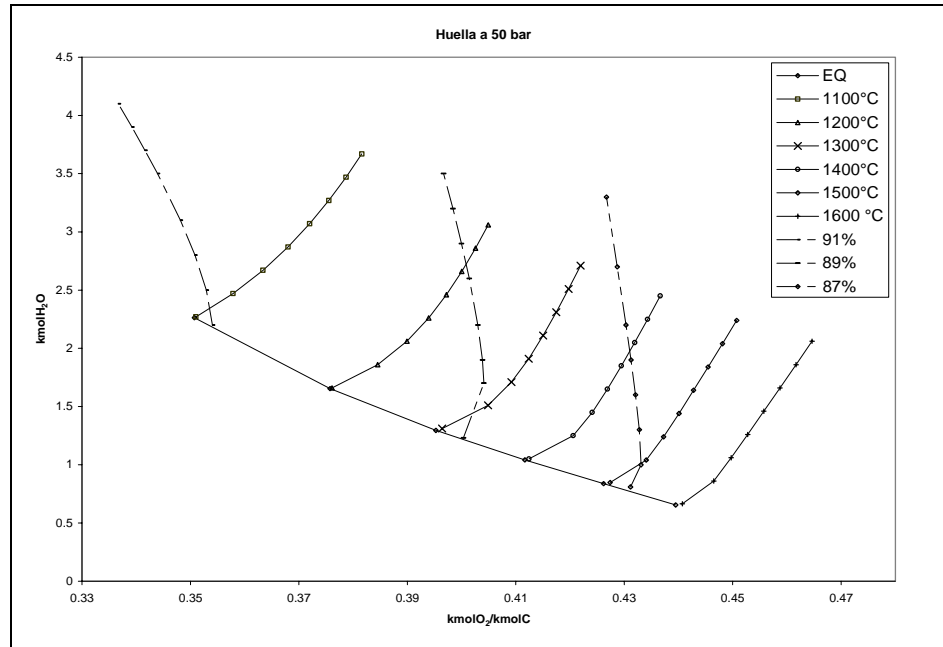
Adicionalmente se realizaron los cálculos para generar la gráfica de la Huella del Combustible. La gráfica que se muestra a continuación pertenece al residuo de vacío a 10, 30 y 50 bar. Se consideró necesario el mostrar en conjunto con estos resultados las isopletras a eficiencia de gas frío constante ya que son de mayor utilidad reunidas en una sola gráfica.



Gráfica 3.16. Huella del Combustible (Residuo de Vacío) @ 10 bar.



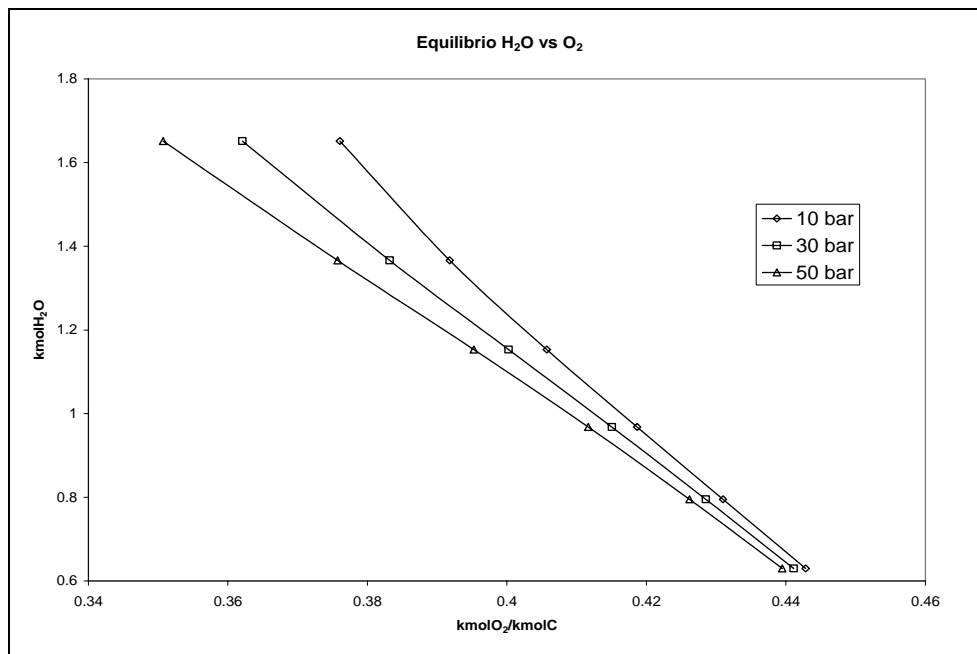
Gráfica 3.17. Huella del Combustible (Residuo de Vacío) @ 30 bar.



Gráfica 3.18. Huella del Combustible (Residuo de Vacío) @ 50 bar.

Se observa que, la forma de la Huella del Combustible es igual para las tres presiones, además se ve que a diferentes presiones, para un mismo valor de eficiencia, las líneas de eficiencia parten de coordenadas de oxígeno y vapor de agua cercanas y guardan la misma tendencia.

La siguiente gráfica que se presenta muestra como se desplaza la línea de equilibrio al aumentar la presión; se aprecia que se tiene la posibilidad de operar con flujos más bajos de O_2 si se incrementa la presión.



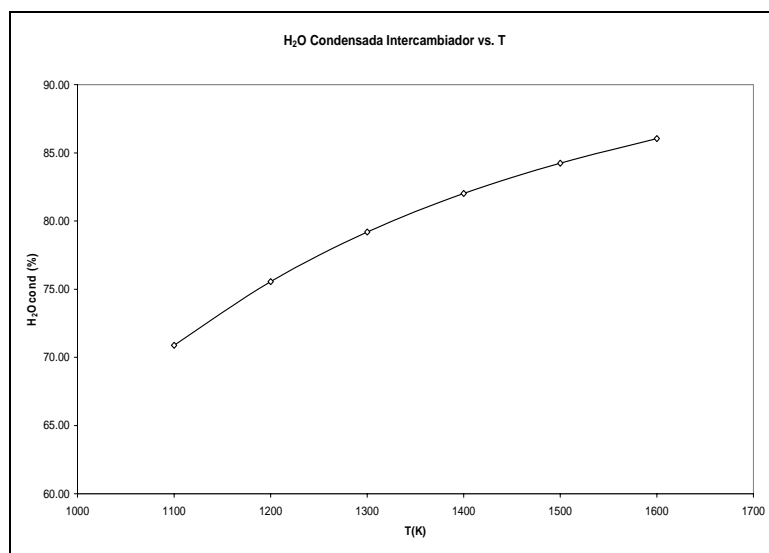
Gráfica 3.19. Líneas de Equilibrio de la Formación de Carbono a Diferentes Presiones.

3.2. Resultados para los Procesos de Enfriamiento para el Gas de Síntesis

Como se mencionó en el Capítulo 2, sólo se hicieron los cálculos para tres opciones de enfriamiento, intercambiador de calor, apagado con agua parcial y total. Los resultados mostrados son para una el residuo de vacío únicamente. Sólo se presentan los datos más relevantes.

3.2.1. Flujo de Agua Condensada en el Proceso de Enfriamiento

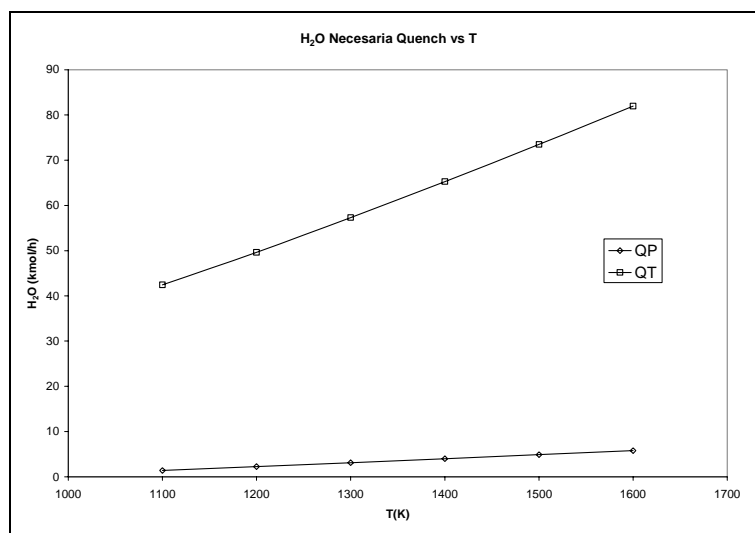
En el caso del intercambiador de calor, se condensa agua en el proceso. Esta cantidad de agua fue calculada para una misma temperatura de salida del intercambiador, 90°C.



Gráfica 3.20. Flujo de Agua Condensada en el Intercambiador para Diferentes Temperaturas de Salida del Reactor.

El porcentaje de agua condensada (qué tanto del agua presente en el gas de síntesis a la salida del reactor fue condensado) aumenta con el incremento de la temperatura de gasificación.

Para los dos tipos de apagado con agua se necesita agua para enfriar el gas en forma directa. Para el apagado con agua parcial se fijó una temperatura de salida de 900°C y para el total de 300°C.



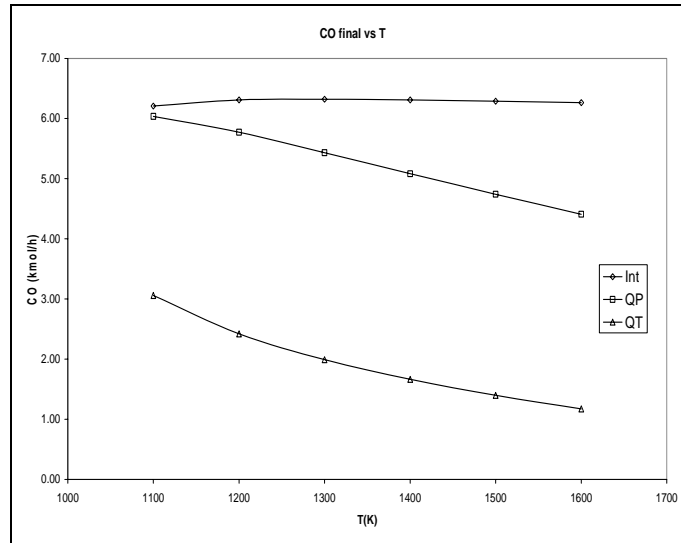
Gráfica 3.21. Flujo de Agua Necesaria en el Apagado con Agua para Diferentes Temperaturas de Gasificación.

Evidentemente, el agua necesaria para un apagado con agua total es mucho mayor que para un parcial. En ambos casos este flujo de agua necesario disminuye al aumentar la temperatura.

3.2.2. Concentraciones de los Productos y Reactivos de la Reacción Inversa de CO

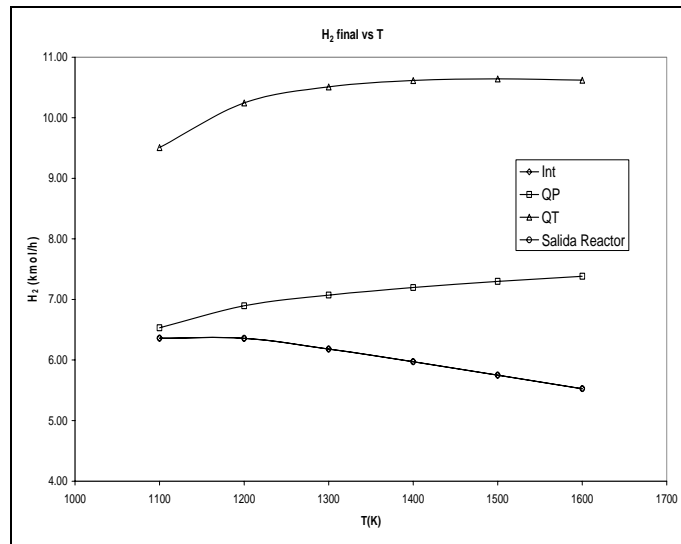
Se seleccionaron sólo los productos y reactivos de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)), ya que es la única que continúa su avance al ser puesto el gas de síntesis en contacto directo con agua a altas temperaturas. La temperatura de congelación se supuso de 1000°C.

- **Reactivos**



Gráfica 3.22. Concentración de Monóxido de Carbono a la Salida de los Procesos de Enfriamiento.

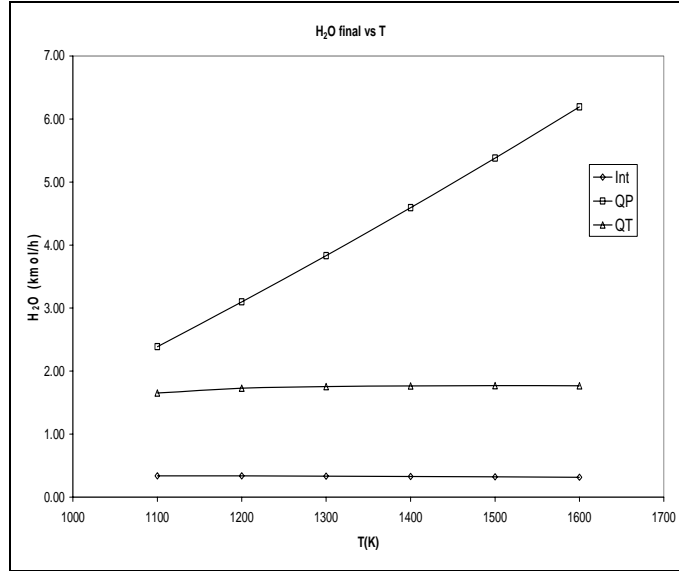
Como era de esperarse, la concentración de CO disminuyó para ambos apagadores con agua en relación con la concentración de salida del reactor, siendo la menor la del apagado con agua total.



Gráfica 3.23. Concentración de Agua a la Salida de los Procesos de Enfriamiento.

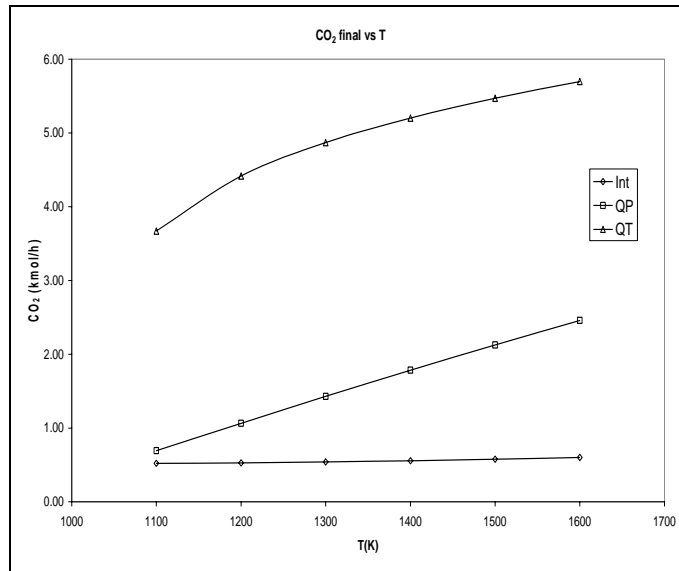
Aquí se observa que el gas contendrá una mayor cantidad de agua, estará saturado, a la salida de un apagado con agua parcial, ya que para el apagado con agua total mucha del agua empleada en enfriar el gas condensará. Como se mencionó anteriormente, el gas perderá agua en el intercambiador por condensación.

- **Productos**



Gráfica 3.24. Concentración de Hidrógeno a la Salida de los Procesos de Enfriamiento.

La línea que pertenece al intercambiador de calor, representa la misma concentración de salida que la del reactor. Se observa que se tiene una mayor concentración de H₂ usando un apagado con agua total que uno parcial.



Gráfica 3.25. Concentración de Dióxido de Carbono a la Salida de los Procesos de Enfriamiento.

Aquí, como en el caso del H₂, se logra una mayor concentración de CO₂ con un apagado con agua total que apagado con agua parcial.

3.3 Resultados para los Procesos de Acondicionamiento

En este apartado, se muestra el cambio en los flujos por componente del gas de síntesis a medida que avanza por los diferentes procesos de acondicionamiento.

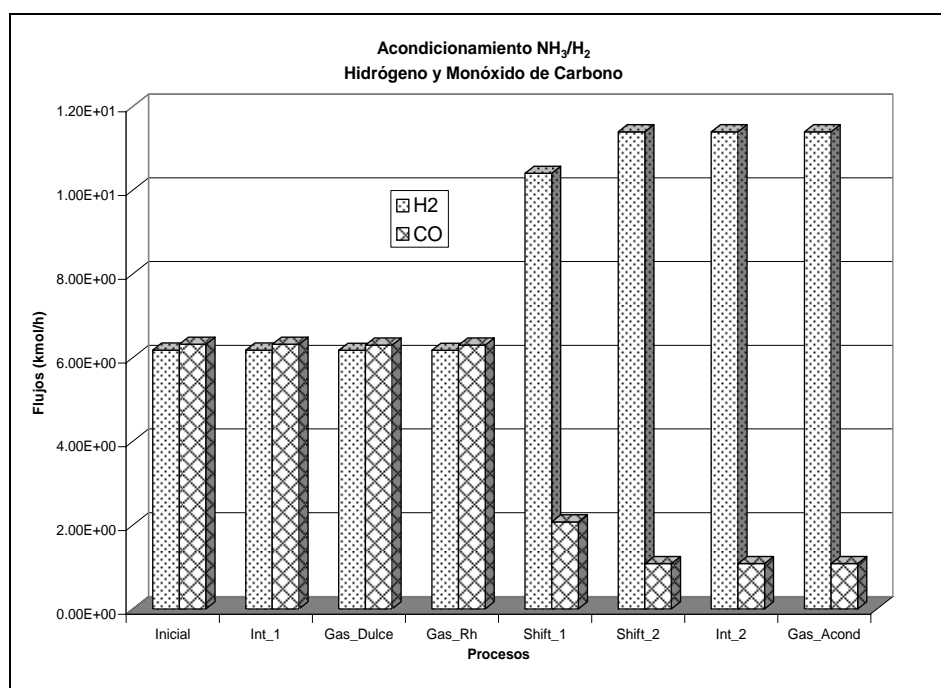
3.3.1 Acondicionamiento del Gas de Síntesis para la Producción de Amoníaco e Hidrógeno

Se muestran los resultados por tipo de proceso de enfriamiento. Estos procesos están abreviados, por lo que a continuación se encuentra una tabla que explica el significado de dichas abreviaturas.

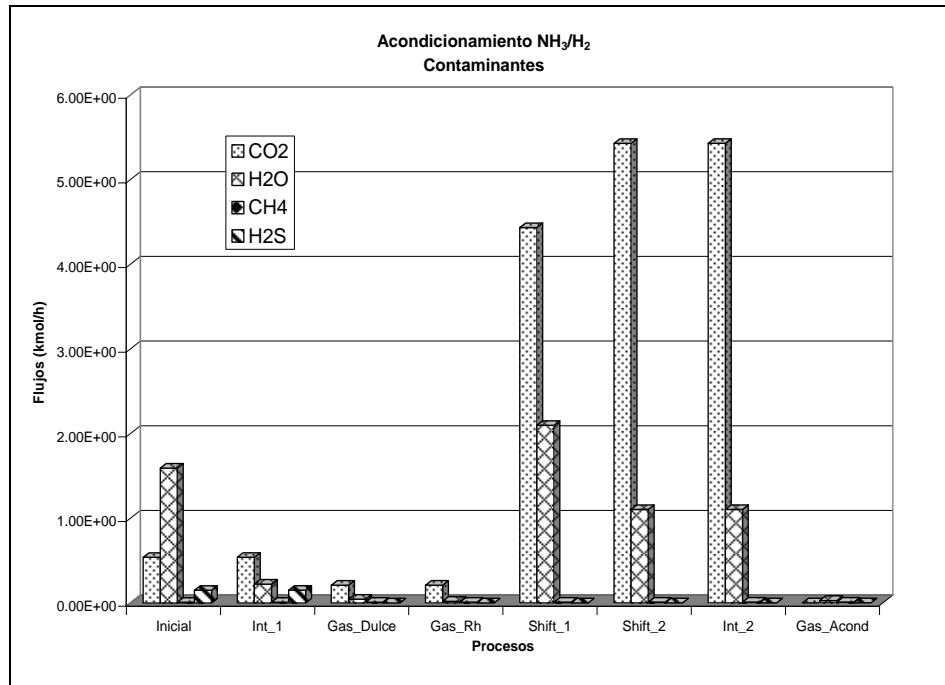
Tabla 14

| Abreviaturas de los Procesos de Acondicionamiento | |
|---|--|
| Abreviatura | Significado |
| Inicial | Gas a la Salida del Reactor |
| Int_1 | Gas a la Salida del Intercambiador 1 |
| Int_2 | Gas a la Salida del Intercambiador 2 |
| Gas_Dulce | Gas Dulce |
| Gas_Rh | Gas Rehidratado |
| Gas_Acond | Gas Acondicionado |
| Shift_1 | Gas de Salida del Primer Reactor de Inversión de CO |
| Shift_2 | Gas de Salida del Segundo Reactor de Inversión de CO |
| Quench | Apagado con Agua Parcial o Total |

- Intercambiador de Calor

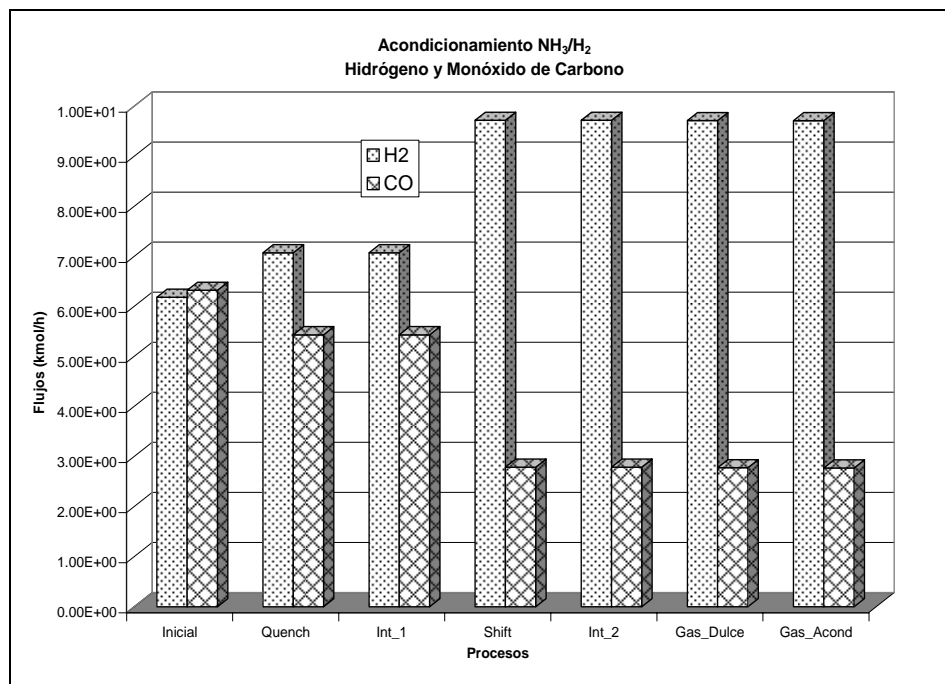


Gráfica 3.26. Cambio en los Flujos de H₂ y CO a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de NH₃/H₂ con Enfriamiento por Intercambiador de Calor.

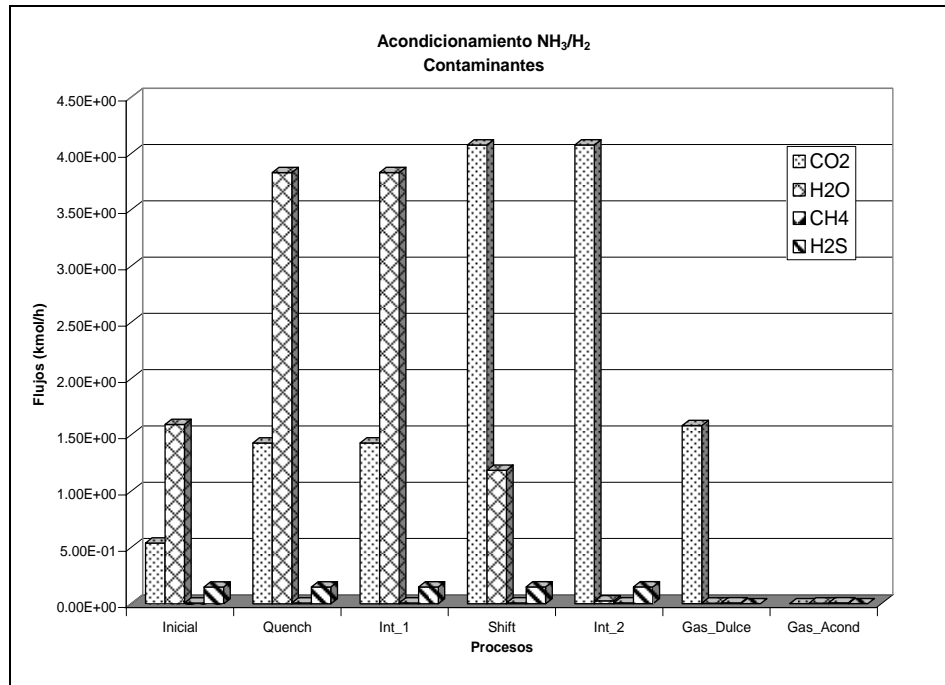


Gráfica 3.27. Cambio en los Flujos de los Contaminantes del Gas de Síntesis a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de NH₃/H₂ con Enfriamiento por Intercambiador de Calor.

- Apagado con Agua Parcial

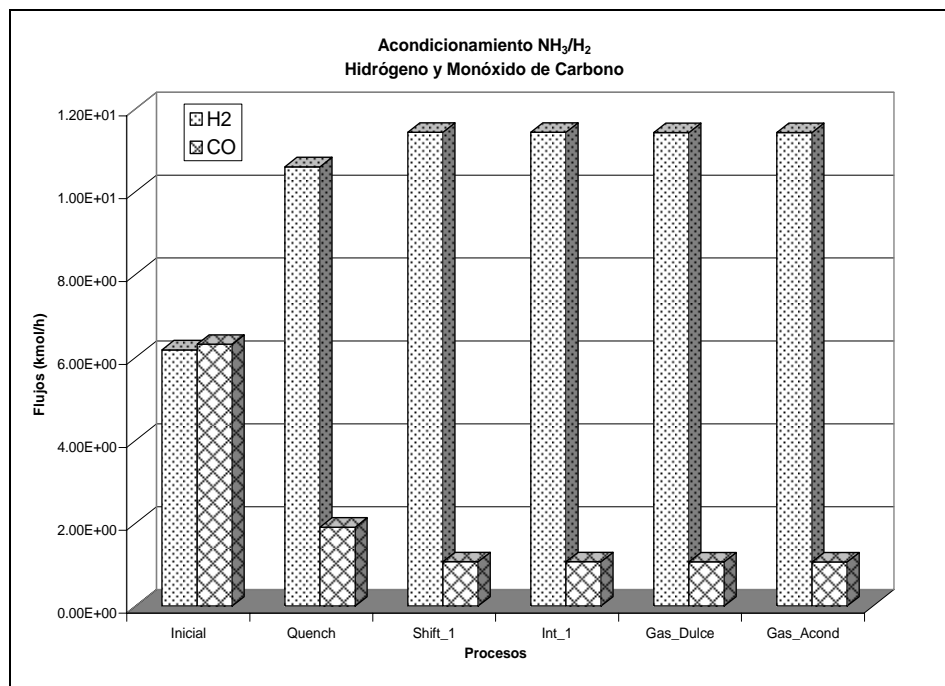


Gráfica 3.28. Cambio en los Flujos de H₂ y CO a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de NH₃/H₂ con Enfriamiento por Apagado con Agua Parcial.

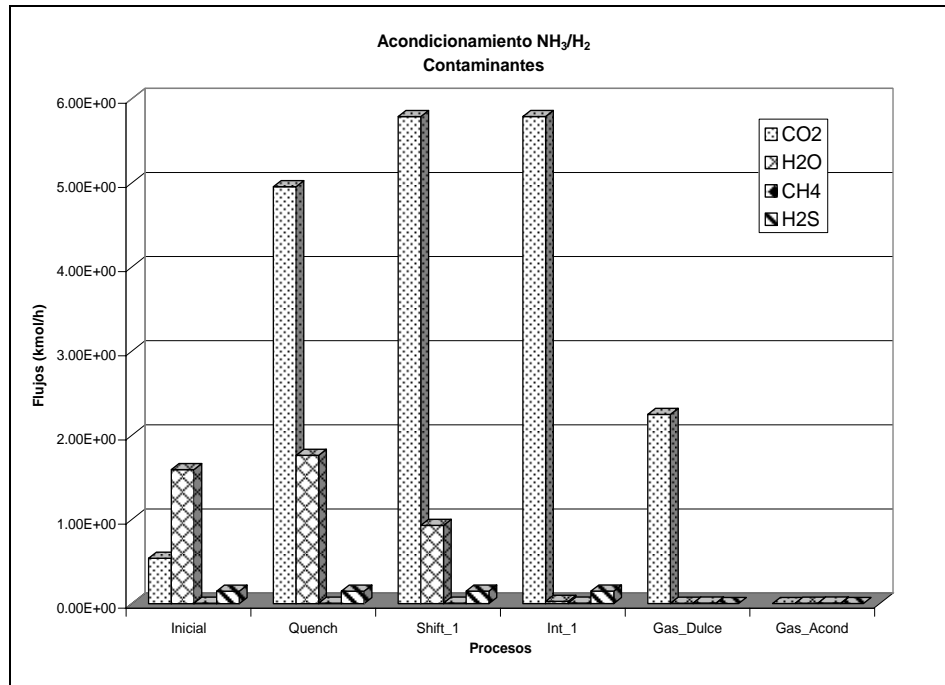


Gráfica 3.29. Cambio en los Flujos de los Contaminantes del Gas de Síntesis a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de NH₃/H₂ con Enfriamiento por Apagado con Agua Parcial.

- Apagado con Agua Total



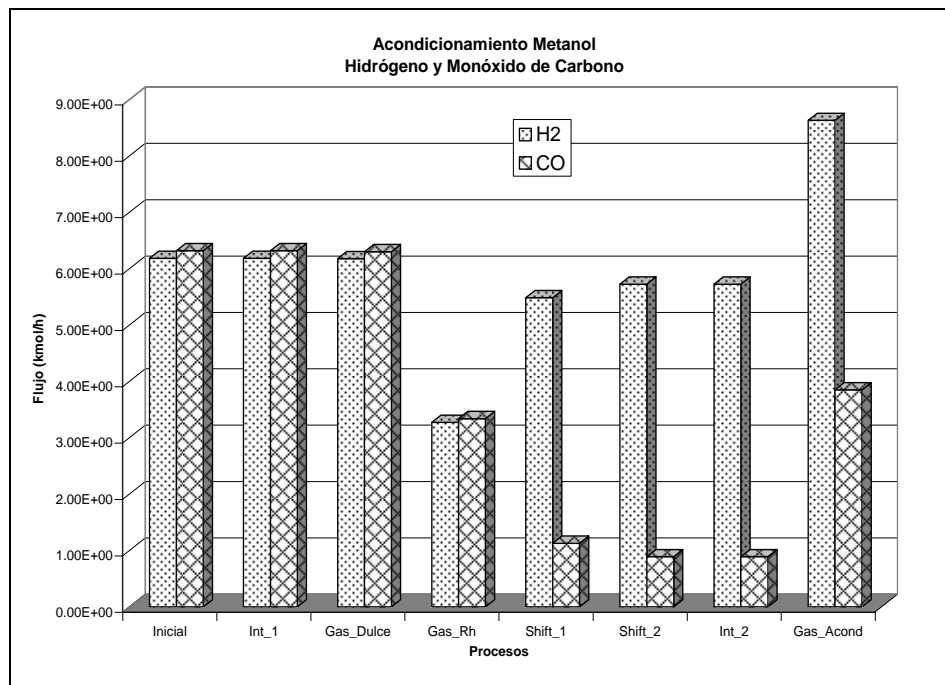
Gráfica 3.30. Cambio en los Flujos de H₂ y CO a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de NH₃/H₂ con Enfriamiento por Apagado con Agua Total.



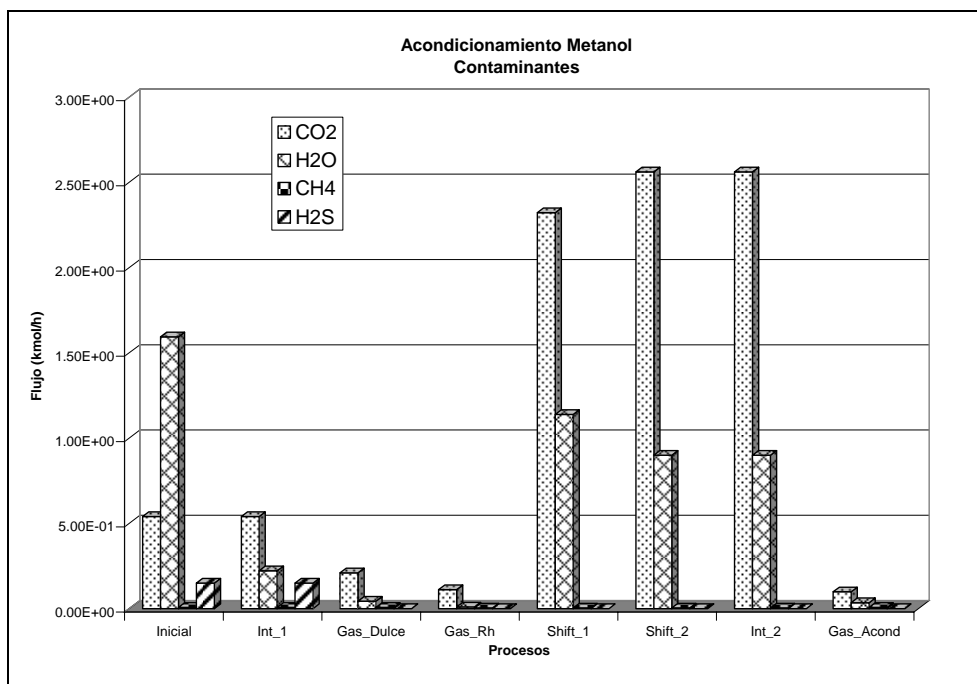
Gráfica 3.31. Cambio en los Flujos de los Contaminantes del Gas de Síntesis a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de NH₃/H₂ con Enfriamiento por Apagado con Agua Total.

3.3.2 Acondicionamiento del Gas de Síntesis para la Producción de Metanol

- Intercambiador



Gráfica 3.32. Cambio en los Flujos de H₂ y CO a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de Metanol con Enfriamiento por Intercambiador de Calor.



Gráfica 3.33. Cambio en los Flujos de los Contaminantes del Gas de Síntesis a lo Largo del Proceso de Acondicionamiento para la Síntesis de Metanol con Enfriamiento por Intercambiador de Calor.

En el proceso de acondicionamiento de metanol únicamente se enfría el gas con un intercambiador de calor, ya que es el proceso que más conviene para cumplir con las especificaciones.

Finalmente, como se dijo en el Capítulo 2, cualquiera de los procesos de acondicionamiento puede usarse para la generación de energía eléctrica.

3.4 Comparación de Resultados Contra Datos Bibliográficos

Para esta comparación solamente se usaron los resultados de la composición del gas de síntesis, mostrados en la Tabla 5-11* del libro Gasification (Higman y van der Burgt 2003), para el residuo de refinería (Heavy oil residue). Cabe señalar que los datos presentados en la Tabla 5-11 no son suficientes para hacer una comparación adecuada, datos como la temperatura de gasificación, el poder calorífico del combustible, así como su capacidad calorífica no se incluyen.

A continuación la Tabla 15 muestra la comparación entre los datos del libro y los obtenidos con el modelo, además de las condiciones de operación bajo las cuales se obtuvieron estos resultados.

Tabla 15

| Resultados Modelo vs. Datos Originales Libro | | | | |
|--|----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| Compuesto | %mol | %mol reportado(*) | Diferencia puntual | Diferencia porcentual |
| H ₂ | 44.17 | 45.8 | 1.6255 | 3.549 |
| S | 0.00 | | | |
| N ₂ | 0.45 | 0.3 | 0.1521 | 50.694 |
| CO | 51.85 | 47.4 | 4.4484 | 9.385 |
| CO ₂ | 3.19 | 5.7 | 2.5132 | 44.091 |
| CH ₄ | 6.73E-04 | 0.5 | 0.4993 | 99.865 |
| H ₂ S | 0.34 | 0.3 | 0.0374 | 12.480 |
| Condiciones de Operación | | | | |
| Condición | Modelo | Libro | | |
| Temperatura | 1735.43 K | No se especifica | | |
| Presión | 25 bar | 25 bar | | |
| Combustible | 323 kg | 323 kg | | |
| Oxígeno | 10.71 kmol/h | 240 Nm ³ | | |
| Vapor | 8.22 kmol/h | 148 kg | | |
| Cp combustible | 40,938, LHV, (kJ/kg) | No se especifica | | |
| Poder calorífico combustible | 0.7 (cal/g°C) | No se especifica | | |

Con estos datos no se obtuvo una diferencia satisfactoria. Para los casos de H₂ y CO la diferencia no es muy grande, sin embargo, para el CO₂ y sobretodo para el CH₄ la diferencia es considerable.

Por esta razón se modificó el flujo de vapor de agua a 14.48 kmol/h (76.2% más que el valor original), este fue el único dato modificado, la Tabla 16 muestra los resultados.

Tabla 16

| Resultados Modelo vs. Datos Libro Modificados | | | | |
|---|----------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Compuesto | %mol | %mol reportado(*) | Diferencia puntual | Diferencia porcentual |
| H ₂ | 45.80 | 45.8 | 0.0026 | 0.006 |
| S | 0.00 | | | |
| N ₂ | 0.44 | 0.3 | 0.1389 | 46.302 |
| CO | 47.42 | 47.4 | 0.0195 | 0.041 |
| CO ₂ | 6.01 | 5.7 | 0.3104 | 5.445 |
| CH ₄ | 1.03E-03 | 0.5 | 0.4990 | 99.795 |
| H ₂ S | 0.33 | 0.3 | 0.0276 | 9.202 |

En este caso la diferencia es considerablemente menor para el H₂ y CO, menor para el CO₂ y prácticamente igual para el CH₄.

3.5 Análisis de Resultados

Dentro del proceso de gasificación, uno de los aspectos más importantes es la composición del gas de síntesis, ya que en base a ésta se determinará el uso posterior del gas, decisión que involucra a los procesos intermedios para acondicionarlo. Otras variables que también son importantes son la eficiencia de gas frío (qué tanto del poder calorífico de la alimentación está presente en el gas) y el poder calorífico del gas (calor disponible del gas).

Hablando en primer lugar del efecto de la temperatura, se encontró que para las tres alimentaciones, al aumentar la temperatura disminuye la concentración de H₂, sin embargo para ambos residuos (de

vacío y de reductora de viscosidad) la concentración de CO disminuye, mientras que para el Petcoke aumenta. Esto fue para las tres presiones que se seleccionaron.

Respecto a la concentración de CO₂ y H₂O se observó que aumenta con el incremento de la temperatura para ambos residuos y disminuye para el Petcoke.

Esto puede deberse a que durante el proceso de gasificación, ambos residuos prefieren la reacción 2.1 más que la reacción 2.2, invirtiéndose esta situación para el Petcoke. También hay que tomar en cuenta las reacciones 2.3 y 2.5, porque aunque 2.3 es ligeramente exotérmica puede darse más para los residuos que para el Petcoke, disminuyendo así la cantidad de CO y aumentando la de H₂ y CO₂ mismo que será consumido en 2.5.

También, al incrementar la temperatura aumenta la necesidad de oxígeno y disminuye la necesidad de vapor de agua (flujos mínimos) para llevar a cabo el proceso en los tres casos de alimentación.

Respecto a la eficiencia y el poder calorífico del gas, para los dos residuos ambas cantidades disminuyen con el incremento de la temperatura (porque habrá menos CH₄ presente en el gas de síntesis) y aumentan para el Petcoke (porque habrá más CH₄ presente en el gas de síntesis), contrario a lo que ocurre con el calor invertido, ya que, nuevamente, para ambos residuos aumenta y para el Petcoke disminuye al incrementar la temperatura.

El efecto de la presión no es tan marcado como lo es en el caso de la temperatura. Sin embargo se observó que la concentración de H₂ y CO disminuye al aumentar la presión y las concentraciones de CH₄, CO₂, H₂O y H₂S aumentan. A mayor presión disminuye el flujo de oxígeno necesario y aumenta ligeramente el flujo de vapor de agua. Para el resto de las variables estudiadas los cambios son prácticamente imperceptibles con el cambio de la presión.

Los resultados para el Petcoke son consistentes con los encontrados para la gasificación del carbón (Higman y van der Burgt, 2003).

Las gráficas de la Huella de Combustible pueden ser de gran utilidad para fijar las condiciones iniciales de operación viables para el proceso de gasificación, ya que dan a conocer la región de equilibrio en donde se tienen el flujo mínimo de oxígeno y vapor para evitar la formación de carbón en el reactor. Se observa que a mayor presión de operación la línea de equilibrio se desplaza hacia flujos más bajos de oxígeno para una misma temperatura de gasificación.

Las isopleas a eficiencia constante, puestas sobre una gráfica de la Huella del Combustible ayudan a saber aproximadamente con qué temperatura y flujos de oxígeno y vapor de agua trabajar para obtener una cierta eficiencia de gas frío para una presión dada.

También se observó que cada tipo de enfriamiento da una composición diferente del gas de síntesis. En el intercambiador sólo habrá pérdida de agua, no así en el apagado con agua parcial y total, debido a que la reacción inversa de CO prosigue, hasta cierto punto, al ponerse el gas en contacto directo con agua. Se encontró que se tendrá mayor concentración de hidrógeno y dióxido de carbono y menor de monóxido de carbono usando un apagado con agua total que parcial. En cuanto a la cantidad de agua, el gas saldrá saturado de un apagado con agua parcial, mientras que saliendo de un apagado con agua total su concentración será menor.

Respecto a los procesos de acondicionamiento se aprecia que para la síntesis de amoníaco e hidrógeno se obtiene un gas más rico en hidrógeno usando un apagado con agua parcial o total, que usando un intercambiador.

Finalmente, se observa que en la comparación de datos bibliográficos contra los resultados del modelo, a pesar de que no se cuenta con los datos necesarios, se obtienen buenas aproximaciones.

Conclusiones.

- i. Se desarrollaron adecuadamente los balances de materia y energía para modelar el comportamiento de un reactor de gasificación de flujo por arrastre con alimentación líquida o sólida, así como los balances para los procesos de enfriamiento y acondicionamiento seleccionados.
- ii. El análisis de sensibilidad que se hizo para algunas de las variables que afectan al proceso de gasificación, mostró que las variables críticas del proceso son la Temperatura de gasificación, así como los flujos de Oxígeno y Vapor de agua alimentados al gasificador.
- iii. Se comprobó que el operar a altas temperaturas no es lo más conveniente, ya que la cantidad de H_2 y CO disminuye con el aumento de la temperatura. Además se obtiene una mayor eficiencia de gas frío operando a “bajas” temperaturas, sin mencionar que el poder calorífico del gas de salida aumenta y disminuye el calor invertido al proceso. Operando a bajas temperaturas también disminuye la cantidad de oxígeno (costoso) necesaria para la gasificación, aunque aumenta la cantidad de vapor de agua (no tan costoso).
- iv. También se verificó que el aumento en la presión de operación del gasificador no es muy determinante en cuanto a concentraciones del gas de síntesis se refiere, no así para la eficiencia y poder calorífico del gas, que aumentan con el incremento de la presión. Al aumentar la presión disminuirá el flujo de oxígeno mínimo necesario y aumentará el de vapor de agua, pero sólo ligeramente, disminuirá de igual forma el calor que se necesita invertir al proceso. También es necesario recordar que el mayor impacto del aumento en la presión de gasificación se ve reflejado en el ahorro de energía de compresión que requiera el gas de síntesis en operaciones posteriores (Tabla 1, Capítulo1).
- v. Con la construcción de las gráficas de la Huella del Combustible para diferentes presiones se pudieron establecer los límites mínimos para los flujos de oxígeno y vapor de agua necesarios para un buen funcionamiento del gasificador a las condiciones de operación establecidas.
- vi. Se observó que se obtiene un mejor gas de síntesis, con mayor concentración de H_2 y CO , con alimentaciones que contengan mayor cantidad de hidrógeno, oxígeno y carbono y menor cantidad de azufre y cenizas.
- vii. Se comprobó también que si se requiere de un gas rico en hidrógeno, las mejores opciones de enfriamiento eran el intercambiador y el apagado con agua parcial. Así para el caso de la síntesis de amoníaco e hidrógeno cualquiera de las dos opciones antes mencionadas son las más atractivas, sin tomar en cuenta el aspecto económico.
- viii. Los cálculos que se realizaron en el análisis de sensibilidad mostraron ser congruentes entre ellos, prueba de esto son los cálculos a presión y temperatura constantes que se presentaron al principio del Capítulo 3.
- ix. La diferencia entre los resultados del modelo y los datos bibliográficos, específicamente para los componentes del gas de síntesis, H_2 y CO , es de alrededor del 8% y se llega a tener una diferencia del 0.04% al aumentar la cantidad de agua en un 76.2%. En base a esto, se puede decir que el modelo es confiable.

Recomendaciones.

Es necesario comparar los resultados de este modelo contra datos experimentales para comparar con mayor precisión los resultados del modelo contra la realidad y así determinar su confiabilidad.

Las condiciones de operación dependerán en gran medida del tipo de alimentación, así como el tipo de procesos corriente abajo del gasificador y por supuesto el uso que se le quiera o necesite dar al gas de síntesis. Por estas razones, se puede decir que es mejor llevar a cabo la gasificación a bajas temperaturas (entre 1100 y 1300°C) y altas presiones (50-80 bar).

Se recomienda que se haga un análisis más a detalle de los procesos posteriores al gasificador, como son los procesos de enfriamiento y acondicionamiento del gas. Esto es, hacer los balances de materia y energía necesarios de estos procesos e incorporarlos al balance de materia y energía del gasificador, de modo que se puedan proponer estrategias para el ahorro de energía global del proceso.

Uno de los puntos en contra de la gasificación es que el gas de síntesis generado es de un valor calorífico de aproximadamente la tercera parte que el gas natural, es decir, 350 millones de BTU/ft³, en vez de mil BTU/ft³ del gas natural. Sin embargo, la principal desventaja de este proceso (que de hecho es "más limpio" que el de ciclo combinado con gas natural) es que las inversiones para plantas de gasificación son altas. La inversión en una planta de gasificación de 59 mil 750 bbl/d de FTAV es del orden de mil millones de dólares.

Si bien lo anterior es cierto, no hay que olvidar que:

- Las emisiones de óxidos de azufre a la atmósfera son eliminadas en su totalidad, ya que el gas producido no contiene azufre. El azufre presente en el combustible es eliminado de los gases y recuperado como azufre elemental.
- El gas generado puede ser utilizado en turbinas de ciclo combinado y el proceso de gasificación genera vapor que también puede ser utilizado para turbinas de generación.

Por ejemplo, en una refinería con capacidad para procesar 150 mil bbl/d de crudo Maya, se obtendrían 59 mil 750 bbl/d de FTAV, que permitirían generar un mínimo de mil 800 MW de energía eléctrica.

A continuación se citan dos trabajos que apoyan a la gasificación como medio para generar energía eléctrica en nuestro país.

1. Publicación del Centro Mario Molina.

Capítulo 5. Prospectivas del sector energía al 2014

Demanda de residuo de vacío.-Una de las tecnologías con mayores expectativas de desarrollo y penetración de mercado para la generación de electricidad, es el ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC, por sus siglas en inglés), la cual constituye una alternativa tecnológica para la generación de energía a partir de combustibles residuales como el coque de petróleo, el residuo de vacío y el asfalto. El uso de los productos de la gasificación hace

factible la integración de estas plantas a refinerías, las cuales demandan energía térmica en forma de vapor de agua, así como hidrógeno y electricidad para sus procesos. En el sector petrolero durante el periodo 2011-2014, la demanda media anual de residuo de vacío será de 8.7 MBD, la cual estará destinada exclusivamente a la generación de electricidad asociada a las necesidades de PEMEX.

2. Parte final de la presentación del Dr. Francisco Barnés de Castro en la AMEDES, Día de la Energía. Demanda de Electricidad y Gas Natural, el 14 de Octubre de 2005.

“A pesar de los altos precios del gas natural, es factible que en los próximos años siga resultando más económico instalar nuevas centrales eléctricas de ciclo combinado.

Sin embargo, desde el punto de vista de seguridad de suministro, parece recomendable incrementar los esfuerzos por diversificar las fuentes de energía para la generación de electricidad, por encima de lo contemplado en la Prospectiva del Sector Eléctrico.

Una solución obvia consiste en utilizar los residuos de vacío de las refinerías de PEMEX en centrales de gasificación con ciclo combinado. Resultan particularmente atractivas las oportunidades de cogeneración para satisfacer las necesidades de vapor e hidrógeno de las diferentes refinerías.”

Glosario.

ASU.- (Air Separation Unit) Unidad de Separación de Aire.

CC.- (Combined Cycle) Ciclo Combinado.

CSTR.- (Continuous Stirring Tank Reactor) Reactor de Tanque Continuo Agitado.

FATV.- Fondos de Torre de Alto Vacío.

FT.- Fischer-Tropsch.

HHV.- (High Heating Value) Poder calorífico alto.

HRSG.- (Heat Recovery Steam Generator) Recuperador de calor y generador de vapor.

IGCC.- (Integrated Gasification Combined Cycle) Ciclo Combinado con Gasificación Integrada.

Isopleta.- (Isopleth, Isogram) Línea que conecta varios puntos que tienen el mismo valor numérico para alguna variable en una gráfica.

LHV.- (Low Heating Value) Poder calorífico bajo.

maf.- (Moisture and ash free) Libre de humedad y ceniza.

MMtoe.- (Millions tons of oil equivalent) Millones de toneladas de crudo equivalente.

Nm³.- Metros cúbicos normales

ppmv.- (Parts per million volume) Partes por millón volumen.

PSA.- (Pressure Separation Adsorption) Adsorción por Inversión de Presión.

Slurry.- Suspensión agua-carbón.

%w.- Porcentaje en peso.

Vapor.- Vapor de agua.

Referencias.

1. Atkins, P.W. Fisicoquímica. Ed. Wesley Iberoamericana, Tercera edición. USA, 1991.
2. Danner, R.P. Manoj, N. Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended Models and a Standard Data Base. Ed. American Institute of Chemical Engineers. USA, 1991.
3. Higan, C; Van der Burgt, M. *Gasification*. Ed. Elsevier. EUA, 2003.
4. Himmelblau, D; Riggs, J. *Balances de Materia y Energía*. Ed. Prentice Hall. México, 1998; pp 616-623.
5. Perry, R; Green, D. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Ed. Mc. Graw-Hill. Australia, 1998; pp.3-182 y 27-4 a 27-51.
6. Reklaitis, G. *Balances de Materia y Energía*. Ed. Mc. Graw-Hill. México, 1989; pp. 179-240.
7. Smith, J.M, Van Ness, H.C, Abbott, M.M. *Chemical Engineering Thermodynamics*. Ed. Mc Graw Hill. EUA, 2001; pp. 122-133, 476-479.
8. Ullman, F. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ed. Wiley-VCH. República Federal alemana, 1989; pp 99 178-272.
9. U.S. Department of Energy. <http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/gasification>.
10. California Government. <http://www.ciwmb.ca.gov/organics/Conversion/Gasification>.
11. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development (CCSD). <http://www.ccsd.biz/factsheets/igcc.cfm>.
12. Usos de la biomasa en México. Publica tu obra (UNAM). <http://www.tuobra.unam.mx/publicadas/050711103036.html>.
13. Shields, D. Refinerías energéticas: opción ecológicamente viable. Viernes 01 de junio de 2001. Núm. 29 . <http://www.teorema.com.mx>.
14. Primer Foro Binacional Fronterizo de Manejo y Disposición de Manejo y Disposición de Llantas de Desecho: Experiencias y Oportunidades <http://listserv.arizona.edu/cgi-bin/wa?A2=ind0305&L=beccnet&T=0&P=4797>.
15. Luna Moreno, D y Monzón Hernández, D. Hidrógeno, una fuente alternativa de energía. <http://www.cio.mx/CIO/fotos%20articulos/Art.%20web%20abril.doc>.
16. AMEDES. Día de la Energía. Demanda de Electricidad y Gas Natural. Francisco Barnés de Castro. 14 de Octubre de 2005. <http://www.amedes.org.mx/publicaciones/demandadeelectricidadygasnatural>.
17. Centro Mario Molina. Capítulo 5. Prospectivas del sector energía al 2014. <http://www.semarnat.gob.mx/spp/sppa/DOCUMENTOS/cclimatico/ENAC>.

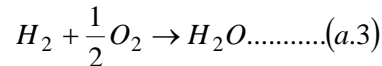
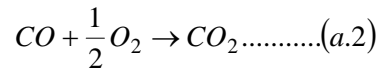
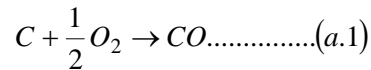
Apéndice A. Bases Teóricas para Desarrollar el Balance de Materia.

Grupos de Reacciones

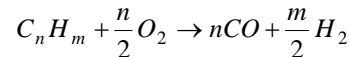
Las reacciones de gasificación pueden ser descritas por muchas ecuaciones diferentes. Para calcular la entalpía de reacción de la gasificación, es suficiente incluir algunas de las pertenecientes a las reacciones características. La entalpía de reacción de las otras reacciones puede obtenerse combinando las ecuaciones básicas, porque las reacciones individuales no tienen influencia en el balance de calor total de una secuencia de reacciones si la misma alimentación es convertida en el mismo producto (Ley de Hess).

Los grupos de reacciones características de la gasificación se pueden subdividir como:

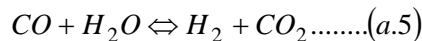
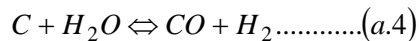
1. Reacciones con Oxígeno Molecular (Combustión)



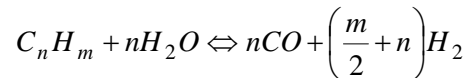
En general:



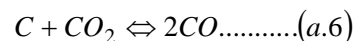
2. Reacciones con Vapor de agua (Agua-Gas, Inversión de CO)



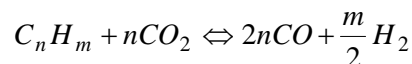
En general:



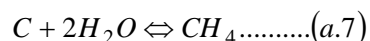
3. Reacciones con Dióxido de Carbono



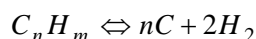
En general:



4. Reacciones de Descomposición de Hidrocarburos (Metanación)

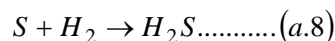


En general:



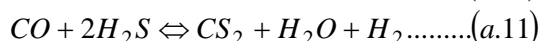
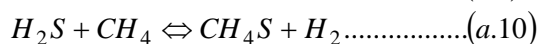
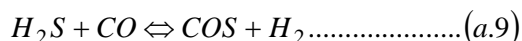
Adicionalmente, se pueden plantear la reacción con azufre.

Reacción con Azufre (por falta de oxígeno en exceso no se forman SO_x):

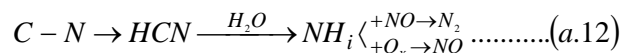


Así como de los compuestos traza de azufre y nitrógeno.

- **Azufre**

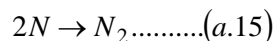
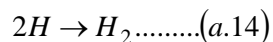
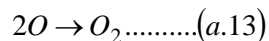


- **Nitrógeno**



Dado que los compuestos de azufre y nitrógeno son los que están presentes en mayor cantidad en el gas de síntesis, son los únicos cuyas reacciones representamos aquí.

Y si se quiere, también las correspondientes a la formación de los elementos diatómicos involucrados, O₂, H₂ y N₂.



Balance de Materia

Aunque generalmente son preferibles los balances por componente a los balances por elemento, hay un área substancial de aplicaciones para la cual los balances por elemento son una opción muy lógica. Estas situaciones se presentan siempre que se desconozca la estequiometría de la reacción, o bien ésta es muy compleja, o cuando los reactivos constituyen una mezcla complicada, de la cual se dispone exclusivamente de un análisis elemental de los componentes del sistema. Tal es el caso cuando el sistema en cuestión está relacionado con el procesamiento químico de combustibles fósiles, como: gas natural, petróleo, arenas bituminosas y carbón.

Al igual que los balances de materia por componente, los balances de materia por elemento aplican el principio de conservación de la masa o moles de cada elemento en un sistema.

Se sabe que en ausencia de transformaciones nucleares, existen entidades materiales que se conservan, tanto en condiciones reaccionantes como no reaccionantes. Dichas entidades son los átomos de cada elemento. Como el proceso de reacción corresponde solamente al reagrupamiento de los átomos en diferentes agregados moleculares, el número de átomos de cada elemento en el sistema debe permanecer sin cambio. Por lo tanto, el número de moles de cada elemento debe ser constante; y como los pesos atómicos están fijos, se deduce que la masa de cada elemento debe ser constante. Así, podremos expresar balances que incluyan los flujos, másicos o molares de cada elemento presente.

El Balance de Materia para cada componente o elemento está dado por la siguiente expresión:

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \varepsilon ; i = 1, 2, 3, \dots, nc \quad (A)$$

Donde N_i^0 y N_i son la alimentación y el efluente del reactor, respectivamente, para el componente i y ε es el avance de la reacción; todas estas cantidades deben estar en las mismas unidades (moles, kmol/h, etc.).

Equilibrio Químico

Hay que recordar que para un sistema a T y P constantes el estado de equilibrio es aquel estado donde la energía de Gibbs es un mínimo, que implica que el progreso de la reacción ocurre siempre que $\Delta G \leq 0$. Partiendo de este argumento, se puede obtener la definición de la constante de equilibrio K , misma que usamos para obtener las K_i de las reacciones cualquier temperatura.

$$\ln(K)_T = \frac{(-\Delta G_r^0)_T}{RT_i} \quad (B)$$

Donde T_i , puede ser la temperatura de referencia, T_0 o la temperatura de operación del gasificador, T .

Las propiedades estándar de reacción, ΔH^0_f y ΔG^0_f , cambian con la temperatura de equilibrio por lo que es necesario hacer una corrección. La dependencia del cambio ΔG^0_f con la temperatura se puede escribir como:

$$\frac{d(\Delta G^0 / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{RT^2} \quad (C)$$

El desarrollo riguroso del efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio está basado en la definición de la energía de Gibbs, escrita para especies químicas en el estado de referencia:

$$G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0 \quad (D)$$

Substituyendo las definiciones de H y S corregidas por temperatura, la ecuación queda como:

$$\Delta G^T = \Delta H^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT - T\Delta S^0 - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp}{R} \frac{dT}{T} \quad (E)$$

Con el valor obtenido de ΔG para cada temperatura de operación del gasificador, es posible calcular la constante de equilibrio correspondiente con la ecuación A.

Apéndice B. Bases Teóricas para Desarrollar el Balance de Energía.

El reconocimiento de que el calor y la energía interna son formas de energía, permite la generalización de la ley de la conservación de la energía mecánica incluyendo en esta el calor y la energía interna adicionalmente al trabajo y la energía cinética y potencial. Esta generalización o postulado, se conoce ahora como la primera Ley de la Termodinámica, que básicamente dice:

A pesar de que la energía asume muchas formas, la cantidad total de la energía es constante, y cuando la energía desaparece en una forma, ésta aparece simultáneamente en otras formas.

Que se puede expresar como:

$$\sum_{\text{Entradas}} \left[u + gz + \frac{1}{2}v^2 + PV \right]_{\text{Ent}} M_{\text{Ent}} + W + Q = \sum_{\text{Salidas}} \left[u + gz + \frac{1}{2}v^2 + PV \right]_{\text{Sal}} M_{\text{Sal}} + \Delta \left[u + gz + \frac{1}{2}v^2 \right]_{\text{Sist}} M_{\text{Sist}} \quad (F)$$

Éste es un balance de energía en sistemas abiertos. Adicionalmente, se sabe que la definición de la entalpía es:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (G)$$

Substituyendo (G) en (F), la ecuación queda:

$$\sum_{\text{Entradas}} \left[h + gz + \frac{1}{2}v^2 \right]_{\text{Ent}} M_{\text{Ent}} + W + Q = \sum_{\text{Salidas}} \left[h + gz + \frac{1}{2}v^2 \right]_{\text{Sal}} M_{\text{Sal}} + \Delta \left[u + gz + \frac{1}{2}v^2 \right]_{\text{Sist}} M_{\text{Sist}} \quad (H)$$

En el caso de estudio se tiene un sistema con las siguientes características:

- El sistema es abierto.
- Las contribuciones de la energía cinética y potencial se pueden ignorar.
- El sistema no recibe ni genera trabajo mecánico ($W=0$).
- El sistema está a presión constante.
- El sistema es adiabático ($Q=0$).
- Régimen estacionario.

Tomando en cuenta todas estas consideraciones, la ecuación H puede resumirse a:

$$Q = \sum_{\text{Sal-Ent}} \Delta H = 0 \quad (I)$$

La ecuación (I) es la función fundamental para resolver el Balance de Energía. Todas las contribuciones de calor, generadas por el calor de reacción (reacciones exotérmicas/endotérmicas), el calor latente (cambios de fase), y/o el calor sensible (cambios de temperatura) en el sistema, deberán sumar cero.

a) Calor Generado por Cambios de Temperatura, Calor Sensible

La transferencia de calor a un sistema en el que no existen cambios de fase, reacciones químicas o cambios en la composición, causa que la temperatura cambie.

En un proceso a régimen permanente, en ausencia de trabajo mecánico y efectos de energía cinética y potencial, estos cambios pueden expresarse como:

$$Q = \Delta H = \int_{T_0}^T C_p dT \quad (J)$$

b) Calor Generado por Cambios de Fase, Calor Latente

Cuando una sustancia pura es licuada del estado sólido o vaporizada del estado líquido a presión constante, no ocurren cambios en la temperatura, sin embargo, el proceso requiere de la transferencia de una cantidad finita de calor a la sustancia. Estos efectos de calor son llamados el calor latente de fusión y el calor latente de vaporización, respectivamente. Esta transición de fase depende únicamente de la temperatura.

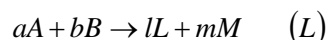
Para el caso específico de vaporización, el calor latente se obtiene como:

$$Q = \Delta H_{vap} = \lambda_{vap} \quad (K)$$

c) Calor Generado por Reacciones Químicas, Calor de Reacción

Las reacciones químicas también van acompañadas por la transferencia de calor o por cambios de temperatura, o ambos, durante el curso de la reacción. Cada reacción llevada a cabo de una manera en particular está asociada con un efecto de calor en particular. Este calor asociado depende tanto de la temperatura de los reactivos como la de los productos, por lo que un análisis consistente del calor de reacción se logra cuando reactivos y productos están a una misma temperatura.

Para la reacción general,



El calor de reacción se define como el cambio de entalpía cuando *a moles de A y b moles de B en el estado estándar a una temperatura T, reaccionan para formar l moles de L y m moles de M en el estado estándar a la misma temperatura T.*

El estado estándar es un estado en particular de las especies a la temperatura T y a condiciones específicas de presión, composición, y condiciones físicas (gas, líquido o sólido).

El calor de reacción estándar para cualquier reacción puede ser calculado si los calores de formación estándar de los compuestos que toman parte en la reacción son conocidos. Por lo general los datos de calor de formación estándar están dados a una temperatura de 25°C (298K).

El calor de reacción a cualquier temperatura puede ser calculado a partir de los datos de capacidad calorífica y calores de reacción @ 25°C como:

$$Q = \Delta H_T^0 = \Delta H_{298K}^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT \quad (M)$$

d) Calor Generado por Reacciones de Combustión, Calor Estándar de Combustión

La reacción de combustión se presta fácilmente para llevarse a cabo experimentalmente, por lo que muchos calores de formación estándar provienen de calores de combustión estándar, medidos calorimétricamente. Una reacción de combustión es definida como una reacción entre un elemento o compuesto y oxígeno para formar productos específicos de combustión. Para compuestos orgánicos hechos de carbón, hidrógeno y oxígeno únicamente, los productos son dióxido de carbono y agua.

$$Q = \Delta H_{Comb} = \Delta H^0 CO_2 + \Delta H^0 H_2O + \sum \Delta H^0 Y \quad (N)$$

Donde Y puede ser SO₂, NO_x, etc.

Apéndice C. Datos y Constantes Termodinámicas.

- Constantes

| | |
|--|--------|
| ⁽¹⁾ R(J/molK) | 8.314 |
| ⁽⁶⁾ T ₀ (°C) | 25 |
| ⁽⁶⁾ P ₀ (bar) | 1 |
| ⁽⁶⁾ Cp _{comb} (cal/g°C) | 0.7 |
| ⁽⁴⁾ Cp _{agua} (cal/g°C) | 1.00 |
| ⁽⁵⁾ λ _{vap} _{agua} (kJ/mol) @25°C | 44.016 |
| ⁽⁶⁾ Ti _{agua} (°C) | 20.00 |

- Polinomios para Obtener las Capacidades Caloríficas

| Número de Cp | Tipo | Unidades |
|--------------|--|----------|
| 1 | ⁽¹⁾ Cp/R= a + b * T + c * T ⁻² | |
| 2 | ⁽²⁾ Cp / R = a + b * T + c * T ² + d * T ³ | |
| 3 | ⁽³⁾ Cp=a+b((c/T)/sinh(c/T))^2+d((e/T)/cosh(e/T))^2 | J/kmolK |
| 4 | ⁽³⁾ Cp / R = (a + b * T + c * T ² + d * T ³) * 1000 | J/molK |
| 5 | ⁽¹⁾ Cp/R= a + b * T + d * T ⁻² | |

- Datos Termodinámicos de los Compuestos

| Compuesto | ΔH _f ^o (kJ/mol) | ΔG _f ^o (kJ/mol) | ΔS _f ^o (kJ/mol) | a | b | c | d | e | PM | Cp No. |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------|----------|------------|----------|--------|---------|--------|
| ⁽¹⁾ C | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 1.7710 | 0.0008 | -86700.00 | 0.0000 | 0.0000 | 12.0010 | 1 |
| ⁽²⁾ O ₂ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 3.0618 | 0.0018 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 31.9980 | 2 |
| ⁽²⁾ H ₂ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 3.4978 | -0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 2.0160 | 2 |
| ⁽³⁾ S | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 14.9787 | 0.0261 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 32.0660 | 4 |
| ⁽²⁾ N ₂ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 3.4741 | -0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 28.0140 | 2 |
| ⁽²⁾ CO | -110.5250 | -137.1690 | 0.0894 | 3.3842 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 28.0000 | 2 |
| ⁽²⁾ CO ₂ | -393.5090 | -394.3590 | 0.0029 | 2.6751 | 0.0072 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 43.9990 | 2 |
| ⁽²⁾ H ₂ O | -241.8180 | -228.5720 | -0.0444 | 3.8754 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 18.0150 | 2 |
| ⁽²⁾ CH ₄ | -74.5200 | -50.4600 | -0.0807 | 2.3897 | 0.0060 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 16.0330 | 2 |
| ⁽²⁾ H ₂ S | -20.6300 | -33.5600 | 0.0434 | 3.5573 | 0.0016 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 18.0150 | 2 |
| ⁽³⁾ COS | -138.4100 | -165.6400 | 0.0913 | 29440.00 | 33340.00 | -1092.00 | 27500.00 | 461.00 | 60.0660 | 3 |
| ⁽³⁾ CH ₄ S | -22.2590 | -9.1630 | -0.0439 | 42853.00 | 83138.00 | 1702.80 | 49329.00 | 775.44 | 48.0990 | 3 |
| ⁽³⁾ CS ₂ | 117.0700 | 66.9100 | 0.1682 | 30100.00 | 33380.00 | -896.00 | 28930.00 | 374.70 | 76.1330 | 3 |
| ⁽²⁾ SO ₂ | -296.8300 | -300.1940 | 0.0113 | 46.1914 | 0.0079 | -769856.00 | 0.0000 | 0.0000 | 64.0640 | 5 |

- (1). Smith, J.M, Van Ness, H.C, Abbott, M.M, 2001.
- (2). Himmelblau, D; Riggs, J, 1998.
- (3). Danner, R.P. Manoj, N, 1991.
- (4). Perry, R; Green, D, 1998.
- (5). Atkins, 1991.
- (6). Dato propuesto.

- Composición y Propiedades de los Diferentes Combustibles

| Residuo de Vació PEMEX a partir de una mezcla ITSMO-MAYA con un porcentaje mayor de MAYA | |
|---|---------------|
| Elemento | %w |
| C | 84.100 |
| O ₂ | 0.400 |
| H ₂ | 9.960 |
| S | 4.800 |
| N ₂ | 0.610 |
| Cenizas | 0.092 |
| Poder Calorífico, LHV, kJ/kg | 39,240 |
| Cp (cal/g°C) | 0.7 |

| Residuo de Reductora de Viscosidad a partir de una mezcla ITSMO-MAYA con un porcentaje mayor de ITSMO | |
|--|---------------|
| Elemento | %w |
| C | 86.100 |
| O ₂ | 0.500 |
| H ₂ | 10.400 |
| S | 2.400 |
| N ₂ | 0.600 |
| Cenizas | 0.000 |
| Poder Calorífico, LHV, (kJ/kg) | 40,938 |
| Cp (cal/g°C) | 0.7 |

| Petcoke a partir de una mezcla ITSMO-MAYA con un porcentaje mayor de MAYA | |
|--|---------------|
| Elemento | %w |
| C | 88.600 |
| O ₂ | 0.000 |
| H ₂ | 2.800 |
| S | 7.300 |
| N ₂ | 1.100 |
| Cenizas | 0.200 |
| Poder Calorífico, LHV, kJ/kg | 33,680 |
| Cp (cal/g°C) | 0.403 |

Apéndice D. Rutinas de Fortran.

En este apéndice, se mostrará la estructura general de los diferentes módulos junto con las subrutinas que los componen.

Las variables principales del programa se declararon como globales, el resto se declaró como local en la subrutina correspondiente. La Tabla 17 muestra la lista de las variables globales.

Tabla 17

| Variables Globales del Programa | | | |
|---------------------------------|-----------------|--|------------|
| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
| n | Entero | Número de Componentes | |
| m | Entero | Número de datos Termodinámicos | |
| rr | Entero | Número de Reacciones | |
| ii | Entero | Contador del Número de Reacciones | |
| jj | Entero | Contador del Número de Componentes | |
| nn | Entero | Nuevo Número de Componentes | |
| rrr | Entero | Nuevo Número de Reacciones | |
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| T_0 | Doble Precisión | Temperatura de Referencia | K |
| TH2O | Doble Precisión | Temperatura de Entrada del Vapor de agua | K |
| T02 | Doble Precisión | Temperatura de Entrada del Oxígeno | K |
| Tcomb | Doble Precisión | Temperatura del Combustible | K |
| Tq | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua (parcial o total) | K |
| Tint | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Intercambiador | K |
| Tqp | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Parcial | K |
| Tqt | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Total | K |
| Tcong | Doble Precisión | Temperatura de Congelación de la Reacción Inversa de CO | K |
| Tds | Doble Precisión | Temperatura de Entrada al Desulfurador | K |
| Ts1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 1 | K |
| Ts2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 2 | K |
| Tc1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 1 | K |
| Tc2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 2 | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| RG | Doble Precisión | Constante Universal de los Gases | J/molK |
| comb | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Combustible | kmol/h |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor | kmol/h |
| pur | Doble Precisión | Pureza de el Oxígeno | Por ciento |
| rel | Doble Precisión | Relacion kmolO ₂ /kmolC en la Alimentación | |
| conv | Doble Precisión | Conversión de Carbono | Por ciento |
| mce | Doble Precisión | Masa de Ceniza en el Combustible | Por ciento |
| PC | Doble Precisión | Poder Calorífico del Combustible | kJ/kg |
| Cpcomb | Doble Precisión | Capacidad Calorífica del Combustible | Cal/g°C |
| nt | Doble Precisión | Número de Moles Totales del Gas | kmol/h |
| var | Doble Precisión | Lee la Variable de Cálculo | |
| delta | Doble Precisión | Incremento en la Variable de Cálculo | |
| radicando | Doble Precisión | Valor del Radicando para Ec. Cuadrática de ε ³ | kmol/h |
| Q | Doble Precisión | Calor total del Reactor de Gasificación | kJ |
| ef | Doble Precisión | Eficiencia de Gas Frío | Por ciento |
| efc | Doble Precisión | Eficiencia de Gas Frío (dato) | Por ciento |
| inv_gasif | Doble Precisión | Calor Invertido en la Gasificación | kJ |

| Variables Globales del Programa | | | |
|---------------------------------|-------------------|--|------------|
| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
| pc_syngas | Doble Precisión | Poder Calorífico del Gas de Síntesis | kJ |
| delth2o | Doble Precisión | Incremento en la Cantidad de Agua de Enfriamiento | kmol/h |
| nh2o | Doble Precisión | Flujo de Agua de Enfriamiento | kmol/h |
| agua_cond | Doble Precisión | Flujo de Agua Condensada en el Intercambiador | kmol/h |
| evap_1 | Doble Precisión | Agua Evaporada Antes de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| evap_2 | Doble Precisión | Agua Evaporada Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| h2o_evap | Doble Precisión | Agua Evaporada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| h2o_cond | Doble Precisión | Agua Condensada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| nN2 | Doble Precisión | Flujo de N ₂ Añadido para que se Cumpla con la rel 1:3 | kmol/h |
| mol | Vector, dim(n) | Contiene la Composición de Alimentación | Porcentaje |
| ni | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Iniciales de Alimentación | kmol/h |
| ns | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Finales del Gas de Síntesis | kmol/h |
| e | Vector, dim(n) | Contiene los Avances de Reacción | kmol/h |
| Hi | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entalpía por Componente | J/mol |
| Si | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entropía por Componente | J/mol |
| H0 | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entalpía de Reacción Estándar | J/mol |
| nd | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Dulce | kmol/h |
| nev_1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_1 | kmol/h |
| nev_2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_2 | kmol/h |
| nq | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Apagado con Agua (total o parcial) | kmol/h |
| nc1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 1 | kmol/h |
| nc2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 2 | kmol/h |
| nc3 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 3 | kmol/h |
| nr0 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| nrh | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Rehidratado | kmol/h |
| nr1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 1 | kmol/h |
| nr2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 2 | kmol/h |
| no | Vector, dim(n) | Contiene el 53% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nby | Vector, dim(n) | Contiene el 47% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nm | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Menos el Agua Cond en Enf3 | kmol/h |
| nl | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas libre de CO ₂ | kmol/h |
| nv | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas mas Vapor de Alta | kmol/h |
| nf | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Final | kmol/h |
| H | Vector, dim(rr) | Contiene el Cambio de Entalpía de Reacción Total | J/mol |
| G | Vector, dim(rr) | Contiene el Cambio de la Energía de Gibbs por Reacción | J/mol |
| Kq | Vector, dim(rr) | Contiene el Valor de las Constante de Equilibrio por Reacción | |
| yy | Vector, dim(rr) | Contiene la Fracción Mol de los Componentes del Gas | |
| D | Matriz, dim(n,m) | Matriz que de Datos Termodinámicos de los Compuestos | |
| nu | Matriz, dim(n,rr) | Matriz de Coeficientes Estequiométricos | |
| opcion_var | Character | Lee la Variable de Cálculo Seleccionada | |
| temp | Character | Opción para Calcular la Temperatura de Gasificación | |
| pres | Character | Opción para Calcular la Presión de Gasificación | |
| mino2 | Character | Opción para Calcular el Flujo Mínimo de Oxígeno | |
| minh2o | Character | Opción para Calcular el Flujo Mínimo de Vapor de agua | |
| opc | Character | Lee la Opción de Cálculo | |
| bma | Character | Opción para Calcular el Balance de Materia | |
| bme | Character | Opción para Calcular el Balance de Materia y Energía | |
| beq | Character | Opción para Calcular la Línea de Equilibrio de Formación de C | |
| bef | Character | Opción para Calcular la TG a Eficiencia Constante | |
| enf | Character | Opción para Calcular el Gasificador más Enfriamiento del Gas | |
| moh | Character | Opción para Calcular el Acondicionamiento para Metanol | |
| nh3 | Character | Opción para Calcular el Acondicionamiento para NH ₃ | |
| h2 | Character | Opción para Calcular el Acondicionamiento para H ₂ | |
| pe | Character | Lee la Opción del Tipo de Enfriamiento | |
| unit | Character | Lee las Unidades de Alimentación de la Temperatura | |
| unip | Character | Lee las Unidades de Alimentación de la Presión | |
| C | Character | Opción para Grados Celsius | |

| Variables Globales del Programa | | | |
|---------------------------------|-----------|------------------------------------|----------|
| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
| F | Character | Opción para Grados Fharenheit | |
| K | Character | Opción para Grados Kelvin | |
| R | Character | Opción para Grados Rankine | |
| atm | Character | Opción para Atmósferas | |
| bar | Character | Opción para Bares | |
| mmhg | Character | Opción para Milímetros de Mercurio | |
| psi | Character | Opción para psi | |
| kpa | Character | Opción para Kilo Pascales | |

1. Módulo bm

En este módulo se resuelve el balance de materia para el gasificador. Las subrutinas que lo componen son:

SUBROUTINE HS(T_1,T_2,Hi,Si)

Calcula el cambio de entalpía y entropía por componente.

- Variables de Entrada

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|-----------------------|----------|
| n | Entero | Número de Componentes | |
| T_1 | Doble Precisión | Temperatura Inicial | K |
| T_2 | Doble Precisión | Temperatura Final | K |

- Variables de Salida

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|----------------|---|----------|
| Hi | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entalpía por Componente | J/mol |
| Si | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entropía por Componente | J/mol |

SUBROUTINE HG(T_2,Hi,Si,H,G,Kq)

Calcula el cambio el ΔH y ΔG de reacción además de las Constantes de equilibrio para cada reacción a la temperatura de gasificación.

- Variables de Entrada

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|---|----------|
| n | Entero | Número de Componentes | |
| rr | Entero | Número de Reacciones | |
| nn | Entero | Nuevo Número de Componentes | |
| rrr | Entero | Nuevo Número de Reacciones | |
| T_2 | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| Hi | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entalpía por Componente | J/mol |
| Si | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entropía por Componente | J/mol |

- Variables de Salida

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|---|----------|
| H | Vector, dim(n) | Contiene el Cambio de Entalpía por Componente | J/mol |
| G | Vector, dim(rr) | Contiene el Cambio de la Energía de Gibbs por Reacción | J/mol |
| Kq | Vector, dim(rr) | Contiene el Valor de las Constante de Equilibrio por Reacción | |

SUBROUTINE es(opc,Kq,yy)

Calcula el balance de materia para el gasificador.

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-------------|-----------------|---|-----------|
| n | Entero | Número de Componentes | |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| RG | Doble Precisión | Constante Universal de los Gases | J/molK |
| comb | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Combustible | kmol/h |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |
| pur | Doble Precisión | Pureza de el Oxígeno | Porciento |
| conv | Doble Precisión | Conversión de Carbono | Porciento |
| mcen | Doble Precisión | Masa de Ceniza en el Combustible | Porciento |
| PC | Doble Precisión | Poder Calorífico del Combustible | kJ/kg |
| mol | Vector, dim(n) | Contiene la Composición de Alimentación | Porciento |
| Kq | Vector, dim(rr) | Contiene el Valor de las Constante de Equilibrio por Reacción | |
| opc | Character | Opción de Cálculo | |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-----------|-----------------|---|----------|
| ni | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Iniciales de Alimentación | kmol/h |
| ns | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Finales del Gas de Síntesis | kmol/h |
| e | Vector, dim(n) | Contiene los Avances de Reacción | kmol/h |
| yy | Vector, dim(rr) | Contiene la Fracción Mol de los Componentes del Gas | |

2. Módulo be

En este módulo se resuelve el balance de energía para el gasificador y los balances de materia para los diferentes procesos de enfriamiento usados. Las subrutinas que lo componen son:

SUBROUTINE BMECR(Q,ef)

Calcula el balance de materia para el gasificador.

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|--------------|------------------|--|----------|
| n | Entero | Número de Componentes | |
| m | Entero | Número de datos Termodinámicos | |
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| T_0 | Doble Precisión | Temperatura de Referencia | K |
| Tcomb | Doble Precisión | Temperatura del Combustible | K |
| TH2O | Doble Precisión | Temperatura de Entrada del Vapor de agua | K |
| TO2 | Doble Precisión | Temperatura de Entrada del Oxígeno | K |
| e | Vector, dim(n) | Contiene los Avances de Reacción | kmol/h |
| D | Matriz, dim(n,m) | Matriz que de Datos Termodinámicos de los Compuestos | |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------------|-----------------|---|------------|
| Q | Doble Precisión | Calor total del Reactor de Gasificación | kJ |
| ef | Doble Precisión | Eficiencia de Gas Frío | Por ciento |
| inv_gasif | Doble Precisión | Calor Invertido en la Gasificación | kJ |
| pc_syngas | Doble Precisión | Poder Calorífico del Gas de Síntesis | kJ |

Subrutinas que usa: **HS(T_1,T_2,Hi,Si)**

SUBROUTINE SOLVER_1(opcion_var)

Encuentra el Valor de la Variable de Cálculo usando el Método de Newton Raphson Numérico.

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------|----------|
| delta | Doble Precisión | Incremento en la Variable de Cálculo | |
| opcion_var | Character | Variable de Cálculo Seleccionada | |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------|-----------------|---------------------|----------|
| var | Doble Precisión | Variable de Cálculo | |

Subrutinas que usa: **HS(T_1,T_2,Hi,Si)**, **HG(T_2,Hi,Si,H,G,Kq)**, **es(opc,Kq,yy)**, **BMECR(Q,ef)**, **SWITCH_1(opcion_var)**, **SWITCH_2(opcion_var)**

SUBROUTINE QUENCH(pe,nh2o,Tq,dh)

Calcula el cambio de entalpía debida al enfriamiento, para el gas y el agua.

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-------------|-----------------|--|----------|
| ii | Entero | Contador del Número de Reacciones | |
| jj | Entero | Contador del Número de Componentes | |
| nn | Entero | Nuevo Número de Componentes | |
| rrr | Entero | Nuevo Número de Reacciones | |
| Tq | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua (parcial o total) | K |
| nh2o | Doble Precisión | Flujo de Agua de Enfriamiento | kmol/h |
| pe | Character | Opción del Tipo de Enfriamiento | |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-----------------|-----------------|--|----------|
| dh | Doble Precisión | Suma del Cambio de Entalpías Debidas al Enfriamiento | kmol/h |
| evap_1 | Doble Precisión | Agua Evaporada Antes de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| evap_2 | Doble Precisión | Agua Evaporada Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| h2o_evap | Doble Precisión | Agua Evaporada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| h2o_cond | Doble Precisión | Agua Condensada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |

Subrutinas que usa: **HS(T_1,T_2,Hi,Si)**, **HG(T_2,Hi,Si,H,G,Kq)**, **SHIFT(T_1,T_2,n1,n2)**

SUBROUTINE PENF(pe,Tq)

Calcula el agua condensada o requerida en el proceso de enfriamiento.

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-------------|-----------------|--|----------|
| Tq | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua (parcial o total) | K |
| pe | Character | Lee la Opción del Tipo de Enfriamiento | |
| unit | Character | Unidades de Alimentación de la Temperatura | |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------------|-----------------|--|----------|
| nh2o | Doble Precisión | Flujo de Agua de Enfriamiento | kmol/h |
| agua_cond | Doble Precisión | Flujo de Agua Condensada en el Intercambiador | kmol/h |
| nev_1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_1 | kmol/h |
| nev_2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_2 | kmol/h |
| nq | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Apagado con Agua (total o parcial) | kmol/h |
| nc2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Intercambiador | kmol/h |
| nr0 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |

Subrutinas que usa: **QUENCH(pe,nh2o,Tq,dh)**, **UNIS(T,PG)**

SUBROUTINE SHIFT(T_1,T_2,n1,n2)

Calcula el avance de la reacción inversa de CO (reacción (2.3)).

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------|-----------------|------------------------------------|----------|
| ii | Entero | Contador del Número de Reacciones | |
| jj | Entero | Contador del Número de Componentes | |
| nn | Entero | Nuevo Número de Componentes | |
| rrr | Entero | Nuevo Número de Reacciones | |
| T_1 | Doble Precisión | Temperatura Inicial | K |
| T_2 | Doble Precisión | Temperatura Final | K |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|-----------|----------------|---------------------------|----------|
| n1 | Vector, dim(n) | Flujo de Moles de Entrada | kmol/h |
| n2 | Vector, dim(n) | Flujo de Moles de Salida | kmol/h |

SUBROUTINE ACOND(n,opc)

Calcula el balance de materia para los tres procesos de acondicionamiento.

• **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|---|----------|
| ii | Entero | Contador del Número de Reacciones | |
| jj | Entero | Contador del Número de Componentes | |
| nn | Entero | Nuevo Número de Componentes | |
| rrr | Entero | Nuevo Número de Reacciones | |
| Tint | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Intercambiador | K |
| Tqp | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Parcial | K |
| Tqt | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Total | K |
| Tcong | Doble Precisión | Temperatura de Congelación de la Reacción Inversa de CO | K |
| Tds | Doble Precisión | Temperatura de Entrada al Desulfurador | K |
| Ts1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 1 | K |
| Ts2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 2 | K |
| Tc1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 1 | K |
| Tc2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 2 | K |
| ns | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Finales del Gas de Síntesis | kmol/h |
| unit | Character | Unidades de Alimentación de la Temperatura | |

• **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--|----------|
| nN2 | Doble Precisión | Flujo de N2 Añadido para que se Cumpla con la rel 1:3 | kmol/h |
| nd | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Dulce | kmol/h |
| nev_1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_1 | kmol/h |
| nev_2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_2 | kmol/h |
| nq | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Apagado con Agua (total o parcial) | kmol/h |
| nc1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 1 | kmol/h |
| nc2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 2 | kmol/h |
| nc3 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 3 | kmol/h |
| nr0 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| nrh | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Rehidratado | kmol/h |
| nr1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 1 | kmol/h |
| nr2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 2 | kmol/h |
| no | Vector, dim(n) | Contiene el 53% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nby | Vector, dim(n) | Contiene el 47% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nm | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Menos el Agua Cond en Enf3 | kmol/h |
| nl | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas libre de CO ₂ | kmol/h |
| nv | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas mas Vapor de Alta | kmol/h |
| nf | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Final | kmol/h |

Subrutinas que usa: **PENF(pe,Tq), UNIS(T,PG), SHIFT(T_1,T_2,n1,n2)**

SUBROUTINE EFF

Calcula el cambio de entalpía y entropía por componente.

- **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--|------------|
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |
| ef | Doble Precisión | Eficiencia de Gas Frío | Por ciento |

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--|----------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |

Subrutinas que usa: **SOLVER_1(opcion_var)**

3. Módulo opciones

SUBROUTINE INICIO(opc)

Despliega el menú de inicio.

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------|-------------------|----------|
| opc | Character | Opción de Cálculo | |

SUBROUTINE OP_BE(opc,opcion_var)

Selecciona la variable de cálculo.

- **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------|-------------------|----------|
| opc | Character | Opción de Cálculo | |

Subrutinas que usa: **UNIS(T,PG)**

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--|------------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| Tcomb | Doble Precisión | Temperatura del Combustible | K |
| TH2O | Doble Precisión | Temperatura de Entrada del Vapor de agua | K |
| TO2 | Doble Precisión | Temperatura de Entrada del Oxígeno | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| comb | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Combustible | kmol/h |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |
| pur | Doble Precisión | Pureza de el Oxígeno | Por ciento |
| conv | Doble Precisión | Conversión de Carbono | Por ciento |
| mcen | Doble Precisión | Masa de Ceniza en el Combustible | Por ciento |
| PC | Doble Precisión | Poder Calorífico del Combustible | kJ/kg |
| mol | Vector, dim(n) | Contiene la Composición de Alimentación | Por ciento |
| unit | Character | Unidades de Alimentación de la Temperatura | |
| unip | Character | Unidades de Alimentación de la Presión | |

SUBROUTINE DEL(opcion_var)

Selecciona el incremento delta de la variable de cálculo.

- **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------|-----------|----------------------------------|----------|
| opcion_var | Character | Variable de Cálculo Seleccionada | |

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--------------------------------------|----------|
| delta | Doble Precisión | Incremento en la Variable de Cálculo | |

SUBROUTINE SWITCH_1(opcion_var)

Cambia la variable general a la particular.

- **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|---------------------|----------|
| var | Doble Precisión | Variable de Cálculo | |

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--|----------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |

SUBROUTINE SWITCH_2(opcion_var)

Cambia la variable particular a la general.

- **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|--|----------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|---------------------|----------|
| var | Doble Precisión | Variable de Cálculo | |

SUBROUTINE UNIS(T,PG)

Cambia las unidades de la temperatura y la presión.

- **Variables de Entrada**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|-----------------------------|----------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | |

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|-----------------|-----------------------------|----------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |

4. Subrutinas Independientes

SUBROUTINE open_file_1(FIN)

Lee el archivo que contiene la matriz de datos termodinámicos.

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|---------|--|----------|
| FIN | Logical | FALSE= Lee el Archivo, TRUE= No lee el Archivo | |

SUBROUTINE open_file_2(FIN)

Lee el archivo que contiene la matriz de coeficientes estequiométricos.

- **Variables de Salida**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|----------|---------|--|----------|
| FIN | Logical | FALSE= Lee el Archivo, TRUE= No lee el Archivo | |

SUBROUTINE save_file_1

Abre los dos archivos de Excel, Resultados y Equivalencias, en donde se guardarán los cálculos y el significado de las abreviaturas.

- **Variables Usadas**

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|---------------|-----------|--------------------|----------|
| Resultados | Character | Nombre del Archivo | |
| Equivalencias | Character | Nombre del Archivo | |

De esta subrutina no sale ni entra ninguna variable ya que los nombres de los archivos son definidos dentro de la misma subrutina.

SUBROUTINE save_file_2

Cierra los dos archivos de Excel, Resultados y Equivalencias, en donde se guardarán los cálculos y el significado de las abreviaturas.

• Variables de Entrada

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------|-------------------|--|-----------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| Tint | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Intercambiador | K |
| Tqp | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Parcial | K |
| Tqt | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Total | K |
| Tcong | Doble Precisión | Temperatura de Congelación de la Reacción Inversa de CO | K |
| Tds | Doble Precisión | Temperatura de Entrada al Desulfurador | K |
| Ts1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 1 | K |
| Ts2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 2 | K |
| Tc1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 1 | K |
| Tc2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 2 | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |
| rel | Doble Precisión | Relacion kmolO ₂ /kmolC en la Alimentación | |
| conv | Doble Precisión | Conversión de Carbono | Porciento |
| var | Doble Precisión | Lee la Variable de Cálculo | |
| Q | Doble Precisión | Calor total del Reactor de Gasificación | kJ |
| ef | Doble Precisión | Eficiencia de Gas Frío | Porciento |
| inv_gasif | Doble Precisión | Calor Invertido en la Gasificación | kJ |
| pc_syngas | Doble Precisión | Poder Calorífico del Gas de Síntesis | kJ |
| nh2o | Doble Precisión | Flujo de Agua de Enfriamiento | kmol/h |
| agua_cond | Doble Precisión | Flujo de Agua Condensada en el Intercambiador | kmol/h |
| evap_1 | Doble Precisión | Agua Evaporada Antes de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| evap_2 | Doble Precisión | Agua Evaporada Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| h2o_evap | Doble Precisión | Agua Evaporada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| h2o_cond | Doble Precisión | Agua Condensada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| nN2 | Doble Precisión | Flujo de N ₂ Añadido para que se Cumpla con la rel 1:3 | kmol/h |
| ns | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Finales del Gas de Síntesis | kmol/h |
| e | Vector, dim(n) | Contiene los Avances de Reacción | kmol/h |
| nd | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Dulce | kmol/h |
| nev_1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_1 | kmol/h |
| nev_2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_2 | kmol/h |
| nq | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Apagado con Agua (total o parcial) | kmol/h |
| nc1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 1 | kmol/h |
| nc2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 2 | kmol/h |
| nc3 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 3 | kmol/h |
| nr0 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| nrh | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Rehidratado | kmol/h |
| nr1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 1 | kmol/h |
| nr2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 2 | kmol/h |
| no | Vector, dim(n) | Contiene el 53% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nby | Vector, dim(n) | Contiene el 47% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nm | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Menos el Agua Cond en Enf3 | kmol/h |
| nl | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas libre de CO ₂ | kmol/h |
| nv | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas mas Vapor de Alta | kmol/h |
| nf | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Final | kmol/h |
| Kq | Vector, dim(rr) | Contiene el Valor de las Constante de Equilibrio por Reacción | |
| yy | Vector, dim(rr) | Contiene la Fracción Mol de los Componentes del Gas | |
| D | Matriz, dim(n,m) | Matriz que de Datos Termodinámicos de los Compuestos | |
| nu | Matriz, dim(n,rr) | Matriz de Coeficientes Estequiométricos | |
| opcion_var | Character | Lee la Variable de Cálculo Seleccionada | |
| opc | Character | Lee la Opción de Cálculo | |
| pe | Character | Lee la Opción del Tipo de Enfriamiento | |
| unit | Character | Lee las Unidades de Alimentación de la Temperatura | |
| unip | Character | Lee las Unidades de Alimentación de la Presión | |

• Variables de Salida

| Variable | Tipo | Significado | Unidades |
|------------|-------------------|--|------------|
| TG | Doble Precisión | Temperatura de Gasificación | K |
| Tint | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Intercambiador | K |
| Tqp | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Parcial | K |
| Tqt | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Apagado con Agua Total | K |
| Tcong | Doble Precisión | Temperatura de Congelación de la Reacción Inversa de CO | K |
| Tds | Doble Precisión | Temperatura de Entrada al Desulfurador | K |
| Ts1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 1 | K |
| Ts2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Reactor 2 | K |
| Tc1 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 1 | K |
| Tc2 | Doble Precisión | Temperatura de Salida del Enfriador 2 | K |
| P | Doble Precisión | Presión de Gasificación | bar |
| vap | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Oxígeno | kmol/h |
| ox | Doble Precisión | Flujo de Alimentación de Vapor de agua | kmol/h |
| rel | Doble Precisión | Relacion kmolO ₂ /kmolC en la Alimentación | |
| conv | Doble Precisión | Conversión de Carbono | Por ciento |
| var | Doble Precisión | Lee la Variable de Cálculo | |
| Q | Doble Precisión | Calor total del Reactor de Gasificación | kJ |
| ef | Doble Precisión | Eficiencia de Gas Frío | Por ciento |
| inv_gasif | Doble Precisión | Calor Invertido en la Gasificación | kJ |
| pc_syngas | Doble Precisión | Poder Calorífico del Gas de Síntesis | kJ |
| nh2o | Doble Precisión | Flujo de Agua de Enfriamiento | kmol/h |
| agua_cond | Doble Precisión | Flujo de Agua Condensada en el Intercambiador | kmol/h |
| evap_1 | Doble Precisión | Agua Evaporada Antes de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| evap_2 | Doble Precisión | Agua Evaporada Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| h2o_evap | Doble Precisión | Agua Evaporada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| h2o_cond | Doble Precisión | Agua Condensada Total en el Apagado con Agua Total | kmol/h |
| nN2 | Doble Precisión | Flujo de N ₂ Añadido para que se Cumpla con la rel 1:3 | kmol/h |
| ns | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Finales del Gas de Síntesis | kmol/h |
| e | Vector, dim(n) | Contiene los Avances de Reacción | kmol/h |
| nd | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Dulce | kmol/h |
| nev_1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_1 | kmol/h |
| nev_2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Original mas evap_2 | kmol/h |
| nq | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Apagado con Agua (total o parcial) | kmol/h |
| nc1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 1 | kmol/h |
| nc2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 2 | kmol/h |
| nc3 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Salida del Enfriador 3 | kmol/h |
| nr0 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos Después de la Reacción Inversa de CO | kmol/h |
| nrh | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Rehidratado | kmol/h |
| nr1 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 1 | kmol/h |
| nr2 | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas a la Salida del Reactor 2 | kmol/h |
| no | Vector, dim(n) | Contiene el 53% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nby | Vector, dim(n) | Contiene el 47% de los Flujos de Gas Original | kmol/h |
| nm | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Menos el Agua Cond en Enf3 | kmol/h |
| nl | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas libre de CO ₂ | kmol/h |
| nv | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas mas Vapor de Alta | kmol/h |
| nf | Vector, dim(n) | Contiene los Flujos de Gas Final | kmol/h |
| Kq | Vector, dim(rr) | Contiene el Valor de las Constante de Equilibrio por Reacción | |
| yy | Vector, dim(rr) | Contiene la Fracción Mol de los Componentes del Gas | |
| D | Matriz, dim(n,m) | Matriz que de Datos Termodinámicos de los Compuestos | |
| nu | Matriz, dim(n,rr) | Matriz de Coeficientes Estequiométricos | |
| opcion_var | Character | Lee la Variable de Cálculo Seleccionada | |
| opc | Character | Lee la Opción de Cálculo | |
| pe | Character | Lee la Opción del Tipo de Enfriamiento | |
| unit | Character | Lee las Unidades de Alimentación de la Temperatura | |
| unip | Character | Lee las Unidades de Alimentación de la Presión | |

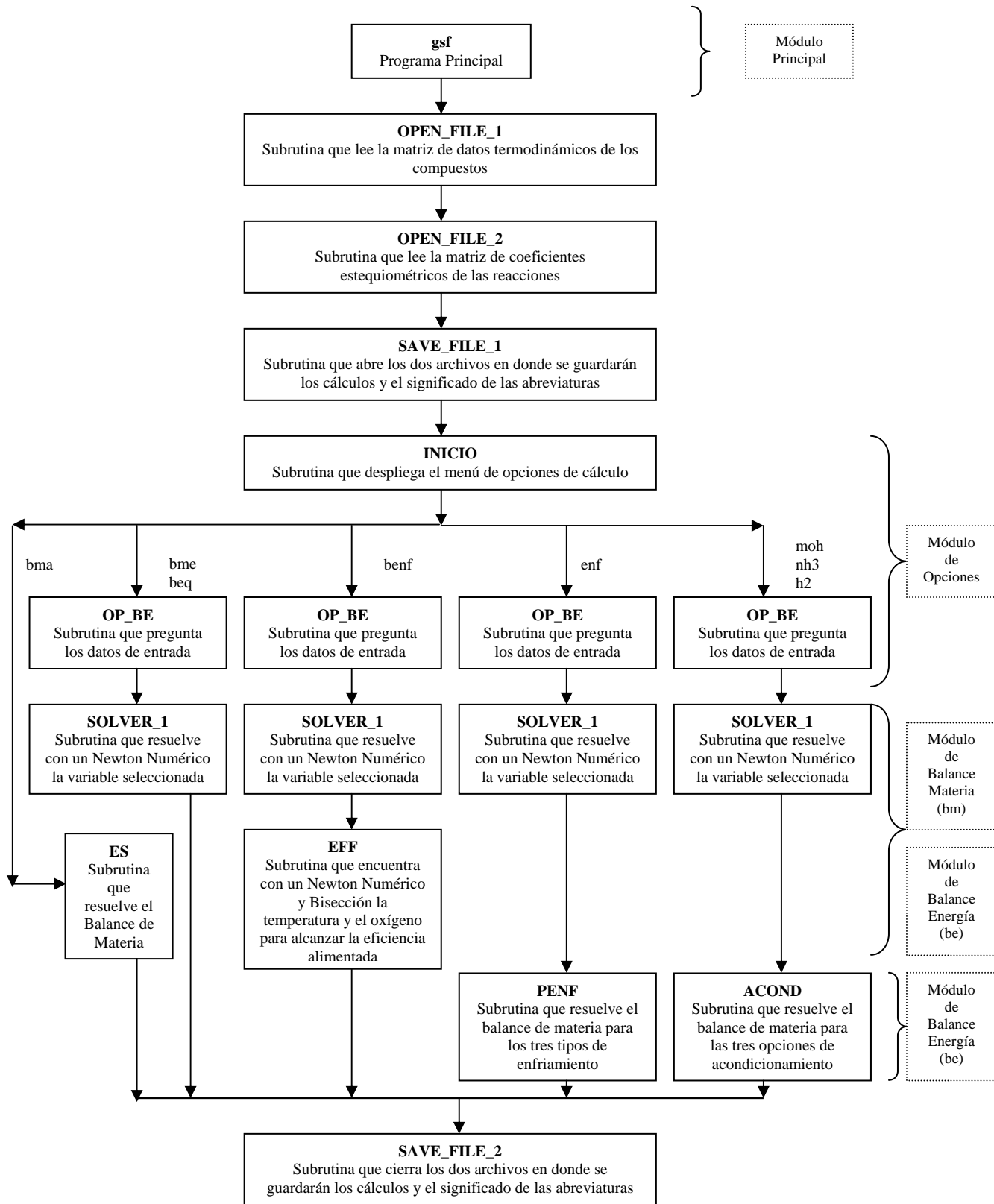


Figura D.1. Diagrama esquemático de la secuencia de cálculo.

El código del Programa Principal es el siguiente:

```

!*****
!Programa para el modelado termodinamico de un reactor de gasificacion
!de flujo por arrastre
!Karla Del Valle Medina
!*****
PROGRAM GSF
USE BM
USE BE
USE OPCIONES
IMPLICIT NONE
!Variables normales del programa
INTEGER :: i,j
INTEGER :: statusD,statusni,statusmol,statusHi,statusSi,statusH
INTEGER :: statusG,statusKq,statusnu,statuse,statusns,statusy
DOUBLE PRECISION :: eK
CHARACTER (Len=2) :: ot,Y
LOGICAL :: FIN=.FALSE.
LOGICAL :: FIN1=.FALSE., FIN2=.FALSE.
!*****
!Presentacion del programa
!*****
write (*,*) 'Programa para el Modelado Termodinamico de un Reactor'
write (*,*) ' de Gasificacion de Flujo por Arrastre Alimentado con'
write (*,*) ' un Residuo de Vacío'
write (*,*) ''
!*****
!Lectura de datos
!*****
CALL open_file_1(FIN) !Llama a la subrutina para leer los datos

IF (.NOT. FIN) THEN

READ(1,*) n !Lee el numero de filas de la matriz de datos termodinamicos D

ALLOCATE (D(n,9), STAT=statusD)!Hace lugar en memoria para D,ni

ALLOCATE (ns(n), STAT=statusns)
ALLOCATE (mol(n), STAT=statusmol)
ALLOCATE (yy(n), STAT=statusy)
ALLOCATE (Hi(n), STAT=statusHi)
ALLOCATE (Si(n), STAT=statusSi)
ALLOCATE (ni(n), STAT=statusni)

do j=1,9 !Numero de columnas de datos
do i=1,n
READ(1,*) D(i,j)! Lee la matriz D del archivo
end do
end do

CLOSE(UNIT=1) !Cierra el archivo fuente

!*****
CALL open_file_2(FIN) !Llama a la subrutina para leer los datos

IF (.NOT. FIN) THEN

READ(1,*) n !Lee el numero de columnas de la matriz de coeficientes estequiometricos
READ(1,*) rr !Lee el numero de filas de la matriz de coeficientes estequiometricos

ALLOCATE (nu(n,rr), STAT=statusnu)!Hace lugar en memoria para nu
ALLOCATE (H(rr), STAT=statusH)
ALLOCATE (G(rr), STAT=statusG)
ALLOCATE (Kq(rr), STAT=statusKq)
ALLOCATE (e(rr), STAT=statuse)

```

```

do j=1,rr
do i=1,n
      READ(1,*) nu(i,j)! Lee la matriz nu del archivo
end do
end do

      CLOSE(UNIT=1) !Cierra el archivo fuente
!*****
!Inicializacion y definicion de constantes globales
!*****
mol=0
Kq=0
TG=0
P=0
comb=0
vap=0
pur=0
rel=0
conv=0
m=9
RG=8.314d0
T_0=298.15d0
!*****
!Menu de Inicio
!*****
l=1
CALL save_file_1
3 CALL INICIO(opc)
l=l+1
!*****
!Resolucion del Problema de Calculo
!*****
IF (opc.eq.'bme') THEN
      write (*,*) "
      CALL OP_BE(opc,opcion_var)
      !Resolucion del Balance de Energia
      write (*,*) "
      CALL SOLVER_1(opcion_var)
ELSE IF (opc.eq.'beq') THEN
1      write (*,*) "
      CALL OP_BE(opc,opcion_var)
      !Resolucion del Balance de Energia
      write (*,*) "
      CALL SOLVER_1(opcion_var)
      write(*,*) 'Deseas realizar otro calculo de equilibrio?(Y,N)'
      READ (*,*) ot
      IF (ot.eq.'Y') THEN
            CALL save_file_2
            GO TO 1
      END IF
ELSE IF (opc.eq.'bef') THEN
      write (*,*) "
      CALL OP_BE(opc,opcion_var)
      !Resolucion del Balance de Energia
      write (*,*) "
      CALL SOLVER_1(opcion_var)
      CALL EFF
ELSE IF (opc.eq.'enf') THEN
      write (*,*) "
      CALL OP_BE(opc,opcion_var)
      !Resolucion del Balance de Energia
      write (*,*) "
      CALL SOLVER_1(opcion_var)
      !Enfriamiento
      CALL PENF(pe,Tq)
ELSE IF (opc.eq.'nh3') THEN
      write (*,*) "
      CALL OP_BE(opc,opcion_var)
      !Resolucion del Balance de Energia
      write (*,*) "

```

```

        CALL SOLVER_1(opcion_var)
        !Enfriamiento y Acondicionamiento
        CALL ACOND(n,opc)
ELSE IF (opc.eq.'moh') THEN
    write (*,*) "
    CALL OP_BE(opc,opcion_var)
    !Resolucion del Balance de Energia
    write (*,*) "
    CALL SOLVER_1(opcion_var)
    !Enfriamiento y Acondicionamiento
    CALL ACOND(n,opc)
ELSE IF (opc.eq.'h2') THEN
    write (*,*) "
    CALL OP_BE(opc,opcion_var)
    !Resolucion del Balance de Energia
    write (*,*) "
    CALL SOLVER_1(opcion_var)
    !Enfriamiento y Acondicionamiento
    CALL ACOND(n,opc)
ELSE IF (opc.eq.'bme') THEN
    write (*,*) "
    CALL OP_BE(opc,opcion_var)
    !Resolucion del Balance de Materia
    !Definicion de contadores
    ii=1      !Indice de inicio de reacciones
    jj=1      !Indice de inicio de componentes
    nn=n      !Indice de numero de componentes a calcular
    rrr=rr    !Indice de reacciones a calcular
    !Calculo de las constantes de equilibrio a Tgasificador
    CALL HS(T_0,TG,Hi,Si)
    CALL HG(TG,Hi,Si,H,G,Kq)
    !Calculo de los avances de las reacciones de gasificacion
    CALL es(opc,Kq,yy)
ELSE
    write (*,*) "
    write(*,*) 'Error'
    write (*,*) "
    GO TO 3
END IF
!*****
write(*,*) 'Deseas realizar otro calculo?, (Y,N)'
    READ (*,*) ot
IF (ot.eq.'Y') THEN
    CALL save_file_2
    GO TO 3
ELSE
    CALL save_file_2
END IF
!*****
    END IF
    END IF
    CLOSE (9,STATUS='KEEP') ! Cierra el archivo despues de escribir en el
    CLOSE (10,STATUS='KEEP') ! Cierra el archivo despues de escribir en el
END PROGRAM
!*****

```