

# **MODELADO DE PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DIÉSEL SINTÉTICO A PARTIR DE EMISIONES DE INDUSTRIAS PETROQUÍMICAS**

**OMAR ALFONSO GARCIA ABED EL KADER (UNIVERSIDAD RAFAEL URDANETA)**

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El continuo aumento de las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera amenaza la sostenibilidad del planeta debido al calentamiento global. Hoy en día, la captura y el uso del dióxido de carbono es considerado uno de los métodos más efectivos para mitigar los efectos del cambio climático. Se trata de la conversión de dióxido de carbono en productos útiles como combustibles, productos químicos, plásticos y materiales de construcción alternativos. (Choi et al., 2016). La más atractiva de las alternativas propuestas es la conversión de dióxido de carbono en combustibles de hidrocarburos. Los combustibles sintéticos tienen claras ventajas ambientales sobre los combustibles refinados tradicionales, ya que están prácticamente libres de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos, y son compatibles y miscibles con los combustibles tradicionales, lo que les permite trabajar con la infraestructura de combustible existente. (Luque et al., 2011).

Cuando se trata de producir combustibles sintéticos para automóviles, el e-diésel o diésel sintético es la opción preferida porque el rendimiento de un motor diésel es mayor que el de un motor de gasolina. Además, el combustible diésel, al estar más hidrogenado, produciría relativamente menos  $\text{CO}_2$  y más  $\text{H}_2\text{O}$  que la gasolina, en caso de combustión completa. El diésel ideal, el cual tiene un alto índice de cetano, estaría compuesto esencialmente de alcanos lineales. (Dry, 2001).

PEQUIVEN, PETROQUÍMICA DE VENEZUELA, S.A. es la principal industria petroquímica en Venezuela, la cual es responsable de la producción y comercialización de productos químicos como, fertilizantes, plásticos, alcoholes hidratados, entre otros. (Gutiérrez, 2014). Esta tiene un gran impacto en la contaminación del aire, ya que muchos de los procesos requieren quema de combustibles fósiles, emisiones de vapores, gases de compuestos altamente explosivos y volátiles, siendo así uno de los causantes del cambio climático. Debido a esto la

investigación se basa en la obtención de diésel sintético a partir de emisiones de dióxido de carbono e hidrógeno provenientes de las industrias petroquímicas del estado Zulia, Venezuela.

La finalidad de esta investigación es proponer un modelo de producción de diésel sintético a partir de emisiones industriales, empleando para ello una herramienta interactiva conocida como Aspen Plus V. 8.8. En general, Aspen Plus es un programa de simulación de procesos que utiliza una serie de operaciones unitarias integradas donde mediante el uso de datos termodinámicos adecuados, condiciones operativas y modelos precisos de equipos, se aproxima al comportamiento real del proceso. (Ahmed, Salmiaton, Choong & Azlina, 2015).

Esta situación ha dado lugar a este trabajo, el cual pretende dar respuesta a la siguiente pregunta: ¿Cómo modelar un proceso de producción de diésel sintético a partir de emisiones provenientes de las industrias petroquímicas del estado Zulia, Venezuela?

## **OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **Objetivo general**

Modelar un proceso de producción de diésel sintético a partir de emisiones de las industrias petroquímicas.

### **Objetivos específicos**

- Determinar los principales parámetros que afectan el proceso de obtención de diésel sintético.
- Desarrollar la simulación en estado estacionario del proceso de producción de diésel sintético.

## **JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

El impacto ambiental de los combustibles está relacionado con la contaminación local y las emisiones totales de CO<sub>2</sub> derivadas de su producción y uso. El diésel sintético tiene características de combustión muy deseables, lo que se traduce en menores emisiones de partículas y óxidos de nitrógeno en comparación con los combustibles convencionales. (Lillebo, Holmen, Enger & Blekkan, 2016). Por consiguiente, se lograría evitar impactos negativos en los

ecosistemas, como la pérdida de biodiversidad o la acidificación de los océanos, brindando beneficios adicionales para la calidad del aire y la salud humana.

## METODOLOGÍA

### Desarrollo del proceso

Tras un pretratamiento, las materias primas ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  provenientes de la empresa PRALCA y del complejo petroquímico ANA MARIA CAMPOS, respectivamente) se mezclan y se alimentan en un reactor encargado de convertir el  $\text{CO}_2$  en monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), dando como resultado una mezcla gaseosa denominada gas de síntesis, que contiene principalmente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , pero también contiene cantidades menores de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . A continuación, el gas de síntesis se somete a una etapa de remoción de  $\text{H}_2\text{O}$ . Luego, este gas entra en el reactor de síntesis de Fischer-Tropsch (FT). La síntesis de Fischer-Tropsch es una tecnología comprobada para la producción de diversos combustibles líquidos a partir de gas de síntesis a diversas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador basado en hierro o cobalto. Tras la síntesis, el efluente se enfría para separar una fracción gaseosa (reactantes no convertidos e hidrocarburos  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ), hidrocarburos líquidos ( $\text{C}_{5+}$ ) y agua. Los gases de escape se pueden reciclar, mientras que los productos líquidos se mejorarán y se separarán en mayoritariamente diésel, pero también en otros hidrocarburos como gasolina, ceras y otras mezclas de combustibles. (Rafati et al., 2016). El diseño operativo y las especificaciones de las operaciones unitarias se describen a continuación.

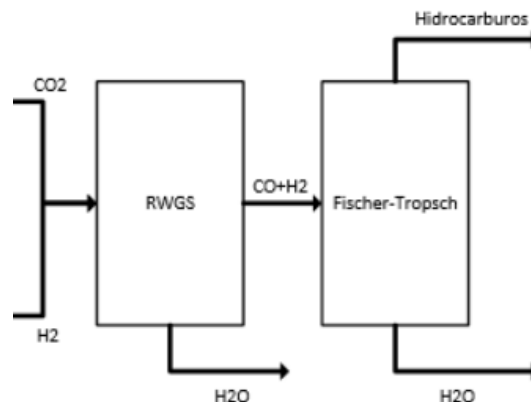


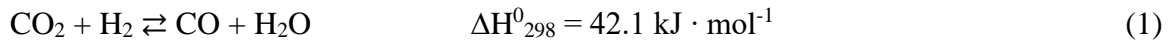
Figura 1. Diagrama simplificado del proceso de producción de combustibles sintéticos.

### Pretratamiento

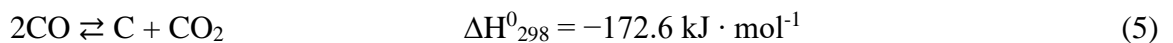
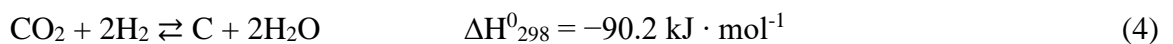
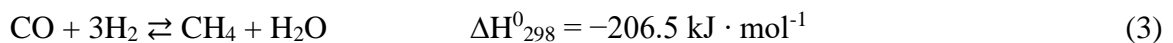
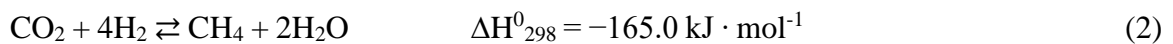
Termodinámicamente, la presencia de humedad en la corriente de alimentación del proceso provocará inconvenientes en las reacciones que se llevarán a cabo posteriormente. Para evitar la influencia de la humedad, se debe separar la mayor cantidad posible de agua de estas corrientes. (Ersernawagi et al., 2020). De acuerdo al diseño, tanto la corriente de hidrógeno producto de la planta clorosoda del complejo ANA MARÍA CAMPOS, como la corriente de dióxido de carbono proveniente de la empresa PRALCA, presentan un contenido elevado de humedad. La alternativa seleccionada para remover la humedad de estas corrientes es la condensación del agua empleando un separador instantáneo, lo cual se logra disminuyendo la temperatura. (Gutiérrez, 2014).

### **Reacción inversa de desplazamiento del gas de agua. (RWGS)**

El proceso de FT requiere la reacción RWGS para producir gas de síntesis. Este es un paso importante en la producción de CO para alimentar el reactor FT y producir diésel. Se sabe que el reactivo CO<sub>2</sub> es una molécula muy estable, lo que significa que requiere mucha energía, altas temperaturas y el uso de catalizadores activos para convertirse eficientemente en CO. (Daza & Kuhn, 2016). La reacción endotérmica RWGS se describe mediante la siguiente expresión:



Además de esta reacción, también se producen reacciones secundarias. Por lo tanto, las principales reacciones posibles son la metanización del CO<sub>2</sub> y CO, así como las reacciones de Bosch y Boudouard, que conducen a productos no deseados como el CH<sub>4</sub> y el coque. La formación de coque es peligrosa para los catalizadores porque tiende a bloquear los sitios activos y, por lo tanto, provoca una pérdida de actividad del catalizador. Aunque, como las reacciones secundarias son exotérmicas, se suprimen a medida que aumenta la temperatura. (Vendas, 2021). Dichas reacciones están representadas por las siguientes expresiones, respectivamente:



De acuerdo con la termodinámica, la conversión de CO<sub>2</sub> a CO en la reacción RWGS aumenta cuando se suministra un exceso de H<sub>2</sub>. Normalmente, este proceso utiliza una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3. Trabajar con exceso de hidrógeno también ayuda a prevenir la acumulación de carbono en la superficie del catalizador. Los catalizadores basados en Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los más comunes para la catálisis de este sistema debido a su atractiva relación actividad-precio. (Daza & Kuhn, 2016). El producto se denomina gas de síntesis, el cual es una mezcla gaseosa de principalmente H<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, donde el agua se remueve del sistema por condensación.

En Aspen Plus V.8.8, el reactor RWGS se modeló como un reactor adiabático en equilibrio. Esta simplificación se justifica por la observación de que las conversiones de la reacción de RWGS rara vez están cinéticamente limitadas, al menos no para tiempos de residencia apropiados. La razón de esto es que las conversiones lo suficientemente altas requieren elevadas temperaturas. (Kirsch, Sommer, Pfeifer & Dittmeyer, 2020).

### **Síntesis de Fischer-Tropsch**

La síntesis Fischer-Tropsch (FT) es una reacción catalítica heterogénea, de polimerización y fuertemente exotérmica que produce combustibles de hidrocarburos líquidos y productos químicos a partir del gas de síntesis. Las principales reacciones en el reactor de Fischer-Tropsch se expresan de la siguiente forma:



Otra reacción principal que puede ocurrir es la de desplazamiento del gas de agua. También se pueden obtener compuestos oxigenados, aromáticos y coque, pero no son considerados en la investigación debido a que se producen en pequeñas cantidades en la síntesis de Fischer-Tropsch a baja temperatura. Este modelo incluye la producción de parafinas y olefinas hasta moléculas con 30 átomos de carbono. La síntesis de FT se puede optimizar para producir varios tipos de hidrocarburos, como nafta sintética, diésel, queroseno, aceites lubricantes, ceras sintéticas y olefinas. Existen dos modos de funcionamiento en FT, la síntesis de Fischer-Tropsch a baja temperatura (LTFT) (180-250 °C) y la síntesis de Fischer-Tropsch a alta temperatura (HTFT) (300-350 °C). La selectividad hacia hidrocarburos y alquenos más cortos aumenta a temperaturas más

altas. Por lo tanto, para esta investigación se seleccionó la síntesis de LTFT al ser la indicada para la producción de combustible diésel ( $C_{10}$ - $C_{22}$ ), queroseno ( $C_{10}$ - $C_{16}$ ) y cera ( $C_{22+}$ ), mientras que HTFT se utiliza para la producción de gasolina ( $C_5$ - $C_9$ ) y productos químicos. (Ahmed, 2021).

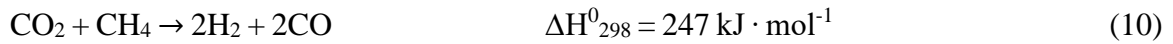
La composición de  $CO_2$  en el gas de síntesis oscila entre 1 % y 30 % y aunque la literatura en algunos casos menciona la necesidad de eliminar el  $CO_2$  antes de su uso en la síntesis de FT, investigaciones recientes sugieren que existe una posible ventaja económica al no eliminar el  $CO_2$  antes de la síntesis. El uso de catalizadores a base de hierro en procesos industriales de síntesis de FT ha llamado mucho la atención, debido a que estos no solo son económicos, sino que también se ha demostrado que pueden convertir  $CO_2$  en  $CO$  y luego en productos de FT mediante la reacción RWGS, dependiendo de las condiciones de operación. (Yao, Liu, Hildebrandt & Glasser, 2011). En este caso, la relación de Ribblett [ $H_2/(2CO+3CO_2)$ ] es la expresión preferida para comparar las cantidades relativas de  $H_2$  con las cantidades estequiométricas de  $H_2$  para la conversión completa del  $CO$  y del  $CO_2$  en productos de FT. Aunque una relación de Ribblett de 1 corresponde a la cantidad estequiométrica de  $H_2$  necesaria para la conversión completa de todo el  $CO$  y el  $CO_2$  en gas de síntesis, estudios previos indican que la síntesis de FT se puede desarrollar con un valor mínimo de 0.5. No se recomienda una relación de Ribblett superior a 1 porque dirige la distribución de los productos hacia hidrocarburos de cadena corta. (Rafati et al., 2016).

### **Reformador autotérmico**

Los productos de la síntesis de FT salen del reactor y se enfrían para separar una fracción gaseosa (reactivos sin reaccionar e hidrocarburos  $C_1$ - $C_4$ ), hidrocarburos líquidos ( $C_5+$ ) y agua. Los productos líquidos se separarán y se mejorarán, mientras que el gas se recicla. Este se introduce en un reactor para producir gas de síntesis, resultando en una mayor producción de hidrocarburos de alto valor. En el reformador, los hidrocarburos reaccionan para producir  $H_2$  y  $CO$  adicionales. (Rafati et al., 2016).

El reformado con vapor implica la reacción del combustible y vapor sobre un catalizador. Sin embargo, esta es una reacción altamente endotérmica que requiere calor externo. Por otro lado, la oxidación parcial catalítica implica una reacción de combustión incompleta de oxígeno y el combustible, siendo una reacción exotérmica. Entonces, el reformador autotérmico combina la reacción endotérmica del reformado con vapor y la reacción exotérmica de oxidación parcial para

lograr una reacción casi termodinámicamente neutra. (Baruah, Dixit, Basarkar, Parikh & Bhargav, 2015). Las principales reacciones que ocurren en el reactor son:



El reformador autotérmico (ATR) se modeló como un reactor en equilibrio que opera en condiciones adiabáticas. El oxígeno y vapor de agua requerido por el ATR lo proporciona PEQUIVEN. Se controló la cantidad de O<sub>2</sub> que se introduce en el reformador para ajustar automáticamente la temperatura del gas de salida a 950 °C (O<sub>2</sub>/C ≈ 1) y se utilizó un exceso de vapor (H<sub>2</sub>O/C entre 1.2 - 2.25) para evitar la coquización. (Selvatico, Lanzini & Santarelli, 2016).

## RESULTADOS ESPERADOS

### **Determinar los principales parámetros que afectan el proceso de obtención de diésel sintético**

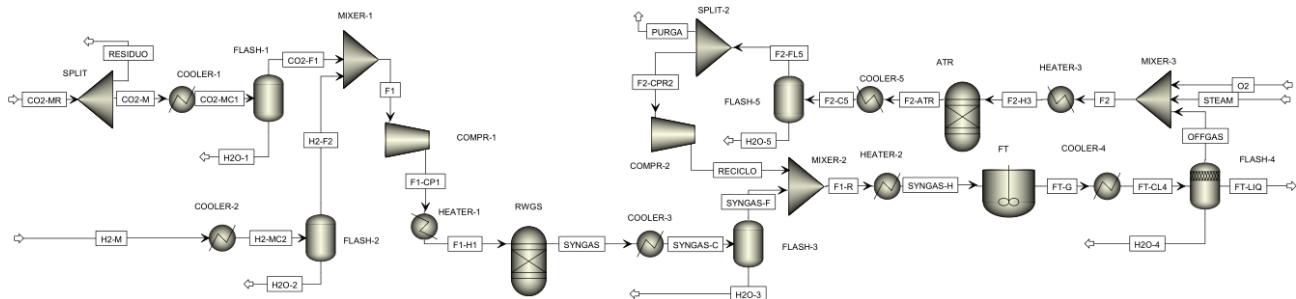
Con base en la información recolectada, se determinaron que los principales parámetros o variables que afectan el proceso de obtención de diésel sintético son la temperatura, la presión y la relación H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> a la entrada del reactor de FT, los cuales serán detallados a continuación:

A medida que aumenta la temperatura, aumenta la conversión de CO, la selectividad hacia el metano e hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y la selectividad de olefinas y compuestos oxigenados, mientras que la selectividad hacia los hidrocarburos C<sub>5</sub> y mayores disminuye, lo cual se debe al aumento de la presión parcial del H<sub>2</sub> en el reactor, de modo que más especies de hidrógeno alcanzan la superficie del catalizador, provocando la terminación de la cadena. En cuanto a la presión, el aumento puede causar una variedad de comportamientos. En algunos casos, la distribución del producto es independiente de la presión, pero también es posible que la conversión de CO y la selectividad hacia C<sub>5</sub>+ aumente, mientras que la selectividad de CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> disminuya a medida que aumenta la presión. Un aumento en la conversión de CO significa que más compuestos intermedios C<sub>1</sub> alcanzan la superficie del catalizador, lo que aumenta la tasa de propagación y el crecimiento de la cadena. (Rauch, Kiennemann & Sauciuc, 2013).

Fracciones molares altas de CO<sub>2</sub> en la alimentación del reactor de FT, el cual contiene una mezcla de H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>, puede conllevar a una conversión de CO<sub>2</sub> negativa, lo que indica que se genera CO<sub>2</sub> en lugar de consumirse. Sin embargo, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es menos reactiva y produce más alcanos de cadena corta ricos en CH<sub>4</sub> en comparación con la hidrogenación de CO. Aunque la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) está lejos del equilibrio termodinámico en el reactor de FT a baja temperatura trabajando con catalizadores de hierro, su limitación de equilibrio dicta el producto final; es decir, si el CO puede convertirse en CO<sub>2</sub> o el CO<sub>2</sub> puede convertirse en CO. (Yao, Liu, Hildebrandt & Glasser, 2011).

**Desarrollar la simulación en estado estacionario del modelo de producción de diésel sintético**

Para el desarrollo de la simulación, se procedió a colocar equipo por equipo y sus corrientes, añadiendo los datos respectivos, en el programa Aspen Plus V.8.8, seleccionando el modelo termodinámico Peng-Rob para todos los equipos, exceptuando el reactor de FT que presenta mejores comportamientos con el modelo termodinámico SRK. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso y los datos de entrada del modelo.



**Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de producción de diésel sintético en el simulador Aspen Plus V.8.8.**

**Tabla 1. Datos de entrada para la simulación del proceso.**

Equipo	Parámetros		
Reactor de RWGS	T <sub>ent</sub> = 1223 K, adiabático	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3	P = 2500 KPa
Reactor de FT	T <sub>ent</sub> = 488 K	Relación de Ribblett = 0.5	P = 2460 KPa



ATR	$T_{\text{ent}} = 1073 \text{ K}$ , adiabático	$P = 2330 \text{ KPa}$
-----	--	------------------------

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, A., Salmiaton, A., Choong, T. & Azlina, W. (2015). Revisión de conceptos cinéticos y de equilibrio para la modelización del alquitrán de biomasa utilizando Aspen Plus. *Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1623-1644.
- Ahmed, H. (2021). Power-to-X: Modelado de la síntesis Fischer-Tropsch en Aspen Plus. (Tesis de Maestría). Universidad de Aalto, Espoo, Finlandia.
- Baruah, R., Dixit, M., Basarkar, P., Parikh, D. & Bhargav, A. (2015). Avances en el reformado autotérmico de etanol. *Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1345-1353.
- Choi, Y., et al. (2016). Síntesis Fischer-Tropsch de dióxido de carbono: Un nuevo camino hacia combustibles neutros en carbono, *Elsevier, Catálisis aplicada B: Medio ambiente*, 202, 605-610.
- Daza, A. & Kuhn, J. (2016). Conversión de CO<sub>2</sub> mediante catálisis de desplazamiento del gas de agua inverso: Comparación de catalizadores, mecanismos y sus consecuencias para la conversión de CO<sub>2</sub> en combustibles líquidos. *RSC Advances*, 6, 49675-49691.
- Dry, M. (2001). Diésel de alta calidad mediante el proceso Fischer-Tropsch - una revisión. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Catalysis Research Unit*, 77, 43-50.
- Ersernagawy, O., et al. (2020). Análisis termoeconómico del proceso inverso de desplazamiento del gas de agua con diferentes temperaturas para la producción ecológica de metanol como portador de hidrógeno. *Elsevier, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 41, 101280.
- Gutiérrez, C. (2014). Usos del hidrógeno como fuente energética en el Complejo Petroquímico Ana María Campos. Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.
- Kirsch, H., Sommer, U., Pfeifer, P. & Dittmeyer, R. (2020). Conversión de energía en combustible basada en el desplazamiento inverso del gas de agua, síntesis Fischer-Tropsch e

- hidrocraqueo: Modelización matemática y simulación en Matlab/Simulink. *Chemical Engineering Science*.
- Lillebo, A., Holmen, A., Enger, B. & Blekkan, E. (2016). Conversión de Fischer-Tropsch de gas de síntesis en combustibles líquidos. *Wiley, Advances in Bioenergy*, 10, 20.
- Luque, R. (2012). Diseño y desarrollo de catalizadores para procesos Biomasa-A-Líquidos-Fischer-Tropsch (BTL-FT) para la producción de biocombustibles. *The Royal Society of Chemistry, Energy & Environmental Science*, 5, 5186-5202.
- Rafati, M., et al. (2016). Análisis tecnoeconómico de la producción de líquidos de Fischer-Tropsch mediante gasificación de biomasa: Efectos de los catalizadores de Fischer-Tropsch y de la alimentación conjunta de gas natural, *Elsevier, Conversión y gestión de la energía*, 133, 153-166.
- Rauch, R., Kiennemann, A. & Sauciuc, A. (2013). Síntesis Fischer-Tropsch a biocombustibles (proceso BtL). *In The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 397-443.
- Selvatico, D., Lanzini, A. & Santarelli, M. (2016). Combustibles Fischer-Tropsch de baja temperatura a partir de gas de síntesis: Modelización cinética y simulación del proceso de diferentes configuraciones de planta. *Elsevier, Fuel*, 186, 544-560.
- Vendas, M. (2021). Producción de CO mediante la reacción inversa del desplazamiento de gas de agua para aplicaciones Fischer-Tropsch. (Tesis de Maestría). Universidad de Oporto, Oporto, Portugal.
- Yao, Y., Liu, X., Hildebrandt, D. & Glasser, D. (2011). Síntesis Fischer-Tropsch con mezclas de gas de síntesis H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> sobre un catalizador de hierro. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 19, 11002-11012.