



UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA, Udelar

Facultad de Química

Tesis de Maestría en Química

# **Tecnologías BtL: Síntesis y caracterización de catalizadores de hierro y evaluación tecno-económica del proceso de conversión de biomasa en hidrocarburos**

Lic. Nicolás Daniel Estefan Pacheco

**Directores:** Dr. Juan Alberto Bussi Lasa  
Laboratorio de Físicoquímica de Superficies  
DETEMA, Facultad de Química

Dra. Ana Inés Torres Rippa  
Grupo de Ingeniería de Sistemas Químicos y de Procesos  
Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería

Montevideo, Uruguay

Setiembre de 2020



## **Agradecimientos**

A mis tutores, el Dr. Juan Bussi y la Dra. Ana Inés Torres, por introducirme y guiarme a lo largo de esta nueva experiencia.

Al Dr. Mauricio Musso por capacitarme en el uso de los diferentes equipos del LaFiDeSu, y su compañerismo.

Al Dr. Alejandro Amaya por el estudio de isotermas de adsorción.

A la Lic. Dominique Mombrú y el Dr. Ricardo Faccio de la Cátedra de Física por la caracterización de los materiales catalíticos por difracción de rayos X, y determinación de porcentaje de fases por refinamiento Rietveld.

A la Ing. Elisa Volonterio y el Dr. Iván Jachmanián del Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos por el análisis mediante GC de hidrocarburos pesados.

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por financiamiento de la beca de posgrado (POS\_NAC\_2016\_1\_130601) y de los proyectos FSE\_1\_2013\_1\_10810 y ANII FSE\_1\_2015\_1\_109976.

A PEDECIBA Química por la financiación en el marco de la presente maestría.

A CSIC por la financiación de asistencia a congresos en el marco del Programa de Movilidad e Intercambios Académicos 2019.

Al Ministerio de Educación y Cultura por la financiación de asistencia a congresos en el marco del Programa de Movilidad para Participación en Congresos nacionales y latinoamericanos.

Por último, pero no menos importante, a mi madre y mi padre por su constante apoyo a lo largo de toda mi carrera. Sin ellos, nada de esto hubiera sido posible.

## **Glosario**

APEA - Aspen Process Economics Analyzer

ASF – Anderson-Schulz-Flory

BET - Brunauer, Emmett and Teller

BtL - Biomass to Liquids

CAPEX - Capital Expenses

CtL - Carbon to Liquids

DRX - Difracción de Rayos X

EERR – Energías Renovables

FCI - Fixed Capital Investment

FID - Flame Ionization Detector

FTS – Fischer-Tropsch Synthesis

GC - Gas Chromatography

GtL - Gas to Liquids

HTFT – High Temperature Fischer-Tropsch

LTFT – Low Temperature Fischer-Tropsch

MESP – Minimum Estimated Selling Price

NREL - National Renewable Energy Laboratory

OPEX - Operative Expenses

PNNL - Pacific Northwest National Laboratory

TCD - Thermal Conductivity Detector

TCI - Total Capital Investment

TPC - Total Product Cost

TGA - Thermogravimetric Analysis

VAN – Valor Actual Neto

WGSR - Water Gas Shift Reaction

## Índice

Agradecimientos	3
Glosario	4
Índice	5
1. Resumen	8
2. Antecedentes	9
2.1. Matriz energética mundial	9
2.2. Matriz energética del Uruguay	11
2.2.1. Biomasa en Uruguay	12
2.3. Biorrefinerías	13
2.3.1. Concepto y posibles procesos en biorrefinerías	13
2.3.2. Síntesis de Fischer-Tropsch	15
2.3.3. Tecnologías CtL, GtL y BtL	18
2.4. Diseño de procesos para transformación de biomasa en combustibles	19
2.5. Objetivos del plan de tesis	20
3. Metodología	22
3.1. Síntesis de catalizadores	22
3.2. Caracterización de materiales	23
3.3. Ensayos catalíticos	24
3.3.1. Síntesis de Fischer-Tropsch:	24
3.4. Diseño y simulación de procesos	26
3.5. Metodología de evaluación económica	27
4. Resultados experimentales y discusión	28
4.1. Caracterización de materiales catalíticos	28
4.2. Ensayos catalíticos	34
4.2.1. Ensayos de reformado de etanol	34
4.2.2. Ensayos de FTS con catalizadores Fe(X%)LaZr	34
4.2.3. Ensayo de FTS con catalizador FeSiO <sub>2</sub> -KCu	36
5. Diseño de procesos para la obtención de singás e hidrocarburos a partir de biomasa vía Fischer-Tropsch	39
5.1. Diseños de los procesos de producción de biosingás – escenarios planteados	39
5.1.1. Gasificación catalítica	39

5.1.1.1. Diseño base	40
5.1.1.2. Diseño alternativo 1	43
5.1.2. Gasificación térmica	44
5.1.2.1. Diseño base	44
5.1.2.2. Diseño alternativo	47
5.2. Diseño de procesos para síntesis de Fischer-Tropsch	47
5.2.1. Diseño considerando datos de literatura	48
5.2.1.1. Diseño base	48
5.2.1.2. Diseño considerando datos de literatura-alternativa 1	53
5.2.1.3. Diseño considerando datos de literatura - alternativa 2	55
5.2.2. Diseños considerando datos de experimentales (capítulo 4)	55
5.2.2.1. Diseño considerando datos experimentales – gasificación catalítica	55
5.2.2.2. diseño considerando datos experimentales – gasificación térmica	56
6. Evaluación tecno-económica de la producción de singás e hidrocarburos a partir de biomasa vía Fischer-Tropsch	57
6.1. Precios utilizados en las evaluaciones económicas	57
6.1.1. Precios de materias primas, insumos y utilidades	57
6.1.2. Precios de combustibles y co-productos	58
6.2. Evaluación económica de la etapa de obtención de biosingás	59
6.2.1. Gasificación catalítica	59
6.2.2. Gasificación térmica	64
6.2.3. Comentarios finales gasificación	68
6.3. Evaluación económica para obtención de combustibles a partir de bio-singás	69
7. Conclusiones	82
Referencias	85
Apéndice A	94
A.1. Compuestos en software aspen plus	94
A.1.1. Caracterización de biomasa lignocelulósica	94
A.2. Modelado de componentes	94
A.2.1. Base de datos de componentes	94
A.2.2. Biomasa lignocelulósica	95
Apéndice B	96

B.1. Determinación de flujo de aire para secado de biomasa	96
Anexo	97
A.1. Costos de capital, mantenimiento y personal	97
A.1.1. Costo de capital	97
A.1.2. Mantenimiento	98
A.1.3. Personal	98
A.2. Rentabilidad	99

## 1. Resumen

En el presente trabajo se estudió el desempeño de diferentes catalizadores de Fe-La-Zr en la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) para la producción de hidrocarburos a partir de diferentes mezclas conteniendo H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> como principales componentes, así como un catalizador de hierro soportado sobre sílice obtenida por combustión controlada de cáscara de arroz. Los catalizadores preparados fueron caracterizados y posteriormente ensayados en diferentes condiciones experimentales (temperatura y presión), utilizando mezclas de gas de síntesis de tipo sintéticas y generadas in situ.

Fue posible obtener materiales que presentan actividad en las condiciones de ensayo, logrando conversiones elevadas de CO para las condiciones típicas de Fischer-Tropsch (84,1% a 300 °C y 10 bar para el catalizador FeSiO<sub>2</sub>-KCu) y moderadas a presión atmosférica y 300 °C (siendo la más elevada de 32,2% para Fe(30%)LaZr).

En base a los resultados de estos ensayos y datos de bibliografía, se diseñaron en el software de simulación Aspen Plus procesos de conversión de diversas biomásas a hidrocarburos vía biosingás. Para ello, se consideraron tecnologías de gasificación catalítica y térmica de aserrín de Eucalyptus Camaldulensis y Globulus, respectivamente, para la obtención de biosingás, y su posterior conversión en hidrocarburos y separación en los cortes Nafta, Jet fuel y Diesel.

Los análisis tecno-económicos indican que para una capacidad de procesamiento de biomasa de 200.000 ton/año, la generación de biosingás tiene un costo de capital en el rango de 20-25 MMUSD y de operación entre 16-20 MMUSD/año, y la síntesis y separación de hidrocarburos agrega entre 24-34 MMUSD. También, fue posible establecer que la generación del biosingás es el cuello de botella del proceso de conversión de biomasa en hidrocarburos.

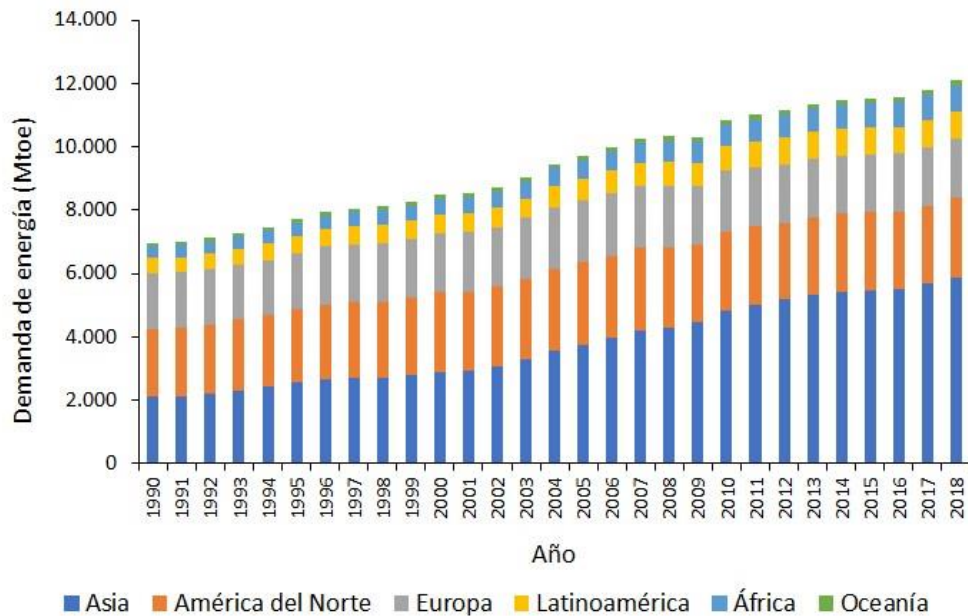
Palabras clave: Biomass-to-liquids, síntesis de Fischer-Tropsch, catálisis heterogénea, diseño de procesos, evaluación tecno-económica.



## 2. Antecedentes

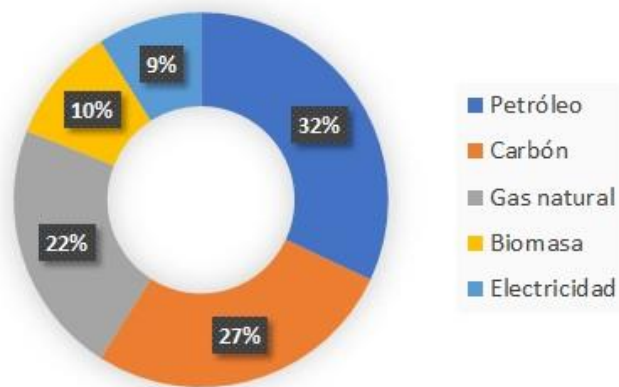
### 2.1. Matriz energética mundial

El incremento en la población mundial y el mercado desarrollo industrial a nivel global ha llevado a que en los últimos años se haya incrementado de una manera muy pronunciada la demanda energética (como se observa en la Figura 1), con proyección en seguir aumentando a futuro.



**Figura 1:** Demanda energética mundial en los últimos 30 años por continente. Fuente: EnerData - Global Energy Statistical Yearbook 2019.

Si estudiamos las fuentes actuales mediante las cuales se satisface esta demanda, encontramos un predominio de fuentes de energía fósiles, como son el petróleo, carbón y gas natural (Figura 2).



**Figura 2:** Matriz energética mundial en el año 2018. Fuente: EnerData - Global Energy Statistical Yearbook 2019.

Estas fuentes presentan dos problemas:

- 1) Posible agotamiento: mucho se ha hablado sobre el peak oil (teoría propuesta por el geólogo M. King Hubbert en 1956), el cual refiere al momento en el cual se alcanzaría el punto máximo de extracción de crudo, punto que según expertos una vez sea alcanzado, llevará consigo a un impacto sumamente negativo sobre la economía mundial por el efecto que tendrá el súbito crecimiento de su precio sobre las industrias (ya sean agrícolas, químicas, o del sector del transporte) [1]. Sin embargo, el momento en el cual se alcanzaría el eventual peak oil es dependiente de diversos factores, como es el caso de desarrollo e instalación de nuevas tecnologías generadoras de energía que no requieran crudo. Hubbert predijo que en 1970 se alcanzaría el peak oil, lo cual en su momento fue (o parecía) acertado, ya que la producción de crudo presentó una reducción hasta la década del 2000 [2]. Pero esto cambió con la aplicación del fracking (fractura hidráulica), el cual permitió extraer el denominado shale gas (gas de esquisto) [3]. De todos modos, esta tecnología ha sido señalada como causante de contaminación de agua subterránea, polución del aire y generación de sismos, lo que ha llevado a que la aplicación de tecnologías de fracking estén prohibidas en algunos países, como es el caso de Bulgaria y Francia [3, 4].
- 2) Impacto ambiental negativo: paralelamente al aumento de la demanda energética, se han duplicado en los últimos 20 años las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, uno de los factores principales del calentamiento global por efecto invernadero.

Otras fuentes de energía de origen renovable, tales como la eólica, solar térmica, fotovoltaica y la derivada de la biomasa, forman parte de la matriz energética, con una tendencia creciente, lo que conduciría a una sustitución progresiva de los recursos fósiles, aproximándose así a una matriz energética que presente menor impacto ambiental [5].

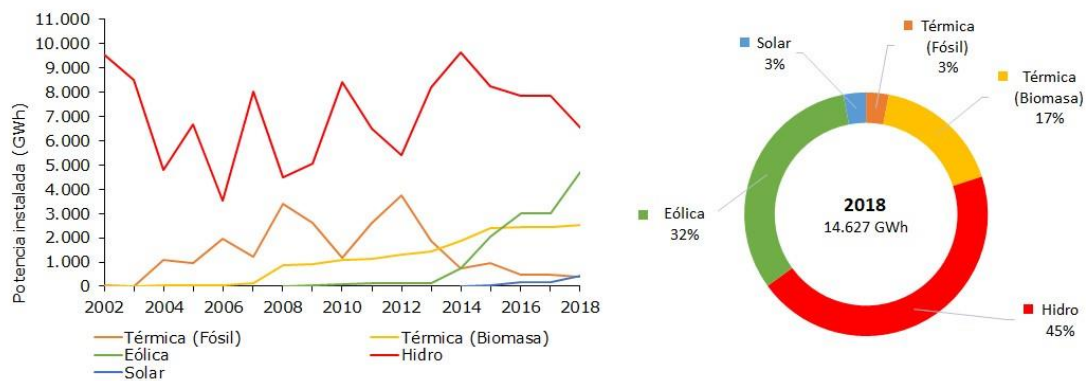
## 2.2. Matriz energética del Uruguay

Nuestro país no cuenta, actualmente, con reservas (comprobadas) de petróleo, gas natural o carbón. En los últimos años el ente gubernamental ANCAP (Administración Nacional de Combustible, Petróleo y Portland) ha firmado varios proyectos con empresas petroleras (Exxon Mobil, BP, Tullow, Shell) para realizar actividades de exploración (y eventual producción) de hidrocarburos tanto on-shore como off-shore [6]. Sin embargo, los resultados arrojados hasta el momento permitieron concluir que, aun cuando puedan llegar a haber sistemas petroleros, los volúmenes y calidades del crudo no son suficientes para que su producción resulte rentable [7]. Esto, sumado a las tendencias mundiales de incorporación de tecnologías de energía renovable para satisfacción de la demanda energética, y que en nuestro país la energía hidroeléctrica (de gran peso en la matriz eléctrica nacional) no soluciona el problema asociado a combustibles líquidos, llevó a la necesidad de desarrollar una política energética tendiente a diversificar la matriz energética del país [8].

En 2008 fue la Dirección Nacional de Energía y Tecnología Nuclear quien propuso y presentó al Poder Ejecutivo una propuesta de Política Energética global, siendo este último quien la aprobara en agosto del mismo año. En febrero de 2010 se formó una Comisión Multipartidaria de Energía, y con aprobación de dicha comisión se avalaron las bases de la política energética propuesta. El documento hace mención al objetivo de dicha política en los términos siguientes:

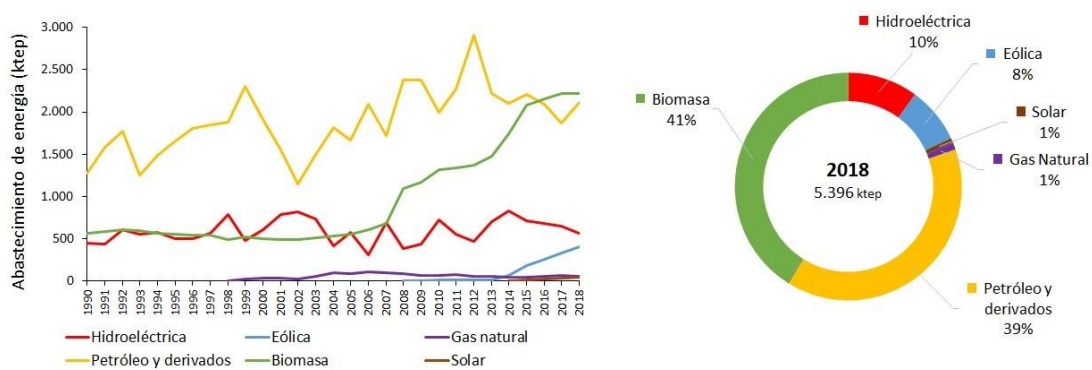
“El objetivo central de la Política Energética es la satisfacción de todas las necesidades energéticas nacionales, a costos que resulten adecuados para todos los sectores sociales y que aporten competitividad al país, promoviendo hábitos saludables de consumo energético, procurando la independencia energética del país en un marco de integración regional, mediante políticas sustentables tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, utilizando la política energética como un instrumento para desarrollar capacidades productivas y promover la integración social”.

En cuanto a la matriz eléctrica nacional, en los últimos años fue posible alcanzar un 97% de aporte de Energías Renovables (EERR), como se observa en la Figura 3 [9].



**Figura 3:** Generación de electricidad en GWh por fuente en el período 2002-2018. Fuente: Balance Energético Nacional - DNE (MIEM)

De igual modo, en la matriz energética nacional fue posible lograr una mayor diversificación, alcanzando un 60% de EERR, y destacándose especialmente la posición alcanzada por la biomasa. En 2018 la biomasa (con un 41%) ocupó el primer lugar en la matriz primaria de energía, logrando así superar a los combustibles tradicionales (“petróleo y derivados”) por tercer año consecutivo, un acontecimiento sin precedentes en la historia de Uruguay (como se ve en la Figura 4).

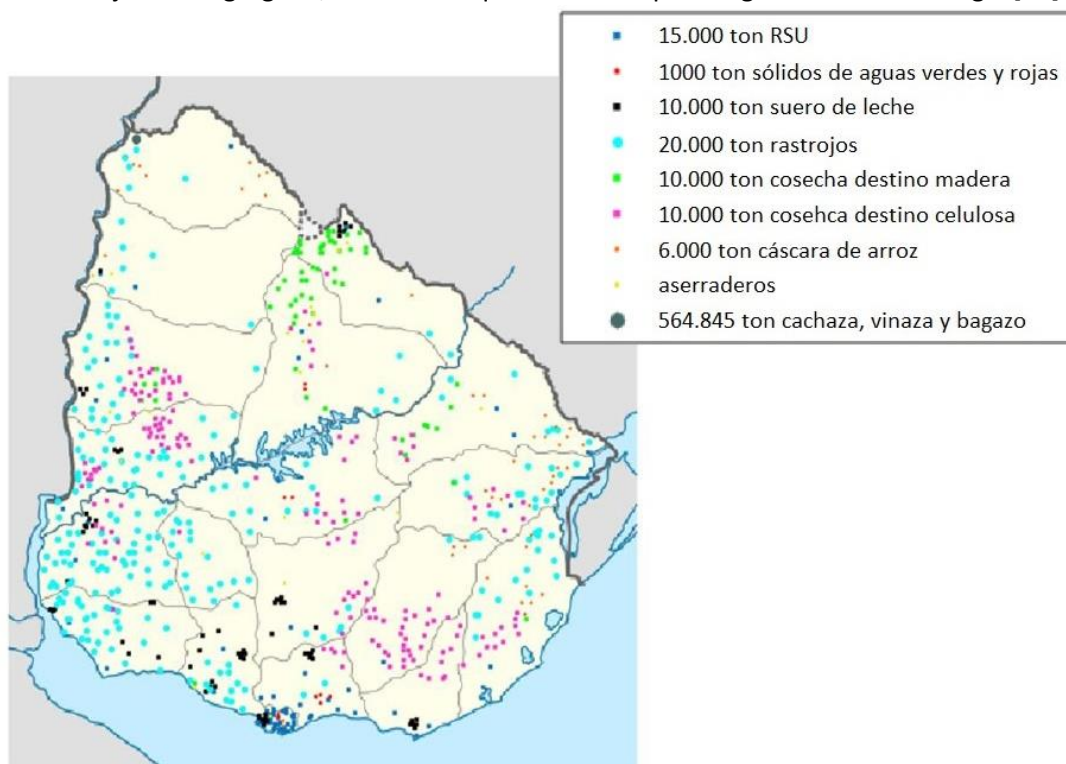


**Figura 4:** Cambios en la matriz energética en el período 1990-2018. Fuente: Balance Energético Nacional - DNE (MIEM).

### 2.2.1. Biomasa en Uruguay

Si bien la biomasa como fuente de energía ha experimentado un incremento sustancial en su aprovechamiento, aún restan volúmenes considerables de esta por ser aprovechados. Si nos centramos en las actividades agro y foresto industriales en Uruguay, las mismas generan anualmente 10 millones de toneladas de residuos de biomasa en Uruguay (Figura 5), donde

únicamente un bajo porcentaje de estos son aprovechados, y en caso de serlo, prevalecen los usos de bajo valor agregado, como es su quema directa para la generación de energía [10].



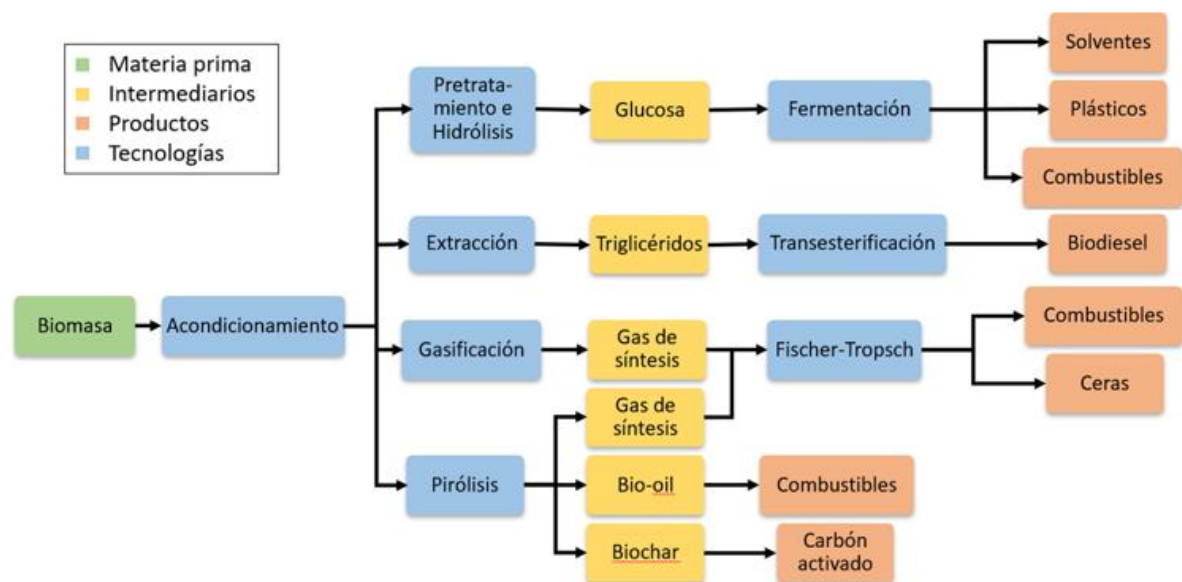
**Figura 5:** Distribución geográfica de diferentes clases de residuos de biomasa en Uruguay. Tomado de Torres et al [10]. RSU refiere a residuos sólidos urbanos.

Esta biomasa puede aprovecharse para la obtención de diferentes productos de interés, entre los que se encuentran aquellos que actualmente se obtienen por refinado de crudo de petróleo. En relación con esta alternativa es que a nivel mundial se viene desarrollando la instalación de industrias denominadas biorrefinerías.

## 2.3. Biorrefinerías

### 2.3.1. Concepto y posibles procesos en biorrefinerías

Con el nombre de biorrefinería se conoce a las industrias que integran procesos de conversión de biomasa (físicos, térmicos, químicos, biológicos) para producir una amplia gama de productos, como biocombustibles, productos químicos y energía, los cuales sustituirían a sus contrapartes derivadas del petróleo. La Figura 6 ilustra algunos de los procesos más habitualmente utilizados para la transformación de distintos tipos de biomasa [11].



**Figura 6:** Rutas posibles de conversión de biomasa para la generación de diversos productos de interés (biocombustibles, químicos, polímeros).

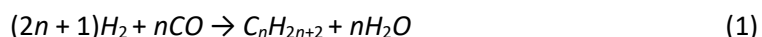
La instalación de biorrefinerías permitiría una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que, si bien la combustión de biomasa genera aproximadamente la misma cantidad de CO<sub>2</sub> que la correspondiente a la de combustibles fósiles, las emisiones se ven balanceadas por el CO<sub>2</sub> capturado durante su crecimiento [12]. Para el caso de combustibles fósiles, la escala de tiempo (millones de años) asociada a los procesos que llevaron a su formación hace que la captura de CO<sub>2</sub> resultante de su combustión sea inviable, lo cual genera un acumulamiento de éste en la atmósfera. Si consideramos los residuos de biomasa (cáscara de arroz, residuos forestales, suero de leche), su uso como material de partida para la obtención de productos en biorrefinerías permitiría la valorización de materiales de bajo valor agregado. Adicionalmente, como consecuencia de la abundancia de la biomasa, permitirían reducir la dependencia de países con reservas de petróleo, así como la generación de puestos de trabajo por la instalación de nuevos emprendimientos que aprovechen las fuentes de biomasa para abastecimiento de productos sustitutos a los obtenidos por materia prima fósil. Sin embargo, el desarrollo de biorrefinerías presenta ciertas desventajas, tales como la competitividad con otro tipo de industrias por el uso de biomasa (ej.: industrias de alimentos que utilizan la caña de azúcar empleada para la obtención de bioetanol, o grasas y aceites empleados para obtención de biodiesel), así como el elevado costo de transporte de la biomasa (consecuencia de su gran dispersión geográfica), composición variable de la biomasa y necesidad de un mayor número de etapas de procesamiento [13]. Es por consecuencia de estas dificultades que diversos sectores (industrial y público) han centrado sus esfuerzos en la búsqueda de favorecer la viabilidad de los procesos de conversión de biomasa en el marco de las biorrefinerías [14, 15].

Una alternativa de transformación de biomasa que podría eventualmente incluirse en una biorrefinería (Figura 6) es la que conduce a la obtención de una diversa clase de productos mediante procesos de síntesis análogos a la síntesis de Fischer-Tropsch.

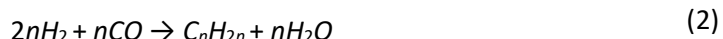
### 2.3.2. Síntesis de Fischer-Tropsch

La síntesis Fischer-Tropsch (Fischer-Tropsch Synthesis en inglés, siendo FTS sus siglas) es un proceso catalítico de producción de hidrocarburos a partir de una mezcla gaseosa (gas de síntesis, o singás), donde los principales componentes son los gases  $H_2$  y  $CO$ , que reaccionan bajo la siguiente estequiometría [16].

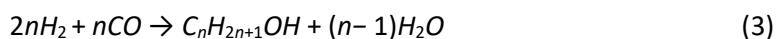
Formación de parafinas:



Formación de olefinas:



Formación de alcoholes (metanol y etanol, predominando el primero):



Paralelamente a las reacciones de polimerización (y su consecuente formación de hidrocarburos) y formación de alcoholes, dos importantes reacciones químicas tienen lugar durante el proceso, la denominada Water Gas Shift Reaction (abreviada como WGSR) y la reacción de Boudouard. La primera contribuye a aumentar la relación  $H_2/CO$  en mezclas ricas en  $CO$  (en presencia de agua) como las procedentes de la gasificación de carbón y biomasa, y se ve fuertemente influenciada en presencia de catalizadores de hierro [17]. La WGSR viene dada por la estequiometría:



Por otra parte, la reacción de Boudouard contribuye a la formación de depósitos de carbón, ocasionando el bloqueo de los sitios activos y la consecuente desactivación del catalizador empleado [18]. Dicha reacción viene dada por la relación estequiométrica:



La producción de hidrocarburos a partir de FTS fue desarrollada a comienzos del siglo XX por Franz Fischer y Hans Tropsch, en el Wilhelm Institute for Coal Research (Figura 7). Su desarrollo a escala industrial, cuyo primer antecedente data del año 1938, se ha basado en la disponibilidad de carbón y gas natural para producir mezclas de  $H_2$  y  $CO$  necesarias para la síntesis [16, 19, 20].



**Figura 7:** Patente concedida a Franz Fischer y Hans Tropsch el 22 de julio de 1925.

La mezcla de hidrocarburos parafínicos/olefínicos resultante de la síntesis puede ser acondicionada, mejorada y posteriormente refinada para obtener “combustibles sintéticos” con propiedades similares a la gasolina ( $C_5$  a  $C_{10}$ ) y al diesel ( $C_{13}$  a  $C_{17}$ ) que se emplean en los motores de combustión interna actualmente [21]. La síntesis es altamente exotérmica, por lo que es favorecida termodinámicamente por las bajas temperaturas y altas presiones. Las condiciones típicas de operación para este proceso termoquímico se pueden clasificar en:

1) LTFT (Low Temperature Fischer-Tropsch), en un rango de temperaturas de entre los 200 y 240 °C, de presión de 2,5 MPa, y relación molar  $H_2/CO$  de aproximadamente 2,15, cuando el objetivo es la generación de hidrocarburos pesados (es decir, combustible tipo diesel y ceras).

2) HTFT (High Temperature Fischer-Tropsch), con temperaturas que rondan entre los 300 y 320 °C, a 2,5 MPa, y relación molar de 1,7 (aproximadamente), donde predominan los hidrocarburos livianos (obteniendo una mezcla de hidrocarburos de tipo gasolina) [22].

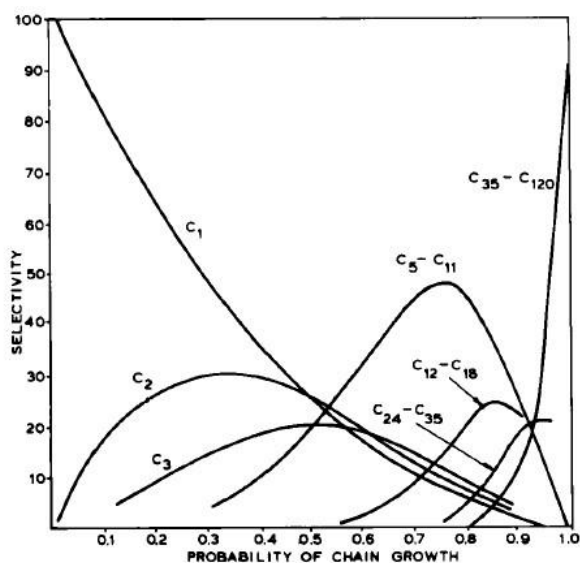
La formación de los distintos hidrocarburos tiene lugar a través de la polimerización de unidades formadas por la interacción entre  $CO$  y  $H_2$  quimisorbidos sobre el catalizador. Un modelo cinético basado en el crecimiento de cadena a partir de unidades monómeras  $'-CH_2-'$  describe la cantidad relativa de cada uno de ellos. Este modelo, conocido como distribución de Anderson-Schulz-Flory [23], viene dado por la ecuación:

$$W_n/n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (6)$$

en donde  $W_n$  es la fracción másica de hidrocarburos de  $n$  átomos de carbono y el parámetro  $\alpha$  representa la probabilidad de crecimiento de cadena, cuyo valor es dependiente de las condiciones operativas del proceso. Por ejemplo, dicho parámetro tiende a cero a altas temperaturas, y en esos casos el principal producto es el metano ( $CH_4$ ). Ejemplos de diferentes



distribuciones de Anderson-Schulz-Flory se muestran en la Figura 8, destacando los hidrocarburos predominantes para cada curva.



**Figura 8:** Distribución de hidrocarburos en función de la probabilidad de crecimiento de cadena ( $\alpha$ ) (calculada a partir del modelo de Anderson-Schulz-Flory). Extraído de Dry [22].

Un proceso típico de síntesis de Fischer-Tropsch para producción de combustible tipo diesel es realizado con un valor de  $\alpha = 0,9$ , obteniendo así un alto rendimiento en hidrocarburos pesados (como se observa en la Figura 8); los cuales pueden ser posteriormente convertidos en hidrocarburos más livianos (típicos en combustibles tipo nafta, jet fuel o diesel) en una etapa posterior denominada upgrade, el cual consiste en el hidrocrqueo e isomerización de estos. La proporción de cada uno de los hidrocarburos generados depende de diferentes parámetros del proceso, entre los que tenemos: relación  $H_2/CO$  del singás alimentado, temperatura, presión, tiempo de reacción (velocidad espacial) y el tipo de catalizador. En Song et al. [24] se propone una ecuación que permite predecir la distribución de Anderson-Schulz-Flory en función de las condiciones operativas durante la síntesis de Fischer-Tropsch: temperatura, presión, conversión deseada de CO, propiedades del biosingás en la alimentación (relación molar  $H_2/CO$ ). Dicha ecuación es:

$$\alpha = \left( A \frac{y_{CO}}{y_{H_2} + y_{CO}} + B \right) [1 - 0,0039(T - 533)] \quad (7)$$

Siendo  $A = 0,233$ ,  $B = 0,633$ ,  $T$  la temperatura dentro del reactor (en K),  $y_{CO}$  e  $y_{H_2}$  las fracciones molares de CO e  $H_2$  en la alimentación, respectivamente. A partir de ella, es posible determinar el parámetro  $\alpha$ , y mediante la ecuación 6 se puede obtener la fracción másica para cada uno de los hidrocarburos generados (Figura 8).

Los catalizadores típicos para la síntesis de Fischer-Tropsch contienen hierro (Fe) o cobalto (Co) sobre diferentes soportes. En su formulación se incluyen otros aditivos que proporcionan propiedades adecuadas en términos de superficie y porosidad, estabilidad estructural y selectividad. En particular, se mencionan agregados de metales alcalinos para favorecer la selectividad a hidrocarburos pesados, así como para permitir la activación del  $\text{CO}_2$  [25, 26, 27].

Si se comparan ambos metales como componentes activos, el hierro presenta ciertas ventajas sobre el cobalto: i) más económico (aproximadamente 1000 veces más barato), ii) trabaja con singás de relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  de entre 0,5 y 2,5 (Co necesita que sea muy próxima a 2), iii) además de tener una fase activa más estable en el tiempo, iv) posibilidad de trabajar a bajas y altas temperaturas (Co solo a bajas temperaturas), y mayor tolerancia a sulfuros. Sin embargo, presenta algunas desventajas, como una desactivación más rápida, y mayor dificultad para separar las ceras formadas durante la producción de hidrocarburos pesados [28].

Adicionalmente, se incluyen distintos óxidos metálicos que actúan como agentes estructurales para proporcionar alta superficie específica, resistencia mecánica e hidrotermal. Entre los óxidos más habitualmente utilizados, se encuentran  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Otros óxidos tales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  también han sido reportados en distintos trabajos como promotores, además de aumentar la producción de hidrocarburos pesados [29, 30].

En el marco del proyecto ANII FSE\_1\_2013\_1\_10810 el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies (LaFiDeSu), Facultad de Química, UdelaR, se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de hierro soportados sobre óxidos de lantano y zirconio, los cuales se ensayaron con una mezcla de singás sintética de relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a 1. Los resultados obtenidos en dichos ensayos fueron la base para la selección de algunos de los sólidos catalíticos a profundizar sus estudios en el marco de la presente tesis [31].

### **2.3.3. Tecnologías CtL, GtL y BtL**

Según la fuente utilizada para la obtención del gas de síntesis, se suele clasificar a las tecnologías de producción de combustibles en: CtL (Carbon to Liquids), GtL (Gas to Liquids) y BtL (Biomass to Liquids), siendo las primeras aplicaciones aquellas desde las que se partía de carbón [32, 33]. Actualmente la empresa sudafricana Sasol (South African Coal Oil and Gas Corporation) produce 6.000.000 ton/año de combustibles mediante esta tecnología [34]. Paralelamente, Shell produce 1.000.000 ton/año a partir de singás generado por reformado de gas natural (es decir, por tecnología tipo GtL) [16, 21, 35].

En la actualidad, la síntesis de Fischer-Tropsch utilizando singás generado a partir de biomasa (tecnología BtL) presenta un creciente interés debido a los problemas asociados a las fuentes tradicionales de energía. Para ello se recurre principalmente a procesos de gasificación, en los que la biomasa se transforma a temperaturas elevadas (mayores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) en presencia de un agente oxidante ( $\text{O}_2$ , aire, vapor, o mezcla de éstos), y genera una mezcla gaseosa, compuesta principalmente por  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , y una baja fracción de otros gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ) [36]. La mezcla gaseosa  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$  que se obtiene se denomina biosingás, y el proceso en su conjunto forma parte del grupo de las tecnologías BtL (Biomass to Liquids) [36].

La relación molar  $H_2/CO$  en el biosingás es generalmente bastante menor a la requerida por la estequiometría de la síntesis (Ecuaciones 2-4). Debido a ello y también al elevado contenido de  $CO_2$  es que es necesario adecuar la calidad de la mezcla gaseosa mediante operaciones unitarias que regulen su composición. Para ello se utilizan reactores de Water-Gas shift [37], [38]; membranas selectivas de  $H_2$  [39], y unidades PSA (Pressure Swing Adsorption), para la separación de los componentes por diferencias de afinidad sobre materiales adsorbentes (como zeolitas, carbón activado) al operar a elevadas presiones (próximo a los 40 bar) [40]. El proceso global permite obtener “combustibles sintéticos” con bajo o nulo contenido de contaminantes típicos de los actuales, tales como azufre y nitrógeno, y por sus características podría llevar a la neutralidad de carbono, generando emisiones de  $CO_2$  netas iguales a cero [41]. La producción de “combustibles sintéticos” vía gasificación de la biomasa es considerada una opción atractiva en comparación con otras rutas de transformación directa de la biomasa (como la transesterificación de triglicéridos para producir biodiesel, fermentación de azúcares de distinto origen para obtener bioetanol) ya que cualquier tipo de biomasa puede usarse como materia prima sin necesidad de realizar grandes modificaciones al proceso de generación de singás, incluyendo la de origen lignocelulósico proveniente de explotaciones agrícolas y forestales [42]. Existen varias plantas de síntesis de Fischer-Tropsch a partir de biosingás en Europa a escala piloto (15.000 ton/año) y otras de mayor tamaño (200.000 ton/año) están en construcción [43].

#### **2.4. Diseño de procesos para transformación de biomasa en combustibles**

El diseño de procesos y los análisis tecno-económicos son frecuentemente utilizados post realización de ensayos experimentales para inferir sobre la viabilidad o no de determinada tecnología/proceso, pero pueden también ser utilizadas en sinergia con la investigación experimental, focalizando los esfuerzos en las etapas que se visualizan como cuellos de botella. Las etapas involucradas en el diseño de cualquier proceso químico son: 1) Diseño: selección de las operaciones unitarias y selección de sus interacciones para la obtención de uno (o varios) productos de interés, 2) Modelado: elección de funciones matemáticas adecuadas para la representación del comportamiento de las operaciones unitarias en las condiciones operativas, así como de mezclas de componentes o aquellos de composición más compleja (materiales heterogéneos como la madera, por ejemplo); 3) Simulación del proceso: resolución matemática del sistema de ecuaciones establecido durante el modelado; 4) Evaluación del proceso diseñado, el cual tiene no solo una componente económica, sino refiere a la estimación de parámetros ambientales (emisiones de gases de efecto invernadero) y sociales (impacto en la economía nacional, creación de fuentes de trabajo) que tendría la instalación de una planta industrial de nuestro proceso considerado.

La etapa correspondiente a la simulación de nuestro proceso requerirá, en primera medida, realizar los diferentes balances de masa y energía para las diferentes operaciones unitarias. En este sentido, los programas informáticos de simulación son una herramienta de cálculo que permiten obtener la información en un tiempo considerablemente menor. Estos simuladores poseen bases de datos con las propiedades de diversas especies químicas, modelos para el cálculo y estimación de propiedades termodinámicas, modelos de diferentes

operaciones unitarias (intercambiadores de calor, torres de destilación, etc), y algoritmos matemáticos para la resolución de sistemas de ecuaciones. Sin embargo, algunas operaciones unitarias requieren de la determinación de un modelo por parte del usuario, como es el caso de los reactores químicos/biológicos. Los mismos pueden diseñarse con diferentes grados de rigurosidad, donde modelos más simples requerirán un menor número de datos (definidos a partir de balances de masa en un reactor escala laboratorio con parámetros operativos determinados), que aquellos modelos más complejos (mismos balances para diferentes parámetros operativos, consideración de fenómenos de transporte en el sistema). Cuanto mejor sea nuestro modelo, mejor representará los efectos del escalado de pasar del laboratorio hasta nivel industrial [44, 45].

Para el caso de los procesos de conversión de biomasa en biocombustibles que se estudiaron el marco de la presente tesis, el uso de herramientas como Aspen Plus para la resolución de los diferentes balances es una posibilidad, pudiendo en bibliografía encontrar diseños de procesos de obtención de combustibles sintéticos por la síntesis de Fischer-Tropsch a partir de diferentes fuentes de biomasa (así como vías alternativas) [46, 47, 48]. Éstos han de requerir modelos para la simulación de algunas etapas del proceso, como son las operaciones unitarias correspondientes a los reactores de gasificación, de síntesis de hidrocarburos y de operaciones de hidrocrackeo. Para los diseños planteados en esta tesis las operaciones unitarias que fueron necesario modelar a partir de datos experimentales fueron las correspondientes a: 1) gasificador de biomasa, para el cual se cuenta con datos obtenidos en el LaFiDeSu [49]; 2) unidad de hidrocrackeo, para el cual se cuenta con información en bibliografía [50]; 3) reactor de síntesis de Fischer-Tropsch. Para la última operación se obtuvieron los datos en experiencias de laboratorio en el marco del presente estudio, cuyos ensayos se detallan en los capítulos 3 y 4. Con la consiguiente evaluación económica de nuestro proceso fue posible determinar los cuellos de botella de los procesos planteados, así como comparar diferentes procesos de conversión de biomasa en biosingás, resultados que nos permiten definir qué aspectos de éstos (y que vías de conversión) son a los cuales hay que focalizar futuros estudios.

## **2.5. Objetivos del plan de tesis**

Como objetivos generales se plantearon los siguientes: i) llevar a cabo experimentalmente la síntesis de hidrocarburos a partir de la conversión de mezclas  $H_2/CO/CO_2$  obtenidas a partir de biomasa y ii) obtener diseños de procesos de conversión de biomasa en combustibles, y realizar la evaluación de los mismos..

Para el primer objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos: i) utilización de condiciones experimentales cercanas a las de los procesos Fischer-Tropsch y ii) uso de nuevos catalizadores cuyas propiedades no han sido previamente reportadas en la bibliografía. Para ello se ensayaron dos tipos de catalizadores. Por un lado, se utilizó un catalizador de hierro soportado sobre sílice ( $Fe-SiO_2$ ) obtenida a partir de cáscara de arroz. El interés principal del estudio de este catalizador está en la falta de antecedentes sobre su comportamiento catalítico y en la eventual valorización de un recurso (cáscara de arroz) que es un residuo de bajo valor agregado. Por otro lado, se utilizaron catalizadores que contienen hierro, lantano y

zirconio (Fe-La-Zr), para cuya preparación se utilizó una técnica sol-gel. El interés en el estudio de estos catalizadores radica en comparar sus propiedades con las de los obtenidos utilizando una técnica de preparación diferente en el marco de un proyecto de investigación realizado recientemente (proyecto ANII FSE\_1\_2013\_1\_10810).

Para todos los catalizadores se realizaron caracterizaciones de su estructura mediante difracción de rayos X, medidas de área específica y porosidad mediante isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Para los ensayos de síntesis Fischer-Tropsch se utilizaron diferentes mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>. Con el catalizador Fe/SiO<sub>2</sub> se utilizó una mezcla de composición representativa de la que se obtiene por gasificación de biomasa (H<sub>2</sub> = 40%; CO = 40%; CO<sub>2</sub> = 15%; complementada con 5% de Ar con fines analíticos). Con los catalizadores Fe-La-Zr se utilizó una mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> obtenida por reformado de etanol, lo cual incluyó el montaje de un reactor de reformado en línea con el de síntesis Fischer-Tropsch y la preparación de catalizadores que permitieran la generación estable de la mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> a partir de reformado húmedo de etanol, durante tiempos de operación de varios días (ver detalles en el Capítulo 3). Con esta última disposición se apuntó al desarrollo de estudios de la síntesis con singás generado in situ, práctica que es poco habitual en los trabajos de investigación que se encuentran en bibliografía [51].

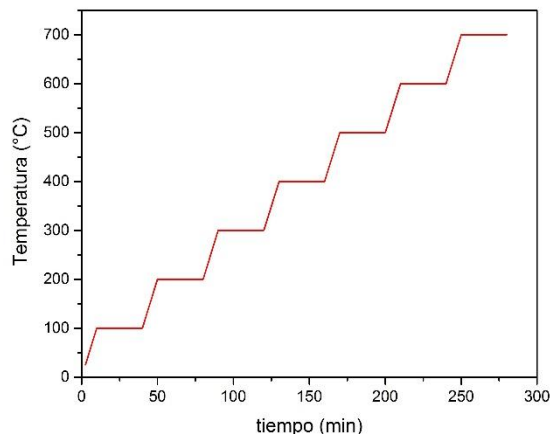
Para el segundo objetivo general se planteó i) realizar diseños de gasificación térmica y catalítica de residuos de madera para la obtención del singás, y diseños del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch para la generación de combustibles; ii) evaluación tecno-económica de los diferentes diseños planteados; iii) comparar los resultados obtenidos para el proceso al utilizar al catalizador Fe-SiO<sub>2</sub> para el reactor de Fischer-Tropsch con otro material catalítico de literatura. Para el primer objetivo se utilizaron datos experimentales obtenidos en el marco de esta tesis, así como datos adicionales obtenidos previamente en el LaFiDeSu [49], y datos de bibliografía para modelar las etapas de acondicionamiento de biomasa y aquellas reacciones de las cuales no se disponían de datos experimentales. En particular, se utilizaron correlaciones de distribución de hidrocarburos en función de las condiciones operativas (distribución de Anderson-Schulz-Flory) [24] para la síntesis de Fischer-Tropsch, datos de González-Vázquez et al [52] para modelar la etapa de gasificación térmica que proporcionaría una relación H<sub>2</sub>/CO = 1, y datos correspondientes a la etapa de hidrocraqueo de los hidrocarburos obtenidos por la síntesis de Fischer-Tropsch [50]. En cuanto al segundo punto, mediante simulación a escala industrial de los diferentes procesos planteados se analizó la viabilidad tecno-económica de la síntesis de Fischer-Tropsch a partir de residuos de biomasa, así como la identificación de los cuellos de botella de éstos. Y para el último punto, se tomaron los resultados anteriores para comparar el desempeño del catalizador Fe-SiO<sub>2</sub> con el de literatura.

### 3. Metodología

Esta sección detalla las técnicas de estudio empleadas durante las distintas etapas de la tesis. En la sección 3.2 se detallan los métodos empleados para la síntesis de los diferentes materiales catalíticos, en la sección 3.3 las diferentes técnicas de caracterización de éstos, y de las mezclas gaseosas y líquidas generadas en los diferentes ensayos de laboratorio. En la sección 3.4 se describe la configuración de los reactores utilizados en los ensayos experimentales. Finalmente, en la sección 3.5 se describen los aspectos más relevantes del software utilizado para la simulación de los procesos diseñados y en la sección 3.6 se resume brevemente la metodología de evaluación utilizada para los cálculos económicos.

#### 3.1. Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de Fischer-Tropsch, se prepararon tres materiales sólidos mediante el método de Pechini (también conocida por método del precursor polimérico) [53, 54, 55, 56]. En este método las sales de los metales de interés son disueltas en una solución acuosa, y posteriormente forman un complejo con un agente complejante (generalmente ácido cítrico). Cuando la solución entra en contacto con un alcohol polihidroxilado (etilenglicol, por ejemplo), los quelatos comienzan a poliesterificar y pasan a formar una resina. La consiguiente calcinación a temperaturas de entre los 550 y los 700 °C permite obtener óxidos metálicos complejos, cuyo tamaño de partícula estará directamente relacionada con la temperatura final de calcinación [57]. Los materiales sintetizados por esta técnica contienen Fe, La y Zr: I) Fe (15% en peso), La y Zr; II) Fe (30% en peso), La y Zr; III) Fe (60% en peso), La y Zr; todos con relación atómica La:Zr de 1:1,25. Un cuarto catalizador contiene Fe (30% en masa), sílice (SiO<sub>2</sub>), K (1% en masa) y Cu (relación atómica Cu:K de 1:20). Para la síntesis de los materiales I, II y III se partió de las sales: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O y Zr(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>, los cuales fueron disueltos en una solución acuosa conteniendo ácido cítrico (AC, como agente complejante) en una relación molar AC:metal de 1,5:1, y etilenglicol (EG) en una relación molar AC:EG de 2:1. La solución fue calentada hasta formación del gel, y el sólido resultante se calcinó para eliminar la parte orgánica. La temperatura y tiempo de la calcinación para cada uno de ellos fueron de 700°C y 6 horas, respectivamente. El cuarto material catalítico se obtuvo por la técnica de impregnación húmeda, partiendo de las sales de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, y de sílice previamente obtenida a partir de cáscara de arroz mediante calcinación controlada de cáscara de arroz, con calentamiento de 100°C a 700 °C, con rampa de 10°C/min, con mesetas de 30 minutos cada 100 °C, y realizando homogeneizado en cada meseta para asegurar calcinación completa de materia orgánica (Figura 12). Posteriormente, todos los compuestos fueron adicionados al etanol absoluto, y posteriormente se añadió una solución etanólica de ácido oxálico 10% de exceso en peso para lograr la precipitación parcial de los oxalatos metálicos. La mezcla resultante fue procesada en rotavapor para eliminar el etanol. Por último, el sólido obtenido se secó en estufa a 100 °C y se calcinó a 700 °C en aire, durante 6 horas, dando lugar al catalizador. Los cuatro materiales sólidos obtenidos serán denominados en el resto de la tesis como: I) Fe(15%)LaZr; II) Fe(30%)LaZr; III) Fe(60%)LaZr; IV) FeSiO<sub>2</sub>-KCu.



**Figura 12:** Programa de temperaturas de la combustión controlada de cáscara de arroz.

Para la producción de mezclas  $H_2/CO/CO_2$  por reformado húmedo de etanol se sintetizó un catalizador conteniendo Ni y  $La_2O_3$  que de acuerdo a la bibliografía presenta una alta actividad y estabilidad en el reformado de etanol con vapor de agua [58, 59]. Para ello se preparó el siguiente material: sólido conteniendo Ni (15% en masa) y  $La_2O_3$ , el cual se denominará como Ni/La. Para su preparación se utilizó la técnica de coprecipitación [60], mediante la cual se adiciona una solución etanólica de ácido oxálico (AO) (en una relación molar AO:metal de 1,1:1) a una solución etanólica de  $Ni(NO_3)_2$  y  $La(NO_3)_3$  (con una relación másica Ni: $La_2O_3$  de 3:17). El precipitado final se lava con etanol, y se seca a 80 °C durante toda la noche. El sólido resultante fue calcinado a 500 °C durante 2 horas, y posteriormente calcinado a 900 °C durante 2 horas.

### 3.2. Caracterización de materiales

La determinación de fases cristalinas en los catalizadores se realizó por difracción de rayos X con un equipo Rigaku modelo Ultima IV con una fuente de rayos X de longitud de onda 1,54186 Å. A los efectos de estudiar la afinidad de los metales (y con el único objetivo de realizar su caracterización) fue necesario calcinar los materiales a 900 °C, ya que es la temperatura a la cual los mismos presentan un comportamiento cristalino. Adicionalmente, mediante refinamiento de datos Rietveld se determinó la fracción de las diferentes fases cristalinas presentes para Fe(15%)LaZr, Fe(30%)LaZr y Fe(60%)LaZr.

Las transformaciones que sufren los precursores de los materiales catalíticos durante su calcinación fueron estudiadas por análisis termogravimétrico con un equipo de análisis termogravimétrico Shimadzu TGA-50 en atmósfera de aire (10°C/min hasta 950 °C).

Adicionalmente, se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para los diferentes materiales catalíticos, y se determinaron las áreas BET con un equipo Beckman-Coulter SA 3100.

### 3.3. Ensayos catalíticos

#### 3.3.1 Síntesis de Fischer-Tropsch:

Para la síntesis de Fischer-Tropsch se utilizó un reactor tubular de lecho fijo de acero ( $d = 9.5$  mm) en el que se cargó 0,25 g de catalizador diluido con 1 g de SiC comercial. El calentamiento del reactor se realizó con un horno tubular con temperatura programable, el cual se ajustó a una temperatura de 300 °C. Dicho reactor fue alimentado con diferentes mezclas gaseosas de acuerdo a las configuraciones que se muestran en la Figura 13:

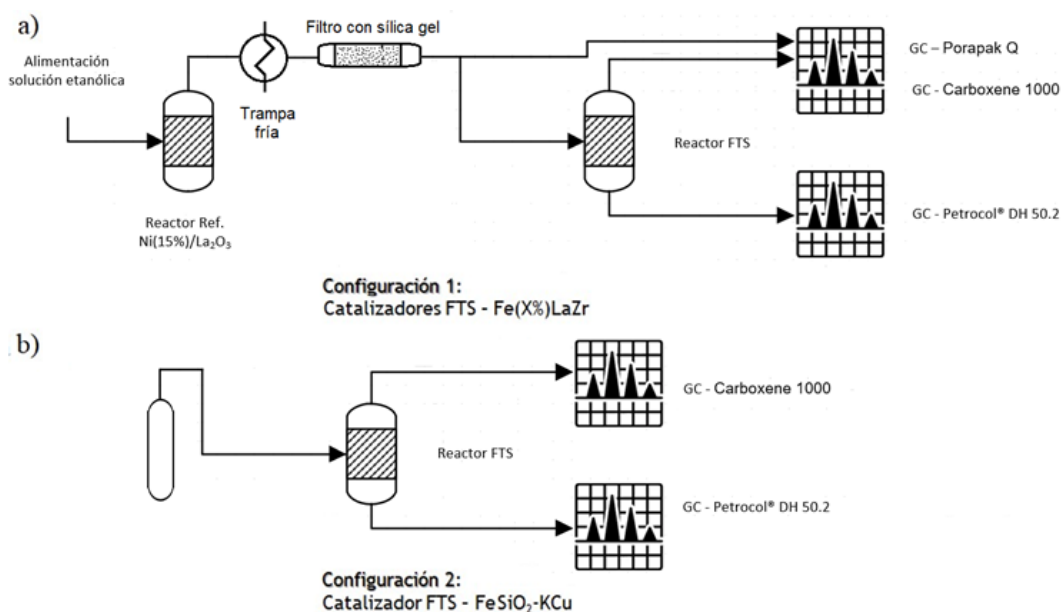
##### Configuración 1

- Catalizadores: Fe(X%)LaZr, con X=15, 30, 60.
- Alimentación con biosingás generado in situ por reformado de etanol en un reactor en línea cargado con 0,25 g de Ni/La y 1 g de SiC comercial (mezcla previamente reducida con H<sub>2</sub> durante 1 hora a 650 °C), operando a 700 °C y 1 atm, y alimentado con una solución etanólica de relación molar agua:etanol de 1:3, con un caudal líquido de 0,63 mL/min mediante una bomba de jeringa. En base a la bibliografía consultada, en estas condiciones experimentales se asegura la conversión total del etanol y ausencia de productos intermedios entre los productos finales [58, 60, 61], lo cual se verificó experimentalmente. Todo el circuito funciona a presión cercana a la atmosférica en la medida que la salida del reactor de síntesis es directa a la atmosférica, y las pérdidas de carga en todo el circuito son muy bajas (ausencia de dispositivos reguladores de presión).

##### Configuración 2:

- Catalizador: FeSiO<sub>2</sub>-KCu.
- Alimentación con una mezcla sintética de biosingás, de composición molar: H<sub>2</sub> = 40%, CO = 40%, CO<sub>2</sub> = 15%, Ar = 5% (suministrada por Air Liquide), a una presión de 10 bar y caudal de 6,8 mL/min. La presión es fijada en 10 bar a la entrada del reactor mediante un manómetro regulador. Un conjunto de válvulas de aguja ubicadas en serie a la salida del reactor concentran la pérdida de carga (y la consiguiente caída de presión hasta la atmosférica) en ese punto del circuito. Dichas válvulas también se utilizan para la regulación del caudal.





**Figura 13:** Configuraciones para los diferentes ensayos catalíticos.

Un condensador ubicado a la salida del reactor de FTS permitió separar una fase condensada que se recogió al final de las 300 horas de cada ensayo. Para cada ensayo, el seguimiento se realizó por medidas de caudal gaseoso con burbujímetro a la salida del reactor y análisis de la fase gaseosa a la salida del reactor a intervalos regulares de tiempo y del condensado recogido al final de este. Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014ATF/SPL, He como gas de arrastre y detectores TCD y FID. El análisis de CO, CO<sub>2</sub> y Ar en la fase gaseosa se realizó con una columna empacada Carboxene 1000. El análisis de hidrocarburos en las fases gaseosas y líquidas se realizó con columnas Porapak Q y Petrocol R QR DH 50.2, respectivamente. Los resultados son expresados como Conversión Total de CO ( $X_{CO}$ ), Selectividad a CO<sub>2</sub> ( $S_{CO_2}$ ) y Selectividad a hidrocarburos ( $S_{HC}$ ), esta última por diferencia de las 2 anteriores.

$$X_{CO} = \frac{\text{moles CO, entrada} - \text{moles CO, salida}}{\text{moles CO, entrada}} \quad (8)$$

$$S_{CO_2} = \frac{\text{moles CO}_2 \text{ generados}}{\text{moles totales generados}} \quad (9)$$

$$S_{HC} = \frac{\text{moles HC generados}}{\text{moles totales generados}} = X_{CO} - S_{CO_2} \quad (10)$$

En la ecuación 10 los moles de hidrocarburos son los totales de líquido más gas. El agua que acompaña a la formación de hidrocarburos no fue cuantificada. Las cantidades relativas de hidrocarburos obtenidos en la fase líquida son reportadas como porcentaje másico de los grupos de compuestos observados en el correspondiente cromatograma.

### 3.4. Diseño y simulación de procesos

El simulador utilizado en el presente trabajo es Aspen Plus, un software comercial del grupo AspenTech disponible en el Instituto de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería. El primer paso para simular una hoja de procesos es ingresar los compuestos químicos que participan. Para esto se debe o bien seleccionar los compuestos de la base de datos del software o bien ingresar un modelo definido por el usuario.

En esta maestría se trabajó con las biomásas siguientes: 1) aserrín de madera de *Eucalyptus globulus* (para gasificación térmica), 2) aserrín de madera de *Eucalyptus camaldulensis* (para gasificación catalítica), ambos residuos de la industria forestal. La selección de estas especies se corresponde con la disponibilidad de datos. Se destaca que modelos de estas no están incluidas en Aspen Plus por lo cual debieron definirse. Se siguieron las sugerencias de los informes de US-NREL (National Renewable Energy Laboratory, EEUU) [62] para este modelado. Los mismos se encuentran en el Apéndice A.

Luego de modelar los compuestos, debe seleccionarse el método termodinámico que se usará para calcular los equilibrios o repartos entre las distintas fases que estén presentes en las operaciones unitarias incluidas en la hoja de procesos. Para esta selección es fundamental el ajuste a las condiciones a las que el sistema es sometido, de modo que represente adecuadamente los fenómenos que ocurren en la realidad.

Como método termodinámico global se seleccionó “Redlich-Kwong-Soave con modificación de Boston-Mathias” (RKS-BM), el cual se recomienda para operaciones de refinado y procesamiento de gases (incluyendo combustión y gasificación) a temperaturas elevadas [63]. Para la propuesta de hojas de procesamiento, se tomaron como referencia los diseños planteados por instituciones como US-NREL (National Renewable Energy Laboratory, EEUU) y US-PNNL (Pacific Northwest National Laboratory, EEUU) así como información de proyectos de empresas basados en tecnologías BtL [64, 65]. Para el diseño planteado en [63] se considera una capacidad de procesamiento de 300.000 ton/año de residuo lignocelulósico (especie sin especificar), la cual es acondicionada (secado desde un 30% a un 10% en masa) y convertida en singás mediante gasificación con vapor a 890 °C. A la mezcla gaseosa resultante se la acondiciona, primero mediante reformado del alquitrán y remoción del residuo carbonoso formados durante la gasificación, y posteriormente por captura de CO<sub>2</sub>. Este singás purificado es entonces transformado en hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch, y finalmente se separan los diferentes combustibles mediante destilación. El diseño presentado en [64] considera una capacidad de procesamiento de 720.000 ton/año de chips de madera de álamo híbrido, donde el resto de las operaciones se mantiene, con la salvedad de que la gasificación se realiza a 870 °C con aire.

Para las evaluaciones tecno-económicas se consideró una capacidad de procesamiento de residuo de *Eucalyptus* (como aserrín) de 200.000 ton/año para el caso de material lignocelulósico, capacidad fijada en función de la disponibilidad de esta fuente de biomasa (Figura 5). El año operativo fue elegido como 300 días, teniendo en cuenta paradas de planta anuales por mantenimiento y licencias.

### **3.5. Metodología de evaluación económica**

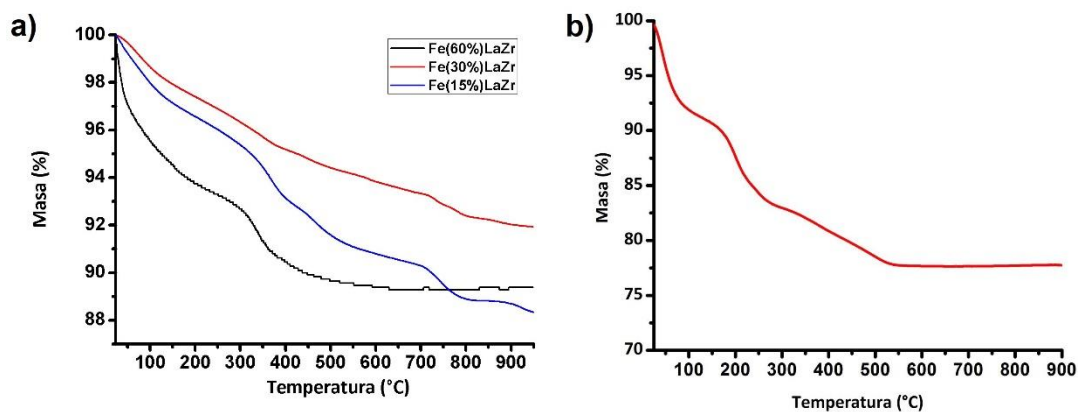
La evaluación económica de los diferentes procesos se realizó, a partir de la estimación de los diferentes costos asociados a la instalación, y operación de la planta. Los costos por insumos se obtuvieron a partir datos de importación de aduanas, en tanto que los asociados a las utilidades se determinaron por los resultados obtenidos a partir de las simulaciones, y de sus precios de adquisición por los correspondientes entes nacionales. Los costos de capital (CAPEX) fueron obtenidos a partir del software Aspen Process Economics Analyzer (APEA), el cual posee una base de datos de cotización para diferentes equipos (torres de destilación, compresores, intercambiadores) y metodologías de estimación de costos de instalación estándar. En particular para esta tesis se utilizó la metodología utilizada en el curso Q17 de Facultad de Ingeniería (Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos) versión 2017 [66]. La determinación de costo por personal, y las consideraciones realizadas para la determinación del resto de los CAPEX (mejoras del sitio, edificios, plantas de servicios auxiliares, etc) se tomaron de [66]. El desarrollo de cómo se obtuvieron todos estos costos se encuentra en el Apéndice A.

Como indicador principal de atractividad económica de los diseños, se calculó el Valor Actual Neto (VAN) para cada uno de los escenarios de producción de hidrocarburos a partir de residuos de biomasa. Adicionalmente, se halló el MESP (Minimum Estimated Selling Price, o mínimo precio de venta estimado) del biosingás para los casos de gasificación de residuos de biomasa. El MESP sería el precio al cual debería venderse la mezcla gaseosa para que el VAN de la planta de producción de biosingás sea nulo al final del período de operación. Se asumió en todos los casos una vida útil de 20 años.

## 4. Resultados experimentales y discusión

### 4.1. Caracterización de materiales catalíticos

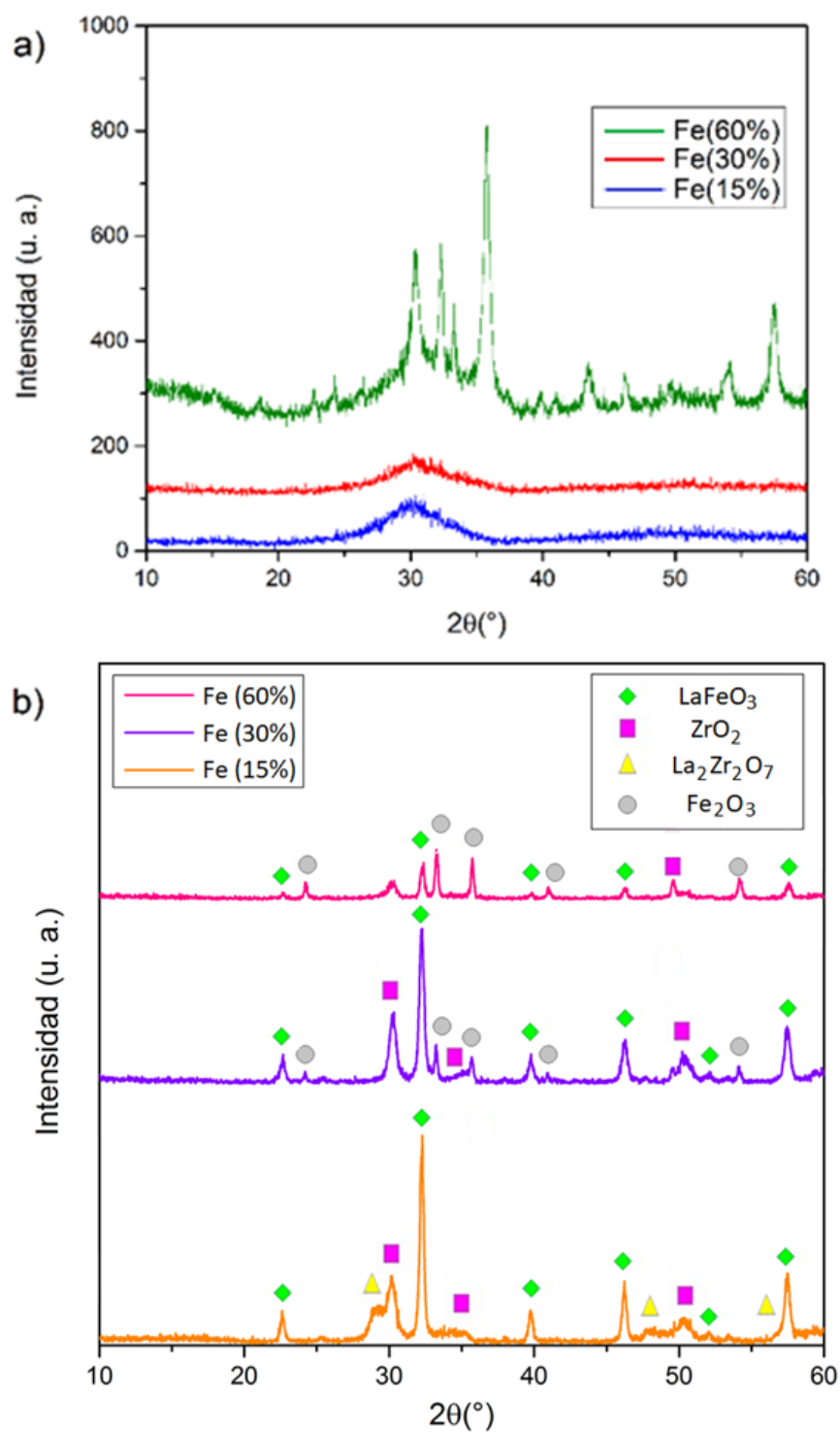
Los precursores de los diferentes materiales se caracterizaron por análisis termogravimétrico. La Figura 14a muestra los termogramas obtenidos para los materiales que contienen Fe, La y Zr. La pérdida de masa a temperaturas menores a los 165 °C se asocia a la eliminación de solvente. A temperaturas superiores, la pérdida de masa se asocia a la descomposición de materia orgánica y liberación de compuestos volátiles, lo que conduce a la formación de diferentes compuestos sólidos que darán lugar a la estructura típica de los catalizadores.



**Figura 14:** Termogramas de los precursores de los materiales sólidos: a) Fe(X%)LaZr; b) FeSiO<sub>2</sub>-KCu.

La variación de masa para los materiales Fe(X%)LaZr es menor al 15% (Figura 14a). Para los materiales con contenido de hierro de 30 y 60% se puede ver que, a temperaturas superiores a los 800 °C, ya no se aprecian variaciones significativas de masa, evidenciando de esta manera la total transformación de los precursores a los correspondientes óxidos metálicos. Sobre la base de estos resultados, y en base a las condiciones utilizadas en trabajos anteriores [31], se fijó la temperatura de calcinación de 700 °C para obtener los catalizadores a ser empleados en la síntesis Fischer-Tropsch. A dicha temperatura se tendrán materiales compuestos mayoritariamente por óxidos de los 3 metales con un muy bajo grado de cristalización y parámetros texturales (área específica y porosidad) en valores relativamente altos.

Para el material FeSiO<sub>2</sub>-KCu (Figura 14b) se observa una variación de masa superior (del entorno de un 25%, debiéndose esto a la descomposición del complejo de oxalato de hierro). Sin embargo, la temperatura a la cual se deja de apreciar una variación de masa es considerablemente menor, del entorno de los 550 °C. De igual manera que para los demás materiales catalíticos, la calcinación se realizó a 700 °C.



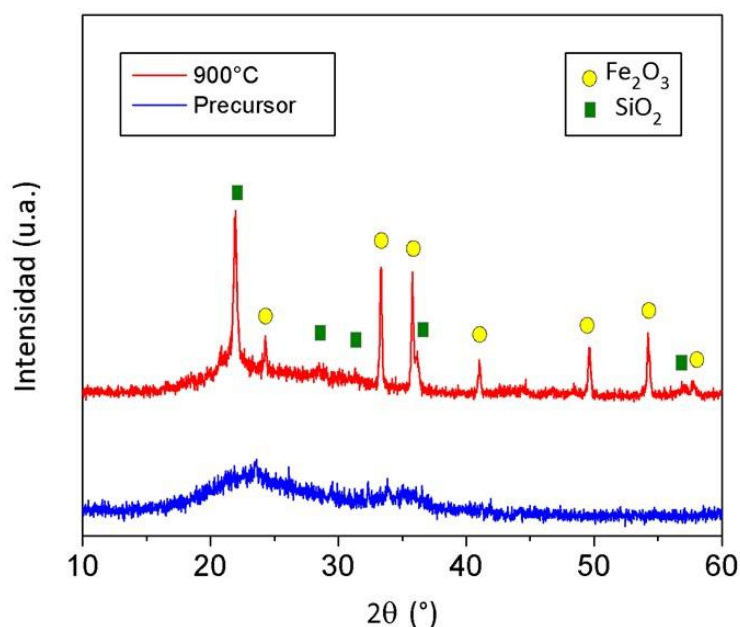
**Figura 15:** Espectros de difracción de rayos X para los precursores de los catalizadores Fe(X%)LaZr: a) calcinados a 700 °C, b) calcinados a 900 °C.

Los materiales tipo Fe(X%)LaZr se caracterizaron por difracción de rayos X. La Figura 15 muestra los resultados obtenidos para 2 distintas temperaturas finales de calcinación. Para los calcinados a 700 °C se observaron estructuras de baja cristalinidad, en acuerdo con los termogramas de la Figura 14a que muestran que a esa temperatura recién comienza la última etapa que conduce a la formación de los óxidos metálicos. Para los calcinados a 900 °C fue posible identificar las fases cristalinas presentes y cuantificar su concentración (ver Tabla 1). Para el catalizador con más baja concentración de hierro (15%), La interacciona con el Fe para formar la fase perovskita LaFeO<sub>3</sub> y con el Zr para formar la fase pirocloro La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. No se aprecia presencia de una fase que contenga únicamente al Fe, mientras que sí se aprecia la presencia de una fase de ZrO<sub>2</sub>, lo cual sugiere que el La tiende a interactuar preferentemente con el Fe y que solo el exceso de La es el que interacciona con el Zr. Esa tendencia se confirma para el catalizador con mayor contenido de hierro (30%) en el que la fase pirocloro deja de estar presente, debido a que el La se consume totalmente en la formación de la fase perovskita LaFeO<sub>3</sub>, dejando al Zr únicamente como ZrO<sub>2</sub>. Con el aumento de la cantidad de Fe también se genera un exceso de este, lo cual da lugar a cantidades crecientes de la fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ello también puede observarse en los difractogramas de los precursores calcinados a 700 °C, donde el aumento en el grado de cristalinidad del material con la carga de Fe se asocia a ese mayor contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Paralelamente, se puede observar que en ningún momento ocurre reacción entre Fe y Zr, lo cual evidencia la débil interacción entre ambos metales, como se reporta en [67]. Este comportamiento es similar al de materiales del mismo tipo, los cuales se habían obtenido mediante otra técnica de síntesis (coprecipitación con ácido oxálico) [31].

**Tabla 1:** Porcentajes de las fases presentes en los catalizadores Fe(X%)LaZr calcinados a 900 °C.

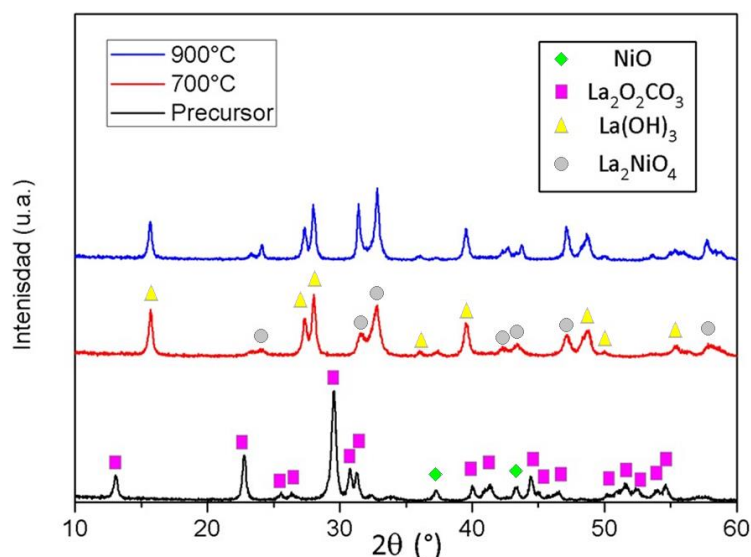
Catalizador	Fase cristalina			
	LaFeO <sub>3</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Fe(15%)LaZr	41,78	36,24	21,98	-
Fe(30%)LaZr	38,22	26,95	-	34,83
Fe(60%)LaZr	10,24	13,77	-	75,99

La Figura 16 muestra que para el material soportado sobre sílice de cáscara de arroz (FeSiO<sub>2</sub>-KCu) se identificaron las fases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, en tanto que no pudo constatar presencia de fases correspondientes a los otros dos metales (a saber, K y Cu), siendo una causa probable de esto la baja concentración que dichos metales presentan (1% en masa para K, y en relación atómica Cu:K de 1:20).



**Figura 16:** Espectro de difracción de rayos X para el precursor y calcinado a 900 °C del catalizador FeSiO<sub>2</sub>-KCu.

En la Figura 17 se puede observar los resultados de difractogramas realizados al catalizador Ni/La a ser utilizado en el reformado de etanol. Se observa la presencia de NiO y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para el precursor (material sin calcinar). El primero se mantiene luego de la calcinación, pero el segundo se descompone para formar La(OH)<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Al aumentar la temperatura de calcinación a 900 °C se observan picos más definidos, probablemente asociado a un mayor tamaño de cristales, pero sin diferencias en el número de picos presentes (los compuestos presentes son los mismos que para el material calcinado a 700 °C). Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la bibliografía en la que este tipo de catalizador presenta una elevada resistencia a la formación de coque, lo que permite que conserven su actividad durante su empleo en el reformado de etanol [58, 68, 69, 70].



**Figura 17:** Espectro de difracción de rayos X para el precursor y calcinado a 900°C del catalizador Ni/La.

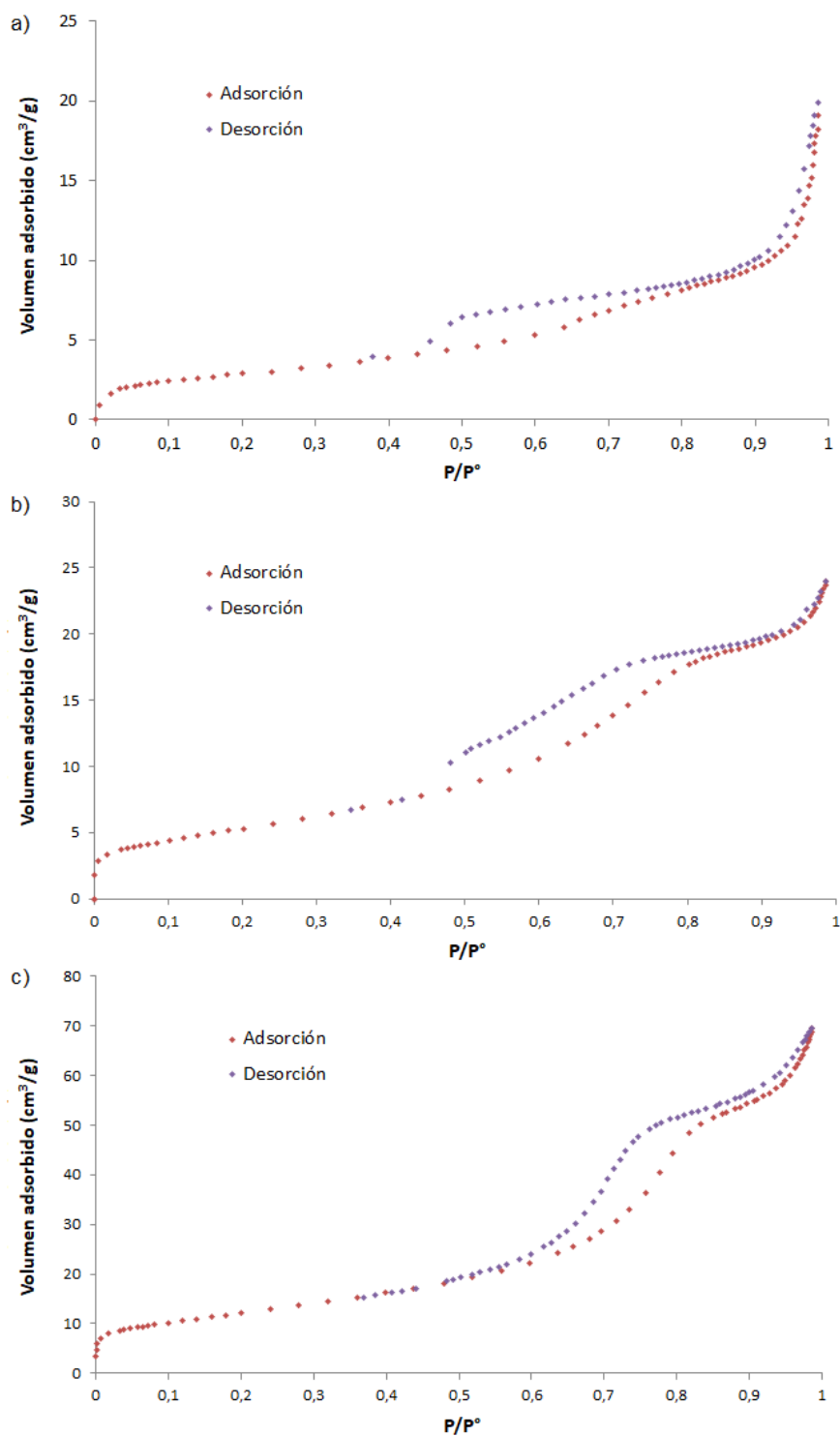
La Tabla 2 muestra el área específica determinada por el método BET de los materiales catalíticos Fe(X%)LaZr obtenidos por calcinación a 700 °C. Solo se determinaron para estos catalizadores ya que son los que serán utilizados en el estudio comparativo de su comportamiento catalítico en función de su contenido de Fe. Los resultados de estos análisis permitieron observar un aumento del área específica considerable en comparación con la síntesis de estos mediante la técnica de coprecipitación antes mencionada [31].

**Tabla 2:** Áreas específicas determinada por el método BET de los catalizadores Fe(%X)LaZr en función de la concentración de hierro y de la técnica de síntesis.

Catalizador	Fe(15%)LaZr	Fe(30%)LaZr	Fe(60%)LaZr	Técnica de síntesis
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	11,0	19,5	43,8	Pechini
	<4,0	<4,0	<4,0	Coprecipitación [24]

Adicionalmente, el estudio de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para los diferentes materiales permitió alcanzar otras conclusiones (Figura 18). Específicamente, se observaron isothermas tipo IV con muy baja adsorción en los valores de presión relativa más bajos para los tres materiales, lo que se corresponde con un sólido de baja microporosidad. Adicionalmente, el loop de histéresis refleja cierta mesoporosidad, con condensación capilar en los mesoporos (Curso “Catalizadores y Adsorbentes: preparación, caracterización y aplicaciones tecnológicas”, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Udelar).





**Figura 18:** Isothermas de adsorción obtenidas para los materiales: a) Fe(15%)LaZr, b) Fe(30%)LaZr y c) Fe(60%)LaZr.

## 4.2. Ensayos catalíticos

### 4.2.1. Ensayos de reformado de etanol

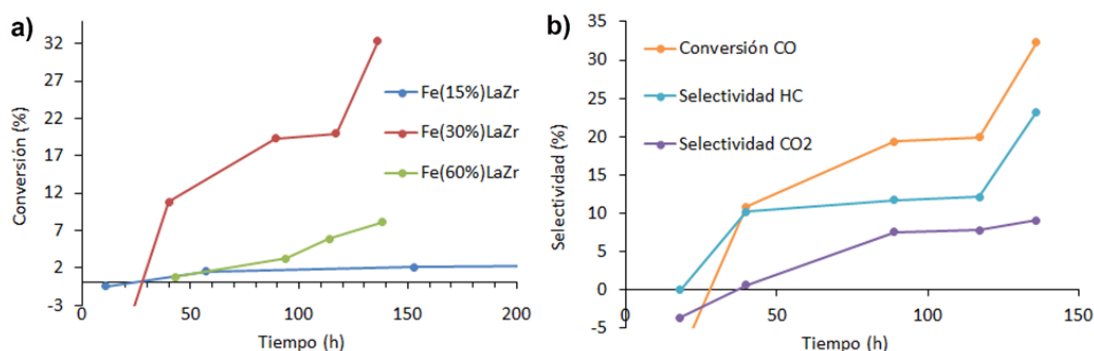
En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos en un primer ensayo de reformado de etanol de aproximadamente 60 horas de ensayo. En la Tabla 3 se puede apreciar que la composición de la mezcla gaseosa se mantiene relativamente constante, y que la relación molar  $H_2/CO$  se mantiene en un rango de entre 4,5 y 5,5. Esta relación es bastante superior a las utilizadas en procesos industriales de generación de hidrocarburos pesados mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (próximas a la estequiométrica), lo cual supone que su utilización en la síntesis Fischer-Tropsch favorecerá la generación de hidrocarburos livianos, en la medida que las etapas de hidrogenación de los distintos intermediarios de reacción serán favorecidas frente a las de crecimiento de cadena en el mecanismo de reacción típico. Las condiciones experimentales empleadas en este ensayo se utilizaron para la posterior operación del montaje de síntesis Fischer-Tropsch correspondiente a la configuración 1.

**Tabla 3:** Resultados de selectividades, rendimientos y relación molar  $H_2/CO$  para el ensayo de reformado húmedo de etanol para el catalizador Ni/La a 700 °C, relación molar etanol:agua 1:3.

t (min)	Selectividad (%)				Rel. molar $H_2/CO$
	$H_2$	$CH_4$	CO	$CO_2$	
1050	65,55	4,25	14,48	15,71	4,53
2340	65,49	4,83	12,23	17,45	5,36
3720	64,65	4,79	12,74	17,83	5,08

### 4.2.2. Ensayos de FTS con catalizadores Fe(X%)LaZr

En la Figura 19a se pueden ver los resultados obtenidos con los materiales Fe(X%)LaZr y con la alimentación de la mezcla obtenida por reformado de etanol (ver Tabla 3). Se puede observar el crecimiento de la conversión de CO como resultado de la activación del catalizador. Durante la activación tiene lugar la formación gradual de la o las fases de mayor actividad catalítica por reducción del hierro y posterior formación de carburos [71] y para este tipo de catalizadores ya fue observada con los sintetizados anteriormente por la técnica de coprecipitación [31]. Si bien un tratamiento previo con hidrógeno puro podría haber acelerado la etapa de reducción de hierro, la activación resultante seguiría dependiendo de la presencia de CO para la formación de la fase activa a base de los carburos de hierro. Al final del ensayo de casi 140 horas se alcanzan conversiones de CO inferiores a 10% para los catalizadores con 15% y 60% de carga de hierro, mientras que para el material Fe(30%)LaZr la conversión alcanza un 32,3% a las 150 horas (final del ensayo). En la Figura 19b se observan la conversión de CO y las selectividades a hidrocarburos y  $CO_2$  para el catalizador Fe(30%)LaZr. Se aprecia que se alcanzan selectividades a HC cercanas a 25%. En la Tabla 4 se resumen los resultados de conversión y selectividades al final de los ensayos.



**Figura 19:** Resultados para Fe(X%)LaZr de: a) conversión de CO para los tres materiales y, b) conversión de CO, selectividad hacia hidrocarburos y hacia CO<sub>2</sub> para Fe(30%)LaZr.

**Tabla 4:** Resultados de conversión, selectividades, productos generados y relación molar H<sub>2</sub>/CO para los materiales Fe(X%)LaZr a 300 °C y 1 atm al final de los ensayos.

Fe(X%)LaZr	X <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>HC</sub> (%)	Selectividad a hidrocarburos		
				C1	C2	C3 <sup>+</sup>
15	2,36	-7,62	9,98	96,20	3,80	-
30	32,32	9,08	23,24	79,08	20,58	0,34
60	8,11	0,73	7,38	91,91	8,09	-

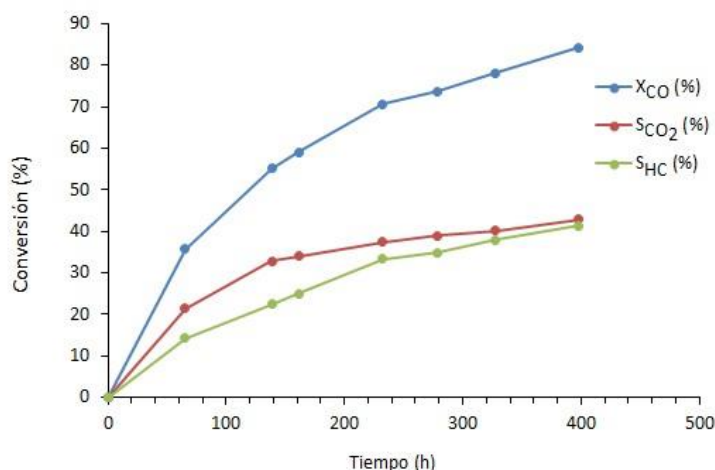
Estos resultados muestran que, en las condiciones utilizadas, estos catalizadores solo permiten producir hidrocarburos livianos, favorecidos por las condiciones operativas (principalmente presión baja y elevada relación molar H<sub>2</sub>/CO) en concordancia con lo que indica la literatura [72, 73]. También se observa que el catalizador con 30% de Fe es el más activo, al igual que lo observado en ensayos realizados en otras condiciones experimentales (mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> 40:40:15; presión 10 bar) [24], lo cual muestra como las diferencias de propiedades estructurales entre los 3 catalizadores (fases presentes, variaciones de carga de hierro) puede determinar cambios en parámetros cinéticos de las distintas etapas del mecanismo (adsorción-desorción de reactivos, intermediarios y productos, velocidad de reacciones superficiales). En particular, el mejor comportamiento del catalizador conteniendo 30% de Fe puede deberse a la presencia de una mayor dispersión del mismo luego de su reducción a partir de las fases perovskita (LaFeO<sub>3</sub>) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que conduciría al aumento de sitios activos necesarios para catalizar las distintas etapas de síntesis. Proporciones adecuadas de ambas fases (ver Tabla 1) estarían favoreciendo esa mayor dispersión respecto a los catalizadores con menor y mayor cantidad de Fe (Fe15LaZr y Fe60LaZr, respectivamente). También se hace notar que al inicio de los ensayos se encuentra una selectividad negativa hacia CO<sub>2</sub>, lo cual se explica por la conversión del dióxido de carbono presente en la mezcla gaseosa inicial (biosingás) hacia monóxido de carbono por la Reversal Water-Gas Shift reaction (RWGSR):



que se ve favorecida por la elevada relación molar  $H_2/CO$  al ingreso del reactor, de aproximadamente 5 mol  $H_2/mol$  CO y la baja conversión inicial a hidrocarburos. Para más altas conversiones de CO, cantidades crecientes de  $H_2O$  que acompañan a la síntesis de hidrocarburos favorecen la reacción (9) en sentido inverso conduciendo al aumento de  $CO_2$  [74].

#### 4.2.3. Ensayo de FTS con catalizador $FeSiO_2-KCu$

Los resultados correspondientes al ensayo de síntesis con la mezcla sintética  $H_2/CO/CO_2$  (40/40/15) durante 400 horas de duración con el catalizador  $FeSiO_2-KCu$  se muestran en la Figura 20.



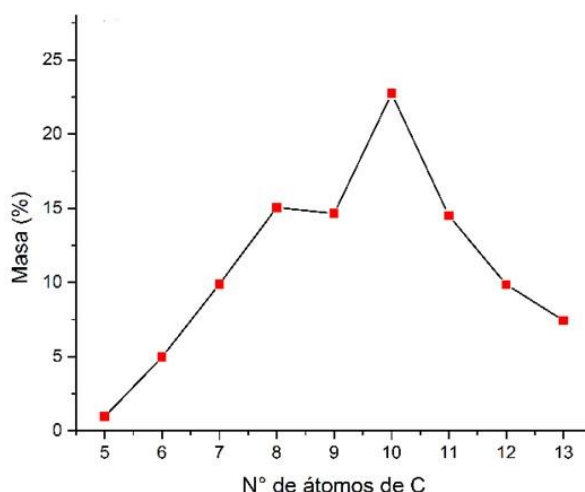
**Figura 20:** Conversiones de CO y selectividades a  $CO_2$  e hidrocarburos para el catalizador  $FeSiO_2-KCu$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 bar, alimentado con la mezcla sintética de biosingás.

Al igual que para los catalizadores de Fischer-Tropsch ensayados en la configuración 1, se observa el incremento de actividad durante todo el ensayo, relacionado con la progresiva formación de las fases activas de Fe (carburos de hierro) a partir del óxido cristalino presente en el catalizador fresco [71]. Puede apreciarse que la conversión total de CO ( $X_{CO}$ ) aumenta hasta el final del ensayo, donde se alcanza un valor de 84,2% con tendencia a seguir aumentando. La conversión final es considerablemente mayor que la obtenida en las condiciones de la configuración 1 en acuerdo con lo reportado en bibliografía, fundamentalmente por influencia de la presión, cuyo aumento favorece la conversión de CO [75]. Los niveles de conversión fueron similares y aún mayores a los obtenidos en iguales condiciones experimentales (composición del singás, temperatura y presión) con catalizadores Fe-La-Zr estudiados previamente [31]. Probablemente, la presencia de  $SiO_2$  confiere una mayor área específica lo que, a su vez, contribuye a una mayor dispersión del hierro y una mayor cantidad de sitios activos para la catálisis. Futuros trabajos podrán permitir establecer comparaciones entre ambos sistemas en las mismas condiciones experimentales

(composición del singás y presión), así como cada uno de ellos en distintas condiciones, y determinar los parámetros texturales de este tipo de catalizadores.

Para la selectividad a  $\text{CO}_2$  se aprecia claramente un incremento inicial hasta alcanzar valores relativamente estables de aproximadamente 40% al superar las 200 horas, en tanto que la selectividad hacia hidrocarburos presenta una tendencia a seguir en aumento, alcanzando un valor de 41,3% al final del ensayo. Esta elevada transformación de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  puede atribuirse al importante efecto de la WGS durante la reacción (Ecuación 4), siendo esto consecuencia de la baja relación molar de  $\text{H}_2/\text{CO}$  en el gas de síntesis utilizado como reactivo en este ensayo ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ). Este fenómeno tiene un impacto muy pronunciado sobre la producción de hidrocarburos, ya que solo la mitad de  $\text{CO}$  convertido pasa a formar combustibles, en tanto que el resto se convierte en  $\text{CO}_2$ .

A diferencia de lo observado en los ensayos con los catalizadores  $\text{Fe}(X\%)\text{LaZr}$ , en las condiciones de este ensayo se produjo una fracción líquida constituida mayoritariamente por hidrocarburos de entre 5 y 13 átomos de carbono, cuya distribución de hidrocarburos se puede observar en la Figura 21, donde se puede apreciar una desviación respecto a la predicha por el modelo de Anderson-Schulz-Flory. Dicha desviación podría atribuirse a la presencia de  $\text{K}$  en el material, donde la presencia de diferentes metales alcalinos en el material catalítico genera una “distribución modificada de Anderson-Schulz-Flory”, la cual podría modelarse como dos probabilidades de crecimiento de cadena diferentes [76]. En el futuro, la repetición de estos ensayos así como una mejor caracterización de las incertidumbres de las determinaciones cromatográficas permitirá confirmar la presencia de dos máximos.



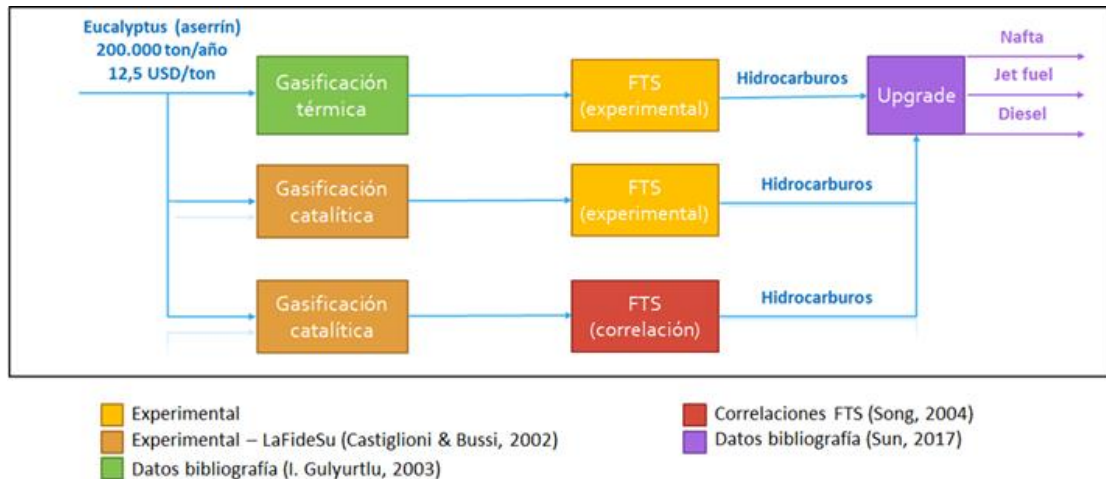
**Figura 21:** Composición de la fase orgánica líquida (% másico) del ensayo con el catalizador  $\text{FeSiO}_2\text{-KCu}$ .

Más allá de la diferencia en los catalizadores utilizados, la razón que más explica la presencia de hidrocarburos más pesados con este catalizador se encuentra en la mayor presión (10 bar), respecto a la utilizada con los catalizadores  $\text{Fe}(X\%)\text{LaZr}$  (1 bar), así como en las menores relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}$  de la mezcla gaseosa alimentada. En futuros trabajos se

ensayarán estos materiales a mayores presiones, y se estudiará el impacto de una menor relación molar  $H_2/CO$  en la conversión de  $CO$ , así como las selectividades hacia hidrocarburos y  $CO_2$ .

## 5. Diseño de procesos para la obtención de singás e hidrocarburos a partir de biomasa vía Fischer Tropsch

Como se mencionó en el Capítulo 2, la obtención de hidrocarburos a partir de biomasa vía síntesis de Fischer-Tropsch se divide en tres etapas: I) generación de biosingás (gasificación/reformado), II) generación de la mezcla de hidrocarburos (síntesis de Fischer-Tropsch), III) upgrade de la mezcla de hidrocarburos. El resumen de los diferentes escenarios considerados se muestra en la Figura 22.



**Figura 22** Resumen de los procesos considerados en el presente estudio.

A continuación, en la sección 5.1, se presentan los procesos diseñados y su implementación en Aspen Plus para la obtención de biosingás, intermediario de interés para la generación de combustibles, partiendo de madera de Eucalyptus. Luego, en la sección 5.2, se presentan los diseños para la obtención de combustibles a partir de biosingás.

### 5.1. Diseños de los procesos de producción de biosingás – Escenarios planteados

La generación de biosingás, intermediario del proceso de generación de combustibles a partir de biomasa, se puede subdividir en 3 etapas: acondicionamiento de biomasa, producción del biosingás, y purificación del biosingás. Para el presente trabajo se consideraron dos escenarios posibles, i) gasificación catalítica de Eucalyptus camaldulensis y ii) gasificación térmica (en ausencia de material catalítico) de Eucalyptus globulus. Si bien la variación en la composición no es considerable, se utilizaron dos fuentes de biomasa diferentes ya que los ensayos de gasificación catalítica y térmica se realizaron con Eucalyptus camaldulensis y Eucalyptus globulus, respectivamente.

#### 5.1.1. Gasificación catalítica

En el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies (LaFiDeSu), Facultad de Química, UdeLaR, se han estudiado los efectos de utilizar diferentes catalizadores para la gasificación de residuos de madera [49, 77, 78]. Se realizó el diseño y modelado del proceso de gasificación catalítica

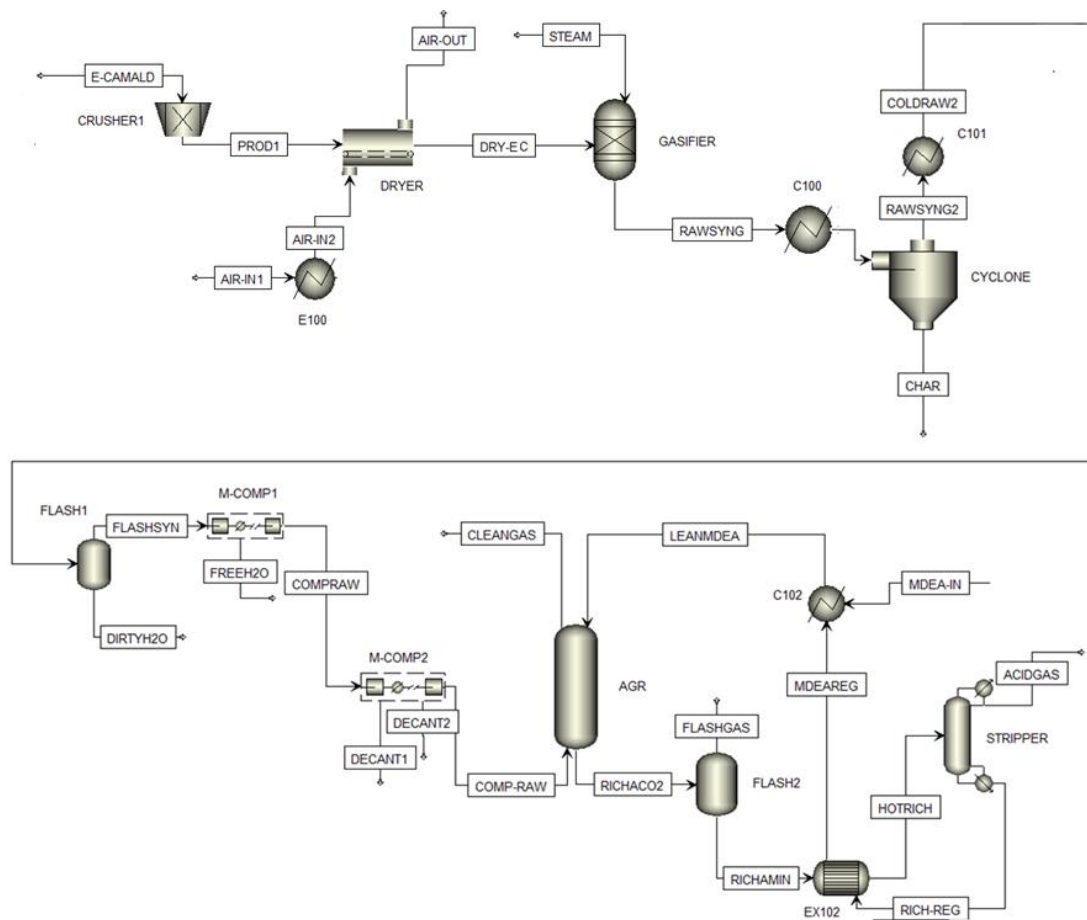
en función de los resultados de [49] ya que dicho trabajo cuenta con información respecto de los hidrocarburos producidos, así como del residuo carbonoso generado durante la gasificación.

Es importante resaltar las hipótesis hechas. En primer lugar, se consideró que no hay formación de alquitrán, lo cual se fundamenta en su baja producción como se encuentra reportado en [49, 79]. En segundo lugar, se estimó que los catalizadores para el sistema de gasificación tienen una vida útil de 6 meses (tomando en cuenta etapas de regeneración), esto a falta de información experimental sobre su vida útil.

#### **5.1.1.1. Diseño base**

La Figura 23 muestra la hoja de procesos correspondiente al diseño que se toma como diseño base. Como se muestra, el primer paso es la trituración de la madera en una chipeadora (CRUSHER) hasta un tamaño de partícula 0,05 metros. Para que el modelo tuviera en cuenta el trabajo realizado en la chipeadora, se ingresó en el modelo el índice de trabajo de Bond en un valor de 15 kWh/ton, valor asumido dentro de un rango recomendado por Aspen Plus para materiales duros. Adicionalmente, se asumió una eficiencia mecánica de 0,85, y se eligió la ley de Kick como ley de trabajo.





**Figura 23:** Hoja de procesos correspondiente al diseño base de la gasificación catalítica de madera.

La corriente de salida del chipeador ingresa a un secador convectivo (DRYER), el cual tiene una configuración de dirección de flujo de aire tipo cruzado, considerando flujo de mezclado de sólido ideal, tiempo de residencia medio de 5 minutos, y NTU (“unidades de transferencia de calor”) igual a 2 [80]. Las propiedades del sólido consideradas fueron “Humedad crítica” ( $X_c$ ) de 0,15, “Humedad de equilibrio” de 0,05, y se consideró un modelo de la curva de secado normalizado de tipo normal. El flujo de aire requerido para alcanzar un valor de humedad adecuado, el cual inicialmente calentado hasta 100 °C en un intercambiador de calor E100, fue obtenido a partir de un análisis de sensibilidad (ver Apéndice B). La temperatura de aire requerida para el secado de biomasa fue extraída de [81].

La siguiente operación corresponde a la gasificación de biomasa, la cual se modela con un bloque RYield (GASIFIER) operando a 900 °C y 1 bar, al cual ingresa la madera previamente triturada y secada (DRY-EC) junto con vapor (STEAM) como agente oxidante (a 200 °C, 1 bar) en una relación másica de “vapor/biomasa” de 0,7 (en base seca). Las selectividades establecidas para los diferentes componentes a la salida del reactor GASIFIER se obtuvieron a

partir de lo reportado en [49] para el catalizador dolomita (Tabla 6). Adicionalmente, se considera una eficiencia de un 90% para la energía aportada al gasificador [82].

**Tabla 6:** Datos ingresados para modelado del gasificador (gasificación catalítica, modelo RYield en Aspen Plus) [49].

Componente	Fracción másica
H <sub>2</sub>	0,0390
CO	0,2754
CO <sub>2</sub>	0,1796
CH <sub>4</sub>	0,0742
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0042
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0045
Benceno	-
Naftaleno	-
Acenaftileno	-
Fenantreno	-
Char	0,0192
Agua	0,4040

La corriente de biosingás que egresa del gasificador debe ser purificada para proteger a los equipos posteriores. Para ello, la corriente es enfriada hasta 300 °C (C100), y posteriormente son removidos de ésta los sólidos carbonosos formados en el proceso (CYCLONE). Luego, la corriente gaseosa libre de residuos sólidos es enfriada hasta 50 °C (C101) y enviada hasta una unidad FLASH (operando a 35 °C y 1 bar) para separar el agua condensada.

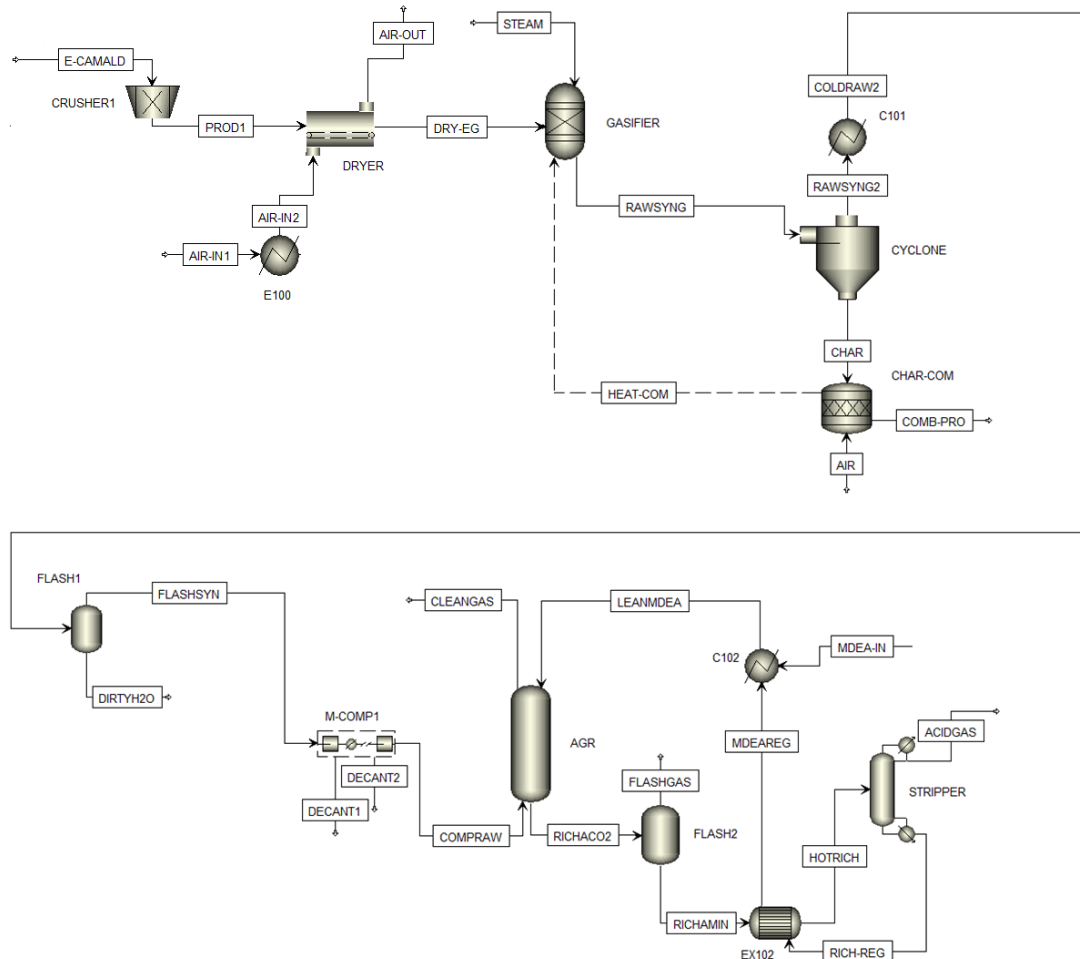
La corriente de biosingás es luego comprimida desde 1 bar hasta 73 bar, utilizando para ello dos compresores de múltiples etapas (2 y 3 etapas, respectivamente), con remoción del condensado formado entre las etapas.

El biosingás comprimido ingresa luego por la base de una torre de absorción en contracorriente con MDEA (metildietanolamina) como absorbente. El compuesto MDEA es uno de los preferidos para la captura de CO<sub>2</sub>, ya que este absorbente se caracteriza por su estabilidad y su menor tendencia a la corrosión en comparación con otras aminas [83]. La corriente de MDEA que sale por la base de la torre ingresa a una torre flash (FLASH2, operando a 38 °C y 11 bar), removiendo así parte del CO y CO<sub>2</sub> capturado, calentada hasta 120 °C en un intercambiador (bloque EX102) y regenerada en una torre de stripping (STRIPPER, de 20 platos operando a 3,3 bar, considerando caída de presión despreciable), con relación de reflujo de 1,6 (molar), relación destilado/alimentación (D/F) de 0,60 (molar) e ingresando la alimentación al plato 10. La corriente de MDEA regenerada ingresa luego al intercambiador EX102, de modo tal de aprovechar su energía para realizar el calentamiento de la corriente RICHAMIN. Posteriormente, la corriente regenerada de MDEA se mezcla con una corriente pura (MDEA-IN) para compensar las pérdidas del absorbente, e ingresa a la torre de absorción.

Tanto la estructura de la sección correspondiente a la remoción de CO<sub>2</sub>, como las condiciones operativas de las diferentes operaciones unitarias fueron tomadas de una planta de Qatar de remoción de CO<sub>2</sub>, donde se comparan los resultados experimentales con los obtenidos por simulación en Aspen Plus [84, 85].

### 5.1.1.2. Diseño alternativo 1

En la Figura 24 se observa la hoja de procesos del diseño alternativo 1.



**Figura 24:** Hoja de procesos correspondiente al diseño alternativo 1 de la gasificación catalítica de madera.

Para esta alternativa se realizan las siguientes modificaciones al diseño base:

Remoción de intercambiador de calor C100: si bien la generación de alquitrán es despreciable en el presente diseño de gasificación, sí se llegaran a generar pequeñas cantidades, al enfriar la corriente se realizaría su condensación, lo cual puede ocasionar daños a cañerías y equipos por corrosión [86].

Combustión de residuo sólido (char): uno de los principales costos operativos asociados a la gasificación de biomasa está relacionado a la demanda de energía para operar el reactor de gasificación. Es por esta razón que una posibilidad que se plantea en diversas publicaciones [63, 79, 87] es la de, posterior a la remoción del residuo sólido generado, enviar este último a una unidad donde sea quemado para la generación de calor. Este cambio permitiría paralelamente el aprovechamiento de un residuo, así como minimizar los costos asociados al tratamiento de efluentes.

Remoción de un compresor: uno de los costos de capital más elevados corresponde a los compresores de biosingás previo al ingreso de la torre de absorción [88]. Es por esta razón que se plantea utilizar un único compresor de múltiples etapas que efectúe todo el trabajo.

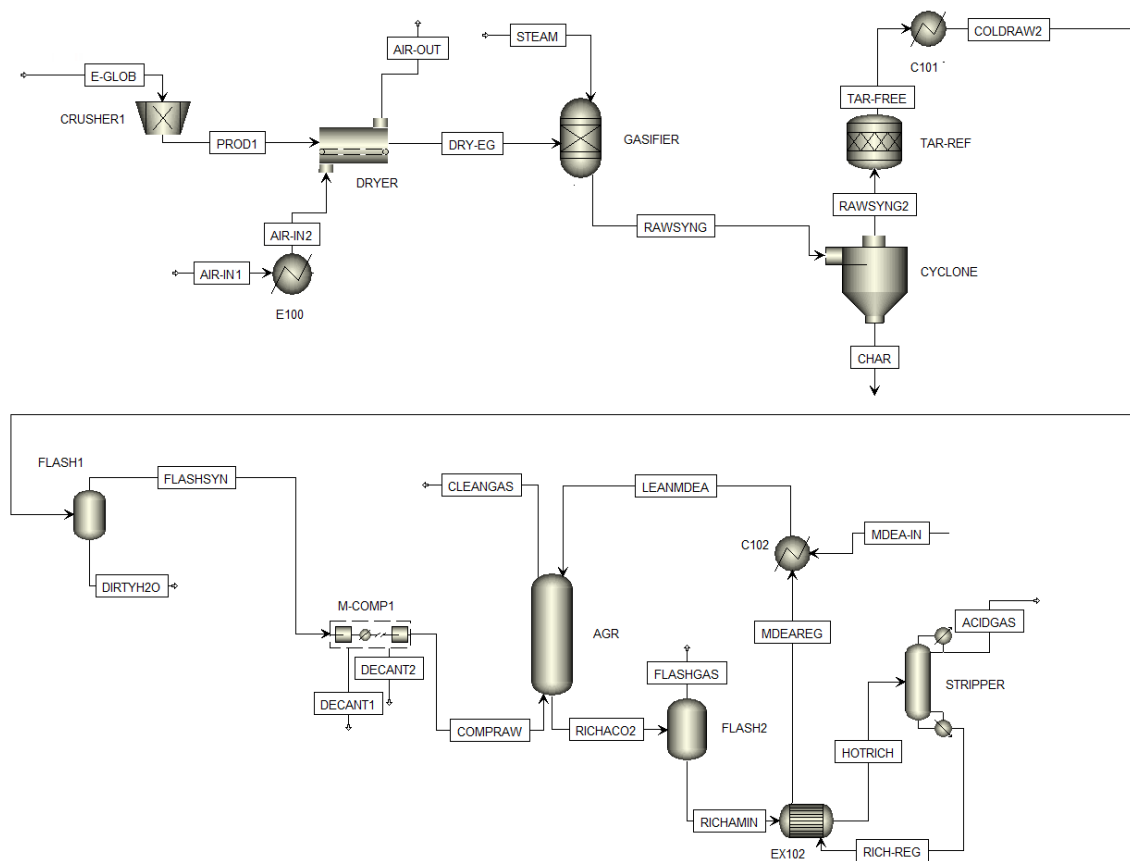
Modificación en torre de stripping: en la sección de remoción de CO<sub>2</sub> se efectuaron diversas modificaciones operativas y de diseño a la torre de stripping. Entre ellas: 1) número de platos: 10 (minimizando costos de capital), 2) la alimentación ingresa en el plato 5, y 3) relación destilado/alimentación (D/F) igual a 0,58 (mol/mol), logrando así una mayor recuperación del absorbente MDEA.

### **5.1.2. Gasificación térmica**

El proceso de generación de biosingás por gasificación en ausencia de un catalizador se denomina “gasificación térmica”. Como consecuencia de la ausencia de catalizador, la formación de alquitrán es relevante, por lo tanto, debe ser considerada [87, 89].

#### **5.1.2.1. Diseño base**

La Figura 25 presenta el diseño base del proceso de gasificación térmica. El proceso se puede dividir en las mismas etapas que el de gasificación catalítica: 1) acondicionamiento del material lignocelulósico, 2) gasificación del material, y 3) acondicionamiento del biosingás generado.



**Figura 25:** Hoja de procesos correspondiente al diseño base de la gasificación térmica de madera.

La etapa de acondicionamiento de biomasa es igual a la planteada anteriormente, donde primero la biomasa es triturada hasta un tamaño de partícula de 0,05 m, y es posteriormente secada hasta aproximadamente un 10% (en masa), según lo reportado en [90]. Para la determinación del flujo de aire requerido para alcanzar este valor de humedad, se realizó un análisis de sensibilidad de igual manera que en la gasificación catalítica, a partir del cual se llega a que se requiere un flujo de 223.711 kg/h de aire a 100 °C.

Para la segunda etapa, la generación de biosingás, el reactor se modela utilizando un bloque RYield. Dicho reactor opera a una temperatura de reacción de 1000 °C y al mismo ingresa una corriente de vapor con relación másica vapor:biomasa (en base seca) igual a 0,8:1. El material lignocelulósico se descompone en una fracción gaseosa (biosingás) y una fracción sólida (residuo carbonoso, considerado únicamente como carbón), cuyos rendimientos fueron tomados de [90]. Adicionalmente, se consideró también la formación de alquitrán, para lo cual se tomó un valor de 30 g de alquitrán formado por kg de biomasa convertida (aserrín), valor reportado en [91] para la temperatura de operación considerada. En cuanto a la composición de alquitrán, se tomó la reportada en [92], así como los componentes más habitualmente

identificados durante experiencias de gasificación de madera, donde predominan los siguientes: benceno, naftaleno, acenaftileno y fenantreno (Tabla 7) [93, 94].

**Tabla 7:** Datos ingresados para modelado del gasificador (gasificación térmica, modelo RYield en Aspen Plus) [90-92].

Componente	Fracción másica
H <sub>2</sub>	0,0258
CO	0,2920
CO <sub>2</sub>	0,1620
CH <sub>4</sub>	0,0491
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0086
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0092
Benceno	0,0127
Naftaleno	0,0016
Acenaftileno	0,0011
Fenantreno	0,0005
Char	0,0264
Agua	0,4111

Finalmente, la etapa de purificación y acondicionamiento del biosingás adiciona un reactor de reformado de alquitrán posterior al ciclón, de manera de reducir su concentración en la corriente a valores aceptables, pero manteniendo la disposición de equipos original luego del reactor anteriormente mencionado. El reactor de reformado de alquitrán convierte no sólo a los componentes que conforman a dicho alquitrán, sino además a hidrocarburos livianos (metano, etano, eteno, etileno) y compuestos de nitrógeno presentes asumidos como ausentes en el presente diseño por las características de la biomasa. De esta manera, se evita la corrosión de cañerías y equipos por condensación de los vapores de alquitrán, y se logra una mayor generación de biosingás [79, 95]. Dicho equipo opera a una temperatura de 860 °C y una presión de 1 bar, logrando valores de conversión mostrados en la Tabla 8, los cuales fueron tomados de [96].

**Tabla 8:** Conversiones de hidrocarburos y componentes del alquitrán en reactor de reformado.

Componente	Conversión (%)
Metano (CH <sub>4</sub> )	80
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	99
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	90
Alquitrán (C <sub>10+</sub> )	99,9
Benceno	99

Posteriormente, la corriente resultante es enfriada hasta 50 °C (C101), y enviada hasta una unidad FLASH (operando a 35 °C y 1 bar) para separar el agua condensada. La corriente de biosingás es luego comprimida desde 1 bar hasta 73 bar, utilizando un compresor de tres etapas, con remoción del condensado formado entre las etapas. Luego, la corriente de biosingás ingresa a una torre de absorción en contracorriente con MDEA como absorbente. La corriente de MDEA que sale por la base de la torre ingresa primero a una torre flash (FLASH2, operando a 38 °C y 11 bar), es posteriormente calentada hasta 120 °C en el intercambiador EX102 (aprovechando la energía de la corriente caliente RICHMIN), y regenerada en una torre stripper (STRIPPER, de 20 platos operando a 3,3 bar, considerando caída de presión despreciable), con relación de reflujo de 1,6 (molar), relación destilado/alimentación (D/F) de 0.58 (molar) e ingresando la alimentación al plato 10. La corriente de MDEA regenerada es recirculada, y una corriente pura de MDEA es mezclada con la primera, previo al reingreso a la torre de absorción, compensando así las pérdidas del absorbente.

### **5.1.2.2 Diseño alternativo**

Este diseño toma como base el anterior, pero considerando mejores condiciones para recuperación de la MDEA: se opera el bloque STRIPPER con 10 platos y una diferente relación destilado/alimentación, pasando ésta a valer 0,58 (mol/mol).

## **5.2 Diseño de procesos para síntesis de Fischer-Tropsch**

Como se mencionó en el Capítulo 2, la síntesis de Fischer-Tropsch es fuertemente dependiente de la relación molar  $H_2/CO$  del biosingás alimentado al reactor de FTS. En la parte experimental de la maestría se sintetizó el material catalítico  $FeSiO_2-KCu$ , el cual se utilizó en un reactor alimentado por una corriente de biosingás con una relación molar  $H_2/CO$  próxima a 1. Esto se hizo de esta manera ya que en bibliografía se reporta que la gasificación térmica obtiene un biosingás de relación molar de aproximadamente 1 [79]. Sin embargo, como se verá en la sección 6.2.4, dicha relación se alcanza inmediatamente a la salida del gasificador, y las operaciones que se realizan para acondicionar a la mezcla gaseosa llevan a un aumento progresivo de dicha relación. Para estudiar como este fenómeno afecta a la economía del proceso, y a modo de comparar la performance del catalizador diseñado con otras opciones, se plantearon los siguientes escenarios para el diseño de procesos:

(i) Se utiliza catalizador de FTS con alimentación de biosingás generado por gasificación catalítica, acondicionado de manera tal que ingrese al reactor con una relación  $H_2/CO = 2$ ;

(ii) Se utiliza catalizador de FTS diseñado en esta maestría ( $FeSiO_2-KCu$ ) con alimentación de biosingás generado por gasificación catalítica, acondicionado para que ingrese al reactor con una relación  $H_2/CO = 1$ ;

(iii) Se utiliza catalizador de FTS diseñado en esta maestría ( $FeSiO_2-KCu$ ) con alimentación de biosingás generado por gasificación térmica, acondicionado de manera tal que ingrese al reactor con una relación  $H_2/CO = 1$ . Se describen aquí los procesos de conversión de biosingás

a hidrocarburos para estos casos, considerando tres áreas principales: 1) acondicionamiento del biosingás, 2) síntesis de hidrocarburos y 3) upgrade de hidrocarburos pesados.

### **5.2.1 Diseño considerando datos de literatura**

En esta sección se utiliza la ecuación 7 determinada por Song et al. [24] para determinar la composición de la mezcla de hidrocarburos obtenida en un reactor de FTS a partir de sus condiciones operativas (i.e. temperatura, presión, conversión deseada de CO) y las propiedades del biosingás en la alimentación (i.e. relación molar H<sub>2</sub>/CO, fracciones molares).

La conversión de CO es determinada para el catalizador utilizado, y mediante las ecuaciones 6 y 7 se obtienen las fracciones másicas para cada uno de los hidrocarburos generados en la síntesis de Fischer-Tropsch (como se describió en la sección 2.3.2).

#### **5.2.1.1 Diseño base**

En la Figura 27 se muestra la hoja de procesos de la síntesis de hidrocarburos mediante síntesis de Fischer-Tropsch.



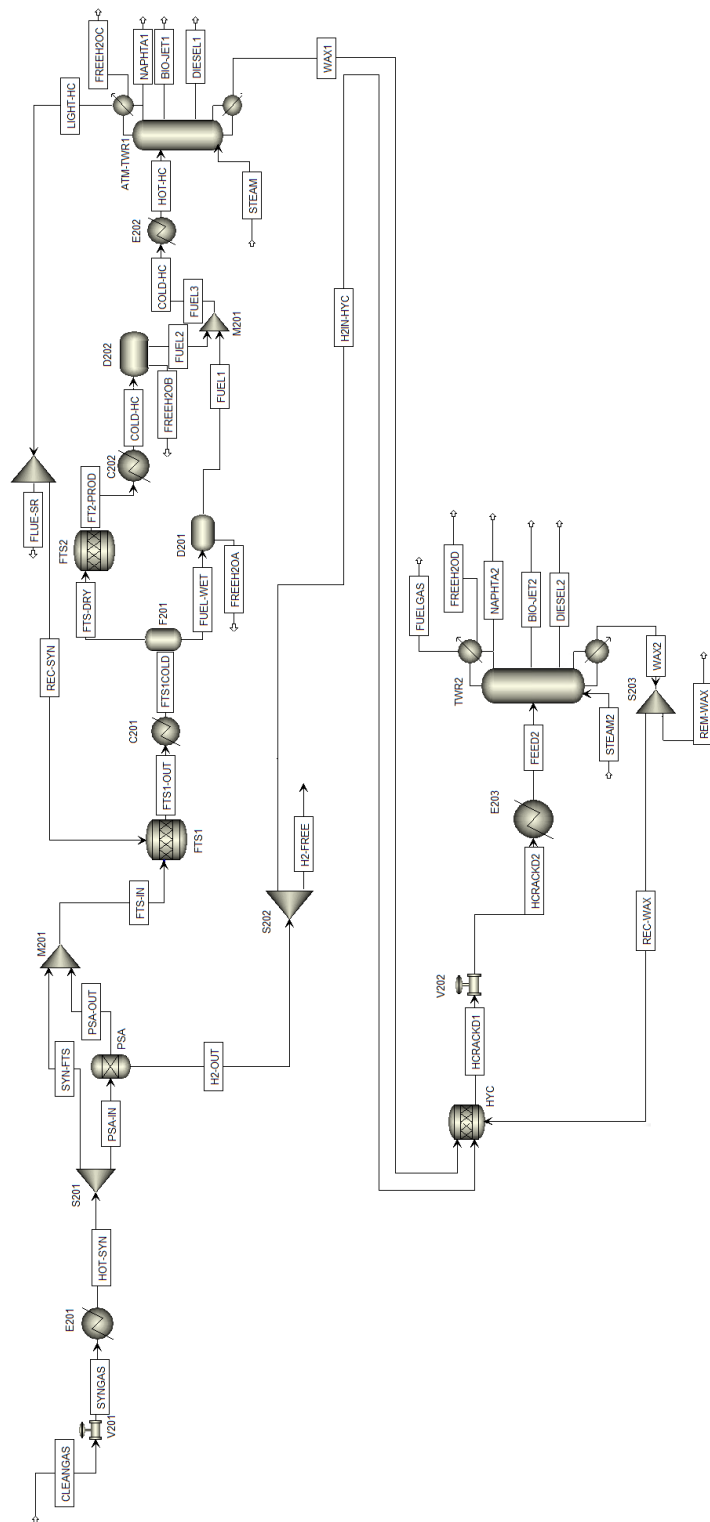


Figura 27: Hoja de procesos del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch para el diseño base.

Se asume para este diseño que se utiliza como alimentación la corriente de biosingás resultante del proceso de gasificación catalítica (corriente CLEAN GAS) de la Sección 5.1.1.2. Esta corriente debe ser despresurizada, calefaccionada y su relación  $H_2/CO$  ajustada a un valor de aproximadamente 2 previo a su ingreso al reactor de FTS.

La despresurización se realiza hasta 20 bar, y su calentamiento hasta 220 °C (intercambiador de calor E201), siendo estas las condiciones operativas de presión y temperatura para los reactores de síntesis de Fischer-Tropsch aquí consideradas.

Para la adecuación de la relación molar de  $H_2/CO$  hasta un valor aproximadamente igual a 2 existen diversas alternativas, por ejemplo: el uso de membranas [97], un reactor que adecúe esa relación mediante la reacción de Water-Gas Shift (reactor de WGS) [63], o el uso de unidades de PSA (Pressure Swing Adsorption) [98]. Esta última opción, donde una unidad de PSA se compone de una batería de columnas que separen selectivamente al hidrógeno, fue la considerada en este diseño. Para ello, se modela a toda la unidad como un separador ideal, tomando sus especificaciones de diseño de [63], las cuales son: obtención de una corriente de hidrógeno ( $H_2$ -OUT) con una pureza de 99,9% (molar), y una eficiencia de 85% (molar). Dicha eficiencia refiere a la cantidad de hidrógeno (del total que ingresa a la unidad) que es capaz de adsorber y posteriormente recuperar con un 99,9% de pureza. Tomando en consideración estas especificaciones, se determina la fracción de biosingás que debe enviarse a la unidad de PSA (corriente PSA-IN), de modo tal que al mezclar las corrientes SYN-FTS (la fracción de biosingás que no ingresa a la unidad PSA) y PSA-OUT (conteniendo todos los componentes gaseosos no absorbidos), la corriente FTS-IN posea una relación molar  $H_2/CO$  igual a 2,1.

Para la síntesis de Fischer-Tropsch, se considera el uso de 2 reactores en serie, disposición propuesta por Arabi et al. [99] para lograr un mayor aprovechamiento del biosingás. El modelado de ambos reactores (bloques FTS1 y FTS2) se realiza con bloques RStoic; se ingresaron todas las reacciones considerando la formación de hidrocarburos de cadenas de entre 1 a 30 átomos de carbono y despreciando la formación de alcoholes (siendo metanol y etanol los más habituales) ya que se ve desfavorecida por las condiciones operativas consideradas para el presente proceso [100]. Se asumió un catalizador de hierro con soporte de sílice (el cual la empresa Eltron RD comercializa actualmente), ya que presenta valores de conversión de CO elevados (aproximadamente 80%), y estable en períodos de tiempo adecuados (3 meses, aproximadamente) [101, 102]. En función de lo anterior, se determinó que lo más adecuado era fijar la conversión de CO en 80%. En la Tabla 9 se resumen las reacciones y conversiones tenidas en cuenta para este reactor.

**Tabla 9:** Reacciones de síntesis de hidrocarburos consideradas en los reactores de FTS.

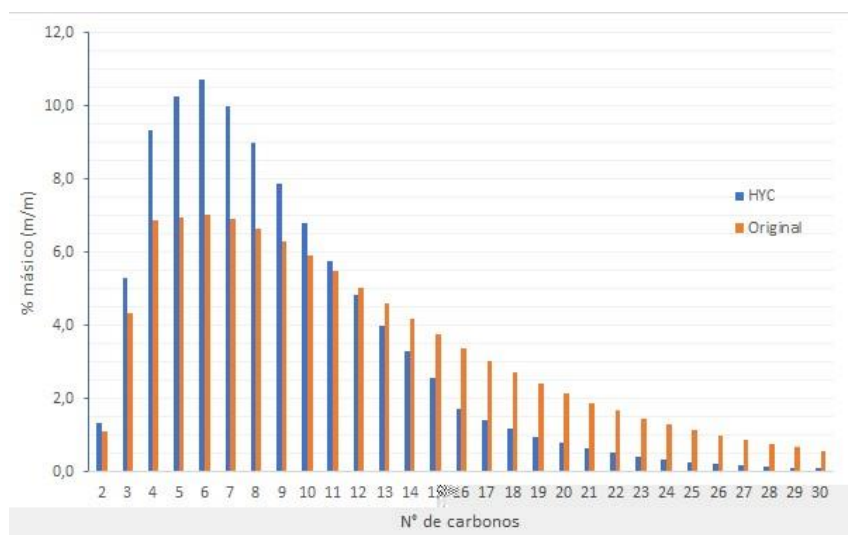
Reacción	Conversión HC	Reacción	Conversión HC
$3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,0786	$39\text{H}_2 + 19\text{CO} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{40} + 19\text{H}_2\text{O}$	0,0188

hidrocarburos pesada. Para el hidro craqueo se utiliza una fracción de la corriente de hidrógeno proveniente del PSA. Las condiciones de operación del bloque HYC se fijaron en 250°C y 3,5 bar [103]. Dicho bloque fue modelado como un RStoic, donde las diferentes reacciones de hidro craqueo fueron fijadas para hidrocarburos de cadenas con más de 7 átomos de carbono (Tabla 10). Ésto se hizo teniendo en cuenta información bibliográfica sobre el hidro craqueo de las llamadas ceras obtenidas durante la síntesis de Fischer-Tropsch (correspondientes a la fracción pesada de hidrocarburos) [50, 103]. La distribución de hidrocarburos final se obtuvo considerando: distribución equimolar para hidrocarburos de más de 7 carbonos, nula descomposición de hidrocarburos de menos de 6 carbonos, sin formación de hidrocarburos de cadenas de menos de 4 carbonos, y formación de isómeros predominantemente livianos, como los que aparecen reportados en bibliografía [103, 104].

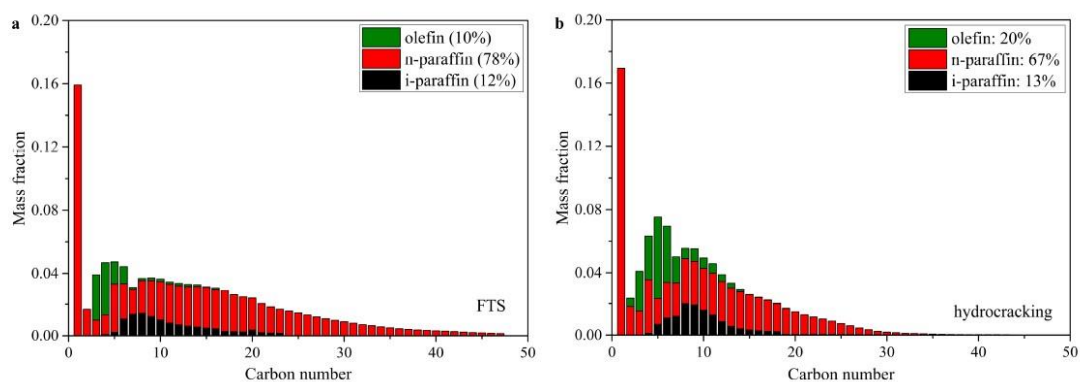
**Tabla 10:** Reacciones y conversiones de hidrocarburos consideradas en la unidad de hidro craqueo.

Reacción	Conversión HC	Reacción	Conversión HC
$H_2 + C_7 \rightarrow C_3 + C_4$	0,081	$H_2 + C_{22} \rightarrow 2C_{11}$	0,740
$H_2 + C_8 \rightarrow 2C_4$	0,155	$H_2 + C_{23} \rightarrow C_{11} + C_{12}$	0,761
$H_2 + C_9 \rightarrow C_4 + C_5$	0,223	$H_2 + C_{24} \rightarrow 2C_{12}$	0,780
$H_2 + C_{10} \rightarrow 2C_5$	0,286	$H_2 + C_{25} \rightarrow C_{12} + C_{13}$	0,798
$H_2 + C_{11} \rightarrow C_5 + C_6$	0,343	$H_2 + C_{26} \rightarrow 2C_{13}$	0,814
$H_2 + C_{12} \rightarrow 2C_6$	0,396	$H_2 + C_{27} \rightarrow C_{13} + C_{14}$	0,829
$H_2 + C_{13} \rightarrow C_6 + C_7$	0,445	$H_2 + C_{28} \rightarrow 2C_{14}$	0,843
$H_2 + C_{14} \rightarrow 2C_7$	0,490	$H_2 + C_{29} \rightarrow C_{14} + C_{15}$	0,855
$H_2 + C_{15} \rightarrow C_7 + C_8$	0,531	$H_2 + C_{30} \rightarrow 2C_{15}$	0,867
$H_2 + C_{16} \rightarrow 2C_8$	0,569	$H_2 + C_{31} \rightarrow C_{15} + C_{16}$	0,878
$H_2 + C_{17} \rightarrow C_8 + C_9$	0,604	$H_2 + C_{32} \rightarrow 2C_{16}$	0,888
$H_2 + C_{18} \rightarrow 2C_9$	0,635	$H_2 + C_{33} \rightarrow C_{16} + C_{17}$	0,897
$H_2 + C_{19} \rightarrow C_9 + C_{10}$	0,665	$H_2 + C_{34} \rightarrow 2C_{17}$	0,905
$H_2 + C_{20} \rightarrow 2C_{10}$	0,692	$H_2 + C_{35} \rightarrow C_{17} + C_{18}$	0,913
$H_2 + C_{21} \rightarrow C_{10} + C_{11}$	0,717		

La distribución de hidrocarburos a la salida del reactor de hidro craqueo se muestra en la Figura 28. Como se muestra en la Figura 29 esta distribución se asemeja a la reportada en bibliografía para ceras generadas por FTS.



**Figura 28:** Distribución de hidrocarburos resultante a partir de hidro craqueo de la mezcla generada en el bloque HHC.

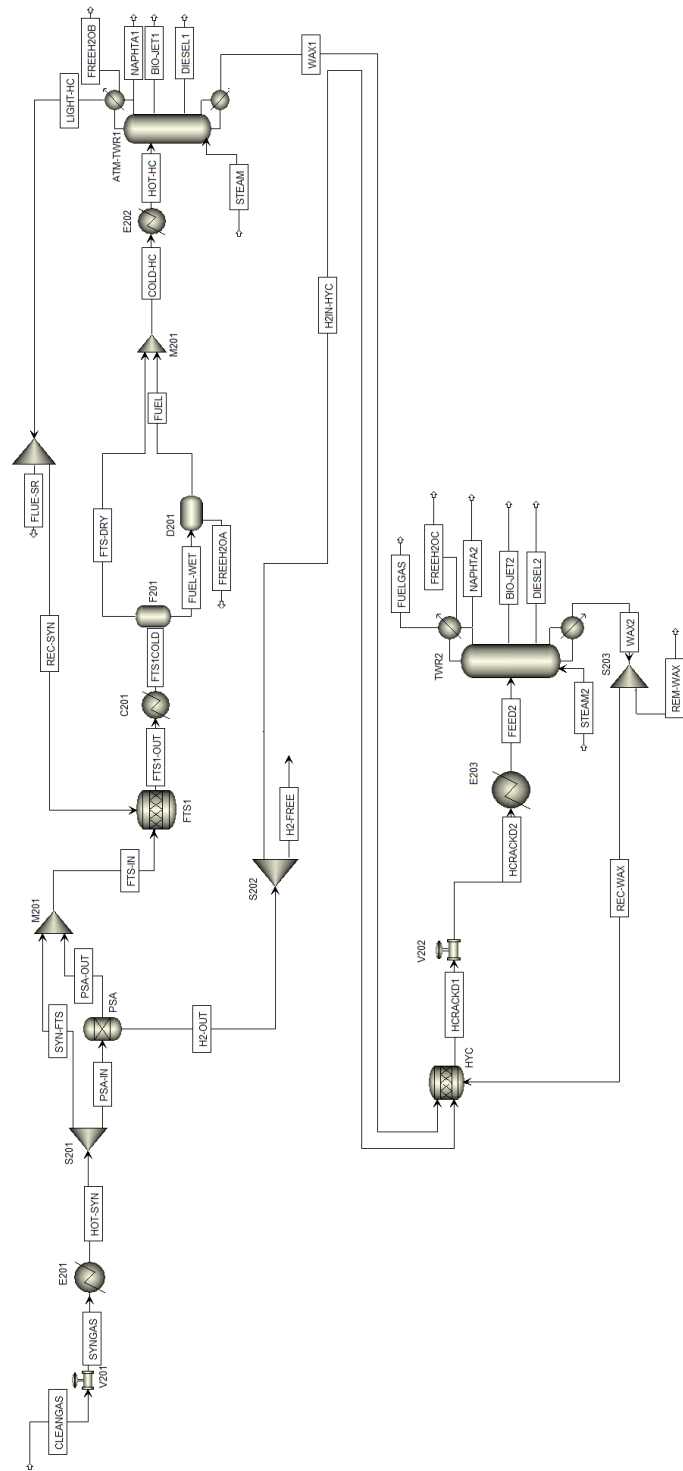


**Figura 29:** Distribución típica de hidrocarburos: a) sin hidro craqueo, y b) posterior al hidro craqueo, en ambos casos para ceras obtenidas por síntesis de Fischer-Tropsch. Tomado de [103].

La corriente de salida del hidro craqueo es acondicionada por acción de una válvula (bloque V202) y un intercambiador de calor (bloque E203), alcanzando una temperatura y presión de 230 °C y 3,5 bar, e ingresa a una segunda torre de destilación de 10 platos (bloque TWR2), relación de reflujo (molar)  $R = 1,6$ , cociente destilado/alimentación (molar)  $D/F = 0,4$ , flujo molar en platos 6 y 9 de 0,05 y 0,15 kmol/h, respectivamente, y una presión de 3,4 bar y temperatura de 12 °C en el condensador.

### 5.2.1.2 Diseño considerando datos de literatura-Alternativa 1

En la Figura 30 se muestra al diagrama de flujo para la alternativa 1 del proceso de conversión de biosingás en hidrocarburos por la síntesis de Fischer-Tropsch.



**Figura 30:** Hoja de procesos del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch correspondiente a la alternativa 1.

Esta alternativa considera un único reactor de FTS y modificaciones en las condiciones operativas de:

- Torre de destilación (bloque ATM-TWR1): relación de reflujo R (molar) = 2, cociente destilado/alimentación D/F = 0,56 (molar), flujo molar en platos 6 y 9 de 1,7 y 2,1 kmol/h, respectivamente.
- Torre de destilación (bloque TWR2): el cociente destilado/alimentación (molar), siendo ahora D/F = 0,13, así como en los flujos molares en platos 6 y 9, pasando a valores de 0,1 kmol/h en ambos casos.

El objetivo de dichas modificaciones radica en: 1) corroborar si la instalación de un segundo reactor para mejor aprovechamiento del biosingás resulta económicamente beneficiosa, y 2) lograr una mejor operación de las torres de destilación que permitan una mayor recuperación de los combustibles, así como una disminución en los costos operativos/capitales asociados a su operación.

### **5.2.1.3. Diseño considerando datos de literatura - Alternativa 2**

Esta alternativa considera una alimentación de biosingás diferente: la correspondiente a la alternativa 1 del proceso de gasificación térmica. La hoja de procesos es la misma que la de la sección 5.2.1.2, realizando modificaciones en la operación de la segunda torre de destilación, pasando a una relación destilado/alimentación (molar) D/F = 0,14.

Las modificaciones en la segunda torre de destilación permiten una mejor operativa de la misma, mejorando la producción de los diferentes combustibles sintéticos. Adicionalmente, la fracción de la corriente gaseosa que se recircula es de 30%, valor que se obtuvo variando dicha fracción hasta alcanzar la mayor producción de combustibles sintéticos posible luego de su refinado.

### **5.2.2. Diseños considerando datos de experimentales (Capítulo 4)**

#### **5.2.2.1. Diseño considerando datos experimentales – Gasificación catalítica**

Para este diseño, se tomó la hoja de procesos descrita en la sección 5.2.1.2, realizando los siguientes cambios:

- Se parte de la corriente de biosingás proveniente del proceso de gasificación catalítica (sección 5.1.1.2).
- Se consideran los resultados obtenidos experimentalmente con el catalizador FeSiO<sub>2</sub>-KCu (operando ahora a 300 °C y 10 bar).
- Como durante el ensayo de laboratorio se alimentó al reactor un biosingás con una relación molar de 1 mol H<sub>2</sub>/mol CO, se opera la unidad PSA de modo que la mezcla gaseosa que ingresa al bloque R201 (reactor de FTS) tenga dicha relación.

- También, se realizaron modificaciones en las condiciones operativas de las dos torres de destilación:
  - Torre (ATM-TWR) se opera con una relación de reflujo (molar)  $R = 2$ , cociente destilado/alimentación (molar)  $D/F = 0,045$ , y flujos molares en platos 6 y 9 de 1,7 y 1,2 kmol/h, respectivamente.
  - Torre (TWR2) se opera con una relación de reflujo (molar)  $R = 2$ , cociente destilado/alimentación (molar)  $D/F = 0,07$ , y flujos molares en platos 6 y 9 de 0,09 kmol/h en ambos casos.

Las condiciones operativas en ambas torres de destilación se obtuvieron realizando varias simulaciones hasta obtener la mayor producción de los diferentes combustibles posible.

### **5.2.2.2 Diseño considerando datos experimentales – Gasificación térmica**

Para este diseño, se siguen consideran los resultados obtenidos experimentalmente con el catalizador  $\text{FeSiO}_2\text{-KCu}$  (300 °C, 10 bar), pero se toma como referencia a la hoja de procesos descrita en la sección 5.2.1.3, con las siguientes características:

- Se parte de la corriente de biosingás proveniente del proceso de gasificación térmica (sección 5.1.2.2).
- Se opera la unidad PSA de modo que la mezcla gaseosa que ingresa al bloque R201 (reactor de FTS) tenga relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a 1.
- Se modifican las condiciones operativas de las dos torres de destilación:
  - Torre (ATM-TWR) se opera con una relación de reflujo (molar)  $R = 2,5$ , cociente destilado/alimentación (molar)  $D/F = 0,048$ , y flujos molares en platos 6 y 9 de 2 y 2,4 kmol/h, respectivamente.
  - Torre (TWR2) se opera con una relación de reflujo (molar)  $R = 2$ , cociente destilado/alimentación (molar)  $D/F = 0,07$ , y flujos molares en platos 6 y 9 de 0,1 kmol/h en ambos casos.

Las condiciones operativas en ambas torres de destilación se obtuvieron realizando varias simulaciones hasta obtener la mayor producción de los diferentes combustibles posible.



## 6. Evaluación tecno-económica de la producción de singás e hidrocarburos a partir de biomasa vía Fischer Tropsch

Los procesos diseñados en el capítulo 5 fueron implementados y simulados en Aspen Plus. Para la simulación se modeló la biomasa según el apéndice A. En todos los casos se utilizó Redlich-Kwong-Soave con modificación de Boston-Mathias (RKS-BM) como método termodinámico. Salvo se mencione lo contrario, las simulaciones consideran una alimentación de 200.000 ton/año.

Para los distintos diseños se estudió la viabilidad económica. Para ello, se estimaron los costos de los equipos utilizando Aspen Process Economics Analyzer. Los diferentes costos de biomasa, insumos, utilidades, combustibles tipo y co-productos obtenidos por el proceso se detallan en las secciones siguientes, así como los resultados de los análisis económicos para cada proceso.

### 6.1 Precios utilizados en las evaluaciones económicas

#### 6.1.1 Precios de materias primas, insumos y utilidades

**Tabla 11:** Costos de biomasa e insumos de la etapa de gasificación.

Biomasa/Insumo	Costo (USD/kg)	Fuente
Eucalyptus	0,013	Proyecto FSE 109976 [10]
Dolomita (catalizador)	0,051	Datos de importación de aduanas [10]
Vapor (reactivo)	0,008	Extraído de Aspen Plus
MDEA	2,00	Datos de importación de aduanas

En la Tabla 11 se detallan los diferentes costos correspondientes a la biomasa utilizada, así como insumos correspondientes a la etapa de gasificación. El precio de Eucalyptus se obtuvo de [10]. Si bien dicho precio corresponde al aserrín producido en el aserradero, y no al residuo generado en la poda, resulta útil como una aproximación primaria.

El precio del vapor fue tomado del precio preestablecido por Aspen Plus cuando se define a éste como utilidad, solo que para este caso actúa como reactivo durante la gasificación de biomasa. El resto de los costos fueron tomados de datos de importación de aduanas a partir de importaciones de grandes volúmenes, de modo tal que se obtuvieran costos más representativos de aquellos cuando se cotiza a granel [10].

En la Tabla 12 se muestran los costos de los insumos presentes en la etapa de la síntesis de Fischer-Tropsch. El costo de vapor se determinó de la misma manera que para la etapa de gasificación. Los costos correspondientes al biosingás se obtuvieron a partir del análisis económico de las diferentes simulaciones realizadas durante el presente trabajo.

**Tabla 12:** Costos de biosingás e insumos de la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch.

Biomasa/Insumo	Costo (USD/kg)	Fuente
Biosingás	*Ver simulación correspondiente	Análisis económico
Vapor (reactivo)	0,008	Extraído de Aspen Plus
FeSiO <sub>2</sub> -KCu (catalizador)	10,9	Alibaba/Eltron
Catalizador HYC	3,75	Datos de importación de aduanas

Para el catalizador de FTS se tomó como referencia la empresa Eltron, la cual determina la relación de costos entre el catalizador de Fe que ellos proporcionan y uno típico de Co [101], en tanto que en Alibaba se encontró el costo de un catalizador de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]. Para el catalizador para la etapa de hidrocrqueo, la cotización se tomó de datos de importación de aduanas de catalizadores que se importan bajo el nombre “Para craqueo de petróleo”.

En cuanto a las utilidades, éstas son las mismas para ambas etapas, las cuales se detallan en la Tabla 13.

**Tabla 13:** Resumen de utilidades consideradas en todas las simulaciones.

Utilidad	Precio	Unidad	Fuente
Refrigerante	2,74x10 <sup>-6</sup>	USD/kJ	Extraído de Aspen Plus
Agua de enfriamiento	2,12x10 <sup>-7</sup>	USD/kJ	Extraído de Aspen Plus
Calor de calefacción	4,25x10 <sup>-6</sup>	USD/kJ	Extraído de Aspen Plus
Vapor de alta presión	2,50x10 <sup>-6</sup>	USD/kJ	Extraído de Aspen Plus
Electricidad	0,087	USD/kWh	Pliego tarifario de UTE 2019 (GC2) [106]

Como se puede apreciar, el costo de las utilidades predefinidas por Aspen Plus es por unidad de energía intercambiada. Por esta razón, el costo como consecuencia de éstas viene dado por los balances de energía de las diferentes operaciones unitarias en las que tienen lugar.

### 6.1.2. Precios de combustibles y co-productos

Para el caso de los bio-combustibles, se consideró el precio de venta de los combustibles tradicionales en EEUU en 2019, así como el precio en Uruguay [107, 108, 109]. En la Tabla 14 se detallan los diferentes precios para cada combustible considerados para los análisis económicos realizados, donde se puede observar que los precios en Uruguay son considerablemente superiores. Por esta razón, el realizar un análisis de sensibilidad solo tendrá sentido si los resultados de la evaluación económica para el proceso es favorable.

**Tabla 14:** Cotización de combustibles en EEUU y Uruguay.

Combustible	EEUU	Uruguay
	Costo (USD/gal)	Costo (USD/gal)
Nafta	2,80	3,09
Jet fuel	2,13	4,23
Diesel	3,32	4,45

En cuanto al precio del hidrógeno, se tomaron como referencia dos casos: 1) el precio del gas natural tomando en consideración su valor calorífico (resultando en un precio de venta de 0,33 USD/kg) [110], y 2) el valor del hidrógeno de alta pureza generado por electrólisis (el cual se estima que alcance un valor próximo a los 2,33 USD/kg) [111]. Otros co-productos considerados fueron las ceras. Este tipo de productos actualmente es comercializado por diferentes empresas [34], por lo que su venta podría resultar en un aumento de las ganancias y/o mejora de la rentabilidad del proceso. Su cotización se obtuvo en Zaub, estimando un valor de 9,2 USD/100 kg de ceras [112].

## 6.2. Evaluación económica de la etapa de obtención de biosingás

### 6.2.1 Gasificación catalítica

De los diferentes diseños del proceso de generación de biosingás por gasificación catalítica se determinó que es posible obtener un flujo másico de la mezcla gaseosa de aprox. 7670 kg/h, con una composición adecuada para ser utilizada en la síntesis de Fischer-Tropsch (Tabla 15).

**Tabla 15:** Flujos másicos y concentraciones para los diferentes diseños propuestos de gasificación catalítica.

Propiedad	Diseño base	Diseño alternativo 1
Flujo (kg/h)	7.672	7.670
Flujo (kmol/h)	809	809
H <sub>2</sub> /CO (mol/mol)	2,5	2,5
% H <sub>2</sub> (mol/mol)	71,21	71,22
% CO (mol/mol)	28,62	28,61
% CO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,00	0,00
% CH <sub>4</sub> (mol/mol)	0,09	0,09

Adicionalmente, se pudo verificar que la etapa de absorción de CO<sub>2</sub> permitió obtener una corriente de biosingás rica en H<sub>2</sub> y CO, con impurezas (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) por debajo del 1% (molar).

El mapeo de los diferentes equipos y sus respectivos costos para cada diseño se resumen en la Tabla 16; los costos operativos se detallan en la Tabla 17. Para la alternativa 1 se consideró la posibilidad de cotizar al gasificador y al compresor de dos maneras diferentes. En un escenario que llamaremos “alternativa 1A”, la cotización se realizó con Aspen Process Economics Analyzer. En otro escenario, denominado “alternativa 1B”, el costeo de éstos se

realizó a partir de informes de NREL-US, donde dicho laboratorio tomó información de empresas del rubro que diseñan y comercializan este tipo de equipos [63, 96].

**Tabla 16:** Mapeado de los equipos para los diseños de gasificación catalítica.

Bloque	Mapping	Base		Alternativo 1A		Alternativo 1B	
		Costo Equipo (USD)	Costo Equipo Instalado (USD)	Costo Equipo (USD)	Costo Equipo Instalado (USD)	Costo Equipo (USD)	Costo Equipo Instalado (USD)
CYCLONE	Venturi and cyclone scrubber	70.300	131.400	70.300	135.700	70.300	135.700
CRUSHER1	Sawtooth roller crusher	9.800	17.000	9.800	17.000	9.800	17.000
E100	TEMA shell and tube exchanger	35.100	157.600	35.100	157.600	35.100	157.600
AGR-tower	Multiple diameter, trayed or packed tower	86.700	228.500	86.700	228.500	86.700	228.500
STRIPPER	Multiple diameter, trayed or packed tower	93.500	275.300	61.000	214.400	61.000	214.400
C100	TEMA shell and tube exchanger	52.400	213.500	-	-	-	-
C101	TEMA shell and tube exchanger	30.518	129.700	35.000	161.600	35.000	161.600
C102	TEMA shell and tube exchanger	40.500	172.500	57.900	165.900	57.900	165.900
DRYER	Atmospheric tray dryer	258.700	310.900	258.700	310.900	258.700	310.900
FLASH1	Vertical process vessel	52.778	142.500	52.778	142.500	52.778	142.500
FLASH2	Vertical process vessel	111.800	242.300	111.800	242.300	111.800	242.300
GASIFIER	Vertical furnace	8.154.000	9.059.300	8.154.000	9.059.300	-	5.349.301 <sup>1</sup>
EX102	TEMA shell and tube exchanger	21.047	84.400	24.015	96.300	24.015	96.300
M-COMP1	Centrifugal gas compressor	5.184.100	5.739.000	6.471.950	7.164.700	-	1.580.473 <sup>2</sup>
M-COMP2	Centrifugal gas compressor	2.405.600	2.548.900	-	-	-	-

<sup>1</sup> Cotización tomada de NREL-US [96].

<sup>2</sup> Cotización tomada de NREL-US [63].

**Tabla 17:** Costos operativos para los diferentes diseños de la gasificación catalítica.

	Diseño base	Diseño alternativo 1A	Diseño alternativo 1B
Materia Prima/Insumos (MMUSD/año)	26,5	4,4	4,4
Utilidades (MMUSD/año)	9,2	7,8	7,8
Personal (MMUSD/año)	2,0	1,9	1,9
Mantenimiento (MMUSD/año)	3,1	2,9	1,6

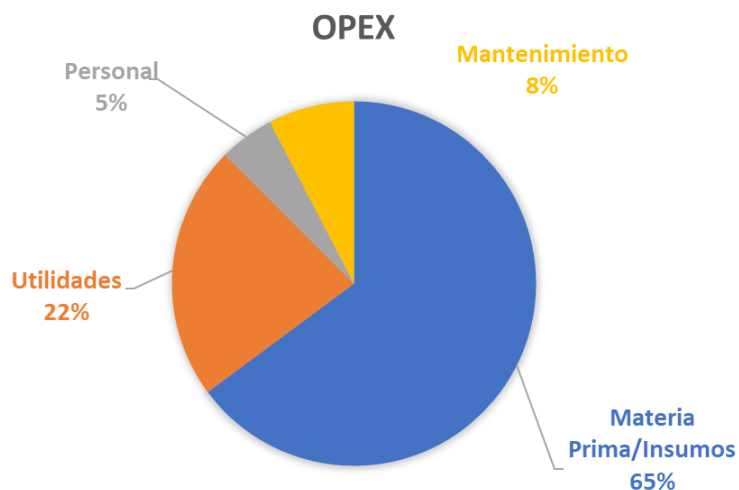
A partir de los costos anteriores, se calcularon los indicadores económicos de la Tabla 18. Como resultado, se obtuvo un biosingás cuyo  $MESP_{20}$  ("Minimum estimated selling price")<sup>3</sup> es de 0,87 USD/kg para el biosingás obtenido en el diseño base, 0,42 USD/kg para el diseño alternativo 1A y 0,34 USD/kg para el diseño alternativo 1B.

**Tabla 18:** Indicadores económicos de los diferentes diseños para gasificación catalítica.

	Diseño base	Diseño alternativo 1A	Diseño alternativo 1B
TCI (MMUSD)	44,4	41,3	20,2
TPC (MMUSD/año)	39,8	16,9	15,6
Flujo de Biosingás (kg/h)	7.672	7.670	7.670
$MESP_{20}$ (USD/kg)	0,87	0,42	0,34

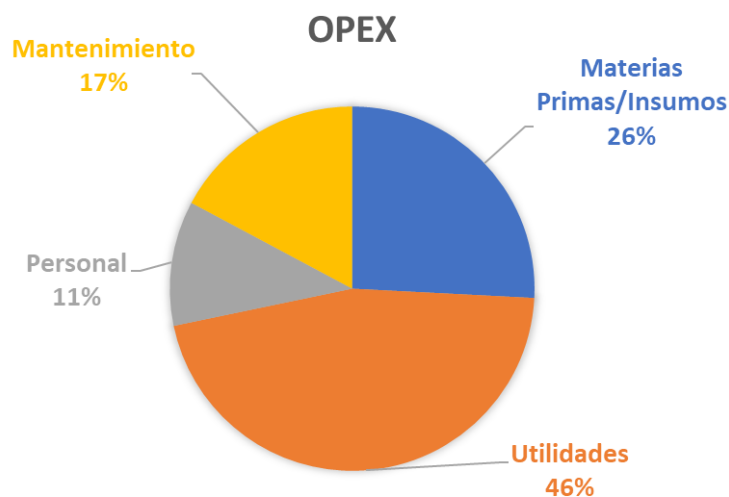
La Figura 31 presenta la disgregación de costos operativos (OPEX) para el diseño base, donde se aprecia que los costos más elevados corresponden a la compra de materia prima e insumos (67%), seguido por las utilidades (23%). Dentro de los insumos, el costo más elevado corresponde a la adquisición del adsorbente MDEA (55% de los OPEX). Para los insumos tenemos que los aportes principales corresponden a: 1) energía eléctrica consumida por los compresores (46%), 2) calefacción del gasificador (27%), 3) calefacción de reboiler de torre de stripping (23%).

<sup>3</sup> Mínimo precio de venta tal que  $VAN_{20}$  (VAN a los 20 años) sea igual a 0.



**Figura 31:** Disgregación de los costos operativos correspondientes al diseño base.

Al comparar los costos operativos del diseño alternativo 1 con los correspondientes al del diseño base, así como la disgregación de dichos costos en la Figura 32, se observa una marcada disminución en el apartado de insumos/materia prima, siendo esto consecuencia de una mayor recuperación del adsorbente MDEA (ahora de 99%), la disminución de la energía eléctrica consumida al reducir el número de compresores, y a la utilización del char producido en el proceso como combustible en caldera.

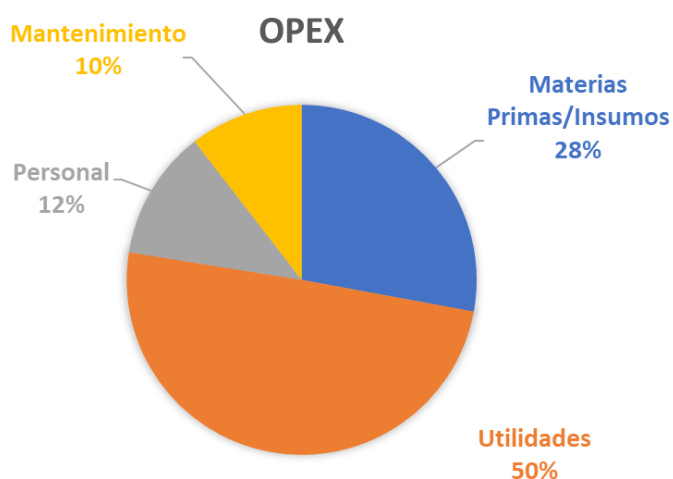


**Figura 32:** Disgregación de los costos operativos correspondientes al diseño alternativo 1A.

Si estudiamos como es el aporte de las diferentes utilidades a los OPEX totales, tenemos que: 1) 56% corresponde a energía eléctrica consumida por compresor, 2) 26% es energía consumida en el reboiler de torre de stripping, y 3) 23% es para calefacción del gasificador. La

quemado de carbón permitió una reducción en los costos relacionados a las utilidades en un 21%, lo cual se ve en un menor aporte de energía consumida durante la etapa de gasificación.

Para el diseño alternativo 1B se consideraron cotizaciones de gasificador y compresores provenientes de trabajos publicados por NREL [63, 96]. Para ello, se tomaron los costos de equipos (instalados), llevándolos a precios correspondientes al año de estudio (2019) utilizando el índice CEPCI correspondiente a 2019, y las capacidades de operación utilizadas en este trabajo (ver Anexo). Con los datos de NREL-US se tiene una disminución del costo para el gasificador y para el compresor de 4,0 MMUSD y 6,5 MMUSD, respectivamente. Esta disminución por costo de capital lleva también a cambios en los OPEX debido a que, por ejemplo, los costos de mantenimiento se calculan en referencia a éstos [45, 66].



**Figura 33:** Disgregación de los costos operativos correspondientes al diseño alternativo 2.

### 6.2.2 Gasificación térmica

Los resultados obtenidos para la gasificación térmica de la biomasa para la generación de biosingás se muestran en la Tabla 19.



**Tabla 19:** Flujos másicos y composiciones de biosingás para gasificación térmica.

Propiedad	Diseño base	Diseño alternativo 1
Flujo (kg/h)	10.909	10.907
Flujo (kmol/h)	1.005	1.005
H <sub>2</sub> /CO (mol/mol)	1,9	1,9
% H <sub>2</sub> (mol/mol)	65,95	65,95
% CO (mol/mol)	33,92	33,92
% CO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,01	0,01
% CH <sub>4</sub> (mol/mol)	0,04	0,04

Comparando con los resultados obtenidos para gasificación catalítica, el flujo másico total de la corriente gaseosa es superior en un 25% para gasificación térmica, pero presenta una calidad de biosingás considerablemente diferente. Específicamente, la relación molar H<sub>2</sub>/CO es menor a la estequiométrica para la síntesis de Fischer-Tropsch (2 mol H<sub>2</sub>/mol CO), razón por la cual se podría considerar un biosingás de peor calidad.

Los costos de los equipos se estimaron utilizando APEA para todos éstos excepto el compresor y gasificador que fueron tomados de [113], ajustándolos a las capacidades a las que operan dichos equipos, y considerando el año 2019 como año base (ver Anexo).

Los costos de los diferentes equipos se muestran en la Tabla 20.

**Tabla 20:** Mapeado de los equipos de gasificación térmica.

Bloque	Mapping	Base		Alternativo 1	
		Costo Equipo (USD)	Costo Equipo Instalado (USD)	Costo Equipo (USD)	Costo Equipo Instalado (USD)
CYCLONE	Venturi and cyclone scrubber	108.000	259.100	108.000	259.100
CRUSHER1	Sawtooth roller crusher	9.800	17.000	9.800	17.000
E100	TEMA shell and tube exchanger	37.100	154.400	37.100	154.400
AGR-tower	Multiple diameter, trayed or packed tower	86.800	234.000	86.800	234.000
STRIPPER	Multiple diameter, trayed or packed tower	105.387	310.300	63.800	230.700
C101	TEMA shell and tube exchanger	40.400	168.100	40.400	168.100
C102	TEMA shell and tube exchanger	62.000	173.800	62.000	173.800
DRYER	Atmospheric tray dryer	199.000	310.900	199.000	310.900
FLASH1	Vertical process vessel	52.778	142.500	52.778	142.500
FLASH2	Vertical process vessel	111.800	242.300	111.800	242.300
GASIFIER	Vertical furnace	-	53.493.01 <sup>4</sup>	-	5.349.301 <sup>4</sup>
EX102	TEMA shell and tube exchanger	21.560	84.300	21.560	84.300
M-COMP1	Centrifugal gas compressor	-	3.164.700 <sup>5</sup>	-	3.164.700 <sup>5</sup>
TAR-REF	Vertical furnace	59.500	232.800	59.500	232.800

<sup>4</sup> Cotización tomada de NREL-US [63].

<sup>5</sup> Cotización tomada de NREL-US [96].

Los costos operativos (OPEX) se muestran en la Tabla 21 y en la Figura 36.

**Tabla 21:** Costos operativos para los diferentes diseños de gasificación térmica.

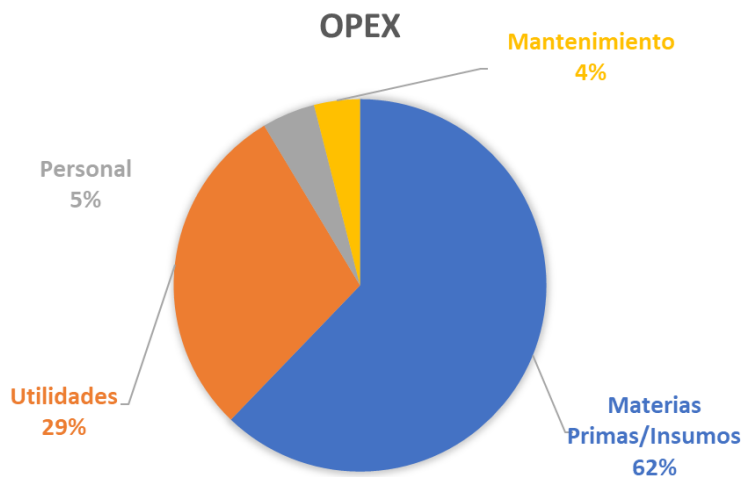
	Diseño base	Diseño alternativo 1
Materia Prima/Insumos (MMUSD/año)	31,8	3,9
Utilidades (MMUSD/año)	14,9	11,9
Personal (MMUSD/año)	2,4	2,4
Mantenimiento (MMUSD/año)	3,0	2,0

A partir de lo anterior se pudo llegar a los resultados que se muestran en la Tabla 22 de MESP<sub>20</sub> de biosingás de 0,71 USD/kg para el diseño base, y de 0,32 USD/kg para el diseño alternativo 1.

**Tabla 22:** Indicadores económicos de los diferentes diseños para gasificación térmica.

	Diseño base	Diseño alternativo 1
TCI (MMUSD)	24,9	24,7
TPC (MMUSD/año)	51,1	20,2
Flujo de Biosingás (kg/h)	10.908	10.907
MESP <sub>20</sub> (USD/kg)	0,71	0,32

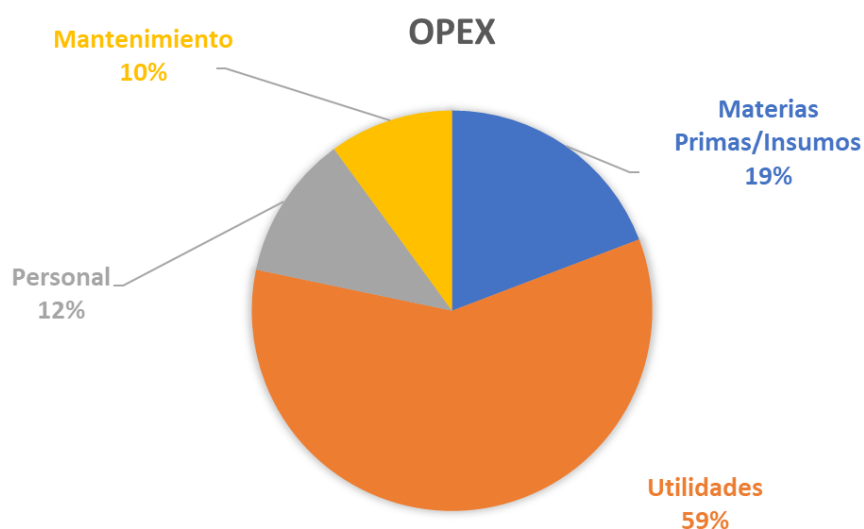
En la Figura 34 se muestra la disgregación de los OPEX del diseño base, donde se observa que el aporte principal a estos corresponde a la adquisición de materia prima e insumos. Al igual que antes, la reposición de MDEA conlleva un costo importante (28,6 MMUSD/año), la cual corresponde a un 56% de los costos operativos totales.



**Figura 34:** Disgregación de los costos operativos correspondientes al diseño base.

Como se mencionó en el Capítulo 5, el diseño alternativo 1 considera cambios en las condiciones operativas del bloque STRIPPER. Estos cambios llevaron a una mayor recuperación del adsorbente MDEA (99% en masa), logrando una reducción de 28 MMUSD/año.

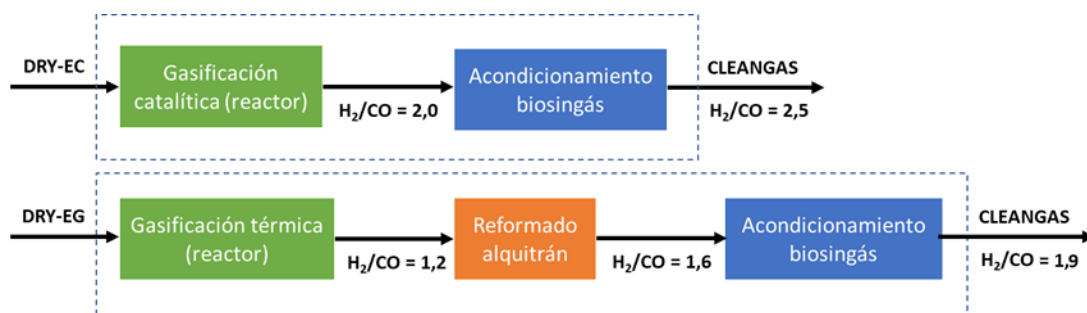
La disgregación de costos operativos para este escenario aparece en la Figura 35. En ella, encontramos que el principal aporte corresponde a las utilidades (59%). Si estudiamos las utilidades principales, tenemos que (respecto del total de los OPEX): 1) 38% es por consumo de energía eléctrica para el compresor, 2) 30% se debe a la calefacción del gasificador, y 3) 21% corresponde a energía consumida por el reboiler de la torre de stripping.



**Figura 35:** Disgregación de los costos operativos correspondientes al diseño alternativo 1.

### 6.2.3 Comentarios finales gasificación

Es de relevancia mencionar que si bien las reacciones de gasificación en sí, o sea a la salida del reactor, resultan en relaciones  $H_2/CO$  del singás de 2 para catalítica y 1 para térmica, las diferentes operaciones de acondicionamiento del biosingás llevaron a que estas relaciones se modificaran. La Figura 36 resume los incrementos en la relación molar  $H_2/CO$  luego de cada subetapa dentro de la etapa de gasificación. Como se ve, el incremento es más pronunciado para el biosingás generado por gasificación térmica en el cual las etapas de purificación terminan casi duplicando la relación. Este efecto es evidentemente indeseado pero inevitable, ya que el biosingás directamente a la salida del reactor de gasificación no puede ser alimentado directamente al reactor de Fischer Tropsch.



**Figura 36:** Cambios en la relación molar  $H_2/CO$  desde su generación hasta su acondicionamiento.

### 6.3. Evaluación económica para obtención de combustibles a partir de bio-singás

Como se mencionó en el capítulo 5, en todos los casos se consideró la síntesis de Fischer-Tropsch para la producción de biocombustibles. Para todos los catalizadores (tanto para los reactores de Fischer-Tropsch como la unidad de hidrocrackeo) se consideró una vida útil de 3 meses (con regeneración). Para determinar la cantidad requerida de catalizador de FTS (catalizador de hierro con soporte de sílice), se tomó como referencia el trabajo [114], el cual establece que la relación biosingás/masa de catalizador es de  $2.8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Una relación similar puede encontrarse en [103].

Los resultados de producción de combustibles resultantes de las simulaciones para los diseños presentados se resumen en la Tabla 23, y los rendimientos máxicos para los diferentes combustibles se detallan en la Tabla 24.

**Tabla 23:** Producciones de combustibles (y coproductos) para los diferentes escenarios planteados.

Producto	Gasificación catalítica				Gasificación térmica
	Diseño base (c/correlación)	Diseño alt. 1 (c/correlación)	Diseño alt. 2 (c/correlación)	Diseño c/datos exp.	Diseño c/datos exp.
Nafta (gal/h)	464,1	438,9	454,2	176,4	472,1
Jet fuel (gal/h)	125,3	117,2	122,2	93,8	113,0
Diesel (gal/h)	200,7	203,5	219,5	80,3	159,0
$H_2$ (kg/h)	142,9	247,2	238,0	615,6	415,4
Ceras (kg/h)	324,7	216,9	43,8	28,5	48,0

**Tabla 24:** Rendimiento másico de los diferentes combustibles en base a materia prima (en base húmeda), biosingás y monóxido de carbono presente en biosingás.

Diseño		Gasificación catalítica			Gasif. térmica	
		Con correlación		Con datos experimentales		
Base	Combustible	Diseño base	Diseño alt. 1	Diseño alt. 2	Diseño base (gasif. catalítica)	Diseño base (gasif. térmica)
		Rendimiento (m/m) %				
Materia prima	Nafta	4,43	4,19	4,34	1,68	4,51
	Jet fuel	1,31	1,22	1,27	0,98	1,18
	Diesel	2,11	2,14	2,31	0,84	1,67
	Total	7,85	7,56	7,92	3,51	7,36
Biosingás	Nafta	16,06	15,19	15,71	6,10	11,49
	Jet fuel	4,73	4,43	4,62	3,54	3,00
	Diesel	7,64	7,75	8,36	3,06	4,26
	Total	28,43	27,36	28,69	12,70	18,75
CO	Nafta	19,00	17,97	18,60	7,22	13,13
	Jet fuel	5,60	5,24	5,46	4,19	3,43
	Diesel	9,05	9,17	9,90	3,62	4,87
	Total	33,65	32,38	33,96	15,03	21,42

Comparando los resultados obtenidos al trabajar con correlación se observa que fue posible obtener flujos y rendimientos similares, demostrando que la inclusión de un segundo reactor para la síntesis de Fischer-Tropsch (diseño base) no resulta indispensable para la maximización en la producción de los combustibles. Si adicionalmente se comparan estos resultados con los obtenidos mediante los datos experimentales (partiendo de biosingás obtenido por gasificación catalítica), la producción de combustibles y los rendimientos asociados son considerablemente menores. Esto sucede porque para los datos con correlación, la totalidad del biosingás convertido es transformado en hidrocarburos, en tanto que para el ensayo realizado en laboratorio (ver sección 4.2.3), si bien se logra una conversión de CO de 84,2%, la selectividad hacia hidrocarburos es de 41,3%, siendo el resto convertido en CO<sub>2</sub> (con una selectividad de 42,9%).

Para el diseño base con gasificación térmica se tiene una generación de un biosingás de mayor flujo másico, pero de peor calidad en cuanto a su relación molar H<sub>2</sub>/CO (ver Tabla 15 y Tabla 19). Esto resulta en la obtención de rendimientos similares respecto a materia prima para gasificación catalítica con correlación (donde predomina la capacidad generada de gas de síntesis), pero menores rendimientos respecto a biosingás y CO (donde predomina el efecto de la calidad del biosingás).

Al igual que en las anteriores evaluaciones, la mayoría de los equipos fueron cotizados por el Aspen Process Economics Analyzer, las excepciones son la unidad de PSA [48], los reactores de Fischer-Tropsch [96], y la unidad de hidrocrqueo (HYC) [48], que fueron tomados de

cotizaciones reales de los laboratorios NREL-US y PNNL-US (Pacific Northwest National Laboratory). Los costos de los equipos mapeados se muestran en las Tabla 25 y 26.

**Tabla 25:** Mapeado de los equipos para los diferentes escenarios (c/correlación).

Nombre	Mapping	Diseño base		Diseño alternativo 1		Diseño alternativo 2	
		Costo del equipo (USD)	Costo de equipo instalado (USD)	Costo del equipo (USD)	Costo de equipo instalado (USD)	Costo del equipo (USD)	Costo de equipo instalado (USD)
E201	TEMA shell and tube exchanger	26.667	72.000	26.667	72.000	26.667	72.000
E202	TEMA shell and tube exchanger	26.800	72.100	26.800	72.100	26.800	72.100
E203	TEMA shell and tube exchanger	20.480	51.200	20.480	51.200	20.480	51.200
FTS1	Reactor FTS <sup>6</sup>	-	5.223.661	-	5.366.786	-	5.261.056
FTS2	Reactor FTS <sup>6</sup>	-	3.746.912	-	-	-	-
ATM-TWR	Multiple diameter, trayed or packed tower	489.500	1.623.900	333.163	1.106.100	333.163	1.106.100
TWR2	Multiple diameter, trayed or packed tower	203.875	652.400	139.281	445.700	87.500	280.000
D201	Decanter	25.486	102.200	26.185	105.000	25.669	102.932
D202	Decanter	23.516	94.300	-	-	-	-
C201	TEMA shell and tube exchanger	30.600	120.300	23.758	78.400	23.758	78.400
C202	TEMA shell and tube exchanger	23.758	78.400	-	-	-	-
PSA	Unidad PSA <sup>7</sup>	-	1.349.431	-	1.595.740	-	1.555.386
HYC	Unidad HYC <sup>7</sup>	-	1.322.119	-	2.251.452	-	1.766.444
Total (USD)		870.682	14.508.923	596.334	11.144.478	544.037	10.345.618
TCI (USD)		32.793.443		24.951.717		24.109.122	

<sup>6</sup> Cotización tomada de NREL-US [96].

<sup>7</sup> Cotización tomada de PNNL-US [48].



**Tabla 26:** Mapeado de los equipos para los diferentes escenarios (c/datos experimentales).

Bloque	Mapping	Diseño base - FTS c/Gasificación Térmica		Diseño alternativo 1 - FTS c/Gasificación Catalítica	
		Costo del equipo (USD)	Costo de equipo instalado (USD)	Costo del equipo (USD)	Costo de equipo instalado (USD)
E201	TEMA shell and tube exchanger	28.000	73.800	26.667	72.000
E202	TEMA shell and tube exchanger	20.700	72.100	9.000	70.200
E203	TEMA shell and tube exchanger	20.480	51.200	21.280	53.200
FTS1	Reactor FTS <sup>8</sup>	-	7.456.025		5.465.701
ATM-TWR	Multiple diameter, trayed or packed tower	177.000	702.500	203.000	869.832
TWR2	Multiple diameter, trayed or packed tower	150.800	535.300	106.794	457.600
D201	Decanter	25.486	102.200	18.683	74.919
C201	TEMA shell and tube exchanger	23.758	78.400	19.030	62.800
PSA	Unidad PSA <sup>9</sup>	-	5.168.648	-	4.475.711
HYC	Unidad HYC <sup>9</sup>	-	777.331	-	700.400
Total (USD)		446.224	15.017.504	404.454	12.302.363
TCI (USD)		32.141.011		33.938.876	

<sup>8</sup> Cotización tomada de NREL-US [96].

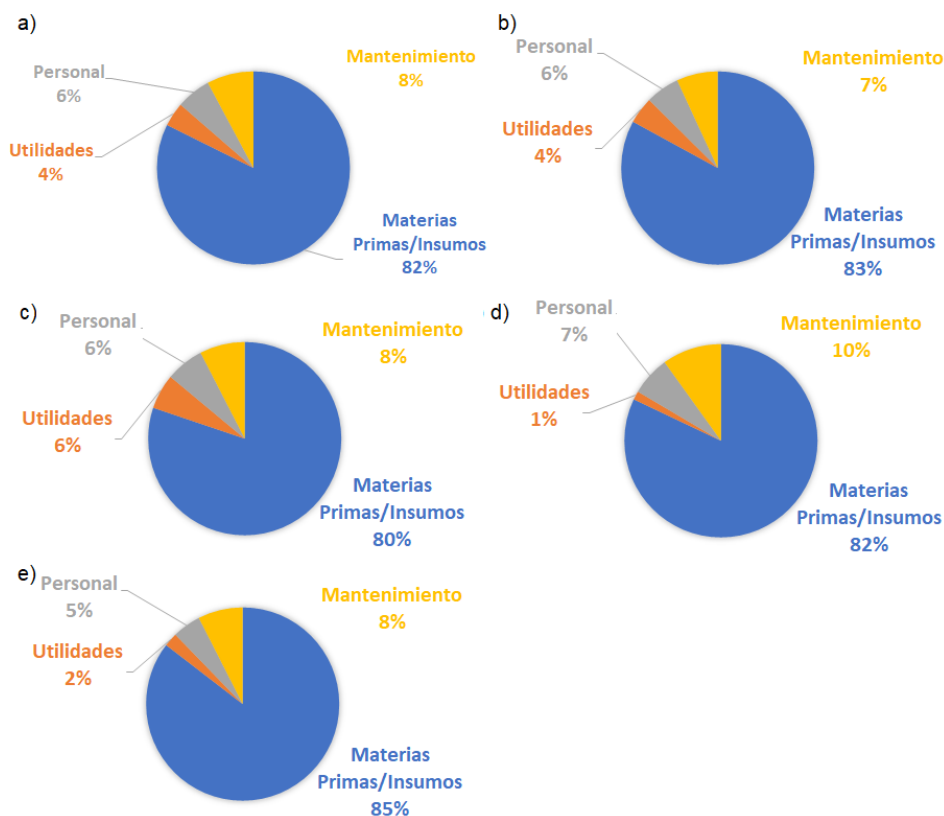
<sup>9</sup> Cotización tomada de PNNL-US [48].

En cuanto a los costos operativos, éstos se detallan en la Tabla 27.

**Tabla 27:** Costos operativos para los diferentes diseños de síntesis de hidrocarburos.

Concepto (MMUSD/año)	Gasificación catalítica (c/correlación)			Gasif. cat. (c/datos exp.)	Gasif. térmica (c/datos exp.)
	Diseño base	Diseño alt. 1	Diseño alt. 2	Diseño base	Diseño base
Materia Prima e Insumos	24,9	22,2	19,0	18,8	27,2
Utilidades	1,2	1,2	1,4	0,3	0,7
Personal	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5
Mantenimiento	2,4	1,8	1,8	2,3	2,4
TPC	30,3	26,7	23,7	22,9	31,8

En la Figura 37 se disgregan los OPEX correspondientes a los diferentes diseños. Como se aprecia en todos los casos, los costos más elevados corresponden a la adquisición de materia prima. Cabe aclarar que estos costos de materia prima fueron calculados a partir de los MESP<sub>20</sub> obtenidos anteriormente.



**Figura 37:** Disgregación de costos operativos correspondientes a: a) diseño base (c/correlación), b) diseño alternativo 1 (c/correlación), c) diseño alternativo 2 (c/correlación), d) diseño base con gasificación catalítica (c/datos experimentales), e) diseño base con gasificación térmica (c/datos experimentales).

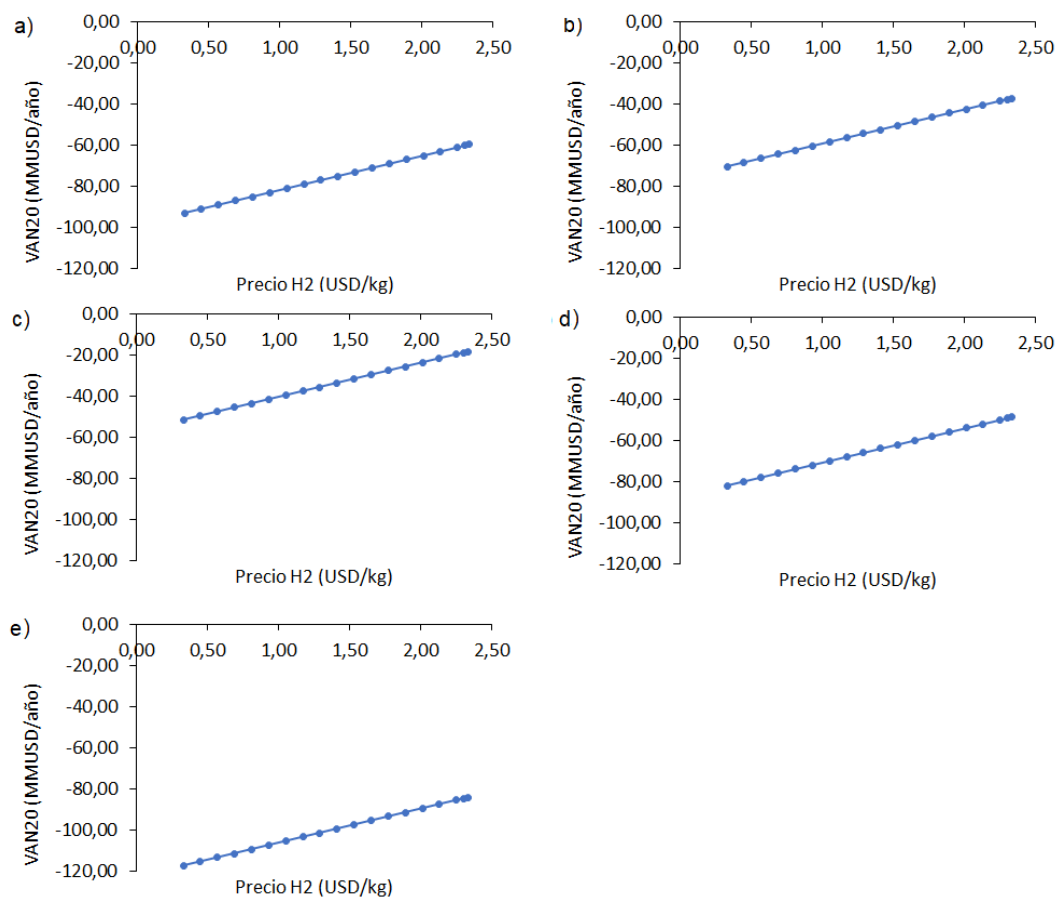
Tomando en cuenta los precios de combustibles de EE. UU. (Tabla 14) se calcularon los VAN<sub>20</sub> para cada caso. Los resultados se presentan en la Tabla 28.

**Tabla 28:** Resultados finales para los diferentes diseños considerados.

Diseño	VAN <sub>20</sub> (USD)
Diseño base (c/correlación)	-98.503.582
Diseño alt. 1 (c/correlación)	-75.989.764
Diseño alt. 2 (c/correlación)	-57.118.207
Diseño base con gasif. catalítica (c/datos exp.)	-87.421.107
Diseño base con gasif. térmica (c/datos exp.)	-122.811.120

Por esta razón, se estudió que valor de MESP sería necesario alcanzar para lograr un VAN igual a cero en cada caso, siendo el valor de los mismos: 0,08 USD/kg para el diseño base (c/correlación), 0,11 USD/kg para el diseño alternativo 1 (c/correlación), 0,13 USD/kg para el diseño alternativo 2 (c/correlación), 0,09 USD/kg para el diseño base con gasificación catalítica (c/datos experimentales) y 0,03 USD/kg para el diseño base con gasificación térmica (c/datos experimentales).

Adicionalmente, se realizaron análisis de sensibilidad considerando un ingreso de dinero por la comercialización del hidrógeno producido en el proceso. Los resultados obtenidos en función del precio de venta de hidrógeno se muestran en la Figura 38 y en la Tabla 29, donde se observa que en ningún caso se llega a valores de VAN<sub>20</sub> positivos.



**Figura 38:** Resultados de la sensibilidad del VAN<sub>20</sub> para diferentes precios de hidrógeno para: a) diseño base (c/correlación), b) diseño alternativo 1 (c/correlación), c) diseño alternativo 2 (c/correlación), d) diseño base con gasificación catalítica (c/datos experimentales), y e) diseño base con gasificación térmica (c/datos experimentales).

**Tabla 29:** Resultados de sensibilidad del VAN<sub>20</sub> de los procesos a diferentes precios de hidrógeno.

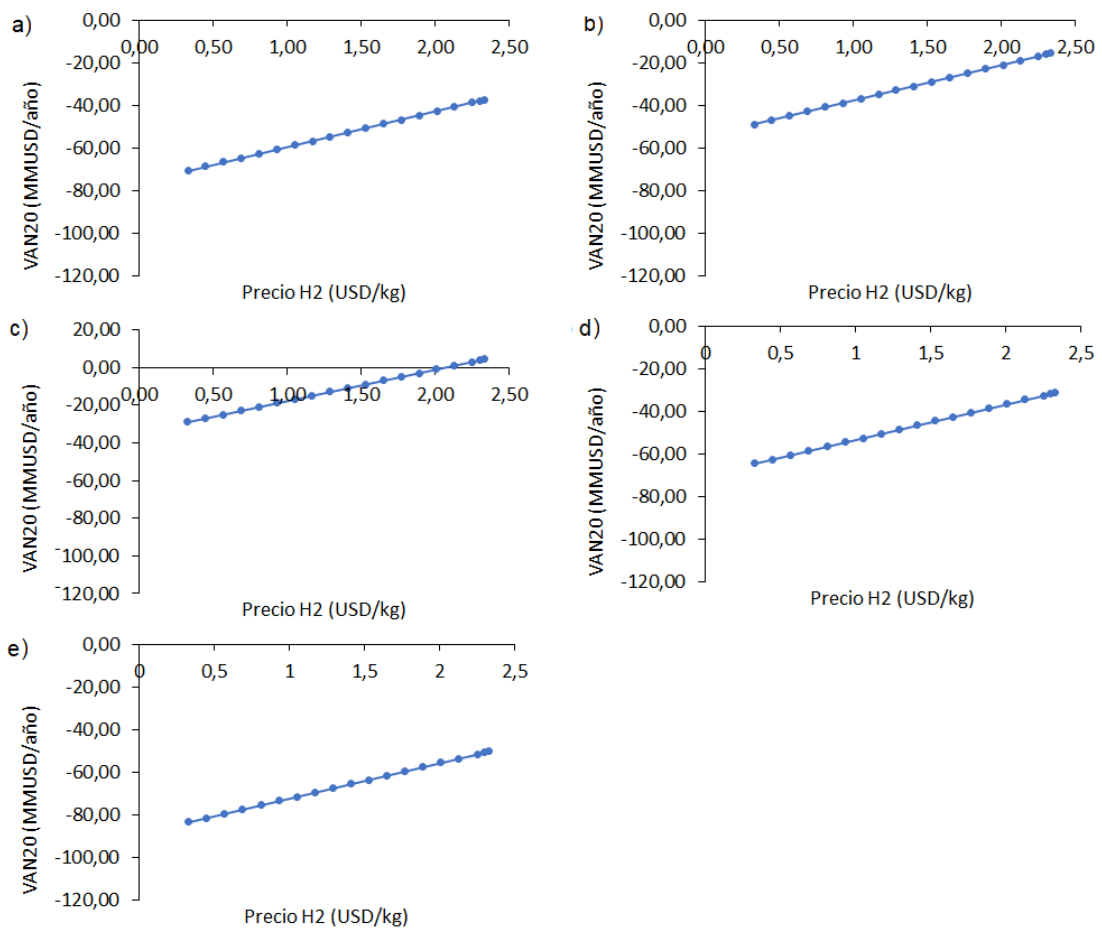
Diseño	Diseño base (c/correlación)	Diseño alt. 1 (c/correlación)	Diseño alt. 2 (c/correlación)	Diseño base con gasif. catalítica (c/datos exp.)	Diseño base con gasif. térmica (c/datos exp.)
Precio H <sub>2</sub> (USD/kg)	VAN <sub>20</sub> (USD/año)				
0,33	-93.022.511	-70.508.693	-51.637.136	-81.940.036	-117.330.049
0,45	-91.029.394	-68.515.577	-49.644.019	-79.946.920	-115.336.932
0,57	-89.036.278	-66.522.460	-47.650.903	-77.953.803	-113.343.815
0,69	-87.043.161	-64.529.343	-45.657.786	-75.960.686	-111.350.699
0,81	-85.050.044	-62.536.226	-43.664.669	-73.967.569	-109.357.582
0,93	-83.056.927	-60.543.110	-41.671.552	-71.974.453	-107.364.465
1,05	-81.063.811	-58.549.993	-39.678.436	-69.981.336	-105.371.348
1,17	-79.070.694	-56.556.876	-37.685.319	-67.988.219	-103.378.232
1,29	-77.077.577	-54.563.759	-35.692.202	-65.995.102	-101.385.115
1,41	-75.084.460	-52.570.643	-33.699.085	-64.001.986	-99.391.998
1,53	-73.091.344	-50.577.526	-31.705.969	-62.008.869	-97.398.881
1,65	-71.098.227	-48.584.409	-29.712.852	-60.015.752	-95.405.765
1,77	-69.105.110	-46.591.292	-27.719.735	-58.022.635	-93.412.648
1,89	-67.111.993	-44.598.176	-25.726.618	-56.029.519	-91.419.531
2,01	-65.118.877	-42.605.059	-23.733.502	-54.036.402	-89.426.414
2,13	-63.125.760	-40.611.942	-21.740.385	-52.043.285	-87.433.298
2,25	-61.132.643	-38.618.825	-19.747.268	-50.050.168	-85.440.181
2,30	-60.302.178	-37.788.360	-18.916.803	-49.219.703	-84.609.716
2,33	-59.803.899	-37.290.081	-18.418.524	-48.721.424	-84.111.436

El mismo procedimiento se realizó considerando el precio de combustible en Uruguay (ver Tabla 14), calculándose los VAN<sub>20</sub> para cada caso, cuyos resultados se muestran en la Tabla 30, y realizando el análisis de sensibilidad variando el precio del hidrógeno producido (Figura 39 y Tabla 31).

De igual manera que para cotización de EEUU, se determinó el valor de MESP necesario para que se logre un VAN igual a cero en cada caso. Dichos valores son: 0,16 USD/kg para el diseño base (c/correlación), 0,20 USD/kg para el diseño alternativo 1 (c/correlación), 0,21 USD/kg para el diseño alternativo 2 (c/correlación), 0,15 USD/kg para el diseño base con gasificación catalítica (c/datos experimentales) y 0,11 USD/kg para el diseño base con gasificación térmica (c/datos experimentales).

**Tabla 30** Resultados finales para los diferentes diseños considerados.

Diseño	VAN <sub>20</sub> (USD/año)
Diseño base (c/correlación)	-76.134.271
Diseño alt. 1 (c/correlación)	-54.380.743
Diseño alt. 2 (c/correlación)	-34.323.739
Diseño base con gasif. catalítica (c/datos exp.)	-69.986.581
Diseño base con gasif. térmica (c/datos exp.)	-88.936.584



**Figura 39** Resultados de la sensibilidad del VAN<sub>20</sub> para diferentes precios de hidrógeno para: a) diseño base (c/correlación), b) diseño alternativo 1 (c/correlación), c) diseño alternativo 2 (c/correlación), d) diseño base con gasificación catalítica (c/datos experimentales), y e) diseño base con gasificación térmica (c/datos experimentales).

**Tabla 31** Resultados de sensibilidad del VAN<sub>20</sub> de los procesos a diferentes precios de hidrógeno.

Diseño	Diseño base (c/correlación)	Diseño alt. 1 (c/correlación)	Diseño alt. 2 (c/correlación)	Diseño base con gasif. catalítica (c/datos exp.)	Diseño base con gasif. térmica (c/datos exp.)
Precio H <sub>2</sub> (USD/kg)	VAN <sub>20</sub> (USD/año)				
0,33	-70.653.200	-48.899.672	-28.842.668	-64.505.510	-83.455.513
0,45	-70.653.200	-46.906.556	-26.849.551	-62.512.393	-81.462.396
0,57	-70.653.200	-44.913.439	-24.856.434	-60.519.276	-79.469.279
0,69	-70.653.200	-42.920.322	-22.863.317	-58.526.160	-77.476.163
0,81	-70.653.200	-40.927.205	-20.870.201	-56.533.043	-75.483.046
0,93	-70.653.200	-38.934.089	-18.877.084	-54.539.926	-73.489.929
1,05	-70.653.200	-36.940.972	-16.883.967	-52.546.809	-71.496.812
1,17	-70.653.200	-34.947.855	-14.890.850	-50.553.693	-69.503.696
1,29	-70.653.200	-32.954.738	-12.897.734	-48.560.576	-67.510.579
1,41	-70.653.200	-30.961.622	-10.904.617	-46.567.459	-65.517.462
1,53	-70.653.200	-28.968.505	-8.911.500	-44.574.342	-63.524.345
1,65	-70.653.200	-26.975.388	-6.918.383	-42.581.226	-61.531.229
1,77	-70.653.200	-24.982.271	-4.925.267	-40.588.109	-59.538.112
1,89	-70.653.200	-22.989.155	-2.932.150	-38.594.992	-57.544.995
2,01	-70.653.200	-20.996.038	-939.033	-36.601.875	-55.551.878
2,13	-70.653.200	-19.002.921	1.054.084	-34.608.759	-53.558.762
2,25	-70.653.200	-17.009.804	3.047.200	-32.615.642	-51.565.645
2,30	-70.653.200	-16.179.339	3.877.666	-31.785.177	-50.735.180
2,33	-70.653.200	-15.681.060	4.375.945	-31.286.897	-50.236.900



De los resultados obtenidos considerando el precio de combustible en Uruguay, se observa que solo se alcanza un valor de VAN<sub>20</sub> positivo para el diseño alternativo 2 (con correlación), y para valores de venta de hidrógeno por encima de los 2,13 USD/kg, siendo esto consecuencia de los precios más elevados para los combustibles en este escenario. Para el resto de los diseños se alcanzan valores de VAN<sub>20</sub> superiores que para los análisis de sensibilidad anteriores (ver Tabla 29), pero que no alcanzan valores positivos en el rango de precios de hidrógeno considerados.

## 7. Conclusiones

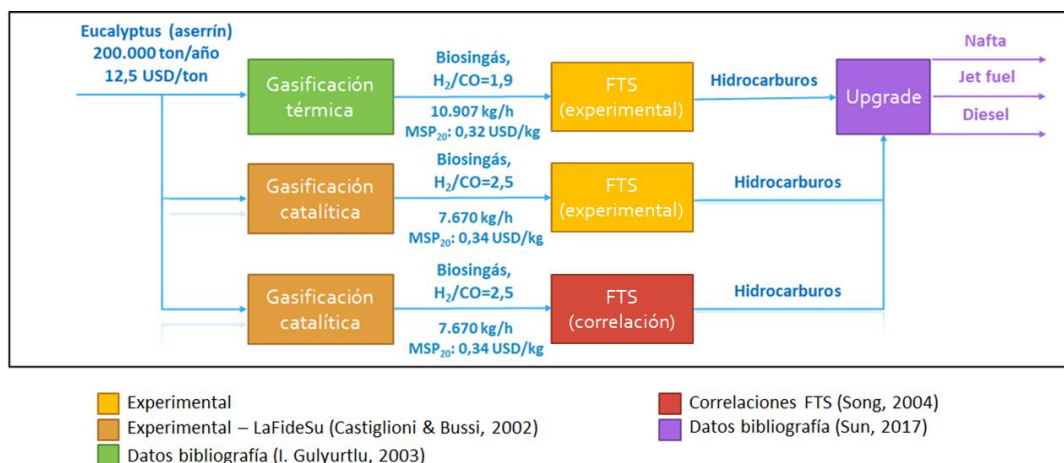
Esta maestría estudió la producción de biocombustibles vía síntesis de Fischer Tropsch (FTS). Por un lado, se realizaron ensayos experimentales de síntesis de materiales sólidos, su caracterización estructural y su actividad como catalizadores en la FTS con empleo de gas de síntesis proveniente de procesos de conversión de biomasa (biosingás). Por otro, con parte de los resultados experimentales se diseñaron, modelaron y simularon varios procesos para el pasaje de biomasa a combustibles con el fin de establecer una línea de base de costos asociados y los cuellos de botella.

Una serie de sólidos conteniendo Fe, La y Zr (% en peso de Fe: 15, 30 y 60; relación atómica La/Zr: 1) fueron activos en la síntesis de hidrocarburos a partir de biosingás generado por reformado húmedo de etanol. La actividad catalítica es favorecida por el bajo grado de cristalinidad del sólido y es máxima para un contenido de 30% de Fe. La presencia de Zr inhibe la formación de fases cristalinas en el catalizador, lo cual favorece una más rápida formación de la fase activa. Como productos de la FTS se obtuvo una mezcla de hidrocarburos liviana (C1, C2 y C3) en cantidades apreciables, con predominancia de metano y ausencia de una fracción líquida, siendo esto consecuencia de la baja presión de operación y la elevada relación molar  $H_2/CO$  de la mezcla gaseosa alimentada (P: 1 bar, T: 300 °C). Otro catalizador conteniendo Fe (30% en peso) y pequeños agregados de K y Cu impregnados sobre sílice obtenida a partir de cáscara de arroz ( $FeSiO_2-KCu$ ) presentó una alta actividad catalítica en la producción de hidrocarburos a 300 °C y 10 bar, utilizando una mezcla  $H_2-CO-CO_2$  de composición típica de un proceso de gasificación de biomasa. La máxima conversión de CO fue de 84,2% luego de 400 horas de ensayo, con una selectividad hacia hidrocarburos en el rango C5-C13 (de tipo gasolina) de 42,89%, y una selectividad hacia  $CO_2$  de 41,33%.

Esta parte de los estudios demuestra la factibilidad de llevar a cabo la síntesis de hidrocarburos del tipo de los encontrados en combustibles convencionales empleando gas de síntesis producido en base a recursos de biomasa existentes en el país. También se demuestra la posibilidad de utilizar nuevos catalizadores sintetizados mediante distintas técnicas y con utilización de recursos existentes en el país. Estudios futuros permitirían ajustar los distintos parámetros, tanto los del proceso de síntesis del catalizador, como los del proceso FTS, para optimizar la producción de biocombustibles.

Se evaluó tecno-económicamente la producción de estos biocombustibles a partir de residuos (aserrín) de Eucaliptus Globulus (EG) y Eucaliptus Camaldulensis (EC). Para el diseño y modelado de la etapa de obtención del gas de síntesis por gasificación térmica y catalítica de EG y EC, respectivamente, se utilizaron datos de bibliografía y Aspen Plus. Para la producción de hidrocarburos se utilizaron resultados obtenidos con uno de los catalizadores estudiados en esta maestría y datos de bibliografía con un catalizador alternativo. La separación de los hidrocarburos en los distintos cortes Nafta, Jet Fuel y Diesel se diseñó, modeló y simuló íntegramente con el software Aspen Plus.

En total se consideraron dos opciones para la etapa de gasificación (térmica y catalítica) y dos para la etapa de producción de hidrocarburos. La Figura 40 muestra las combinaciones analizadas.



**Figura 40:** Resumen de los procesos considerados en el presente estudio y calidad flujo y MESP<sub>20</sub> del gas de síntesis obtenido tras la etapa de gasificación (reacción y acondicionamiento)

Cada combinación resultó en una hoja de procesos que fue iterativamente evaluada (costos de inversión y operación) y modificada con el fin de mejorar la evaluación. A continuación se resumen los resultados económicos de los mejores diseños; se asume el procesamiento de 200kton biomasa/año:

- Para la etapa de gasificación, los costos de inversión ascienden a 20,2 MMUSD (gasificación catalítica) y 24,7 MMUSD (gasificación térmica) y los de operación a 15,6 MMUSD/año (catalítica) y 20,2 MMUSD/año (térmica). Como la gasificación térmica produjo flujos mayores de gas de síntesis ambas opciones resultaron en MESP<sub>20</sub> comparables. Es de relevancia mencionar que estas etapas de gasificación incluyen el acondicionamiento del biosingás, acondicionamiento que modificó la relación H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis con respecto a la que se espera si sólo se considera la reacción de gasificación.

- Para las etapas de síntesis de Fischer Tropsch y upgrade de los hidrocarburos, se requiere una inversión adicional entre 24 y 34 MMUSD. En cuanto a los costos de operación, aproximadamente un 80% corresponde al costo del gas de síntesis proveniente de las etapas previas.

En base a lo anterior, concluimos que el cuello de botella del proceso de conversión de biomasa-en biocombustibles vía gasificación y Fischer Tropsch es la etapa de gasificación, por lo que futuros trabajos buscarán mejorar los costos asociados a esta última, ya sea proponiendo nuevos diseños para gasificación de biomasa, o estudiando diferentes tecnologías para la generación de singás. Considerando el valor actual neto (VAN) como indicador económico y asumiendo la posibilidad de vender el excedente de hidrógeno generado, se obtuvo que sólo en el caso de *gasificación catalítica* → *generación de*

*hidrocarburos* con el catalizador alternativo y un precio de hidrógeno de más de 2 USD/kg se puede llegar a VANs positivos.

## Referencias

- [1] Marion K. Hubbert. Nuclear energy and the fossil fuels. Shell Development Co., Exploration and Production Research Division (1956).
- [2] Marion K. Hubbert. Energy resources – A report to the Committee on Natural Resources. National Academy of Sciences, National Research Council (1962).
- [3] M.L. Finkel, I. de Melo-Martin, J. Hays. The role of ethics in shale gas policies. *Science of The Total Environment*, 470, 1114–1119 (2014).
- [4] E. Bomberg, S.M. Christopherson, B.D. Goldstein, A.L. Israel, M.J. Small, P.C. Stern. Risks and risk governance in unconventional shale gas development. *Environmental Science & Technology*, 48, 8289–8297 (2014).
- [5] MIEM. Plan de eficiencia energética 2015-2024 (2015).  
[http://www.eficienciaenergetica.gub.uy/documents/20182/22654/Plan\\_Nacional\\_de\\_Eficiencia\\_Energetica.pdf](http://www.eficienciaenergetica.gub.uy/documents/20182/22654/Plan_Nacional_de_Eficiencia_Energetica.pdf)
- [6] ANCAP. Blocks with contracts (active and finalized).  
<https://exploracionyproduccion.ancap.com.uy/8436/3/blocks-with-contracts-active-and-finalized.html>
- [7] Subrayado. Búsqueda de petróleo en mar territorial uruguayo no es lo que se esperaba (2016).  
<https://www.subrayado.com.uy/busqueda-petroleo-mar-territorial-uruguayo-no-es-lo-que-se-esperaba-n56887>
- [8] Dirección Nacional de Energía. Política energética.  
<http://www.eficienciaenergetica.gub.uy/politica-energetica>
- [9] UTE. Composición energética de Uruguay por fuente.  
<https://apps.ute.com.uy/SgePublico/ConsComposicionEnergeticaXFuente.aspx>
- [10] A. I. Torres, S. Gutiérrez, R. Kreimerman, N. Estefan, A. Helal, F. Mangone, C. Philippi, M. Tejera, P. Ures. “Biorefinerías en Uruguay: Evaluación tecno-económica de la producción de combustibles y químicos a partir de materia prima y residuos nacionales”, Final Report project ANII-FSE 1 2015 1 109976 (2019).
- [11] T. Stern J. Wenger. Reflection on the research on and implementation of biorefinery systems – a systematic literature review with a focus on feedstock. *Biofpr*, 13, 1347–1364 (2019).
- [12] B. Kamm, P. Gruber, M. Kamm. *Biorefineries-industrial processes and products*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. K GaA, Weinheim (2006).
- [13] J. González Álvarez. Las Biorrefinerías: aplicación a materiales y residuos lignocelulósicos. Horizonte 2050 (DIEEINV05-2018). IEEE (2018).

- [14] S. Octave, D. Thomas. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. *Biochimie*, 91, 6, 659-664 (2009).
- [15] S. Takkellapati, T. Li, M.A. Gonzalez. An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. *Clean technologies and environmental policy*, 20, 7, 1615–1630 (2018).
- [16] M. Dry. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, 71, 3, 227–241 (2002).
- [17] D. Bukur, B. Todic, N. Elbashir. Role of Water-Gas-Shift reaction in Fischer–Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. *Catalysis Today*, 275, 66–75 (2016).
- [18] M. Dry, T. Shingles, L.J Boshoff, C.S van H. Botha. Factors influencing the formation of carbon on iron Fischer-Tropsch catalysts: II. The effect of temperature and of gases and vapors present during Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 17, 3, 347–354 (1970).
- [19] J. Casci, C. Lok, M. Shannon. Fischer–Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th century. *Catalysis Today*, 145, 1, 38–44 (2009).
- [20] H.H. Storch. The Fischer-Tropsch and related processes for synthesis of hydrocarbons by hydrogenation of carbon monoxide. *Advances in Catalysis*, 1, 115–156 (1948).
- [21] A. de Klerk. *Fischer-Tropsch Refining*. Wiley-VCH, 1 edition (2011).
- [22] M. Dry. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, 138, 2, 319-344 (1996).
- [23] G. Wang, Y. Wang, J. Yang, Y. Xu, L. Bai, H. Xiang, Y. Li. Modeling analysis of the Fischer-Tropsch synthesis in a stirred-tank slurry reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 36, 11618-11628 (2004).
- [24] H. Song, D. Ramkrishna, S. Trinh, H. Wright. Operating strategies for Fischer-Tropsch reactors: A model-directed study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21, 2, 308–317 (2004).
- [25] H. Wan, X. An, B. Wu. Comparative study of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst promoted with potassium or sodium. *Catalysis Communications*, 8, 1957–1962 (2007).
- [26] R. O’Brien, M. Luo, B. Davis, W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for group I alkali promoted iron-based catalysts. *Applied Catalysis*, 236, 77–89 (2002).
- [27] H. Klein, J. Gaube. The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts. *Applied Catalysis*, 350, 126–132 (2008).
- [28] B. Davies. Fischer-Tropsch synthesis: Comparison of performances of iron and cobalt catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8938–8945 (2007).

- [29] P. Kooyman, A. van der Kraan, J. Geus, F. van den Berg, M. Crajé. Synthesis of highly dispersed zirconia-supported iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 235, 217–224 (2002).
- [30] E. van Steen, P. Mogorosi, M. Claeys. Enhanced activity via surface modification of Fe-based Fischer-Tropsch catalyst precursor with titanium butoxide. *Topics in Catalysis*, 57, 572–581 (2014).
- [31] S. Veiga, M. Musso, N. Estefan, J. Bussi. Catalytic assessment of Fe-La-Zr trimetallic mixed oxides in the Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas. *Biomass and Bioenergy*, 127, 105278 (2019).
- [32] A. Stranges. Germany’s synthetic fuel industry, 1927–1945. *The German Chemical Industry in the Twentieth Century, Chemists and Chemistry*, 18, 147-216 (2000).
- [33] A Jacobsen. *Operation paperclip: The secret intelligence program to bring nazi scientists to America*. New York: Little (2014).
- [34] M. Govender, E. van de Venter, J. Sickinga, N. Jordaan. Sasol Coal-to-Liquids developments. In *Presentation to the Gasification Technologies Council Conference* (2005).
- [35] C. Perego, R. Bortolo, R. Zennaro. Gas-to-Liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience. *Catalysis Today*, 142, 3, 9–16 (2009).
- [36] S. Gardezi, B. Joseph, F. Prado, A. Barbosa. Thermochemical Biomass-to-Liquid (BtL) process: Bench-scale experimental results and projected process economics of a commercial scale process. *Biomass and Bioenergy*, 59, 168–186 (2013).
- [37] C. Singh, D. Saraf. Simulation of high-temperature Water-Gas shift reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16, 3, 313–319 (1977).
- [38] Y. Manrique, C. Miguel, D. Mendes, A. Mendes, L. Madeira. Modeling and simulation of a packed-bed reactor for carrying out the Water-Gas shift reaction. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 10, 1, 1-24 (2012).
- [39] F. Pinto, R. André, C. Franco, C. Carolino, I. Gulyurtlu. Effect of syngas composition on hydrogen permeation through a Pd–Ag membrane. *Fuel*, 103, 444–453 (2013).
- [40] M. Mayurakshi, D. Amitava. Energy transfer in hydrogen separation from syngas using pressure swing adsorption (PSA) process: a thermodynamic model. *International Journal of Energy Research*, 41, 3, 448–458 (2016).
- [41] C. Hamelinck, A. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter. Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy*, 29, 11, 1743–1771 (2004).
- [42] M. de Wit, M. Junginger, S. Lensink, M. Londo, A. Faaij. Competition between biofuels: Modeling technological learning and cost reductions over time. *Biomass and Bioenergy*, 34, 2, 203–217 (2010).

- [43] M. Martín. Capítulo 5 - Syngas. Editor: M. Martón. Industrial Chemical Process Analysis and Design, Elsevier, 199-297 (2016).
- [44] J.M. Douglas. Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill Science, 1<sup>st</sup> edition (1988).
- [45] R. Turton, C. Bailie, W.B. Whiting, J.A. Shaeiwitz. Analysis, synthesis and design of chemical processes. Pearson Education (2008).
- [46] M. Rafati, L. Wang, D. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi. Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. Energy Conversion and Management, 133, 153-166 (2017).
- [47] N. Dahmen, J. Abeln, M. Eberhard, T. Kolb, H. Leibold, J. Sauer, D. Stapf, B. Zimmerlin. The bioliq process for producing synthetic transportation fuels. WIREs Energy Environ, 6, e236 (2017).
- [48] Y. Zhu, T. Hart, M. Bearden, J. Liu, T. Seiple, K. Albrecht, S. Jones, S. Fox, A. Schmidt, G. Maupin, J. Billing, D. Elliott, L. Snowden-Swan, R. Hallen. Conceptual biorefinery design and research targeted for 2022: Hydrothermal liquefaction processing of wet waste to fuels. Pacific Northwest National Laboratory, Report number: PNNL- 27186 (2017).
- [49] J. Castiglioni, J. Bussi. Catalytic pyrolysis of biomass: eucaliptus sawdust gasification. Chimica e Industria, 84, 1-4 (2002).
- [50] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J. Martens. Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 64, 91–112, 1 (2009).
- [51] A. Plácido, D. Challman, K. Liu, R. Andrews, G. Jacobs, B. Davis, W. Ma, K. Darkwah. Small-scale pilot plant for gasification of coal and coal/biomass blends and conversion of derived syngas to liquid fuels via Fischer-Tropsch synthesis. DOE-UK-10482 (2018).
- [52] M. González-Vázquez, R. García, M. Gil. Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed. Energy Conversion and Management, 176, 309-323 (2018).
- [53] M. Pechini, U.S. Patent 3, 330, 697 (1967).
- [54] F. Tietz, A. Schmidt, M. Zahid. Investigation of the quasi-ternary system LaMnO<sub>3</sub>–LaCoO<sub>3</sub>–“LaCuO<sub>3</sub>”—I: the series La(Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>. Journal of Solid State Chemistry, 177, 3, 745-751 (2004).
- [55] J. Jana, V. de la Peña O’Shea, J. M. Coronado, D. Serrano. Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production by methane decomposition. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 19, 10285-10294 (2010).



- [56] M. Nassar, A. Ali, A. Amin. A facile Pechini sol–gel synthesis of TiO<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>/ZnO/C nanocomposite: an efficient catalyst for the photocatalytic degradation of Orange G textile dye. *RSC Advance*, 7, 30411-30421 (2017).
- [57] A. Edelstein, R. Cammaratra. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Institute of Physics. CRC Press (1996).
- [58] A. Fatsikostas, D. Kondarides, X. Verykios. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, 75, 1–4, 145-155 (2002).
- [59] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu. H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel-cell Application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 437–445 (2005).
- [60] S. Veiga, N. Bepalko, R. Faccio, A. Roger, J. Bussi, M. Musso. Ethanol steam reforming over NiLaZr and NiCuLaZr mixed metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 213, 42–49 (2013).
- [61] B. James. *Current (2010) Ethanol Steam Reformer (SR) at Forecourt 1,500 kg/day, Version 3.0*. Arlington, VA: Strategic Analysis, Inc (2012).
- [62] R. Wooley, V. Putsche. Development of an Aspen Plus physical property database for biofuels components. Technical report, National Renewable Energy Lab., Golden, CO, EEUU (1996).
- [63] E. Tan, L. Tao, L. Economic Analysis of Renewable Fuels for Marine Propulsion (No. NREL/TP-5100-74678). Technical report, National Renewable Energy Lab, Golden, CO, EEUU (2019).
- [64] Y. Zhu, S. A. Tjokro Rahardjo, C. Valkenburg, L. J. Snowden-Swan, S. B. Jones, M. A. Machinal. *Techno-economic Analysis for the Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels*. Technical report, Pacific Northwest National Laboratory (2011).
- [65] ETIP Bioenergy – FT-Liquids & Biomass to Liquids (BtL).  
<http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/ft-liquids>
- [66] A.I. Torres, R. Kreimerman, S. Gutiérrez. Evaluación económica de proyectos de inversión. Material del curso Q17 Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, Facultad de Ingeniería, Udelar (2017).
- [67] B. Wu, J. Xu, C. Zhang, P. Gao, Y. Li, M. Qing, Y. Yan. Modification of Fe–SiO<sub>2</sub> interaction with zirconia for iron-based Fischer–Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, 279, 111–122 (2011).
- [68] E. Assaf, V. Thyssen, T. Maia. Ni supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> used to catalyze glycerol steam reforming. *Fuel*, 105, 358-363 (2013).
- [69] J. Guo, Y. Zhu, X. Zheng, J. Gao, Z. Hou. Catalytic conversion of methane and CO<sub>2</sub> to synthesis gas over a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified SiO<sub>2</sub> supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. *Catalysis Today*, 131, 278–284 (2008).

- [70] J. Wang, Z. Li, J. Ma, J. Xu, W. Zhou. Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane. *Chinese Journal of Catalysis*, 30, 1076–1084 (2009).
- [71] B Davis. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. *Catalysis Today*, 84, 83–98 (2003).
- [72] D. Kalhori, M. Riyahin, H. Atashi. Effect of process conditions on Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst in slurry reactor. *Petroleum Science and Technology*, 34, 14, 1211–1218 (2016).
- [73] K Jalama. Effect of Operating Pressure on Fischer-Tropsch Synthesis kinetics over Titania-supported Cobalt catalyst. *The World Congress on Engineering and Computer Science 2015: Transactions on Engineering Technologies*, 555-562 (2017).
- [74] A. de Klerk. Chapter 12 - Transport Fuel: Biomass-, Coal-, Gas- and Waste-to-Liquids Processes, Editor: Trevor M. Letcher, *Future Energy (Second Edition)*, Elsevier, 245-270 (2014).
- [75] J. Gorimbo, A. Muleja, X. Liu. Fischer–Tropsch synthesis: product distribution, operating conditions, iron catalyst deactivation and catalyst speciation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9, 317–333 (2018).
- [76] C. Satterfield, T. Donnelly. Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts. *Applied Catalysis*, 52, 1, 93-114 (1989).
- [77] B. Arizaga, M. Brusoni, A. Corujo, L. Yerman, J. Castiglioni. Aprovechamiento energético de desechos de maderas latinoamericanas, por gasificación catalítica. *Revista de Ingeniería Química*, 25, 7-14 (2004).
- [78] A. Corujo, L. Yermán, B. Arizaga, M. Brusoni, J. Castiglioni. Improved yield parameters in catalytic steam gasification of forestry residue; optimizing biomass feed rate and catalyst type. *Biomass and Bioenergy*, 34, 12, 1695-1702 (2010).
- [79] P. Basu. Chapter 6 - Tar Production and Destruction. Editor: P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory (Third Edition)*, Academic Press, 97-116 (2010).
- [80] R.H. Perry, D.W. Green y J.O. Maloney. *Manual del Ingeniero Químico. Sexta Edición*. McGraw-Hill (1992).
- [81] V. Calzada, J. de Mattos, N. Estefan, N. Goycoechea, F. Perdomo, A. Rossi, N. Cassella, S. Lattanzio. Producción de bio-oil a partir de pirólisis de residuos de madera. Proyecto final de carrera. Facultad de Ingeniería, Udelar (2019).
- [82] G. Towler, R. Sinnott. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier, Second Edition (2013).
- [83] M. Fang, X. Zhou, T. Wang, Z. Luo. Solvent development in CO<sub>2</sub> chemical absorption. *Progress in Chemistry*, 27, 12, 1808-1814 (2015).

- [84] H. Alfadala, E. Al-Musleh. Simulation of an acid gas removal process using methyldiethanolamine; an equilibrium approach. *Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium*, 1, 256–265 (2009).
- [85] J. Stanislawski, T. Snyder. Modeling and cost evaluation of CO<sub>2</sub> capture - processes rate-based distillation and integration economics. AspenTech, In *Industry Webinar* (2012).
- [86] R. Singh, S. Singh, J. Balwanshi. Tar removal from producer gas - a review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3, 16–22, 1 (2014).
- [87] C. Shah, A. Darshit Upadhyay, B. Patel. Review on 10kWe downdraft gasifier with different feedstocks. *International Conference on Current Trends in Technology* (2011).
- [88] ElliottGroup. Multi-stage centrifugal compressors. <https://www.elliott-turbo.com/Files/Admin/Literature/Updated%20Cover%20092019/multi-stage-centrifugal-compressors.pdf>
- [89] E. Silva Lora, R. Andrade, F. Centeno, K. Mahkamov. Theoretical and experimental investigations of a downdraft biomass gasifier-spark ignition engine power system. *Renewable Energy*, 37, 97–108 (2012).
- [90] I. Gulyurtlu, I. Cabrita, C. Franco, F. Pinto. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 82, 835–842 (2003).
- [91] E. Masson Y. Rogaume A. Zoulalian A. Dufour, P. Girods. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1726–1734 (2009).
- [92] P. Girods Y. Rogaume A. Zoulalian A. Dufour, E. Masson. Evolution of aromatic tar composition in relation to methane and ethylene from biomass pyrolysis/gasification. *Energy Fuels*, 25, 4182–4189 (2011).
- [93] T A. Milne, N Abatzaglou, and Robert Evans. Biomass gasifier tars: Their nature, formation, and conversion. Technical report, National Renewable Energy Lab, Golden, CO, EEUU (1998).
- [94] S. Dasappa, K. Sandeep. Oxy-steam gasification of biomass for hydrogen rich syngas production using downdraft reactor configuration. *International Journal of Energy Research*, 38, 174–188 (2014).
- [95] J.Zhou, C. Kinoshita, Y.Wang. Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29, 2, 169-181 (1994).
- [96] M. Biddy A. Dutta S. Phillips, J. Tarud. Gasoline from wood via integrated gasification, synthesis, and methanol-to gasoline technologies. Technical report, National Renewable Energy Lab, Golden, CO, EEUU (2011).
- [97] Air Liquide. Syngas Ratio Adjustment Applications. <https://www.airliquideadvancedseparations.com/syngas-ratio-adjustmentapplications>.

- [98] E. Herianto Majlan, W. Ramli Wan Daud, S. Iyuke, A. Mohamad, A. Kadhum, A. Mohammad, M. Takriff, N. Bahaman. Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6, 2771–2777 (2009).
- [99] S. Arabi, B. Dennis. Simulation of Pilot Plant Fischer-Tropsch Reactor in Gas-to-Liquid technology. COMSOL Conference 2018, Boston, EEUU (2018).
- [100] M. Schaller, E. Reichelt, M. Jahn. Iron-based Fischer-Tropsch Catalysts for higher alcohol synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*, 90, 5, 713–720 (2018).
- [101] Eltron Research & Development. Eltron's Low CO2 Emission Fischer-Tropsch Catalyst. [http://www.eltronresearch.com/docs/Eltron\\_RD\\_Fischer\\_Tropsch.pdf](http://www.eltronresearch.com/docs/Eltron_RD_Fischer_Tropsch.pdf)
- [102] D. Bukur, V. Carreto-Vazquez, W. Ma. Improved iron Catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. Office of Scientific and Technical Information (2004).
- [103] C. Sun, T. Zhan, P. Pfeifer, R. Dittmeyer. Influence of Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and hydrocracking (HC) conditions on the product distribution of an integrated FTS-HC process. *Chemical Engineering Journal*, 310, 272–281 (2017).
- [104] S. Sie. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 3. Evidence for the protonated cyclopropane mechanism from hydrocracking/hydroisomerization experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 3, 403–408 (1993).
- [105] Alibaba. Low temperature Fischer-Tropsch catalyst. <https://www.alibaba.com/product-detail/Low-Temperature-Fischer-Tropsch-Catalyst-FT50030194463.html>.
- [106] UTE. Pliego tarifario vigente. <https://portal.ute.com.uy/sites/default/files/docs/Pliego%20Tarifario%20Vigente.pdf>
- [107] U. S. Energy Information Administration. Gasoline and diesel prices. <https://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/>
- [108] ANCAP - Composición de Precio y Comparación URSEA <https://www.ancap.com.uy/2147/1/composicion-de-precio-y-comparacion-ursea.html>
- [109] IMPO - Decreto N° 19/019 "Fijación del IMESI a la primera enajenación de combustibles". <https://www.impo.com.uy/bases/decretos/19-2019>
- [110] U. S. Energy Information Administration. Natural Gas Prices - Current Issues & Trends. <https://www.eia.gov/naturalgas/weekly/tabs-prices-2>.
- [111] U.S. Department of Energy (DOE). DOE Technical Targets for Hydrogen Production from Electrolysis. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technicaltargets-hydrogen-production-electrolysis>.

- [112] Zaub. TERVAX 458 - Fischer-Tropsch wax.  
<https://www.zaub.com/importfischer+tropsch+wax/hs-code-34049090/p-1-hs-code.html>.
- [113] M. Rollins, L. Reardon, D. Nichols, P. Lee, M. Moore, M. Crim, R. Luttrell, E. Hughes. Economic Evaluation of CO<sub>2</sub> Sequestration Technologies, Task 4: Biomass Gasification-Based Processing. Technical Report DE-FC26-00NT40937, National Energy Technology Laboratory (NETL), Pittsburgh, PA, EEUU (2004).
- [114] B. Bai, J. Hu, N. Liu, Y. Jiao, Z. Wang. Design of a plant producing 500,000 tones/annum synthetic oil products from natural gas, using Fischer-Tropsch technology. Delft University of Technology (2004).
- [115] M. Brodin, M. Vallejos, M. Opedal, M. Area, G. Chinga-Carrasco. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – a review. *Journal of Cleaner Production*, 162, 20, 646 – 664 (2017).
- [116] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, A. Aden, P. Schoen, J. Lukas, B. Olthof, M. Worley. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol: dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. Technical report, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, EEUU (2011).

## **Apéndice A**

### **A.1. Compuestos en software Aspen Plus**

#### **A.1.1. Caracterización de biomasa lignocelulósica**

La biomasa lignocelulósica está formada por una matriz compleja, cuya composición varía según la especie. Sin embargo, este tipo de materiales está mayoritariamente conformado por tres compuestos principales. El más abundante es la celulosa, un polímero lineal de glucosa que se encuentra entre 35 % y 50 % del total de la biomasa. El segundo compuesto más abundante es la hemicelulosa, un polímero algo más complejo que la celulosa, dado que puede estar formado por varios carbohidratos, siendo el principal la xilosa, y no es necesariamente lineal. En general se encuentra entre 20 % y 35 % del total. Por último, la lignina es el polímero más complejo que se encuentra en la biomasa lignocelulósica. Su estructura está formada por monómeros aromáticos y no es lineal. Es el polímero que confiere la característica resistencia a agentes biológicos y se encuentra entre 10 % y 25 % del total [115]. Además de estos tres componentes, los materiales lignocelulósicos cuentan con un porcentaje de otros compuestos minoritarios que varían en cantidad y composición según la especie de planta. Los extractivos, son compuestos orgánicos que, dependiendo de su naturaleza química, son fácilmente extraíbles en solventes orgánicos o en agua caliente. Las cenizas son el residuo luego de la calcinación de la biomasa y presentan la porción inorgánica de la misma [115]. Para el presente trabajo se consideraron dos clases de biomasa lignocelulósica: i) *Eucalyptus globulus*, y ii) *Eucalyptus camaldulensis*. Para éstos, únicamente se tomó en cuenta la presencia de los componentes principales de materiales lignocelulósicos: celulosa, hemicelulosa, lignina, así como el contenido de humedad, y sus composiciones fueron obtenidos de trabajos reportados en bibliografía [90].

### **A.2. Modelado de componentes**

#### **A.2.1. Base de datos de componentes**

Dependiendo del tipo y complejidad estructural del compuesto con el que se trabaja, la forma en que el mismo se modela puede realizarse de diversas maneras. En el caso de la biomasa lignocelulósica, se puede ingresar como un solo componente (por ejemplo, “Madera de Eucalipto *globulus*”), debiendo para ello definir su peso molecular, fórmula mínima, sus propiedades físicas (como densidad, la capacidad calorífica, dependiendo de los procesos a los que se quiera someta). Esta forma presenta la ventaja de conservar las propiedades físicas de la biomasa.

Otra manera es modelar a la biomasa como un conjunto de sus componentes en una corriente ficticia con los porcentajes correspondientes (como si la biomasa se transportara ya disgregada). De esta forma, se facilita la estequiometría en los procesos químicos, aunque esto lleva a que las interacciones entre los componentes no se consideran en este caso. De igual manera, esta última forma de modelado convencional es la que actualmente utiliza el NREL [116] en sus simulaciones de procesos, razón por la cual se utilizó para el presente trabajo.

Por último, es importante que a pesar que las bases de datos de Aspen Plus poseen varios compuestos, aquellos presentes en la biomasa lignocelulósica no se encuentran definidos (a saber, celulosa, hemicelulosa y lignina). Es por esto que, para este tipo de biomasa, tuvieron que ser previamente definidos.

### A.2.2. Biomasa lignocelulósica

Los polímeros celulosa, hemicelulosa y lignina se definieron como lo hace el NREL en su base de datos [62]. La celulosa fue definida como un sólido con el peso molecular de la celulosa menos una molécula de agua. El xilano (polímero compuesto de xilosa) fue definido como un sólido con el peso molecular de la xilosa menos una molécula de agua y la lignina fue definida como un sólido con fórmula  $C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$ . Los polímeros como mananos y galactanos fueron definidos de la misma forma que la celulosa y los arabinanos de la misma forma que el xilano.

También se ingresaron las cenizas como un sólido no convencional, esto es, un sólido que Aspen Plus no considera dentro de los equilibrios (químicos y/o físicos) al cual se lo define por atributos (medidas empíricas del uno o varios componentes, como su análisis próximo, o elemental, o ambos). Sin embargo, las cenizas no se agregaron para este material lignocelulósico, dado que el contenido de éstas es prácticamente despreciable (menor al 1 % en masa de la biomasa). Si se considera necesario tener en cuenta las cenizas para el caso de la glicerina cruda.

Los extractivos no fueron modelados. Por un lado, al igual que las cenizas los extractivos varían entre los diferentes tipos de biomasa, por otro lado, se necesita una caracterización de estos extractivos para poder modelarlos y por último, es un nivel detalle que no se pretendía alcanzar en esta parte del proyecto.

La composición de los materiales lignocelulósicos considerados se muestra en la Tabla 32.

**Tabla 32:** Composición de los materiales lignocelulósicos [90].

	Eucalyptus Globulus	Eucalyptus Camaldulensis
Componente	Contenido (m/m %)	
Celulosa	38,4 %	42,3 %
Hemicelulosa	25,8 %	17,9 %
Lignina	25,2 %	29,4 %
Humedad	10,6 %	10,4 %

## **Apéndice B**

### **B.1. Determinación de flujo de aire para secado de biomasa**

Como se mencionó en el capítulo 5, una de las primeras operaciones de los procesos de generación de biosingás a partir de aserrín consiste en el secado del material lignocelulósico. Específicamente, los trabajos considerados para ambas configuraciones de gasificación: gasificación térmica y para gasificación catalítica, requieren que la biomasa tenga un contenido de humedad de 10,6 % y 10,3 %, respectivamente (en masa, base húmeda) [49, 90]. Por esta razón, se realizaron análisis de sensibilidad para ambas clases de biomasa utilizando para ello una herramienta del software Aspen Plus.

Fijando como variable el flujo de aire, y como parámetros la temperatura y presión del mismo (125 °C y 1 atm), se determina como cambia la humedad del material en función del mencionado flujo. Del análisis de sensibilidad se concluyó que se requiere un flujo de aire de 220.422 kg/h y 223.711 kg/h para *Eucalyptus camaldulensis* y *Eucalyptus globulus*, respectivamente.



## Anexo

### A.1. Costos de capital, mantenimiento y personal

#### A.1.1. Costo de capital

La inversión de capital fue estimada a partir de los costos de los equipos ya instalados en planta. Para obtener estos costos, se utilizó el Analizador de Costos de Aspen Plus, que contiene bases de datos de diferentes equipos y sus precios, junto con sus dimensiones. Además, estima los costos de instalación del equipo, teniendo en cuenta la estructura, cañerías, pintura, horas de trabajo.

Sin embargo, un grupo de equipos no fueron costeados por esta vía, entre ellos se encuentran: gasificador, unidad PSA, y los reactores de Fischer-Tropsch. El costeo de dichos equipos se realizó por la metodología de equipo similar, la cual consiste en calcular el precio del equipo a partir de una cotización, corregido por una dimensión característica y por el año en que se costeo, como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$Costo_1 = Costo_2 \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^n \quad (11)$$

Donde S es la dimensión característica del equipo (flujo de entrada, áreas, etc), y el exponente un valor que se elige según el equipo. En los equipos considerados se utilizó un factor de  $n = 0,6$ .

Para calcular el costo actual del equipo se utiliza el CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), el cual es un índice que tiene en cuenta la inflación, y que se publica en la Chemical Engineering Magazine. El CEPCI utilizado para los cálculos fue el correspondiente al promedio del año 2019, CEPCI = 607,5. De una forma similar a como se calcula el costo por tamaño, la actualización del costo se calcula con la siguiente ecuación:

$$Costo_1 = Costo_2 \left(\frac{CEPCI_1}{CEPCI_2}\right) \quad (12)$$

Una vez estimados los costos de compra de estos equipos, y su instalación, se utilizó un factor de locación que tiene en cuenta los costos del transporte de estos equipos (ya que los precios que Aspen Plus informa son en el Golfo de EE.UU). Este factor aumenta el costo de los equipos en un 14%, y supone su traslado hasta Brasil, lo cual es una aproximación válida considerando la cercanía.

Una vez estimados los costos de los equipos instalados en Uruguay, se procede a estimar el resto de los componentes: mejoras del sitio, edificios, plantas de servicios, necesidades varias de las instalaciones (otros), honorarios del contratista, contingencias y el capital de trabajo:

- 1) Mejoras del sitio: 15% del costo instalado en Uruguay.
- 2) Edificios: 10% del costo instalado en Uruguay.
- 3) Otros: 5% de los costos instalados en Uruguay.

4) Honorarios del contratista: 3% de la suma de los costos instalados en Uruguay, las mejoras del sitio, edificios y plantas de servicios.

5) Contingencias: 25% de la suma de los costos instalados en Uruguay, las mejoras del sitio, edificios y plantas de procesos.

6) Capital de trabajo (WC): 20% del FCI (de sus siglas en inglés, Fixed Capital Investment), donde el FCI es la suma de todos los costos anteriores (instalado en Uruguay, mejoras del sitio, edificios, etc).

Adicionalmente, se estimó el valor residual de los equipos,  $S$ , en un 20% del valor de compra. Dicho valor representa el valor por el cual se vendería a los equipos una vez que haya finalizado el proyecto. Por esta razón, no se tiene en cuenta el valor instalado dado ya que parte de las consideraciones en este costo (como la estructura, el hormigón, la pintura, entre otros) no se venden junto con el equipo.

También se estimó la depreciación de los equipos,  $D$ , de forma lineal, donde:

$$D = \frac{FCI - S}{n_e} \quad (13)$$

siendo  $e$  es el número de equipos instalados. Teniendo todos estos costos estimados, se puede calcular el capital inicial total (TCI, Total Capital Investment) como:

$$D = FCI + WC \quad (14)$$

### **A.1.2. Mantenimiento**

Los costos de mantenimiento se calcularon de la siguiente forma:

- 1) Salarios y beneficios. MW&B =  $4,5 \times (1,25\% \text{ TDC})$
- 2) Materiales y servicios de mantenimiento. 100% MW&B
- 3) Sobreestimación. 5%MW&B
- 4) Otros costos. 23% de la suma del personal y Salarios y beneficios.

### **A.1.3. Personal**

Las consideraciones anteriores fueron extraídas de [66], donde también se presentan consideraciones para la estimación del personal en planta y la estimación de la rentabilidad. Se siguieron las consideraciones del personal, teniendo en cuenta las operaciones donde se manejan sólidos y la capacidad productiva de la planta.

## A.2. Rentabilidad

Para la estimación de la rentabilidad de las líneas de producción (futuras plantas de procesos), se eligió el precio mínimo de venta, el cual surge de la estimación del valor actual neto:

$$VAN = \sum_{i=0}^n \frac{C_i}{(1+r)^i} \quad (13)$$

donde VAN es el valor actual neto,  $n$  son los años que dura el proyecto,  $r$  es la tasa de retorno, y  $C_i$  es el flujo de caja en el año  $i$ .

Para los análisis se eligió una rentabilidad del 14% y una duración del proyecto de 20 años. Teniendo en cuenta que el flujo de caja para el año cero es el capital inicial total (TCI, flujo negativo) y calculando los flujos de caja de los demás años con las siguientes ecuaciones:

$$C_i = (1 - t)(R_i - TPC_i) + t \cdot D_i \quad (14)$$

$$C_n = (1 - t)(R_n - TPC_n) + t \cdot D_n + WC + S \quad (15)$$

donde  $t$  es el impuesto que se asumió como un 25%,  $R$  y  $TPC$  son las ventas totales y los costos totales en ese año, respectivamente, se puede calcular el VAN.

Sin embargo, para poder calcular  $R$ , se necesita el precio de venta de el/los productos que se estén produciendo. En cambio, si se asume una rentabilidad nula  $VAN = 0$ , manteniendo los otros parámetros constantes, se puede calcular el precio al que debería venderse el producto (o uno de los productos, en el caso de que fueran varios) para que se recupere el total de la inversión en los años establecidos (20 años en este caso). Es decir, cualquier precio mayor al calculado genera un retorno mayor a la inversión. Por lo tanto, si el VAN es nulo ( $VAN = 0$ ), entonces:

$$R = MESP_{20} \cdot Flujo \quad (16)$$

donde  $MESP_{20}$  es el precio mínimo de venta (Minimum Estimated Selling Price), y  $Flujo$  es el flujo anual del producto.