



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Estudio Técnico y Económico  
de los Proyectos de  
Mitigación de los Gases de  
Efecto Invernadero**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**INGENIERO PETROLERO**

**P R E S E N T A**

Jorge Antonio de Jesús Hidalgo Canabal

**DIRECTOR DE TESIS**

Mtro. José Luis Ortiz Camargo



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018**

## **Agradecimientos**

Aquí van los de Toño

## **Abstract**

Given the recent climate trends and various theories that explain global warming has emerged the need to seek new ways to minimize anthropogenic contributions to climate change, mainly carbon dioxide emissions. Agreements regulating the emission of greenhouse gases (GHGs) have been proposed for years, but a measure with a greater impact is required. In this work we present the role of the oil industry and the particular case of Mexico in the contributions in the CO<sub>2</sub> emissions, as well as some measures that can mitigate them, among which are the substitution of fuels, the conversion of the coal to use it such as cleaner fuel and the capture and storage of carbon dioxide.

## **Resumen**

Ante las recientes tendencias climáticas y diversas teorías que explican el calentamiento global ha surgido la necesidad de buscar nuevas maneras para minimizar las contribuciones antropogénicas al cambio climático, principalmente las emisiones de dióxido de carbono. Durante años se han propuesto acuerdos que regulan la emisión gases de efecto invernadero (GEI), sin embargo, se requiere de una medida cuyo impacto sea mayor. En este trabajo se presentan el rol de la industria petrolera y el caso particular de México en las contribuciones en las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como algunas medidas que pueden mitigarlas, entre las cuales se encuentran la sustitución de combustibles, la conversión del carbón para emplearlo como un combustibles más limpio y la captura y almacenamiento de dióxido de carbono.

## Contenido

<b>Agradecimientos .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>II</b>
<b>Contenido.....</b>	<b>III</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>X</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1: Cambio climático y aportaciones antropogénicas .....</b>	<b>3</b>
1.1 Cambio Climático .....	3
1.1.1 Atmosfera .....	3
1.1.2 Ciclo hidrológico.....	5
1.1.3 Factores forzantes .....	6
1.1.4 Efecto invernadero natural.....	6
1.2 Contribuciones antropogénicas.....	7
1.2.1 Gases de efecto invernadero .....	8
1.2.1.1 Dióxido de carbono.....	8
1.2.1.2 Metano.....	8
1.2.1.3 Oxido nitroso .....	9
1.2.1.4 Halógenos .....	9
1.2.1.5 Óxidos de nitrógeno.....	10
1.2.1.6 Monóxido de carbono .....	10
1.2.1.7 Compuestos orgánicos volátiles .....	10
1.2.2 Convenios y protocolos sobre el cambio climático.....	11
1.2.2.1 Protocolo de Kyoto .....	11
1.2.2.2 Acuerdo de Paris .....	11
1.2.2.3 Protocolo de Montreal.....	12
<b>Capítulo 2: Impacto ambiental del sector petrolero .....</b>	<b>13</b>
2.1 Contaminación del sector petrolero.....	13
2.1.1 Exploración .....	13
2.1.2 Perforación .....	14

2.1.3 Desechos comunes .....	16
2.1.3.1 Lodo de perforación.....	16
2.1.3.2 Recortes .....	17
2.1.3.3 Agua producida .....	18
2.1.3.4 Producción de arena.....	18
2.1.3.5 Materiales radiactivos.....	18
2.1.3.6 Desechos humanos.....	19
2.1.3.7 Líquidos de tratamiento .....	19
2.2 El sector petrolero Mexicano.....	19
2.2.1 Emisiones de CO <sub>2</sub> en los Centros de PG de PGPB.....	20
<b>Capítulo 3: Sustitución de combustibles .....</b>	<b>23</b>
3.1 Gas natural como alternativa .....	23
3.2 Impacto ambiental del gas natural .....	24
3.3 Potencial del gas natural .....	26
3.4 Procesos para aprovechar el gas natural en VG.....	27
3.4.1 Gas natural licuado .....	27
3.4.1.1 Licuefacción.....	27
3.4.1.2 Ventajas.....	28
3.4.2 Gas natural comprimido .....	28
3.4.3 Celdas de combustible.....	29
3.4.3.1 Características.....	29
3.4.4 Residuos sólidos urbanos (RSU).....	30
3.4.4.1 Gasificación de los RSU .....	30
3.4.4.2 Digestión anaerobia de los RSU.....	31
3.5 Aplicación de la sustitución de petróleo y carbón por gas natural.....	31
3.5.1 Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime.....	32
3.5.2 NAMA del Gas Natural Vehicular.....	32
3.6 Otros combustibles candidatos para la sustitución .....	33
3.6.1 Combustibles líquidos a partir de RSU .....	33
3.6.2 Conversión de fracciones residuales petroleras .....	33

3.6.2.1 Reducción de viscosidad (Visbreaking) .....	33
3.6.2.2 Coquización (Coking) .....	34
3.6.2.3 Craqueo catalítico.....	34
3.6.2.4 Hidroconversión.....	35
3.6.3 Combustibles líquidos a partir de gas natural .....	35
<b>Capítulo 4: Conversión del carbón mineral .....</b>	<b>37</b>
4.1 El carbón como fuente de energía .....	37
4.2 Gasificación del carbón .....	37
4.2.1 Proceso de gasificación .....	38
4.2.2 Reacciones de gasificación .....	40
4.2.2.1 Gasificación con vapor .....	40
4.2.2.2 Gasificación con dióxido de carbono .....	41
4.2.2.3 Gasificación por adición de hidrogeno.....	41
4.2.2.4 Oxidación parcial .....	41
4.2.2.5 Water Gas Shift (WGS) .....	41
4.2.3 Clasificación del gas de síntesis .....	42
4.2.4 Desventajas de la conversión de carbón en gas.....	42
4.3 Combustibles líquidos a partir del carbón .....	42
4.3.1 Pirólisis del carbón.....	44
4.3.2 Licuefacción directa del carbón.....	44
4.3.3 Licuefacción indirecta del carbón.....	44
4.3.3.1 Proceso Fischer-Tropsch.....	45
4.3.3.2 Conversión del gas de síntesis en metanol .....	45
4.4 Combustible de lechada de carbón.....	45
<b>Capítulo 5: Captura y secuestro de dióxido de carbono .....</b>	<b>47</b>
5.1 El ciclo del carbono y sus modificaciones .....	47
5.2 Captura de dióxido de carbono .....	48
5.2.1 Sistemas de captura post-combustión .....	48
5.2.2 Sistemas de Oxi-combustión .....	49
5.2.3 Sistemas de pre combustión.....	49

5.2.4 Sistemas Integrados de Ciclo Combinado de Gasificación (IGCC) .....	50
5.3 Secuestro de de dióxido de carbono .....	50
5.3.1 Secuestro oceánico .....	50
5.3.2 Secuestro terrestre .....	52
5.3.3 Secuestro geológico .....	54
5.3.3.1 Campos depresionados.....	55
5.3.3.2 Acuíferos .....	55
5.3.3.3 Recuperación mejorada de gas en capas de carbón (ECBM) .....	56
5.3.4 Otras opciones.....	56
5.3.4.1 Uso directo .....	56
5.3.4.2 Conversión a carbonatos.....	57
5.3.4.3 Bio-conversión en combustibles .....	58
5.4 Casos de estudio .....	58
5.4.1 Frio.....	58
5.4.2 Sleipner.....	59
5.4.3 RECOPOL .....	60
5.4.4 Gorgon.....	60
5.4.5 Snøhvit.....	61
5.4.6 Uthmaniyah.....	61
<b>Conclusión.....</b>	<b>62</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>64</b>
<b>Anexo 1: Gas natural.....</b>	<b>69</b>
A1.1 Definición .....	69
A1.2 Historia.....	69
A1.3 Origen.....	70
A1.3.1 Gas biogénico.....	70
A1.3.2 Gas termogénico .....	70
A1.4 Clasificación de los yacimientos de gas natural.....	71
A1.4.1 Clasificación con base en el diagrama de fases.....	71
A1.4.1.1 Gas y Condensado.....	71

A1.4.1.2 Gas Húmedo .....	72
A1.4.1.3 Gas Seco .....	72
A1.4.2 Clasificación con base en el sistema petrolero.....	73
A1.4.2.1 Hidratos de gas natural .....	73
A1.4.2.2 Gas de lutitas .....	74
A1.4.2.3 Gas en capas de carbón .....	74
A1.5 Definición y determinación de propiedades del gas natural.....	74
A1.5.1 Factor z .....	74
A1.5.2 Compresibilidad isotérmica .....	75
A1.5.3 Factor de Volumen .....	76
A1.5.4 Viscosidad .....	77
A1.5.5 Pseudo-presión .....	78
A1.6 El futuro del gas natural.....	78
<b>Anexo 2: Refinado y fracción pesada C<sub>7+</sub> .....</b>	<b>80</b>
A2.1 Introducción .....	80
A2.2 Composición del aceite crudo.....	81
A2.2.1 Componentes puros .....	82
A2.2.1 Compuestos indefinidos químicamente.....	82
A2.2.1.1 Asfaltenos .....	82
A2.2.1.2 Resinas .....	83
A2.3 Análisis Elemental .....	84
A2.3.1 Determinación del carbono, hidrogeno y nitrógeno .....	84
A2.3.2 Contenido de oxígeno.....	84
A2.3.3 Determinación de azufre .....	85
A2.3.4 Determinación de metales.....	85
A2.4 Evaluación de los crudos.....	85
A2.4.1 Punto de escurrimiento.....	85
A2.4.2 Presión de vapor y punto de inflamación.....	86
A2.4.3 Azufre libre .....	87
A2.4.4 Acido sulfhídrico .....	87



A2.4.5 Tioles o mercaptanos .....	88
A2.4.6 Sulfuros .....	88
A2.4.7 Disulfuros .....	88
A2.4.8 Tiofeno y derivados .....	89
A2.4.9 Contenido de nitrógeno .....	89
A2.4.10 Contenido en agua, sedimentos y sales .....	89
A2.4.10 Índice de acidez.....	89
A2.5 Caracterización de la fracción pesada .....	90
A2.5.1 Esquemas de división.....	90
A2.5.1.1 Método de Katz .....	91
A2.5.1.2 Método de Lohrenz .....	91
A2.5.1.3 Método de Pedersen .....	92
A2.5.1.4 El método de Ahmed .....	92
A2.6 Procesos de refinado .....	93
A2.6.1 Destilación atmosférica .....	93
A2.6.2 Destilación al vacío.....	94
A2.6.3 Extracción con disolvente (Desasfaltado).....	94
A2.6.4 Reformado catalítico.....	94
A2.6.5 Isomerización .....	95
A2.6.6 Alquilación .....	95
A2.6.7 Síntesis de éteres a partir del isobuteno .....	95
A2.6.8 Síntesis de éteres a partir de olefinas .....	96
A2.6.9 Oligomerización.....	96
<b>Anexo 3: Carbón mineral .....</b>	<b>97</b>
A3.1 Introducción .....	97
A3.2 Carbogénesis.....	97
A3.2.1 Fase bioquímica .....	98
A3.2.1.1 Vitrinita .....	98
A3.2.1.2 Inertinita .....	99
A3.2.1.3 Exinita .....	99

A3.2.2 Fase geoquímica .....	99
A3.2.2.1 Temperatura.....	99
A3.2.2.2 Presión .....	100
A3.2.2.3 Composición .....	100
A3.3 Clasificación ASTM.....	100

## **Lista de figuras**

Figura 1.1 contribuciones de cada gas de efecto invernadero para el año 2010, recuperado de: Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero..	7
Figura 2.1 emisiones de CO <sub>2</sub> en toneladas por día en calderas, hornos y quemadores de los CPG de PGPB, Recuperado de Ortiz (2015) .....	21
Figura 2.2 emisiones de CO <sub>2</sub> en toneladas por día en calderas y hornos de los CPG en PGPB , Recuperado de Ortiz (2015) .....	21
Figura 2.3 emisiones de CO <sub>2</sub> en toneladas por día en quemadores industriales de los CPG de PGPB , Recuperado de Ortiz (2015) .....	22
Figura 3.1 Escenarios en las emisiones de dióxido de carbono, recuperado de Higareda y Landeros (2017).....	26
Figura 3.2 Reservas mundiales de gas, recuperado de Higareda y Landeros (2017)	27
Figura 3.3 conversión de energía dentro de una celda de combustible, Recuperado de: Lee, Speight y Loyalka (2007).....	30
Figura 5.1 El ciclo global del carbono. Modificado de USGS .....	47
Figura A2.1 Distribuciones en diferentes sistemas de hidrocarburos, recuperado de: Tarek (2010).....	91
Figura A3.1 Clasificación ASTM, recuperado de: Flores 2014 .....	101
Figura A3.2 Rango del carbón y etapas de la maduración del querógeno (superior), Efecto rango del carbón sobre la capacidad de almacenar gas (Inferior). Recuperado de: Higareda y Landeros 2017 .....	102

## **Introducción**

Los gases de efecto invernadero son una variable importante de análisis para el cambio climático, el clima no ha sido constante a lo largo de la historia, sin embargo en las últimas décadas se ha visto un incremento alarmante de la temperatura de la tierra, se ha demostrado que el calentamiento global es un fenómeno natural pero debido a la era de la industrialización existe una contribución humana a la concentración de gases que causan dicho fenómeno, lo cual se traduce en una mayor absorción de radiación y el incremento de la temperatura de los mares.

Existen diversos acuerdos internacionales que regulan las emisiones de dichos gases, sin embargo, no parece ser suficiente y ante la creciente preocupación han surgido otras formas de mitigar las emisiones de un gas en particular, el dióxido de carbono, esto se debe a que es un gas derivado de las actividades industriales. Entre dichas alternativas se pueden resaltar dos, la sustitución de combustibles y la captura y almacenamiento de dióxido de carbono.

En el capítulo uno titulado cambio climático y aportaciones antropogénicas se habla sobre el clima y los factores que lo modifican, tanto humanos como naturales, así como de los principales gases de efecto invernadero (GEI) y los acuerdos internacionales que regulan la emisión de dichos gases.

A continuación en el capítulo dos titulado Impacto ambiental del sector petrolero se mencionan algunas actividades que generan contaminación y algunos desechos comunes en la industria petrolera, además se menciona la situación de los centros de procesamiento de gas de Pemex gas y petroquímica básica.

Posteriormente en el capítulo tres titulado Sustitución de combustibles se habla acerca del uso de gas natural como una alternativa, así como las distintas variantes en las cuales se puede aprovechar dicho recurso, también se mencionan algunas formas de aprovechar los residuos sólidos urbanos y los residuos de refinación, y finalmente se mencionan dos casos de estudio: El gas natural vehicular y el uso de gas natural en la refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime.

Después en el capítulo cuatro titulado Conversión del carbón mineral se discuten algunos mecanismos que permiten aprovechar al carbón como un combustible más limpio, tales como la gasificación, la síntesis de Fischer-Tropsch, la conversión en metanol y las lechadas de carbón.

Y finalmente en el capítulo cinco titulado Captura y almacenamiento de dióxido de carbono, se mencionan algunas tecnologías que permiten capturar el CO<sub>2</sub> y las formas de secuestrarlo entre las cuales destacan el almacenamiento geológico y la recuperación mejorada de gas en capas de carbón.

**Justificación:**

Con la realización de este trabajo se plantean alternativas para reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero en el sector petrolero de México siguiendo las tendencias políticas y económicas mundiales que guían actividades industriales hacia la protección del medio ambiente.

**Objetivos General:**

Proponer acciones específicas para la disminución y mitigación de los gases de efecto invernadero en el sector petrolero

**Objetivos Específicos:**

1. Analizar los diferentes tipos de gases de efecto invernadero, así como sus fuentes emisoras.
2. Describir las emisiones en cada punto del sector petrolero
3. Analizar las diferentes propuestas de los gases de efecto invernadero.

## **Capítulo 1: Cambio climático y aportaciones antropogénicas**

### **1.1 Cambio Climático**

El clima no ha sido constante a lo largo de la historia. Los registros históricos y geológicos muestran claramente las variaciones del clima en una amplia gama en la escala temporal. En la escala pequeña, de unos cuantos meses, las variaciones están representadas por sucesiones de periodos secos y lluviosos a lo largo del año. En cuanto a las escalas largas, como de varios siglos, están determinadas por eras glaciares e interglaciares (Benavides y León, 2007).

A finales del siglo XX y lo que va del XXI se ha presentado uno de los periodos más cálidos y la temperatura media de la Tierra ha tenido los valores más altos de los últimos 130.000 años. En el boletín de la OMM del 7 de agosto de 2007, se informó sobre los nuevos record mundiales, siendo enero y abril del 2007 los más cálidos desde 1880, superándose el promedio de enero en 1,89°C y en 1,37°C el de abril. En diciembre de 2007 la OMM señaló que la década 1998-2007 fue la más caliente de acuerdo a los registros históricos con un promedio de 14,42 °C (el promedio del periodo 1961-1990 fue de 14,0°C). Los últimos informes del IPPC (2007), valoran que la tasa lineal de calentamiento promedio de los últimos 50 años es de 0,13°C por década (siendo casi el doble al promedio de los últimos 100 años) y que el año 1998 ha sido el año más cálido con una temperatura media global de 14.54°C.

El cambio climático es uno de los mayores desafíos de nuestro tiempo y supone una presión adicional para nuestras sociedades y el medio ambiente. Desde pautas meteorológicas cambiantes, que amenazan la producción de alimentos, hasta el aumento del nivel del mar, que incrementa el riesgo de inundaciones catastróficas, los efectos del cambio climático son de alcance mundial y de una escala sin precedentes (Naciones Unidas, 2017).

#### **1.1.1 Atmosfera**

La atmósfera seca está compuesta casi enteramente de nitrógeno (en una relación de mezcla volumétrica de 78,1%) y oxígeno (20,9%), más una serie de gases como el

argón (0,93%), el helio y gases de efecto invernadero como el dióxido de 5 carbono (0,035%) y el ozono. Además, la atmósfera contiene vapor de agua en cantidades muy variables (alrededor del 1%) y aerosoles (Benavides y León, 2007).

Los gases de efecto invernadero o gases de invernadero son los componentes gaseosos de la atmósfera, tanto naturales como antropogénicos, que absorben y emiten radiación. En la atmósfera de la Tierra, los principales gases de efecto invernadero (GEI) son el vapor de agua ( $H_2O$ ), el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), el óxido nitroso ( $N_2O$ ), el metano ( $CH_4$ ) y el ozono ( $O_3$ ). Hay además en la atmósfera una serie de gases de efecto invernadero (GEI) creados íntegramente por el ser humano, como los halocarbonos (compuestos que contienen cloro, bromo o flúor y carbono, estos compuestos pueden actuar como potentes gases de efecto invernadero en la atmósfera y son también una de las causas del agotamiento de la capa de ozono en la atmósfera) regulados por el Protocolo de Montreal. Además del  $CO_2$ , el  $N_2O$  y el  $CH_4$ , el Protocolo de Kyoto establece normas respecto al hexafluoruro de azufre ( $SF_6$ ), los hidrofluorocarbonos (HFC) y los perfluorocarbonos (PFC) (Benavides y León, 2007).

A diferencia de otros contaminantes introducidos en la atmósfera por el hombre, el dióxido de carbono es natural y no tóxico, el efecto directo de las concentraciones aumentadas puede ser beneficioso, especialmente porque tenderá a aumentar la tasa de fotosíntesis en las plantas, por otro lado, puede haber efectos nocivos a través de su influencia sobre el clima, pero esto todavía no está probado y no podemos estar seguros de si, en una escala global, será globalmente perjudicial o beneficioso (Gilchrist, 1983).

Tomando una visión extrema, se ha sugerido que el cambio climático inducido podría ser suficiente para provocar el surgimiento y el derretimiento de los glaciares y conducir a la inundación de vastas extensiones de la superficie terrestre costera, con graves consecuencias para toda la humanidad. Una visión más general indica que mientras algunas áreas del globo podrían experimentar un deterioro significativo del clima, en

muchas partes los cambios serán beneficiosos o difíciles de distinguir dentro de la variabilidad natural (Gilchrist, 1983).

Una tercera vista sugiere que debido a limitaciones en sus formulaciones, los modelos tienden a exagerar el efecto sobre el clima, y que, en consecuencia, no se observará ningún cambio significativo. La estrategia que debe adoptarse para la investigación sobre el dióxido de carbono depende de qué opinión sea correcta (Gilchrist, 1983).

El ámbito de la investigación del dióxido de carbono en su conjunto, la investigación de la influencia del aumento de las concentraciones en los climas globales y regionales es fundamental y crucial, ya que sus resultados son necesarios para guiar el esfuerzo en otras áreas (Gilchrist, 1983).

### **1.1.2 Ciclo hidrológico**

El ciclo hidrológico se define como el proceso integrante de los flujos de agua, energía y algunas sustancias químicas.

Durante la última década se ha puesto de manifiesto que las incertidumbres en la evaluación de los efectos de las perturbaciones de la escala global en el sistema climático se deben principalmente a una comprensión inadecuada del ciclo hidrológico, es decir, el ciclo del agua en los océanos, la atmósfera y la biosfera (Chahine 1992).

El intercambio de humedad y calor entre la atmósfera y la superficie terrestre, por ejemplo, afecta la dinámica y la termodinámica del sistema climático, en forma de vapor, nubes, líquido, nieve y hielo, así como durante las transiciones de fase, el agua desempeña papeles opuestos en la calefacción y la refrigeración del medio ambiente. Alrededor del 50% del enfriamiento superficial resulta, por ejemplo, de la evaporación. Además, el vapor de agua en la atmósfera actúa como un gas invernadero esencial, y las nubes controlan el clima alterando la radiación de la Tierra (May, Voss y Roeckner, 2002).



### **1.1.3 Factores forzantes**

La atmósfera influenciada (o forzada) desde el espacio exterior y desde la superficie terrestre ocurre por distintos procesos: los factores forzantes internos y externos del sistema climático (Benavides y León, 2007).

Las fluctuaciones en las emisiones solares y los cambios en los parámetros orbitales de la tierra con respecto al sol, son forzantes externos puesto que no son modificados si el clima de la tierra se calienta o enfría. Los gases de invernadero producidos por las actividades antropogénicas y el polvo se consideran también forzantes externos. El clima varía en todas las escalas de tiempo, en respuesta a una serie de factores forzantes periódicos y fortuitos (aleatorios). Tal aleatoriedad es considerada para muchos como variaciones del clima y debe su existencia a la conducta compleja y caótica del sistema climático como una respuesta del forzamiento (Benavides y León, 2007).

Hay muchos factores de forzamiento climático que generan un enorme rango de periodicidades. El más largo, 200 a 500 millones de años, implica el pasaje del Sistema Solar a través de la galaxia y las variaciones del polvo galáctico. Otras variaciones de escala larga de tiempo (10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup> años) incluyen mecanismos de forzamiento sin radiación, tal como la deriva continental, la orogénesis (formación de montañas) y la isostasia (movimientos verticales en la corteza de la Tierra que afectan nivel de mar), estos mecanismos son de forzamiento interno (Benavides y León, 2007).

### **1.1.4 Efecto invernadero natural**

La absorción de energía por un determinado gas tiene lugar cuando la frecuencia de la radiación electromagnética es similar a la frecuencia vibracional molecular del gas, cuando un gas absorbe energía, esta se transforma en movimiento molecular interno que produce un aumento de temperatura (Benavides y León, 2007).

La atmósfera es un fluido constituido por diferentes tipos de gases y cada uno de ellos se comporta de manera diferente, de manera tal que la energía absorbida se efectúa selectivamente para diferentes longitudes de onda, los gases que absorben mayormente la radiación solar son importantes en el calentamiento de la atmósfera, por ejemplo, la absorción de radiación solar por el ozono proporciona la energía que

calienta la estratosfera y la mesosfera, esta absorción calienta la atmósfera, sin el efecto invernadero la temperatura promedio en la superficie sería aproximadamente de  $-18^{\circ}\text{C}$  y la vida en el planeta no sería posible (Benavides y León, 2007).

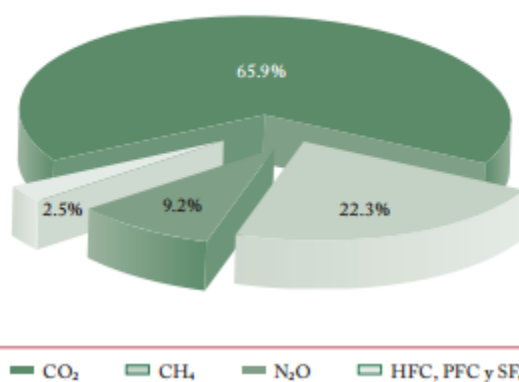
## 1.2 Contribuciones antropogénicas

A menudo es difícil distinguir entre la variabilidad del clima de manera natural y el cambio climático inducido por el ser humano, en las palabras del Resumen Técnico del Cuarto Informe de Evaluación del IPCC, "Sigue habiendo dificultades para atribuir cambios de temperatura a escalas más pequeñas que continentales ya escalas de tiempo menores de 50 años" (Solomon et al., 2007).

Estas ambigüedades pueden persistir hasta que el cambio climático inducido por el ser humano se haga lo suficientemente grande como para destacarse claramente por encima del cambio natural de fondo, como se proyecta ocurrirá en la segunda mitad de este siglo (Deser et al., 2012).

En la **figura 1.1** se muestran las contribuciones de cada gas de efecto invernadero para el año 2010.

**Contribución de emisiones de GEI por gas (2010)**



*Figura 1.1 contribuciones de cada gas de efecto invernadero para el año 2010, recuperado de: Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero*

### **1.2.1 Gases de efecto invernadero**

Los gases de efecto invernadero (GEI) se producen de manera natural y son esenciales para la supervivencia de los seres humanos y de millones de otros seres vivos ya que, al impedir que parte del calor del sol se propague hacia el espacio, hacen la Tierra habitable. Un siglo y medio de industrialización, junto con la tala de árboles y la utilización de ciertos métodos de cultivo, han incrementado las cantidades de gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera. A medida que la población, las economías y el nivel de vida crecen, también lo hace el nivel acumulado de emisiones de ese tipo de gases (Naciones Unidas, 2017).

Algunos GEI no son naturales, tales como los HFC, PFC y NO<sub>x</sub>, a continuación se mencionan algunas aportaciones de todos los gases antes mencionados.

#### **1.2.1.1 Dióxido de carbono**

El dióxido de carbono es uno de los gases traza más comunes e importantes en el sistema atmósfera-océano-Tierra, es el más importante GEI asociado a actividades humanas y el segundo gas más importante en el calentamiento global después del vapor de agua. Este gas tiene fuentes antropogénicas y naturales. Dentro del ciclo natural del carbono, el CO<sub>2</sub> juega un rol principal en un gran número de procesos biológicos. En relación a las actividades humanas el CO<sub>2</sub> se emite principalmente, por el consumo de combustibles fósiles (carbón, petróleo y sus derivados y gas natural) y leña para generar energía, por la tala y quema de bosques (según la FAO, el 26% de la superficie terrestre se destina al pastoreo, y la producción de forrajes requiere de cerca de una tercera parte del total de la superficie agrícola (Benavides y León, 2007).

#### **1.2.1.2 Metano**

El metano juega un papel importante en la determinación de la capacidad de oxidación de la troposfera, la carga atmosférica de metano a finales de la década de los 90 era de  $4800 \times 10^{12}$  gramos, más de dos veces la cantidad presente durante la era preindustrial, esta duplicación en la carga atmosférica del metano ha contribuido en aproximadamente un 20% del forzamiento por radiación debido a emisiones

antropogénicas. El metano es removido de la atmósfera por reacción con radicales hidroxilo (OH) convirtiéndose finalmente en CO<sub>2</sub> (Benavides y León, 2007).

La fuente más importante de metano es la descomposición de materia orgánica en sistemas biológicos, Otra fuente importante de metano esta relacionada con la producción y distribución de gas natural y petróleo y en la explotación de carbón mineral (Benavides y León, 2007).

### **1.2.1.3 Oxido nitroso**

El óxido nitroso, cuyas fuentes son de carácter natural y antropogénico, contribuye con cerca del 6% del forzamiento del efecto invernadero. Sus fuentes incluyen los océanos, la quema de combustibles fósiles y biomasa y la agricultura. El óxido nitroso es inerte en la troposfera. La fuente más importante de óxido nitroso son las emisiones generadas por suelos agrícolas y en menor grado por el consumo de combustibles fósiles para generar energía y las emitidas por descomposición de proteínas de aguas residuales domesticas. Las emisiones de óxido nitroso generadas por los suelos agrícolas se deben principalmente al proceso microbiológico de la nitrificación y desnitrificación del suelo (Benavides y León, 2007).

### **1.2.1.4 Halógenos**

Los halógenos tienen efectos sobre el forzamiento por radiación, los clorofluorocarbonos (CFC), los cuales incluyen el CFC<sub>11</sub> (CFC<sub>3</sub>) y el CFC<sub>12</sub> (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) son una familia de compuestos que no existen naturalmente en el ambiente. Desde que empezó su fabricación a principios de la década de los 30, los CFCs han sido utilizados como gases refrigerantes, solventes en aplicaciones industriales y como propulsor en los recipientes de aerosoles. Otros compuestos que contienen cloro incluyen los hidroc fluorocarbonos (HCFC), el metil cloroformo y el tetracloruro de carbono, mientras que entre los compuestos que contienen bromo están el bromuro de metilo y los hidrobromofluorocarbonos (HBFC). Los halógenos son poco reactivos en la troposfera, pero en la estratosfera pierden los átomos de cloro y bromo (a través de procesos fotoquímicos) y posteriormente destruyen catalíticamente el ozono. Estos

compuestos también contribuyen al forzamiento del efecto invernadero, su producción sido prohibida por el Protocolo de Montreal y sus enmiendas (Benavides y León, 2007).

#### **1.2.1.5 Óxidos de nitrógeno**

Los óxidos de nitrógeno forman una gran familia de gases que se presentan en la troposfera de la Tierra, se originan en procesos antropogénicos (motores de automóviles y por las centrales de energía) y naturales (quema de biomasa, relámpagos y actividad microbiana del suelo). Los compuestos más importantes son: el NO (óxido nítrico), el NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno el cual es un gas venenoso color marrón-rojizo que produce un olor muy fuerte), el HNO<sub>3</sub>, los aerosoles nitrados y el Peroxi-Acetil- Nitrato (PAN). La suma del NO y el NO<sub>2</sub> es usualmente reportada como NO<sub>x</sub>. El NO y el NO<sub>2</sub> son los compuestos inicialmente emitidos, mientras que los otros son productos secundarios resultantes de conversiones atmosféricas (Benavides y León, 2007).

#### **1.2.1.6 Monóxido de carbono**

Aunque el CO por si mismo no contribuye directamente al efecto invernadero, a causa de su influencia sobre los radicales OH tiene importancia climatológica ya que su cantidad afecta indirectamente la formación de otros GEI tales como el metano y el ozono troposférico. Es generado cuando el carbono contenido en los combustibles es quemado incompletamente y posteriormente es oxidado a CO<sub>2</sub> a través de procesos naturales. La mayoría de las emisiones de CO de la combustión de combustibles proviene de los automotores y otro gran contribuyente es el sector residencial desde pequeños equipos de combustión (Benavides y León, 2007).

#### **1.2.1.7 Compuestos orgánicos volátiles**

Incluyen gases como el butano, propano y etano, participan, junto a los NO<sub>x</sub>, en la formación de ozono troposférico y otros oxidantes fotoquímicos, la mayoría de las emisiones de los COV proviene de la combustión en automotores. Otro gran contribuyente es el sector residencial (especialmente desde la combustión de biomasa) y los procesos industriales. Las emisiones de COV son el producto de la

combustión incompleta son directamente influenciados por patrones de uso, tipo y tamaño del equipo, mantenimiento y tecnología de la operación. Las velocidades de emisión pueden variar varios órdenes de magnitud para equipos que son pobremente operados o inapropiadamente mantenidos, tal como puede ser el caso de equipos viejos (Benavides y León, 2007).

## **1.2.2 Convenios y protocolos sobre el cambio climático**

### **1.2.2.1 Protocolo de Kyoto**

En 1995 los países iniciaron las negociaciones para fortalecer la respuesta mundial al cambio climático y, dos años después, adoptaron el Protocolo de Kyoto. Este obliga jurídicamente a los países desarrollados que son parte a cumplir unas metas de reducción de las emisiones. El primer período de compromiso del Protocolo comenzó en 2008 y finalizó en 2012. El segundo período de compromiso empezó el 1 de enero de 2013 y terminará en 2020. Hoy en día hay 197 Partes en la Convención y 192 en el Protocolo de Kyoto (Naciones Unidas, 2017)

### **1.2.2.2 Acuerdo de París**

En la 21ª Conferencia en París, las Partes en la CMNUCC (Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático) alcanzaron un acuerdo histórico con el objetivo de combatir el cambio climático y acelerar e intensificar las acciones y las inversiones necesarias para un futuro sostenible con bajas emisiones de carbono. El Acuerdo de París se basa en la Convención y, por primera vez, agrupa a todas las naciones bajo una causa común: realizar ambiciosos esfuerzos con el objetivo de combatir el cambio climático y adaptarse a sus efectos, con mayor apoyo para ayudar a los países en desarrollo a que lo hagan. De esta manera, define un nuevo camino en el esfuerzo climático a nivel mundial (Naciones Unidas, 2017).

El principal objetivo del Acuerdo de París es reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático manteniendo el aumento de la temperatura mundial en este siglo por debajo de los 2 °C con respecto a los niveles preindustriales y proseguir

con los esfuerzos para limitar aún más el aumento de la temperatura a 1,5 °C (Naciones Unidas, 2017).

En el Día de la Tierra, el 22 de abril de 2016, 175 líderes mundiales firmaron el Acuerdo de París en la Sede de las Naciones Unidas en Nueva York. Este fue, con diferencia, el acuerdo internacional que más países firmaron en un solo día (Naciones Unidas, 2017).

### **1.2.2.3 Protocolo de Montreal**

Tiene como objetivo, establecer medidas concretas para la eliminación del uso de las sustancias que agoten la capa de ozono para evitar los daños a la salud y al medio ambiente, apoyando con recursos financieros (Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal) a los países en desarrollo, a los cuales se les da un periodo de gracia de 10 años antes de cumplir los compromisos específicos de eliminación, respecto de los países desarrollados (SEMARNAT, 2017).

## **Capítulo 2: Impacto ambiental del sector petrolero**

### **2.1 Contaminación del sector petrolero**

#### **2.1.1 Exploración**

El objetivo principal de las operaciones de exploración es obtener una imagen del yacimiento antes de la perforación, se recopilan datos de información geológica sobre las condiciones subterráneas para evaluar el potencial de petróleo y gas natural. La información recopilada ayuda a tomar una decisión sobre si hay o no una reserva de hidrocarburos y dónde deben llevarse a cabo actividades de exploración más intensivas. En una operación típica de exploración sísmica, se establece una línea de receptores de datos, llamados geófonos para programas terrestres o hidrófonos para operaciones acuáticas, los explosivos o los vibradores mecánicos se utilizan comúnmente en la tierra y las pistolas de aire se utilizan en ambientes acuáticos o en alta mar.(Khan, 2007).

Entre todas las tecnologías de exploración, las técnicas tridimensionales (3D) y bidimensionales (2D) son las más populares (Diviacco 2005). En la actualidad, la exploración de petróleo y gas se centra cada vez más en la búsqueda de recursos ubicados en yacimientos geológicamente más complejos, más profundos y de menor calidad (EPA 2005).

Todas las fases de las operaciones petroleras tienen impactos ambientales, y las operaciones de exploración tienen las menores consecuencias ambientales (Browning et al., 1996). Khan e Islam (2006) analizaron diferentes actividades de exploración sísmica y sus efectos ambientales asociados, las técnicas de exploración actualmente utilizadas se basan en soluciones tecnológicas o de ingeniería avanzada, además, este sector es actualmente uno de los más regulados por el gobierno de los Estados Unidos.

Aunque las muertes directas de peces han sido reportadas por accidentes de derrame de petróleo, no hay casos documentados de mortalidad de peces por exposición al sonido por sísmica en condiciones de operación de campo (DFO 2003).



Bajo condiciones de laboratorio, un estudio informó que algunos sujetos de tres de cuatro especies probadas sufrieron efectos letales de sonidos tonales de baja frecuencia (<500 Hz), bajo niveles de exposición de 24 h con una amplitud mayor a 170 dB (DFO 2003b).

Algunos de los investigadores sostuvieron que el resultado indica que el riesgo de mortalidad de peces por exposición directa al sonido, con algunas características de sonido sísmico, no puede descartarse completamente, sin embargo, la exposición al sonido sísmico se considera poco probable que resulte en mortalidad directa de los peces (DFO2003). Bajo condiciones de laboratorio, a veces se han observado efectos sub-letales y/o fisiológicos, incluyendo efectos sobre la audición, en peces expuestos a una pistola de aire comprimido.

Se encontraron pocos estudios sobre los efectos del sonido sísmico en los huevos y larvas o en el zooplancton, sin embargo, los datos son generalmente insuficientes para evaluar el posible daño a los huevos y larvas de peces y mariscos y otros organismos planctónicos que podrían ser causados por el sonido sísmico bajo condiciones de operación de campo.

De los experimentos reportados hasta la fecha, los resultados muestran que la exposición al sonido puede detener el desarrollo de huevos y causar anomalías del desarrollo en una pequeña proporción de huevos y / o larvas expuestos; Sin embargo, estos resultados se produjeron con un número de exposiciones mucho mayor de lo que es probable que ocurra durante las condiciones de funcionamiento del campo, ya las intensidades sonoras que sólo se producen a pocos metros de la fuente de sonido (DFO2003).

### **2.1.2 Perforación**

La perforación y la producción son los dos pasos principales en las operaciones petroleras, que se consideran altamente costosos y que implican el riesgo, la perforación es la operación más cara en el largo viaje de producción de hidrocarburos. Las tremendas dificultades, que implican altos costos, retrasos en los objetivos y en algunos casos lesiones, son inevitables con el método actual de perforación, por

ejemplo, muchos problemas de perforación ocurren antes de revestir y así completar el trabajo de cemento. Las mejores operaciones disponibles de perforación y producción terminan produciendo numerosos desechos y contaminantes gaseosos, líquidos y sólidos (Khan e Islam 2003, Holdway 2002, Veil 2002 y EPA 2000), ninguno de los cuales ha sido completamente remediado.

Por lo tanto, se cree que las operaciones de perforación tienen impactos negativos en el hábitat, la vida silvestre y la diversidad biológica (Wenger et al., 2004, Khan and Islam 2003a, Currie e Isaacs 2004, Schroeder y Love 2004), el éxito de estas operaciones de alto riesgo depende del uso de tecnologías sostenibles (Khan et al., 2005a, Khan y Islam, 2005b).

El bienestar ambiental no recibe la debida atención en el proceso de desarrollo de tecnología convencional, las técnicas actuales de perforación se desarrollaron a principios del siglo pasado y muchos problemas persisten con estos métodos, incluyendo el tiempo de inactividad.

La necesidad de un nuevo método de perforación es inmensa, como alternativas algunas técnicas no convencionales, como la perforación por chorro de agua y láser, están recibiendo atención.

La perforación láser es una nueva tecnología que se ha propuesto como un método para eliminar los problemas actuales y para proporcionar una alternativa menos costosa a los métodos convencionales (Bjorndalen et al., 2003).

Aunque los láseres han encontrado un uso generalizado en muchas industrias, es sólo recientemente que la investigación en esta área ha sido dirigida a la industria de petróleo y gas (Agha et al., 2003), la perforación con láser puede aumentar el ritmo de penetración en más de 100 veces con respecto a los métodos convencionales de perforación rotativa, y se pueden eliminar los problemas y el tiempo de inactividad, así como los desechos creados a partir del lodo de perforación.

La combinación de láser y chorro de agua en la perforación puede abrir grandes oportunidades en el futuro, este proceso se puede caracterizar mejor como perforación

guiada por agua, ya que el rayo láser crea principalmente una abertura muy estrecha, seguida por un chorro de agua. Este proceso combinado elimina algunas de las deficiencias de usar cada técnica sola, creando un proceso complementario que es muy eficiente.

Los lodos de perforación base agua, aceite y sintéticos se utilizan en la perforaciones (Wenger et al., 2004; Khan and Islam 2003a). La composición varía desde una simple mezcla de arcilla-agua hasta una mezcla compleja de minerales químicamente suspendidos en agua y aceite.

El lodo base agua se compone de agua y bentonita, con minerales pesados añadidos para el peso, los aditivos químicos se mezclan para estabilizar los fluidos de perforación durante el uso, y para reducir la corrosión y la actividad bacteriana.

Los lodos base aceite están compuestos de aceites minerales, barita y aditivos químicos, se utilizan para secciones de pozos más profundos y donde el pozo se perfora en ángulo. En el caso del lodo sintético, el aceite mineral se sustituye por sustancias similares al petróleo. Tal reemplazo es para hacer el lodo más ambientalmente aceptable. Los requisitos para el lodo de perforación apropiado dependen de la profundidad del pozo y de las condiciones geológicas del área de perforación.

### **2.1.3 Desechos comunes**

#### **2.1.3.1 Lodo de perforación**

Normalmente, un solo pozo puede dar lugar a 1000-6000 m<sup>3</sup> de recortes y lodo, dependiendo de la naturaleza de los recortes, la profundidad del pozo y los tipos de rocas (CEF 1998). Una plataforma de producción consta generalmente de 12 pozos, que generan 60 000 m<sup>3</sup> de residuos (Patin 1999, CEF 1998). Los lodos sintéticos o base aceite que quedan de un cambio de lodo o después de completar el programa de perforación se recuperan y reciclan, se vuelven a inyectar en el fondo del pozo, o se transfieren a tierra, con base en la composición y presencia de aceites en los lodos.

La eliminación en tierra requiere la aprobación de las autoridades reguladoras locales, de acuerdo con las Directrices canadienses para el tratamiento de residuos extractivos, en ningún caso se aprueba la eliminación directa de lodos basados en aceite en el mar (OWTG 2002).

En general, los lodos de perforación base agua se descargan en el lugar de las instalaciones costa afuera sin tratamiento, el nivel recomendado de contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos debe ser inferior a 10 mg/kg (OWTG 2002) para que la descarga directa al mar que se permita; en exceso de esto los lodos deben someterse a tratamiento antes de la descarga.

### **2.1.3.2 Recortes**

Los recortes de perforación, transportados a la plataforma a través del lodo de perforación son pequeñas partículas de roca, aproximadamente del tamaño de arena y grava, generadas a través de actividades de perforación. En algunas partes del mundo, los problemas que surgen de los recortes de perforación se deben a una gestión no planificada (Patins 1999). Según CEF (1998), el volumen de roca puede oscilar entre 300 y 1200 m<sup>3</sup>, y el volumen de lodo y de recortes combinados puede llegar a 3200 m<sup>3</sup> desde cada pozo exploratorio. Bajo la normativa canadiense vigente, los recortes de perforación asociadas con el uso de lodos de perforación base agua suelen descargarse en el mar (OWTG 2002). Debido a las altas concentraciones de aceite, los recortes asociados con lodos base de aceite no están aprobadas para tal disposición, con respecto a los recortes asociados con lodos sintéticos o con aceites minerales mejorados, la eliminación puede realizarse mediante la reinyección o la eliminación directa en el medio marino.

Antes de la eliminación, los cortes deben ser tratados para asegurar que la concentración de aceite en el sólido es inferior a 6,9 g/100 g de sólido húmedo, la decisión de practicar la reinyección depende de la viabilidad económica, si no es económicamente factible, los desechos se descargan en el mar (OWTG 2002).

### **2.1.3.3 Agua producida**

Durante la producción de petróleo y gas, el agua también es producida, dicha agua incluye el agua de la formación, la salmuera de inyección, y cualquier producto químico circulado o agregado durante los procesos de separación del aceite y del agua.

El agua producida incrementa con la vida de producción, inicialmente generando pequeñas cantidades, que aumentan con el tiempo, diferentes países tienden a tener diferentes directrices para la descarga de agua producida, estos incluyen la re-inyección subsuperficial y la separación submarina. Las directrices canadienses (OWTG 2002) aseguran que el promedio ponderado de 30 días de aceite en el agua descargada no exceda los 40 mg/L y que el promedio aritmético de 24 horas de aceite en agua producida no exceda los 60 mg/L.

### **2.1.3.4 Producción de arena**

Respecto a la arena producida, esta proviene de las formaciones geológicas y consiste en las arenas de formación acumuladas que están recubiertas con hidrocarburos.

Esta arena es generada durante la producción y las partículas en suspensión usadas en el fracturamiento hidráulico. Con base en la concentración de aceite en la arena producida, se puede permitir que se descargue, o puede necesitar ser tratada, la aprobación depende de la concentración y del contenido aromático del aceite asociado con las arenas (OWTG 2002). El nivel recomendado general de concentración de aceite en la arena producida es de 10 mg/kg.

### **2.1.3.5 Materiales radiactivos**

Se ha informado que los productos radiactivos como el uranio, el potasio, el torio, el radio y el radón pueden estar presentes en petróleo y gas, lo que plantea riesgos potenciales para la salud humana (OWTG 2002). Estos materiales se producen naturalmente en las capas más profundas del sustrato de la Tierra. Estos materiales radiactivos naturales pueden precipitarse durante el proceso de separación de petróleo, gas y agua.

### **2.1.3.6 Desechos humanos**

Al igual que otros lugares domésticos, los desechos se generan a partir de las actividades humanas diarias en las instalaciones costa afuera, estos incluyen desechos sanitarios, desechos de cocina, desperdicios de lavandería, drenaje de lavamanos y duchas y basura.

### **2.1.3.7 Líquidos de tratamiento**

Para las operaciones de tratamiento de pozos tales como la estimulación, reparación, terminación y la formación de fracturas, se utilizan diferentes tipos de fluidos, conocidos como fluidos de tratamiento. Estos fluidos se mezclan con agua producida en el pozo y son llevados a la superficie durante la producción, antes de la eliminación, los fluidos de tratamiento se tratan como agua producida y, como resultado, no pueden descargarse hasta que la concentración de aceite disminuya hasta el nivel aceptable de 30 mg/L de petróleo (OWTG 2002).

Los fluidos de tratamiento que contienen diesel u otros aceites altamente aromáticos no están aprobados para su uso a menos que puedan ser recuperados y reciclados en el sitio, o enviados a tierra para su eliminación, además, los líquidos deben ser tratados para reducir la salinidad y un pH debajo de 5.0, antes de que puedan descargarse legalmente en el medio marino (OWTG 2002).

## **2.2 El sector petrolero Mexicano**

El impacto ambiental que las industrias tienen sobre el medio ambiente y los recursos naturales ha sido considerable, no tan sólo como resultado del crecimiento de la producción sino también gracias a que dicho crecimiento se concentró en sectores de alto impacto ambiental (SEMARNAT, 2017).

La actividad petrolera involucra acciones de grandes dimensiones que afectan drásticamente al ambiente. Ello es particularmente cierto con relación a las actividades

de refinación y petroquímicas que, aunque se convierten en un importante estímulo a la formación de polos industriales, muestran por lo general niveles altos de contaminación, así como de deterioro de su entorno natural (SEMARNAT, 2017).

### 2.2.1 Emisiones de CO<sub>2</sub> en los Centros de PG de PGPB

Con base en los datos del Sistema de Información de Seguridad. Industrial y Protección Ambiental (SISPA) de enero de 2005 a diciembre de 2012 y el trabajo de Ortiz (2015) a continuación se muestran las emisiones de dióxido de carbono provenientes de los centros de Procesamiento de Gas de Pemex Gas y Petroquímica Básica.

En la **Figura 2.1** se muestran las emisiones de CO<sub>2</sub> en toneladas por día en calderas, hornos y quemadores de los Complejos Procesadores de Gas de PGPB, en la **figura 2.2** se muestran las emisiones de CO<sub>2</sub> en toneladas por día en calderas y hornos de los CPG en PGPB y finalmente, en la **figura 2.3** se muestra las emisiones de CO<sub>2</sub> en toneladas por día en quemadores industriales de los Complejos Procesadores de Gas de PGPB.

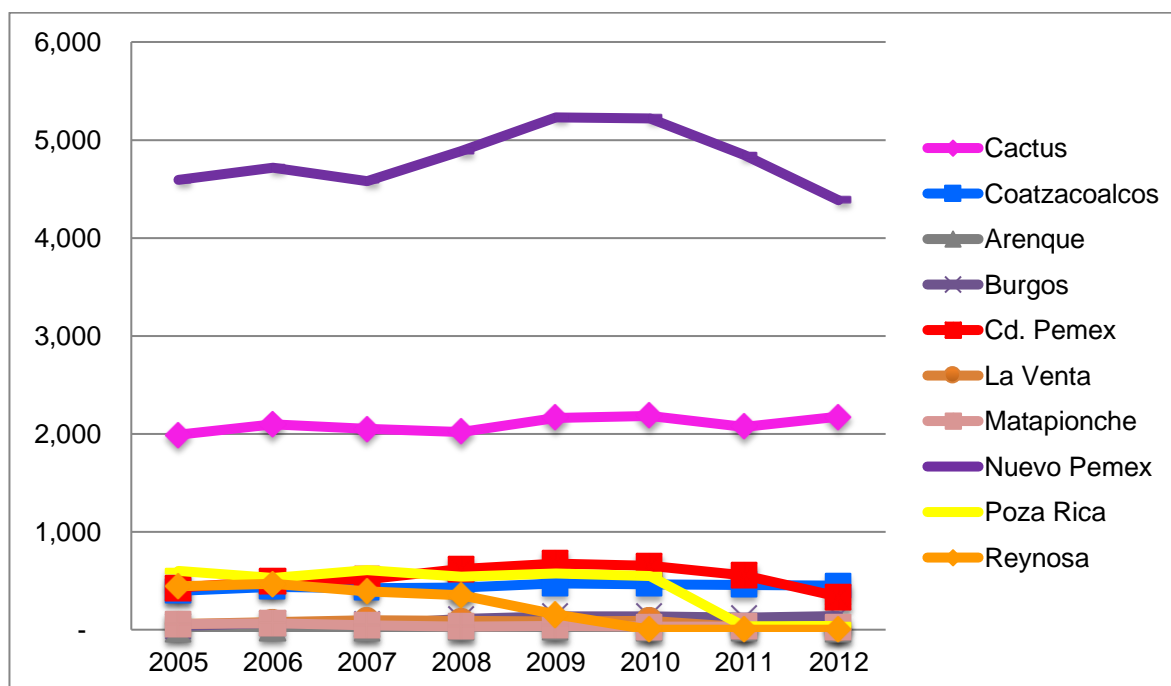


Figura 2.1 emisiones de CO<sub>2</sub> en toneladas por día en calderas, hornos y quemadores de los CPG de PGPB, Recuperado de Ortiz (2015)

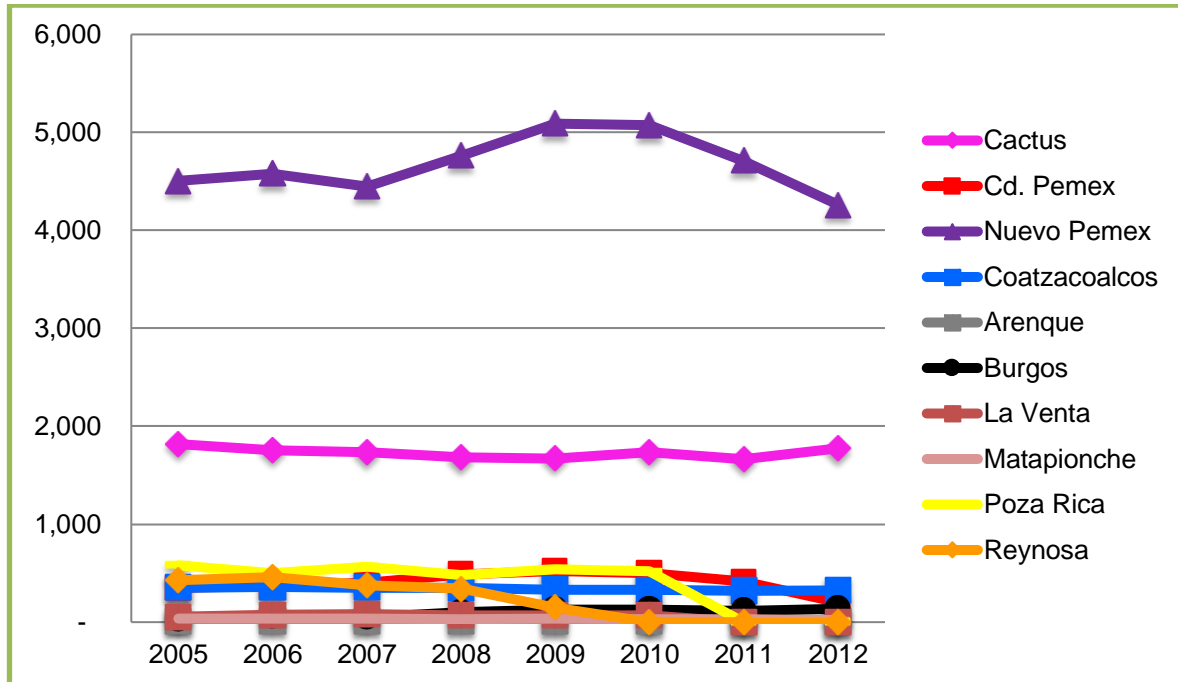


Figura 2.2 emisiones de CO<sub>2</sub> en toneladas por día en calderas y hornos de los CPG en PGPB, Recuperado de Ortiz (2015)



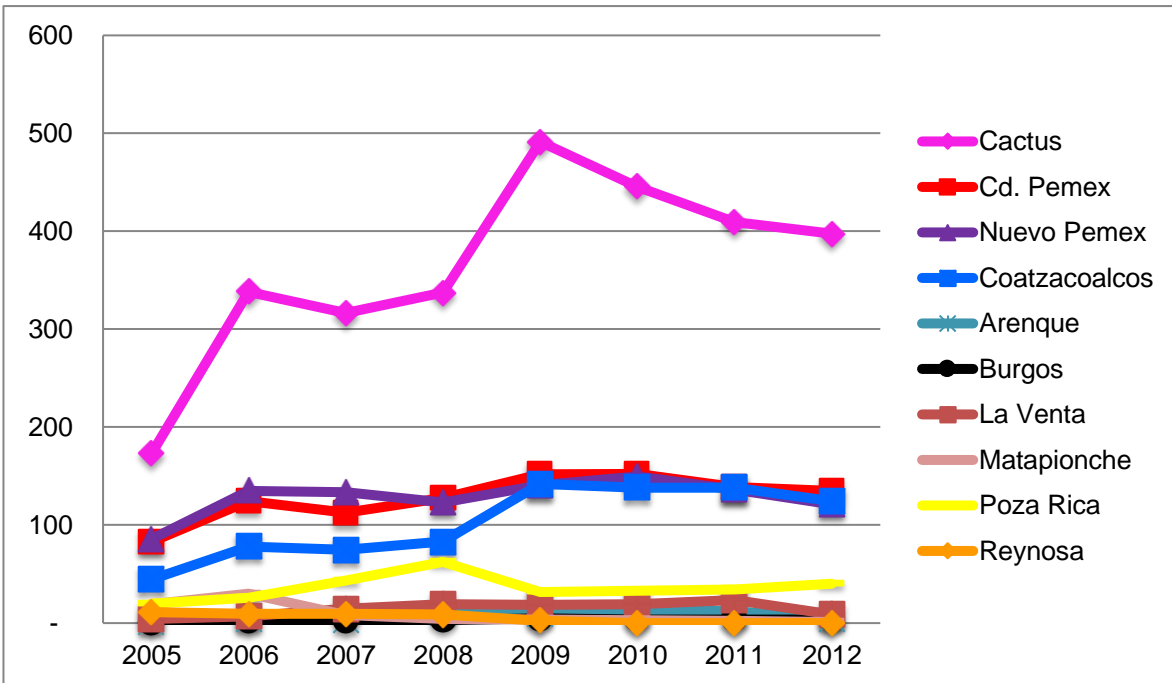


Figura 2.3 emisiones de CO<sub>2</sub> en toneladas por día en quemadores industriales de los CPG de PGPB , Recuperado de Ortiz (2015)

## **Capítulo 3: Sustitución de combustibles**

### **3.1 Gas natural como alternativa**

Las preocupaciones sobre la lluvia ácida y el calentamiento global, sin duda, darán lugar a un mayor uso de gas natural en el futuro. Dos áreas que podrían ver el uso ampliado de gas natural son las celdas de combustible y el transporte. Las celdas de combustible se utilizan para generar electricidad, y funcionan como una batería, la diferencia es que la energía para las celdas de combustible proviene del hidrógeno, que puede ser obtenido a partir de gas natural. Las celdas de combustible eliminan la necesidad de turbinas y generadores, y pueden funcionar con eficiencias tan altas como 60%, también funcionan a bajas temperaturas reduciendo así las emisiones de óxidos nitrosos que se forman durante la combustión a alta temperatura de cualquier combustible y que causan lluvia ácida (Demirbas, 2010).

La preocupación por la contaminación del aire urbano puede conducir a un mayor uso del gas natural como combustible para el transporte en el futuro. El gas natural es más limpio que la gasolina y el combustible diesel, produciendo menos óxidos nitrosos, hidrocarburos no quemados y partículas (Demirbas, 2010).

Los avances tecnológicos en las últimas dos décadas y los cambios en la industria de la energía han llevado al gas natural a convertirse en el mejor material de refrigeración. Los equipos de refrigeración con gas natural está disponible en tamaños para satisfacer prácticamente todas las necesidades - desde el aire acondicionado en los hogares residenciales a la refrigeración industrial a gran escala, el equipo de refrigeración de gas natural de hoy en día es eficiente y económico, los sistemas de gas natural pueden ahorrar hasta un 50% sobre el coste del equipo de enfriamiento eléctrico convencional (Demirbas, 2010).

### **3.2 Impacto ambiental del gas natural**

El gas natural es el combustible alternativo más limpio, las emisiones de gases de escape son mucho más bajas que las de los vehículos equivalentes a gasolina, las emisiones de monóxido de carbono del vehículos de gas son aproximadamente 70% más bajas, las emisiones de COV son 89% más bajas y las emisiones de óxidos de nitrógeno son 87% más bajas, además de estas reducciones en los contaminantes, los vehículos a gas (VG) también emiten cantidades significativamente menores de gases de efecto invernadero y toxinas que los vehículos de gasolina, los VG producen pocas o ninguna emisión por evaporación durante el abastecimiento y el uso (Demirbas, 2010).

Los vehículos de gasolina, las emisiones por evaporación de combustible representan al menos el 50% de las emisiones totales de hidrocarburos de un vehículo, mientras que los VG también pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono en casi un 20%(Demirbas, 2010).

Por unidad de energía, el gas natural contiene menos carbono que cualquier otro combustible fósil y, por lo tanto, produce menores emisiones de dióxido de carbono por cada vehículo. Aunque los GV emiten metano, otro principal gas de efecto invernadero, cualquier ligero aumento en las emisiones de metano sería más que compensado por una reducción sustancial en las emisiones de dióxido de carbono (Demirbas, 2010).

Los VG también emiten niveles muy bajos de monóxido de carbono (aproximadamente 70% menos que un vehículo comparable a gasolina) y compuestos orgánicos volátiles, aunque estos dos contaminantes no son gases de efecto invernadero, desempeñan un papel importante ayudando a descomponer el metano y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera, aumentando así la tasa global de descomposición del metano (Demirbas, 2010).

El gas natural podría considerarse el combustible fósil más respetuoso con el medio ambiente, ya que tiene las emisiones de dióxido de carbono más bajas por unidad de

energía y porque es adecuado para su uso en centrales de ciclo combinado de alta eficiencia. Debido a la energía necesaria para licuar y transportar GNL (Gas Natural Licuado), su comportamiento medioambiental es inferior al del gas natural, aunque en la mayoría de los casos el GNL sigue siendo superior a las alternativas como el fuel oil o el carbón. El GNC (Gas Natural Comprimido) tiene un impacto ambiental mucho menor que otros combustibles cuando se tiene en cuenta el proceso desde la producción en los campos hasta el llenado de los tanques de vehículos. Las emisiones tóxicas con GNC, sin excepción, son inferiores a las de cualquier otro hidrocarburo combustible esto es un resultado directo del hecho de que el GNC es un solo hidrocarburo, el 90% es metano, mientras que todos los otros combustibles son una mezcla de hidrocarburos (Shabad y Mohammed 2000).

El uso del GNC en los motores de combustión interna permite el funcionamiento con emisiones de NO<sub>x</sub> reducidas sin aumentar la formación de hollín o el consumo específico de combustible. La producción, procesamiento, transporte y compresión de gas natural al combustible GNC que utilizan los vehículos tiene como resultado menos impacto ambiental que la producción, transporte y procesamiento de petróleo crudo y el transporte de gasolina o diesel a las estaciones de servicio. Se produce menos dióxido de carbono por la combustión de gas natural que por la combustión del gasóleo y de la gasolina, lo que hace que los motores de gas natural sean favorables en términos de efecto invernadero (Demirbas, 2010).

En la **figura 3.1** se muestra el efecto que tendría el uso de gas natural en la reducción de las emisiones de dióxido de carbono, además se muestra una comparativa del caso base con el protocolo de Kyoto.

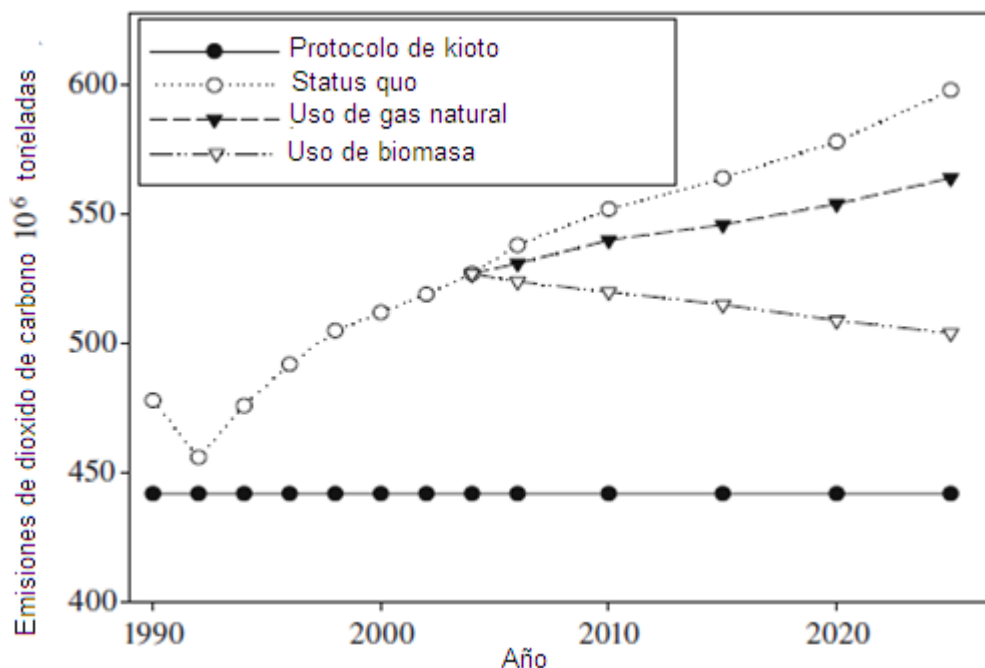


Figura 3.1 Escenarios en las emisiones de dióxido de carbono, recuperado de Higareda y Landeros (2017)

El gas natural a diferencia de los hidrocarburos líquidos es más abundante y si se consideran las fuentes de gas no convencional la demanda mundial de energía de efectuarse la conversión sería satisfecha, como lo mencionan Higareda y Landeros (2017) en su trabajo, a continuación se presenta una breve descripción de dichos recursos y el potencial de los mismos.

### 3.3 Potencial del gas natural

Con base en el trabajo de Islam (2014) e Higareda y Landeros (2017) se conoce que la distribución mundial de las reservas de gas se encuentra de la siguiente manera: gas convencional (120 trillones de pies cúbicos), gas del carbón mineral (960 Tpc), gas de lutitas (1500 Tpc) e hidratos de gas más de ( $3 \times 10^9$  Tpc). Más del 90% se encuentra en las fuentes no convencionales, sin embargo, implica un esfuerzo mayor la extracción de los mismos, aunque su extracción genera un impacto ambiental menor si se aprovechan los mecanismos de sustitución química para el secuestro de dióxido de carbono, en la **figura 3.2** se ilustra la relación de las reservas.

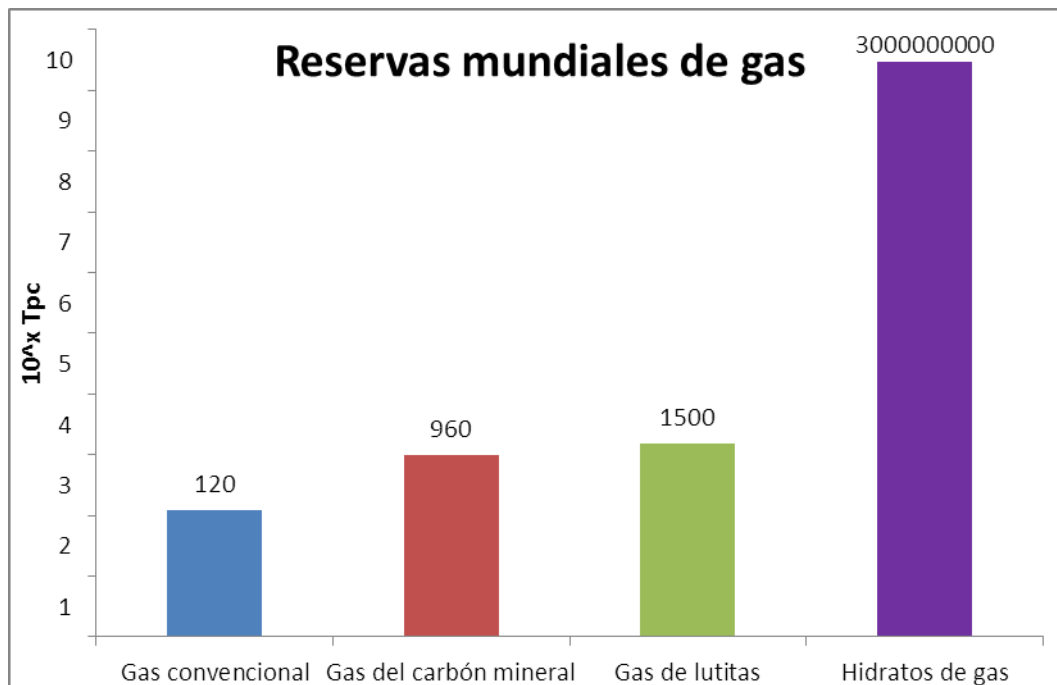


Figura 3.2 Reservas mundiales de gas, recuperado de Higareda y Landeros (2017)

## 3.4 Procesos para aprovechar el gas natural en VG

### 3.4.1 Gas natural licuado

Es el gas natural que después del proceso de limpieza de diversos contaminantes es enfriado y condensado a una temperatura de  $-161.5$  °C, dicho gas debe contener al menos 92% metano y debe estar libre de agua para evitar la solidificación de la misma durante el proceso de licuefacción (Gazprom, 2017).

#### 3.4.1.1 Licuefacción

En primer lugar el gas es evaluado por su volumen y contenido en la estación de medición, después viaja hacia una unidad de tratamiento (Gazprom, 2017).

El gas bruto debe ser limpiado de impurezas como lo son: polvo, dióxido de carbono, mercurio, sulfuros de hidrogeno y agua. Secado y tratado, el gas pasa a través del tren de procesamiento frente a la licuefacción, este proceso involucra dos etapas, la primera de ellas consiste en enfriar el gas hasta  $-50$  °C, después hasta  $-161.5$  °C. La primera etapa provee la separación de las fracciones pesadas: etano y propano, dichas

fracciones serán enviadas a 2 tanques de almacenamiento temporal (son necesarias para la siguiente etapa), el proceso de licuefacción se lleva a cabo a presión atmosférica (Gazprom, 2017).

Los tanques poseen doble pared con espaciamiento una de la otra, el cuerpo interno esta diseñado para soportar la temperatura a la cual se congela el gas hecho de una aleación de acero y níquel, la segunda pared es concreto reforzado y el espacio entre las dos se llena con perlita (roca volcánica), manteniendo la temperatura requerida en el interior (Gazprom, 2017).

#### **3.4.1.2 Ventajas**

El volumen de gas se reduce 600 veces, lo cual es una clara ventaja para esta tecnología, su transporte puede hacerse por mar y por tierra; por mar en un buque que posea un tanque criogénico especial, por tierra con pipas o vagones cisterna dotados de dicho tanque (Gazprom, 2017).

#### **3.4.2 Gas natural comprimido**

Es el gas natural que tras un proceso de compresión a una presión de 250 a 300 (bar) reduce su volumen de 200 a 250 veces (Gazprom, 2017).

El gas es comprimido y transportado a través de los gasoductos manteniendo la presión de yacimiento, el GNC es una etapa intermedia para la producción del GNL (Gazprom, 2017).

Además, el gas natural comprimido (GNC) se utiliza como combustible para motor en lugar de productos derivados del petróleo ya que tiene una serie de ventajas, la más importante es el respeto al medio ambiente y bajo precio (Gazprom, 2017).

El gas resuelve los problemas de ecología y la deficiencia del combustible para motor convencional. La estrategia energética de Rusia prevé que los combustibles de gas reemplazarán desde 10 hasta 12 millones de toneladas de productos derivados del petróleo al año para el 2020 (Gazprom, 2017).

### **3.4.3 Celdas de combustible**

Las celdas de combustible son dispositivos que producen energía eléctrica a través de procesos electroquímicos, sin combustión y no generan contaminación del medio ambiente, representan una fuente potencial de energía para una amplia variedad de aplicaciones. Sir William Robert Grove inventó la celda de combustible en 1839, y se han añadido nuevas mejoras a lo largo de los años por muchos investigadores, una contribución significativa hecha por Francis Bacon en la década de 1930.

En la década de 1960, las celdas de combustible ya estaban siendo utilizados en las misiones de exploración espacial de la NASA, en las próximas décadas, el interés en las celdas de combustible disminuyó considerablemente debido a sus costos asociados muy altos y el desempeño relativamente pobre para las aplicaciones diarias.

Recientemente, la creciente demanda de fuentes de energía más limpias ha devuelto las celdas de combustible a la atención pública. En la actualidad, hay un gran impulso para la comercialización de las celdas de combustible, con un potencial para aplicaciones de portátiles a automóviles e incluso centrales eléctricas.

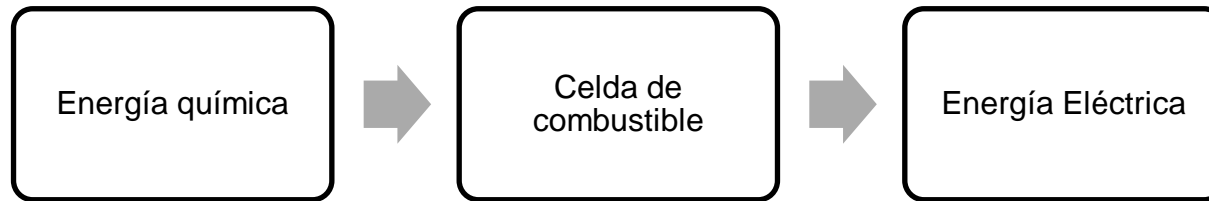
#### **3.4.3.1 Características**

La estructura de núcleo de una celda de combustible genérica incluye dos electrodos delgados (ánodo y cátodo), situados en los lados opuestos de una capa de electrolito. Para la mayoría de las celdas de combustible, la descomposición del combustible catalítico se produce en el ánodo, donde los iones y electrones se dividen, se recombinan en el cátodo, donde se crean subproductos de la reacción (es decir, agua o CO<sub>2</sub>) (Ion y Loyalka, 2007).

Como se desean altas velocidades de reacción en el funcionamiento de la celda se aplican capas delgadas de catalizadores a los electrodos, además, los materiales utilizados para electrodos requieren propiedades específicas tales como alta conductividad y altas propiedades de ionización y desionización, y deben tener suficiente permeabilidad al combustible/oxidante y al electrólito (es decir, deben estar hechos de materiales porosos) (Ion y Loyalka, 2007).



En la **figura 3.3** se muestra el proceso de conversión de energía en una celda de combustible.



*Figura 3.3 conversión de energía dentro de una celda de combustible, Recuperado de: Lee, Speight y Loyalka (2007).*

### **3.4.4 Residuos sólidos urbanos (RSU)**

La recuperación de energía de los RSU se ha practicado durante siglos, la quema, o incineración, de desechos como tablonces de madera y varios residuos de casa se ha utilizado para producir calor (Lee, 2007).

Esta idea se ha convertido en la base para la generación de energía a partir de RSU actual, por ejemplo, cada año Suecia quema 1,5 millones de toneladas de RSU para satisfacer aproximadamente el 15% de sus necesidades de calefacción urbana. El valor de calefacción de esta incineración de RSU es aproximadamente un tercio del valor de calentamiento de la combustión del carbón. Además de la incineración, los combustibles gaseosos también pueden obtenerse mediante la digestión anaerobia en conjunción con la recuperación de gas de relleno sanitario (Lee, 2007).

#### **3.4.4.1 Gasificación de los RSU**

Un método para recuperar energía utilizable a partir de RSU es la gasificación (**capítulo 4**), la gasificación de RSU implica alta presión mediante la inyección de aire y vapor con el flujo concurrente de gas y sólido (Lee, 2007).

Después de la separación del residuo no combustible, se añade agua o aceite al RSU combustible para formar una suspensión, se bombea entonces bajo presión al gasificador y ahí la suspensión se hace reaccionar con aire a altas temperaturas, el

producto gaseoso resultante se envía entonces a un sistema de separación para eliminar contaminantes e impurezas (Lee, 2007).

#### **3.4.4.2 Digestión anaerobia de los RSU**

La digestión anaeróbica de desechos sólidos es un proceso muy similar al utilizado en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales y también a la utilizada en la producción de biogás, las bacterias anaerobias, en ausencia de oxígeno se utilizan para descomponer la materia orgánica de los residuos. Con frecuencia, los RSU se mezclan con el lodo obtenido del tratamiento de aguas residuales para mejorar la eficiencia de la digestión.

Durante la conversión, se produce una mezcla de gas metano y dióxido de carbono, la proporción típica de la mezcla de gas es 70% de metano y 30% de dióxido de carbono, incluso sin tratamiento adicional, el gas tiene un poder calorífico de 650 a 750 BTU/ft<sup>3</sup>. Cabe señalar que los principales componentes del gas son los principales gases de efecto invernadero, por lo tanto, su captura y recuperación eficiente es muy importante desde el punto de vista ambiental.

Con el aumento de los costos de energía y la disminución del espacio de relleno sanitario, el uso de la digestión anaeróbica para generar una fuente de combustible potencial es una alternativa atractiva.

### **3.5 Aplicación de la sustitución de petróleo y carbón por gas natural**

Una de las metodologías para proyectos de gran escala es la ACM009, de sustitución de combustibles fósiles por gas natural en plantas industriales (Ortiz, 2014).

Esta metodología es aplicable a las actividades de proyecto de cambio de combustible de carbón o petróleo a gas natural, en uno o varios procesos. El cambio de combustible se lleva a cabo en procesos para la generación de calor ubicados y conectados directamente a un proceso industrial cuyo producto principal no sea de generación de

calor o que provee calor a un sistema de calefacción de distrito mediante calderas generadoras de calor (Ortiz, 2014).

### **3.5.1 Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime**

La refinería Antonio Dovalí Jaime de Salina Cruz, Oax., se considera un punto estratégico de la cadena de producción/distribución de Pemex Refinación. En 1980 inicio sus operaciones, su producción de destilados se distribuye hacia la Terminal Marítima Salina Cruz, para cubrir por vía marítima el abasto a las terminales distribuidas a lo largo del litoral del pacifico mexicano, y hacia la terminal terrestre para apoyar vía autos taque a las terminales de las zonas sureste y peninsular del país. Su diseño contempla una capacidad de proceso de crudo de 300 000 bpd; en los últimos años normalmente procesa alrededor de 280 000 bpd con una producción de 98 Mbd, 76 Mbd de destilados intermedios y genera 96 Mbd de combustóleo (Ortiz, 2014).

De acuerdo al SIP, en el periodo 2009-2011, sus calderas y calentadores a fuego directo tienen un autoconsumo promedio de 12 Mbd de combustóleo con alto contenido de azufre (prom. 4%) (Ortiz, 2014).

Alineado a la misión y al programa estratégico de Pemex Refinación de “satisfacerla demanda nacional de productos petrolíferos y maximizar el valor económico de la empresa, mediante la operación y el desarrollo eficientes, competitivos y sustentables”, así como a la iniciativa de las Secretarías de Energía y Economía para la gasificación del estado de Oaxaca, se plantea este proyecto para la sustitución de combustóleo en la Refinería de Salina Cruz, con la finalidad de disminuir los gases de efecto invernadero y reducir el índice de intensidad energética en un promedio de 2.6 puntos, contribuyendo así a mitigar los efectos de cambio climático y a obtener un mejor estado de resultados al disminuir los costos de consumo energético (Ortiz, 2014).

### **3.5.2 NAMA del Gas Natural Vehicular**

Esta NAMA busca promover la conversión anual promedio de aproximadamente 384,706 vehículos (1% del parque vehicular por año) que actualmente operan con gasolina y diesel a Gas Natural, lo que permitiría reducir un promedio anual de 2.06

MtCO<sub>2e</sub>, considerando la implementación de un mecanismo MRV de 20 años de duración.

Con la aplicación de la NAMA propuesta se mejorará la calidad del aire, existirá una reducción de emisiones al ambiente por la reducción en el consumo de gasolina y diesel en los vehículos que opten por realizar la conversión al uso de gas natural.

### **3.6 Otros combustibles candidatos para la sustitución**

#### **3.6.1 Combustibles líquidos a partir de RSU**

La producción de combustibles líquidos tiene varias ventajas, en primer lugar, los combustibles son bajos en azufre, en segundo lugar los combustibles líquidos son tradicionalmente mucho más fáciles de almacenar, manejar y transportar que sus homólogos gaseosos y por último, la producción del combustible ayuda a combatir la contaminación de los desechos municipales.

Al utilizar los residuos como fuente alternativa para generar combustible, habrá que desechar menos RSU en vertederos, aunque esta afirmación es válida para la producción de combustible gaseoso, la generación de combustibles líquidos utiliza más RSU, de hecho, se han desarrollado procesos que son capaces de producir sobre un barril de combustible por cada tonelada de RSU.

#### **3.6.2 Conversión de fracciones residuales petroleras**

La calidad de los residuos es un problema relevante con respecto a la selección y eficiencia de la tecnología de conversión, los altos niveles de metales (vanadio y níquel) son una característica bien conocida de muchos residuos.

##### **3.6.2.1 Reducción de viscosidad (Visbreaking)**

Es un proceso térmico de baja conversión, usado originalmente para reducir la viscosidad del residuo para cumplir con las especificaciones para aplicaciones de fuel oil pesado. Actualmente, el proceso convierte los residuos (conversión de 15-20% v/v) para producir algunos líquidos dentro del intervalo de ebullición de combustible líquido

y el resto se utilizan para cumplir con las especificaciones de fuel oil pesado (Speight, 1983).

### **3.6.2.2 Coquización (Coking)**

Es un proceso de alta temperatura (450-500 ° C [842-932 ° F]) y es la opción de conversión más popular para residuos que normalmente tienen un alto contenido de sistemas aromáticos polinucleares (bajo hidrógeno, altos heteroátomos, alto carbono Conradson).

Convierte los sistemas aromáticos polinucleares en coque (un producto de valor relativamente bajo) y en la cabeza (destilados de valor relativamente alto) que pueden ser mejorados hasta combustibles líquidos y otros productos (Speight, 1983).

La coquización retardada es la opción más antigua y más popular para la conversión de residuos, el residuo se calienta por flujo a través de un tubo largo en un horno y luego se hace reaccionar por flujo en el fondo de un tambor cilíndrico aislado (Speight, 1983).

Los tambores se utilizan en pares con la corriente y el otro sin la corriente, los productos volátiles) pasan a un fraccionador y el coque se acumula en el tambor, los productos líquidos de alto punto de ebullición pueden reciclarse al horno y pasar de nuevo por el tambor de coque. Cuando el tambor se llena de coque, la alimentación caliente se desconecta y el segundo tambor se conmuta en corriente, el coque se retira del tambor de salida con agua de alta presión, después de lo cual se invertirá el ciclo de corriente directa (normalmente 16 h).

### **3.6.2.3 Craqueo catalítico**

El craqueo catalítico tiene una selectividad mucho mejor a los productos deseados (alta gasolina y bajos rendimientos de gas) que coquización o hidroconversión. En el craqueo catalítico, los residuos se pulveriza sobre un catalizador de zeolita en un reactor ascendente de contacto corto, el producto vaporizado fluye a un fraccionador mientras que el catalizador con coque y los hidrocarburos adsorbidos fluye a un

regenerador en el que el coque e hidrocarburos se queman. El craqueo catalítico requiere residuos de mayor calidad que la coquización o hidroconversión, esto se debe a los costosos catalizadores de zeolita, a la intolerancia al sodio, al níquel, al vanadio y al nitrógeno básico, así como a las limitaciones de la cantidad de coque que se puede quemar en la etapa de regeneración por capacidad de enfriamiento (Speight, 1983).

#### **3.6.2.4 Hidroconversión**

La hidroconversión combina el craqueo térmico con la hidrogenación, así la conversión de residuos a líquidos volátiles puede ser superior al 85% en comparación con el 50-60% para la coquización, sin embargo, tiene que lidiar con el costo del hidrógeno y el catalizador, los recipientes de alta presión, el envenenamiento de los catalizadores, la dificultad de los asfaltenos en la difusión a través de los poros pequeños y la intolerancia a la formación de coque y sedimentos.

El catalizador activo necesita ser un sulfuro de metal de transición porque el alto nivel de azufre en las alimentaciones residuales envenenará otros catalizadores de hidrogenación, las unidades de desulfuración de residuos atmosféricos y de vacío se accionan comúnmente para desulfurar el residuo como una medida preparatoria para la alimentación de gas-aceite con bajo contenido de azufre a unidades de craqueo y fuel oil de bajo contenido de azufre a las centrales eléctricas (Speight, 1983).

#### **3.6.3 Combustibles líquidos a partir de gas natural**

El término líquidos de gas natural, a menudo denominado gasolina natural, se utiliza para designar los hidrocarburos que tienen mayor peso molecular que el metano (Speight, 1993). Las mezclas de gas licuado, pentanos e hidrocarburos de peso molecular superior entran en esta categoría, debe tenerse cuidado de no confundir la gasolina natural con la gasolina de término directo (a menudo también incorrectamente llamada gasolina natural), que es la gasolina destilada sin cambios del petróleo.

Dos rutas pueden ser utilizadas para la conversión de gas natural en combustibles líquidos, una ruta implica el uso de la tecnología Fischer-Tropsch (capítulo 4) para producir combustibles líquidos directamente o mediante procesamiento posterior, la

otra ruta implica la producción de metanol, que luego se convierte en combustibles líquidos.

En general, la tecnología probada para mejorar el metano es mediante el reformado con vapor para producir gas de síntesis (monóxido de carbono más hidrógeno). Dicha mezcla de gases está limpia y, cuando se convierte en líquidos, produce combustibles líquidos libres de compuestos de heteroátomos (excepto algunas trazas) que contienen azufre y nitrógeno.

La tecnología de conversión directa de metano, que ha recibido una atención considerable, implica el acoplamiento oxidativo del metano para producir hidrocarburos superiores tales como el etileno, estos productos olefínicos pueden ser mejorados a combustibles líquidos a través de procesos de oligomerización catalítica, tal como se practica actualmente en las industrias petrolera y petroquímica (Speight, 1999).

Una segunda tendencia en los combustibles sintéticos es la creciente atención a los compuestos oxigenados como combustibles alternativos, como resultado de la creciente preocupación ambiental por la quema de combustibles basados en combustibles fósiles, el impacto ambiental de los oxigenados, como el metanol, el etanol y el metil-terc-butil-éter (MTBE), requiere consideración muy seria, ya que las cuestiones ambientales relacionadas con su uso no se entienden ni resuelven completamente.

Así, el uso de gas natural para la producción de combustibles sintéticos y químicos ofrece una alternativa limpia y económica a los combustibles y productos químicos convencionales, para la producción de productos químicos, los escenarios más prometedores implican fabricar olefinas, y también los productos poliméricos resultantes, en un lugar remoto y enviarlos a mercados desarrollados.

## **Capítulo 4: Conversión del carbón mineral**

### **4.1 El carbón como fuente de energía**

El carbón (**Anexo 3**) es la fuente de energía fósil más abundante disponible para las economías mundiales, su uso está disminuyendo en Europa occidental pero está aumentando en Asia, donde se proyectan grandes aumentos en el uso del carbón para los países en desarrollo (Tillman 2000).

Ha jugado un papel clave como una fuente primaria de productos químicos orgánicos y energía. El carbón representa el 26% del consumo mundial de energía primaria y el 37% de la energía consumida en todo el mundo para la generación de electricidad (Schobert y Song 2002).

A pesar de los problemas ambientales y la presión competitiva de otros combustibles, se espera que el carbón mantenga una parte importante del futuro uso de energía en el mundo. El papel del carbón en el uso de energía en todo el mundo ha cambiado sustancialmente a lo largo de las décadas, desde un combustible utilizado ampliamente en todos los sectores de la economía hasta uno que ahora se utiliza principalmente para la generación de electricidad y en algunos sectores industriales clave, como el acero, el cemento y productos químicos (Demirbas, 2010).

Para que el carbón haya permanecido competitivo con otras fuentes de energía en los países industrializados se han hecho necesarias mejoras tecnológicas continuas en todos los aspectos de la extracción del carbón, sin embargo, uno de los usos más destacables del carbón es la obtención de combustibles gaseosos y/o líquidos del mismo (Demirbas, 2010).

### **4.2 Gasificación del carbón**

La conversión del carbón de su forma sólida a un combustible gaseoso se practica extensamente hoy, durante los años 1920 a 1940, la gasificación del carbón se empleaba para producir gas sintético en cientos de plantas en todo el mundo, esta tecnología se hizo obsoleta en la era posterior a la Segunda Guerra Mundial debido a



la abundante oferta de petróleo y gas natural a precios accesibles. Con el advenimiento del embargo petrolero a principios de los setenta y los subsiguientes aumentos y fluctuaciones de los precios del petróleo, así como la escasez de gas natural y petróleo experimentada a comienzos del siglo XXI, el interés en la gasificación del carbón y su posterior explotación comercial fue revivido (Smith y Weimer, 1976).

Recientemente, el creciente interés en la tecnología de celdas de combustible también provocó un gran interés en la gasificación del carbón como un medio para obtener fuentes de hidrógeno fiables y económicas (Lee, 2007).

La conversión del carbón por cualquier proceso para producir una mezcla de gases combustibles se denomina gasificación del carbón, el propósito de la gasificación no se limita a la generación de combustible gaseoso, porque el gas producto puede ser procesado fácilmente para generar otras materias primas químicas y petroquímicas valiosas (Smith y Weimer, 1976).

#### **4.2.1 Proceso de gasificación**

La gasificación comercial del carbón implica generalmente la oxidación parcial controlada del carbón para convertirlo en los productos gaseosos deseados, el carbón puede ser calentado directamente por combustión o indirectamente por otra fuente de calor. No todos los productos gaseosos generados por tales procesos son deseables desde el punto de vista de la calidad del combustible y cuestiones medioambientales (Braunstein y Pfuderer, 1977).

La gasificación del carbón incluye una serie de etapas de reacción que convierten el carbón que contiene C, H y O, así como impurezas tales como S y N, en gas de síntesis y otras formas de hidrocarburos. Esta conversión se logra generalmente introduciendo un agente de gasificación (aire, oxígeno y / o vapor) en un recipiente de reactor que contiene materia prima de carbón donde se controlan la temperatura, la presión y el patrón de flujo. Las proporciones de los gases resultantes del producto (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, etc.) dependen del tipo de carbón y su composición, del agente gasificante (o medio gasificante) y de la termodinámica y química de las reacciones de gasificación controladas por los parámetros operativos del proceso (Lee, 2007).

La tecnología de gasificación del carbón puede utilizarse en los siguientes sistemas energéticos de importancia potencial:

Producción de combustible para uso en unidades de generación de energía eléctrica

1. Fabricación de gas natural sintético o sustituto (SNG)
2. Producción de hidrógeno para aplicaciones de celdas de combustible
3. Producción de SNG para uso como materia prima química
4. Generación de gas combustible para fines industriales

La producción de gas de síntesis sirve como punto de partida para la producción de una variedad de productos químicos. El éxito de la Tennessee Eastman Corp. en la producción de anhídrido acético a partir del carbón muestra el gran potencial del uso del carbón como materia prima petroquímica (Speight, 1983).

Si la gasificación del carbón va a ser adoptada para producir ciertos productos químicos objetivo, la elección de la tecnología de gasificación específica se vuelve muy crítica porque un proceso diferente producirá una calidad (o composición) diferente de gas de síntesis y alterará la economía de producción (Speight, 1983).

El gas de síntesis (SG) es un material de partida muy importante para los combustibles y petroquímicos y se clasifica convenientemente con base en su composición principal, como: gas rico en H<sub>2</sub>, gas rico en CO, gas rico en CO<sub>2</sub>, gas rico en CH<sub>4</sub>, etc. Los combustibles principales y los productos químicos directamente fabricados con gas de síntesis incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, metano, amoníaco, metanol, éter dimetílico, gasolina, diesel, etileno, isobutileno, mezclas de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoholes, etilenglicol, etc. (Speight, 1983).

Los combustibles secundarios y los productos químicos sintetizados a través de rutas de metanol incluyen formaldehído, ácido acético, gasolina, diesel, formiato de metilo, acetato de metilo, acetaldehído, anhídrido acético, acetato de vinilo, éter dimetílico, etileno, propileno, isobutileno, etanol, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, Éter etílico de ter-butilo (ETBE), éter ter-amilmetílico (TAME), benceno, tolueno, xilenos, acetato de etilo, un agente

metilante, etc. La ruta de síntesis de tales productos químicos a través de Metanol como intermediario se denomina síntesis indirecta (Lee, 2007).

#### **4.2.2 Reacciones de gasificación**

Existen cinco reacciones principales en el proceso de gasificación, las cuales son:

1. Gasificación con vapor
2. Gasificación con dióxido de carbono
3. Gasificación por adición de hidrogeno
4. Oxidación parcial
5. WGS

##### **4.2.2.1 Gasificación con vapor**

La reacción de gasificación con vapor es endotérmica, es decir, requiere entrada de calor para que avance, normalmente también se necesita una cantidad excesiva de vapor para promover la reacción, sin embargo, el exceso de vapor utilizado perjudica la eficiencia térmica del proceso.

Esta reacción se combina típicamente con otras reacciones de gasificación en aplicaciones prácticas, la relación de H<sub>2</sub>-CO del gas de síntesis del producto depende de la química de síntesis así como de la ingeniería de proceso.

En general, el carbón es más reactivo que el carbono puro, por una serie de razones, incluyendo la presencia de diversos grupos funcionales orgánicos reactivos y la disponibilidad de actividad catalítica a través de ingredientes minerales naturales. Ahora puede ser fácil entender por qué la antracita, que tiene el mayor contenido de carbono entre todos los tipos de carbón, es más difícil de gasificar o licuar. Se sabe que las sales de metales alcalinos catalizan la reacción de gasificación con vapor de materiales, el orden de la actividad catalítica de los metales alcalinos sobre la reacción de gasificación del carbón es Cs > Rb > K > Na > Li.

#### **4.2.2.2 Gasificación con dióxido de carbono**

La reacción del carbón con el  $\text{CO}_2$  puede ser aproximada o simplificada como la reacción del carbono con dióxido de carbono, con fines de modelado. El dióxido de carbono reacciona con el carbono para producir monóxido de carbono y esta reacción se llama reacción de Boudouard, esta reacción es también de naturaleza endotérmica, similar a la reacción de gasificación con vapor, esta reacción de gasificación es termodinámicamente favorecida a altas temperaturas ( $T > 680^\circ \text{C}$ ).

#### **4.2.2.3 Gasificación por adición de hidrogeno**

La adición directa de hidrógeno al carbón a alta presión forma metano, esta reacción es exotérmica y está termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas ( $T < 670^\circ \text{C}$ ), a diferencia de las reacciones de gasificación con vapor y  $\text{CO}_2$ , sin embargo, a bajas temperaturas, la velocidad de reacción es inevitablemente demasiado lenta.

Esta reacción puede ser catalizada por  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , níquel, cloruros de hierro, sulfatos de hierro, etc. Sin embargo, el uso de catalizador en la gasificación del carbón sufre de serias limitaciones económicas debido al bajo valor de la materia prima, así como dificultad para recuperar y reutilizar el catalizador.

#### **4.2.2.4 Oxidación parcial**

La combustión del carbón implica la reacción con el oxígeno, que puede suministrarse como oxígeno puro o como aire, y forma monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Si se suministra suficiente aire u oxígeno, la combustión procede secuencialmente a través de la oxidación en fase de vapor y la ignición de la materia volátil hasta la eventual ignición del carbón residual.

#### **4.2.2.5 Water Gas Shift (WGS)**

Aunque la reacción de WGS no se clasifica como una de las principales reacciones de gasificación, no puede omitirse en el análisis de sistemas de reacción química que implican gas de síntesis. Entre todas las reacciones que implican gas de síntesis, esta

reacción es menos sensible a la variación de temperatura, por lo tanto, puede utilizarse en una variedad de condiciones de proceso prácticas en una amplia gama de temperaturas.

#### **4.2.3 Clasificación del gas de síntesis**

Dependiendo de los valores de poder calorífico los gases de producto se clasifican típicamente como tres tipos de mezclas de gas:

- a) Gas con pocos BTU (Low-BTU): Consiste en una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y algunos otros gases con un poder calorífico típicamente inferior a 300 BTU/ft<sup>3</sup>.
- b) Gas intermedio (Medium-BTU): Constituido por una mezcla de metano, monóxido de carbono, hidrógeno y varios otros gases con un poder calorífico entre 300 y 700 BTU/ft<sup>3</sup>.
- c) Gas de alto contenido de BTU (High-BTU): Consiste principalmente en metano con un poder calorífico de aproximadamente 1000 BTU/ft<sup>3</sup>.

#### **4.2.4 Desventajas de la conversión de carbón en gas**

Una preocupación importante para tal tecnología implica los contaminantes en carbón. El carbón contiene cantidades apreciables de azufre, lo cual es de principal preocupación para los procesos aguas abajo porque muchos catalizadores que pueden ser utilizados en la producción de productos químicos son altamente susceptibles a la contaminación por azufre. El carbón también contiene cantidades no despreciables de compuestos de metales alcalinos que contribuyen a la incrustación y corrosión de los recipientes equipos, además, el carbón también contiene una serie de oligoelementos que también pueden afectar los procesos downstream y potencialmente crear riesgos ambientales y de seguridad (Braunstein y Pfuderer, 1977).

#### **4.3 Combustibles líquidos a partir del carbón**

Existen tres rutas principales por las cuales se pueden producir combustibles líquidos a partir de carbón: pirólisis del carbón, licuefacción directa y licuefacción indirecta. A

pesar de que el carbón tiene un poder calorífico razonablemente alto de aproximadamente 8 000 a 14 000 BTU/lb, su estado sólido es una de las razones principales que es inconveniente como un combustible de consumo, para hacer que este combustible sea más amigable para el usuario, se han realizado investigaciones para convertirlo en combustible gaseoso de calidad o combustible líquido limpio (Demirbas 2007).

Durante la Segunda Guerra Mundial, la producción alemana de combustible líquido a partir del carbón fue de aproximadamente 100 000 bbl/d, el proceso de licuefacción alemán utilizó una tecnología de alta temperatura y alta presión (Proceso Fischer-Tropsch), y los combustibles líquidos del producto eran de mala calidad medioambiental por los estándares ambientales modernos, aunque la refinación de los mismos era mínima (Dry 1999).

Los objetivos actuales del proceso de licuefacción del carbón se centran principalmente en minimizar los requerimientos de hidrógeno y hacer que el producto líquido sea más aceptable para el medio ambiente. Debido a la tendencia reciente hacia los precios más altos y fluctuantes del petróleo en el mercado mundial, la economía relativa del proceso de la licuefacción del carbón está cambiando mucho más favorable (Lee, 2007).

Teniendo en cuenta la gran cantidad de reservas de carbón en todo el mundo y la distribución mundial de grandes yacimientos, esta alternativa es aún más atractiva y también muy práctica. Durante mucho tiempo, se creía que si el precio del crudo se mantuviera en un nivel superior a los 35 dólares por barril, la producción de gasolina y diesel por licuefacción del carbón sería económicamente competitiva, tal reclamación se hizo cuando el precio del crudo era sustancialmente inferior a \$ 35 por barril. El precio del petróleo crudo ha aumentado drásticamente en el siglo XXI y alcanzó la marca de 78 dólares en julio de 2006. Incluso después de considerar los cambios en varios factores económicos que implican industrias energéticas, la producción de a través de la licuefacción del carbón es ciertamente una opción excepcional para el futuro (Lee, 2007).

Además, los productos de la licuefacción del carbón pueden refinarse y formularse para poseer las propiedades de los combustibles convencionales, sin necesidad de grandes cambios de infraestructura en la distribución ni cambios de estilo de vida para los consumidores (Lee, 2007).

#### **4.3.1 Pirólisis del carbón**

La pirólisis del carbón produce vapores condensables, aceite, vapor de agua y gases no condensables, mediante un proceso denominado destilación destructiva, que implica la división de enlaces C-C en la estructura macromolecular del carbón. Las reacciones de disociación del enlace C-C son en gran parte responsables de la reducción del peso molecular en hidrocarburos que son parte de los productos. El residuo sólido de la pirólisis del carbón que se deja atrás se llama “char” (Lee, 2007).

#### **4.3.2 Licuefacción directa del carbón**

En la licuefacción directa, el carbón se pulveriza y se mezcla en una suspensión r en la que se añade hidrógeno a presión, la mezcla reacciona para producir hidrocarburos que se refinan bajo procesos convencionales (Lee, 2007).

#### **4.3.3 Licuefacción indirecta del carbón**

La licuefacción indirecta del carbón implica la producción de mezcla de gas de síntesis a partir del carbón como una primera etapa y la posterior producción catalítica de combustibles de hidrocarburos y compuestos oxigenados del gas de síntesis como una segunda etapa (Lee, 2007).

La relación  $[H_2] / [CO]$  en el gas de síntesis generalmente necesita aumentarse, lo cual se consigue en una reacción WGS donde el CO y el agua se convierten en  $CO_2$  y  $H_2$  (Carbon to X, 2017).

El segundo paso puede consistir en uno de los dos procesos siguientes:

1. La síntesis catalítica Fischer-Tropsch
2. La conversión del gas de síntesis en metanol

#### **4.3.3.1 Proceso Fischer-Tropsch**

El proceso Fischer–Tropsch también conocido como licuefacción indirecta del carbón fue desarrollado por los químicos alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch entre 1920 y 1925 en el instituto de investigación del carbón en Mülheim an der Ruhr (Alemania) (Higadera y Landeros, 2017).

El proceso implica la gasificación previa del carbón por oxidación parcial utilizando oxígeno y vapor de agua como regulador de temperatura, se obtiene así una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, gas de síntesis, de fácil separación de las partículas sólidas y gases ácidos (Demirbas, 2010).

#### **4.3.3.2 Conversión del gas de síntesis en metanol**

Debido a que el metanol se sintetiza a partir de carbón a través de gas de síntesis como un intermedio, el proceso de síntesis de carbón a metanol se clasifica como un proceso indirecto de licuefacción del carbón. El gas de síntesis se produce por gasificación del carbón, por gasificación de la biomasa, o por el reformado a vapor del gas natural (Carbon to X, 2017).

La rentabilidad de una planta de metanol se realiza caso por caso para tener en cuenta factores específicos de ubicación tales como los recursos energéticos, la infraestructura de consumo, el impacto ambiental y el costo de capital.

Existen plantas de metanol en las que hay grandes reservas de gas natural o de carbón a precios competitivos, o donde hay grandes usos cautivos para metanol producto de plantas químicas vecinas (Carbon to X, 2017).

#### **4.4 Combustible de lechada de carbón**

Los combustibles de lechadas de carbón consisten en carbón finamente molido dispersado en uno o más líquidos tales como agua, aceite o metanol, tienen las ventajas de ser convenientes de manejar como combustible líquido y procesar alta densidad de energía (Lee, 2007).

Las lechadas de carbón han sido investigadas como reemplazo potencialmente eficiente para el aceite en calderas y hornos, combustible en motores de combustión,



se utilizan en todo el mundo en países como Estados Unidos, Rusia, Japón, China e Italia (Lee, 2007).

Los combustibles de lechada de carbón se han investigado desde el siglo XIX, pero las restricciones económicas han impedido que se conviertan en una fuente de energía importante, por lo general, el interés por las lechadas de carbón se desarrolla cuando la disponibilidad regional o de corto plazo de petróleo está en duda, tales como los períodos durante las dos guerras mundiales y de nuevo en las crisis energéticas de 1973 (Lee, 2007).

## Capítulo 5: Captura y secuestro de dióxido de carbono

### 5.1 El ciclo del carbono y sus modificaciones

El término secuestro de carbono se utiliza para describir tanto los procesos naturales como los deliberados mediante los cuales el CO<sub>2</sub> se retira de la atmósfera o se desvía de las fuentes de emisión y se almacena en el océano, los ambientes terrestres (vegetación, suelos y sedimentos) y formaciones geológicas. Antes de que comenzaran las emisiones de CO<sub>2</sub> causadas por los seres humanos, los procesos naturales que forman el ciclo del carbono global (**figura 5.1**) mantuvieron un equilibrio cercano entre la absorción de CO<sub>2</sub> y su liberación a la atmósfera, sin embargo, los mecanismos existentes de captación de CO<sub>2</sub> son insuficientes para compensar el ritmo acelerado de las emisiones relacionadas con las actividades humanas (USGS, 2008).

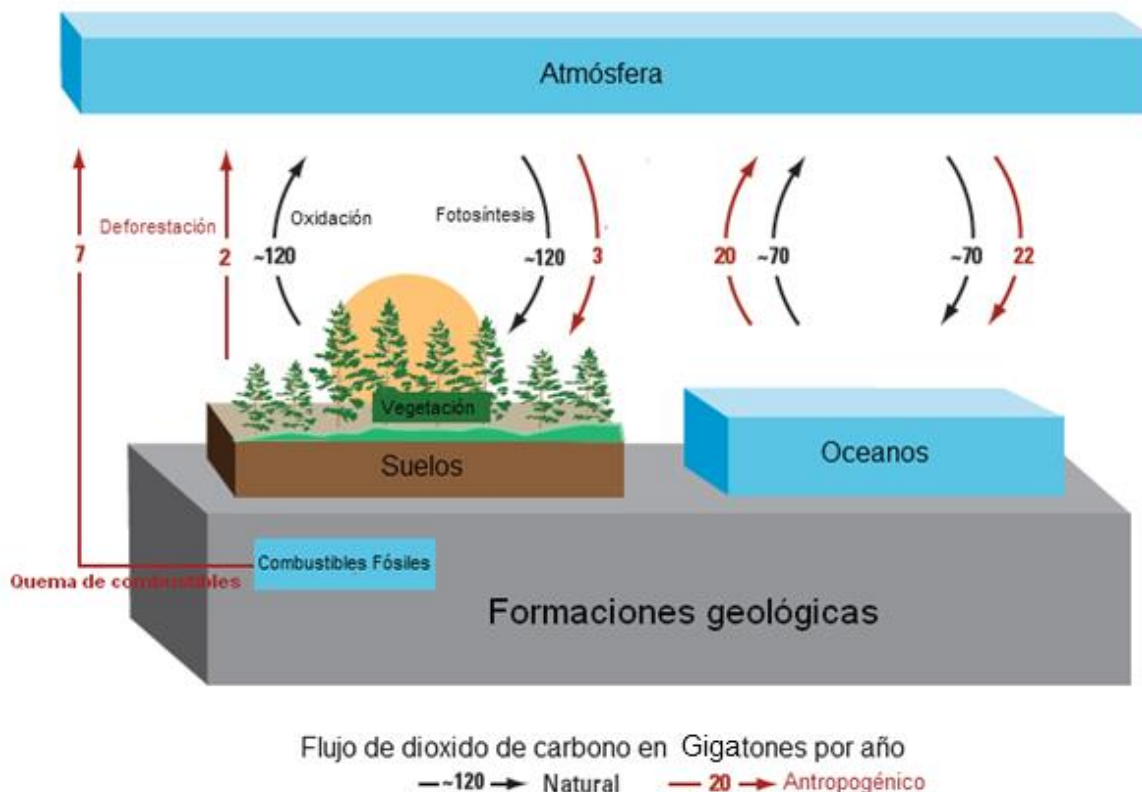


Figura 5.1 El ciclo global del carbono. Modificado de USGS

El carbono se mueve naturalmente entre la atmósfera y la vegetación, los suelos y los océanos en escalas de tiempo que van desde años a milenios y más. Las actividades humanas, principalmente la quema de combustibles fósiles y la limpieza de bosques, han aumentado la transferencia de carbono como CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Aunque parte de este CO<sub>2</sub> antropogénico se elimina de la atmósfera por los procesos naturales de absorción del ciclo del carbono, gran parte permanece en la atmósfera y provoca concentraciones crecientes de CO<sub>2</sub>. El objetivo del secuestro deliberado de carbono es disminuir el flujo neto de CO<sub>2</sub> a la atmósfera al secuestrar carbono en los océanos, la vegetación, los suelos y las formaciones rocosas porosas (USGS, 2008).

## **5.2 Captura de dióxido de carbono**

La etapa de captura del proceso implica la separación física del dióxido de carbono de su fuente. El dióxido de carbono capturado se comprime a continuación para producir un fluido concentrado para ser transportado y almacenado (Folger, 2009).

Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> se mencionan a continuación.

### **5.2.1 Sistemas de captura post-combustión**

La captura de CO<sub>2</sub> posterior a la combustión es la separación del dióxido de carbono de la corriente de emisión de gases de combustión de una central eléctrica, la separación puede hacerse con disolventes, membranas, absorbentes o métodos criogénicos (Baker, 2009).

Una alta concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de gases de combustión de aproximadamente el 15% ayuda al proceso de captura (IEA, 2006), aunque varias tecnologías están disponibles comercialmente para capturar CO<sub>2</sub> de esta manera, no existen incentivos económicos o requisitos legales para obligar a las plantas a implementar tales sistemas.

Un problema es que el gas de combustión está a presión atmosférica cuando sale, por lo tanto tiene una fuerza motriz termodinámica muy baja (Figuroa, 2008), este CO<sub>2</sub> de baja presión requiere una compresión considerable para el almacenamiento.

### **5.2.2 Sistemas de Oxi-combustión**

La oxi-combustión se produce cuando el carbón pulverizado se quema en un ambiente de oxígeno puro diluido con gas de combustión reciclado, la combustión convencional del carbón requiere un ambiente de la combustión que es 80% nitrógeno. La Oxy-combustion produce gases compuestos principalmente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, después se produce una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> condensando y eliminando el agua en la corriente de escape (US DOE / NETL, 2008).

La combustión con oxígeno tiene mucho potencial para una reducción gradual de los costos de separación y captura de CO<sub>2</sub>, ya que prácticamente la corriente de escape puede ser capturada y secuestrada (U.S. DOE / NETL, 2008c).

### **5.2.3 Sistemas de pre combustión**

La eliminación de CO<sub>2</sub> de una corriente de precombustión es una manera eficiente de capturar carbono listo para el almacenamiento, hay muchos métodos diferentes de precombustión, algunos listos para su uso en la generación de electricidad y otros todavía en la fase de prueba de laboratorio, ejemplos de estos procesos incluyen el ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) para la producción de gas de síntesis (gas de síntesis), el uso de disolventes físicos, membranas cerámicas o sorbentes para absorber el CO<sub>2</sub> a partir de gas de síntesis y un proceso de combustión química y de gasificación.

En los sistemas de captura de precombustión, el CO<sub>2</sub> se recupera de la corriente del proceso antes de que se queme el combustible, debido a que el CO<sub>2</sub> se elimina o se desvía antes de la combustión, la corriente permanece pura y altamente concentrada, y requiere poco o ningún tratamiento antes del almacenamiento. La captura previa a la combustión es más económica que la captura posterior a la combustión porque los gases de combustión contienen sólo 14% de CO<sub>2</sub>, dado que la captura previa a la combustión implica la conversión de combustibles en gas de síntesis, los gases de combustión contienen cantidades menos concentradas de CO<sub>2</sub> que los gases de combustión de los combustibles no gasificados (Figueroa et al., 2008).

#### **5.2.4 Sistemas Integrados de Ciclo Combinado de Gasificación (IGCC)**

La captura de CO<sub>2</sub> antes de la combustión depende del proceso de gasificación del carbón, la lechada de carbón (carbón y agua) reacciona primero con el oxígeno a altas temperaturas para producir gas de síntesis, que es una mezcla de CO, H<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de nitrógeno y azufre. A continuación, se añade vapor al gas de síntesis y se envía a un convertidor de desplazamiento en el que la reacción de desplazamiento agua-gas convierte CO en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> se mezcla con vapor o nitrógeno y se envía a una turbina de combustión mientras el CO<sub>2</sub> se separa (Figueroa et al., 2008).

El CO<sub>2</sub> puede ser capturado, a menudo en combinación con la eliminación de azufre, una operación ordenada por la Ley Federal de Aire Limpio. Como en el proceso NGCC, el ciclo combinado se produce cuando un generador de vapor de recuperación de calor (HRSG) adquiere el calor de escape de la turbina de combustión que produce vapor para la turbina de vapor, esto produce una potencia adicional y aumenta la eficiencia global del proceso (Figueroa et al., 2008). Al eliminar los componentes formadores de emisiones del gas de síntesis a presión antes de la combustión, una central eléctrica IGCC produce cantidades muy bajas de contaminantes atmosféricos y mercurio volátil.

### **5.3 Secuestro de de dióxido de carbono**

#### **5.3.1 Secuestro oceánico**

Los océanos del mundo son el principal receptor a largo plazo de las emisiones de CO<sub>2</sub> causadas por los seres humanos, que actualmente representan una captación global de alrededor de 2 gigatoneladas de carbono al año (figura 4.1). Esta absorción no es el resultado de un secuestro deliberado, sino que se produce naturalmente a través de reacciones químicas entre el agua de mar y el CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Al absorber el CO<sub>2</sub> atmosférico, estas reacciones hacen que los océanos se vuelvan más ácidos, muchos organismos marinos y ecosistemas dependen de la formación de esqueletos de carbonatos y sedimentos que son vulnerables a la disolución en aguas ácidas (Chargin y Socolow, 1997).

En términos de capacidad, los océanos son, con mucho, la mayor ubicación potencial para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> capturado. Los océanos ya contienen unos 40.000 Gt de carbono, principalmente como iones carbonato estables, y tienen una capacidad prácticamente ilimitada para absorber aún más (Chargin y Socolow, 1997).

La absorción natural del CO<sub>2</sub> por el océano es un proceso lento que funciona durante milenios para equilibrar las concentraciones atmosféricas y oceánicas de CO<sub>2</sub>. Las emisiones antropogénicas de carbono han alterado este equilibrio, y actualmente hay un flujo neto estimado de 2 GtC por año de la atmósfera a las aguas superficiales oceánicas, que son finalmente transferidas al océano más profundo. (Chargin y Socolow 1997).

Las mediciones de campo y de laboratorio indican que la acidificación inducida por CO<sub>2</sub> puede eventualmente causar que la tasa de disolución del carbonato exceda su tasa de formación en estos ecosistemas (Chargin y Socolow, 1997).

La inyección directa de CO<sub>2</sub> capturado en el océano aceleraría grandemente el proceso, evitando las concentraciones atmosféricas potencialmente dañinas de CO<sub>2</sub>, pero generando ciertos nuevos riesgos. Al igual que con la absorción natural, la inyección directa de CO<sub>2</sub> aumenta la acidez del océano, pero a un ritmo que puede no dar tiempo a los organismos marinos para adaptarse. Al aplicar lo que consideran un aumento "aceptable" en la acidez promedio del agua del océano, los científicos han estimado la capacidad de almacenamiento del océano en aproximadamente 1.000 a 10.000 GtC (Chargin y Socolow 1997).

Si el 100% de las emisiones mundiales de carbono fueran capturadas y almacenadas en el océano, esto implicaría aproximadamente 200 a 2.000 años de almacenamiento de emisiones a la actual tasa de emisiones globales de 6.1 GtC por año. Si se puede inyectar CO<sub>2</sub> a profundidades de 1.000 metros o más, entonces son posibles tiempos de almacenamiento de miles de años (Herzog, Drake y Adams 1997).

Existen varios métodos posibles para asegurar que el CO<sub>2</sub> inyectado alcance estas profundidades (Adams et al., 1994, Herzog, Drake y Adams, 1997). La opción más

práctica a corto plazo parece ser la inyección a profundidades de 1.000 a 1.500 metros mediante una tubería o un gasoducto remolcado, lo que crearía una corriente ascendente de CO<sub>2</sub> que se absorbería en las aguas circundantes.

Alternativamente, una liberación superficial cuidadosamente controlada de agua de mar densa y CO<sub>2</sub> absorbido se hundiría en el océano más profundo, especialmente si es ayudada por una corriente de hundimiento natural, tal como donde las aguas saladas del Mediterráneo entran al Océano Atlántico. En tercer lugar, los experimentos demuestran que el CO<sub>2</sub> excede la densidad del agua de mar a 3.000 metros (Departamento de Energía de los Estados Unidos, 2003). Si se inyecta CO<sub>2</sub> a estas profundidades, se hundirá en el fondo del océano para formar un "lago" estable y aislado. El CO<sub>2</sub> sólido, o "hielo seco", es 1,5 veces más denso que el agua de mar a nivel de superficie. Algunos han sugerido que los bloques de hielo seco podrían caer al océano y hundirse hasta profundidades suficientes para el almacenamiento a largo plazo (USGS, 2003, Adams y otros, 1994, Herzog, Drake y Adams, 1997), desafortunadamente, la refrigeración y la compresión de CO<sub>2</sub> son bastante costosas.

### **5.3.2 Secuestro terrestre**

El secuestro terrestre implica la captura y almacenamiento de dióxido de carbono por las plantas y el almacenamiento de carbono en el suelo. Durante la fotosíntesis, el carbono del dióxido de carbono atmosférico se transforma en componentes necesarios para que las plantas puedan vivir y crecer, como parte de este proceso, el carbono presente en la atmósfera como dióxido de carbono se convierte en parte de la planta: una hoja, tallo, raíz, etc. Las plantas de larga vida como los árboles pueden mantener el carbono secuestrado durante un largo período de tiempo, una vez que el árbol muere, o como miembros, hojas, semillas o flores caen del árbol, el material vegetal se descompone y el carbono se libera. (TEEIC, 2017).

Como parte del proceso natural, parte del carbono se libera en la atmósfera, pero algo de carbono se captura dentro del suelo y aumenta el contenido de materia orgánica del suelo. La materia orgánica del suelo consiste en la masa viva de los microorganismos en el suelo y en los residuos descompuestos como el humus. Se ha

calculado que este componente de carbono orgánico del suelo es aproximadamente el doble de la cantidad de carbono presente en la atmósfera y aproximadamente 2,5 veces la cantidad de carbono presente en las plantas que viven en el suelo. Como parte del ciclo del carbono, el carbono presente en la materia vegetal en descomposición y presente en el suelo es retenido en el suelo, o es consumido por los organismos del suelo, los organismos del suelo produce dióxido de carbono en el suelo, que luego se difunde en la atmósfera (TEEIC, 2017).

El secuestro terrestre a veces denominado secuestro biológico se realiza típicamente mediante prácticas de conservación de bosques y suelos que mejoran el almacenamiento de carbono (como restaurar y establecer nuevos bosques, humedales y praderas o reducir incendios forestales) (USGS, 2008).

El almacenamiento de carbono terrestre existente es susceptible a perturbaciones tales como incendios, enfermedades y cambios en el clima y el uso de la tierra. Los bosques boreales y las turberas del norte, que almacenan casi la mitad del carbono terrestre total en América del Norte, ya están experimentando un calentamiento sustancial, lo que resulta en descongelación a gran escala del permafrost y cambios dramáticos en los ecosistemas acuáticos y forestales. Científicos de USGS han estimado que al menos 10 gigatoneladas de carbono del suelo en Alaska se almacenan en suelos orgánicos que son extremadamente vulnerables al fuego y la descomposición bajo condiciones de calentamiento (USGS, 2008).

La capacidad de los ecosistemas terrestres de secuestrar carbono adicional es incierta, las decisiones sobre el secuestro de carbono terrestre requieren una cuidadosa consideración de las prioridades y las compensaciones entre los múltiples recursos, por ejemplo, la conversión de tierras de cultivo a bosques o humedales puede aumentar el secuestro de carbono, mejorar el hábitat de la fauna y la calidad del agua y aumentar el almacenamiento de inundaciones y el potencial recreativo, pero la pérdida de tierras agrícolas disminuirá la producción de cultivos. La conversión de las tierras de conservación existentes en cultivo intensivo, aunque tal vez produciendo cultivos valiosos (por ejemplo, para los biocombustibles), puede disminuir el hábitat de



la fauna silvestre, reducir la calidad y el suministro del agua y aumentar las emisiones de CO<sub>2</sub> (USGS, 2008).

### **5.3.3 Secuestro geológico**

El secuestro geológico comienza con la captura de CO<sub>2</sub> a partir del escape de las centrales eléctricas de combustibles fósiles y otras fuentes importantes. El CO<sub>2</sub> capturado se canaliza de 1 a 4 kilómetros por debajo de la superficie terrestre y se inyecta en formaciones rocosas porosas (USGS, 2008).

En comparación con las tasas de absorción de carbono terrestre el secuestro geológico se utiliza actualmente para almacenar sólo pequeñas cantidades de carbono al año. La permanencia del secuestro geológico depende de la eficacia de varios mecanismos de captura de CO<sub>2</sub>, en principio este mecanismo de captura física, que es idéntico a la trampa geológica natural del petróleo y el gas, puede retener CO<sub>2</sub> durante miles o millones de años. Parte del CO<sub>2</sub> inyectado eventualmente se disolverán en las aguas subterráneas, y otro poco puede quedar atrapado en forma de minerales carbonatados formados por reacciones químicas con la roca circundante (USGS, 2008).

Todos estos procesos son susceptibles de cambiar con el tiempo después de la inyección de CO<sub>2</sub>., la capacidad de retención de carbono geológico está limitada por el volumen y la distribución de los posibles sitios de almacenamiento. La capacidad potencial de almacenamiento de las formaciones rocosas porosas que contienen agua subterránea salina es mucho mayor (estimada por el Departamento de Energía de los Estados Unidos en aproximadamente 900 a 3.400 gigatoneladas de carbono) y más ampliamente distribuida, pero se sabe menos sobre la efectividad de los mecanismos de captura en estos sitios (USGS, 2008).

También se han propuesto capas de carbón no aprovechables para el almacenamiento potencial de CO<sub>2</sub>, pero se necesita más información acerca de las características de almacenamiento y los impactos de la inyección de CO<sub>2</sub> en estas formaciones. Para evaluar plenamente el potencial de retención geológica del carbono, se deben tener en cuenta los costos económicos y los riesgos ambientales, los costos de

infraestructura dependerán de la ubicación de los sitios de almacenamiento adecuados (USGS, 2008).

Los riesgos ambientales pueden incluir alteraciones sísmicas, deformación de la superficie terrestre, contaminación del suministro de agua potable y efectos adversos sobre los ecosistemas y la salud humana (USGS, 2008).

### **5.3.3.1 Campos depresionados**

El almacenamiento de CO<sub>2</sub> en yacimientos depresionados puede representar la mejor opción de almacenamiento a corto plazo, las operaciones de recuperación mejorada actualmente inyectan cientos de kilómetros con CO<sub>2</sub> lo que facilita la extracción donde de otro modo sería demasiado costoso o imposible de recuperar. Cerca de 9 MtC de CO<sub>2</sub> fueron inyectados en el sub suelo para recuperación mejorada en 2000 (Departamento de Energía de los E. 2003).

En septiembre del 2000, las operaciones de recuperación mejorada de Pan Canadian Resources Ltd. comenzaron a inyectar CO<sub>2</sub> en el yacimiento de Weyburn, en el sureste de Saskatchewan.

Se espera que cerca de 5 MtC se almacenarán durante los 25 años de vida del proyecto Weyburn (Moberg, Stewart y Stachniak 2002). Aunque el almacenamiento de CO<sub>2</sub> en Weyburn representa una reducción neta de las emisiones de carbono, la mayoría de las operaciones de recuperación mejorada actualmente obtienen su CO<sub>2</sub> de las formaciones naturales y no contribuyen a la reducción de las emisiones de carbono.

### **5.3.3.2 Acuíferos**

Mientras que los yacimientos de petróleo y gas depresionados representan la mejor opción de almacenamiento a corto plazo, los acuíferos profundos pueden representar una mejor opción a largo plazo, aunque se comprenden mejor las propiedades específicas de los yacimientos de petróleo y gas, la capacidad potencial de

almacenamiento de los acuíferos en los Estados Unidos es mucho mayor, oscilando entre 1 GtC y 150 GtC (Bergman y Winter 1996).

La mayoría de estos acuíferos son salinos y están separados geológicamente de los acuíferos de agua dulce más superficiales y los suministros de agua superficial utilizados por los seres humanos. Teóricamente, existe el potencial de fugas en los suministros de agua potable, pero el riesgo es pequeño. El CO<sub>2</sub> inyectado probablemente desplazaría el agua de formación al principio, pero eventualmente se disolvería en el fluido de los poros. En circunstancias ideales, las reacciones químicas entre el CO<sub>2</sub> absorbido y la roca circundante conducirían a la formación de carbonatos altamente estables, lo que implicaría tiempos de almacenamiento aún más largos (Johnson 2000)

### **5.3.3.3 Recuperación mejorada de gas en capas de carbón (ECBM)**

Las capas de carbón profundas pueden proporcionar oportunidades adicionales para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> al igual que con la recuperación mejorada convencional, además el almacenamiento de CO<sub>2</sub> en yacimientos de carbón tiene el potencial de generar beneficios económicos. Bajo ciertas condiciones, el CO<sub>2</sub> inyectado en una fractura de carbón puede desplazar metano que se adsorbe sobre las superficies de carbón, permitiendo que el metano sea.

### **5.3.4 Otras opciones**

#### **5.3.4.1 Uso directo**

Además de las opciones de almacenamiento, puede haber algunas oportunidades limitadas para el uso económico directo del CO<sub>2</sub> capturado. La industria usa aproximadamente 10 MtC al año, 80% de los cuales para Recuperación mejorad; La mayor parte del resto se utiliza en las industrias de procesamiento de alimentos y productos químicos (Chargin y Socolow 1997).

El uso de CO<sub>2</sub> capturado en estas industrias desplazaría el CO<sub>2</sub> que actualmente proviene de formaciones naturales, lo que resulta en una reducción neta de las

emisiones de carbono. Además, el CO<sub>2</sub> podría ser utilizado como materia prima para plásticos o carbonatos inorgánicos, y los nuevos descubrimientos en química y bioprocésamiento podrían conducir a usos adicionales, sin embargo, es probable que el mercado para estos usos siga siendo pequeño en relación con las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que estarían disponibles tras la aplicación generalizada de la CAC (Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>) (Herzog, Drake y Adams 1997).

#### **5.3.4.2 Conversión a carbonatos**

Una vez que el CO<sub>2</sub> ingresa al ambiente natural (por ejemplo, el océano o un acuífero profundo), comienza a producirse un proceso natural de intemperización, por lo que el CO<sub>2</sub> reacciona con las rocas alcalinas (por ejemplo, materiales de magnesio y calcio) para formar carbonatos altamente estables, benignos para el medio ambiente y no peligrosos. Dejado a la naturaleza, este proceso puede tomar milenios, pero se tarda sólo unos minutos en un entorno industrial. El concepto de la conversión es acelerar este proceso mezclando el CO<sub>2</sub> con los materiales que formarían el carbonato antes de la inyección de modo que entre en el ambiente en una forma más estable para comenzar a reducir o eliminar realmente preocupaciones sobre la acidez creciente del océano, fuga de los yacimientos geológicos a los abastecimientos humanos de agua, fugas a la atmósfera y seguridad (Herzog 2002).

Las técnicas implican el procesamiento de grandes cantidades de roca rica en calcio o magnesio, por lo tanto la conversión de minerales presenta un potencial significativo de impactos ambientales adversos, comparable a los problemas causados por la extracción en canteras y operaciones mineras de tamaño similar (Herzog 2002).

El aumento incremental de la energía necesaria para la pulverización y manipulación de la roca sería de aproximadamente 1% a 15% de la energía total necesaria para el almacenamiento (Herzog, Drake y Adams 1997). Los costos estimados para este proceso son de aproximadamente \$ 220/tC a \$ 360/tC almacenados, ignorando la captura y el transporte; Los costos por tonelada evitada serían mayores, dado que el proceso consumiría energía y contribuiría a las emisiones de carbono (Herzog 2002).

### **5.3.4.3 Bio-conversión en combustibles**

Los gases de combustión de los procesos industriales podrían ser inyectados directamente en estanques que contienen altas concentraciones de microalgas, lo que puede convertir la energía solar en biomasa en una eficiencia del 1% al 3%, aunque la bioingeniería y otras mejoras tecnológicas prometen mayores eficiencias (Herzog, Drake y Adams 1997).

La biomasa cultivada con este método podría ser cosechada y convertida en combustibles, desplazando un cierto consumo de combustible fósil. Desafortunadamente, este proceso tendría un alto nivel de agua, energía solar natural y requerimientos de tierra -una planta de 500 MW necesitaría de 50 a 100 kilómetros cuadrados de área de estanque- y estos tipos de insumos generalmente no se encuentran en las mismas ubicaciones que las centrales eléctricas, además, incluso con concentraciones de CO<sub>2</sub> de gases de combustión sumamente elevadas, sólo se podía capturar alrededor del 54% de la producción anual de CO<sub>2</sub> de una central eléctrica (Ormerod, Riemer y Smith, 1995).

## **5.4 Casos de estudio**

### **5.4.1 Frio**

Se seleccionaron las areniscas de la formación Frio al este de Houston, Texas para probar la factibilidad de usar captura y almacenamiento de carbono (CAC) en formaciones geológicas para reducir la acumulación atmosférica de gases de efecto invernadero. El estudio piloto de la salmuera de Frio se basó en dos pequeñas inyecciones de dióxido de carbono de corta duración en dos areniscas saturadas de salmuera no perturbadas.

Estas inyecciones fueron diseñadas para responder a las preguntas sobre la CAC usando un proceso de monitoreo intensivo antes, durante y después de la inyección, con una correlación histórica posterior para probar la exactitud de los modelos numéricos de flujo y cambios geoquímicos.

Antes de este estudio, la experiencia con fluidos atrapados como el petróleo, el gas y el CO<sub>2</sub> proporcionaba un motivo de optimismo de que el CO<sub>2</sub> inyectado para el almacenamiento se mantendría en entornos análogos durante largos períodos de tiempo. Pero la experiencia previa de almacenamiento era sólo en formaciones de las cuales se habían extraído hidrocarburos, el volumen de estos fluidos constituye una fracción del CO<sub>2</sub> producido por la combustión de combustibles fósiles; si se produce una CAC significativa, se necesitará la inyección en formaciones que no contengan hidrocarburos. Además, la acumulación natural de hidrocarburos es típicamente mucho más lenta que la velocidad de inyección que se utilizaría para secuestrar grandes volúmenes de CO<sub>2</sub>.

#### **5.4.2 Sleipner**

Sleipner fue el primer proyecto de almacenamiento de CO<sub>2</sub> comercial del mundo, sin embargo, el gas natural producido en el campo de Sleipner West contiene hasta un 9% de CO<sub>2</sub> y para cumplir con las especificaciones de exportación requeridas y los requerimientos de los clientes, esto debe reducirse a un máximo del 2,5%.

El CO<sub>2</sub> se elimina de los hidrocarburos producidos en una plataforma costa afuera antes de ser bombeado de nuevo al subsuelo y los hidrocarburos canalizados a tierra. Si este proceso no hubiera sido adoptado y el CO<sub>2</sub> producido hubiera podido escapar a la atmósfera, los concesionarios del campo de Sleipner West habrían tenido que pagar 1 millón por día en impuestos noruegos sobre el CO<sub>2</sub>.

En mayo de 2008 Statoil había almacenado más de 10 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>, no hay evidencia de fugas y el gas permanece in situ. La captura de CO<sub>2</sub> se realiza con tecnología de amina, la inyección actualmente cuesta \$ 17 US / Ton CO<sub>2</sub>.

La Formación Utsria es una arenisca masiva de 200-250 metros de espesor, se estima es capaz de almacenar 600 mil millones de toneladas de CO<sub>2</sub>, la vigilancia sísmica 3D de la inyección en la Formación Utsira muestra que no hay fugas e CO<sub>2</sub> en otros horizontes.

Alrededor de 15,5 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> se han inyectado desde que el proyecto comenzó a junio de 2015.

### **5.4.3 RECOPOL**

El proyecto RECOPOL es un proyecto de investigación y demostración financiado por la Comisión Europea (CE) para investigar la viabilidad técnica y económica de almacenar permanentemente el CO<sub>2</sub> en capas de carbón. La investigación requerida y la prueba de campo piloto proporcionan una comprensión firme de este proceso bajo condiciones europeas, y su potencial para reducciones de CO<sub>2</sub> en Europa.

Este proceso combina el secuestro de CO<sub>2</sub> con la producción de combustibles fósiles y podría por lo tanto resultar en una producción de energía más limpia a partir de combustibles fósiles, lo cual es una demanda en el contexto económico y ambiental del acuerdo de Kioto.

El objetivo principal es demostrar que la inyección de CO<sub>2</sub> en el carbón en condiciones europeas es factible y que el almacenamiento de CO<sub>2</sub> es una solución segura y permanente antes de que pueda aplicarse a mayor escala de una manera socialmente aceptable. Este es el primer experimento de demostración de campo de este tipo en Europa.

### **5.4.4 Gorgon**

El proyecto Gorgon está desarrollando dos campos de gas: Gorgon y Jansz-lo. El gas en el campo Gorgon contiene en promedio 14 por ciento de reserva natural de CO<sub>2</sub> mientras que el campo de Jansz-lo contiene menos de un por ciento.

Durante el proceso de licuefacción, cuando el gas natural se enfría a -162 ° C, si el CO<sub>2</sub> permanece en la corriente de gas natural, se congelará en un sólido, por esta razón, el yacimiento de CO<sub>2</sub> se separa de la corriente de gas natural antes del procesamiento y la licuefacción del gas.

Mientras que la práctica estándar de la industria es ventilar el CO<sub>2</sub> separado a la atmósfera, el proyecto de Gorgon lo inyectará en la formación de Dupuy debajo de la isla de Barrow. El yacimiento de CO<sub>2</sub> se separará en la planta de gas natural licuado

(GNL) y se transportará por tubería a uno de los tres centros de perforación para minimizar la huella ambiental en la Isla, se espera que nueve pozos de inyección sean perforados direccionalmente de los tres centros de perforación. Una vez que se inyecta el CO<sub>2</sub>, éste migrará a través de la Formación Dupuy hasta quedar atrapado.

#### **5.4.5 Snøhvit**

Las instalaciones de almacenamiento de CO<sub>2</sub> de Snøhvit forman parte del desarrollo de campos de gas en el mar de Barents, en el mar de Noruega. El CO<sub>2</sub> es capturado en una instalación de GNL en la isla de Melkøya, en el norte de Noruega, donde se procesa la corriente de gas procedente de la costa. La instalación está diseñada para capturar 0,7 Millones de toneladas de CO<sub>2</sub>.por año (Mtpa). El CO<sub>2</sub> capturado es transportado a través del oleoducto al campo de Snøhvit, donde se inyecta en un depósito de almacenamiento en alta mar; más de 4 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> se han almacenado hasta la fecha desde 2008.

#### **5.4.6 Uthmaniyah**

Uthmaniyah CO<sub>2</sub>-EOR comprime y deshidrata CO<sub>2</sub> de la planta de recuperación Hawiyah NGL (líquidos de gas natural) en la provincia oriental del Reino de Arabia Saudita. Las operaciones comenzaron en 2015 con una capacidad de captura de alrededor de 0,8 Mtpa. El CO<sub>2</sub> capturado es transportado por tubería al sitio de inyección en el campo petrolífero de Ghawar.



## **Conclusión**

El efecto invernadero es un fenómeno natural que permite la vida en la tierra, sin embargo, las contribuciones antropogénicas puede afectar gravemente a los seres vivos al no adaptarse a las nuevas condiciones. Las alternativas de captura y almacenamiento pueden ayudar a mitigar las emisiones de dióxido de carbono, aunque algunas de ellas igualmente pueden afectar al medio ambiente; como es el caso del secuestro oceánico que puede volver más ácidos los mares. La mejor opción es el secuestro geológico aplicado a la recuperación mejorada de hidrocarburos o bien para la extracción de gas en capas de carbón, donde ha mostrado excelentes resultados.

El dióxido de carbono también puede ser empleado para ser convertido en combustibles por medio de organismos, sin embargo, se requieren de grandes extensiones de territorio para esta opción y el uso directo o la conversión en carbonatos aun se encuentran en desarrollo.

Por otra parte, en muchos lugares del mundo se utiliza al carbón para la generación de energía eléctrica, una alternativa amigable con el medio ambiente es la conversión de ese carbón en otros combustibles que contaminen menos y sean mejor aprovechado, existen procesos como la gasificación, licuefacción y suspensión del carbón que permiten lograr dicho objetivo. Por parte de la gasificación se pueden obtener tres tipos de gas que son clasificados con base en su poder calorífico, siendo de interés las mezclas donde el metano es el componente que predomina, en el caso de la licuefacción el carbón se convierte en metanol u otros combustibles líquidos aunque este proceso emite demasiado dióxido de carbono, por lo cual una buena alternativa es combinar este proceso con el secuestro de CO<sub>2</sub>.

Otro de los posibles escenarios para mitigar las emisiones de los GEI es la sustitución de combustibles, carbón por petróleo y petróleo por gas, el gas natural es el recurso con mayor abundancia en el planeta y puede ser obtenido de distintitas maneras además de la gasificación del carbón, por ejemplo, de los residuos sólidos urbanos o bien con ayuda de un biodigestor. La aplicación del gas natural requiere de procesos especiales como la licuefacción del mismo para poder ser utilizado como combustible

**Error! Use the Home tab to apply Título 1 to the text that you want to appear here.**

---

para automóviles o bien comprimirlo para uso industrial, además, el gas natural también es materia prima para la obtención de nitrógeno que se espera en un futuro sea la fuente de energía dominante.

## **Bibliografía**

1. Adler, S.B. and Hall, K.R., Hydrocarbon Process.71 (11): 71, 1988.
2. Al-Besharah, J.M., Mumford, C.J., Akashah, S.A., and Salman, O., Fuel, 68: 809, 1989.
3. Altgelt, K.H. and Boduszynski, M.M., Compositional Analysis of Heavy Petroleum Fractions,
4. Anderson, R.B., The Fischer Tropsch Synthesis, Academic Press, New York, 1984.
5. Anderson, R.B., The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press, Orlando, FL, 1984.
6. ASTM, ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, 2003.
7. Benavides B. Henry O. y León A. Gloria E.. (2007). Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. Colombia: IDEAM.
8. Beret, S. and Reynolds, J.G., Fuel Sci. Technol. Int., 8: 191, 1990.
9. Berkowitz, N. and Speight, J.G., Fuel, 54:138, 1975.
10. Bodle, W.W. and Vyas, K.C., Clean Fuels from Coal, Symposium Papers, Chicago, IL: Institute of Gas Technology, September 10–14, 1973, pp. 49–91.
11. Boduszynski, M.M., Energy Fuels, 2: 597, 1988.
12. Boduszynski, M.M., Liquid Fuel Technol., 2: 211, 1984.
13. Braunstein, H.M. and Pfuderer, H.A., Environmental Health and Control Aspects of Coal Conversion: An Information Overview, Report ORNL-EIS-94, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1977.
14. Campbell, W.M., in Handbook of Petroleum Refining Processes, Meyers, R.A., Ed., McGraw- Hill, New York, 1997
15. Carlson, F.B., Yardumian, L.H., and Atwood, M.T., Reprints of Clean Fuels from Coal II Symposium, Institute of Gas Technology, Chicago, IL, 1975, p. 504.
16. Carroll J. (2002). Natural Gas Hydrates A Guide for Engineers. Canada: Elsevier.

17. Chang, C.D., *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 25: 1, 1983.
18. Chinchen, G.C., Mansfield, K., and Spencer, M.S., *CHEMTECH*, 29(11), 1990, pp. 692–699.
19. Choudhury, R., *Slurry fuels*, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 18, 409–427, 1992.
20. *Coal*, *Symposium Papers*, Chicago, IL: Institute of Gas Technology, September 10–14, 1973, pp. 91–110.
21. Comolli, A.G. and McLean, J.B., *The Low-Severity Catalytic Liquefaction of Illinois No. 6 and Wyodak coals*, *Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, PA, September 16–20, 1985.
22. Cooper, B.R. and Ellington, W.A., *The Science and Technologies of Coal and Coal Utilization*, New York: Plenum, 1984, pp.163–230.
23. Cybulski, A., *Liquid-phase methanol synthesis: catalysts, mechanism, kinetics, chemical equilibria, vapor-liquid equilibria, and modeling — review*, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 36(4), 557–615, 1994.
24. Demirbas A. (2010). *Methane Gas Hydrate*, Turkey: Springer
25. Dickenson, R.L., Biasca, F.E., Schulman, B.L., and Johnson, H.E., *Hydrocarbon Process.*, 76(2): 57, 1997.
26. Dolbear, G.E., Tang, A., and Moorehead, E.L., in *Metal Complexes in Fossil Fuels*, Filby, R.H. and Branthaver, J.F., Eds., *Symposium Series No. 344*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987, p. 220.
27. Eisenberg, B., Fiato, R.A., Mauldin, C.H., Ray, G.R., and Soled, R.L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119: 943, 1998.
28. Espinoza, R.L., Steynberg, A.P., Jager, B., and Vosloo, A.C., *Appl. Catal. Gen.*, 186: 13, 1999.
29. Fleshman, J.D., in *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Meyers, R.A., Ed., McGraw- Hill, New York, 1997
30. Flores R. (2014). *Coal and Coalbed Gas Fueling the Future*. Amsterdam: Elsevier.
31. Flory, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 58: 1877, 1936.
32. Friedel, R.A. and Anderson, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 2307, 1950.

33. Gary, J.H. and Handwerk, G.E., *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1984.
34. Girdler, R.B., *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technologists*, 34: 45, 1965.
35. Gray, M.R., *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker, New York, 1994.
36. Gruse, W.A., and Stevens, D.R., *Chemical Technology of Petroleum*, McGraw-Hill, New York, 1960,
37. Han, S. and Chang, C.D., Synthetic (liquid) fuels, in *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Kroschwitz, J.I. and Howe-Grant, M., Eds., 4th ed., Vol. 12, John Wiley & Sons, New York, 1994, p. 155.
38. Heinemann heinz . (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum. USA*: Taylor y Francis.
39. Higareda y Landeros, *Hidrocarburos no Convencionales y su Impacto Ambiental*, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingenieria Unam, 2017
40. Howard-Smith, I. and Weimer, G., *Coal conversion technology*, *Chem. Technol. Rev.*, 66: 1–333, 1976, Park Ridge, NJ: Noyes Data Corp.
41. Johnson, B.C., *The Grand Forks slagging gasifier*, in *Coal Processing Technology*, Vol. IV, A CEP technical manual, New York: AIChE, 1978, pp. 94–98.
42. Kesavan, S., *Stabilization of Coal Particle Suspensions using Coal Liquids*, M.S. thesis, University of Akron, Akron, OH, 1985.
43. Klier, K., *Adv. Catal.*, 31, 243–313, 1982.
44. Kyotani, T., Kubota, K., and Tomita, A., *Fuel Process. Technol.*, Vol. 36, 209–217, 1993.
45. Larminie, J. and Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2003.
46. Lee, S., *Methanol Synthesis Technology*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
47. Lee, S., Parameswaran, V., Wender, I., and Kulik, C.J., *The roles of carbon dioxide in methanol synthesis*, *Fuel Sci. Technol. Int.*, 7(8), 1021–1057, 1989.

48. Lloyd, W.G., Synfuels technology update, in *The Emerging Synthetic Fuel Industry*, Thumann, A., Ed., Atlanta, GA: Fairmont Press, 1981, pp.19–58.
12. Moe, J.M., SNG from Coal via the Lurgi Gasification Process, in *Clean Fuels from*
49. Long, R.B. and Speight, J.G., in *Petroleum Chemistry and Refining*, Taylor & Francis, Washington, D.C., 1997
50. Lopez, A.M., Fiato, R.A., Ansell, I.L., Quinlan, C.W., and Ramage, M.P., *Hydrocarbon Asia*, July/August, 2003, p. 56.
51. Lord, N.W., Ouellette, R.P., and Farah, O.G., *Coal-Oil Mixture Technology*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1982.
52. Majer, V. and Svoboda, V., *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985, p. 300.
53. Manning, A.B. and Taylor, R.A.A., *Colloidal fuel*, *J. Inst. Fuel*, 9, 303, 1936.
54. Marcel Dekker, New York, 1994.
55. Papachristodoulou, G. and Trass, O., *Coal slurry fuel technology*, *Can. J. Chem. Eng.*, 65, 177–201, 1987.
56. Potts, J.D., Hastings, K.E., Chillingworth, R.S., and Unger, K., *Expanded-Bed Hydroprocessing of Solvent Refined Coal (SRC) Extract*, Interim Technical Report FE- 2038-42, February 1980.
57. Probst, R.F. and Hicks, R.E., *Synthetic Fuels*, McGraw-Hill, New York, 1982.
58. Rudolph, P.E.H, *The Lurgi Process — The Route to SNG from Coal*, presented at the Fourth Pipeline Gas Symposium, Chicago, IL, October 1972.
59. Sawant, A., Parameswaran, V., Lee, S., and Kulik, C.J., *In-situ reduction of a methanol synthesis catalyst in a three-phase slurry reactor*, *Fuel Sci. Technol. Int.*, 5(1), 77–88, 1987.
60. Schindler, H.D., Chen, J.M., and Potts, J.D., *Integrated Two-Stage Liquefaction*, Final Tech. Report, DOE Contract DE AC22-79 ET14804, June 1993.

61. Schindler, H.D., Coal Liquefaction — A Research and Development Needs Assessment, COLIRN Panel Assessment, DOE/ER-0400,UC-108, Final Report, Vol. II., March 1989.
62. Smith, H.R. and Munsell, H.M., Liquid Fuels, U.S. Patent No. 219181, 1879.
63. Speight, J.G., The Chemistry and Technology of Coal (Rev. Ed.), Marcel Dekker, New York, 1994.
64. Speight, J.G., The Chemistry and Technology of Coal, New York: Marcel Dekker, 1983, pp. 461–516.
65. Sunggyu Lee James G. Speight Sudarshan K. Loyalka. (2007). Handbook of Alternative Fuel Technologies. USA: Taylor y Francis.
66. Tarek Ahmed. (2010). Reservoir Engineering Handbook. Oxford: Elsevier.
67. U.S. DOE Working Roup on Research Needs for Advanced Coal Gasification Techniques (COGARN) (S.S. Penner, Chairman), Coal Gasification: Direct Application and Synthesis of Chemicals and Fuels, DOE Contract No. DE-AC01-85 ER30076, DOE Report DE/ER-0326, June 1987.
68. Vazquez-Esparragoza, J.J., Iglesias-silva, G.A., Hlavinka, M.W., and Bullin, J.A., How to estimate Reid vapor pressure (RVP) of blends, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 47, McKetta, J.J., Ed., Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 415–424.
69. Vyas, K.C. and Bodle, W.W., Clean Fuels from Coal — Technical Historical Background and Principles of Modern Technology, Symposium II papers, IIT Research Institute, 1975, pp. 53–84.
70. Walker, P.L., Rusinko, F., and Austin, L.G., Gas reactions in carbon, Advances in Catalysis, Eley, D.D., Selwood, P.W., and Weisz, P.B., Eds., Vol. XI, New York: Academic Press, 1959, pp. 133–221.
71. Weber, W. and Stewart, N., EPRI Monthly Review, January 1987.
72. Wilson, J., Halow, J., and Ghate, M.R., CHEMTECH, 123–128, February 1988. Gasification of Coal 77

## **Anexo 1: Gas natural**

### **A1.1 Definición**

El gas natural se forma en lo profundo del subsuelo, generalmente en áreas alrededor del carbón y del aceite, se compone principalmente de metano, sin embargo, contiene otras especies químicas, tales como butano y propano. Si la mezcla está compuesta solamente de estas especies, se llama gas natural seco, ya que no habrá componentes líquidos a presión y temperatura estándar (Tarek, 2010).

El gas natural también puede contener compuestos no hidrocarburos, tales como vapor de agua, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, el gas natural es una mezcla de alcanos ligeros y contiene metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), n-butano e isobutano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) y pentanos ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ).

El gas natural comercial suministrado al cliente es principalmente una mezcla de metano y etano, el propano y los butanos eliminados del gas natural suelen licuarse bajo presión y venderse como gas LP (Demirbas, 2010).

### **A1.2 Historia**

Durante cientos de años, el gas natural ha sido conocido como una sustancia muy útil, los antiguos pueblos de Persia, Grecia e India descubrieron el gas natural hace muchos siglos. Hace unos 2.500 años, los chinos descubrieron que la energía del gas natural podía ser aprovechada, y usada para calentar el agua, en los primeros días de la industria del gas natural, el gas se utilizó principalmente para encender las farolas y casas, los chinos hicieron pasar el gas desde pozos poco profundos y lo quemaron bajo grandes sartenes para evaporar el agua de mar para obtener sal (Speight, 2007).

El gas natural era conocido en Inglaterra en 1659, pero no reemplazó al gas de carbón como una importante fuente de energía en el mundo hasta después de la Segunda Guerra Mundial, fue utilizado por primera vez en América en 1816 en lámparas para iluminar las calles de Baltimore. Poco después, en 1821, William Hart cavó con éxito el primer pozo de gas natural americano en Fredonia, Nueva York. Fredonia Gas Light



Company abrió sus puertas en 1858 como la primera compañía nacional de gas natural, en 1900, el gas natural había sido descubierto en 17 estados y en los últimos 40 años, el uso de gas natural ha crecido (Speight, 2007).

Históricamente, las reservas mundiales de gas natural y el uso del gas natural han tendido generalmente hacia arriba, la mayor parte de este uso de gas natural estuvo cerca de los pozos que lo produjeron debido a la falta de tuberías de largo alcance o transporte. En 1925, el primer oleoducto soldado fue construido con 200 millas de longitud, funcionando de Luisiana a Texas, el crecimiento de las redes de gasoductos y el precio bajo del gas natural llevaron a una expansión en su uso y la producción de gas natural ha aumentado 50 veces, sin embargo, la producción de gas natural en Estados Unidos alcanzó su máximo en 1973, y en 1980 (Speight, 2007).

### **A1.3 Origen**

El gas natural se considera generalmente un combustible fósil no renovable, proviene de la descomposición de la materia orgánica, al igual que el petróleo y el carbón, a diferencia de ellos el gas natural puede provenir de casi cualquier materia orgánica, mientras que el carbón proviene sólo de materia vegetal y el petróleo proviene casi exclusivamente de restos de plancton y micropláncton.

El gas natural puede ser clasificado por su origen en dos categorías principales, el gas bio-génico y el gas termo-génico.

#### **A1.3.1 Gas biogénico**

Se forma en zonas poco profundas y en bajas temperaturas por la acción de la descomposición de la materia orgánica por las bacterias anaerobias, es un gas muy seco (compuesto en su mayor parte por metano).

#### **A1.3.2 Gas termogénico**

En contraste con el gas biogénico, el gas termogénico se forma a profundidades mayores y esto es debido a dos procesos, el primer de ellos es por la descomposición térmica de la materia orgánica en hidrocarburos líquidos y gaseosos (este gas es generado a la par que el aceite y es llamado gas termogénico primario), y el segundo

proceso es por el craqueo térmico del aceite a gran temperatura (es llamado gas termogénico secundario).

## **A1.4 Clasificación de los yacimientos de gas natural**

### **A1.4.1 Clasificación con base en el diagrama de fases**

En general, si la temperatura de yacimiento es mayor que la temperatura crítica del sistema de hidrocarburos, el sistema se clasificará como un yacimiento de gas natural, con base en su diagrama de fases y las condiciones que prevalecen en el yacimiento el gas puede clasificarse en tres categorías:

1. Gas y condensado
2. Gas Húmedo
3. Gas seco

#### **A1.4.1.1 Gas y Condensado**

En este tipo de yacimiento el diagrama de fases es más pequeño que el diagrama de fase para los otros tipos de aceite. El punto crítico se localiza hacia la parte baja de la izquierda del diagrama, esto debido a que la composición hace que se contenga una cantidad menor de hidrocarburos pesados de forma gaseosa, además de que la cricondenterma se encuentra por encima de la temperatura de yacimiento y esta última a su vez se encuentra por arriba de la temperatura crítica (Martínez y Valdez, 2011).

Las características principales que definen al gas y condensado en general son:

1. La temperatura de yacimiento se encuentra entre la cricondenterma y la temperatura crítica.
2. El punto crítico se encuentra a la izquierda de la cricondenterma.
3. Si  $P > P_b$  @ temperatura de yacimiento el yacimiento es bajosaturado (1 fase) y si  $P < P_b$  @ temperatura de yacimiento el yacimiento es saturado (2 fases).
4. Las curvas de calidad tienden a pegarse hacia la línea de puntos de burbuja.
5. Se presenta el fenómeno de condensación retrógrada.
6. Contiene regulares cantidades de intermedios en la mezcla original.

7. La RGA se encuentra entre los 500 y 15000 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>].
8. La densidad del líquido se encuentra entre 0.75 y 0.80 [gr/cm<sup>3</sup>]

#### **A1.4.1.2 Gas Húmedo**

Un gas húmedo existe únicamente como gas en el yacimiento a lo largo de la explotación con su respectiva caída de presión. En teoría la caída de presión en el yacimiento es isotérmica, lo que provoca que no se forme líquido a las condiciones de presión y temperatura en el yacimiento, sin embargo se ha determinado que en algunos, sí se forma una cierta cantidad de líquidos a dichas condiciones, por lo que durante la trayectoria de la caída de presión sí entra en la envolvente de fase (Martínez y Valdez, 2011).

1. Las características principales que definen al gas húmedo en general son:
2. La temperatura de yacimiento es mayor que la cricondenterma.
3. El punto crítico se encuentra a la izquierda de la cricondenterma.
4. La presión de yacimiento nunca entra a la región de dos fases, en el yacimiento la mezcla siempre se encuentra en estado gaseoso.
5. Las curvas de calidad tienden a pegarse hacia la línea de puntos de burbuja.
6. Contiene pequeñas cantidades de intermedios en la mezcla original.
7. La RGA se encuentra entre los 10000 y 20000 [m<sup>3</sup> /m<sup>3</sup>].
8. La densidad del líquido se encuentra entre 0.75 y 0.80 [gr/cm<sup>3</sup>].

#### **A1.4.1.3 Gas Seco**

El gas seco se compone principalmente de gas metano, con algunas cantidades pequeñas de componentes intermedios. No se forman líquidos en el yacimiento, ni tampoco en la superficie, por lo que la mezcla de hidrocarburos solo se encuentra en estado gaseoso, por lo que la trayectoria de producción tanto a condiciones de yacimiento como superficiales en teoría no cruza la envolvente de fases.

1. Las características principales que definen al gas seco en general son:
2. La temperatura de yacimiento es mayor que la cricondenterma.
3. El punto crítico se encuentra a la izquierda de la cricondenterma.

4. La presión de yacimiento nunca entra a la región de dos fases, en el yacimiento la mezcla siempre se encuentra en estado gaseoso.
5. Las curvas de calidad tienden a pegarse hacia la línea de puntos de burbuja.
6. Contiene en su mayoría hidrocarburos ligeros en la mezcla original.

#### **A1.4.2 Clasificación con base en el sistema petrolero**

Una forma alterna de clasificar a los yacimientos de gas es hacerlo con base en el sistema petrolero, específicamente en su integridad, para ello existen dos grupos: Los yacimientos convencionales de gas y los yacimientos no convencionales.

Los yacimientos convencionales son aquellos donde existe el sistema petrolero completo, es decir se encuentran todos los componentes, mientras que en los yacimientos no convencionales pueden faltar una o varias partes del sistema.

Con base en el trabajo de Higareda y Landeros (2017), a continuación se mencionan algunos yacimientos no convencionales de gas y sus características.

##### **A1.4.2.1 Hidratos de gas natural**

Los hidratos se forman en los poros de los sedimentos cuando las condiciones presión-temperatura lo permiten (fondo oceánico a partir de 500 (m), debajo del permafrost y en regiones de bajo gradiente geotérmico) y pueden estar presentes en forma de cementante, nodos o estratos (Demirbas, 2010; Higareda y Landeros, 2017).

Son sólidos cristalinos formados por agua y moléculas pequeñas, son una subdivisión del grupo conocido como clatratos o compuestos de inclusión (Carroll, 2002) están formados por la asociación entre una molécula huésped y un grupo de moléculas anfitrión que posee cavidades vacías (Higareda y Landeros, 2017)

Los hidratos son clasificados por el arreglo de las moléculas de agua en la estructura cristalina, existen dos tipos de hidratos comúnmente encontrados en la industria petrolera, los tipo I y II, algunas veces referidos como estructura tipo I y II, a veces puede ser encontrada la estructura tipo H pero es poco común (Carroll, 2002; Higareda y Landeros, 2017).

### **A1.4.2.2 Gas de lutitas**

El gas de lutitas son todos los hidrocarburos gaseosos presentes en las rocas orgánicas, de grano fino y de origen sedimentario (lutitas y litofacies asociadas). El gas es generado y almacenado in situ, el gas almacenado puede ser encontrado de dos formas: adsorbido en la materia orgánica y libre en las fracturas. (Speight, 2013; Higareda y Landeros, 2017).

El gas de lutitas difiere de los recursos convencionales debido a que la lutita actúa como roca generadora y almacén, además, la forma en que se depositan las lutitas en conjunto con la litificación generan una roca con una permeabilidad horizontal limitada y una permeabilidad vertical aún más limitada (NETL, 2013; Higareda y Landeros, 2017).

### **A1.4.2.3 Gas en capas de carbón**

Los yacimientos de carbón contienen grandes cantidades de gas natural adsorbido en la matriz (carbón) y requieren técnicas de extracción similares a las del gas de lutitas, usualmente este tipo de yacimientos posee una gran cantidad de agua por lo cual después del proceso de terminación y fracturamiento debe ser removida, este proceso permite la desorción del gas y este a su vez puede ser producido (Devold, 2013; Higareda y Landeros, 2017).

## **A1.5 Definición y determinación de propiedades del gas natural**

### **A1.5.1 Factor z**

Es una herramienta que permite corregir la desviación del comportamiento de un gas real respecto a un gas ideal por medio de una multiplicación, en la **ecuación A1.1** se muestra la ecuación de gas real.

$$PV = znRT$$

.....(A1.1)

Una forma común para la determinación del factor z es por medio de una ecuación de estado, en la industria petrolera la más utilizada es la de Peng-Robinson, sin embargo

su uso implica determinar el factor acéntrico para una mezcla de especies químicas, por lo cual en ocasiones se recurre a la ecuación de Redlich-Kwong (RK) (**Ecuación A1.6**).

A continuación se describen los parámetros de la ecuación de esta de Redlich-Kwong

$$a = \frac{\Omega_a P_{pr}}{T_{pr}^{2.5}}$$

.....(A1.2)

$$b = \frac{\Omega_b P_{pr}}{T_{pr}}$$

.....(A1.3)

$$A = (a - b - b^2)$$

.....(A1.4)

$$B = ab$$

.....(A1.5)

$$z^3 - z^2 + Az - B = 0$$

.....(A1.6)

Donde  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  son dos constantes cuyo valor es de 0.42747 y 0.08664 respectivamente, al resolver la ecuación A1.6 se debe tener en cuenta que la solución buscada es la raíz de mayor valor.

### **A1.5.2 Compresibilidad isotérmica**

La compresibilidad isotérmica del gas se define como el cambio en el volumen por unidad de volumen para un cambio de presión unitario (Tarek, 2010), puede ser definida matemáticamente mediante la **ecuación A1.7** y en variables reducidas mediante las **ecuaciones A1.8** y **A1.9**, se puede apreciar que ambas formas depende de la derivada del factor z, sin embargo la segunda resulta más útil.

$$C_g = \frac{1}{P} - \frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T$$

.....(A1.7)

$$C_{gr} = \frac{1}{P_{pr}} - \frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial P_{pr}} \right)_{T_{pr}}$$

.....(A1.8)

$$C_g = \frac{C_{gr}}{P_{pc}}$$

.....(A1.9)

La ecuación de RK es derivable por cual a continuación se muestran algunas expresiones auxiliares que ayudan en la determinación de la compresibilidad isotérmica.

$$A' = \frac{\Omega_a}{T_{pr}^{2.5}} - \frac{\Omega_b}{T_{pr}} - \frac{2\Omega_b^2 P_{pr}}{T_{pr}^2}$$

.....(A1.10)

$$B' = \frac{2\Omega_a \Omega_b P_{pr}}{T_{pr}^{3.5}}$$

.....(A1.11)

$$\left( \frac{\partial z}{\partial P_{pr}} \right)_{T_{pr}} = \frac{B' - A' z}{3z^2 - 2z + A}$$

.....(A1.12)

### A1.5.3 Factor de Volumen

El factor de volumen del gas se utiliza para relacionar el volumen de gas medido a condiciones de yacimiento con el volumen del gas medido a condiciones estándar, es decir, 60 ° F y 14.7 psia. Esta propiedad se define entonces como el volumen real ocupado por una cierta cantidad de gas a una presión y temperatura especificadas,

dividido por el volumen ocupado por la misma cantidad de gas a condiciones estándar (Tarek, 2010).

Matemáticamente se define por las ecuaciones **A1.13** en (rcf/scf) y **A1.14** en (bbl/scf)

$$B_g = 0.02827 \frac{zT}{p}$$

.....(A1.13)

$$B_g = 0.005035 \frac{zT}{p}$$

.....(A1.14)

Con T en °R y p en psia.

#### **A1.5.4 Viscosidad**

La viscosidad de un fluido es una medida de la resistencia al flujo, si la fricción entre capas del fluido es pequeña, es decir, de baja viscosidad una fuerza aplicada dará lugar a un gran gradiente de velocidad. A medida que aumenta la viscosidad, cada capa de fluido ejerce una mayor fricción en las capas adyacentes y el gradiente de velocidad disminuye (Tarek, 2010).

La correlación con mayor uso en la industria para determinar la viscosidad del gas natural es la de Lee-Gonzalez-Eaking (**ecuación A1.18**), a continuación se presentan algunas expresiones de las que requiere el modelo.

$$K = \frac{(9.4 + 0.02M_a)T^{1.5}}{209 + 19M_a + T}$$

.....(A1.15)

$$X = 3.5 + \frac{986}{T} + 0.01M_a$$

.....(A1.16)

$$Y = 2.4 - 0.2X$$

.....(A1.17)



$$\mu_g = 10^{-4} K \exp \left[ X \left( \frac{\rho_g}{62.4} \right)^Y \right]$$

.....(A1.18)

Con p en psia, T en °R y la viscosidad en cp.

### A1.5.5 Pseudo-presión

La pseudo-presión es una función matemática (transformación integral) de presión que explica la compresibilidad variable y la viscosidad del gas con respecto a la presión.

Se define por medio de la ecuación **A1.19**, sin embargo, dicha expresión no otorga un resultado directo, por lo cual a continuación se mencionan otras ecuaciones de utilidad.

$$m(p) = \int_{p_{atm}}^p \frac{2p}{\mu(p)z(p)}$$

.....(A1.19)

$$h = \frac{p - p_{atm}}{n}$$

.....(A1.20)

$$f(p) = \frac{2p}{\mu(p)z(p)}$$

.....(A1.21)

$$p_i = p_{atm} + ih_{i=1, \dots, n}$$

.....(A1.22)

$$m(p) = \left( \frac{h}{2} \right) \left[ f(p_{atm}) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(p_i) + f(p) \right]$$

.....(A1.20)

### A1.6 El futuro del gas natural

El papel del gas natural en el suministro energético mundial está creciendo rápidamente, la demanda creciente de gas natural se espera en todas las regiones del

mundo, ya que la disponibilidad de recursos, el costo y las consideraciones ambientales favorecen su uso (Speight, 2007).

Las reservas y recursos del gas natural convencional son comparables en tamaño a los del petróleo convencional, pero el consumo global de gas sigue siendo considerablemente inferior al del petróleo, las reservas probadas de gas no están distribuidas equitativamente en todo el mundo: el 41% de ellas están en Oriente Medio y el 27% de ellas en Rusia (Speight, 2007).

Un pico en la producción de gas convencional puede ocurrir entre 2020 y 2050, el gas natural representa hoy el 25% de la producción mundial de energía primaria debido a que es un combustible más limpio que el petróleo o el carbón, espera que sea el combustible de elección para muchos países en el futuro (Speight, 2007).

Los avances logrados en la reducción del costo y el aumento del rendimiento de las turbinas de gas, los bajos precios actuales y las grandes reservas mundiales hacen del gas natural un combustible altamente deseado (Speight, 2007).

## **Anexo 2: Refinado y fracción pesada C<sub>7+</sub>**

### **A2.1 Introducción**

Aproximadamente 2000 años atrás, los científicos árabes desarrollaron métodos para la destilación del petróleo y se despertó el interés por el producto térmico del petróleo (nafta). El descubrimiento también condujo a la producción de residuos, los cuales pueden haber sido usados cuando el suministro de asfalto bituminoso o natural a partir de filtraciones naturales se hizo limitado (Speight, 2007).

Los residuos son el remanente del petróleo después de la destilación no destructiva, la temperatura de la destilación se mantiene usualmente por debajo de aquella en la que la velocidad de descomposición térmica de los constituyentes de petróleo es mínima (Speight, 2007).

Los residuos son materiales viscosos negros y se obtienen por destilación de un aceite crudo a presión atmosférica (residuo atmosférico) en una unidad de destilación atmosférica (torre atmosférica) o bajo presión reducida (residuo al vacío) en una unidad de destilación al vacío).

Los residuos pueden ser líquidos a temperatura ambiente (en general, residuos atmosféricos) o casi sólidos (generalmente residuo al vacío), dependiendo de la naturaleza del petróleo del que se obtuvo el residuo o dependiendo del punto de corte de la destilación). Los residuos contienen especies polares moleculares de muy alto peso molecular llamadas asfaltenos que son solubles en disulfuro de carbono, piridina, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos clorados (Gruse y Stevens, 1960, Van Gooswilligen, 2000), son las fracciones no volátiles de petróleo que se aíslan de la unidad de destilación atmosférica y forman la unidad de destilación al vacío.

Las características de los residuos derivan de la naturaleza de su precursor (petróleo) con alguna variación posible por elección del punto final de la destilación, cuando se obtiene un residuo de un aceite crudo y se ha iniciado la descomposición térmica, es más usual referirse a este producto como pitch.

Las diferencias entre el petróleo original y el residuo se deben a las cantidades relativas de varios constituyentes presentes, que se eliminan o permanecen en virtud de su volatilidad relativa. La composición química de un residuo de un aceite bruto asfáltico es compleja y está sujeta al método de producción (es decir, a la temperatura a la cual se realiza la destilación). Los métodos físicos de fraccionamiento usualmente indican altas proporciones de asfaltenos y resinas, incluso en cantidades de hasta el 50% (o más) del residuo (Speight, 2007).

Además, la presencia de constituyentes metálicos formadores de cenizas, incluyendo compuestos organometálicos tales como los de vanadio y níquel, es también una característica distintiva de residuos y aceites pesados. Aunque un residuo es un producto manufacturado, los constituyentes ocurren naturalmente como parte del petróleo nativo, suponiendo que la descomposición térmica no se haya producido durante la destilación. Los residuos se producen específicamente durante el refinado de petróleo y las propiedades de los diversos residuos dependen del punto de corte o punto de ebullición en el que se termina la destilación (Speight, 2007).

## **A2.2 Composición del aceite crudo**

Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento, la clasificación más burda, pero no menos importante en cuanto a los resultados económicos, es la clasificación en crudos pesados y ligeros. Al estar formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un crudo será menor cuando mayor sea la relación atómica H/C (Speight, 1983).

La densidad de los crudos puede oscilar entre 0.7 y 1, expresándose con mucha frecuencia en grados API (American Petroleum Institute) cuyo valor varía entre 70 y 10. La variabilidad de la densidad es consecuencia de composiciones en familias químicas muy diferentes. De un crudo a otro, las proporciones de las diferentes fracciones obtenidas son muy variables, si se examina la fracción nafta (una de las más valoradas económicamente) un crudo Qatar producirá alrededor de un 37% en

volumen mientras que un crudo Boscan no producirá más que un 4,5%. Todas estas diferencias afectan a las condiciones de producción, transporte, almacenamiento y refinado que se han de adaptar a los destilados producidos, de ahí la necesidad de un conocimiento más exacto de la composición de los crudos y los productos.

### **A2.2.1 Componentes puros**

Los hidrocarburos constituyen los elementos esenciales del petróleo; sus moléculas no contienen más que carbono e hidrógeno y se dividen en varias familias químicas según su estructura. Todas estas estructuras están basadas en la tetravalencia del carbono (Speight, 1983).

#### **A2.2.1 Compuestos indefinidos químicamente**

El análisis no es capaz de aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes en las fracciones más pesadas de los petróleos crudos. A la vista de esta imposibilidad, el analista separa estas fracciones pesadas en diferentes clases, dando lugar a definiciones puramente operativas y no en términos de estructuras bien determinadas (Speight, 1983).

##### **A2.2.1.1 Asfaltenos**

Los asfaltenos se obtienen en el laboratorio por precipitación, por ejemplo, con heptano, están constituidos por una acumulación de láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas. Una representación de su estructura consiste en láminas aromáticas apiladas, enlazadas entre sí por los electrones  $\pi$  de los dobles enlaces del anillo bencénico. Son sólidos negros, brillantes, cuyo peso molecular puede variar de 1 000 a 100 000 (Speight, 2007).

El rendimiento en asfaltenos y su constitución varían con la naturaleza del disolvente utilizado. En Estados Unidos, los asfaltenos se obtienen por precipitación con n-pentano.

La operación industrial de eliminación de asfaltenos de un aceite se realiza con propano o butano. La utilización de una parafina más ligera hace que las parafinas más pesadas precipiten también, disminuyendo de esta forma el carácter aromático de dichos asfaltenos. El aceite, separado de su fracción asfáltica, se llama aceite desasfaltado (en inglés DAO: DeAsphalted Oil), y la parte precipitada se llama, por lo tanto, asfalto. Los heteroátomos se concentran en el asfalto (azufre, nitrógeno, níquel y vanadio), siendo su contenido muy variable según la procedencia del crudo, estos heteroátomos son la causa de numerosos problemas en la industria del petróleo (Speight, 1983).

A condiciones de yacimiento la propiedad polar de los asfaltenos facilita el mojado de la roca por los hidrocarburos, limitando la extracción, igualmente en el curso de la extracción los asfaltenos pueden precipitar, obturando tuberías.

Los asfaltenos son responsables, en parte, de los elevados valores de densidad y viscosidad de los crudos pesados, dando lugar a difíciles problemas de transporte. La industria del refino generalmente encuentra que la presencia de heteroátomos, ya sea al eliminarlos o al convertir los productos pesados en productos ligeros, provocan problemas de contaminación, de envenenamiento de catalizadores y de corrosión (Speight, 1983).

#### **A2.2.1.2 Resinas**

Al someter los maltenos a una cromatografía líquida los productos separados con los disolventes más polares se llaman resinas. Por lo tanto su composición depende del método utilizado. En general son moléculas con un fuerte carácter aromático, conteniendo heteroátomos (N, O, S y a veces Ni y V) y de masa molecular ente 500 y 1.000.

## **A2.3 Análisis Elemental**

La determinación de la composición elemental de los cortes petrolíferos es de primordial importancia ya que permite evaluar rápidamente la calidad de un corte o la eficacia de un proceso de refinación. En efecto, la calidad de un corte aumenta generalmente con la relación H/C y en todos los casos con una disminución del contenido en heteroátomos (nitrógeno, azufre, metales).

### **A2.3.1 Determinación del carbono, hidrogeno y nitrógeno**

El procedimiento más utilizado para la determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno es un método por combustión inspirado en el de Dumas. La sustancia a analizar (en una cantidad del orden de mg) se introduce en un horno calentado a 1050 °C por el que pasa una mezcla de helio y oxígeno. Los productos de la combustión pasan a través de un agente oxidante ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) que los transforma en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$ , arrastrados por el gas inerte. La mezcla pasa sobre cobre calentado a 650 °C que reduce los  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ . Los gases se separan en una columna cromatográfica equipada con un detector catarométrico. (Speight, 1983).

### **A2.3.2 Contenido de oxígeno**

El oxígeno solo está presente en pequeñas cantidades en los productos petrolíferos y generalmente su concentración se determina por la diferencia a 100 una vez conocidos los contenidos en carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno.

Por otra parte, numerosos productos petrolíferos, en particular aquellos procedentes de conversión, son poco estables a la oxidación y la medida del oxígeno no tiene garantías si no se toman grandes precauciones en la toma de muestra y en su conservación.

El método de medición empleado es el procedimiento descrito por Unterzaucher (1940), los productos a analizar se pirolizan en presencia de carbono a 1100 °C con un barrido de un gas neutro; el óxido de carbono formado puede medirse directamente

por cromatografía, o bien bajo la forma de anhídrido carbónico después de la oxidación sobre CuO. El CO<sub>2</sub> puede detectarse entonces por espectrometría infrarroja o cromatografía en fase gaseosa. El carbono se reemplaza frecuentemente por un catalizador (carbono platinado, carbono níquelado o mezcla de carbono, platino y níquel) (Speight, 1983).

### **A2.3.3 Determinación de azufre**

El conocimiento de la concentración de azufre de los productos petrolíferos es capital; los métodos de medida son numerosos y dependen a la vez de la concentración a medir y del tipo de productos a analizar. Los métodos generalmente más usados son por combustión y por fluorescencia de rayos X (Speight, 1983).

### **A2.3.4 Determinación de metales**

La industria del petróleo se enfrenta a la determinación de numerosos elementos, algunos de los cuales se encuentran de forma natural en el petróleo crudo (caso del níquel y vanadio particularmente) y otros que se añaden a los productos petrolíferos en el curso de los procesos de refino. Los métodos más habitualmente utilizados son tres:

- Fluorescencia de rayos X.
- Absorción atómica.
- Emisión de plasma de argón.

## **A2.4 Evaluación de los crudos**

### **A2.4.1 Punto de escurrimiento**

Cuando un crudo está expuesto al frío no se observa, como para un producto puro, un paso neto del estado líquido al estado sólido. Primero aparece un aumento más o



menos importante de la viscosidad, después, si el descenso de temperatura es suficiente, deja de ser fluido y se aproxima al estado sólido espesándose. Esto es debido a que los crudos de petróleo son mezclas complejas con una mayoría de componentes generalmente no cristalizables; su paso al estado sólido no se hace a temperatura constante sino en un intervalo de temperatura cuyos límites son función de los tratamientos anteriores a los que los crudos se han sometido. El conocimiento de la historia térmica del crudo de petróleo es muy importante: un precalentamiento a 45-65 °C disminuye la temperatura del punto de escurrimiento ya que el crudo contiene gérmenes de cristales de parafinas y estos quedan destruidos durante el precalentamiento. Si el crudo se precalienta a una temperatura más elevada (100 °C aproximadamente) se un aumento del punto de escurrimiento debido a la evaporación de hidrocarburos ligeros, es decir, a su mayor densidad. Se mide el punto de congelación de los crudos para dar una indicación aproximada sobre sus posibilidades de bombeo. De hecho, la agitación del fluido provocada por el bombeo puede impedir, retardar o destruir la formación de cristales de parafinas, otorgándoles por tanto a los crudos una cierta fluidez por debajo de la temperatura de escurrimiento medida (Speight, 1983).

#### **A2.4.2 Presión de vapor y punto de inflamación**

La medida de la presión de vapor y del punto de inflamación de los crudos permite estimar el contenido en hidrocarburos ligeros. La presión de vapor de un crudo, a la salida del pozo, puede alcanzar 20 bar.

Si se debiera almacenar y expedir en estas condiciones sería preciso utilizar depósitos de gran espesor y peso, por ello, se lleva esta presión a valores más bajos (< 1 bar) separando los constituyentes de alta presión de vapor por medio de una serie de expansiones (1 a 4), separadores. Los diferentes constituyentes se reparten entre dichas dos fases de acuerdo con las leyes de equilibrio. La fase vapor así producida se llama “gas asociado”, siendo la fase líquida el crudo de petróleo propiamente dicho. La producción de este gas se considera generalmente como indeseable, ya que sólo una pequeña parte se valoriza en la actualidad y la

cantidad producida es relativamente elevada. Se estima que los yacimientos del Oriente Próximo producen aproximadamente 0.14 toneladas de gas asociado por tonelada de crudo. Existen normas de seguridad que reglamentan el transporte y el almacenamiento de crudos y productos petrolíferos en función de su punto de inflamación, que está directamente ligado a la presión de vapor (Speight, 1983).

Se admite generalmente que los crudos de petróleo con una presión de vapor superior a 0.2 bar a 37.8 °C (100 °F) tienen un punto de inflamación inferior a 20 °C. En el transcurso de las diversas operaciones de transporte se aprecian pérdidas de hidrocarburos ligeros. Estas pérdidas se expresan en % volumen líquido.

#### **A2.4.3 Azufre libre**

Raramente presente en los crudos, pero puede encontrarse en suspensión o disuelto. El crudo de Goldsmith (Texas, Estados Unidos) es el más rico en azufre libre (1 % en peso, para un contenido en azufre total de 2.17%) Proviene de los componentes de la roca almacén por reducción de los sulfatos (Speight, 1983).

#### **A2.4.4 Acido sulfhídrico**

Se encuentra con los gases del yacimiento y disuelto en pequeña proporción en el crudo (<50 ppm en peso), pero se forma en el curso de las operaciones de refinado (craqueo catalítico, hidrosulfuración, cracking térmico) o por descomposición térmica de hidrocarburos sulfurados en el curso de la destilación.

En los años 50 se distinguían los crudos corrosivos (sour) de los crudos no corrosivos (sweet). Se clasificaban como corrosivos los crudos que contenían más de 6 ppm de H<sub>2</sub>S disuelto ya que más allá de este límite se observaba una corrosión sobre las paredes de los tanques de almacenamiento por formación de escamas de sulfuro de hierro pirofórico (Speight, 1983).

Por otra parte, en esa época no se tenía en cuenta el contenido en azufre total de los crudos, ya que la mayor parte de los que se producían y refinaban en los Estados Unidos contenían menos del 1 % y sólo las naftas derivadas de los crudos corrosivos necesitaban un tratamiento de endulzamiento (eliminación de tioles) para que cumplieran las especificaciones en vigor. Actualmente se consideran corrosivos todos los crudos cuyo contenido en azufre sobrepasa el 1 %.

#### **A2.4.5 Tioles o mercaptanos**

De fórmula general R-S-H, donde R representa un radical alifático o cíclico, los tioles, llamados también mercaptanos, son compuestos ácidos por la función S H: son corrosivos y de olor desagradable. Su concentración en los crudos es muy baja, o nula, pero se crean a partir de los otros compuestos sulfurados en el curso de las operaciones de refino, y se encuentran sobre todo en los cortes ligeros.

#### **A2.4.6 Sulfuros**

Los sulfuros son químicamente neutros. Tienen una estructura lineal o cíclica. Para un mismo número de átomos de carbono, su temperatura de ebullición es más elevada que la de los mercaptanos. Constituyen la mayoría de los hidrocarburos sulfurados de los cortes medios (queroseno y gasóleo).

#### **A2.4.7 Disulfuros**

Estos productos son difíciles de separar y es la razón por la que muy pocos se han podido identificar:

- disulfuro dimetilico (2,3 ditiobutano)
- disulfuro dietílico (2,3 ditiohexano)

Solo recientemente se ha comenzado a poder identificar productos más complejos del tipo trinaftenodifenildisulfuro.

#### **A2.4.8 Tiofeno y derivados**

La presencia del tiofeno y de sus derivados en los crudos fue detectada en 1899, pero hasta 1953, fecha en la que los metiltiofenos fueron identificados en el queroseno derivado del crudo iraní Agha Jan, se creía que provenían de la degradación de los sulfuros en el curso de las operaciones de refino. Por fin su presencia dejó de plantear dudas tras la identificación de los benzotiofenos y de sus derivados y más recientemente los naftenobenzotiofenos en los cortes pesados.

#### **A2.4.9 Contenido de nitrógeno**

Los crudos de petróleo contienen hidrocarburos nitrogenados en forma básica (quinoleína, isoquinoleína, piridina...) o neutra (pirrol, indol, carbazol).

Estos compuestos pueden tener olor desagradable (quinoleína), o agradable (indol).

Se descomponen bajo la acción del calor para convertirse en bases orgánicas o en amoníaco, que reducen la acidez de los catalizadores de las unidades de transformación o conversión formado catalítico), y activan la formación de gomas en los destilados (queroseno, gasóleo).

#### **A2.4.10 Contenido en agua, sedimentos y sales**

Los crudos de petróleo contienen, en muy pequeña cantidad, agua, sedimentos y sales minerales, la mayor parte de las cuales está disuelta en el agua y el resto se encuentra en forma de cristales muy finos.

Estos productos pueden deteriorar los equipos (corrosión, erosión, depósitos, taponamientos, envenenamiento de catalizadores, etc.).

#### **A2.4.10 Índice de acidez**

Los crudos contienen ácidos carboxílicos, cuya concentración se determina por neutralización con potasa cáustica. El resultado del análisis se expresa en mg de KOH/g de crudo.

Debe notarse, por otra parte, que el reparto de los ácidos no es uniforme en un mismo crudo, ya que se registra en general un contenido máximo en las fracciones destiladas entre 400 y 450 °C y de densidad media 0.950 (Speight, 1983).

En los cortes ligeros o medios, los ácidos son lineales, como el ácido valeriánico o esteárico.

## **A2.5 Caracterización de la fracción pesada**

Con las técnicas de separación química existentes, por lo general no es posible identificar los cientos y miles de componentes que se encuentran en los fluidos del yacimiento, incluso si fuera posible una separación precisa, las propiedades críticas y otros parámetros de compuestos más pesados cercanos al C<sub>20</sub> no se conocerían con exactitud (Speight, 1983).

### **A2.5.1 Esquemas de división**

Los esquemas de división se refieren a los procedimientos de división de la fracción C<sub>7+</sub> en grupos con un solo número de carbonos (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, etc.) y se describen por las mismas propiedades físicas utilizadas para componentes puros.

Varios autores han propuesto diferentes esquemas para extender el comportamiento de distribución molar de C<sub>7+</sub>, es decir, el peso molecular y gravedad específica. En general, los esquemas propuestos se basan en la observación de que los sistemas más ligeros como los condensados suelen exhibir una distribución molar exponencial, mientras que los sistemas más pesados a menudo muestran distribuciones de sesgado izquierdo (**Figura A2.1**)

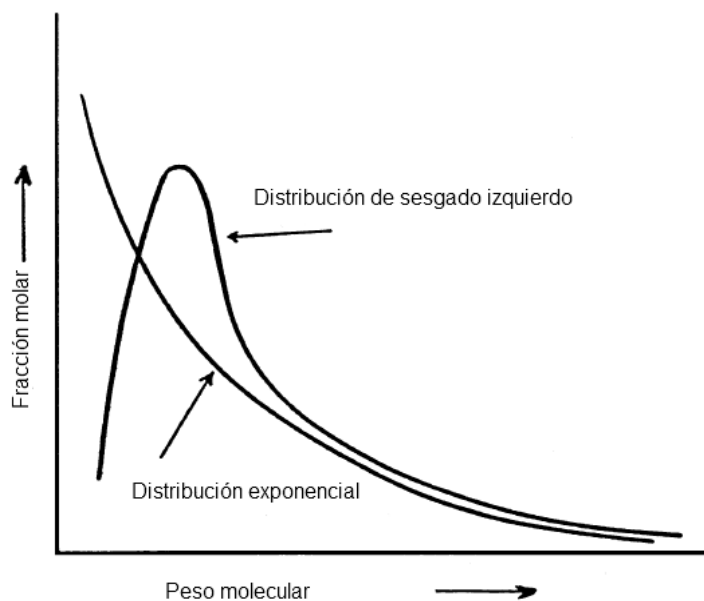


Figura A2.1 Distribuciones en diferentes sistemas de hidrocarburos, recuperado de: Tarek (2010).

#### A2.5.1.1 Método de Katz

Katz (1983) presentó una correlación gráfica fácil de usar para descomponer en pseudocomponentes la fracción  $C_{7+}$  presente en los sistemas condensados. El método se originó mediante el estudio del comportamiento de composición de seis sistemas de condensación utilizando el análisis detallado. En una escala semi log, se representó el porcentaje molar de cada constituyente de la fracción  $C_{7+}$  frente al número de carbonos en la fracción. La relación resultante se puede expresar convenientemente matemáticamente mediante la **ecuación A2.1**.

$$z_n = 1.38205z_{7+} \exp(-0.25903n)$$

.....(A2.1)

#### A2.5.1.2 Método de Lohrenz

Lohrenz et al. (1964) propusieron que la fracción de heptanos más se puede dividir en pseudocomponentes con números de carbonos de 7 a 40. Afirmaron matemáticamente

que la fracción molar  $z_n$  está relacionada con su número de átomos de carbono  $n$  y la fracción molar del hexano  $z_6$  por la **ecuación A2.2**.

$$z_n = z_6 \exp(A(n-6)^2 + B(n-6)) \dots \dots \dots \text{(A2.2)}$$

Donde A y B son dos constantes.

### **A2.5.1.3 Método de Pedersen**

Pedersen et al. (1982) propusieron que, para las mezclas de hidrocarburos naturales, existe una relación exponencial entre la fracción molar de un componente y el correspondiente número de carbonos. Ellos expresaron esta relación matemáticamente en la **ecuación A2.3**.

$$z_n = \exp\left(\frac{n-A}{B}\right) \dots \dots \dots \text{(A2.3)}$$

### **A2.5.1.4 El método de Ahmed**

Ahmed et al. (1985) idearon un método simplificado para dividir la fracción  $C_{7+}$  en pseudo-componentes. El método se originó a partir del estudio del comportamiento molar de 34 sistemas de condensados y crudos a través de análisis detallados de composición de laboratorio de las fracciones pesadas. Los únicos datos requeridos para el método propuesto son el peso molecular y la fracción molar total de la fracción de heptanos más.

El esquema de división se basa en el cálculo de la fracción molar  $z_n$  en un número progresivamente mayor de átomos de carbono. El proceso de extracción continúa hasta que la suma de la fracción molar de los pseudo-componentes es igual a la fracción molar total del  $C_{7+}$ .

## **A2.6 Procesos de refinado**

### **A2.6.1 Destilación atmosférica**

La unidad actual de destilación de petróleo es, al igual que la batería de los años 1800, una colección de unidades de destilación, pero, a diferencia de las primeras baterías, se utiliza una torre en el refinamiento moderno. La unidad de calentamiento se conoce como un calentador de tubería u horno de tubo, la unidad de calentamiento y la torre de destilación fraccionada constituyen las partes esenciales de una unidad de destilación.

El horno de tubo calienta la alimentación a una temperatura predeterminada, normalmente una temperatura a la cual una porción predeterminada de la alimentación cambiará a vapor, el vapor se mantiene bajo presión en el horno de tubo hasta que se descarga como una corriente de espuma en la torre de destilación fraccionada. En este caso, la porción no vaporizada o líquida de la alimentación desciende hasta el fondo de la torre para ser bombeada como un producto no volátil, mientras que los vapores pasan hacia arriba la torre a fraccionar en gasóleos, queroseno y nafta (Speight, 1983).

Los hornos de tubería varían considerablemente y, a diferencia de las primeras unidades donde la capacidad era de 200 a 500 barriles por día, pueden absorber 25.000 barriles o más de petróleo crudo por día.

Las paredes y el techo están aislados con ladrillos y el interior del horno se divide parcialmente en dos secciones: una pequeña convección en la sección donde el aceite entra por primera vez en el horno y una sección más grande (equipada con calentadores) donde el aceite alcanza su temperatura más alta (Speight, 1983).

Otra innovación del siglo XX en la destilación es el uso de intercambiadores de calor que también se usan para precalentar la alimentación al horno. Por este medio, se pasa aceite crudo frío a través de una serie de ángulos de intercambio de calor en los que se colectan productos calientes de la destilación, antes de entrar en el horno y como materia prima calentada. Esto se traduce en un ahorro de combustible del calentador y es un hecho importante o en el funcionamiento económico de las



unidades de destilación modernas. Todas las fracciones primarias procedentes de una unidad de destilación son mezclas en equilibrio, las fracciones primarias son estabilizadas antes del almacenamiento o procesamiento posterior (Speight, 2007).

#### **A2.6.2 Destilación al vacío**

La destilación a vacío del residuo atmosférico es una operación complementaria de la destilación primaria, permitiendo extraer del mismo destilados pesados, que sufrirán transformaciones posteriores o servirán para su empleo como bases de aceites lubricantes. El residuo de vacío que contiene la mayor parte de las impurezas del crudo (metales, sales, sedimentos, azufre, nitrógeno, asfaltenos) se utiliza para la producción de fuel oil o como carga a otros procesos de transformación (Speight, 1983).

#### **A2.6.3 Extracción con disolvente (Desasfaltado)**

Es una operación de extracción líquido-líquido que permite recuperar del residuo de vacío los últimos hidrocarburos que aún son fácilmente transformables. Los disolventes utilizados son hidrocarburos parafinados: propano, butano, pentano. El rendimiento en aceite desasfaltado aumenta con el peso molecular del disolvente, pero disminuye su calidad (Speight, 2007).

El asfalto constituye el residuo de la operación de desasfaltado y en él se concentran la mayor parte de las impurezas (metales, sedimentos, sales y asfaltenos). Su fluidez disminuye con el aumento del peso molecular del disolvente utilizado. El empleo de un disolvente pesado conduce a la producción de un asfalto duro, cuya última utilización es la combustión (centrales térmicas) o la oxidación parcial (producción de gas, hidrógeno, metanol).

#### **A2.6.4 Reformado catalítico**

El reformado catalítico tiene como objeto aumentar el número de octano de las fracciones ligeras del crudo con un gran contenido en parafinas y naftenos (C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>) transformándolos en aromáticos.

El proceso moderno de reformado opera con regeneración continua del catalizador, a baja presión (de 2 a 5 bar) y alta temperatura (510-530 °C). Además, el reformado produce subproductos importantes: hidrógeno, GLP y una pequeña cantidad de gases.

La carga habitual del reformado catalítico es nafta pesada (80-180°C) de la destilación primaria; el reformado transforma igualmente si es necesario las naftas subproducto de los procesos de viscorreducción, de coquización, de hidroconversión y las fracciones centrales del craqueo catalítico. Antes del reformado, la carga sufre un hidrotratamiento con el fin de eliminar las impurezas (S, N, olefinas, metales...) que serían venenos para el catalizador (Speight, 1983).

#### **A2.6.5 Isomerización**

Es un proceso complementario del reformado, que tiene por objeto transformar las n-parafinas en isoparafinas, ya sea para preparar productos requeridos para transformaciones: nC<sub>4</sub> e iC<sub>4</sub> destinadas a alquilación ya sea para aumentar el número de octano de los productos ligeros del pool de gasolinas, tales como las fracciones C<sub>5</sub> o C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> de destilación primaria del crudo o las naftas ligeras de procesos de conversión, de bajo número de octano (Speight, 1983).

#### **A2.6.6 Alquilación**

La alquilación es un proceso que permite producir productos de alto índice de octano por adición del isobutano. La reacción es muy exotérmica y es catalizada por ácidos fuertes: sulfúrico, fluorhídrico. La carga proviene normalmente del craqueo catalítico, a veces del craqueo con vapor. Los productos de la reacción son isoparafinas (C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>). Los subproductos son las n-parafinas que no reaccionan (Speight, 1983).

#### **A2.6.7 Síntesis de éteres a partir del isobuteno**

MTBE-ETBE (metil o etil terbutiléter)

Los éteres son el resultado de adición selectiva del metanol o el etanol al isobuteno contenido en las fracciones C<sub>4</sub> olefinicas. Se utiliza como componentes de las gasolinas por el alto índice de octano de mezcla (RON y MON) que poseen.

Estos procesos de síntesis van generalmente asociados al proceso de alquilación. Los C<sub>4</sub> inertes a la reacción constituyen el refinado. Este último puede ser de carga a la unidad de alquilación (Speight, 2007).

#### **A2.6.8 Síntesis de éteres a partir de olefinas**

TAME (Ter Amilmetiléter)

Se hace reaccionar el metanol con olefinas terciarias de cinco átomos de carbono (isoamilenos). Este proceso permite aumentar el índice de octano de la fracción C<sub>5</sub> olefinica del FCC, reduciendo el contenido en olefinas y aumentando la producción de gasolina.

#### **A2.6.9 Oligomerización**

En el refino, el proceso de oligomerización permite producir gasolinas a partir de las fracciones C<sub>3</sub> con un contenido de un 75 % de propileno, o de fuel gas que contenga etileno y propileno.

Este proceso permite por tanto aumentar la producción de gasolinas cuando el propileno no puede utilizarse en petroquímica y revaloriza el etileno del fuel gas.

Las cargas proceden normalmente del craqueo catalítico. El sistema catalítico es sensible a los contaminantes tales como: hidrocarburos diénicos y acetilénicos, o compuestos polares tales como el agua, los compuestos oxigenados, el nitrógeno básico, el azufre orgánico y los compuestos dorados, por lo que generalmente es necesario un tratamiento previo de purificación (Speight, 1983).

## **Anexo 3: Carbón mineral**

### **A3.1 Introducción**

En un sentido amplio el carbón se compone esencialmente de materia orgánica (restos vegetales principalmente) expuesta a gran presión y temperatura durante el sepultamiento (Flores, 2014; Higareda y Landeros, 2017).

La palabra carbón se refiere a una roca sedimentaria que contiene más de 50% en peso y 70% en volumen de materiales orgánicos, que son depositados como turba en los ambientes pantanosos. El sepultamiento y el incremento de la temperatura producen cambios físicos y químicos, que se conocen con el nombre de hullificación. Debido al contenido orgánico del carbón, no puede ser clasificado como un mineral, los tipos principales de carbón: antracita, carbón bituminoso y lignito, pueden diferenciarse por su dureza y su contenido energético, que son afectados por su contenido orgánico y por las condiciones de su formación (Glosario de Schlumberger, 2017; Higareda y Landeros, 2017).

Los procesos de transformación que son responsables de la conversión de la turba en carbón se logran durante el sepultamiento simultáneamente con el aumento en las condiciones térmicas, de presión y tectónicas. Dichos procesos son principalmente físicos y químicos, ya que implican cambios en la química y las propiedades físicas de la materia orgánica de la turba en un carbón más denso, seco, rico en carbono y duro (Flores, 2014; Higareda y Landeros, 2017).

### **A3.2 Carbogénesis**

Se denomina carbogénesis al proceso de transformación por el cual se origina el carbón a partir de sustancias vegetales, fundamentalmente plantas superiores, y, en menor grado organismos inferiores como algas, esporas o polen. Este proceso consta de dos etapas principales, el estado bioquímico y la fase geoquímica o metamórfica que condiciona el rango del carbón (Flores, 2014).

### **A3.2.1 Fase bioquímica**

Para que un carbón se forma, las sustancias vegetales de las que procede deben haber sido preservadas de las destrucciones totales oxidativa y microbiana.

Es por este hecho por el que se postula que la génesis del carbón debió tener lugar en zonas pantanosas donde el agua cubrió o saturó los depósitos vegetales, limitando el acceso de oxígeno e inhibiendo la acción de los organismos que producen la putrefacción. El agua tuvo que estar estancada, pues de lo contrario se habría repuesto el oxígeno, y además debió ser poco profunda, para permitir el crecimiento de una importante cantidad de materia vegetal (Flores, 2014).

En general el proceso de descomposición (limitada) de estas sustancias vegetales depende del medio en que se desarrolla, principalmente, en relación a tres factores: contenido en nutrientes para bacterias y hongos, oxígeno y pH. Estas condiciones determinan, por un lado el modo de descomposición, y, por otro lado, la clase de sustancias vegetales sobre las que se produce, ya que hay otras que son destruidas totalmente y, en consecuencia, no originan carbón (Flores, 2014).

Existen teorías de amplia aceptación que explican en función de estos parámetros la formación de los macerales y, por lo tanto, de los constituyentes del carbón, en el mismo sentido en el que los minerales son los constituyentes de las rocas inorgánicas.

Los macerales tienen tamaños desde 2 micras a varios centímetros y, a diferencia de los minerales, no están caracterizados por composiciones químicas bien definidas y uniformidad en el grado de cristalización (Flores, 2014).

#### **A3.2.1.1 Vitrinita**

Es producida a partir de partes estructurales de las plantas, siendo por consiguiente derivada de los constituyentes químicos principales de esta. El proceso de descomposición se produce por acción de las bacterias aerobias cerca de la superficie del depósito y por bacterias anaerobias a una profundidad mayor, dando lugar a la turba. Es el maceral mayoritario de los carbones existentes, siendo responsable de las propiedades de coquizado.

### **A3.2.1.2 Inertinita**

En gran parte es de una procedencia muy similar a la vitrinita, no obstante, se postula que los compuestos ligno-celulosos originales debieron previamente haber sufrido procesos de deshidrogenación motivados por coquizado o la acción bioquímica. El proceso de descomposición posterior debió ser fundamentalmente aeróbico por la acción de distintos hongos o bacterias. Este material se encuentra habitualmente muy finamente dividido y mezclado con vitrinita.

### **A3.2.1.3 Exinita**

Tiene su origen en las sustancias vegetales más resistentes a la degradación, como las resinas, cutículas, esporas, polen y algas. En este caso el proceso de formación es básicamente anaerobio, denominándose putrefacción.

## **A3.2.2 Fase geoquímica**

Se estima que la fase bioquímica pudo terminar cuando los depósitos se encontraron a una profundidad superior a 10 metros. A este preperiodo relativamente corto, un millón de años como máximo, habría sucedido, en el transcurso de los 250 a 300 millones de años que nos separan del periodo del carbonífero, una lenta transformación de la materia orgánica a profundidades variables, sometida, por tanto, a condiciones cambiantes de temperatura y presión, es el estadio geoquímico el que determina el rango del carbón (Flores, 2014).

### **A3.2.2.1 Temperatura**

El incremento de temperatura que se aplica directa o indirectamente a la turba durante el sepultamiento es el mecanismo de formación del carbón más aceptado, el calor puede ser aplicado indirectamente por el incremento de temperatura relacionado al gradiente geotérmico y la conductividad térmica de las rocas o directamente por medio de un fluido o cuerpos intrusivos ígneos (Flores, 2014).

### **A3.2.2.2 Presión**

Los efectos de la presión sobre la formación del carbón son difíciles de separar de los efectos de la temperatura, sin embargo se acepta que el plegamiento contribuye a la formación del carbón (Flores, 2014).

### **A3.2.2.3 Composición**

La composición del carbón es una variable muy importante puesto que regulará las políticas de explotación del yacimiento, las variables que controla son las siguientes:

1. La arquitectura interna y la compartimentación.
2. La disponibilidad de poros para la adsorción de gas.
3. La capacidad de flujo del gas.
4. La tendencia a encogerse o hincharse.
5. Gas in situ.
6. La capacidad de recuperación de gas.
7. El potencial para la recuperación mejorada de gas y el secuestro de dióxido de carbono.

## **A3.3 Clasificación ASTM**

Por su disposición ortogonal el poder calorífico y el índice de volátiles son, de cualquier forma, dos parámetros complementarios para caracterizar el carbón. Esta característica es aprovechada por Parr para establecer la clasificación ASTM utilizada en los Estados Unidos.

En esta clasificación los carbones de rangos más elevados se especifican con base al carbono fijo en base seca, exenta de cenizas. Los de rangos inferiores se clasifican en función del poder calorífico con base húmeda, exenta de cenizas. Se produce un cierto solapamiento entre carbones bituminosos y subbituminosos, que se resuelve sobre la base de las propiedades aglomerantes y desmenuzabilidad.

En la **Figura A3.1** se muestra la clasificación ASTM, en la figura **A3.2** se muestra la relación entre el rango y las propiedades del carbón.

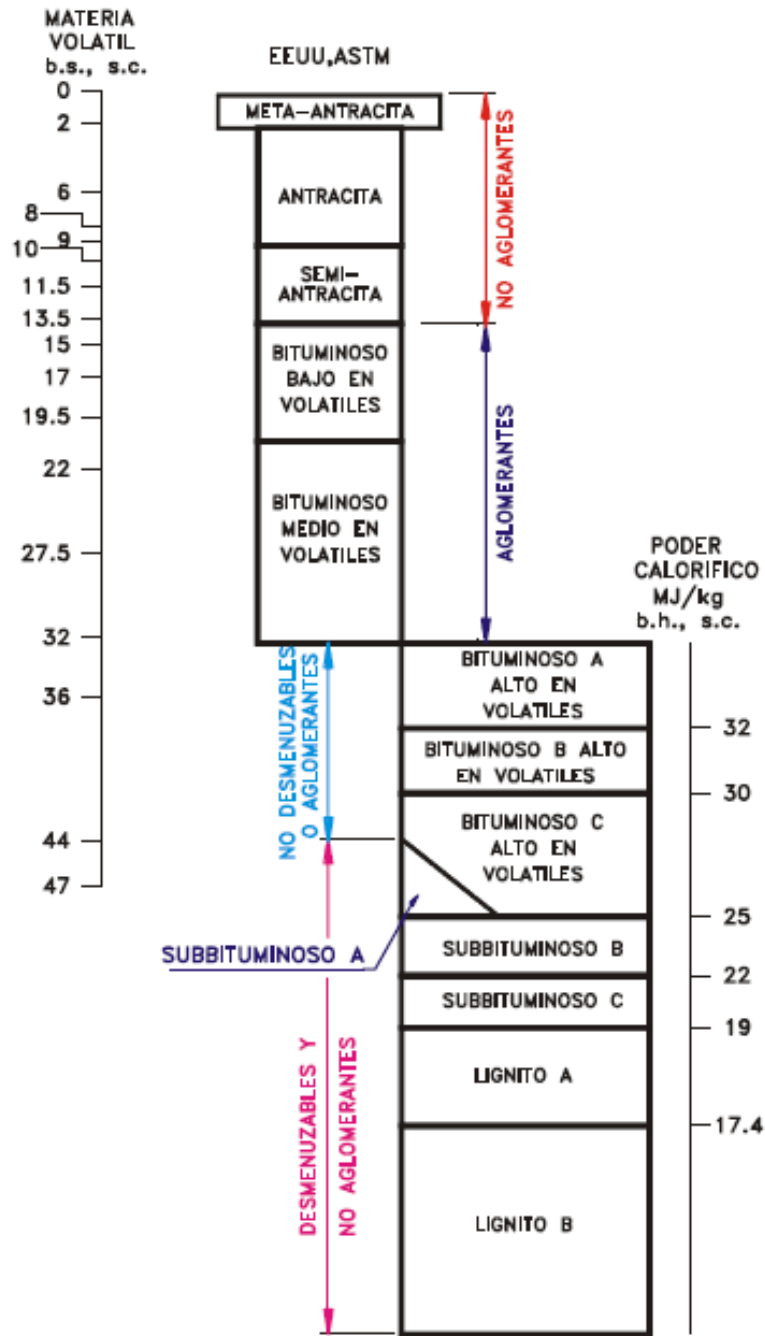


Figura A3.1 Clasificación ASTM, recuperado de: Flores 2014



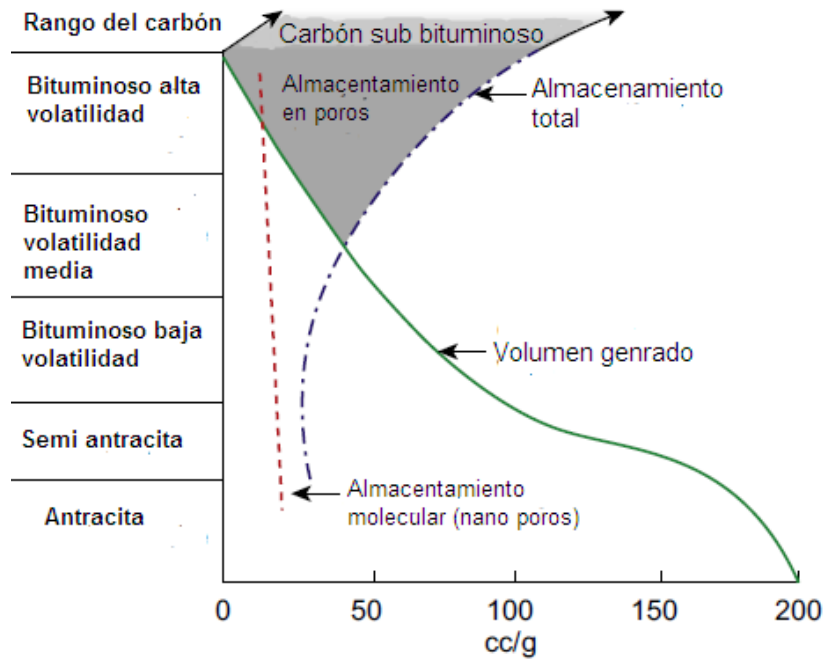
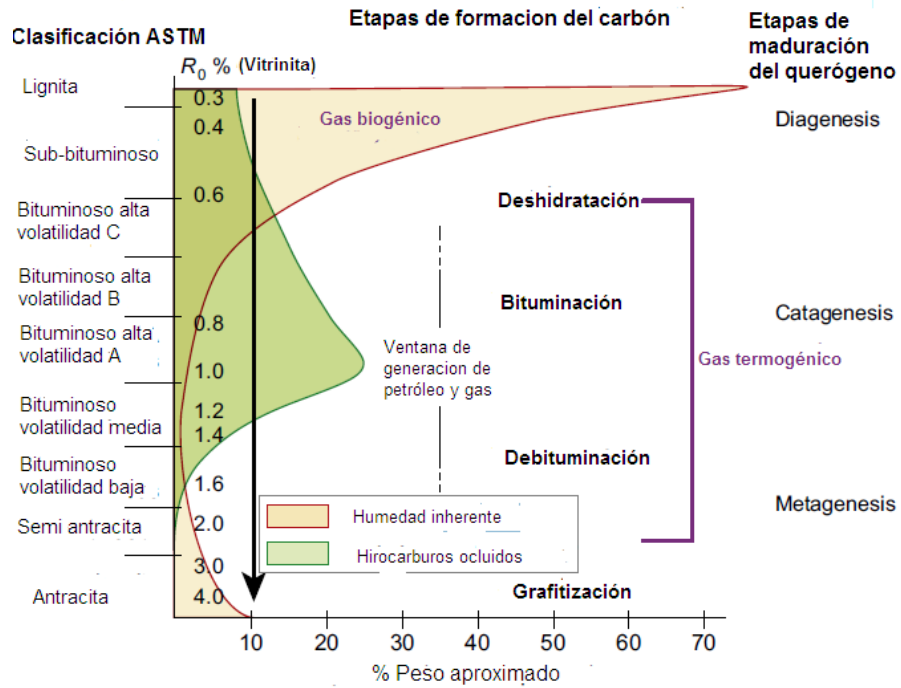


Figura A3.2 Rango del carbón y etapas de la maduración del querógeno (superior), Efecto rango del carbón sobre la capacidad de almacenar gas (Inferior). Recuperado de: Higareda y Landeros 2017