



**ANÁLISIS DEL CARBÓN MINERAL DE LAS MINAS SANTA ISABEL
(PAMPLONITA) Y ALQUIMIA (CHINACOTA) UBICADAS EN EL DEPARTAMENTO
DE NORTE DE SANTANDER, CON EL FIN DE APROVECHARLO PARA LA
OBTENCIÓN DE METANOL**

Diego Alejandro Rodríguez Jaimes

**Universidad de Pamplona
Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Departamento de Ingeniería ambiental, civil y química
Pamplona, Colombia
2018**

**ANÁLISIS DEL CARBÓN MINERAL DE LAS MINAS SANTA ISABEL
(PAMPLONITA) Y ALQUIMIA (CHINACOTA) UBICADAS EN EL DEPARTAMENTO
DE NORTE DE SANTANDER, CON EL FIN DE APROVECHARLO PARA LA
OBTENCIÓN DE METANOL**

Diego Alejandro Rodríguez Jaimes

**Proyecto presentado como requisito parcial para optar por el título de:
Ingeniero Químico**

Director:

M.Sc. Eric German Yanza Hurtado

**Universidad de Pamplona
Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Departamento de Ingeniería ambiental, civil y química
Pamplona, Colombia
2018**

DEDICATORIA

Este logro va dedicado, primero que todo a Dios, por mostrarme el camino ante tantas adversidades, por iluminarme en mis momentos de oscuridad y nunca desampararme; sin el nada hubiese sido posible.

A mis padres por su lucha incansable día a día, para que yo hiciera posible este logro, por ser el mejor ejemplo a seguir, a mis hermanos por su apoyo incondicional y a todas las personas que me apoyaron e hicieron parte de mi vida en este largo camino.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Pamplona y su cuerpo de docentes por formarme como una persona íntegra y un excelente profesional.

A mis amigos y compañeros de lucha por sus consejos y su apoyo incondicional.

Y cada una de esas personas que hicieron parte de mi vida, apoyándome en todos los obstáculos que se me presentaron para culminar esta meta.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO.....	5
INDICE DE FIGURAS.....	7
INDICE DE TABLAS.....	8
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	9
RESUMEN.....	10
ABSTRACT.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	13
3. MARCO TEORICO	14
3.1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CARBÓN	14
3.2. CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE CARBÓN.....	14
3.3. APLICACIONES Y USOS DEL CARBON	15
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES	15
3.4.1. Análisis proximal	16
3.4.2. Análisis elemental	16
3.4.3. Poder calorífico	16
3.5. GASIFICACIÓN	16
3.6. GASIFICACIÓN DEL CARBÓN	17
3.6.1. Gas síntesis.....	17
3.6.2. Productos químicos a partir del gas síntesis.	17
3.6.3. Composición del gas producto.....	17
3.7. METANOL.....	18
3.7.1. Síntesis de metanol.....	18
3.7.2. Aplicaciones industriales del metanol	19
3.8. SIMULACIÓN DE PROCESOS QUIMICOS.....	19
4. METODOLOGIA	20
4.1. OBTENCIÓN DE LA MUESTRA.....	20
4.2. PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA.....	20
4.3. ANÁLISIS PROXIMAL.....	21

4.3.1.	Contenido de humedad	21
4.3.2.	Contenido de cenizas	22
4.3.3.	Contenido de material volátil	22
4.3.4.	Carbón fijo.....	23
4.4.	ANÁLISIS ELEMENTAL.....	23
4.5.	PODER CALORIFICO.....	24
4.6.	SIMULACIÓN	24
4.6.1.	Gasificación del carbón	25
4.6.2.	Reformado con vapor	26
4.6.3.	Síntesis de metanol.....	26
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
5.1.	ANÁLISIS PROXIMAL (% P/P)	27
5.2.	ANÁLISIS ELEMENTAL (% P/P).....	27
5.3.	PODER CALORIFICO.....	27
5.4.	SIMULACIÓN	28
5.4.1.	Gasificación	29
5.4.2.	Reformado con vapor	33
5.4.3.	Síntesis de metanol.....	36
5.4.4.	Simulación del proceso de síntesis de metanol.....	39
6.	CONCLUSIONES.....	40
7.	RECOMENDACIONES.....	41
8.	BIBLIOGRAFIA.....	42
9.	ANEXOS	45

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tamiz Dirimpex #20 (Autor).....	20
Figura 2. Tamiz Dirimpex #80 (Autor).....	21
Figura 3. Horno marca Vulcan (Autor).....	21
Figura 4. Horno marca terrígeno (Autor).....	22
Figura 5. Equipo de análisis elemental por combustión, modelo Vario Micro Cube (Autor).....	23
Figura 6. Secado del carbón, Aspen plus V8.8 (Autor).....	29
Figura 7. Gasificación del carbón, Aspen plus V8.8 (Autor).....	29
Figura 8. Análisis de sensibilidad aumento el flujo másico, Aspen plus V8.8 (Autor).....	32
Figura 9. Análisis de sensibilidad aumento de la presión, Aspen plus V8.8 (Autor).....	32
Figura 10. Proceso de reformado con vapor, Aspen plus V8.8 (Autor).....	33
Figura 11. Análisis de sensibilidad en el reformador, Aspen plus V8.8 (Autor).....	35
Figura 12. Análisis de sensibilidad relación H ₂ /CO, Aspen plus V8.8 (Autor).....	35
Figura 13. Análisis de sensibilidad de la variación de presión en el reactor de síntesis Aspen plus V8.8 (Autor).....	36
Figura 14. Análisis de sensibilidad de la variación de presión en el reactor de síntesis Aspen plus V8.8 (Autor).....	37
Figura 15. Simulación del proceso de síntesis de metanol Aspen plus (Autor).....	39

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los carbones ASTM (Energetica, 2015).....	15
Tabla 2. Resultados del análisis próximo (Autor)	27
Tabla 3. Resultados del análisis último (Autor).....	27
Tabla 4. Resultados de la determinación del poder calorífico método analítico (Autor)	27
Tabla 5. Valores arrojados en el proceso de gasificación, Aspen plus V8.8 (Autor)	30
Tabla 6. Posibles corrientes de alimentación al gasificador, Aspen plus V8.8 (Autor)	31
Tabla 7. Valores arrojados en la etapa de reformado con vapor, Aspen plus V8.8 (Autor).....	34
Tabla 8. Resultados obtenidos en la síntesis de metanol, Aspen plus V8.8 (Autor)	38
Tabla 9. Resultados obtenidos en la síntesis de metanol, Aspen plus V8.8 (Autor)	39

LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	TERMINO
mo	Masa inicial
mf	Masa final
Hd	humedad
Cz	ceniza
Mv	Material volátil
Cf	Carbón fijo
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
Rxn	Reacción química
WGS	Water gas shift

RESUMEN

El presente proyecto consistió en desarrollar una simulación en el software Aspen Plus V8.8, de un proceso para la obtención de metanol a partir de carbón mineral, proveniente de dos minas ubicadas en el departamento de norte de Santander (Colombia); cuyo objetivo fue determinar la eficiencia del carbón en la síntesis de metanol, debido a que es un compuesto con gran variedad de aplicaciones industriales y presenta una alta demanda nacional e internacional.

El trabajo parte de la caracterización de los carbones de estas minas, para ello se llevaron a cabo dos análisis, proximal y elemental de cada carbón, esto se realizó con el fin de obtener datos básicos para la simulación del proceso; también se realizaron análisis de sensibilidad en el simulador, de las corrientes de alimentación y de los equipos implicados en el proceso de síntesis, cuya finalidad fue beneficiar la producción de metanol.

Los resultados obtenidos en la simulación fueron aceptables, esto debido a que el proceso planteado es eficiente, ya que los carbones utilizados presentaron propiedades que benefician la producción de metanol.

ABSTRACT

The present project consisted of developing a simulation in the Aspen Plus V8.8 software, of a process for obtaining methanol from mineral coal, from two mines located in the department of Norte de Santander (Colombia); whose objective is to determine the efficiency of coal in the synthesis of methanol, because it is a compound with a variety of industrial applications and presents a high national and international demand.

The work starts from the characterization of the coals of these mines, for this purpose, two proximal and elementary analysis of each coal will be carried out, this was done in order to obtain basic data for the simulation of the process; Sensitivity analyzes were also carried out in the simulator, the feeding currents and the equipment involved in the synthesis process, whose purpose was to benefit the production of methanol.

The results obtained in the simulation were acceptable, this because the proposed process is efficient, since the carbons used had properties that benefit the production of methanol.

.

1. INTRODUCCIÓN

El Metanol es un sustituto potencial del petróleo, debido a que tiene una gran variedad de aplicaciones industriales, es un compuesto clave y ampliamente utilizado en la industria como elemento básico para producir hidrocarburos sintéticos, plásticos, solventes y combustibles (Bassania, 2017).

Hoy en día, el metanol es uno de los productos más consumidos en todo el mundo, presenta alta expectativa global y una demanda de 61.4 millones de toneladas métricas al año. (Raquel, 2015).

China es el productor más grande del mundo de este compuesto, con casi un tercio de la demanda total. Los principales distribuidores de metanol en América Latina son Chile (Methanex Chile), México (Complejo Independencia), Argentina (YPF y Alto Parana), y Brasil (GPC, Braskem) (Argentina, 2012).

En Colombia se han importado alrededor de 12 mil toneladas de metanol, para diferentes usos en el sector químico, con un costo aproximado de 25 millones de dólares durante el año 2013; Un índice bastante alto en importaciones (Heno, 2014).

En la web no se encuentra información acerca de empresas nacionales productoras de este compuesto, por ese motivo se planteó la elaboración de un proceso de obtención de metanol a partir de la gasificación del carbón, ya que este mineral abundante en el país.

Colombia posee las mayores reservas de carbón en Latinoamérica y es el quinto exportador de carbón térmico del mundo (Energética, 2015). El esquema de explotación de carbón en el departamento de Norte de Santander es de mediano grado de tecnificación (tecnología y control del impacto ambiental con inversiones tecnológicas de menor proporción), y de explotación artesanal, posee reservas medidas de 119,69 Mt y se caracteriza por predominar la minería poco tecnificada (Miranda, 2016).

La necesidad de encontrar aplicaciones, y alternativas innovadoras para aprovechar el carbón desde el punto de vista industrial, ha liderado la comunidad científica a explorar diferentes vías viables para su valorización y obtención de productos derivados de este (Benedetti, 2017).

El carbón Norte Santandereano es destinado principalmente a las centrales térmicas y a la industria metalúrgica (Miranda, 2016), debido a la gran reserva natural de este mineral en el departamento se busca darle otra aplicación industrial y utilizarlo como materia prima en la obtención de metanol, un compuesto con alta demanda mundial y poco explotado en el país, de este modo se busca una alternativa para contribuir con el desarrollo sostenible y económico del departamento.

Por ese motivo se propuso en el presente trabajo, un proceso para la obtención de metanol; este proceso se realizó en el software de simulación Aspen plus V8.8, ya que es herramienta que nos permite, analizar, evaluar, optimizar y diseñar procesos industriales a gran escala de manera virtual y así tener una perspectiva del proceso de producción real.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- Analizar el carbón mineral de las minas Santa Isabel (Pamplonita) y Alquimia (Chinácota), ubicadas en el departamento de Norte de Santander (Colombia), con el fin de proponer un proceso para la obtención de metanol, por medio de una simulación en el software Aspen Plus V8.8.

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Evaluar la composición del carbón mineral provenientes de las minas Santa Isabel y Alquimia, mediante un análisis proximal y elemental.
- Realizar una simulación en estado estable empleando el software Aspen Plus V8.8, para la producción de metanol a partir de los datos obtenidos en los análisis proximal y elemental.
- Determinar la eficiencia de metanol producido, comparando las variables representativas del proceso, como la presión y la temperatura.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CARBÓN

La estructura química del carbón es uno de los factores claves, para determinar las características de su combustión. El carbón presenta una estructura de red macromolecular, en donde unidades aromáticas e hidroaromáticas de diferente tamaño, se conectan por entrecruzamientos covalentes (puentes éter, metileno, etileno) y no covalentes (puentes de hidrógeno), la composición de un carbón depende del proceso de carbogénesis que éste ha sufrido. En este sentido, para su caracterización se hace referencia a su composición petrográfica (Jun, 2017).

Las tecnologías más utilizadas para la caracterización de carbones son: la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), la difracción de rayos X (XRD), análisis petrográficos y la espectroscopia de Raman (Jun, 2017).

3.2. CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE CARBÓN

Una de las clasificaciones más aceptadas para el carbón corresponde a la American Society for Testing and Materials (ASTMD-388-12), mostrada en la Tabla 1, que lo divide en cuatro clases según las propiedades referidas a la composición de los vegetales y las condiciones de presión y temperatura (grado de metamorfismo) a que fueron sometidos durante su formación (Energetica, 2015).

Classification of Coal by Rank (ASTM D388-12)				
Coal Rank		Fix Carbon	Volatile	Gross Calorific
		Limits	Content	Value Limits
		%	%	Btu/lb
		dmmf	dmmf	Moisture mmf
Antracite	Meta- Anthracite	>98%	<2%	
	Anthracite	92 to 98%	2 to 8%	
	Semi-Anthracite (Lean Coal)	86 to 92%	8 to 14%	
Bituminous	Low Volatile Bituminous	78 to 86%	14 to 22%	
	Medium Volatile Bituminous	69 to 78%	22 to 31%	
	High Volatile A Bituminous	<69%	>31%	≥14,000
	High Volatile B Bituminous	<69%	>31%	13,000 to 14,000

	High Volatile C Bituminous	<69%	>31%	11,500 to 13,000
	High Volatile C Bituminous		>31%	10,500 to 11,500
Subbituminous	Subbituminous A coal			10,500 to 11,500
	Subbituminous B coal			9,500 to 10,500
	Subbituminous C coal			8,300 to 9,500
Lignite	Lignite A			6,300 to 8,300
	Lignite B			<6,300

Tabla 1. Clasificación de los carbones ASTM fuente (Energetica, 2015).

3.3. APLICACIONES Y USOS DEL CARBÓN

En la actualidad el carbón representa el 25% de la energía que se consume en el mundo, este porcentaje es superado sólo por el petróleo. La generación de energía eléctrica es el uso principal que recibe el carbón mineral, para ello se utiliza en estado pulverizado, aunque debido a las emanaciones de gases contaminantes, está siendo reemplazado por otros combustibles (Lihle, 2017).

Además de la generación de energía eléctrica, el carbón es empleado en la producción de coque, benceno, aceites, alquitrán, entre otras aplicaciones más, mediante su proceso de gasificación, convirtiéndose en un sustituto potencial del petróleo (Jingying, 2018).

Hoy en día, la producción de combustibles y sustancias químicas, son importantes para el desarrollo de una sociedad más sostenible donde los combustibles obtenidos del petróleo son reemplazados por combustibles derivados de biomasa y carbón (Jim, 2015).

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES

La caracterización de las propiedades físicas y químicas de las diferentes clases de carbón, es de suma importancia realizarlas, para así evitar problemas en su manejo y tratamiento. De ese modo reducir posibles daños en los equipos, disminuir el impacto ambiental, planear y controlar la explotación y determinar los tipos de carbones, que se adapten mejor a las necesidades de diferentes usos industriales y tecnológicos. Desde el punto de vista de la aplicación del carbón como combustible, es importante la caracterización química, para la cual generalmente se utilizan dos tipos de análisis: el proximal y el elemental, ambos expresados en porcentaje en peso (Medellín, 2007).

3.4.1. Análisis proximal

El análisis proximal brinda información del comportamiento del mineral durante su calentamiento, es decir, el porcentaje de carbono que permanece fijo sin reaccionar, el porcentaje que se transforma en materiales volátiles. Además, se reportan datos de humedad, contenido de cenizas y poder calorífico (Wolfgang, 2010).

3.4.2. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona información acerca del contenido total de cada elemento que compone el combustible, porcentaje de Carbono, Hidrogeno, Oxígeno, azufre y Nitrógeno; se utiliza para calcular los requerimientos de aire para la combustión. Estos compuestos también se encuentran en las cenizas, en carbohidratos, hidratos y sulfatos, respectivamente (Zapata, 2014).

3.4.3. Poder calorífico

Es la cantidad de energía en forma de calor liberada en la combustión completa de una unidad de masa de combustible. El poder calorífico de un combustible puede ser:

- El poder calorífico superior (PCS): se refiere a la máxima energía liberada cuando el agua producida en la combustión sale del reactor en forma líquida.
- El poder calorífico inferior (PCI): considera que el vapor de agua contenido en los gases de la combustión no condensa.

3.5. GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso termoquímico en el que los carbonáceos sustancias, como la biomasa y el carbón se convierten en gas, en presencia de un agente gasificante, típicamente aire, vapor, nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno o una combinación de estos. Se lleva a cabo a temperaturas entre 500 y 1400 °C y conlleva varias reacciones químicas. Los productos principales son gas de síntesis, alquitrán y carbón, su cantidad y propiedades estrictamente depende de la composición inicial de la materia prima y las condiciones de operación (Benedetti, 2017).

3.6. GASIFICACIÓN DEL CARBÓN

La gasificación del carbón es un proceso que transforma el carbón desde su estado sólido, en un combustible gaseoso (compuesto fundamentalmente por CO, CO₂ e H₂), también conocido como syngas, mediante una oxidación parcial, al que hay que retirar una serie de sustancias indeseables, como son los compuestos de azufre y la ceniza del carbón original, mediante técnicas bien desarrolladas, el resultado del proceso es una fuente energética gaseosa, limpia y transportable (Sousa, 2016).

3.6.1. Gas síntesis

Gas síntesis o syngas es una mezcla de H₂ y CO, se produce mediante el reformado con vapor y la oxidación parcial de hidrocarburos o una combinación de ambos procesos, el gas de síntesis es un precursor de dos productos químicos muy importantes: metanol y amoníaco. Ambos productos son los precursores de una variedad de productos petroquímicos (Ruhul, 2012).

3.6.2. Productos químicos a partir del gas síntesis.

- H₂ → Amoníaco
- CO/H₂ → Metanol
- Destilados medios (GTL)
- Glicoles de etileno
- Aldehídos / Alcoholes Oxo (Vásquez, 2010).

3.6.3. Composición del gas producto

La composición del gas resultante depende del proceso de gasificación, de las condiciones de operación y del carbón utilizado. El gas procedente de una unidad soplada con O₂ consta de CO, H₂, CO₂, CH₄ y H₂O, cuando se emplea aire como oxidante, el N₂ es un componente importante, el S del combustible se convierte en sulfuro de hidrógeno H₂S y en sulfuro de carbonilo COS, el N₂ del combustible se convierte en amoníaco NH₃ y en cianuro de hidrógeno; también se pueden presentar otras impurezas que incluyen cloruros, compuestos coloidales de álcalis y metales pesados (Díez, 2008).

3.7. METANOL

Se considera que es la molécula de transición de los combustibles fósiles a las energías renovables. El metanol o alcohol metílico es un compuesto orgánico, CH_3OH , con un peso molecular igual a 32.042 g/mol. Es solo ligeramente soluble en grasa y aceite, representa uno de los componentes más importantes en la industria químicas (Francesco, 2017).

El Metanol es un líquido incoloro, volátil e inflamable con un ligero olor alcohólico en estado puro. Es un líquido altamente venenoso y nocivo para la salud. Es miscible en agua, alcoholes, ésteres, cetonas y muchos otros solventes; además, forma muchas mezclas azeotrópicas binarias (Johansson, 2013).

El Metanol está disponible comercialmente en varios grados de pureza:

- Grado C es el alcohol de madera usado.
- Grado A es el metanol usado como solvente.
- Grado AA es el más puro usado en aplicaciones químicas (Vásquez, 2010).

3.7.1. Síntesis de metanol

La síntesis de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Es uno de los procesos más importantes en la industria química mundial (Kuczynski, 1986)

En la actualidad existen distintas tecnologías para la producción de metanol, las cuales varían fundamentalmente en cuanto a los esquemas de producción de gas de síntesis y al sector de síntesis de metanol. Los procesos actuales utilizan catalizadores basados en cobre, los cuales son extremadamente activos y selectivos, y son utilizados casi exclusivamente en fase gas. Difieren únicamente en el tipo de reactor empleado y el arreglo de catalizador (lecho fijo, tubos, suspensión, etc.) (Cañete, 2014).

La síntesis de metanol a partir del gas natural ocurre cuando en su primer proceso de “reformación” el gas es mezclado con vapor bajo calor para producir un “gas de síntesis” que consiste en hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2). En una segunda etapa de “compresión” ese gas de síntesis es presurizado (comprimido) y sometido a reacción (convertido) para formar “metanol crudo” compuesto aproximadamente por 75% metanol y 25% agua, y es almacenado temporalmente para verificar posteriormente trazas e impurezas que se remueven en el proceso de destilación. En la planta y como último proceso ocurre la refinación donde el metanol es extraído en forma de vapor, posteriormente almacenado en tanques hasta el momento de ser distribuido (Vásquez, 2010).

3.7.2. Aplicaciones industriales del metanol

El metanol es una materia prima química básica utilizada para producir productos químicos de valor agregado, especialmente olefinas y sus derivados (Dong, 2017).

En los últimos tiempos, el metanol ha sido empleado en una serie de aplicaciones innovadoras. Es un recurso energético limpio y sostenible que puede ser producido a partir de diferentes fuentes tradicionales o renovables: gas natural, carbón, biomasa, gas de vertedero y energía (Bassania, 2017).

El metanol también es utilizado en la manufactura del formaldehído, del ácido acético y de una variedad de productos químicos intermedios que forman la base de una gran cantidad de derivados secundarios como son los cloro metanos, el metacrilato de metilo, las metilaminas y el dimetil tereftalato, estos últimos se utilizan en la fabricación de una amplia gama de productos incluyendo enchapados, tableros aglomerados, espumas, resinas y plásticos (Roberto, 2011).

3.8. SIMULACIÓN DE PROCESOS QUIMICOS

El proceso de síntesis de metanol se realiza por etapas y necesita de una serie de equipos especiales, entre los cuales encontramos secadores, rectores WGS, reactores de equilibrio, y separadores flash, con los que cuenta el software Aspen Plus V8.8.

Aspen Tech ha desarrollado muchos programas dentro del marco de la simulación de procesos químicos, entre ellos se destaca el paquete Aspen Engineering Suite, el cual básicamente está desarrollado para aplicaciones del campo de la ingeniería, en general. Entre los diversos programas de este paquete se encuentran programas como Aspen Plus, Aspen Dynamics, Aspen Properties, Aspen OLI, Aspen Process Manual, entre otros. (Tech, 2017).

Aspen Plus es un programa básicamente de simulación de procesos químicos, en el cual además de simulaciones de diagramas de flujo, se puede realizar: (1) estimación de propiedades de compuestos, análisis de sensibilidad de variables de proceso, (3) obtener especificaciones de diseño de proceso, (4) síntesis y análisis de procesos químicos, entre otras tareas del diseño de procesos y equipos (Tech, 2017).

4. METODOLOGÍA

La metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos propuestos en el presente proyecto, se desarrolló por etapas, estas son explicadas a continuación. Cabe resaltar que primero se realizó una revisión bibliográfica de las aplicaciones del carbón y la síntesis de metanol en el país.

4.1. OBTENCIÓN DE LA MUESTRA

Las muestras utilizadas para los análisis proximal y elemental fueron recolectadas en las minas Santa Isabel (Pamplonita) y Alquimia (Chinácota), ubicadas en el departamento de Norte de Santander (Colombia); estas muestras fueron tomadas del carbón que se encontraba listo para distribuir; una vez recolectadas las muestras se almacenaron de inmediato en bolsas plásticas y se sellaron.

4.2. PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Para realizar el análisis próximo se emplearon las normas DIN 51718, DIN 51719, DIN 51720, estas especifican que para las pruebas de % humedad, % cenizas y % material volátil, se necesitan dos tamaños de partícula del carbón menores a 1mm y 0.2mm.

Por ese motivo se realizó una prueba de granulometría en el laboratorio de suelos del programa de ingeniería civil de la Universidad de Pamplona, para las pruebas se utilizaron dos tamices marca Dirimpex #20 y #80 según la norma ASTM E - 11/95.

El procedimiento a seguir en el laboratorio, fue triturar las muestras de carbón y hacerlas pasar por un tamiz #20 (ver figura 1) hasta obtener aproximadamente 6 gramos de cada carbón con un tamaño de partícula de 0,850 mm.

Se repitió el procedimiento anterior, pero esta vez empleando un tamiz #80 (ver figura 2), donde se obtuvieron aproximadamente 10 gramos de muestra con un tamaño de partícula de 0,18 mm.



Figura 1. Tamiz Dirimpex #20 Fuente (Autor)



Figura 2. Tamiz Dirimpex #80 Fuente (Autor)

4.3. ANÁLISIS PROXIMAL

El análisis proximal se desarrolló en el laboratorio de control de calidad de la Universidad de Pamplona, estas pruebas se realizaron por duplicado y se utilizó el mismo procedimiento para cada carbón, cuyo objetivo fue determinar el porcentaje de Hd, Cz, Mv y Cf de la muestra.

4.3.1. Contenido de humedad

El porcentaje de humedad en los carbones se determinó por medio de la norma DIN 51718.

Para este análisis se pesó aproximadamente 18 ± 1 g de muestra de carbón con un tamaño de partícula de 0,85 mm. Esta muestra se llevó al horno (ver figura 3) durante 60 minutos, manteniendo una temperatura constante de 105 °C.

Una vez transcurridos los 60 minutos se retiró la muestra del horno y se pesó nuevamente; para el cálculo del contenido humedad en las muestras se utilizó la siguiente ecuación (%P/P).

$$Hd = \frac{m_o - m_f}{m_o} \quad (1)$$



Figura 3. Horno marca Vulcan fuente (Autor)

4.3.2. Contenido de cenizas

El contenido de cenizas en el carbón, se determinó mediante el procedimiento descrito por la norma DIN 51719;

Se pesó 22 ± 1 g de carbón con un tamaño de partícula de 0,18 mm, esta muestra se calentó en un horno marca terrígena (ver figura 4), desde temperatura ambiente hasta $505 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Una vez cumplido este tiempo se retiró la muestra del horno y se llevó a un desecador hasta que alcanzo la temperatura ambiente, una vez alcanzada esta temperatura se pesó de nuevo la muestra.

Para el cálculo del contenido de ceniza se empleó la siguiente ecuación (%P/P):

$$Cz = \frac{mf}{mo} \left(\frac{1}{1-Hd} \right) \quad (2)$$



Figura 4. Horno marca terrígeno fuente (Autor)

4.3.3. Contenido de material volátil

Las materias volátiles son desprendimientos gaseosos de la materia orgánica durante el calentamiento exigido por la norma, para la determinación del contenido de material volátil se utilizó el procedimiento que describe la norma DIN 51720.

Para esta prueba se pesó 18 ± 1 g de carbón con un tamaño de partícula de a 0,18 mm. Esta muestra se secó según lo indica la norma DIN 51718.

El horno se precalentó a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, y se dejó estabilizar la temperatura; seguidamente se introdujo la muestra. Después de 7 minutos se retiró del horno, esta se dejó enfriar durante 5 minutos en un desecador hasta que alcanzo la temperatura ambiente y se pesó nuevamente.

Para el cálculo del contenido de materia volátil en base seca y libre de ceniza se utilizó la siguiente ecuación (%P/P):

$$Mv = \left[\left(\frac{mo-mf}{mo} \right) - Hd \right] \left(\frac{1}{1-Hd} \right) \left(\frac{1}{1-Cz} \right) \quad (3)$$

4.3.4. Carbón fijo

El carbono fijo es la parte de la muestra que no es volátil y que se encuentra en el residuo del char o carbonizado. El porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, este se obtuvo por diferencia, una vez conocido el porcentaje de humedad, cenizas y materias volátiles.

$$Cf = 100 - (Hd + Cz + Mv) \quad (4)$$

4.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

Para el análisis elemental se trasladó la muestra de cada carbón, al laboratorio de control de calidad y química de la Universidad Industrial de Santander, estas muestras se sellaron y rotularon según lo específico el Dr. Enrique Mejía Ospino, coordinador del Laboratorio Instrumental de análisis químico (UIS, 2018).

Las muestras se analizaron por triplicado en un equipo Analizador elemental por combustión, modelo Vario Micro Cube, detector TCD (ver figura 5).



Figura 5. Equipo de análisis elemental por combustión, modelo Vario Micro Cube, fuente (Autor)

4.4.1. Características del equipo

El equipo Vario Micro Cube es un equipo de microanálisis, donde cada determinación requiere de 0.5 a 5 miligramos de material, por lo que resulta ideal para usuarios que cuentan con una cantidad limitada de muestra y esperan una determinación con gran exactitud (UIS, 2018).

4.4.2. Descripción de la técnica

La muestra se pesa y encapsula en estaño. Se introduce al equipo, donde se lleva a cabo su completa e instantánea combustión a 1150°C, empleando oxígeno y helio como gas de acarreo. Las sustancias son convertidas a fase gas (N₂, CO₂, H₂O, SO₂, SO₃) y después de la reducción se convierten en N₂, CO₂, H₂O y CO₂. Estos gases se separan en una columna y se analizan en un detector de conductividad térmica. El porcentaje de cada elemento se calcula a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra (UIS, 2018).

4.5. PODER CALORIFICO

Existen dos procedimientos para determinar el poder calorífico en el carbón: método analítico y práctico.

El poder calorífico de la muestra en este proyecto, se determinó utilizando el método analítico; este consiste en emplear las fórmulas teóricas de Dulong (ver formulas 5, 6), debido a que se conoce el porcentaje de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y humedad de la muestra.

$$PCS = 80.8 (\%C) + 344 \left(\%H - \frac{\%O}{8} \right) + 22.2 (\%S) \frac{Kcal}{Kg} \quad (5)$$

$$PCI = PCS - 5.85 \left(9 * \frac{\%H}{100} + \frac{\%Hd}{100} \right) \frac{Kcal}{Kg} \quad (6)$$

4.6. SIMULACIÓN

Para la simulación del proceso de obtención de metanol a partir de carbón mineral, se empleó el software Aspen plus V8.8.

Se utilizó como modelo de simulación el propuesto por este software, debido a que es la versión comercial; no se escogió otro modelo ya que no se conoce información de si están patentados o registrados.

Para llevar a cabo la ejecución de la simulación se analizaron artículos científicos, estudios de gasificación y síntesis de metanol, estos artículos se obtuvieron a través de la plataforma Science Direct. También se utilizaron libros como methanol synthesis reactions, elementary principles of chemical processes, y la guía de sólidos “Getting Started Modeling Processes with Solids”, con quien cuenta Aspen Tech.

Los datos de entrada para la simulación se asumieron según la literatura y se modificaron según lo requirió el proceso, para la simulación se empleó una base de 10000 lb/h de carbón mineral, debido a que no se conoce información de la cantidad de carbón que nos pueden suministrar estas minas.

La descripción del proceso, se dividió en tres etapas principales enumeradas a continuación.

4.6.1. Gasificación del carbón

La simulación del proceso de gasificación del carbón involucra componentes convencionales como CO₂, CO, H₂, CH₄, y no convencionales (sólidos que no tienen definido su peso molecular) como el carbón mineral que se utilizó para esta simulación, por ese motivo el componente no convencional se modeló usando la entalpía y propiedades de densidad.

El modelo utilizado para describir la entalpía del carbón fue el HCOALGEN, este incluye correlaciones para el calor de combustión, el calor de formación y la capacidad calorífica. Para determinar la densidad sobre base seca del carbón se usó el modelo DCOALIGT; estos modelos se calcularon con base a los análisis proximal y elemental realizados.

Para poder manejar componentes convencionales, sólidos y no convencionales, se utilizó en la simulación tres subflujos. La corriente de vapor-líquido (MIXED), la corriente sólida (CIPSD) y la corriente de flujo no convencional (NCPSD), por lo tanto, la clase de flujo que se utilizó en la simulación fue MCINCPD.

El proceso de gasificación inicio con una etapa de secado; esta se conformó con un reactor Rstoic, que funciona como secador eliminando el contenido de humedad en el carbón, y de un separador flash2 cuya función fue separar el carbón seco del nitrógeno húmedo, ambos equipos son isobáricos y adiabáticos.

La corriente de carbón ya seco es enviada a un reactor RYield, debido a que el carbón se modeló como un material no convencional, el software Aspen Plus no puede calcular algunos parámetros termodinámicos, por ese motivo el reactor RYield se configuró para convertir el carbón en un material convencional. Básicamente el carbón se descompone en compuestos convencionales como el carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y el azufre en función de su análisis elemental.

Seguidamente la corriente de salida del RYield, es enviada a un reactor tipo Gibbs, que también es alimentado por una corriente de vapor, el reactor Gibbs se encargó de simular la combustión

del carbón seco, seguidamente se utilizó un separador tipo SSplit cuya función fue separar los gases de combustión de la ceniza.

4.6.2. Reformado con vapor

El gas procedente del separador SSplit, está conformado principalmente de CO, H₂, CO₂, CH₄ y H₂O, se observó que el CH₄ presento un gran porcentaje del gas producido en la combustión del carbón, con base a esto, se procedió a utilizar un reformador de vapor para transformar el CH₄ en H₂ Y CO. Para este proceso se utilizó un reactor de equilibrio cuya finalidad fue establecer el equilibrio entre el CH₄ y el vapor como reaccionantes, y el CO e H₂ como producto (Rxn 1).



El gas producido por el reformador, es enviado a un reactor de conversión water-gas shift (WGS), este describe la reacción del CO y el vapor de agua para formar CO₂ e H₂ (Rxn 2), de esa manera se buscó acondicionar el gas síntesis, mejorando la relación molar de H₂/CO que se necesita para la síntesis de metanol.



4.6.3. Síntesis de metanol

El metanol se sintetizo en un reactor de equilibrio, principalmente a través de dos reacciones:



Finalmente el metanol producido es separado por medio de un equipo separador Sep, cuyo propósito fue dejar el metanol libre de impurezas.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. ANÁLISIS PROXIMAL (% P/P)

Mina	% Hd	% Cz	% Mv	% Cf
Alquimia (Chinácota)	2,57 (+/- 0,1)	7,56 (+/- 0,15)	34,68 (+/- 0,08)	55,19
Santa Isabel (Pamplonita)	2,79 (+/- 0,8)	8,32 (+/- 0,12)	35,32 (+/- 0,035)	53,57

Tabla 2. Resultados del análisis proximal (Autor)

5.2. ANÁLISIS ELEMENTAL (% P/P)

Mina	%N	%C	%H	%S	%O ₂
Alquimia (Chinácota)	1,723 (+/-0,002)	83,223 (+/- 0,113)	6,714 (+/-0,025)	0,538 (+/- 0,003)	3,181 (+/- 0,551)
Santa Isabel (Pamplonita)	1,457 (+/-0,001)	83,627 (+/-0,016)	5,913 (+/-0,030)	0,372 (+/- 0)	2,587 (+/-0,257)

Tabla 3. Resultados del análisis elemental (Autor)

5.3. PODER CALORIFICO

Mina	PCS	PCI
Alquimia (Chinácota)	8899,243 kcal/kg	5602,48 kcal/kg
Santa Isabel (Pamplonita)	8688,151 kcal/kg	4862,69 kcal/kg

Tabla 4. Resultados de la determinación del poder calorífico método analítico (Autor)

El Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), adopta en su totalidad los lineamientos expuestos en la Norma americana ASTM D388-12 (ver tabla 1), en lo que respecta a la clasificación de carbones, según su rango.

Debido a que esta norma se considera un estándar internacional, se empleó para clasificar los carbones utilizados en este proyecto. Al interpretar los resultados obtenidos de los análisis proximal y elemental, se concluyó que los dos carbones analizados presentan propiedades similares, y según la norma ASTM D388-12 están clasificados en un rango de carbón bituminoso alto volátil tipo A.

Al analizar los resultados de la tabla número 2, se observó que las dos muestras de carbón presentan un bajo contenido de humedad y cenizas, siendo esto positivo, ya que a menor contenido de humedad se disminuyen los costos de operación y el bajo contenido de ceniza representa la calidad del carbón. Al comparar los análisis se evidencio que el carbón proveniente de la mina Alquimia del municipio de Chinácota presenta menor porcentaje de humedad, cenizas y material volátil comparado con el carbón proveniente de la mina Santa Isabel del municipio de Pamplonita, de igual manera se detalló en los análisis que más del 50% de las dos muestra está conformado por carbón fijo y más del 30% de materiales volátiles.

La tabla número 3, representa el porcentaje de los compuestos de interés para la simulación; se evidencio que el compuesto que presenta mayor porcentaje en las muestras, es el carbono con más del 80 % seguido del hidrógeno y del oxígeno con una participación menor al 10 %, también se encontraron pequeñas cantidades de nitrógeno y azufre que representan un porcentaje menor al 2%. Al comparar las dos muestras, el carbón proveniente de la mina Alquimia presenta mayor porcentaje de nitrógeno, hidrogeno, oxígeno y azufre comparado con la mina Santa Isabel, que presenta un mayor porcentaje de carbono.

En la tabla número 4, se observó el poder calorífico de las muestras, según los cálculos realizados en base a los análisis proximal y elemental, con estos resultados se puede concluir que el carbón que presenta mayor poder calorífico es el proveniente de la mina Alquimia.

5.4. SIMULACIÓN

La producción de metanol en esta simulación se realizó a partir de gas síntesis proveniente de la gasificación del carbón, siguiendo el procedimiento descrito en la metodología; se utilizó el modelo IDEAL como método termodinámico.

Se asumió una base de 10000 lb/h de carbón, que fue secado con una corriente de 50000 lb/h de nitrógeno a una temperatura de 270 °F y una presión de 14,7 psia.

El secado del carbón no afecta la composición de los análisis proximal y elemental, dado que estos análisis se realizaron en base seca, este proceso fue controlado por un bloque calculadora cuya función fue especificar el contenido de humedad del carbón y calcular la conversión correspondiente de carbón a agua.

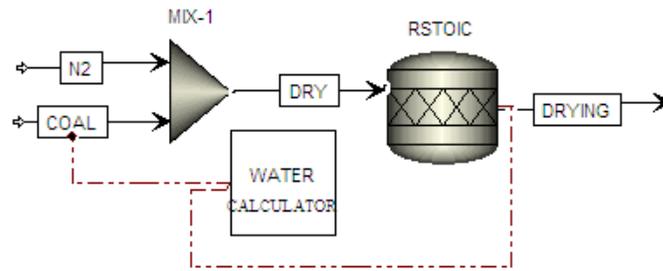


Figura 6. Secado del carbón, Aspen plus V8.8 (Autor)

5.4.1. Gasificación

Una vez es separado el carbón seco de las cenizas con el equipo flash 2, se adaptó un bloque calculadora para determinar el valor real de la distribución de tamaño de partícula, y los atributos de cada componente para el carbón en la corriente que alimenta al reactor RYield.

La corriente producto del reactor RYield es enviada a un mezclador, que es alimentado por una corriente de 5000 lb/h de vapor de agua a 248 °F y una presión 14,7 psia, esta mezcla se dirige directamente al reactor Gibbs “GASIFIER”, donde se llevó a cabo la combustión del carbón; este equipo evalúa la cantidad de productos basándose en la minimización de la energía libre de Gibbs y opero con una corriente de calor “Q-RYIELD” suministrado por el reactor RYield (ver figura 7).

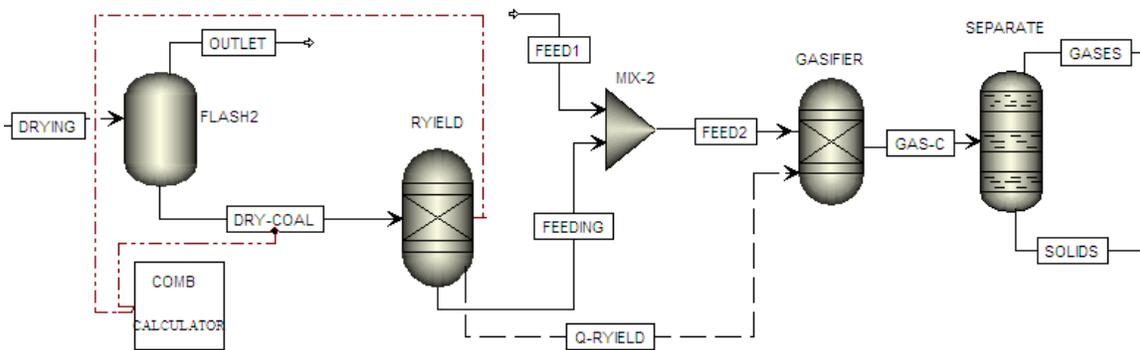


Figura 7. Gasificación del carbón, Aspen plus V8.8 (Autor)

Como se observa en la (Figura 7), la corriente de gas (GAS-C) es enviada a un equipo SSplit “SEPARATE”, que realiza la separación entre los gases de combustión y los sólidos producidos en la combustión, en la tabla número 5 se observan los resultados obtenidos en el proceso de gasificación.

Methanol synthesis process - Gasification				
Stream ID		GAS-C	SOLIDS	GASES
Temperatura	F	768,1	768,1	768,1
Pressure	psia	14,7	14,7	14,7
Mass VFrac		0,63	0,000	1,000
Mass SFrac		0,27	1,000	0,000
ALL PHASES				
Mass Flow	lb/hr	15000,000	5556,394	9443,606
Volumen Flow	cuft/hr	463461,023	38,184	463422,8339
Enthalpy	Btu/hr	-3,4169E+7	909341,214	-3,5078E+7
Density	lb/cuft	0,032	144,517	0,020
Mass Flow	lb/hr			
H2O		4031,514		4031,514
N2		131,130		131,130
O2		trace		trace
NO2		trace		trace
NO		trace		trace
S		<0,001		<0,001
SO2		66,885		66,885
SO3		trace		trace
H2		157,687		157,687
CL2				
HCL				
C		5012,43	5012,43	
CO		51,811		51,811
CO2		2637,993		2637,993
METHANOL		<0,001		<0,001
CH4		2366,581		2366,581
COAL				
ASH		543,960	543,960	

Tabla 5. Valores arrojados en el proceso de gasificación, Aspen plus V8.8 (Autor)

Al analizar los valores arrojados en la tabla número 5, se observó que el componente que presenta mayor porcentaje en la corriente de gas es el H₂O, esto debido a que la gasificación se realizó con una corriente de vapor de H₂O; también se pudo observar que es el 27,9% de la mezcla está compuesta de CO₂, es el segundo compuesto de mayor porcentaje, 2637,993 lb/hr por cada 10000 lb/hr de carbón, de igual forma el 27,3% de la corriente está conformada por (H₂, CO, CH₄).

Para la alimentación al gasificador “FEED1”, se elaboró una tabla comparativa (ver tabla 6), de las posibles corrientes que podrían alimentar al gasificador, estas corrientes están compuestas de aire y vapor de H₂O como componentes inertes, donde se manipularon diferentes valores de temperatura y presión, cuya finalidad fue saber que corriente de alimentación beneficia los resultados en el proceso de gasificación.

C	Feed	Flujo (lb/h)	Temperatura (°F)	Presión (psia)	CH ₄ (lb/h)	CO ₂ (lb/h)	CO (lb/h)	H ₂ (lb/h)	N ₂ (lb/h)	H ₂ O (lb/h)
1	Aire	5000	77	14,7	459,32	1055,4	1203,2	428,01	3966,5	898,07
2	Aire	2000	77	14,7	846,28	644,26	350,49	319,91	1665,3	996,22
3	Aire	2000	77	29,4	846,28	644,26	350,49	319,91	1665,3	996,22
4	Aire	2000	144	14,7	841,44	644,44	355,46	321,44	1665,3	992,87
5	Aire	1000	77	14,7	1055,5	474,81	186,58	269,35	898,21	978,09
6	Aire	1000	144	14,7	1052,7	475,19	188,24	270,21	898,21	976,71
7	Aire	500	77	14,7	1178,8	391,83	127,72	241,18	514,67	952,74
8	Aire	500	144	14,7	1177,3	392,06	128,36	241,63	514,67	952,14
9	H ₂ O	5000	248	14,7	2366,5	2637,9	51,811	157,68	131,13	4031,5
10	H ₂ O	2000	248	14,7	1731,6	1211,5	83,425	188,86	131,13	2179,0
11	H ₂ O	2000	248	29,4	2037,4	998,19	14,027	87,457	131,13	2398,3
12	H ₂ O	1000	248	14,7	1519,6	743,30	90,080	199,72	131,13	1558,0
13	H ₂ O	1000	248	29,4	1693,8	677,98	42,534	146,54	131,13	1642,1
14	H ₂ O	500	248	14,7	1415,6	520,30	89,320	205,35	131,13	1241,1
15	H ₂ O	500	248	29,4	1506,6	497,20	62,895	178,46	131,13	1277,0

Tabla 6. Posibles corrientes de alimentación al gasificador, Aspen plus V8.8 (Autor)

Al analizar las diferentes corrientes constituidas de aire, se observó que al modificar la presión de operación, no se afectan los resultados en la composición de los elementos de interés, pero al aumentar el flujo másico y la temperatura si observan variaciones, ya que la composición de CH₄ disminuye y el porcentaje de N₂ aumenta.

Como se puede observar en la tabla número 6, las corrientes compuestas de aire producen un gas de combustión con gran porcentaje de N₂, un compuesto que no es de interés para esta simulación, por ese motivo se descartó que la alimentación al gasificador se realizara con aire.

Las corrientes compuestas de vapor de H₂O, operaron a una sola temperatura 248 °F ya que si disminuye se puede condensar el agua; en estas corrientes se pudo observar, la disminución del porcentaje N₂ comparado con las corriente de aire y el aumento significativo de componentes de interés como lo son el CH₄ y el CO₂, estos resultados se puede observar en el análisis de sensibilidad (figura número 8).

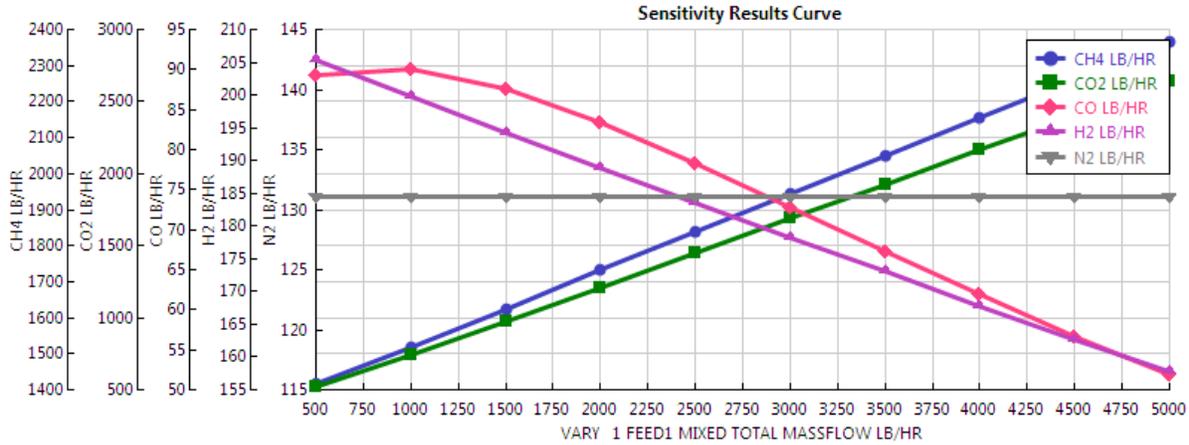


Figura 8. Análisis de sensibilidad aumento el flujo másico, Aspen plus V8.8 (Autor)

En la figura número 8, podemos observar los componentes que se encuentran en mayor porcentaje en el proceso de gasificación, se puede analizar que el aumento del flujo de vapor H₂O ocasiona cambios en la composición de los elementos obtenidos en la combustión del carbón, a medida que el flujo de vapor va aumentando, se disminuye el porcentaje de H₂ y CO, pero favorece el aumento del CH₄ y el CO₂, estos valores obtenidos son positivos, ya que el H₂ se produce principalmente a partir de reformado de CH₄ y es un compuesto primordial para la síntesis de metanol, además el gas con alto contenido de CO₂ es un recurso muy atractivo para la obtención de productos de mayor valor comercial como el metanol. De igual manera se analizó que la relación H₂ /CO en esta etapa es igual a 3.

Otra variable de suma importancia en esta corriente de alimentación es la presión por ese motivo también se realizó un análisis de sensibilidad (ver figura número 9) donde se modificó la presión de 14,7 psia a 44,1 psia, a raíz de estas variaciones se concluyó que el aumento de la presión afecta significativamente el contenido de CO₂, CO, H₂, por ese motivo se optó por trabajar a una presión de 14,7 psia.

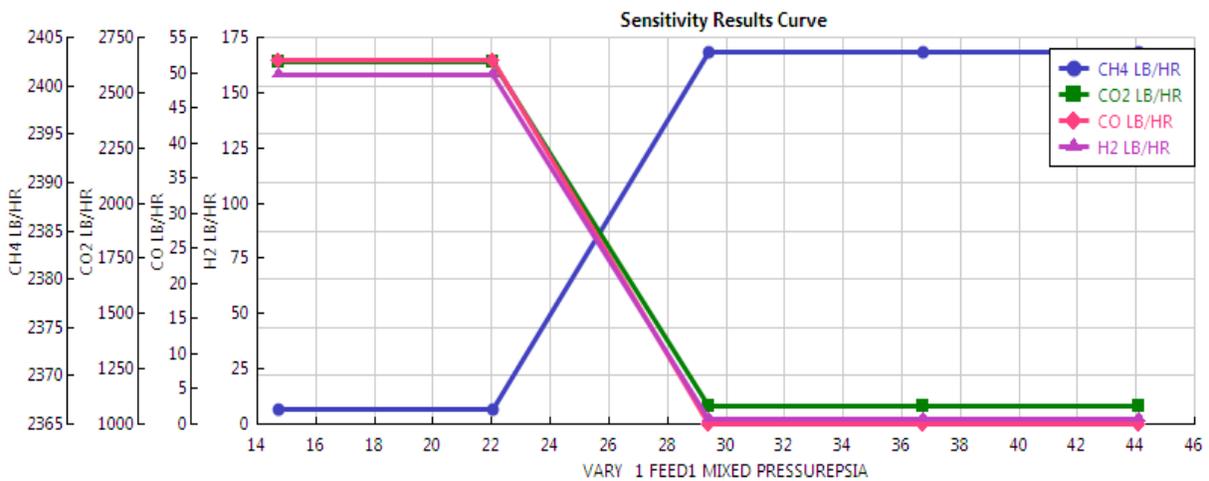


Figura 9. Análisis de sensibilidad aumento de la presión, Aspen plus V8.8 (Autor)

Debido a estos análisis se escogió para alimentar al gasificador “GASIFIER”, una corriente de 5000 lb/h de vapor de H₂O a una presión de 14,7 psia, ya que con estas especificaciones la simulación presenta mayor flujo másico en la mezcla de gases producidos en el proceso de gasificación, además se puede concluir que el gas obtenido es de gran calidad debido su alto contenido de CO₂.

5.4.2. Reformado con vapor

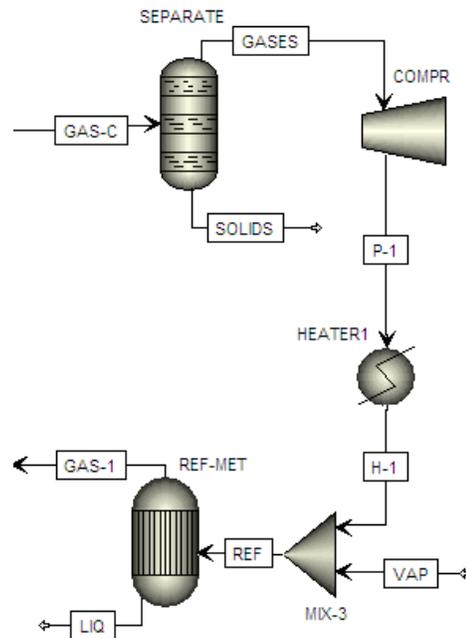


Figura 10. Proceso de reformado con vapor, Aspen plus V8.8 (Autor)

Como se puede observar en la figura número 10, esta mezcla de gases “GAS-C” ingresa al separador SSplit a una temperatura de 768,1 °F, la corriente de salida “GASES” es enviada a un reactor de equilibrio que funcionara como reformador “REF-MET” cuya función es transformar el CH₄ en CO y H₂, este equipo reacciona con vapor de H₂O como se muestra en la Rxn número 1 y opera a una temperatura de 2012 °F, suministrada por un intercambiador de calor “HEATER1”, en la tabla número 7, se muestran los resultados obtenidos del reformado con vapor.

Methanol synthesis process – methane reforming				
Stream ID		REF	GAS-1	LIQ
Temperatura	F	1365,8	2012	
Pressure	psia	14,7	14,7	
Mass VFrac		1,000	1,000	
Mass SFrac		0,000	0,000	
ALL PHASES				
Mass Flow	lb/hr	14443,6	14443,6	0,000
Volumen Flow	cuft/hr	1,05916E+6	1,96662E+6	
Enthalpy	Btu/hr	-5,7307E+7	-3,6809E+07	0,000
Density	lb/cuft	0,014	0,007	
Mass Flow	lb/hr			
H2O		9031,51	6373,97	
N2		131,130		
O2		trace		
NO2		trace		
NO		trace		
S		<0,001		
SO2		66,885		
SO3		trace		
H2		157,687	1049,81	
CL2				
HCL				
C				
CO		51,811	4183,79	
CO2		2637,993	2637,99	
METHANOL		<0,001	<0,001	
CH4		2366,581	0,019	
COAL				

Tabla 7. Valores arrojados en la etapa de reformado con vapor, Aspen plus V8.8 (Autor)

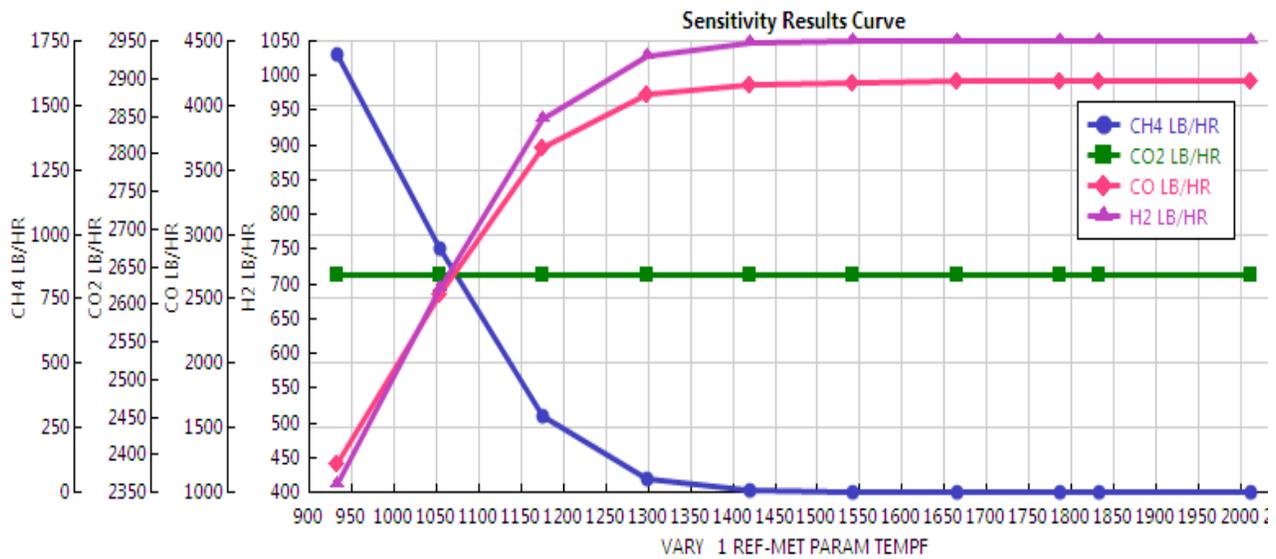


Figura 11. Análisis de sensibilidad en el reformador, Aspen plus V8.8 (Autor)

En la figura número 11, podemos ver el comportamiento de los compuestos de interés en el reformador, a medida que aumenta la temperatura el CH₄ se transforma en CO y H₂, en esta etapa se comienza con el acondicionamiento del gas síntesis para la producción de metanol.

La relación de H₂/CO es muy pequeña en esta etapa, por ese motivo se buscó mejorarla con un reactor (water gas shift), que opere a una temperatura de 653 °F, la función de este equipo fue disminuir el H₂ y aumentar el CO, esta etapa presento buena eficiente debido a que se logró mejorar la relación de H₂/CO para que fuera igual a 2, según lo requiere la reacción de síntesis de metanol, como se especifica en la literatura.

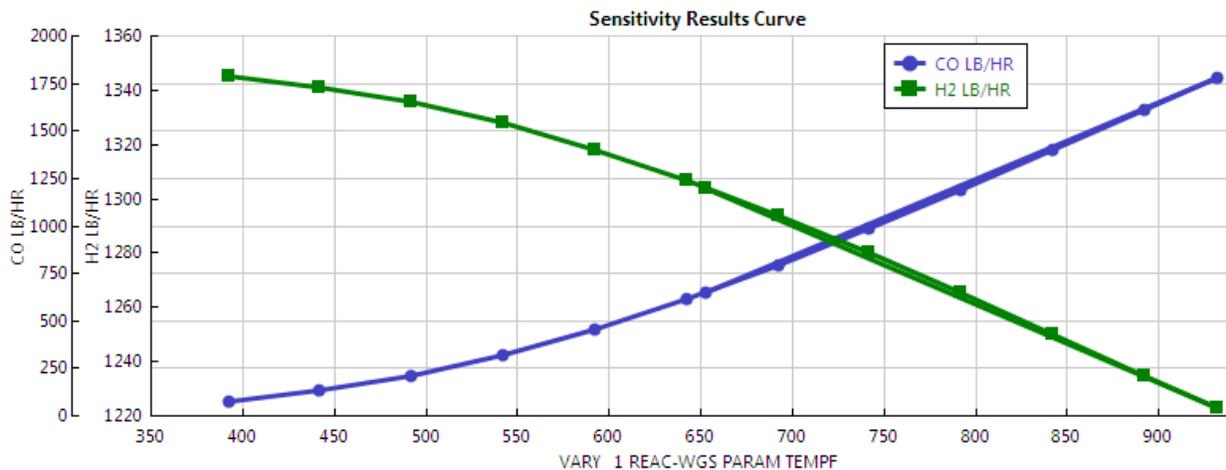


Figura 12. Análisis de sensibilidad relación H₂/CO, Aspen plus V8.8 (Autor)

5.4.3. Síntesis de metanol

El gas síntesis proveniente de reactor (WGS), está listo y acondicionado para la producción de metanol. El proceso de síntesis se realizó en un reactor de equilibrio “SYNTH” empleando las reacciones Rxn 3, Rxn 4, de igual forma se realizaron los respectivos análisis de sensibilidad modificando las variables temperatura y presión en el reactor de síntesis, para determinar las condiciones de operación que favorecían la producción de metanol, los resultados de la simulación se presentan en la tabla número 8.

En el análisis de sensibilidad (figura 13) se puede apreciar que a medida que aumenta la presión en el reactor, se ve favorecida la producción de metanol, debido esto el reactor “SYNTH” opero a una presión de 2175,57 psia.

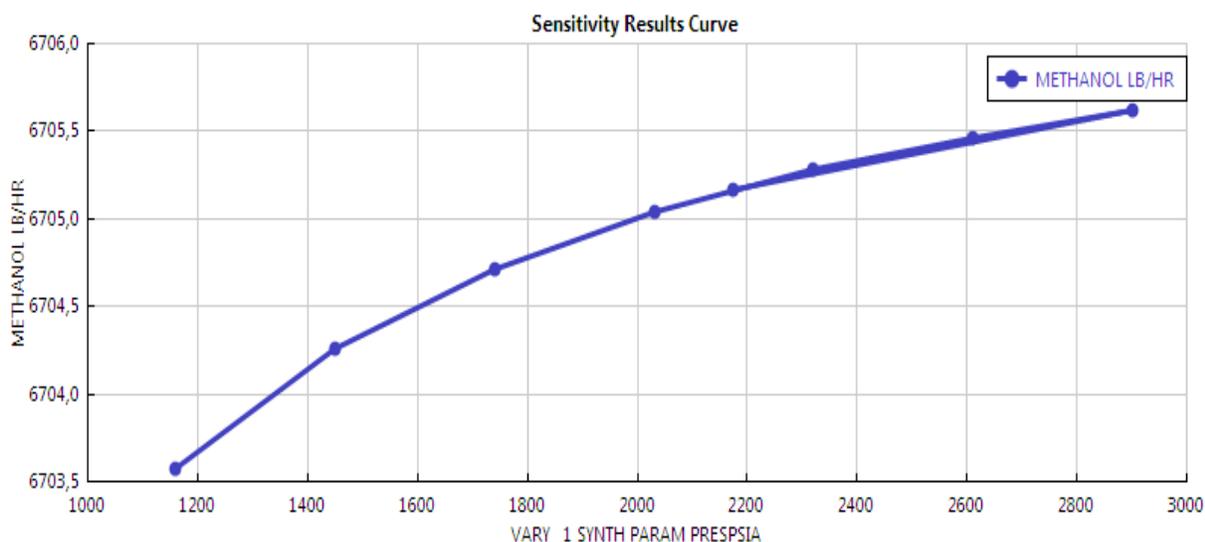


Figura 13. Análisis de sensibilidad de la variación de presión en el reactor de síntesis Aspen plus V8.8 (Autor)

En el análisis de sensibilidad (figura 14), se demuestra que la síntesis de metanol se ve afectada a temperatura altas. Partiendo de los resultados obtenidos en este análisis se utilizó una temperatura de 122 °F, para la producción de metanol, los resultados obtenidos en la simulación se muestran en la tabla número 8.

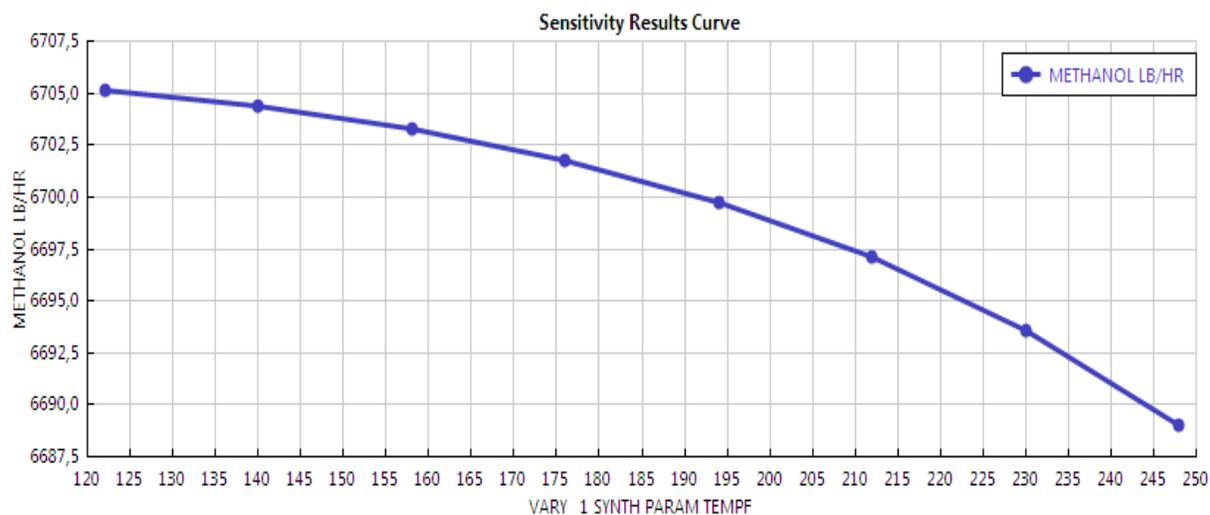


Figura 14. Análisis de sensibilidad de la variación de presión en el reactor de síntesis Aspen plus V8.8 (Autor)

En el análisis de sensibilidad (figura 14), se demuestra que la síntesis de metanol se ve afectada a temperatura altas. Partiendo de los resultados obtenidos en este análisis se utilizó una temperatura de 122 °F, para la producción de metanol, los resultados obtenidos en la simulación se muestran en la tabla número 8.

Methanol synthesis process – Result				
Stream ID		C-2	LIQ-2	PR-1
Temperatura	F	122	122	122
Pressure	psia	2175,57	2175,57	2175,57
Mass VFrac		0,520	0,000	1,000
Mass SFrac		0,000	0,000	0,000
ALL PHASES				
Mass Flow	lb/hr	14443,6	14443,6	116,437
Volumen Flow	cuft/hr	2392,66	273,616	107,517
Enthalpy	Btu/hr	-6,0222E+7	-7,1871E+07	5120,05
Density	lb/cuft	0,014	0,007	
Mass Flow	lb/hr			
H2O		4101,04	7453,47	0,363
N2		131,130	89,133	41,997
O2			trace	trace
NO2			trace	trace
NO			trace	trace
S		<0,001	trace	trace

SO2		66,885	66,662	0,228
SO3			trace	trace
H2		1304,15	12,724	72,378
CL2				
HCL				
C				
CO		649,795	trace	trace
CO2		8190,59	<0,001	trace
METHANOL		<0,001	6705,17	1,468
CH4		0,019	0,016	0,003

Tabla 8. Resultados obtenidos en la síntesis de metanol, Aspen plus V8.8 (Autor)

En la tabla número 8, se pueden observar los resultados obtenidos en la simulación del proceso de síntesis de metanol, donde se obtuvieron 6705,17 lb/h de metanol líquido por cada 10000 lb/h de carbón.

Debido a que esta corriente presento impurezas de otros compuestos se realizó una separación con un equipo separador “Sep” (ver figura 15). En la tabla número 9 se pueden analizar los resultados obtenidos en la simulación, donde se puede apreciar una corriente de metanol libre de impurezas y lista para almacenarse.

Methanol synthesis process – Separation methanol				
Stream ID		LIQ-2	METHANOL	PURG
Temperatura	F	122	122	122
Pressure	psia	2175,57	2175,57	2175,57
Mass VFrac		0,520	0,000	0,001
Mass SFrac		0,000	0,000	0,000
ALL PHASES				
Mass Flow	lb/hr	14443,6	6705,17	7622
Volumen Flow	cuft/hr	273,616	140,867	135,08
Enthalpy	Btu/hr	-7,1871E+7	-2,123E+7	-5,0641 E+7
Density	lb/cuft	52,362	47,599	56,426
Mass Flow	lb/hr			
H2O		7453,47		7453,47
N2		89,133		89,133
O2		trace		
NO2		trace		
NO		trace		
S		<0,001		<0,001
SO2		66,662		66,662

SO3		trace	
H2		12,724	12,724
CL2			
HCL			
C			
CO		trace	
CO2		<0,001	<0,001
METHANOL		6705,17	6705,17
CH4		0,016	0,016

Tabla 9. Resultados obtenidos en la síntesis de metanol, Aspen plus V8.8 (Autor)

5.4.4. Simulación del proceso de síntesis de metanol

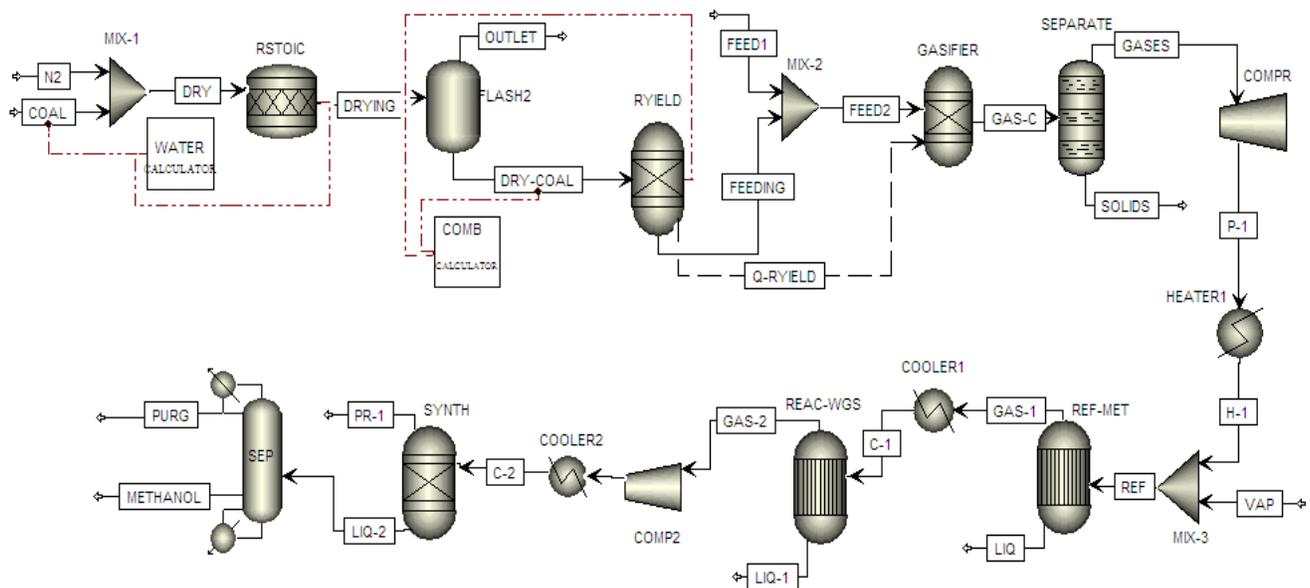


Figura 15. Simulación del proceso de síntesis de metanol Aspen plus (Autor)

6. CONCLUSIONES

Los análisis proximal y elemental realizados en este proyecto demostraron que los carbones seleccionados, presentan propiedades muy similares, los dos carbones se clasificaron según la ASTM D388-12 como carbones bituminosos con alto contenido de material volátil tipo A.

Debido a estos resultados se concluyó que para esta simulación, puede servir cualquiera de estos carbones, o se podría utilizar una combinación (mezcla), para el proceso de gasificación, por ese motivo no fue necesario realizar una simulación por cada carbón ya que los resultados no se verían alterados significativamente. De igual forma se concluyó que el carbón proveniente de las minas Alquimia y Santa Isabel presenta buena calidad debido a su bajo contenido de cenizas y humedad.

El aumento del flujo de vapor en el proceso de gasificación, es directamente proporcional a la producción de gas síntesis, debido a que al aumentar el flujo en la corriente de alimentación, al reactor de combustión se aumenta la producción de gas síntesis.

El gas síntesis obtenido en el proceso de gasificación, presentó propiedades positivas por su alto contenido de CO₂, esto se justifica debido a que el gas rico en CO₂, es el más apetecido mundialmente para aplicaciones industriales, por ese motivo se puede decir que el gas obtenido es de buena calidad.

En proceso de reformado con vapor presento buena eficiencia, ya que se pudo eliminar todo el contenido de metano transformándolo en CO y H₂, en esta etapa se empezó el acondicionamiento del gas síntesis, de igual forma el reactor WGS logro mejorar la relación molar de H₂/CO que requiere la reacción de síntesis de metanol.

Las condiciones de operación en el proceso de obtención de metanol, se manipularon en cada etapa con el fin de beneficiar la producción de metanol, finalmente se obtuvieron resultados favorables en la simulación propuesta, ya que por cada 10000 lb/h de carbón, se obtuvieron 6705,17 lb/h de metanol puro en estado líquido, una cantidad bastante considerable.

La simulación del proceso de obtención de metanol, realizada en este trabajo, se planteó como una alternativa para contribuir con el desarrollo sostenible de la región Nortesantandereana, de igual manera reducir la dependencia de las importaciones de metanol en el país, por ese motivo es necesario realizar un estudio de factibilidad y viabilidad para determinar la rentabilidad del proceso propuesto.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un estudio de mercado para determinar la demanda de metanol en el país y sus principales usos, de igual forma también es necesario conocer la cantidad de carbón que nos puede suministrar cada mina (Alquimia y Santa Isabel) debido que es necesario una gran cantidad anual de carbón, para que la planta de metanol sea competitiva.

También se requiere hacer un estudio económico, para determinar la capacidad de los equipos, y los costos de operación de la planta, así tener una perspectiva de la inversión inicial y si es rentable el proceso planteado.

Se sugiere optimizar el proceso para disminuir la cantidad de agua empleada, y realizar un estudio cinético que beneficie y aumente la producción de metanol.

8. BIBLIOGRAFIA

- Alexey V, K. (1994). Methanol synthesis in a simulated countercurrent moving-bed adsorptive catalytic reactor. University of Chemical Engineering of Russia.
- Argentina, D. d. e. y. e. d. m. (2012). Informe estadístico de importación y exportación mundial de metanol (Estadístico). from Instituto Nacional de Vitivinicultura Republica de Argentina.
- Bassania, A., Bozzanoa, Giulia., Pirolab, Carlo., Ranzia, Eliseo., Pieruccia, Sauro., Manentia, Flavio. (2017). Low Impact Methanol Production from Sulfur Rich Coal Gasification. Energy Procedia.
- Benedetti, V., Francesco, Patuzzi., y Baratieri, Marco. (2017). Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. Applied Energy.
- Cañete, B. (2014). Aprovechamiento del gas natural con alto contenido de CO₂. (tesis de doctor en ingeniería química), Universidad Nacional del Sur Argentina.
- Díez, P. F. (2008). Gasificación del carbón. In E. d. I. I. y. d. Ing. (Ed.), Ingeniería energética: Universidad de Cantabria.
- Dong, X., Junjie, Xiang., Zhe, Sun., y Yan, Cao. (2017). The Integrated Coke-Oven Gas and Pulverized Coke Gasification for Methanol Production with Highly Efficient Hydrogen Utilization. Energy.
- Energetica, U. d. P. M. (2015). La Cadena del Carbón en Colombia. estudio Informativo. Cundinamarca. UPME.
- Felder, R. (2004). Elementary Principles of Chemical Processes (L. Wiley Ed. Vol. 3): Universidad Estatal de Carolina del Norte.
- Francesco, D., Alessandro, Senatore., Alessia, Marino., Amalia, Gordano., Marco, Basile., y Angelo, Basile. (2017). Methanol Production and Applications (Institute on Membrane Technology (ITM-CNR) ed., Vol. 1): University of Calabria, Rende, Italy (Reprinted from: (EL SEVIER).
- Henao, L. F. C. (2014). Methane direct oxidation to metanol by a modified a zeolite. Universidad Nacional de Colombia sede manizales.
- Jim, A., J. L., Erik, Furusjö., Ingvar, Landälv. (2015). Co-gasification of pyrolysis oil and black liquor for methanol production. FUEL, 9, 17.

- Jingying, L., Xiaoxun, Ma., Heng, Liu., y Xiyu, Zhang. (2018). Life cycle assessment and economic analysis of methanol production from coke oven gas compared with coal and natural gas routes. *Cleaner Production*, 41.
- Johansson, E. (2013). Process integration study of biomass-to-methanol (via gasification) and methanol-to-olefins (MTO) processes in an existing steam cracker plant. (Master's Thesis within the Innovative and Sustainable Chemical Engineering programme), chalmers university of technology.
- Kuczynski. (1986). Methanol synthesis in a countercurrent Gas-Solid trickle flow reactor, an experiment study. *Chemical Engineering Science*, 42.
- Leonzio, G. (2018). Methanol Synthesis: Optimal Solution for a Better Efficiency of the Process. University of L'Aquila,.
- Lihle, D. M., Hein, W.J.P., Neomagus, Raymond, C., Everson, Gregory, N., Okolo, Christien. A., y John, R. Bunt. (2017). The carbon dioxide gasification characteristics of biomass char samples and their effect on coal gasification reactivity during co-gasification. *Bioresource Technology*, 31.
- Medellin, U. N. d. (2007). Masa y carbón. Investigación. Facultad de minas. Universidad Nacional de Colombia. Medellín Colombia.
- Miranda, M. d. J. Z. (2016). Análisis de las exportaciones de carbón en Norte de Santander. Panorama el comercio internacional. Norte de Santander. Universidad libre sede Cucuta. grupo de investigación "competitividad y sostenibilidad para el desarrollo".
- Raquel, D., María., Ismael, Díaz., Manuel, Rodríguez., y, Adrián, Sáiz. (2015). Industrial Methanol from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation. (Simulation), Universidad de Madrid
- Roberto, R., y Milena, Uribe., . (2011). Obtención de Metanol. In U. T. Nacional (Ed.), procesos fundamentales fisico quimicos y microbiologicos.
- Ruhul, A., Imran, Hassan., Avijit, Das., Rabeta, Yeasmin., y ,Taslina, Rahman. (2012). Simulation of Methanol Production from Synthesis Gas. Department of Chemical Engineering. Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka-1000, Bangladesh.
- Sáiz, A. (2013). Industrial Methanol from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- Sousa, L., y Sónia, A.C. Carabinero. (2016). Kinetics and mechanism of catalytic carbon gasification. *FUEL*, 18, 13.
- Tech, A. (2017). Simulation of industrial processes (pp. Software Process Manufacturing): Bedford, Massachusetts, United States.

UIS, U. I. d. S. (2018). Análizador Elemental por Combustión "Vario Micro Cube".

Vásquez, G. M. I. (2010). Simulación del proceso de obtención de metanol con el objetivo de industrializar el gas natural en Peru. (Ingeniería petroquímica), Universidad Nacional de Ingeniería.

Wolfgang, K., Alexander, Gómez., y, Sonia, Rincón. (2010). Carbón activado de cuesco de palma. Estudio de termogravimetría. Científico. Departamento de termodinámica Universidad de Kassel. Universidad Nacional de Colombia y Universidad de Kassel .

Yau, P., Chyou., Chiou, Shia, Yu. (2010). Processes Simulation Study of Coal to Methanol Based on Gasification Technology. World Academy of Science, Engineering and Technology.

Yishan, Z., Juan, Cruz., Shujing, Zhang., Helen, H., Lou, Tracy. (2013). Process simulation and optimization of methanol production coupled to tri-reforming process. Lamar University

Zapata, R. B. (2014). Carbones colombianos: clasificación y caracterización termoquímica para aplicaciones energéticas.

9. ANEXOS

9.1. Anexo A. Entrega final de los resultados del análisis elemental.



LABORATORIO INSTRUMENTAL DE ANÁLISIS QUÍMICO

Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander,
A.A. 678, Tel/Fax: 57 7 6 349069,
Web: <http://ciencias.uis.edu.co/quimica>,
emejia@uis.edu.co

-6150-

2. RESULTADOS

Tabla 1. Tabla de resultados de CHNS

Muestra	% N	% C	% H	% S
013_ELQ-18-001	1,723 (+/- 0,002)	83,223 (+/- 0,113)	6,714 (+/- 0,025)	0,538 (+/- 0,003)
013_ELQ-18-003	1,457 (+/- 0,001)	83,627 (+/- 0,016)	5,913 (+/- 0,030)	0,372 (+/- 0)

Tabla 2. Tabla de resultados O₂

Muestra	%O ₂	S (desviación estándar)
013_ELQ-18-002	3,181	0,551
013_ELQ-18-004	2,587	0,257