

POTENCIAL DE LA TECNOLOGÍA “GAS TO LIQUIDS – GTL” EN COLOMBIA

Julio-César Pérez Angulo^{1*}, Manuel-E. Cabarcas Simancas^{1*}, Jesus Archila Castro²
y Yamil-Yubran Tobias²

¹Centro de Investigación de Gas y del Petróleo (CIGP)
Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia.

²ECOPETROL S.A. - Gerencia Regional Sur – SOH, Neiva – Huila
e-mail: jperez@uis.edu.co e-mail: giehcig@uis.edu.co

(Recibido Septiembre 30 de 2005; Aceptado Diciembre 7 de 2005)

El gas natural posee un gran potencial por las grandes reservas que existen a nivel mundial en la actualidad y puesto que es una fuente de energía más limpia que el petróleo pero, con la desventaja que requiere de altos costos para su transporte. Por este motivo están tomando auge diferentes alternativas para el desarrollo de las reservas. Entre estas se encuentra la tecnología de conversión de gas natural a combustibles sintéticos ultra-limpios, denominada GTL, por sus siglas en inglés Gas-to-liquids, por medio de proceso Fischer-Tropsch para la producción de diesel, nafta y productos especializados, los cuales se utilizan no sólo con el fin de monetizar las reservas de gas natural, sino también, para cubrir la necesidad de combustibles más amigables con el medio ambiente. Mediante este artículo se pretende, conocer más a fondo la tecnología GTL, presentando en primera instancia un análisis de las diferentes etapas del proceso Fischer-Tropsch, luego el estado actual de la tecnología, posteriormente los costos de inversión y condiciones necesarias para que un proyecto de este tipo se pueda llevar a cabo y por último, un análisis de la aplicabilidad o proyección de la tecnología en Colombia. Basados en estudios recientes se observa que esta tecnología ha pasado su etapa de demostración y se encuentra en su punto de máximo auge por parte de empresas como Sasol (empresa más grande del mundo en tema de combustibles sintéticos a partir del carbón), Chevron Texaco, Syntroleum, ExxonMobil, ConocoPhillips, BP, Rentech y Shell. Estas empresas han realizado estudios exitosos para la aplicabilidad de la tecnología Fischer-Tropsch a gran escala, y empezarán a construir un gran número de plantas en los próximos años, incentivados principalmente por bajos costos del gas y altos precios del crudo.

Palabras clave: de gas a líquido (GTL por su sigla en inglés), Fischer-Tropsch, Syngas, hidroprocesamiento, refinación, conversión, gas natural, combustibles sintéticos ultra-limpios, diesel, reformado catalítico, reformado, lechada.

* A quien debe ser enviada la correspondencia

Natural gas has a great potential because of the large reserves that currently exist at a worldwide level and because it is a cleaner source of energy than petroleum, but having the disadvantage of requiring high costs for its transportation. For this reason many alternatives for the development of reserves have loomed. Among these is the conversion of natural gas into synthetic ultra-clean fuels, called GTL, or Gas-to-liquids. Through this process, Fischer-Tropsch for the production of diesel, naphtha and specialized products, which are used not only to effectively utilize natural gas reserves, but also, to cover at the need of more environmentally-friendly fuels. This article will shed light on GTL technologies, presenting on a first instance an analysis of the different stages of the Fischer-Tropsch process, then the current status of this technology, afterwards the costs of investment and the necessary conditions for a project of this kind to be carried out and finally, an analysis of the applicability or projection for this technology in Colombia. Based on recent studies, it has been observed that this technology has surpassed its demonstrations stage and it is now at a maximum point of interest where companies like Sasol (the largest worldwide company in the area of synthetic carbon-based fuels), Chevron Texaco, Syntroleum, ExxonMobil, ConocoPhillips, BP, Rentech and Shell. These companies have performed successful studies for the applicability of the Fischer-Tropsch technology at a large scale, and they will begin to build a number of large plants within the next few years, principally motivated by the low costs of gas and high prices of crude oil.

Keywords: *gas-to-liquids (GTL), Fischer-Tropsch, Syngas, hydroprocessing, refining, conversion, natural gas, synthetic ultra-clean fuels, diesel, catalytic reforming, slurry.*

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles a nivel mundial seguirán siendo por mucho tiempo la principal fuente de energía del planeta. Las proyecciones del petróleo no son muy optimistas, debido a la disminución de las reservas y a la necesidad de fuentes de energías más limpias. Por su parte el gas natural posee un gran potencial de reservas a nivel mundial, y produce un menor impacto al medio ambiente, pero presentando la desventaja que las grandes reservas, se encuentran localizadas en lugares lejanos a los centros de consumo, que hacen inviable la construcción de gasoductos. Por esto se deben buscar alternativas para desarrollarlas, entre las que se encuentra la conversión de gas natural a combustibles líquidos – GTL, denominado de esta manera por sus siglas en inglés “Gas to Liquid”. Esta tecnología involucra la transformación del gas natural (principalmente metano) por medio de una serie de procesos catalíticos y al final de refinación, para la obtención de combustibles con cero contenido de contaminantes como: diesel, nafta, lubricantes, ceras, parafinas, y gas licuado de petróleo. La tecnología Fischer-Tropsch posee más de 80 años de historia de sus inicios en Alemania, en donde se obtenía diesel sintético a partir de carbón, para utilizarlo como combustible en aviones y vehículos en la segunda guerra mundial. Esta tecnología ha evolucionado mucho, y las grandes empresas multinacionales de energía han demostrado su aplicabilidad para obtener combustibles sintéticos a partir del gas natural. Actualmente se están construyendo dos plantas a gran escala, y en los próximos años se espera que este número ascienda a más de 15. Este auge se ha dado principalmente por la disminución de los costos de inversión que se han realizado en los años recientes, los altos precios de crudo, la gran disponibilidad de reservas de gas natural a bajo costo, incentivos de los gobiernos, y la gran demanda de los productos de bajo contenido de contaminantes.

GENERALIDADES

El gas natural ha recorrido un largo camino desde la época en que sólo era un subproducto de la explotación petrolera, una molestia que se eliminaba quemándolo; según “Energy Information Agency” (EIA, 2000), a nivel mundial se queman cerca de 93 000 millones de m³ al año. Con las condiciones actuales de consumo de gas natural, se proyecta que para el año 2025 el consumo de este supere el petróleo a nivel mundial (Watts, 2003), debido a su abundancia, tanto en yacimientos convencionales como no convencionales (Chew, 2003), (Tabla 1), limpieza y diversidad de aplicaciones. En cuanto a las reservas convencionales (BP, 2005), el mundo cuenta con 176 Teras de metros cúbicos (Tm³) de gas natural, de las cuales más del 40% no poseen un esquema de desarrollo (Agge, 2002), debido a que encuentran muy distantes de los mercados. Esto ocurre especialmente en el medio oriente, donde se concentran más del 40% de las reservas del mundo (Schlumberger, 2003-2004).

Actualmente existen una serie de alternativas para la monetización de las reservas de gas natural, entre las que se encuentran: construcción de gasoductos, Gas Natural Licuado (GNL), Gas Natural Comprimido (GNC), Gas to Liquid (GTL), ésta última cada día adquiere un mayor potencial puesto que algunas veces las demás suelen ser muy costosas (Guinand, 2004); además, por medio de esta alternativa se obtienen productos como el diesel, el cual posee un gran mercado y no requiere sistemas especiales de transporte como el GNL.

Tecnología Gas-to-Liquids (GTL)

La transformación de gas natural a combustibles líquidos ultra limpios es un proceso de pasos múltiples que involucra procesos catalíticos, en algunos casos con

Tabla 1. Reservas Totales de Gas natural. (Chew, 2003)

Depósitos Convencionales			Depósitos No Convencionales		
Probadas	Potenciales	Sin compromiso	Hidratos	Gas Asociado al Carbón	Litologías Estrechas
176 (Tm ³)	368 (Tm ³)	56 (Tm ³)	19800 (Tm ³)	84-260 (Tm ³)	113 (Tm ³)

una gran liberación de energía, que separa las moléculas de gas natural (predominantemente metano) para formar una mezcla gaseosa de hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla es denominada gas de síntesis (syngas), y las vuelve a unir para dar lugar a moléculas más largas, debido al reacomodo de las moléculas de hidrógeno y carbono (Zeebroeck, 2002). Con esta tecnología se pueden obtener dos tipos de productos principalmente (Mcneille, 2001): hidrocarburos líquidos (diesel, nafta, queroseno, Jet-Fuel, parafinas) y Oxigenados (dimetileter y metanol). Para la obtención de estos productos, el proceso es igual hasta la generación del syngas. Luego, dependiendo del producto que se desee, los procesos catalíticos y las condiciones de la reacción cambian, ya que la polimerización de las cadenas es diferente. Para la producción de metanol la tecnología ha sido bien probada (Ramírez, 2003), pero la demanda actual de este producto es muy limitada e influenciada por la alta volatilidad de los precios. Además, su producción ha sido restringida debido a su toxicidad porque se ha encontrado que es un gran contaminante del agua. En el caso del dimetileter, la tecnología apunta a la producción en un solo paso (Fleisch, 2004), ya que actualmente se produce por la deshidratación de metanol, los costos son altos y no se ha demostrado la tecnología a gran escala. El proceso más importante en la tecnología GTL, es el proceso Fischer-Tropsch (FT) debido a que se ha aplicado a gran escala, es más versátil que los procesos para obtener productos oxigenados, y los productos obtenidos (hidrocarburos líquidos) poseen un gran mercado (Ahmad *et al.*, 2001).

Evolución histórica del proceso FT

Después de la primera guerra mundial las sanciones económicas impuestas obligaron a los científicos alemanes a buscar nuevas alternativas para obtener combustibles líquidos, aprovechando las abundantes reservas de carbón del país. Es así como en 1923, Franz Fischer y Hanz Tropsch, desarrollaron un método que permitía convertir el metano obtenido de calentar carbón, en combustible diesel de alta calidad, aceites lubricantes y ceras (Davis, 1997). Para 1945 las compañías químicas alemanas habían construido nueve plantas utilizando el proceso FT alcanzando una producción de 3,8 millones de m³ de combustible sintético (Stranges, 2003) en el período entre 1939 y 1945. Luego de la segunda guerra mundial las plantas alemanas fueron trasladadas

a Rusia donde constituyeron la base de la producción de ceras y productos químicos. A partir de entonces, los principales países industrializados como Japón y Estados Unidos (Schubert *et al.*, 2001), comenzaron a evaluar la eficiencia del proceso a diferentes condiciones, pero no lo hicieron a escala comercial debido a que la industria de exploración y explotación petrolera entró en su máximo auge como resultado de avances en la tecnología de la refinación, tales como el craqueo y la desulfuración. En 1950 el gobierno sudafricano creó la empresa estatal Sasol, y más tarde en 1955 iniciaron operaciones en un complejo de combustibles sintéticos de 1272 m³ por día (denominada SASOLBURG) en Johannesburgo, convirtiendo bajos bloques locales de carbón en gasolina y diesel sintético. Más tarde en 1980 se construyó la planta de combustibles sintéticos más grande del mundo, a partir del carbón, con una capacidad de 23 848 m³ por día, denominada Secunda (Sasol, 2001). Debido a las consecuencias de la crisis internacional de petróleo en 1973 y la revolución Iraní de 1979, resurgieron las tecnologías de conversión basadas en gas natural, guardadas momentáneamente en laboratorios de investigación de algunas de las principales compañías (Schlumberger, 2003), primordialmente de energía, incluyendo BP, ExxonMobil, Shell y Texaco.

ETAPAS DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH

El proceso Fischer-Tropsch consta de tres etapas principales y una serie de sistemas adicionales (Figura 1). En la primera etapa el gas natural previamente puri-

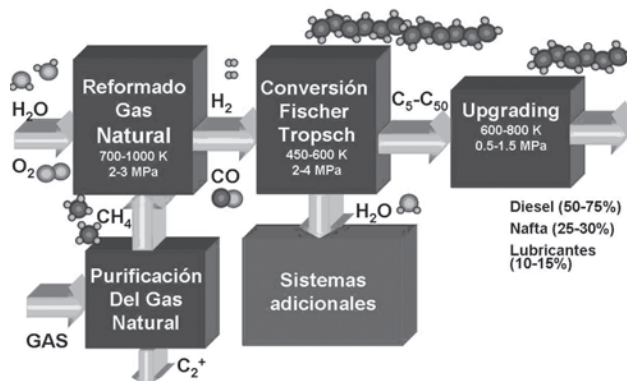


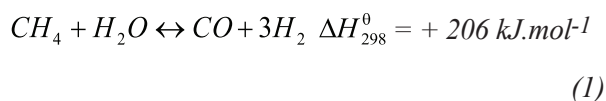
Figura 1. Principales Etapas del Proceso FT (Sasol, 2001)

ficado, reacciona con oxígeno y/o vapor, dependiendo de la reacción utilizada, para obtener una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. En la segunda etapa, la mezcla de gas obtenida anteriormente es catalíticamente transformada en cadenas lineales largas de hidrocarburos por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch (FT), el resultado de esta reacción es una mezcla de moléculas que contiene de 1 a 50 o más átomos de carbono, que posteriormente son convertidas en productos comerciales, por medio de técnicas convencionales de refinación "upgrading" (Apanel, 2005).

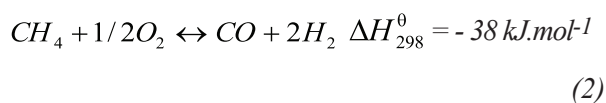
Generación del gas de síntesis

Las tecnologías para obtener el syngas, son procesos conocidos y han sido usados en muchas aplicaciones comerciales como los primeros procesos para producir hidrógeno, amoníaco y metanol (Korobitsyn *et al.*, 2000). Actualmente existe una gran variedad de procesos entre los que se destacan:

Reformado de vapor. El reformado de vapor es un proceso endotérmico realizado en presencia o no de un catalizador (Ni/Al) a altas temperaturas (1023 - 1173 K), es usado ampliamente en la industria aunque necesita de una gran cantidad de energía y por lo tanto es muy costoso (Doria y Siallagan, 2000). La reacción que tiene lugar es:

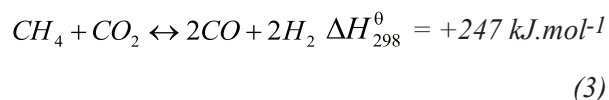


Oxidación parcial. En el proceso exotérmico de oxidación parcial, el gas natural es oxidado parcialmente con oxígeno puro para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Este proceso es relativamente costoso debido a que el consumo de oxígeno puro requiere de una planta de separación de aire y llevar a cabo, además, la reacción sin catalizador involucra alta presión y alta temperatura. Por a esto, en algunos casos se usa como catalizador generalmente el aluminio (Schlichting, 2003). La reacción que tiene lugar es:



Reformado de CO₂. El proceso de reformado de CO₂ es más endotérmico que el reformado de vapor. En éste se produce una fracción H₂/CO de 1:1, esta

relación es desventajosa para la conversión Fischer-Tropsch. La reacción tiene utilidad en una planta para transportar calor en forma química desde un lugar a otro dentro de la misma factoría. Se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



Reformado auto térmico. El reformado auto térmico (ATR) une ligeramente la oxidación parcial y el reformado de vapor, por lo cual ambas reacciones se llevan a cabo en un mismo reactor. Produce gas de síntesis con una relación de H₂/CO aproximadamente de 2, que parece ser la óptima para la reacción Fischer-Tropsch. El aire puede ser usado directamente en lugar de oxígeno puro y el resultado es un gas de síntesis disuelto con N₂, en este proceso se requieren reactores ligeramente más grandes que la oxidación parcial, pero se elimina la planta de separación para obtener oxígeno puro, de esta forma se reduce el costo del capital para la construcción de la planta. La reacción se lleva a cabo con un catalizador de níquel a altas temperaturas (1173 -1273 K) y presiones moderadas (1,6 - 2 MPa). Este proceso con aire es aplicado comercialmente por empresas como Syntroleum, donde el nitrógeno es retirado después de realizar la conversión Fischer-Tropsch (Holmes y Agge 2003).

Plasma. El sistema de plasma es un método alternativo para la producción del syngas por medio del cual la electricidad provee la energía necesaria para llevar a cabo la reacción en procesos endotérmicos. Se puede utilizar si los altos costos de energía son viables. Se requieren 50-70 KW por cada 0,16 m³ de líquido sintético producido (Blutke *et al.*, 1999), y a altas temperaturas se obtienen los mejores resultados (sin utilizar oxígeno). La principal desventaja de este proceso es su eficiencia comparada con las otras tecnologías para la obtención del syngas, la cual se encuentra alrededor del 50%. Pero últimamente se han realizado una gran cantidad de estudios y generado patentes, principalmente por empresas como TCC socia de Rentech.

En la Tabla 2, se presenta un resumen de las diferentes ventajas y desventajas de los procesos comerciales para la obtención del gas de síntesis, de los cuales se destaca el reformado auto-térmico el cual

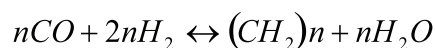
Tabla 2. Principales tecnologías comerciales para la obtención del Syngas

Tecnología	Ventajas	Desventajas	Tamaño Módulos (m ³ por hora)	H ₂ /CO	Condiciones Operación
Reformado de Vapor (SMR) (Apanel, 2005)	No requiere planta de separación de oxígeno. Tecnología madura y muy usada para obtención de hidrógeno.	Limitación en tamaño. Trenes de 1,590 m ³ por día de consumo de agua. Reacción endotérmica.	1 000 - 900 000	2,9 - 5	1144 K; 2 MPa
Reformado Compacto (CR) (Freide <i>et al.</i> , 2003)	No requiere planta de oxígeno. De menor peso que el SMR. Catalizador de Ni para aumentar la eficiencia. Costo más bajo de todos.	No se ha aplicado a escala comercial. Solo existen estudios de factibilidad.	1 000 - 100 000	2,5 - 4	1116 K; 2 MPa
Oxidación Parcial (PO_x) (Apanel, 2005)	Excelente relación H ₂ /CO. Tecnología madura. Libera gran cantidad de energía.	Planta de separación de aire de gran tamaño. Costos elevados a gran escala. Bajos costos del gas para su aplicación.	7 000 - 100 000	2	1477-1727 K; 2,7-6,9 MPa
Oxidación Parcial Catalítica (COPO_x) (Culligan, 2005)	Menor dimensionamiento de reactores en comparación con el POX. Menor cantidad de oxígeno que el POX.	No se ha aplicado a escala comercial, estudios de factibilidad. Costo muy alto.	7 000 - 100 000	2	1255 K; 2 MPa
Reformado auto-térmico (ATR) (Holmes, 2003)	Requiere menor cantidad de oxígeno que el POX. Trenes de gran capacidad. El más utilizado a escala comercial.	Reactores más grandes si se usa aire directamente.	10 000 - 1 000 000	2-2,5	1227-1310 K; 2,7-3,4 MPa

será utilizado en las plantas que se están construyendo actualmente.

Síntesis de Fischer-Tropsch (FT)

En esta etapa el syngas es convertido por medio de un catalizador de hierro o cobalto, a crudo sintético siguiendo principalmente la reacción de Fischer-Tropsch:



$$\Delta H_r (227^\circ C) = -165Kj/mol \quad (4)$$

Los productos obtenidos dependen en gran medida de la composición del gas de síntesis (fracción H₂/CO), tipo de catalizador utilizado, tipo de reactor, condiciones de operación (presión y temperatura) y del proce-

samiento final de la mezcla obtenida en esta etapa. Si las condiciones de temperatura son bajas (473 -513 K) se obtiene principalmente diesel (Espinoza *et al.*, 1999), y si son altas (573 – 623 K) se obtiene principalmente gasolina (Stergaršek, 2004).

Los productos de la síntesis Fischer-Tropsch forman una compleja mezcla multicomponente con una variación sustancial en el número de carbono y tipo de producto. Los productos principales son parafinas lineales y α -oleofinas. Según (Anderson, 1956), la distribución de hidrocarburos en el producto se puede describir por la ecuación de Anderson-Schulz-Flory (ASF): $m_n = (1-\alpha) \alpha^{n-1}$ con m_n como la fracción molar de un hidrocarburo con longitud de cadena n y factor de probabilidad de crecimiento α independiente de n . El valor de α determina la distribución del número total carbonos en los productos Fischer-Tropsch. El rango de α depende de las condiciones de la reacción y del tipo de catalizador. (Dry, 1982) reportó rangos típicos de α para el Ru, Co, y Fe: 0,85-0,95, 0,70-0,80 y 0,50- 0,70, respectivamente.

Reactores FT

La reacción FT es altamente exotérmica por lo cual el principal desafío para el diseño de los reactores es remover el calor liberado, ya que si no se realiza eficientemente se genera sobrecalentamiento, ocasionando altos depósitos de carbón sobre el catalizador y una formación abundante de metano. A través de los años ha habido un gran desarrollo después del primer reactor construido comercialmente, estos avances se han desarrollado en las diferentes condiciones de reacción

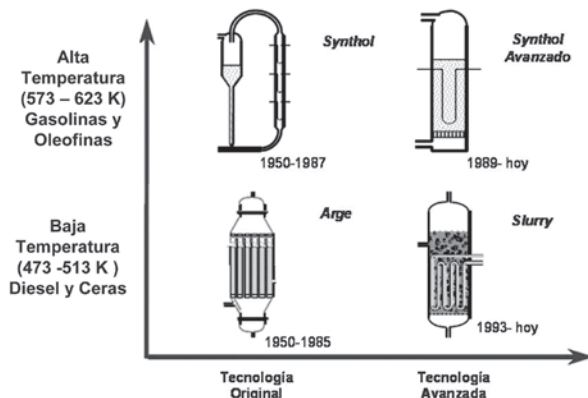


Figura 2. Reactores Fischer-Tropsch. (Jager, 2003)

(alta y baja temperatura), considerándose diferentes diseños para cada caso. Actualmente existen cuatro tipos de reactores (Figura 2), dos de ellos consideran los requerimientos de las operaciones moderadas, y los otros se utilizan en operaciones convencionales, debido a que se construyeron hace muchos años (Heydenrich, 2005). Originalmente los reactores de lecho fijo fueron utilizados para todas las operaciones a baja temperatura; mas tarde fueron diseñados como reactores de lecho fijo multi-tubulares; son utilizados comercialmente por Sasol en Sudáfrica quienes los denominan ARGE, y Shell en Malasia, típicamente operan entre 453-523 K a un rango de presiones entre 1 – 1,5 MPa (Jager, 2003). Bajo estas condiciones el reactor opera en tres fases (gas, líquido y sólido). En cuanto a los reactores a alta temperatura de lecho fluidizado que operan en dos fases (gas y sólido), su interés en operaciones modernas ha disminuido drásticamente, principalmente por los altos costos de operación y construcción que estos representan (Steynberg *et al.*, 1999).

Lecho fijo. Uno de los más tempranos desarrollos en los reactores Fischer-Tropsch fue el lecho fijo tubular, después de muchos años Ruhrchemie y Lurgi (Jager, 2003) refinaron este concepto a lo que hoy es conocido como el reactor ARGE de alta capacidad. Estos reactores generalmente contienen 2000 tubos rellenos con catalizadores de hierro inmersos en agua para remover el calor. La temperatura del baño de agua es mantenida en el reactor por el control de la presión, alta velocidades de entrada del syngas y con reciclo del gas obtenido de la reacción. El syngas es introducido por la parte superior del reactor y los productos se obtienen por la parte inferior. La eficiencia de la conversión se encuentra en un 70%. Los reactores operan a 2-3 MPa, y 493-533 K. El tiempo de vida de los catalizadores es de 70-100 días y su remoción es muy difícil (Wender, 1996).

Reactor fase Slurry. Este, es otro diseño de reactor a baja temperatura y fue considerado desde los años 50 por su pionero Kolbel (Dry, 2002). El reactor Slurry opera en tres fases y consiste en un lecho de catalizadores suspendidos y dispersos en líquido (Productos FT). El gas de síntesis es burbujeadado desde la parte inferior del reactor, logrando un excelente contacto con los catalizadores. Los reactores Slurry son optimizados con los catalizadores. Los reactores

Slurry (Figura 2) reactores Fischer-Tropsch (Jager, 2003) son optimizados a baja temperatura para una producción alta de ceras y baja de metano. Comparado con el reactor ARGE, el Slurry ofrece las siguientes ventajas: mayor control de la temperatura, fáciles de construir, sencillos de operar y bajo costo (75% menos), alta conversión de productos, menor carga y mayor tiempo de vida de los catalizadores. Debido a que el reactor trabaja en tres fases, en la corriente de salida de productos se obtiene una pequeña cantidad de catalizadores, los cuales son recuperados y cargados nuevamente al reactor (Jager, 2003). Es de aclarar que el desarrollo del reactor Slurry fue realizado en SASOL y la patente licenciada posteriormente a ExxonMobil.

Lecho fluidizado circulante. Estos reactores operan a 623 K y 2,5 MPa. La corriente combinada de syngas y gas de reciclaje entran al reactor por la parte inferior y se ponen en contacto con los catalizadores que bajan de la tubería vertical por medio de una válvula. La alta velocidad del gas arrastra los catalizadores (ocasionando que se lleve a cabo la reacción) hasta la zona donde el calor es removido; luego son transportados hasta una tolva de gran diámetro donde los catalizadores se asientan y los productos gaseosos salen del reactor por medio de un ciclón, para que luego su temperatura se disminuya y se obtengan los productos líquidos. Los reactores SYNTHOL son físicamente muy complejos e involucran circulación de una gran cantidad de catalizadores. Además, poseen capacidad limitadas de 1,200 m³ por día (Lutz, 2001).

Lecho fluidizado. Estos reactores fueron diseñados por Sasol (Jager, 2003), y han remplazado los reactores de lecho fluidizado circulante (SYNTHOL convencional). Su funcionamiento se representa así: el syngas es introducido dentro de un distribuidor y luego inyectado en un lecho fluidizado de catalizadores, los cuales se encuentran suspendidos debido a la velocidad de los gases. En el momento en que se suspenda el sistema, los catalizadores caen sobre una malla; después de producida la reacción, los gases producidos salen por la parte superior, antes pasando por unos ciclones, que permiten separar, las pequeñas cantidades de catalizadores, arrastrados por los gases producidos. El calor dentro del reactor es removido por un intercambiador de calor inmerso en el lecho (Steynberg *et al.*, 1999). Los nuevos reactores comparados con los convencionales

son casi la mitad en cuanto a costos de construcción y tamaño para la misma capacidad de producción (Hill, 1999), poseen mejor eficiencia térmica con menores gradientes de temperatura y presión a lo largo del reactor, operan a más bajo costo y con mayor flexibilidad (en cuanto a distribución de productos).

Catalizadores FT

Los metales más activos para la síntesis Fischer-Tropsch son el níquel (Ni), hierro (Fe), cobalto (Co) y rutenio (Ru), pero se ha comprobado que los más adecuados para producir hidrocarburos de mayor peso molecular (en el rango de destilados medios), son el hierro y el cobalto (Samuel, 2003). Hacia la derecha y abajo en el grupo VIII de los metales de la tabla periódica, la disociación de CO se dificulta y la hidrogenación hacia alcoholes es dominante. En la Tabla 3, se presentan las principales ventajas y desventajas de los catalizadores utilizados para llevar a cabo la reacción FT (Spath y Dayton, 2003), resaltándose el catalizador de Cobalto para su utilización en plantas a gran escala (Bartholomew, 2003).

La producción de gas de síntesis en modernos gasificadores de carbón (como los de la empresa Sasol o Shell) y de residuos de petróleo pesado, tienen un alto contenido de CO comparado con el gas de síntesis obtenido del gas natural. Si el syngas posee una fracción de H₂/CO menor de 2, entonces la reacción del CO con el vapor de agua ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) denominada WGS por sus siglas en inglés Water Gas Shift, es importante debido a que se aumenta la cantidad de hidrógeno, por lo cual se utilizan los catalizadores de hierro ya que poseen una alta actividad en presencia de esta reacción. Por otra parte, si la fracción de H₂/CO es 2, se utilizan los catalizadores de cobalto, los cuales no poseen actividad en presencia de esta reacción. El azufre es el mayor contaminante de los catalizadores, éste se encuentra presente junto al gas natural y al carbón durante el reformado de vapor o gasificación convirtiéndose primeramente en H₂S y otros sulfuros orgánicos, los cuales desactivan rápidamente cualquier tipo de catalizador FT. Idealmente el syngas debe estar libre de azufre. Sin embargo, una muy pequeña cantidad puede ser tolerada por los catalizadores, 0,2 ppm como mínimo según experiencias en la planta de Sasol en Sudáfrica (Dry y Hoogendoorn, 1981).

Tabla 3. Principales catalizadores utilizados en la reacción Fischer-Tropsch

Catalizador	Ventajas	Desventajas
Hierro (Fe)	Mínima producción de hidrocarburos ligeros. Amplio rango de fracciones de H ₂ /CO en el gas de síntesis. A altas temperaturas (613 K) es ideal para la producción de oleofinas claras con una baja selectividad hacia el metano. Mayor actividad.	Limitado para la producción de ceras pesadas. Tiende a formar carbón, causando la desactivación del catalizador. Se produce una gran cantidad de agua, lo que produce una inhibición en la actividad del catalizador, disminuyendo el crecimiento de la cadena.
Cobalto (Co)	Mayor tiempo de vida del catalizador. Baja tendencia a formar carburos a 473-573 K y 2,5-4 MPa. Gran selectividad a la formación de ceras. Menor costo operativo en el proceso. Se adicionan promotores (Ru, Re o Pt) para prevenir la desactivación del catalizador.	Menor tolerancia al azufre y al amoníaco que el catalizador de hierro. Muy reducido el rango de fracciones de H ₂ /CO. Alto precio (230 veces más que el de hierro), por lo cual es soportado sobre óxidos de metal. Pero estos a su vez maximizan la selectividad y la actividad del catalizador.
Níquel (Ni)	Pose una mayor actividad que el cobalto puro. Menos tendencia a la producción de carbón.	Forma fácilmente metal-carbonilos volátiles. En condiciones industriales, se produce principalmente metano.
Rutenio (Ru)	Catalizadores FT más activos. Se obtienen ceras de alto peso molecular a temperaturas de reacción tan bajas como 423 K. Activado en su forma metálica sin promotores para estabilizar su actividad.	Su alto precio (3x10 ⁵ veces más caro que el de hierro) lo excluye en aplicación de escala industrial. Es limitado para estudios académicos debido a la dificultad de controlar la reacción.

Química de la Síntesis de FT

La parte intrínseca de la cinética de la síntesis Fischer-Tropsch (FT) es el gradual aumento de la cadena, en efecto, es una polimerización de los grupos metilo (-CH₂-) en presencia del catalizador. La reacción de Fischer-Tropsch es una manera muy fácil de representar lo descrito anteriormente, pero realmente se llevan a cabo reacciones simultáneas para producir un amplio rango de oleofinas, parafinas, y componentes oxigenados (alcoholes, aldehídos, y ácidos). También se realiza la reacción de Bourdouard ($2CO \leftrightarrow C_s + CO_2$), la cual es la responsable de producir el carbón que se deposita sobre los catalizadores ocasionando su desactivación (Stuart, 2003). Además, como se mencionó anteriormente, si se utilizan los catalizadores de hierro se genera la reacción secundaria denominada WGS. Teóricamente sólo el metano puede producirse en un 100%; el otro producto que se puede producir a

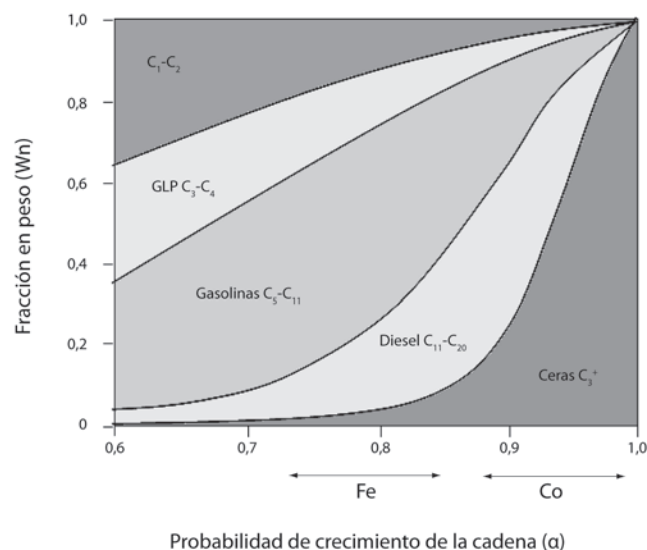


Figura 3. Probabilidad de distribución de productos por catalizador (Senden y Post, 1992)

una alta fracción son las ceras pesadas, lo cual se logra principalmente utilizando catalizadores de Co, el cual poseen una probabilidad de crecimiento de la cadena mayor que el Fe (Figura 3). La gasolina tiene un valor máximo de 48% en peso, la máxima fracción de diesel es de aproximadamente 40% y varía dependiendo del número de carbonos (Senden y Post, 1992).

Mejoramiento del producto

La última etapa es la unidad de mejoramiento del producto, en la cual se utiliza un hidrocraqueador, a un costo menor comparado con una refinería de crudo, debido a la calidad de las cadenas largas de hidrocarburos. En este proceso se consume una pequeña cantidad de H₂ y se produce una pequeña cantidad de gas (Courty y Gruson, 2001). Aparte de esto, es independiente de las unidades de todo el proceso ya que la generación del gas de síntesis debe estar sincronizada con la síntesis de Fischer-Tropsch.

En esta instancia las ceras obtenidas de la etapa anterior se convierten en los productos finales como: nafta, diesel y lubricantes, para luego ser comercializados en mercados internacionales o locales. Estos productos poseen mejores propiedades comparadas con los obtenidos de la refinación convencional de crudo; los productos líquidos tienen menor cantidad de aromáticos, no contienen azufre, nitrógeno y metales, y están constituidos principalmente de parafinas. Estas características colocan a los productos en un lugar privilegiado en el mercado, debido principalmente a las especificaciones y regulaciones, que en el presente y en el futuro cercano están exigiendo los entes medio-ambientales y los acuerdos internacionales entre países desarrollados (Yost y Owens, 2003).

El diesel GTL se puede obtener en una planta de este tipo hasta en un 70%. Este es incoloro, inodoro, y de baja toxicidad, posee un contenido de azufre menor a 5ppm y aromáticos menor al 1%, posee un número de cetano mayor de 70, comparado con las especificaciones del diesel convencional de aproximadamente 50 (SasolChevron, 2005). Por las características del diesel GTL, este se convierte en un producto con un amplio mercado internacional, ya que presenta mejores especificaciones de calidad, y menor descarga en emisiones de partículas contaminantes, que las requeridas en el futuro (Rahmim, 2003), por los entes

reguladores ambientales (Japón y Estados Unidos, 30 ppm de contenido de azufre para el año 2008). La nafta es el segundo producto en cantidad que se produce en una planta GTL y varía entre el 15 y el 25% de la producción total, dependiendo del tipo de proceso que se utilice. Este producto es de muy alta calidad y altamente parafínico; pero con la desventaja que presenta un bajo octanaje y por lo tanto no es adecuado para abastecer motores a gasolina. Por otra parte es ideal como alimento para la manufactura de etileno y parafina natural. La nafta GTL posee un octanaje (ROM) de 40, mucho menor que el octanaje de la gasolina convencional de 83 (Rahmim, 2005).

Pequeñas cantidades de productos oxigenados (principalmente etanol, metanol, n-propanol, n-butanol y acetona) pueden también ser obtenidos a partir de la corriente del agua de reacción. Por otro lado, las ceras obtenidas en el proceso, mediante hidroprocesamiento, pueden ser convertidas en cantidades adicionales de queroseno, *jet fuel*, solventes y productos especializados (Yost y Owens, 2003).

Sistemas adicionales

Además de las etapas nombradas anteriormente existen una serie de sistemas adicionales. Estos incluyen el tratamiento del agua contaminada con hidrocarburo que se produce de la reacción de Fischer-Tropsch para que luego ésta se utilice en los sistemas de vapor y necesidades generales del personal de la planta; los sistemas de tuberías que se encargan del alto flujo de calor de las unidades de procesamiento de hidrocarburos y el flujo de las unidades de procesamiento del gas (Clarke y Ghaemmaghami, 2003); sistemas de bombeo encargados de dar movimiento a las grandes cantidades de hidrocarburo; sistemas de calentamiento para lograr que el hidrocarburo llegue a su punto de burbuja durante la etapa de destilación; tanques de almacenamiento y sistemas de carga de productos. La generación de energía eléctrica es el sistema adicional tal vez más importante, más aun en proyectos a gran escala, ya que ofrecen la facilidad de transformar el calor liberado de los diferentes procesos. También se requiere la construcción de la infraestructura de administración, talleres, bodegas, contenedores, facilidades médicas, especialmente para proyectos a gran escala en locaciones remotas, donde estas construcciones pueden ser temporales o en algunos casos móviles (Wheeler, 2003).

ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA

Plantas existentes

En la actualidad, Sudáfrica es el líder mundial en producción de combustibles sintéticos, siendo Sasol la compañía productora con 1 006 372 m³ por día, de hidrocarburos líquidos a partir del gas derivado del carbón, en un complejo integrado por tres plantas situadas cerca de Johannesburgo, Sudáfrica. Otra planta que se encuentra en funcionamiento en el mismo país, la cual utiliza gas natural convencional enviado por gasoducto desde Mozambique, y que es operada por PetroSA y Statoil, es el denominado complejo Moss gas, el cual produce un total de 169 825 m³ por día, de productos GTL. Estas plantas en Sudáfrica suplen demandas internas de combustibles y para el caso de Sasol que utiliza reactores synthol avanzado en su planta en Secunda, los productos obtenidos son principalmente especializados debido a que se produce principalmente oleofinas y naftas, los cuales son exportados a más de 80 países del mundo, especialmente en Europa (Ganter, 2005). Por su parte, Shell inauguró su planta GTL en el año de 1993, en Bintulu, Malasia; la cual funciona con el gas proveniente de los campos petroleros del área marina de Sarawak. La planta de Bintulu produce 169 825 m³ por día de diesel, queroseno y naftas limpias, los cuales son comercializados en el mismo país (Idrus, 2003). También se encuentran en construcción dos plantas que utilizarán reactores fase Slurry para producir diesel principalmente, cada una con una capacidad estimada de 213 854 m³ por día a partir de gas natural; una ubicada en Nigeria y construida por la compañía SasolChevron, y la otra situada en Qatar, y construida por la unión de las compañías Sasol y Qatar Petroleum (Davies, 2003). Aparte de las anteriores, existen a nivel mundial una serie de plantas piloto por empresas como ConocoPhillips, BP, Syntroleum, Statoil, Axens, ExxonMobil, Rentech, donde la mayoría de estas se están finalizando pruebas y ya se han realizado estudios de escalamiento para aplicar la tecnología a nivel comercial (Technip, 2004).

Plantas proyectadas

En general son muchas las compañías y los países que se encuentran interesados en proyectos de esta envergadura, y por lo tanto son numerosos los proyectos que se

tienen proyectados, de los cuales unos ya se encuentran en sus etapas de factibilidad (Technip, 2004) por parte de empresas como Shell, ConocoPhillips, ChevronSasol, Syntroleum, entre otras (Tabla 4). Siendo como principal país, Qatar, que será la capital mundial del GTL en los próximos años (Schlumberger, 2003).

Tecnología GTL por empresa

A nivel mundial existe un gran número de empresas que poseen patentes de su propio proceso, entre ellas se encuentran Shell, ExxonMobil, Sasol, Rentech, Syntroleum, BP, ConocoPhillips. Muchas de las empresas nombradas anteriormente poseen proyectos a escala comercial como Sasol y Shell, seguido por ExxonMobil la cual ha realizado grandes avances en tamaño de reactores llegando a 157 000 m³ por día por reactor, pero hasta ahora no han construido plantas a gran escala. En la Tabla 5, se describe la tecnología aplicada en cada empresa.

Tabla 4. Localizaciones y capacidades estimadas de las plantas GTL al 2012

País	Compañía	Capacidad, m ³ por día
Australia	Sasol, ChevronTexaco	213 854
Australia	Shell	471 737
Bolivia	GTL Bolivia/Syntroleum	62 898
Egipto	Shell, EGPC	471 737
Indonesia	Pertamina, Rentech	100 637
Indonesia	Shell	471 737
Irán	Shell	471 737
Irán	Sasol	691 880
Nigeria	ChevronTexaco, Sasol, NNPC	213 854
Perú	Reema Int/Syntroleum	6 2898
Qatar	Shell, QPC	471 737
Qatar	ExxonMobil, QPC	628 982
Qatar	ConocoPhillips/QP	1 006 372
Qatar	Sasol/QP	817 677
Qatar	STATOIL/NIOC	459 157
Venezuela	PDVSA/Sasol	213 854
Venezuela	Sasol/PETROTRIN	188 695
Rusia	GAZPROM/YUKOSKI/Syntroleum	754 779

Tabla 5. Tecnología GTL por empresa

Empresa	Syngas	Reactor FT	Tamaño planta (m ³ por día)	Escala	Características
Sasol (Heydenrich, 1999)	ATR	Fase Slurry Lecho fijo	213 854-408 838	Comercial	Reactores de gran capacidad (106 927 m ³ por día), fácil instalación y bajo costo. No licencian su tecnología.
Shell (Winnifred and Scharauwen, 2002)	POX	Lecho fijo	>471 737	Comercial	Proyecto a gran escala para hacer viable las unidades de separación de aire. El diesel no se usa directamente. No licencian su tecnología.
ExxonMobil (Fiato, 2005)	ATR	Fase Slurry	314 491-471 737	Piloto	Mas de 500 patentes, diesel prémium compatible, no licencian su tecnología, han probado reactores FT de una capacidad de 157 000 m ³ por día.
BP (BP, 2002)	CR	Fase Slurry	62 898-106 927	Piloto	Reactor syngas modular y compacto, disminución de tamaño y peso.
Syntroleum (Syntroleum, 2005)	ATR	Lecho fijo	62 898-106 927	En construcción a escala comercial	Construyen la planta sobre un barco, para plataformas off-shore o aguas tranquilas on-shore, permiten licenciamiento de la tecnología.
Rentech (Dennis, 1999)	SMR	Fase Slurry	<31 449	Piloto	Incluye recirculación de CO ₂ , permiten licenciamiento de su tecnología
ConocoPhillips (Culligan, 2005)	COPOX	Fase Slurry	>471 737	Piloto	Proyecto a gran escala para hacer viable las unidades de Separación de aire, diesel no se usa directamente en vehículos.

Economía de proyectos GTL

En este tipo de proyectos se aplica la regla de 1:10, lo cual significa que 0,028 Tm³ (un tera pie cúbico) de reservas de gas durante 25 años producirá 1589,87 m³ por día (10 000 barriles por día) de combustibles ultralimpios. Estas plantas varían en tamaño, las cuales van de 1589,87 m³ a 1 006 372 m³ por día, según estudios de factibilidad que se han desarrollado, la inversión es muy dependiente del tamaño de la planta (Technip, 2005). También se debe tener en cuenta que este tipo de proyectos son rentables siempre y cuando el precio del

petróleo por barril se encuentre entre 15 y 20 dólares (Burke, 2003). Desde el punto de vista de inversión, la generación del gas de síntesis es el responsable de cerca del 50% del costo de la planta en algunos casos. Teniendo en cuenta el requerimiento de una planta separadora de aire; la síntesis de Fischer-Tropsch (FT), la cual es el corazón de la planta, requiere cerca del 15% de la inversión; la etapa de mejoramiento del producto requiere un 10% del capital, los sistemas adicionales como generación de energía y la infraestructura necesarias tiene una inversión de aproximadamente 25% (Ghaemmaghami, 2001).

Actualmente los costos de inversión (CAPEX) en una planta GTL pueden estar entre 20 000 y 40 000 dólares por barril producido diariamente, que depende de la capacidad de la planta. Para una planta de 1589,87 m³ por día (10 000 barriles por día) el costo de inversión sería de aproximadamente 400 millones de dólares, mientras que para una planta 314 491 m³ por día (50 000 barriles por día) su inversión sería de aproximadamente 1 200 millones de dólares y para plantas de 628 982 m³ por día (100 000 barriles por día) en adelante, su inversión sería de aproximadamente 20 000 dólares por barril producido diariamente, lo que evidencia una relación costo/beneficio mayor para plantas a gran escala (Al-Saadon, 2005). Los costos de inversión han avanzado mucho especialmente en los últimos años, la primera planta que se construyó en Sudáfrica en 1955 tuvo un costo de inversión de aproximadamente 1 000 millones de dólares. El Complejo Secunda construido en 1982 tuvo un costo de inversión de 7 000 millones de dólares, y Bintulu Malasia en 1993 tuvo un costo de 600 millones de dólares (Technip, 2004).

Los costos anuales de operación (OPEX) pueden ser de 5 a 7% del CAPEX, dependiendo de la empresa, encontrándose en rango de 4 a 8 dólares por barril (Al-Saadon, 2005). Además, a medida que se aumenta la capacidad de la planta mejor será la tasa interna de retorno (TIR) del proyecto y menores los costos de producción.

El CAPEX es un factor importante en la vida de un proyecto de GTL, debido a que los costos totales del producto se ven altamente afectados por la inversión. Según expertos en proyectos de GTL a nivel mundial, el costo de inversión representa el 50% del costo del producto, suponiendo un costo del gas de 0,5 \$US por millón de Btu (Burke, 2003). Seguido por el CAPEX se encuentra el costo del gas natural, y puede tener un gran peso si el gas natural posee costos por encima del 1 \$US por millón de Btu, debido a que por cada 0,5 \$US por millón de Btu que aumente el costo de éste, los costos de producción aumentan 5 \$US por barril producido (Rahmim, 2003).

El panorama actual de los altos precios del crudo permitirá el desarrollo de proyectos GTL, debido a que según analistas internacionales se espera que el precio del petróleo esté por encima de los 30 \$US/b (Garis y Ohadi, 2005), a este precio los proyectos de GTL po-

drían alcanzar una tasa interna de retorno (TIR) de por lo menos un 17% y un periodo de pago de la inversión de 7 años, con un costo del gas de 0,75 \$US por millón de Btu (Archila y Yubran, 2005), siendo un caso muy conservador, y para el caso más optimista se pueden alcanzar TIR de hasta de un 30% para los precios actuales del crudo. Los productos Fischer-Tropsch por su alta calidad serán comercializados a precios más elevados que los productos de una refinería convencional de crudo. Por ejemplo, el precio de venta del diesel de bajo contenido de azufre de una refinería se encuentra entre 6 y 8 dólares por encima del precio del crudo, por su parte el diesel GTL puede ser comercializado entre 8 y 11 dólares por encima del precio del crudo (Al-Saadon, 2005).

ANÁLISIS DE LA APLICABILIDAD DE LA TECNOLOGÍA GTL EN COLOMBIA

Las proyecciones del gas natural son más optimistas que las del petróleo pues se estima que el país tendrá suficiencia de gas hasta el año 2028 (UPME. 1991-2003). Por otro lado, cada vez es mayor la demanda global de generación y utilización de energías limpias. En particular, existe un gran interés en reducir las emisiones de óxidos de azufre de los combustibles fósiles. En la mayoría de los países industrializados se pretende disminuir el contenido de azufre en los combustibles líquidos, como el diesel, al rango <20 ppm.

El combustible diesel producido en el país presenta una concentración de azufre de 4000-5000 ppm, la cual se quiere disminuir a 500 ppm para el año 2008. Para llevar a cabo este mejoramiento se requiere una gran inversión en las refinerías, del orden de 700 millones de dólares (Carta Petrolera, 2002), equivalente al costo de montaje de una planta con la tecnología “Gas-To-Liquids” (GTL) de 10.000 b/d, para la conversión de gas natural a combustibles líquidos ultra-limpios.

Demanda nacional

Antes de realizar una descripción del mercado nacional de combustibles, es preciso hacer un balance general actualizado, del sistema de abastecimiento Colombiano, así como la infraestructura de producción de combustibles que actualmente se encuentran en operación. El país cuenta con la siguiente infraestructura para el abas-

tecimiento de combustibles, dos refinerías: Cartagena de 80 000 b/d y Barrancabermeja de 240 000 b/d, la carga diaria la abastece el 71% del mercado nacional y el 29% restante es exportado; dos mini refinerías: Apiay de 2 500 b/d, destinada básicamente a producir Asfalto, y Orito de 2 000 b/d, para abastecer las necesidades internas de la Superintendencia; adicionalmente el país cuenta con una refinería privada de 14000 b/d en el Magdalena Medio (Refinare).

En el mercado nacional, actualmente se están importando alrededor de 4 000 b/d de combustible diesel; con el aumento de la capacidad de la refinería de Cartagena en 70 000 b/d, se supliría la demanda de este combustible, desde la puesta en marcha del Plan Maestro hasta aproximadamente el 2012, año en el cual la demanda llegará a 100 000 b/d (ZAMORA, 2004); a partir de este momento, la capacidad de refinación del país no alcanzará para abastecer la demanda interna de este combustible. Según proyecciones de la Agencia Nacional de Hidrocarburos para el 2015 la demanda de diesel será de 110 000 b/d y de 130 000 b/d para el 2020; lo cual evidencia una demanda por cubrir de 30 000 b/d a esta fecha, parte de la cual se podría suplir con diesel GTL mezclado con el diesel convencional. En cuanto a la demanda internacional, el mercado de estos productos es bastante grande, y la capacidad de producción proyectada al 2020 de las plantas de GTL, de 2 millones de b/d, no alcanzaría a suplir ni el 2% de la demanda potencial de este combustible (Mcneille, 2001). Con esto una capacidad inicial planteada podría estar alrededor de los 50 000 b/d, para suplir en gran parte el desabastecimiento proyectado para el país.

Disponibilidad de reservas de gas natural en Colombia

Teniendo en cuenta la disponibilidad de materia prima, existen actualmente en Colombia 2,3 Tcf de gas natural, sin ningún esquema de comercialización, ubicados en el interior del país, principalmente en los campos de Cusiana y Cupiagua, y de los cuales 1 Tcf serían consumidos en la operación propia de los campos; con esto solo habría disponibilidad de aproximadamente 1 Tcf, lo cual limitaría el tamaño de la planta a 10 000 B/d, dejando al país en un desabastecimiento futuro de gas natural según las proyecciones de consumo. Sin embargo, con la gran tendencia hacia la exploración en la Costa Atlántica, por parte de Ecopetrol,

ExxonMobil y Petrobrás, se prospecta un potencial de reservas de gas natural en esta zona, alrededor de los 40 Tcf (Carta Petrolera, 2004). Este potencial de reservas permitiría el desarrollo de un proyecto GTL, a gran escala, el cual podría ser de la capacidad de 50 000 B/d, con la utilización de 5 Tcf de reservas, y un alimento a la planta de 500 MMPCD de gas natural (Archila y Yubran, 2005).

CONCLUSIONES

- La tecnología GTL es la mas importante en el proceso Fischer-Tropsch a baja temperatura, con la utilización de reactores fase Slurry con catalizadores de cobalto para obtener principalmente diesel, y el reformado auto - térmico para la obtención del syngas, con el fin de obtener una relación costo/beneficio alta.
- El proceso Fischer-Tropsch es una tecnología probada que permite no solamente monetizar las reservas de gas natural, sino dar un valor agregado a este y obtener combustibles amigables al medio ambiente.
- Los productos obtenidos por medio de esta tecnología son diesel, naftas, queroseno, ceras y parafinas; la cantidad de cada uno de ellos dependerá de las condiciones del reactor y de la refinación final del producto.
- Altos costos del gas natural y bajos precios del crudo, representan un alto riesgo al momento de invertir en un proyecto de este tipo. A su vez, para proyectos a gran escala y bajos precios del gas se obtienen los mejores beneficios económicos.

REFERENCIAS

- Agge, K., 2002. "Economic gas to liquids technologies: A new paradigm for the energy industry". Syntroleum Corp, Tulsa, U.S.A.
- Ahmad, I., Zughaid. M., El Arafí M. G., 2001. "Gas to liquid: New energy technology for the third millennium". *10th*

- Internacional Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi, United Arab Emirates, SPE 78573.
- Al-Saadon, F., 2005. “Economics of GTL plant”. *14th SPE Middle east oil and gas conference*, Bahrain, Saudi Arabia, SPE 94580.
- Anderson, R. B., 1956. “Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis”, 4. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Apanel, G., 2005. “GTL update”. *14th SPE Middle East Oil and Gas Conference*, Bahrain, Saudi Arabia, SPE 93580.
- Archila, J. y Yubran, Y., 2005. “Estudio de pre-factibilidad técnico-económico para la implementación de un proyecto de GTL en Colombia”. *Tesis*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Bartholomew, C., 2003. “History of cobalt catalyst design for FTs”. *National Spring Mtg. of the American Institute of Chemical Engineers*, New Orleans.
- Blutke, A., Bohn, E., Vavruska, J., 1999. “Plasma technology for syngas produce for offshore GTL plants”. *Managing Associated Offshore Natural Gas in Houston*, Texas.
- BP., 2005. “BP Statistical review of world Energy”. Londres, Inglaterra.
- BP., 2002. “Alchemy in Alaska”, *Frontiers*, BP plc, Alaska.
- Burke, B., 2003. “Viable GTL in volatile market”. *Hydrocarbon Engineering*, 22pp.
- Carta Petrolera*. Octubre-Diciembre, 2002, Pág. 13-17.
- Carta Petrolera*. Septiembre, 2004; Pág. 33-35.
- Chew, K., 2003. “Quantifying the world’s gas resources”. *Fundamental of gas to liquids, Petroleum Economics*, Londres, Inglaterra, 11pp.
- Clarke, S. and Ghaemmaghani, B., 2003. “Tacking GTL forward—engineering a gas—to—liquid projects”. paper publicado in: *www.tcetoday.com*, Julio.
- Courty, P. and Gruson, J., 2001. “Refining clean fuels for the future”, *Oil & Gas Science and Technology*, 56 (5), Éditions Technip, Francia, 515-524.
- Culligan, M., 2005. “GTL. New Technology for a New Industry”, *Doha Gas Conference*, ConocoPhillips, Qatar.
- Davies, P., 2003. “Gas to Liquids – Global Prospect”. *Deutsche Oil and Gas conference*, Amsterdam.
- Davis, B., 1997. “Fischer-Tropsch synthesis”. *Center for Applied Energy Research*, 8 (3): 1-4.
- Dennis, L., 1999. “Real Fischer-Tropsch Technology for Real Projects”. *Howard Weil Conference*, Rentech Inc, Houston.
- Doria, I. and Siallagan, C., 2000. “Gas-to-Liquids Technology for Bunyu Field, East Kalimantan, Indonesia”. *SPE/CERI Gas Technology Simp.*, Calgary.
- Dry, M. E., Hoogendoorn, J., 1981 “Technology of Fischer-Tropsch process”. *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 23, U.S.A.
- Dry, M. E., 1982. “Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis”. *J. Mol. Catal.* 17, 133-144.
- Dry, M. E., 2002. “The Fischer-Tropsch process: 1950-2000”. *Catalysis Today*, 71(3-4):227-241.
- EIA., 2000. “World Natural Gas Production”. US Energy Information Agency.
- Espinoza, R., Steynberg, A., Vosloo, A., 1999. “Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective”. *Applied Catalysis*, Elsevier, Sasol Technology Research and Development Division, Sudafrica.
- Fiato, R., 2005. “ExxonMobil’s advanced Gas-to-liquids technology-AGC-21”. *14th SPE Middle East oil & gas conference*, SPE 93653, Bahrain.
- Fleisch, T., 2004. “Beyond GTL-FT: Large-scale gas conversion through oxygenates”. *7th Natural Gas Conversion Symp.*, Dalian, China.
- Freide, J., Gamlin, T., Ashkley, M., 2003. “The ultimate clean fuel gas-to-liquid products”. *Hydrocarbon processing, Special report*, Londres, 52-58.
- Ganter, E., 2005. “Sasol overview & strategic drivers”. *8th CSFB Global Oil & Gas Conference*, Londres.
- Garis, D., Ohadi, M., 2005. “Oil Price Increases and the Energy Industry: What Role for the Majors?”. *14th SPE middle east oil and gas conference*, Bahrain, Saudi Arabia, SPE 93755.
- Ghaemmaghani, B., 2001. “GTL: Progress and Prospects - Study yields generic, coastal-based GTL plant”. *Oil and Gas J.*, 99 (11), Estados Unidos.

- Guinand, E., 2004. "Opciones de monetización y comercialización de reservas de gas". *Primer seminario internacional sobre abastecimiento de hidrocarburos*, Bogotá, Colombia.
- Heydenrich, P., 1999. "Sasol's Slurry Phase Process – The challenge of Putting it together". *AICHE Spring Mtg*, Houston, Estados Unidos.
- Heydenrich, R., 2005. "Sasol Overview". *Howard Weil Energy Conference*, Sasol Limited.
- Hill, C., 1999. "An overview of Sasol's gas to liquids technology and ventures". *Monetising Stranded Gas reserves '99*, Houston.
- Holmes, J., Agge, K., 2003. "Syntroleum Corporation 2003 Annual Report to Shareholders". Syntroleum Corporation, Tulsa, Estados Unidos.
- Idrus, S., 2003. "Bintulu: Commercialising shell's first GTL plant". *Fundamental of gas to liquids*, Petroleum Economics, Londres, 48-50.
- Jager, B., 2003. "Fischer-Tropsch Reactors". *AICHE Mtg*. New Orleans, Estados Unidos.
- Korobitsyn, M., Van Berkel, B., Christie, G., 2000. "ECN-Fuels, Conversion & Environment". Agency for Energy and Environment Novem BV, Suiza.
- Lutz, B., 2001. "New age gas-to-liquids processing". *Hydrocarbon Engineering*, 6 (11), Londres.
- Mneille, Graham. 2001." Looking to the Future - BP Amoco's Gas-to-Market Outlook". Bahrain, Saudi Arabia, SPE 68149.
- Mneille, G., 2001. "The role of gas conversion in gas economy". *6th Natural Gas Conversion Symp.*, Atlanta.
- Rahmim, I., 2005. "GTL Prospects". *Oil and Gas J.*, U.S.A.
- Rahmim, I., 2003. "Gas-to-liquid Technologies: Recent Advances, Economics, Prospects". *E-Metaventure Inc*, Texas, Estados Unidos.
- Ramirez, A., 2003. "Gas to Liquids (GTL), an Overview". *Ingeniería Química, Achema Especial*, Madrid, España.
- Samuel, P., 2003. "GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis". *Bulletin of the Catalysis society of India*, Central Fuel Research Institute. Dhanbad.
- Sasol Ltd., 2001. "Sasol 50 years of innovation". Corporate Communications department of Sasol Limited, Johannesburg, Sudáfrica.
- SasolChevron, 2005. "GTL products: changing paradigms meeting market challenges". *2005 Doha Gas Conference*, Qatar.
- Schlichting, H., 2003. "Update on lurgi syngas technologies". *Gasification Technology 2003*, San Francisco, Estados Unidos.
- Schlumberger Inc., 2003-2004. "El dinámico mercado del gas natural". *Oilfield Review*, Estados Unidos, 5pp.
- Schlumberger Inc., 2003. "Turning Natural Gas to Liquid". *Oilfield Review*, Estados Unidos, 33pp.
- Schubert, P, LeViness, S., Arcuri, K., 2001. "Development of the modern Fischer-Tropsch process (1958-1999)". Syntroleum Corporation Inc, Tulsa, Estados Unidos.
- Sehiro, Y., Nakamura, A., Sacomota, A., 2004. "New GTL process – Best candidate for reduction of CO2 en Natural Gas Utilization". *SPE Asian Pacific Oil and Gas conference*, Australia, SPE 88628.
- Senden, M. and Post, M., 1992. "Engineering aspect of conversion of natural gas into middle distillates". *NATO ASI, Serie Applied Sciences N°225*, Estados Unidos.
- Spath, P. and Dayton, D., 2003. "Preliminary Screening-Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas". National Renewable Energy Laboratory, Colorado, Estados Unidos.
- Stergaršek, A., 2004. "Cleaning of syngas derived from waste and biomass gasification/pyrolysis for storage or direct use for electricity production". *Workshop: Production and Purification of Fuel from Waste and Biomass*, KOŠICE.
- Steynberg, A., Espinoza, R., Jager, B., Vosloo, A., 1999. "High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice" *Applied Catalysis*, Elsevier, Sasol Technology Research and Development Division, Sudafrica.
- Stranges, A., 2003. "Germany's Synthetic Fuel Industry 1927-45". *AICHE 2003 Spring National Mtg.*, New Orleans.
- Stuart, R., 2003. "The Fischer-Tropsch Process". Tennessee Technological University, www.fischer-tropsch.org.

- Syntroleum, 2005. “GTL: Exploiting Remote Gas Discoveries”. *Investor Conference*, Tulsa, Estados Unidos.
- Technip Italy, 2004. “GTL: una noava realtà”. ANIMP - *Convegno Previsioni di Mercato*, Roma, Italia.
- UPME., 1991-2003. Estadísticas Minero Energéticas de la UPME.
- Watts, P., 2003. “Building Bridges—Fulfilling the Potential for Gas in the 21st Century”. *Congreso Mundial del Gas*, Tokio, Japón.
- Wender, I., 1996. “Reactions of synthesis gas”, *Fuel Processing Technology*, 48 (3), Estados Unidos.
- Wheeler, F., 2003. “Plant design and engineering of a plant GTL”. *Hydrocarbon Asia*.
- Winnifred, G. and Scharauwen, F., 2002. “World scale GTL”. *Hydrocarbon Engineering*, Shell Global Solutions, Londres.
- Yost, D. and Owens, E., 2003. “GTL fuels improve air quality”, *Fundamental of gas to liquids. Petroleum Economics*, Londres, Inglaterra, 34-37.
- Zamora, A., 2004. Elementos de un Plan de Acción de Abastecimiento de Hidrocarburos, Derivados y Productos. Agencia Nacional de Hidrocarburos.
- Zeebroeck, V., 2002. “Conversión de hidrocarburos gaseosos a líquidos”. *Ingeniería Química*.

