

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE DISEÑO INDUSTRIAL



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Obtención de combustibles sintéticos renovables apoyándose en un Digital-Twin para una planta de demostración que utiliza un reactor Fischer-Tropsch.

Production of renewable synthetic fuels based on a Digital-Twin for a demonstration plant using a Fischer-Tropsch reactor.

Tutor Académico: LUIS MIGUEL RODRIGUEZ ANTON - UPM

Tutor/es: CRISTINA AGUILAR GARCIA & FRANCISCO PÉREZ HERRERO - REPSOL

Álvaro Pajares Fernández

Máster en Energías Renovables y Medio Ambiente

Curso académico 2023-2024

Convocatoria Julio

Resumen:

El desarrollo de tecnologías renovables es crucial para la transición energética hacia una economía baja en carbono. Este trabajo de fin de máster, realizado en colaboración entre la Universidad Politécnica de Madrid y REPSOL, se centra en el diseño mediante una herramienta software de un reactor de combustibles renovables Fischer-Tropsch, con el objetivo de crear un gemelo digital de la planta de demostración actualmente en construcción. El reactor Fischer-Tropsch es un componente fundamental en la producción de los e-fuels, y su optimización es clave para la viabilidad industrial del proceso de conversión de monóxido de carbono e hidrógeno en hidrocarburos.

En la primera fase del trabajo, se realizó un benchmarking de software de simulación industrial para seleccionar la herramienta más adecuada. Se evaluaron KBC Petrosim, Aspen HYSYS y Aspen Plus, enfocándose en la capacidad de cada uno para integrar reacciones químicas complejas y realizar análisis multivariable. Posteriormente, se simuló el proceso de Fischer-Tropsch utilizando el software seleccionado, completando un diagrama de flujo del proceso y aplicando cálculos multivariables para un estudio de sensibilidad. Esto permitió la identificación de parámetros clave para la optimización del reactor.

Finalmente, se evaluó el producto final del proceso en términos de su viabilidad industrial. Los resultados indican que el uso de tecnologías de simulación avanzadas puede significativamente mejorar la eficiencia y rentabilidad de los reactores Fischer-Tropsch, facilitando la integración de e-fuels en la matriz energética.

El presente documento abarca desde la conceptualización de la tecnología y el análisis de las herramientas de simulación, hasta la simulación detallada y el análisis de viabilidad, proporcionando una base sólida para la construcción y operación eficientes del reactor a escala industrial.

Abstract:

The development of renewable technologies is crucial for the energy transition towards a low-carbon economy. This Master's thesis, conducted in collaboration between Universidad Politécnica de Madrid and REPSOL, focuses on designing a Fischer-Tropsch renewable fuels reactor using software tools, with the aim of creating a digital twin of the demonstration plant currently under construction. The Fischer-Tropsch reactor is a fundamental component in the production of e-fuels, and its optimization is key to the industrial viability of the process for converting carbon monoxide and hydrogen into hydrocarbons.

In the initial phase of the work, a benchmarking of industrial simulation software was carried out to select the most suitable tool. KBC Petrosim, Aspen HYSYS, and Aspen Plus were evaluated, focusing on each one's ability to integrate complex chemical reactions and perform multivariable analysis. Subsequently, the Fischer-Tropsch process was simulated using the selected software, completing a process flow diagram and applying multivariable calculations for a sensitivity study. This enabled the identification of key parameters for reactor optimization.

Finally, the final product of the process was evaluated in terms of its industrial viability. The results indicate that the use of advanced simulation technologies can significantly improve the efficiency and profitability of Fischer-Tropsch reactors, facilitating the integration of e-fuels into the energy matrix.

This document covers everything from the conceptualization of the technology and analysis of simulation tools, to detailed simulation and viability analysis, providing a solid foundation for the efficient construction and operation of the reactor at an industrial scale.

Índice

1. Introducción	2
1.1. Situación actual de los combustibles renovables y sintéticos.	2
1.2. Combustibles sintéticos	6
1.2.1. Captura de CO_2 en la unidad de Reformado de Vapor y Captura Directa de la Atmósfera - DAC & Transformación del CO_2 en CO mediante RWGS. . .	6
1.2.2. Electrolizadores - Formación de hidrógeno verde.	12
1.2.3. Fuentes Renovables y excedentes de energía.	16
1.3. Reactor de Fischer - Tropsch	18
1.3.1. Método CANS [®]	23
2. Desarrollo del Estudio	26
2.1. Modelo termodinámico.	26
2.1.1. Introducción al Modelo Termodinámico en la Cadena de Producción de Hidrocarburos mediante el Proceso Fischer-Tropsch	26
2.1.2. Análisis detallado de la elección de la Ecuación de Estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) para el proceso Fischer-Tropsch (FT)	27
2.2. Cinética de reacción.	29
2.2.1. Mecanismos de polimerización	29
2.3. Benchmark de softwares comerciales	35
2.3.1. Valoración Aspen Hysys.	35
2.3.2. Valoración Aspen Plus.	35
2.3.3. Valoración KBC-Petrosim.	36
2.4. Diagrama de Flujo del Proceso.	38
2.5. Simulación y Proceso.	40
2.5.1. Planteamiento de la simulación.	40
2.5.2. Configuración de la simulación.	43
3. Cálculos	53
3.1. Cálculos de la cinética de la reacción.	53
3.1.1. Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)	54
3.1.2. Cálculo de las constantes pre-exponenciales y energías de activación.	57
3.1.3. Cálculo de coeficientes estequiométricos y selectividad	59
3.2. Resultados de los estudios “What If”. Coeficientes KPI (key performance indicator).	63
3.2.1. Metodología del Caso Base	63
3.2.2. Estudios de sensibilidad - Coeficientes KPI (“Key Performance Indicator”)	72
4. Conclusiones.	82
5. Agradecimientos.	84

1. Introducción

1.1. Situación actual de los combustibles renovables y sintéticos.

El panorama energético global está atravesando una transición significativa, impulsada por la urgente necesidad de abordar el cambio climático y el declive de las reservas de combustibles fósiles convencionales. Los e-fuels o combustibles sintéticos han surgido como un posible cambio de paradigma en este contexto, ofreciendo la promesa de energía sostenible y limpia que podría revolucionar el sector del transporte y producción. Este trabajo tiene como objetivo diseccionar el estado actual de la tecnología Fischer-Tropsch, reactor clave para la sintetización de los e-fuels.

Respecto a las dinámicas de mercado, se espera que el mercado de combustibles sostenibles, incluidos los e-fuels, crezca exponencialmente. Según algunas estimaciones, la inversión requerida para satisfacer la creciente demanda podría superar los 50 mil millones de dólares anuales después de 2030. Este aumento está basado en el cambio hacia combustibles más sostenibles y descarbonizados según lo estipulado por los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) y el creciente impulso social hacia fuentes de energía más verdes [1].

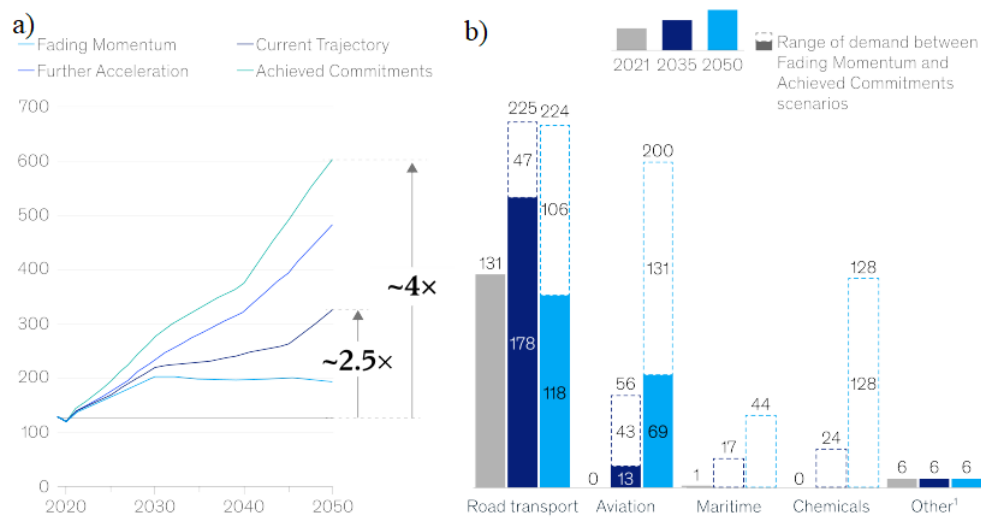


Figura 1: Ilustración de una visión optimista del futuro para los combustibles sostenibles, donde, bajo los escenarios más ambiciosos y con el cumplimiento de los compromisos actuales, la demanda de estos combustibles podría aumentar significativamente, especialmente en el sector del transporte [1].

En la Figura 1a, a la izquierda las líneas muestran la proyección de la demanda de combustibles sostenibles hasta el año 2050 bajo diferentes escenarios. Hay cuatro escenarios presentados: 1. “Fading Momentum” (Pérdida de impulso) sugiere una tendencia decreciente o una desaceleración en el crecimiento de la demanda. 2. “Current Trajectory” (Trayectoria actual) refleja la proyección basada en los compromisos y acciones actuales. 3. “Further Acceleration” (Mayor aceleración) indica un crecimiento más rápido de la demanda debido a una adopción más amplia y rápida de políticas y tecnologías sostenibles. 3. “Achieved Commitments” (Compromisos logrados) muestra lo que podría ser si se cumplieran todos los compromisos actuales en su totalidad. La demanda de combustibles sostenibles en el escenario más ambicioso podría cuadruplicarse para 2050 en comparación con la trayectoria actual.

A la derecha, en la Figura 1b, el gráfico de barras compara la demanda de combustibles sostenibles entre diferentes sectores en tres años distintos: 2021 con datos de demanda real y 2035 y 2050 son proyecciones de demanda. Las barras representan los sectores de transporte por carretera, aviación, marítimo y químicos, así como un grupo categorizado como “Otro” que incluye el consumo marginal de biodiésel en ferrocarril, industria, edificios y generación de electricidad. La parte sombreada de cada barra muestra el rango de demanda potencial entre los escenarios de “Fading Momentum” y “Achieved Commitments”. La demanda para el transporte por carretera parece ser la más alta y muestra un considerable crecimiento estimado. La aviación y el marítimo también muestran crecimiento, pero en menor medida, mientras que los sectores químicos y otros tienen una demanda mucho menor.

Los e-fuels se sintetizan utilizando dióxido de carbono e hidrógeno, este último producido típicamente a través de electrólisis alimentada por fuentes de energía renovable. El proceso culmina en la creación de combustibles líquidos o gaseosos que pueden integrarse fácilmente con las infraestructuras de combustible existentes, como veremos más adelante en detalle en la sección 1.2. La técnica novedosa de los e-fuels radica en su capacidad de “inserción directa”, lo que les permite mezclarse o reemplazar completamente los combustibles convencionales sin la necesidad de nuevos motores o sistemas de distribución [2]. Además la infraestructura es común a un 85 % y los sistemas de logística y distribución pueden usarse sin problemas.

Las políticas medioambientales actuales desempeñan un papel crucial en la configuración y desarrollo futuro de los e-fuels. El Acuerdo de París, con su objetivo de mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 1.5°C [3], actúa como un catalizador para el desarrollo de sistemas de energía más limpios, incluyendo los e-fuels. En Europa, el Pacto Verde y el paquete “Fit for 55” [4] son impulsores políticos críticos que promueven el uso de e-fuels al establecer objetivos ambiciosos para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Tales políticas son catalizadores para fomentar un ambiente propicio para el desarrollo de los e-fuels, con la Unión Europea y América del Norte esperando representar una parte sustancial de la inversión en tecnologías de combustibles sostenibles [5].

Las previsiones tecnológicas para la producción de e-fuels están evolucionando rápidamente, con procesos como la gasificación Fischer-Tropsch (FT, que se detallará más adelante), power-to-liquid (PtL) y las rutas methanol-to-jet a la vanguardia. A pesar de su mayor gasto de capital, estas tecnologías prometen costes operativos más bajos a largo plazo debido a su capacidad para aprovechar materias primas más diversas y abundantes en comparación con rutas como el biodiésel o el bioetanol.

Además, la innovación tecnológica en la producción de energía renovable, particularmente en energía solar y eólica, está destinada a reducir los costes de la electricidad, que es un insumo significativo en la producción de e-fuels. Los países y regiones con abundantes recursos renovables probablemente obtendrán una ventaja competitiva, pudiendo convertirse potencialmente en centros de industrialización verde [1]. Es por ello que el objetivo de Repsol es posicionarse como uno de los líderes europeos en producción de hidrocarburos renovables procedentes de fuentes de energía verde cumpliendo así el propósito de «**NetZero**» para 2050.

Se puede decir, por tanto, que los e-fuels se encuentran en los umbrales de una nueva era dentro del panorama energético y con una importancia muy significativa. Su relevancia en el futuro viene dada por su capacidad para acoplarse con los sistemas energéticos actuales, tendiendo un puente hacia el cumplimiento de los retos de sostenibilidad sin la necesidad de cambios drásticos en la infraestructura, lo que previsiblemente facilitará su adopción. Además, su potencial para descarbonizar sectores que son difíciles de electrificar, como la aviación, la marina y el transporte pesado,

refuerza aún más su posición como un componente crítico de las soluciones energéticas futuras.

A medida que las políticas y tecnologías continúan evolucionando, el papel de los e-fuels en la consecución de una economía de carbono cero se vuelve cada vez más evidente. Como cualquier tecnología emergente, hay obstáculos que superar. La materia prima para la producción de e-fuels, aunque renovable, requiere una gestión cuidadosa para evitar la creación de nuevas presiones ambientales. Además, si el transporte de estos combustibles no se gestiona eficientemente, podría anular algunos de los ahorros de carbono que prometen, siendo así también, un reto el transporte y distribución del H_2 necesario para su síntesis. Sin embargo, los avances en tecnología de electrólisis (nuevos electrolizadores tipo *PEM* y *Óxidos sólidos*), desarrollo de catalizadores y eficiencia en la captura de carbono están preparados para abordar estos desafíos, allanando el camino gradualmente para una adopción más amplia y mayores inversiones en e-fuels [6].

A medida que los costes de la energía renovable continúan cayendo y más naciones se comprometen con los objetivos de «*Net Zero*», los e-fuels representan un camino tecnológico clave que se alinea con los esfuerzos globales de descarbonización. Esta transición a los e-fuels, aunque compleja, es facilitada por una combinación de incentivos políticos, avances tecnológicos y dinámicas de mercado que reconocen los beneficios económicos y ambientales a largo plazo de un sistema energético sostenible y resistente.

Implicaciones Políticas y el Camino a Seguir

La creciente trayectoria de los e-fuels depende de marcos políticos coherentes y con visión de futuro que puedan estimular tanto la oferta como la demanda. Subsidios, incentivos fiscales y mandatos pueden ayudar a cubrir los costes de la nueva tecnología y asegurar la competitividad en el mercado. Además, instrumentos políticos destinados a penalizar los combustibles intensivos en carbono pueden nivelar el campo de juego para los e-fuels.

En el sector del transporte, particularmente en áreas como el transporte de larga distancia, la navegación y la aviación, donde la electrificación es menos factible, los e-fuels ofrecen un medio inmediato y efectivo para reducir las emisiones. La Agencia Internacional de Energía Renovable (IRENA) señala la importancia de la política y la inversión en estos sectores para capitalizar el potencial de los e-fuels y reducir los costes a través de la escala [7]. Además, los beneficios socio-económicos de los e-fuels no deben subestimarse. El desarrollo de e-fuels puede fomentar la creación de empleo, promover la seguridad energética y contribuir a la resiliencia de las economías nacionales. A medida que el mercado de los e-fuels madure, los países que invierten en estas tecnologías probablemente verán una diversificación de sus carteras energéticas y una mayor participación en el mercado energético global.

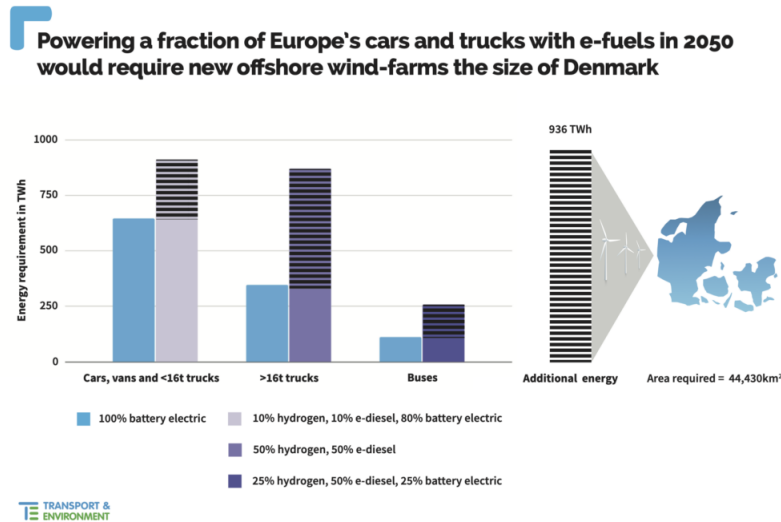


Figura 2: Viabilidad y la inversión en infraestructuras necesarias [8].

La Figura 2 muestra la viabilidad y la inversión en infraestructuras necesarias para incorporar e-fuels en la matriz energética en el transporte rodado de Europa hacia 2050. Subraya la eficiencia energética de los vehículos eléctricos de batería en comparación con las combinaciones que involucran e-fuels, destacando la necesidad de expansión significativa de los parques eólicos marinos para cumplir con el consumo energético proyectado de e-fuels. Esta información es crucial para planificar la transición energética y justificar la implementación de los e-fuels en la industria, equilibrando un compromiso entre eficiencia energética y viabilidad de implementación.

Comisión Europea y marco normativo. RED III & RFNBO.

La comisión Europea, que busca reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y fomentar el uso de fuentes de energía limpia legisla la hoja de ruta a seguir de la industria del O&G. En este contexto, la Directiva de Energías Renovables (RED III) [9] de la Comisión Europea es una regulación que establece objetivos para aumentar el uso de energías renovables en diferentes sectores, incluyendo el transporte. La RED III es una parte clave del paquete “Fit for 55”, diseñado para aumentar la proporción de energía renovable en el consumo total de energía de la UE al 42.5% para 2030. Esta directiva también promueve el uso de RFNBO al establecer objetivos específicos para diferentes sectores. La RED III promociona los combustibles renovables de origen no biológico (RFNBO)[10] al establecer criterios y objetivos específicos para la incorporación de estos combustibles en el mix energético, fomentando la innovación y el desarrollo tecnológico en el ámbito de los e-fuels, entre otros.

En cuanto a los RFNBO representan una categoría de e-fuels o combustibles sintéticos. Como ya se ha explicado, estos combustibles se generan a partir de la captura CO_2 y su combinación con H_2 producido mediante electrólisis del agua, utilizando energía de fuentes renovables. Los RFNBO pueden integrarse en la infraestructura de combustible existente y contribuir significativamente a la descarbonización, especialmente en sectores difíciles de electrificar como la aviación y el transporte marítimo [11].

En conclusión, los e-fuels, con su capacidad para integrarse en los marcos energéticos existentes y contribuir a reducciones significativas en las emisiones de gases de efecto invernadero, se presentan como un pilar para la futura matriz energética. Su desarrollo es simbiótico con el imperativo global

de transición hacia energías limpias y representa una intersección entre la administración ambiental y la innovación tecnológica. Si bien quedan desafíos, el esfuerzo conjunto de los responsables de políticas, líderes de la industria y la comunidad científica sugiere un papel brillante y vital para los e-fuels en un futuro sostenible [12].

Las perspectivas delineadas aquí proporcionan una visión amplia de la situación actual y el panorama futuro de los e-fuels, abarcando dinámicas de mercado, entornos políticos y tendencias tecnológicas. El papel crítico que juegan los e-fuels en las estrategias de descarbonización—ayudado por políticas de apoyo y continua innovación—subraya su creciente relevancia como parte del cambio global hacia soluciones de energía sostenible.

1.2. Combustibles sintéticos

1.2.1. Captura de CO_2 en la unidad de Reformado de Vapor y Captura Directa de la Atmósfera - DAC & Transformación del CO_2 en CO mediante RWGS.

La RED III impulsa el desarrollo de los RFNBO mediante políticas e incentivos que promueven su producción y uso. Establece un marco normativo para la captura de CO_2 , facilitando tecnologías existentes para su captura y optimización futura. Entre las tecnologías permitidas se incluyen el reformado de vapor de agua, y el proceso de Captura Directa de Aire (DAC). Sin embargo, es importante destacar que, según la normativa de la RED III, a partir de 2041 no se permitirá la síntesis de RFNBO utilizando CO_2 capturado de fuentes de origen fósil. Esto incluye procesos como la captura de CO_2 de fuentes industriales, anteriormente permitidos.

1. Captura de CO_2 de fuentes industriales:

La captura de CO_2 de procesos industriales, como la producción de cemento o acero, donde el CO_2 es un subproducto inevitable, es una forma eficiente de reducir las emisiones. Este CO_2 capturado puede ser utilizado para la producción de RFNBO.

2. Captura directa de aire (DAC):

Este método innovador involucra la captura de CO_2 directamente del aire ambiental. Aunque es energéticamente intensivo, DAC ofrece una solución para reducir el CO_2 atmosférico. Sin embargo, como se explica en esta sección, no será implementado hasta que los costes operativos sean más reducidos y sea viable energéticamente.

3. Captura de CO_2 a partir de Steam Reforming (SR):

Éste es el método que usará el proceso para la síntesis de e-fuels en la planta de Bilbao. Involucra la captura de CO_2 generado en el proceso de reformado de vapor, típicamente utilizado en la industria petroquímica para producir hidrógeno a partir de metano. El CO_2 emitido en este proceso se captura para su uso en la síntesis de RFNBO, ofreciendo una forma de reciclar emisiones de carbono de procesos industriales existentes.

Captura de CO_2 a partir de Steam Reforming (SR)

El Steam Reforming, también conocido como reformado con vapor, es una reacción química donde el metano (CH_4) y el vapor de agua (H_2O) reaccionan en presencia de un catalizador para producir monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2). Esta reacción es endotérmica y se representa como sigue:



El CO_2 se genera durante el ajuste de la relación H_2/CO mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua:



Este CO_2 capturado es del excedente de todo el conjunto de operaciones que se llevan en la planta y se emite por las chimeneas, es ahí donde se captura y se puede utilizar para su valorización y producción de RFNBO, cerrando el ciclo de carbono y reduciendo las emisiones globales de gases de efecto invernadero. La utilización de CO_2 en la síntesis de combustibles sintéticos no solo ayuda a reducir las emisiones, sino que también contribuye a la sostenibilidad de las operaciones industriales al convertir un residuo en un recurso valioso.

Captura Directa de la Atmósfera (DAC)

- La Captura Directa de Aire (DAC) es un proceso técnico para extraer dióxido de carbono (CO_2) directamente de la atmósfera. La tecnología DAC se basa en principios químicos y termodinámicos fundamentales para separar el CO_2 de otros gases atmosféricos.

La captura se realiza parcialmente a través de dos métodos principales: la adsorción con sólidos y la absorción con líquidos.

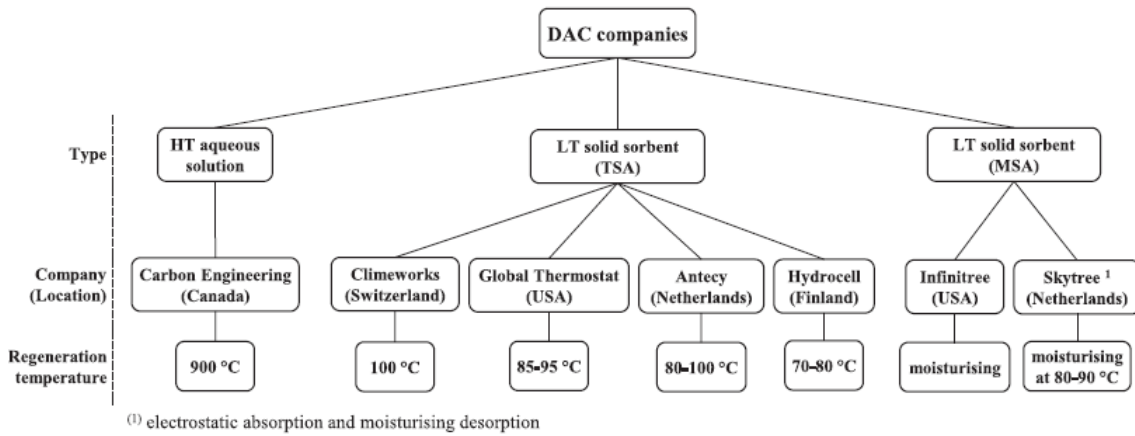


Figura 3: Empresas activas en el campo del CO_2 DAC. HT: Abreviaturas: alta temperatura; LT: baja temperatura; MSA: adsorción por cambio de humedad; TSA: adsorción por cambio de temperatura. [13].

Adsorción con Sólidos

En la adsorción con sólidos, el aire atmosférico se hace pasar a través de un filtro o reactor que contiene materiales sólidos adsorbentes, tales como aminas funcionalizadas (TEPA), zeolitas (13X) o silicogel [14], que tienen una afinidad selectiva por el CO_2 . Estos materiales capturan las moléculas de CO_2 de la corriente de aire. Una vez saturado el sorbente, sigue la desorción, que se realiza cerrando el sistema y calentándolo a temperaturas específicas, dependiendo del sorbente, generalmente alrededor de 100°C, para liberar el CO_2 capturado.

El proceso de regeneración del sorbente implica el uso de energía térmica y eléctrica. Según el sistema utilizado por Climeworks[13], la desorción requiere entre 1500-2000 kWh/tCO_2 de energía térmica y 200-300 kWh/tCO_2 de energía eléctrica, que puede ser suministrada por fuentes de calor residual. La eficiencia del sistema permite una recuperación de CO_2 con una pureza de hasta el 99.9% después de un ciclo que dura entre 4 y 6 horas.

En comparación, Global Thermostat utiliza un adsorbente a base de amino-polímero que reduce significativamente el tiempo de ciclo completo a menos de 30 minutos, con una fase de regeneración que dura menos de 100 segundos a temperaturas de 85-95°C. Este proceso eficiente también utiliza vapor de agua a presión subatmosférica como fluido de transferencia de calor y gas de barrido, recuperando hasta el 50% del calor de regeneración. [15].

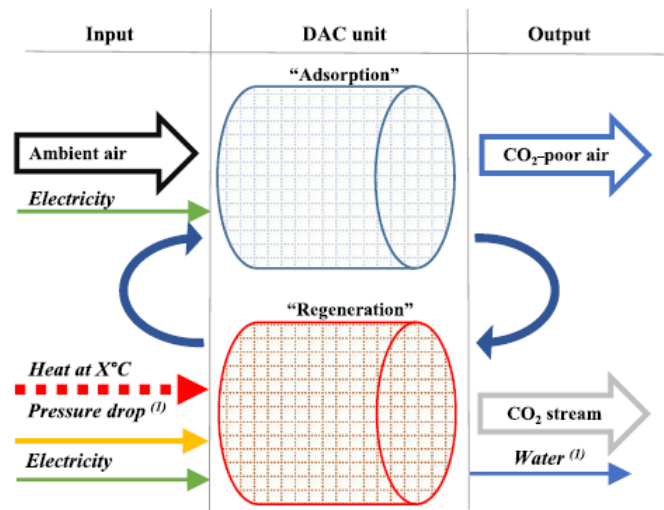


Figura 4: Ejemplo de un sistema DAC de solución de baja temperatura. (1) Condicional (depende del sistema) [15].

La Figura 4 ilustra el funcionamiento de una unidad de captura directa de aire (DAC) para la extracción de CO_2 . La unidad opera en dos fases principales: adsorción y regeneración.

1. Adsorción:

- Entrada: Aire ambiental y electricidad.
- Proceso: El aire pasa a través de un sorbente sólido que captura CO_2 .
- Salida: Aire con bajo contenido de CO_2 .

2. Regeneración:

- Entrada: Calor a una temperatura específica, caída de presión, y electricidad.
- Proceso: El sorbente se calienta y se reduce la presión para liberar el CO_2 adsorbido.
- Salida: Flujo de CO_2 y posiblemente agua (condensada durante el proceso).

Absorción con Líquidos

La absorción con líquidos utiliza soluciones alcalinas, generalmente hidróxido de sodio ($NaOH$) o aminas, para reaccionar con el CO_2 y formar bicarbonatos o carbamatos. Esta reacción

química elimina selectivamente el CO_2 del aire. Similar al proceso de adsorción, la solución rica en CO_2 se regenera mediante calentamiento, liberando el CO_2 en forma pura y permitiendo la reutilización de la solución absorbente [13].

El CO_2 se captura típicamente a la salida del proceso o chimenea donde los gases producto del reformado de vapor son expulsados, en su estado gaseoso, como parte del flujo de gases de combustión o de proceso.

Este método es el que Repsol usaría hasta 2041 de la mano con el desarrollo del DAC. El método más usado es la absorción química, utilizando soluciones líquidas que reaccionan con el CO_2 . Las aminas, como la monoetanolamina (MEA), son las más comunes. Los gases de combustión pasan a través de una torre de absorción llena de solución de amina, donde el CO_2 se disuelve y reacciona, formando un compuesto químico estable. Posteriormente, la solución rica en CO_2 se calienta en un desorbedor, liberando el CO_2 y regenerando la amina para su reutilización. Finalmente, el CO_2 liberado se recoge, se comprime y se purifica para su almacenamiento o uso.

Se tienen dos maneras de valorizar el CO_2 capturado:

- Almacenamiento Geológico: El CO_2 capturado puede ser comprimido y transportado para su inyección en formaciones geológicas profundas, como acuíferos salinos o antiguos yacimientos de petróleo y gas.
- Uso Industrial: El CO_2 puede ser utilizado en procesos industriales, como la producción de urea, combustibles sintéticos o en técnicas de recuperación mejorada de petróleo (EOR).

Reacción de Absorción del CO_2 con MEA [16].

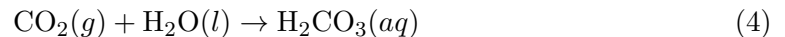
1. Reacción de Absorción:



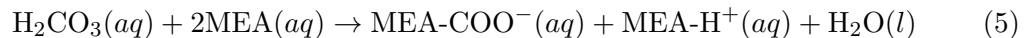
En esta reacción, el CO_2 gaseoso se disuelve en agua y reacciona con la monoetanolamina (MEA) para formar un compuesto de MEA- CO_2 .

2. Reacción Detallada:

La reacción detallada que ocurre en dos pasos es la siguiente:



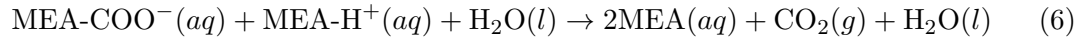
El CO_2 se disuelve en agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3).



El ácido carbónico reacciona con MEA para formar un carbonato de MEA y un ion $MEA - H^+$.

3. Regeneración del CO_2 :

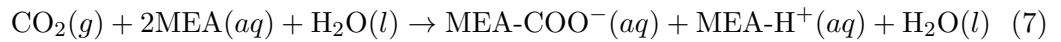
Durante la desorción, la reacción inversa ocurre al aplicar calor:



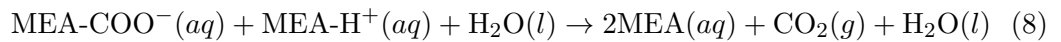
La aplicación de calor en el desorbedor libera el CO_2 del compuesto de MEA, regenerando la amina para su reutilización en el proceso de absorción.

4. Por tanto se tiene:

a) Absorción:



b) Desorción:



Respecto a las tecnologías en DAC, actualmente están en uso o en desarrollo según su enfoque y eficiencia. Algunas de las tecnologías líderes incluyen:

- Contactores estructurados: utilizan materiales porosos especializados diseñados para maximizar la superficie de contacto entre el aire y el material adsorbente.
- Torres de pulverización: donde el aire está puesto en contacto con una niebla o pulverización de solución absorbente, lo que aumenta la eficiencia de la captura del CO_2 .

Almacenamiento geológico:

Para su posterior almacenamiento, el CO_2 capturado mediante DAC puede ser almacenado en formaciones rocosas porosas, tal y como se puede ver en la Figura 5, como acuíferos salinos profundos, yacimientos de petróleo y gas agotados o vetas de carbón no minables. La seguridad y permanencia del almacenamiento están aseguradas por la selección de sitios geológicamente estables y por la implementación de medidas de monitoreo y verificación para prevenir fugas.

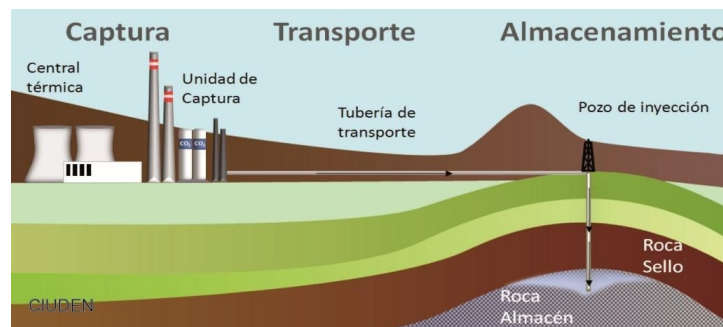


Figura 5: Sistema de captura y almacenamiento de CO_2 en yacimientos depletados. Fuente: CIUDEN - CSIC.

▪ Reacción de RWGS

Por último, se lleva a cabo el denominado Reformado con Gas de Agua Inverso (RWGS, Reverse Water Gas Shift).

El proceso RWGS es una reacción química que reduce el CO_2 a monóxido de carbono (CO) utilizando hidrógeno (H_2) como agente reductor. La reacción general puede escribirse como:



Esta reacción es endotérmica y se lleva a cabo a altas temperaturas, generalmente en presencia de un catalizador de metal noble o de base, como el rutenio, cobalto o hierro [17]. El CO producido puede utilizarse como materia prima en procesos químicos, como la síntesis Fischer-Tropsch para la producción de combustibles sintéticos.

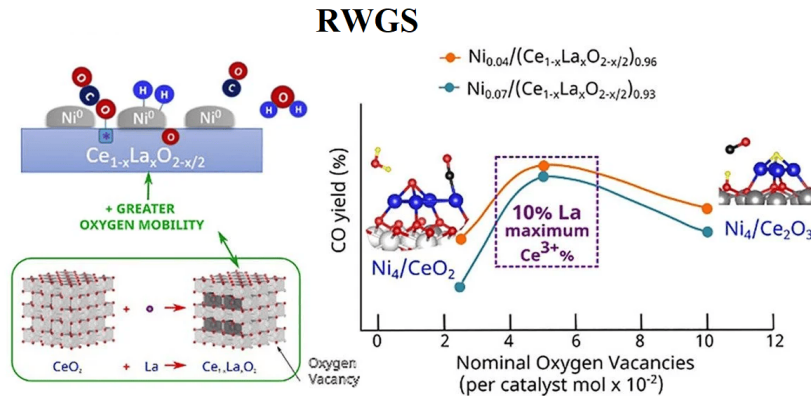


Figura 6: Ilustración del rendimiento vs las vacantes de oxígeno disponibles para la reacción RWGS [18].

En la Figura 6 se muestra la reacción de desplazamiento inversa de gas de agua (RWGS) utilizando un material catalítico basado en ceria dopada con níquel y lantano. El proceso ilustrado en la Figura 6 convierte CO_2 y H_2 en monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O). El material catalítico, representado como Ni sobre CeO_2 dopado con La , muestra diferentes configuraciones atómicas y la correlación entre las vacantes de oxígeno y el rendimiento de CO . La inclusión de lantano en la ceria aumenta la movilidad del oxígeno, lo cual es importante para mejorar la actividad y estabilidad del catalizador en la conversión de CO_2 .

El catalizador de la Figura 6 es Ni sobre una base de ceria (CeO_2) dopada con lantano (La). La dopación con La crea vacantes de oxígeno en la estructura de CeO_2 , mejorando la movilidad del oxígeno y facilitando la reacción. Las estructuras moleculares en la parte inferior izquierda de la imagen muestran cómo la incorporación de La en CeO_2 transforma la estructura, creando más vacantes de oxígeno, que son cruciales para la actividad catalítica.

Respecto al rendimiento del catalizador, la Figura 6 muestra el rendimiento de CO en función de las vacantes de oxígeno nominativas en el catalizador por mol de catalizador. Se observa que con un aumento en las vacantes de oxígeno, la eficiencia del catalizador primero aumenta y luego disminuye, indicando un óptimo. La línea morada indica que el máximo rendimiento se alcanza con un 10% de La , mostrando el mejor balance de Ce^{3+} en la ceria.

Por último, la movilidad del oxígeno es esencial para permitir la reacción RWGS, y el dopaje con lantano se utiliza para aumentar esta propiedad en la ceria, como se indica con la flecha

verde de la Figura 6 que señala hacia una mayor movilidad.

La tecnología RWGS es parte integral de la cadena de valor de los e-fuels, permitiendo la conversión de CO_2 , preferiblemente capturado de manera sostenible (mediante usos de energía verde) a través de DAC, en precursores de hidrocarburos líquidos que pueden ser procesados en combustibles.

1.2.2. Electrolizadores - Formación de hidrógeno verde.

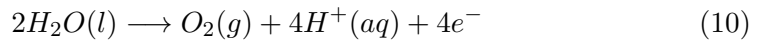
1. Captura y Purificación del Agua: El proceso comienza con la captura de agua, que debe ser purificada para eliminar impurezas que podrían afectar la eficiencia de la electrólisis. La calidad del agua es crítica, y generalmente se trata mediante procesos como la Ósmosis Inversa para alcanzar la pureza necesaria (se eliminan iones libres del fluido con alta conductividad eléctrica). Dicha reacción es un proceso electroquímico que se utiliza para separar el agua (H_2O) en oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) mediante el uso de una corriente eléctrica, tal y como se muestra en la Ecuación 2. Este proceso es fundamental en la producción de hidrógeno verde, especialmente cuando se utiliza electricidad proveniente de fuentes de energía renovables [19].
2. Electrólisis del Agua: En un reactor, se utiliza la electrólisis para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Este proceso se lleva a cabo en un electrolizador que puede ser de tipo membrana de intercambio protónico (PEM), alcalino (electrolito líquido (KOH)), o de óxido sólido (SOEC), dependiendo de la eficiencia y la respuesta dinámica deseadas ante las fluctuaciones de la fuente de energía renovable.
3. Condiciones de operación [19]:

a) Electrolizadores de Membrana de Intercambio Protónico (PEM):

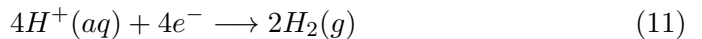
Operan con una membrana de polímero sólido como electrolito y funcionan eficazmente con densidades de corriente altas, ofreciendo una alta pureza del hidrógeno y una rápida capacidad de respuesta a las variaciones de energía renovable.

1) Reacciones Químicas en la Electrólisis del Agua:

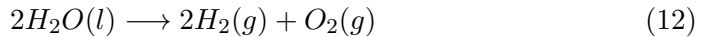
- Anodo (Oxidación):



- Cátodo (Reducción):



- La reacción neta para la electrólisis del agua es:



- Temperatura: Generalmente funcionan a temperaturas relativamente bajas, típicamente entre 50 y 80 °C.
- Presión: Pueden operar a diversas presiones, comúnmente entre 1.5 y 5 bar, aunque algunos sistemas pueden diseñarse para trabajar hasta 30 bar.

- Corriente: La densidad de corriente para PEM es alta, generalmente entre 1 y 2 A/cm^2 , lo que permite una producción eficiente de hidrógeno en sistemas compactos.

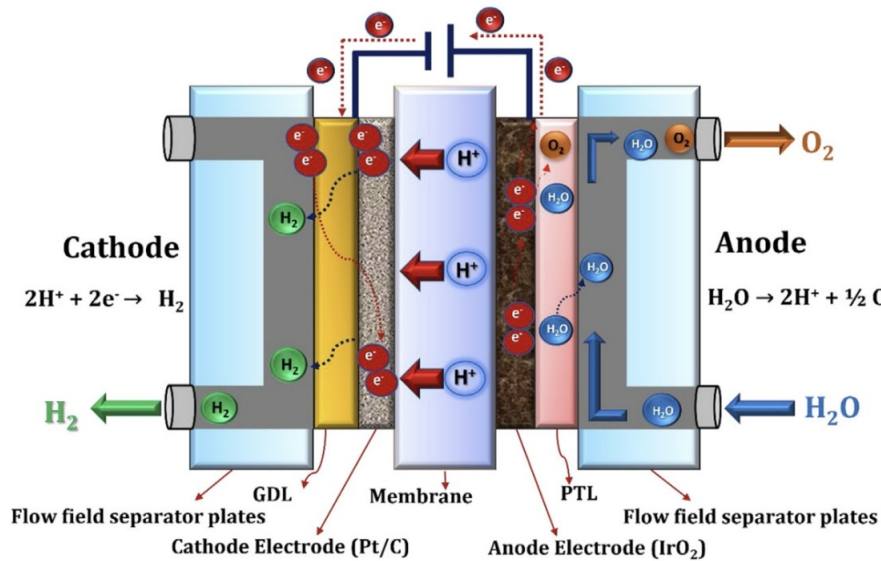


Figura 7: Esquema electrolizador PEM [20].

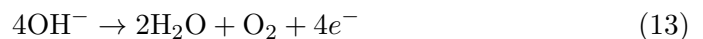
En la Figura 7 se expone un esquema ilustrativo del proceso de electrólisis de agua utilizando una membrana de intercambio protónico (PEM). La imagen muestra la producción de hidrógeno y oxígeno a partir de agua utilizando electricidad de fuentes renovables como la eólica. Las semirreacciones en los electrodos se indican claramente, con la formación de hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

2) Electrolizadores Alcalinos:

Usan una solución líquida de hidróxido de potasio ($KOH(l)$) o sodio como electrolito ($Na(l)$), generalmente, los fabricantes de electrolizadores alcalinos prefieren usar KOH [21] en lugar de $NaOH$, ya que una solución acuosa con 25-30% en peso de KOH presenta una conductividad electrolítica específica más alta en un rango de temperatura estándar de 50 a 80 °C, además, son más comunes en aplicaciones a gran escala debido a su madurez tecnológica y coste relativamente bajo. Esta tecnología es la elegida por Repsol, tanto es su electrolizador ya instalado de 2.5 MW como en el que se va a instalar de 10 MW.

La electrólisis del agua en un electrolizador alcalino ocurre a través de las siguientes reacciones:

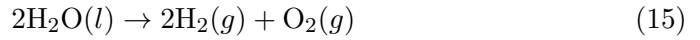
- Ánodo (Oxidación):



- Cátodo (Reducción):



- Reacción Global:



- Temperatura: Operan a temperaturas moderadas de entre 60 y 80 °C.
- Presión: La presión de operación es similar a la de los electrolizadores PEM, generalmente entre 1 y 30 bar, dependiendo del diseño específico.
- Corriente: Las densidades de corriente son más bajas que en los PEM, típicamente alrededor de 0.2 a 0.4 A/cm^2 .

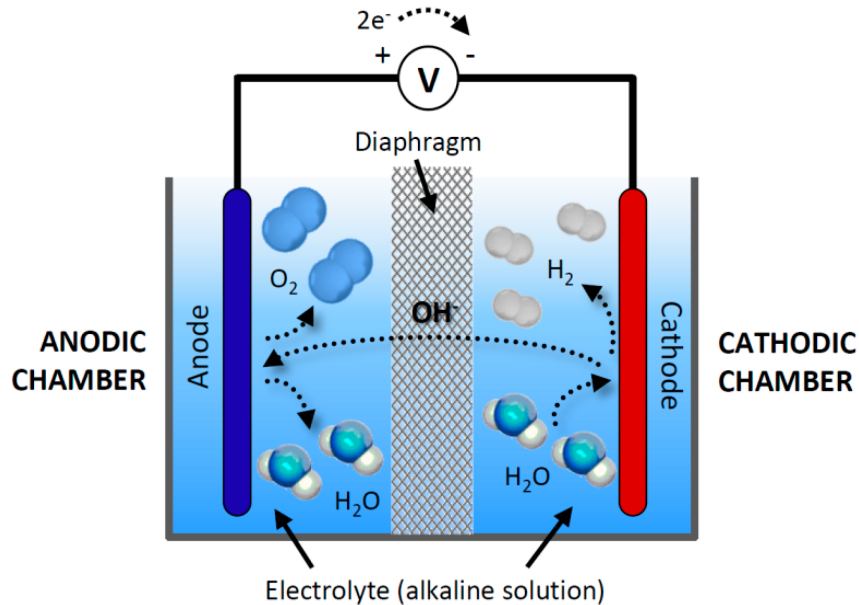


Figura 8: Esquema típico de un electrolizador alcalino [20].

En la Figura 8 se plasma el esquema de un electrolizador alcalino donde se descompone el agua (H_2O) en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2). En el ánodo, ocurre la oxidación del agua, liberando oxígeno y generando iones hidróxido (OH^-), que migran hacia el cátodo donde se produce la reducción para formar hidrógeno. Este diagrama destaca la circulación de iones y gases en un sistema de electrólisis alcalina.

3) Electrolizadores de Óxido Sólido (SOE):

Utilizan un electrolito cerámico que funciona a altas temperaturas, lo cual mejora la eficiencia termodinámica del proceso permitiendo una menor utilización de energía eléctrica.

- Temperatura: Operan a altas temperaturas, generalmente entre 700 y 800 °C, lo que mejora la eficiencia del proceso al reducir la energía eléctrica necesaria.
- Presión: Pueden funcionar tanto a presión atmosférica como a presiones elevadas, lo que afecta la eficiencia y la purificación del hidrógeno producido.
- Corriente: La densidad de corriente puede ser muy alta, hasta 0.5 a 0.8 A/cm^2 , gracias a la alta temperatura de operación.

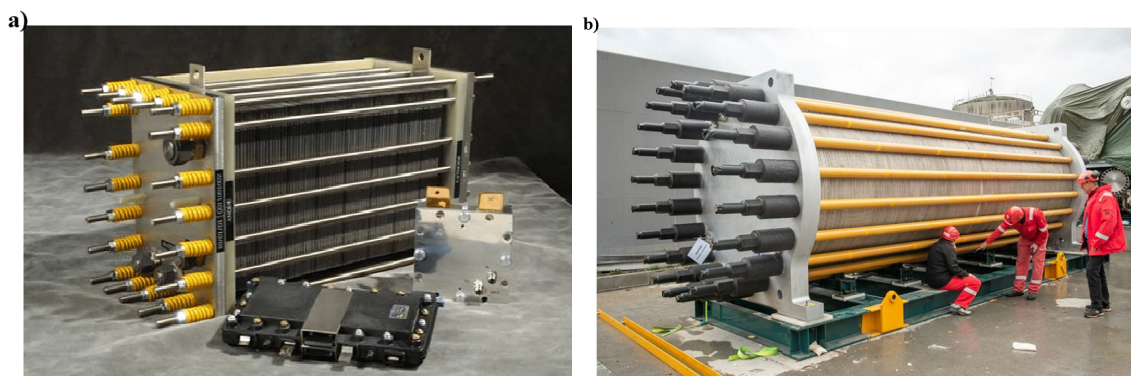
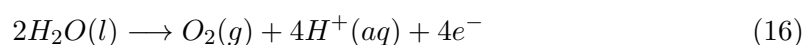


Figura 9: Figura 9a. electrolizador PEM (Fuente: Plug Power). Figura 9b. electrolizador alcalino (Fuente: Hydrogen Pro).

3. Transporte y/o Almacenamiento del Hidrógeno: Una vez producido, el hidrógeno se transporta y/o se almacena. El hidrógeno generado en el cátodo del electrolizador se comprime y se almacena en tanques bajo presiones que pueden alcanzar hasta 700 bar [19] para su uso en aplicaciones o para la posterior síntesis de productos químicos como en la reacción Fischer-Tropsch.

4. Integración con Fuentes Renovables: La operación del reactor de electrólisis de 10 MW de Repsol está optimizado para integrarse con fuentes de energía renovable, esto se consigue firmando un PPA con garantías de origen renovable (solar fotovoltaica, eólica e hidráulica), se pretende así, que este en operación constantemente. Está previsto que produzca 350 toneladas anuales de H_2 donde gran parte de este producto se usara para desarrollar combustibles sintéticos.



Figura 10: Imágenes reales del electrolizador de 2.5 MW de Petronor en el parque tecnológico de Abanto, Bilbao. Fuente: Imagen departamento de transformación industrial de Repsol.

En la Figura 10a. se tiene una vista frontal del electrolizador de 2,5 MW de Repsol ubicado en el centro industrial de Petronor, en Bilbao. La estructura vertical central, que es típicamente donde se alojan las celdas de electrólisis. En la parte inferior de la torre, se alojan los recipientes para el

almacenamiento de fluidos o intercambiadores de calor, esenciales en la regulación de la temperatura durante el proceso. En la Figura 10b. se muestran los electrodos bipolares separados por diafragmas. El hidrógeno (g), es generado en el cátodo y el oxígeno gas en el ánodo.



Figura 11: Ubicación del complejo para el electrolizador de 10 MW. Fuente: Fuente: Imagen departamento de transformación industrial de Repsol.

1.2.3. Fuentes Renovables y excedentes de energía.

Excedente de Energía Renovable en España en 2023:

España logró un año récord en 2023 en términos de generación de energía renovable, alcanzando una cuota del 50.8 % en el mix nacional de electricidad. Esto marca un aumento significativo desde el 42.2 % en 2022, lo que refleja un avance importante hacia la transición ecológica del país [22].

Aunque no se dispone de cifras exactas del excedente energético que podría utilizarse específicamente para la producción de hidrógeno, la tendencia creciente en la generación de energía renovable sugiere que hay un potencial significativo para dedicar parte de este excedente a la producción de hidrógeno verde. Esto se vería facilitado por la adaptación de las infraestructuras energéticas y la planificación estratégica que asegure la captura y utilización de este excedente.

Repsol [23] se ha marcado el objetivo de alcanzar una generación renovable de 20 GW para 2030, incrementando su capacidad instalada de generación renovable en un 60 %. Dentro de este marco, Repsol ha puesto el foco también en la producción de hidrógeno renovable, con el propósito de liderar este mercado en la Península Ibérica y tener una posición relevante en Europa. Los objetivos incluyen la instalación de electrolizadores y plantas de producción de biogás, con la ambición de alcanzar una capacidad de generación de 552 MW en 2025 y 1,9 GW en 2030. Este enfoque sugiere que una parte considerable de la energía renovable generada será destinada a la producción de hidrógeno verde, en línea con su estrategia de descarbonización y transición energética.

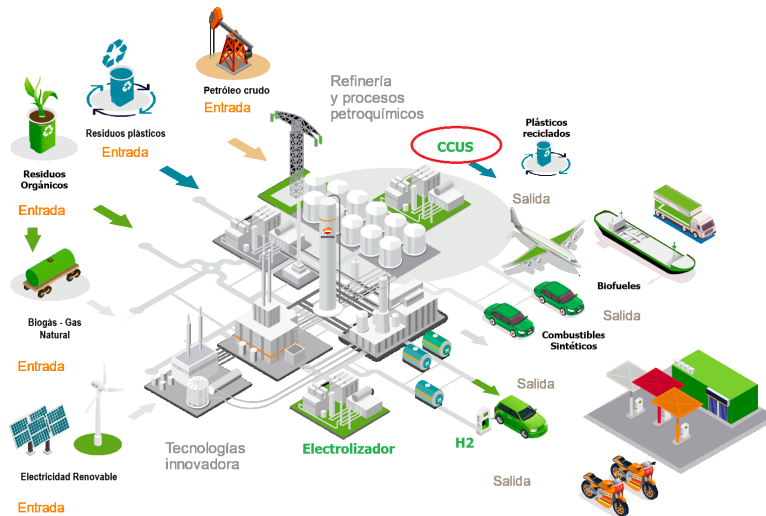


Figura 12: Esquema de la estrategia para el uso del H_2 en la industria de Repsol. Fuente: Imagen departamento de transformación industrial de Repsol.

En la Figura 12 muestra el proceso integral de producción de e-fuels o combustibles renovables mediante la tecnología Fischer-Tropsch (FT). Utilizando energía renovable, se lleva a cabo la electrólisis del agua para producir hidrógeno renovable, mientras se captura CO_2 de fuentes industriales como la refinería de Petronor. El hidrógeno y el CO_2 capturado se convierten en combustibles sintéticos a través del proceso FT, resultando en e-fuels que pueden ser utilizados en los motores actuales de coches, camiones y aviones, logrando un balance de cero emisiones netas. La Captura, Utilización y Almacenamiento de Carbono (CCUS) es un conjunto integrado de tecnologías diseñadas para capturar dióxido de carbono (CO_2) de fuentes como plantas de energía y procesos industriales, utilizándolo para otros fines o almacenándolo para evitar su liberación a la atmósfera. El CO_2 capturado de fuentes industriales tiene tres métodos principales: post-combustión, pre-combustión y combustión de oxígeno [24].

Se perfilan como idóneas para integrar los excedentes de energía renovable en la producción de hidrógeno principalmente los electrolizadores de tipo PEM y Alcalino, así como sistemas de almacenamiento de energía que pueden actuar como buffer durante los períodos en que se genera un excedente de energía. Estos sistemas pueden almacenar energía que de otro modo se desperdiciaría debido a las limitaciones actuales de la red de transmisión eléctrica y así garantizar una producción constante de hidrógeno.

Es importante destacar que la red eléctrica nacional de España ha enfrentado retos para expandirse al mismo ritmo que la generación de energías renovables (curtailment eléctricos), lo que ha llevado a aumentos en los vertidos de energía. Esto subraya la necesidad de una planificación e inversión adecuada en infraestructuras de red para acomodar la afluencia de energías renovables y aprovechar al máximo el excedente para la producción de hidrógeno verde.

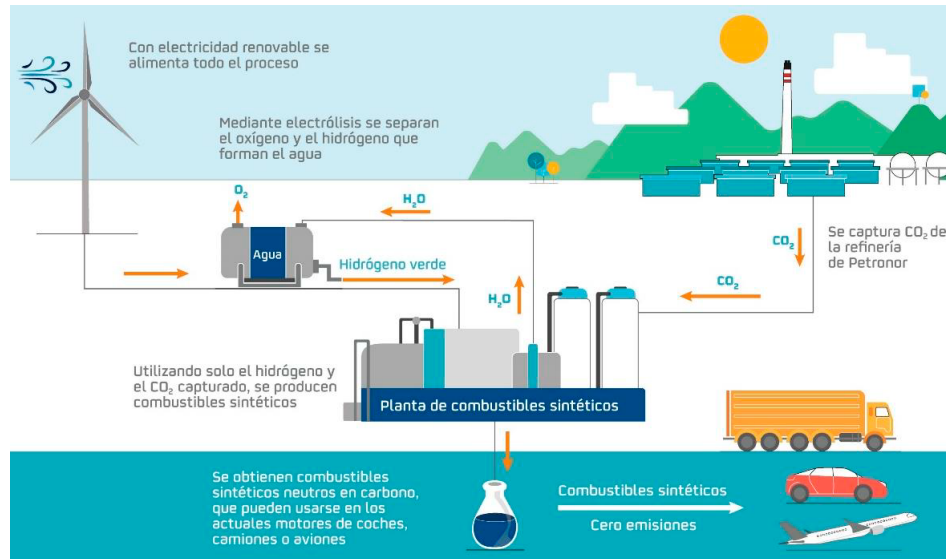


Figura 13: Balance de planta (BoP) del proceso integral para síntesis de e-Fuels. Fuente: Imagen departamento de transformación industrial de Repsol.

1.3. Reactor de Fischer - Tropsh

La tecnología de síntesis Fischer-Tropsch (FTS) fue desarrollada en Alemania en la década de 1930 por Franz Fischer y Hans Tropsch. Esta tecnología permite la conversión del gas de síntesis (syngas), que es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, en hidrocarburos líquidos. Fue particularmente valiosa en tiempos de guerra cuando el acceso al petróleo era limitado, proporcionando una alternativa para la producción de combustibles y otros productos químicos a partir del carbón.

Existen tres tipos principales de reactores para la FTS que han sido utilizados en la industria, especialmente mencionados por Steynberg et al. en 2004 [25]:

1. Reactores de Lecho Fluidizado Circulante (CFB):

a) Distribución de Gas:

En un reactor de lecho fluidizado circulante, el gas (como aire o syngas en el caso de la síntesis Fischer-Tropsch) se introduce en la parte inferior del reactor a través de un distribuidor. Este gas debe ser introducido a una velocidad suficiente para levantar los sólidos (como partículas de catalizador) y mantenerlos en suspensión, creando un “lecho fluidizado”.

Está caracterizado por tres aspectos clave:

- 1) Fluidización: La fluidización ocurre cuando las partículas de sólido son suspendidas por el flujo de gas. En el estado fluidizado, las partículas exhiben propiedades similares a un líquido, como la capacidad de fluir y la distribución uniforme a través del reactor, lo que permite una interacción constante entre el gas y la superficie de las partículas sólidas [26].
- 2) Circulación de Sólidos: En el CFB, los sólidos circulan dentro del reactor. Parte de los sólidos ascienden con el gas hacia la parte superior del reactor, donde los sólidos son separados del gas en ciclones. Los sólidos separados luego regresan al fondo

del reactor mediante un sistema de recirculación, manteniendo un flujo constante y continuo de partículas a través del sistema.

- 3) Control de Temperatura: La circulación constante de sólidos ayuda a controlar la temperatura dentro del reactor, distribuyendo el calor generado por las reacciones químicas de manera uniforme. Esto es crucial para evitar puntos calientes que podrían desactivar el catalizador o provocar reacciones secundarias no deseadas.

Ventajas:

- Alta eficiencia de transferencia de calor y masa: Esto permite reacciones más rápidas y completas.
- Flexibilidad operativa y control de temperatura: Ideal para procesos exotérmicos intensos.
- Capacidad para manejar catalizadores en grandes cantidades: Facilita procesos a gran escala.

Aplicaciones:

Los reactores de lecho fluidizado circulante son ampliamente utilizados en la industria química, por ejemplo, para la combustión de carbón o el craqueo catalítico de petróleo, así como en la síntesis de productos químicos como el metanol o la síntesis Fischer-Tropsch aunque apenas se proponen en el diseño de las plantas debido a que están diseñados para producir productos más ligeros, como gasolinas, en lugar de una gama más amplia de hidrocarburos.

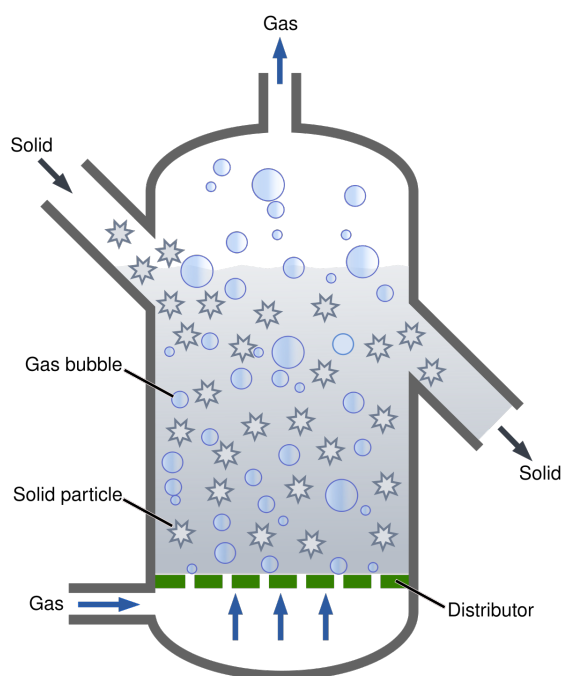


Figura 14: Esquema típico de un CFB [27].

2. Reactores de Columna de Burbujas de Lodo.

Los reactores de columna de burbujas de lodo, también conocidos como reactores de burbujeo o reactores slurry bubble column, son un tipo de reactor utilizado en diversos procesos químicos y biotecnológicos, incluyendo la síntesis de Fischer-Tropsch para la producción de líquidos a partir de gas de síntesis (syngas).

- Estructura y Operación Básica

- a)* Configuración Vertical: Un reactor de columna de burbujas de lodo tiene típicamente una configuración vertical cilíndrica. Su diseño sencillo y sin partes móviles los hace especialmente fáciles de mantener y operar.
- b)* Cámara de Reacción: Dentro de la cámara de reacción, una mezcla líquida que contiene partículas sólidas de catalizador suspendidas, conocida como lodo o slurry, ocupa la mayor parte del volumen. El catalizador suspendido proporciona una gran área superficial para la reacción química.
- c)* Introducción de Gas: El syngas o cualquier otra mezcla de gases reactivos se introduce en la parte inferior de la columna a través de un distribuidor de gas. Al pasar a través del lodo, el gas forma burbujas que ascienden por el líquido.

- Funcionamiento del reactor

- a)* Formación de Burbujas: A medida que el gas atraviesa el distribuidor, se forma en burbujas que viajan hacia arriba a través del slurry. El tamaño y la distribución de las burbujas son críticos para la eficiencia del reactor y se controlan mediante el diseño del distribuidor de gas.
- b)* Contacto Gas-Líquido-Sólido: Las burbujas proporcionan un intenso contacto entre las fases gas, líquido y sólido, lo que facilita la transferencia de masa y la reacción química entre el gas y el catalizador.
- c)* Transferencia de Masa y Reacción Química: A medida que las burbujas se mueven hacia arriba, el syngas se transfiere desde la fase gaseosa a la fase líquida y luego a la sólida, donde ocurre la reacción química. La eficacia de este proceso está en gran medida influenciada por la agitación y la turbulencia dentro del slurry.
- d)* Separación de Fases: Una vez que las reacciones han tenido lugar, las burbujas llegan a la superficie y liberan los productos gaseosos que luego son colectados en la parte superior del reactor. El slurry, que contiene el catalizador y los productos líquidos de la reacción, permanece en la cámara principal.

- Ventajas y Aplicaciones

- Alta Transferencia de Masa: El constante movimiento y renovación de burbujas asegura una eficiente transferencia de masa entre las fases.
- Operación Isotérmica: La gran cantidad de líquido facilita una operación casi isotérmica, ya que el líquido absorbe el calor de la reacción, ayudando a mantener una temperatura constante en todo el reactor.
- Flexibilidad en la Operación: Pueden manejar cambios en la carga de alimentación y en las condiciones de operación sin grandes variaciones en el rendimiento.
- Escala: Son adecuados para aplicaciones a gran escala y se utilizan en la producción comercial de productos químicos, incluyendo la síntesis de Fischer-Tropsch.

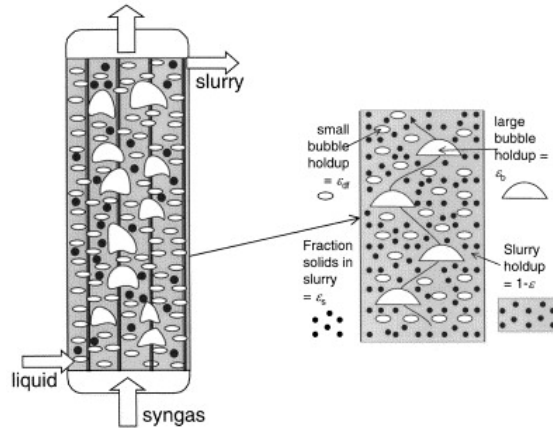


Figura 15: Esquema típico de un SBCR [28].

3. Reactor de flujo radial de lecho fijo:

El reactor de flujo radial de lecho fijo ha sido elegido por el tecnólogo y adquirido por la compañía, Repsol, para la puesta en marcha, desarrollo y digitalización de la planta de demostración de Bilbao. A continuación, se hará una explicación de la tecnología, partes y ventajas.

Componentes Principales del Reactor de Flujo Radial de Lecho Fijo:

En el marco de este Trabajo de Fin de Máster y el proyecto propuesto por Repsol, se ha seleccionado el reactor de flujo radial de lecho fijo como el diseño óptimo para llevar a cabo la simulación del proceso estudiado. Esta elección se fundamenta en las ventajas distintivas del reactor, tales como su eficiencia mejorada en la transferencia de masa y calor, factor importante ya que la reacción de FT es exotérmica, y ha de disipar mucho calor para que la temperatura de reacción se mantenga constante, además, la reducción significativa en la caída de presión y su capacidad para operar de manera efectiva bajo condiciones de alta carga catalítica como se vera la sección 3.2.1.

Además, el diseño radial permite una distribución uniforme del gas de alimentación y un control más preciso de las reacciones químicas, lo que resulta esencial para optimizar el rendimiento del proceso en la simulación, además de facilitar la escalabilidad de una planta industrial, tal y como se muestra en la Figura 12.

a) Estructura y operación básica:

- Placas Cilíndricas Perforadas:

- Ubicación y función: Estas placas están situadas en ambos extremos del lecho de catalizador y son responsables de distribuir y recolectar el gas de alimentación.
- Diseño: Las perforaciones en las placas están cuidadosamente diseñadas para asegurar una distribución uniforme del gas a lo largo del lecho catalítico, permitiendo un flujo radial eficiente.

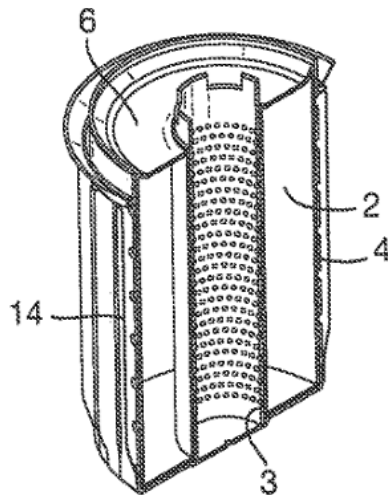


Figura 16: Sección transversal parcial vista desde un lado. Falda vertical ondulada (14) rodea el contenedor (2). El soporte está compuesto por un recipiente anular (2) que tiene paredes perforadas (3), (4). Se aprecia la parte superior de la corona circular lleno de catalizador (6). [29].

- Lecho de Catalizador:
 - Configuración: El catalizador, típicamente en forma de partículas sólidas, se encuentra contenido entre las dos placas cilíndricas perforadas, tal y como se ve en la Figura 12.
 - Función: Las reacciones químicas ocurren cuando el gas de síntesis interactúa con las superficies activas de las partículas de catalizador de Cobalto [30]. La disposición radial facilita un contacto uniforme y eficiente entre el gas y el catalizador.
- Sistema de Distribución de Gas:
 - Entrada de gas: El gas de alimentación puede entrar en el reactor de dos maneras principales: desde el centro hacia afuera o desde el exterior hacia el centro, dependiendo del diseño específico del reactor. En el caso del reactor analizado, será de la primera forma.
 - Características de diseño: Este sistema debe ser capaz de manejar las altas presiones y temperaturas que se presentan durante la operación del reactor, garantizando una distribución uniforme del gas.
- Sistema de Recolección de Gas:
 - Ubicación: Al otro lado del lecho de catalizador en relación al sistema de distribución.
 - Función: Recolecta el gas que ha pasado a través del catalizador después de que las reacciones hayan ocurrido.
- Refrigeración y Control de Temperatura:

- Refrigeración: Dado que muchas de las reacciones que se llevan a cabo son exotérmicas, es importante un sistema de refrigeración eficaz para mantener la estabilidad térmica y evitar la desactivación del catalizador.
- Métodos: En algunos diseños, el medio refrigerante puede circular alrededor del lecho de catalizador o a través de tubos incrustados dentro del lecho.
- Estructura del Recipiente: Los materiales suelen ser generalmente construidos de acero inoxidable [29] o de otros metales que puedan soportar las condiciones corrosivas y de alta presión. El diseño debe ser robusto para soportar las presiones internas y las altas temperaturas generadas durante la operación.

b) Ventajas:

Descritas en la sección 1.3.1.

1.3.1. Método CANS[®]

A pesar de que fue etiquetado como “reactor de flujo radial”, el gas ingresa de manera axial al reactor y se dispersa radialmente, lo cual lo hace similar al diseño de reactor de lecho fijo de flujo axial-radial desarrollado por Casale [31]. En el año 2014, Davy Process Technology Limited [29] patentó una tecnología innovadora para la producción de productos mediante la síntesis Fischer-Tropsch utilizando un reactor de flujo radial. Esta tecnología fue lanzada comercialmente en 2020 por BP y Johnson Matthey bajo el nombre comercial de CANS[®] [30]. La tecnología incorpora varios cartuchos en serie (entre 60 y 80), ubicados dentro de los tubos de un reactor multitubular que cuenta con un sistema de refrigeración en el lado de la carcasa. Cada uno de estos cartuchos aloja un contenedor en forma de anillo relleno de partículas de catalizador, con diámetros que varían entre 0,1 y 1 mm. El gas circula radialmente hacia afuera a través del contenedor de catalizador, que es casi adiabático (Figura 18); esta parte se identificará en adelante como la sección de reacción. Tras pasar por el contenedor del catalizador, la mezcla gaseosa se recoge y asciende entre la falda y el anillo del catalizador. En la parte superior de cada cartucho, el gas cambia de dirección y fluye hacia abajo, enfriándose al hacer contacto con la pared del tubo. Esta área del cartucho, donde el gas se enfría, se conocerá de ahora en adelante como la sección de enfriamiento. Posteriormente, el gas enfriado se desplaza al siguiente cartucho, repitiendo el proceso previamente descrito.

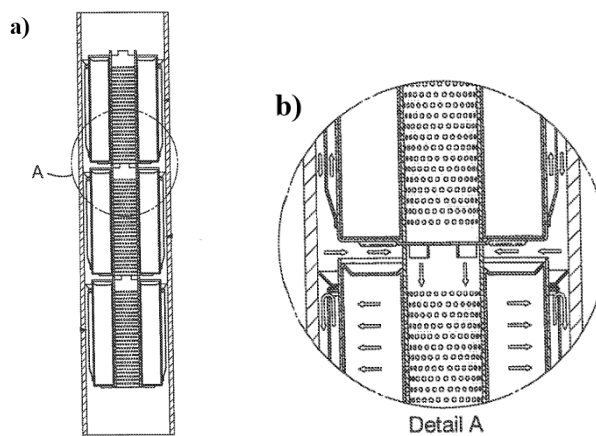


Figura 17: Sección transversal parcial vista desde un lado. Figura 17a. Sección transversal esquemática de tres soportes de catalizador ubicados dentro de un tubo: la Figura 17b. es una sección transversal ampliada de la Figura 16 [29].

Ventajas del Diseño Radial:

La configuración radial ofrece varias ventajas sobre otros tipos de diseños de reactor:

- **Eficiencia Mejorada:** La distribución radial del gas asegura que cada partícula de catalizador sea utilizada eficazmente, aumentando la velocidad de la reacción y la eficiencia global del proceso.
- **Reducción de la Caída de Presión:** La configuración radial puede minimizar las caídas de presión a través del reactor, lo que es crucial para mantener la eficiencia energética y reducir los costes operativos.
- **Escalabilidad:** Ajustar la longitud del reactor para incrementar la capacidad es más sencillo y menos costoso que aumentar el diámetro, lo que facilita la adaptación del reactor a diferentes escalas de producción sin grandes incrementos en el costo.
- **Flujo del Gas:** El gas se introduce en el reactor y se distribuye a lo largo de la longitud del lecho catalizador. A partir de aquí, el gas puede fluir radialmente hacia fuera desde un centro común o hacia dentro desde el espacio anular exterior hacia el centro. Esta configuración permite una distribución más uniforme del gas a través del catalizador, lo que es crucial para reacciones eficientes y uniformes.

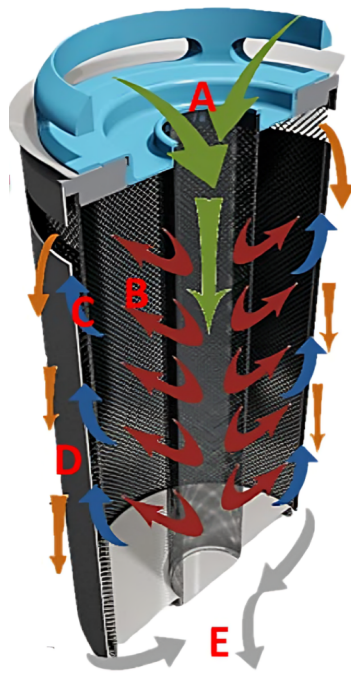


Figura 18: Imagen de perfil del CANS[®], [29].

Como se aprecia en la Figura 18, el syngas desciende por un canal central poroso (A), se distribuye radialmente a través del lecho de catalizador para reaccionar y generar calor (B). El gas sale por una pared exterior porosa hacia la parte superior interna del cuerpo del portacatalizador (C). Se enfría al fluir por el estrecho espacio entre el cuerpo del portacatalizador y la pared interior del tubo, transfiriendo calor al agua hirviendo externa (D). Un sello previene el paso directo del gas al siguiente portacatalizador, y el gas entra en el portacatalizador inferior para repetir el proceso

(E). Los tubos del reactor contienen 60-80 portacatalizadores CANS[®], creando mini-reactores de flujo radial adiabático con enfriamiento intermedio, permitiendo usar partículas de catalizador más pequeñas que mejoran la selectividad y actividad.

- Gestión de la Caída de Presión: Una de las principales ventajas de los reactores de flujo radial es su capacidad para operar con menores caídas de presión. Esto se debe al menor espesor del lecho catalizador en la dirección del flujo, en comparación con los reactores de flujo axial. Los reactores de flujo axial típicamente requieren recipientes de gran diámetro para minimizar la caída de presión, lo que puede hacer que los reactores sean más pesados y costosos.

La optimización de la caída de presión (ΔP) en el reactor permite que la longitud efectiva del lecho de catalizador sea de solo 2 a 3 metros, en lugar de los 10 a 15 metros habituales en reactores comerciales de lecho fijo. Esto se traduce en que el espesor efectivo del lecho de catalizador es solo alrededor del 15 % de la longitud total del tubo. Estos factores son beneficiosos porque posibilitan el uso de partículas de catalizador más pequeñas, operando a una productividad más alta y con mejor selectividad. El innovador diseño de CANS[®] permite el uso de partículas de catalizador submilimétricas en comparación con las porosidades de catalizador de 1 a 4 mm utilizadas en los reactores de lecho fijo tradicionales. Aunque el amplio diámetro de los tubos reduce la superficie de transferencia de calor por unidad de volumen de catalizador, esto se compensa con una mayor diferencia de temperatura en la pared, donde los reactivos están más calientes [30].

- Ventajas Térmicas: El diseño del portacatalizador CANS[®] altera el perfil de transferencia de calor, colocando el punto más caliente, justo después del lecho catalizador exotérmico, cerca de la pared fría del tubo. Esta configuración, junto con una alta velocidad de gas entre el cuerpo del portacatalizador y la pared del tubo, resulta en una excelente transferencia de calor. Al separar el excedente del calor del lecho de catalizador, se logra también un buen control de la temperatura de reacción sin riesgo de apagar la reacción. El diseño modular del portacatalizador CANS[®] proporciona una mayor flexibilidad para aplicaciones comerciales, permitiendo la carga de diferentes catalizadores o ajustes en la estructura del portacatalizador para adaptarse a diferentes actividades catalíticas o procesos.

Desde su desarrollo en los años 30 hasta las innovaciones más recientes, la tecnología Fischer-Tropsch ha evolucionado considerablemente. Las adaptaciones en el diseño de los reactores y las mejoras en los procesos catalíticos han permitido que esta tecnología se mantenga como una opción viable para la producción de combustibles líquidos a partir de fuentes atmosféricas como el CO_2 y el agua. Este recorrido histórico y técnico muestra la importancia de la ingeniería química en la adaptación y mejora de procesos industriales claves para la sostenibilidad energética.

2. Desarrollo del Estudio

2.1. Modelo termodinámico.

2.1.1. Introducción al Modelo Termodinámico en la Cadena de Producción de Hidrocarburos mediante el Proceso Fischer-Tropsch

En el diseño y optimización de procesos industriales para la producción de hidrocarburos, como el proceso Fischer-Tropsch (FT), la selección de un modelo termodinámico adecuado es una pieza clave, para ello, en esta sección se hará una breve explicación de los procesos que entran en juego para dicha elección, así como las variables dependientes e independientes de la Ecuación de Estado.

Este modelo se basa fundamentalmente en una ecuación de estado que describe cómo las propiedades de las mezclas reactivas varían en respuesta a cambios en la presión, temperatura y composición. La elección de la ecuación de estado correcta es esencial no solo para predecir el comportamiento del equilibrio de fases y las propiedades termodinámicas de los fluidos involucrados, sino también para asegurar la fiabilidad y eficacia del proceso de conversión de syngas a hidrocarburos.

- Importancia de la Selección del Modelo Termodinámico

La ecuación de estado seleccionada influye directamente en la precisión con la que se pueden prever las condiciones de operación óptimas y los rendimientos de reacción dentro de un reactor FT. Cada ecuación de estado proporciona diferentes niveles de exactitud y complejidad en la predicción de las propiedades críticas como densidades, capacidades caloríficas, y coeficientes de actividad, los cuales son determinantes para el diseño del proceso y la selección de tecnología de reactor y catalizador.

- Criterios en la Elección de la Ecuación de Estado

1. Equilibrio de Fases: La descripción precisa del equilibrio de fases es fundamental para prever la separación de los productos y reactivos en el proceso. Una ecuación de estado adecuada permite modelar correctamente la separación de fases líquido-vapor que ocurre en la producción de hidrocarburos, influenciando directamente la eficiencia y la selectividad del proceso.
2. Propiedades Termodinámicas: Las propiedades como entalpía y entropía son críticas para realizar balances energéticos detallados necesarios para la simulación del proceso y la evaluación de irreversibilidades del sistema. Una ecuación de estado inapropiada podría llevar a estimaciones erróneas de estas propiedades, resultando en diseños de proceso no óptimos y un mayor consumo de energía.
3. Diseño del Reactor y Selección del Catalizador: La cinética de la reacción en el reactor FT depende en gran medida de las condiciones locales de temperatura y presión, las cuales son estimadas a través de la ecuación de estado. La selección de un catalizador adecuado, que es altamente sensible a estas condiciones, también se ve influida por la precisión del modelo termodinámico empleado.
4. Optimización y Escalabilidad: En la fase de escalado y optimización del proceso, las simulaciones basadas en el modelo termodinámico elegido permiten prever el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones operativas. Esto es esencial para asegurar que el proceso sea escalable y económicamente viable a nivel industrial.

- Variables Dependientes de la elección de la Ecuación de Estado:
 - Cinética de Reacción: Como se comentará más adelante en la sección 3.1.1, las reacciones catalíticas en el reactor FT son altamente sensibles a las condiciones termodinámicas, especialmente a la fugacidad y la actividad de los componentes en la mezcla reactiva. Una ecuación de estado adecuada permite calcular estas variables con alta precisión, lo que es crucial para desarrollar modelos cinéticos que predigan de manera fiable las tasas de reacción y la selectividad hacia diferentes productos de hidrocarburos.
 - Simulación y Control del Proceso: Las variables de control del proceso, como la temperatura y la presión de operación, dependen directamente de las predicciones del modelo termodinámico. Estas variables deben ser ajustadas finamente para maximizar la eficiencia del proceso y minimizar los costes operativos y ambientales.

Se puede afirmar, por lo tanto, que la selección de una ecuación de estado no es meramente una elección técnica, sino una decisión estratégica que impacta todos los aspectos del diseño, operación y optimización del proceso FT. Esta elección debe ser tomada mediante un profundo entendimiento de las propiedades físicas y químicas del sistema, así como de las exigencias prácticas y económicas del proceso industrial en cuestión.

2.1.2. Análisis detallado de la elección de la Ecuación de Estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) para el proceso Fischer-Tropsch (FT)

La ecuación de SRK, desarrollada por Soave en 1972, es una modificación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong diseñada para mejorar la predicción del comportamiento de los líquidos bajo condiciones de presión elevada. La ecuación ajusta el término de atractivo intermolecular para incluir la dependencia de la temperatura de la presión de vapor de los componentes, lo que resulta crucial para sistemas bajo alta presión como los analizados. En el proceso RWGS, por ejemplo, esta capacidad permite modelar más precisamente el equilibrio de fases, la fugacidad y otras propiedades termodinámicas vitales para el diseño y la optimización del reactor.

Fase de Operación y Composición del Gas

En el contexto de los procesos de FT y RWGS, la mayoría de las reacciones se llevan a cabo en fase gaseosa. El proceso de FT se ejecuta a una presión de operación de 40 bar, mientras que el proceso RWGS opera entre 24-25 bar [32]. Estas son condiciones típicas en las que la ecuación de SRK ofrece resultados contrastables con mediciones empíricas en laboratorio debido a su capacidad para describir adecuadamente el comportamiento de los gases a altas presiones.

Además, la naturaleza de las reacciones en estos procesos implica la presencia de una amplia gama de hidrocarburos, desde gases ligeros hasta olefinas y parafinas pesadas. La ecuación de SRK es particularmente adecuada para predecir las propiedades de mezclas de hidrocarburos debido a su capacidad para ajustar los parámetros de fuerzas potenciales intermoleculares o atractivo intermolecular (AI), dichas fuerzas son las Fuerzas de Van der Waals, dipolares y puentes de hidrógeno. El ajuste de dichas fuerzas es crucial para modelar la no idealidad de mezclas complejas.

Uso de la Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

1. Adaptabilidad a Altas Presiones La ecuación de SRK, desarrollada por Soave en 1972, es una modificación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong diseñada para mejorar la predicción del comportamiento de los líquidos bajo condiciones de presión elevada. La ecuación ajusta el término de atractivo intermolecular (AI) para incluir la dependencia de la temperatura de la presión de vapor de los componentes, lo que resulta crucial para sistemas bajo alta presión

como los analizados. En el proceso RWGS, por ejemplo, esta capacidad permite modelar más precisamente el equilibrio de fases, la fugacidad y otras propiedades termodinámicas para el diseño y la optimización del reactor.

2. Manejo de Hidrocarburos: En el proceso de FT, donde el rango de productos va desde metano ($C1$) hasta parafinas y olefinas con más de 30 carbonos ($C30^+$), la ecuación de estado SRK facilita la estimación de propiedades críticas como la solubilidad y la volatilidad de los distintos componentes. La capacidad de la ecuación de estado SRK para manejar el crecimiento de cadenas de hidrocarburos es esencial para simular la distribución de productos y optimizar la selección de catalizadores y condiciones operativas que maximicen la producción deseada de olefinas y parafinas [32].

Formulación de la Ecuación de Estado SRK: La ecuación de Soave-Redlich-Kwong [32] es una ecuación cúbica en volumen y se expresa de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha_c}{V(V + b)} \quad (17)$$

donde:

$$\alpha_c = \left(1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (18)$$

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (19)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (20)$$

- P es la presión del sistema.
- T es la temperatura absoluta.
- V es el volumen molar del fluido.
- R es la constante de los gases ideales.
- a y b son parámetros que dependen de la sustancia y que reflejan las interacciones entre las moléculas y el volumen excluido, respectivamente.
- α_c es un factor de corrección de la temperatura que mejora la precisión de la ecuación bajo diferentes condiciones de temperatura.
- ω es el factor acéntrico, que indica cuánto se desvía el comportamiento de un fluido del de un gas ideal.
- $T_r = \frac{T}{T_c}$ es la temperatura reducida del fluido.

Parámetros relevantes:

1. Parámetro a : Este parámetro está relacionado con las fuerzas de atracción entre las moléculas. A mayor valor de a , mayor es la atracción intermolecular, lo que afecta la cohesión del fluido y reduce su volumen.

Se calcula usando la Ecuación 19, donde T_c y P_c son la temperatura crítica y la presión crítica de la sustancia, respectivamente.

2. Parámetro b : Este parámetro representa el volumen excluido por una molécula y está asociado con el volumen físico ocupado por las moléculas. Afecta directamente al volumen disponible para el movimiento molecular.

Se calcula usando la Ecuación 20.

3. Factor de corrección α_c : El factor α_c se introduce para corregir la influencia de la temperatura sobre el parámetro a y mejorar la adaptación de la ecuación a diversas temperaturas.

Se calcula con la Ecuación 17 a partir de la propuesta de Soave de la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

La ecuación SRK, al considerar tanto el tamaño de las moléculas como las fuerzas de atracción entre ellas, proporciona una descripción más precisa del comportamiento de los fluidos en comparación con la ecuación de los gases ideales, especialmente cerca del punto crítico y en condiciones de alta presión. Esto es crucial en el diseño y operación de equipos donde los fluidos operan bajo presiones elevadas y temperaturas que varían significativamente, como en los reactores de proceso Fischer-Tropsch.

2.2. Cinética de reacción.

2.2.1. Mecanismos de polimerización

El espectro complejo de productos de la tecnología Fischer-Tropsch ha impedido llegar a un acuerdo general sobre el mecanismo de proliferación de cadenas dentro del reactor. Entender dicho mecanismo subyacente de la reacción es crucial para diseñar un catalizador efectivo para la FTS.

Las especies monoméricas son unidades reactivas simples, como CH_x , que se unen para formar cadenas de hidrocarburos. Las especies iniciadoras son compuestos que arrancan la reacción de polimerización; por ejemplo, en algunos mecanismos, las especies CH_x actúan como monómeros, y la disociación de CO o la inserción de CO pueden generar especies iniciadoras que facilitan el crecimiento de la cadena de hidrocarburos.

Hipótesis Fundamentales

Los mecanismos propuestos difieren en la estructura de las especies monoméricas e iniciadoras y se basan en dos hipótesis principales, dichos mecanismos son iguales en la proporción o ratio molar de H_2 y CO consumido, donde se establece en aproximadamente (2,1-2,3):1 [33] :

1. Mecanismo del Carburo (*Carbide Mechanism*):

El mecanismo del carburo es uno de los mecanismos iniciales propuestos por Franz Fischer y Hans Tropsch en 1926. Este mecanismo postula la formación de intermediarios CH_x a través de la hidrogenación del carbono superficial que surge después de la disociación del CO adsorbido. Estos intermediarios actúan como monómeros para el crecimiento de la cadena. Este enfoque implica que la ruptura del enlace $C-O$ es un paso importante para la generación de los intermediarios reactivos necesarios para la polimerización y el crecimiento de la cadena de hidrocarburos.

Etapas del mecanismo:

a) Disociación del CO Adsorbido:

La disociación del CO adsorbido en la superficie del catalizador es un proceso que implica la ruptura del enlace carbono-oxígeno ($C-O$) en la molécula de CO adsorbida, lo que

resulta en la formación de átomos de carbono y oxígeno adsorbidos en la superficie del catalizador.



El proceso comienza por la adsorción del CO , la molécula se adsorbe en la superficie del catalizador, lo que significa que se une físicamente a los sitios activos del catalizador. Este es un proceso exergónico (liberando energía en el proceso), donde la energía de adsorción facilita la estabilidad inicial de la molécula de CO en la superficie del catalizador.



Continúa con la activación del CO : La molécula de CO adsorbida se activa por la interacción con los átomos del catalizador. Este proceso puede involucrar la transferencia de electrones entre el CO y los átomos del catalizador, debilitando el enlace $C-O$.

Por último, ocurre la disociación del Enlace $C-O$, el enlace $C-O$ se rompe, resultando en la formación de un átomo de carbono adsorbido (C_{ads}) y un átomo de oxígeno adsorbido (O_{ads}). Este paso puede requerir la asistencia de energía adicional o la presencia de especies reactivas como átomos de hidrógeno (H) tal y como se muestra en la Ecuación 23.

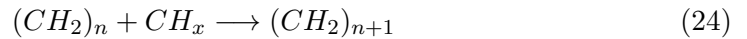
b) Formación de Intermediarios CH_x :

Los átomos de carbono adsorbidos se hidrogenan mediante la interacción con el hidrógeno molecular (H_2) presente en el sistema. Esta hidrogenación conduce a la formación de intermediarios CH_x (donde x puede ser 1, 2 o 3):

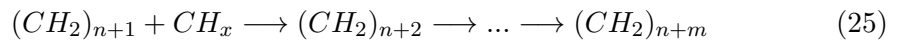


El crecimiento de la cadena se refiere a la adición sucesiva de estos intermediarios CH_x para formar hidrocarburos más largos. Este proceso de polimerización puede describirse en las siguientes etapas:

- 1) Adición de Intermediarios: Los intermediarios CH_x se adicionan a las cadenas de hidrocarburos ya existentes en la superficie del catalizador. Este proceso puede representarse de manera simplificada como:



- 2) Crecimiento Continuo de la Cadena: A medida que más intermediarios CH_x se adicionan, la cadena de hidrocarburos se alarga progresivamente. Este crecimiento continuo puede producir una variedad de hidrocarburos con diferentes longitudes de cadena:



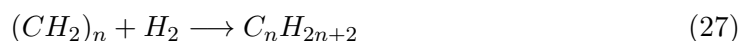
c) Terminación de la Cadena:

El proceso de polimerización puede finalizar mediante dos rutas principales, dependiendo de las condiciones del sistema y los intermediarios disponibles.

La primera contempla la desorción de intermediarios insaturados: En esta ruta, los intermediarios insaturados se desorben de la superficie del catalizador, resultando en la formación de olefinas. Las olefinas son hidrocarburos insaturados que contienen uno o más enlaces dobles ($C = C$):



d) Adición de Especies CH_3 o Hidrógeno: Alternativamente, la adición de especies CH_3 (metilo) o hidrógeno a los intermediarios puede conducir a la formación de parafinas, que son hidrocarburos saturados con enlaces simples ($C - C$):



El crecimiento de la cadena y la terminación determinan la distribución de productos en la FTS. La selectividad hacia olefinas o parafinas puede ajustarse mediante la modulación de las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador. Los catalizadores de hierro (Fe) y cobalto (Co) tienen diferentes afinidades y eficiencias para estas rutas, lo que afecta la composición final de los productos de la FTS.

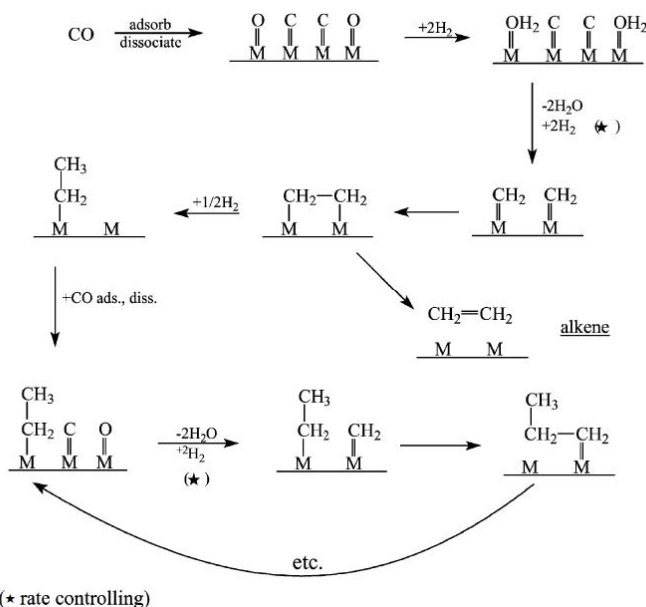


Figura 19: Representación esquemática del mecanismo del carburo [34].

2. Mecanismo del Enol (Oxigenado)

El mecanismo del enol, propuesto en la década de 1950, se desarrolló para superar las limitaciones del mecanismo del carburo. Este mecanismo propone la adsorción no disociativa del CO , seguida de su hidrogenación para formar un compuesto enol ($HCOH$). A continuación, se describen las etapas de este mecanismo:

a) Adsorción No Disociativa del CO :

En este paso, la molécula de CO se adsorbe en la superficie del catalizador sin disociarse. Esto significa que el CO se une a los sitios activos del catalizador sin romper el enlace $C-O$:



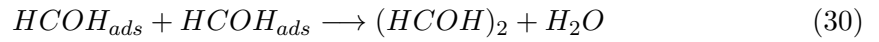
b) Hidrogenación del CO Adsorbido:

El CO adsorbido se hidrogena para formar un compuesto enol ($HCOH$). Este proceso implica la adición de hidrógeno a la molécula de CO adsorbida:



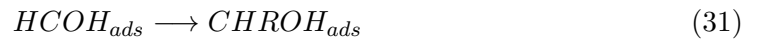
c) Crecimiento del Compuesto Enol:

El compuesto enol crece utilizando grupos adyacentes a través de reacciones de condensación y eliminación de agua. Estas reacciones permiten que el enol se una a otras moléculas para formar cadenas más largas de hidrocarburos:



d) Formación de Hidrocarburos Ramificados:

La presencia de especies superficiales $CHROH$ (un grupo hidroxilo (OH) y un radical orgánico (R)) permite la formación de hidrocarburos ramificados. Estos grupos $CHROH$ actúan como puntos de ramificación en las cadenas de hidrocarburos:



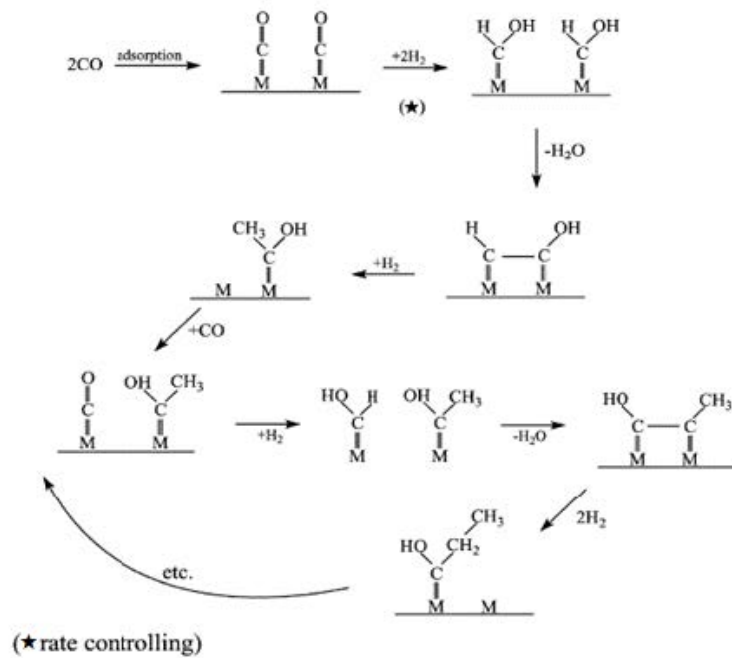


Figura 20: Representación esquemática del mecanismo de enol[34].

3. Mecanismo de Inserción de CO :

El mecanismo de inserción de CO fue introducido por Pichler y Schulz como una ruta más sencilla para la formación de hidrocarburos en la Síntesis Fischer-Tropsch (FTS). Este mecanismo describe cómo el CO adsorbido actúa como monómero de reacción y el crecimiento de la cadena se propaga mediante la inserción de un intermediario carbonilo en el enlace metal-alquilo o metal-hidruro. A continuación, se describen las etapas:

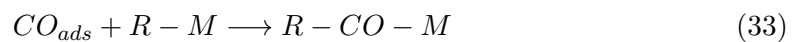
a) Adsorción del CO en la Superficie del Catalizador:

El CO se adsorbe en la superficie del catalizador, actuando como monómero de reacción.



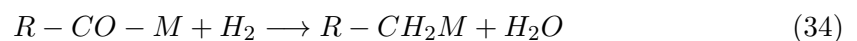
b) Inserción del Intermediario Carbonilo:

El CO adsorbido se inserta en el enlace metal-alquilo o metal-hidruro, formando un grupo acilo intermedio. Este paso es crucial para el crecimiento de la cadena de hidrocarburos:



c) Hidrogenación del Grupo Acilo:

El grupo acilo intermedio se hidrogena, produciendo un grupo alquilo con un grupo metileno adicional y agua como subproducto:



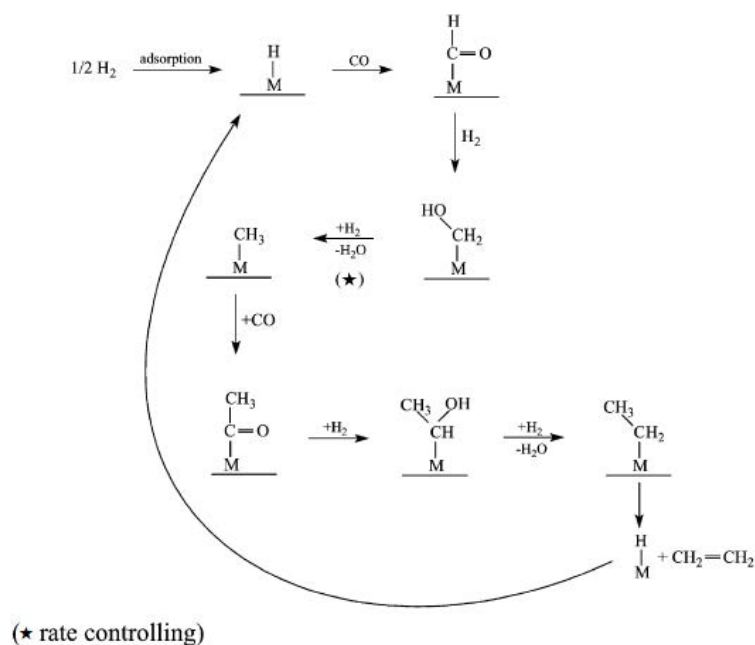


Figura 21: Representación esquemática de inserción de CO [34].

El crecimiento de cadenas en la FTS implica la participación competitiva de varios compuestos monoméricos en lugar de uno solo. Este proceso se realiza principalmente sobre metales como hierro y cobalto, debido a la alta selectividad de níquel hacia el metano y la escasez de rutenio. Las interacciones entre el metal y el soporte del catalizador son importantes para mejorar la actividad y la selectividad hacia los hidrocarburos líquidos, y se pueden optimizar cambiando las propiedades fisicoquímicas del soporte.

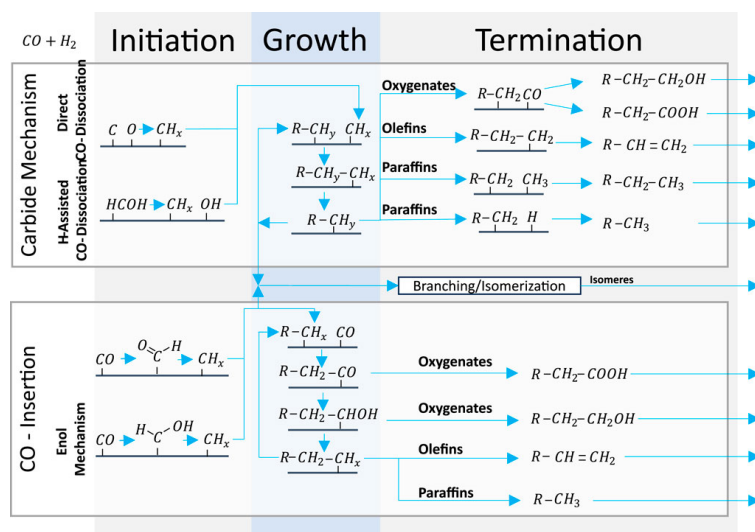


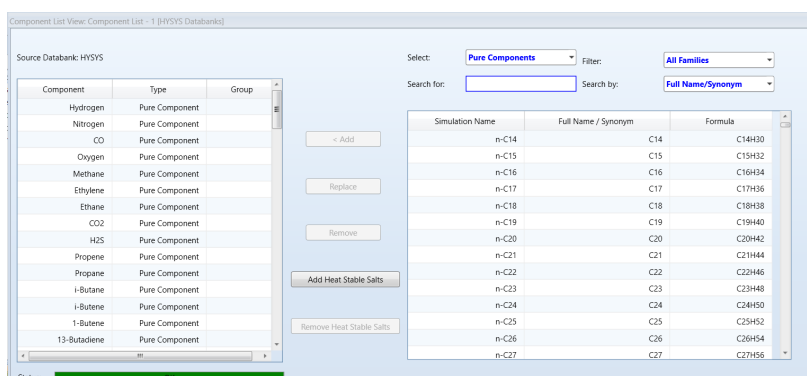
Figura 22: Representación simplificada de los mecanismos de carburo e inserción de CO en la Síntesis Fischer-Tropsch, destacando las etapas de iniciación, crecimiento y terminación, y los productos resultantes: oxigenados, olefinas y parafinas, incluyendo ramificación/isomerización.[35]

2.3. Benchmark de softwares comerciales

Un benchmark es un proceso de evaluación comparativa que se utiliza para medir y contrastar el rendimiento, las características y la eficacia de diferentes herramientas, sistemas o métodos. En el contexto de la selección de software de simulación para procesos químicos, un benchmark sirve para determinar cuál de las opciones disponibles es la más adecuada para las necesidades específicas del proyecto. Este proceso debe hacerse antes de realizar una simulación y un estudio de viabilidad porque garantiza que el software elegido puede manejar todas las variables y requisitos del proceso de manera eficiente, reduciendo el riesgo de errores y optimizando el rendimiento.

2.3.1. Valoración Aspen Hysys.

- Componentes y Simulación de Cadenas Largas: La Figura 23 de Aspen HYSYS muestra que el software tiene una buena base de datos de componentes, pero está limitado en cuanto a la inclusión de cadenas largas de hidrocarburos. Las simulaciones de procesos como la Síntesis Fischer-Tropsch (FT), que producen ceras y otros productos de cadena larga, requieren la capacidad de modelar componentes hasta al menos C_{40} .
- Limitaciones para FT: En general, Aspen HYSYS se utiliza más comúnmente para simulaciones en la industria del gas natural y refinación. Su enfoque principal no está en la petroquímica pesada y la simulación de procesos que involucran largas cadenas de hidrocarburos, lo que limita su utilidad para el estudio de la FT, donde la producción de parafinas y ceras de cadena larga es significativa.



The screenshot shows the 'Component List View' in Aspen HYSYS. It features a 'Source Databank HYSYS' table on the left and a 'Simulation Name' table on the right. The 'Source Databank HYSYS' table lists various pure components such as Hydrogen, Nitrogen, CO, Oxygen, Methane, Ethylene, Ethane, CO2, H2S, Propene, Propane, i-Butane, 1-Butene, and 13-Butadiene. The 'Simulation Name' table lists simulation names from n-C14 to n-C27, along with their full names and formulas.

Component	Type	Group
Hydrogen	Pure Component	
Nitrogen	Pure Component	
CO	Pure Component	
Oxygen	Pure Component	
Methane	Pure Component	
Ethylene	Pure Component	
Ethane	Pure Component	
CO2	Pure Component	
H2S	Pure Component	
Propene	Pure Component	
Propane	Pure Component	
i-Butane	Pure Component	
1-Butene	Pure Component	
13-Butadiene	Pure Component	

Simulation Name	Full Name / Synonym	Formula
n-C14	C14	C14H30
n-C15	C15	C15H32
n-C16	C16	C16H34
n-C17	C17	C17H36
n-C18	C18	C18H38
n-C19	C19	C19H40
n-C20	C20	C20H42
n-C21	C21	C21H44
n-C22	C22	C22H46
n-C23	C23	C23H48
n-C24	C24	C24H50
n-C25	C25	C25H52
n-C26	C26	C26H54
n-C27	C27	C27H56

Figura 23: Lista de componentes de propiedades que pueden ser incluidas en la base de datos de Aspen Hysys. Fuente: Programa Aspen Hysys, elaboración propia.

2.3.2. Valoración Aspen Plus.

- Componentes y Simulación de Cadenas Largas: La tercera imagen de Aspen Plus muestra una base de datos extensiva de componentes que incluye parafinas hasta C_{37} y la capacidad de extender las propiedades termodinámicas hasta C_{50} utilizando los datos de C_{38} . Esto es crucial para la simulación precisa del proceso FT, donde la producción de largas cadenas de hidrocarburos como ceras es un subproducto importante.
- Razón de Elección: Aspen Plus fue elegido debido a su capacidad para definir componentes y sus interacciones de manera precisa. Como se menciona en el análisis del licenciante, la capacidad de estimar las propiedades de los componentes hasta C_{50} es una ventaja significativa. Esto permite una modelización más precisa del proceso FT, asegurando que todos los productos, incluidos los de cadena larga, sean representados adecuadamente.

Components - Specifications Selection Petroleum Nonconventional Enterprise Database Comments

Select components

Component ID	Type	Component name	Alias	CAS number
METHA-01	Conventional	METHANE	CH4	74-82-8
ETHAN-01	Conventional	ETHANE	C2H6	74-84-0
PROPA-01	Conventional	PROPANE	C3H8	74-98-6
N-BUT-01	Conventional	N-BUTANE	C4H10-1	106-97-8
C5H12-1	Conventional	N-PENTANE	C5H12-1	109-66-0
C6H14-1	Conventional	N-HEXANE	C6H14-1	110-54-3
C7H16-1	Conventional	N-HEPTANE	C7H16-1	142-82-5
C8H18-1	Conventional	N-OCTANE	C8H18-1	111-65-9
C9H20-1	Conventional	N-NONANE	C9H20-1	111-84-2
C10H22-1	Conventional	N-DECANE	C10H22-1	124-18-5
C11H24	Conventional	N-UNDECANE	C11H24	1120-21-4
C12H26	Conventional	N-DODECANE	C12H26	112-40-3
C13H28	Conventional	N-TRIDECANE	C13H28	629-50-5
C14H30	Conventional	N-TETRADECANE	C14H30	629-59-4
C15H32	Conventional	N-PENTADECANE	C15H32	629-62-9
C16H34	Conventional	N-HEXADECANE	C16H34	544-76-3
C17H36	Conventional	N-HEPTADECANE	C17H36	629-78-7
C18H38	Conventional	N-OCTADECANE	C18H38	593-45-3
C19H40	Conventional	N-NONADECANE	C19H40	629-92-5
C20H42	Conventional	N-EICOSANE	C20H42	112-95-8
C21H44	Conventional	N-HENEICOSANE	C21H44	629-94-7
C22H46	Conventional	N-DOCOSANE	C22H46	629-97-0
C23H48	Conventional	N-TRICOSANE	C23H48	638-67-5
C24H50	Conventional	N-TETRACOSANE	C24H50	646-31-1
C25H52	Conventional	N-PENTACOSANE	C25H52	629-99-2
C26H54	Conventional	N-HEXACOSANE	C26H54	630-01-3
C27H56	Conventional	N-HEPTACOSANE	C27H56	593-49-7
C28H58	Conventional	N-OCTACOSANE	C28H58	630-02-4
C29H60	Conventional	N-NONACOSANE	C29H60	630-03-5
C30H62	Conventional	N-TRIACONTANE	C30H62	638-68-6
C31H64	Conventional	N-HENTRIACONTANE	C31H64	630-04-6
C32H66	Conventional	N-DOTRIACONTANE	C32H66	544-85-4
C33H68	Conventional	N-TRITRIACONTANE	C33H68	630-05-7
C34H70	Conventional	N-TETRATRIACONTANE	C34H70	14167-59-0
C35H72	Conventional	N-PENTATRIACONTANE	C35H72	630-07-9
C36H74	Conventional	N-HEXATRIACONTANE	C36H74	630-06-8
C37H76	Conventional	N-HEPTATRIACONTANE	C37H76	7194-84-5
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO	630-08-0
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2	124-38-9
H2	Conventional	HYDROGEN	H2	1333-74-0
H2O	Conventional	WATER	H2O	7732-18-5

Find Elec Wizard SFE Assistant User Defined Reorder Review

Figura 24: Lista de componentes de propiedades que pueden ser incluidas en la base de datos de Aspen Plus. Fuente: Elaboración propia.

2.3.3. Valoración KBC-Petrosim.

- Componentes y Simulación de Cadenas Largas: La segunda imagen de Petrosim muestra una lista de componentes que incluye parafinas hasta C_{27} . Aunque Petrosim es robusto en la simulación de procesos de refinación y petroquímica, la incapacidad de modelar cadenas de

hidrocarburos más largas que C_{27} lo hace menos adecuado para estudios de FT donde es crucial incluir hasta C_{40} o más.

- Eficiencia en la Simulación de FT: Petrosim está en proceso de desarrollo en cuanto a reactores de FT, éstos deben ser incluidos en versiones posteriores. Por tanto, esta limitación hace que se opte por seleccionar Aspen Plus para este proyecto. Esto puede resultar en modelos menos precisos y en la necesidad de hacer suposiciones que podrían comprometer la precisión del estudio de viabilidad.

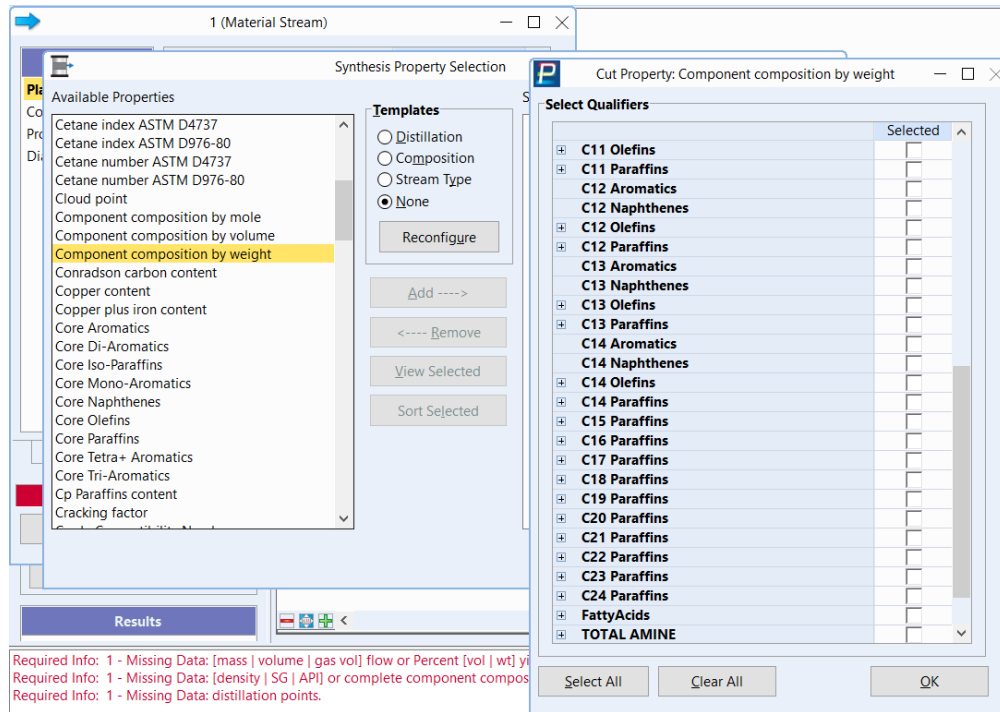


Figura 25: Lista de componentes de propiedades que pueden ser incluidas en la base de datos de PetroSim.

2.4. Diagrama de Flujo del Proceso.

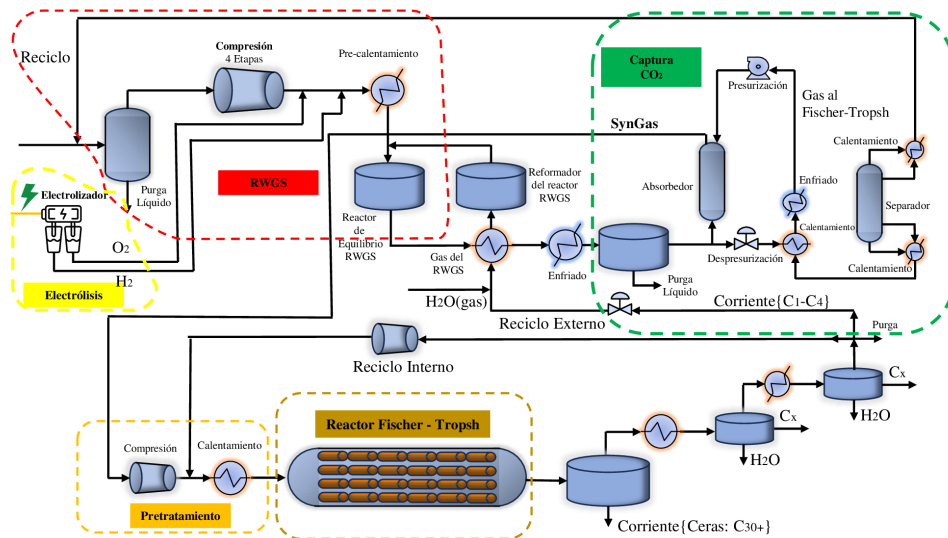


Figura 26: Diagrama de flujo del proceso Fischer-Tropsch. Fuente: Elaboración propia en ppt.

La Figura 26 ilustra el diagrama de flujo de proceso (PFD) para una planta de producción de combustibles sintéticos mediante la tecnología Fischer-Tropsch, integrando tecnologías como la electrólisis para la generación de hidrógeno (descrita en la sección 1.2.2) y la captura directa de aire (DAC) para la captura de CO_2 (descrito en la sección 1.2.1). El proceso se diseñó para maximizar la eficiencia de la conversión de energía y minimizar el impacto ambiental. A continuación, se describe en detalle cada sección del proceso representado en el diagrama:

1. **Electrólisis:** Generación de Hidrógeno: El hidrógeno se produce mediante electrólisis, mostrado en el bloque amarillo. La corriente de hidrógeno generada en el electrolizador se dirige a ser mezclada con el CO resultado del proceso de RWGS, este gas de síntesis es llevado a pretratamiento para acabar en el reciclo interno, lo que implica que este hidrógeno se mezcla con otros flujos de gases reciclados antes de ser enviado al proceso.
2. **Reactor RWGS:** Desde el sistema de reciclo, el hidrógeno junto con otros gases reciclados y posiblemente flujos adicionales de H_2 fresco del electrolizador, menos el oxígeno que es purgado para otra valorización, se envía al reactor RWGS para convertir el CO_2 en CO mediante la reacción con el hidrógeno. La flecha que muestra el flujo de hidrógeno en el diagrama entra en la configuración de compresión y precalentamiento antes de ser dirigida al reactor RWGS.
3. **DAC/Captura de CO_2 :** En la parte verde del diagrama de flujo de proceso (PFD), se muestra el sistema de captura de CO_2 industrial. Esencialmente una descripción del proceso de absorción de CO_2 , que es crucial para el suministro de CO_2 al proceso de gas de agua inverso (RWGS) y eventualmente al proceso Fischer-Tropsch, es en este punto, donde hay que diferenciar el CO_2 capturado desde un proceso industrial como residuo (no sería del todo verde) y la otra mediante captura directa atmosférica. Tenemos por tanto:
 - **Absorbedor:** Este es el componente principal donde el CO_2 se captura del aire o de una corriente de gas mediante un solvente de adsorción. En el absorbedor, el CO_2 reacciona con el solvente líquido o se adsorbe físicamente, dependiendo de la tecnología específica utilizada.

- **Calentamiento:** Posterior a la adsorción, la corriente rica en CO_2 se calienta. Este paso es necesario para liberar el CO_2 del solvente, en un proceso que comúnmente se conoce como desorción, lo cual regenera el solvente y se puede concentrar el CO_2 para su uso posterior.
- **Separador:** Después del calentamiento, la corriente entra en un separador donde el CO_2 gaseoso se separa del solvente regenerado. El CO_2 se extrae como un gas puro, mientras que el solvente, ahora liberado de CO_2 , puede reciclarse de nuevo al absorbedor.
- **Enfriamiento:** La corriente de CO_2 puede ser enfriada a una temperatura adecuada para su manipulación y transporte seguro, especialmente si se requiere compresión y transporte a presión.
- **Despresurización:** Este paso ajusta la presión de la corriente de CO_2 para que coincida con las necesidades de los procesos posteriores o requisitos de almacenamiento/transporte.
- **Purga Líquido:** Durante el proceso de adsorción y desorción, pueden acumularse impurezas que afectan la eficiencia del solvente. La purga permite eliminar estas impurezas y mantener la efectividad del sistema de adsorción.

La corriente de salida de CO_2 del proceso de captura se dirige hacia el reactor RWGS. En este reactor, el CO_2 se utiliza como uno de los reactivos para producir monóxido de carbono (CO) mediante la reacción con hidrógeno. Este CO , junto con el hidrógeno adicional, forma el syngas, que es la alimentación crítica para el reactor FT.

4. **Presurización y Calentamiento Previamente al Fischer-Tropsch:** Antes de que el syngas entre en el reactor FT, es necesario ajustar su presión y temperatura a las condiciones óptimas requeridas para la síntesis. Esto se logra mediante compresores y calentadores. El pretratamiento asegura que el syngas esté a la presión adecuada y suficientemente caliente para iniciar las reacciones de síntesis de hidrocarburos eficientemente.
5. **Manejo del reciclo externo:** Una parte del gas, rico en H_2 y CO no reaccionado y otros gases, se recicla externamente. Este reciclaje ayuda a maximizar la eficiencia del proceso reduciendo la pérdida de reactantes valiosos y mejorando la economía general del proceso.
6. **Reacción de FT:** Descrito en la sección 1.3.1.
7. **Separación y formación de la corriente de reciclo:** Una vez que el syngas ha sido convertido en hidrocarburos en el reactor FT, la corriente de salida del reactor incluye una mezcla de productos líquidos (parafinas y olefinas), gases no reaccionados, y subproductos como el agua y CO_2 . El tratamiento posterior de esta corriente sirve para recuperar productos útiles, minimizar las pérdidas y reciclar gases valiosos para mejorar la eficiencia del proceso. Se tienen, purga y formación de la corriente de reciclado según el diagrama:
 - a) **Enfriamiento y Separación Inicial:**
 - **Enfriamiento:** Inmediatamente después de salir del reactor FT, la corriente caliente se enfría para condensar los hidrocarburos pesados y facilitar su separación de los gases. Este enfriamiento puede realizarse mediante intercambiadores de calor o sistemas de refrigeración.
 - **Separador:** Los productos líquidos condensados, principalmente parafinas y olefinas más pesadas (C_{30+}), se separan de los gases. Esta separación es crucial para obtener productos líquidos puros que pueden ser procesados posteriormente o vendidos como productos finales.

b) Manejo de Gases y Reciclaje Interno:

- Reciclaje Interno: Los gases no condensables, que incluyen H_2 y CO no reaccionados, junto con productos gaseosos más ligeros ($C_1 - C_4$), se reciclan internamente al reactor FT. Este reciclaje ayuda a maximizar la conversión del syngas y reduce la necesidad de alimentación fresca de reactantes.
- Compresión: Antes de ser reciclados, estos gases pueden ser comprimidos para ajustar su presión a la necesaria para su reintroducción en el reactor FT, asegurando así la eficiencia del proceso de reciclaje.

c) Purga de Gases y Tratamiento de Agua:

- Purga de Gases: Una pequeña fracción de los gases puede purgarse del sistema para evitar la acumulación de inertes y contaminantes que podrían afectar la actividad del catalizador y la eficiencia del proceso.
- Tratamiento de Agua: El agua producida como subproducto en el reactor (proveniente de la reacción de hidrogenación) se separa y se trata. Este tratamiento puede incluir purificación y reutilización dentro del sistema o disposición segura.

d) Captura de CO_2 y Tratamiento: Si se produce CO_2 como subproducto, este puede ser capturado y tratado o reciclado en el sistema, como por ejemplo enviándolo al reactor RWGS para su reutilización en la producción de más CO .

2.5. Simulación y Proceso.

El modelo de simulación se ha enfocado exclusivamente en el reactor, separadores, calentadores y sus correspondientes flujos, dado que estas áreas presentan la mayor complejidad técnica y ofrecen un valor significativo en la creación de un gemelo digital. La simulación inicia con la corriente de entrada de gas de síntesis, que se adecúa mediante un pretratamiento. Esta se combina luego con la corriente de reciclaje antes de entrar al reactor. Las condiciones de operación se ajustan según las referencias bibliográficas incluidas en esta sección.

2.5.1. Planteamiento de la simulación.

1. Pretratamiento del Gas:

Antes de ingresar al reactor FT, el gas de síntesis debe ser tratado para alcanzar las condiciones óptimas de presión y temperatura, dichas condiciones son las consideradas en el caso base 3.2.1. Esto se logra mediante un sistema de compresión y calentamiento que ajusta el gas a una presión de 25 bara y una temperatura en el rango de $150^\circ C$ [36].

2. Reactor de Lecho Fijo:

El corazón del proceso es el reactor de lecho fijo, donde se cataliza la reacción de síntesis de FT utilizando un catalizador de cobalto. Este tipo de reactor es elegido por su eficiencia en la conversión de gases a líquidos y su capacidad para operar de manera continua y estable.

3. Producción de Syncrude:

El producto principal de la reacción en el reactor es el syncrude, que consiste principalmente en parafinas, olefinas, metano... tal y como se ha descrito en la Sección 2.2.1. Este crudo sintético es luego procesado y purificado en etapas posteriores para obtener los productos finales deseados.

4. Reciclaje de Gases:

Un aspecto crucial del proceso es el reciclaje o reciclo de gases no convertidos y subproductos, como el CO y CH_4 , que son reintroducidos en el reactor para mejorar la eficiencia general del proceso.

A continuación en la Figura 27, se muestra el diagrama de bloque del proceso FT ampliado. Este diagrama visualiza claramente cómo el gas de síntesis preparado entra en el reactor de lecho fijo y cómo los productos y subproductos son manejados durante el proceso.

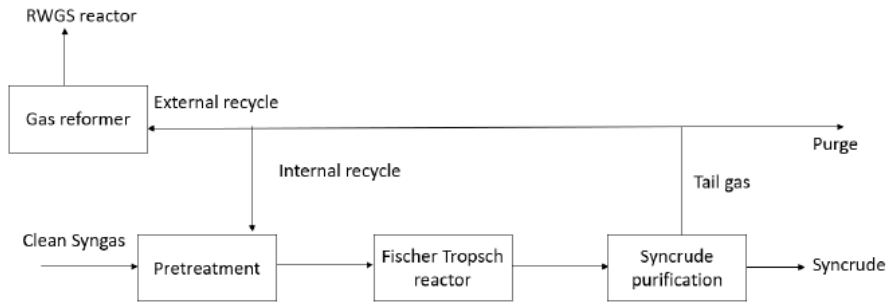


Figura 27: Diagrama de bloques de la unidad Fischer Tropsch [37].

Los elementos claves mostrados en el diagrama incluyen:

- Entrada de Gas de Síntesis: Indica la entrada del gas tratado al reactor.
- Reactor Fischer-Tropsch: Representa el reactor donde tiene lugar la síntesis.
- Salida de Productos y Reciclaje de Gases: Muestra cómo los productos son extraídos del reactor y cómo los gases residuales son reciclados de vuelta al sistema.

El gas limpio proveniente de la columna de absorción de CO_2 entra al área de pretratamiento con una presión de uno 24 bara y una temperatura de $50^\circ C$. Este gas debe ser preparado para cumplir con las condiciones requeridas en el reactor Fischer-Tropsch.

Pretatamiento del syngas:

1. Compresión:

Primero, la presión del gas se incrementa hasta 25 bara usando un compresor, el cual tiene una eficiencia politrópica del 75 %.

2. Mezclado de Reciclos:

Posteriormente, el syngas comprimido se mezcla en un mezclador o mixer con el gas de reciclo interno del reactor FT. Este gas reciclado tiene una presión ligeramente inferior debido a la caída de presión en el lecho fijo, por lo que se utiliza un pequeño soplador para igualar la presión.

3. Calentamiento:

Finalmente, la temperatura de la mezcla de gas se incrementa hasta $150^\circ C$ utilizando el intercambiador de calor para alcanzar la temperatura de entrada deseada al reactor.

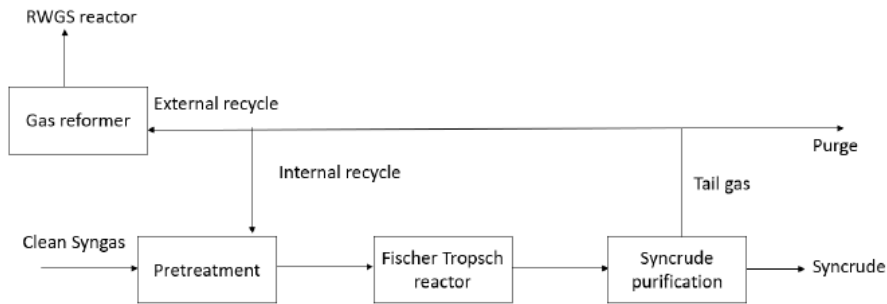


Figura 28: Diagrama de bloques de la unidad Fischer Tropsch [37].

Una vez tratado el Syngas, denominado “Make-Up” (parte del syngas que es fresco, es decir, que viene directamente desde la fuente de producción), se mezcla en el *mixer* (unidad B9) junto con el reciclo, corriente S15, tal y como se muestra en la Figura 16.

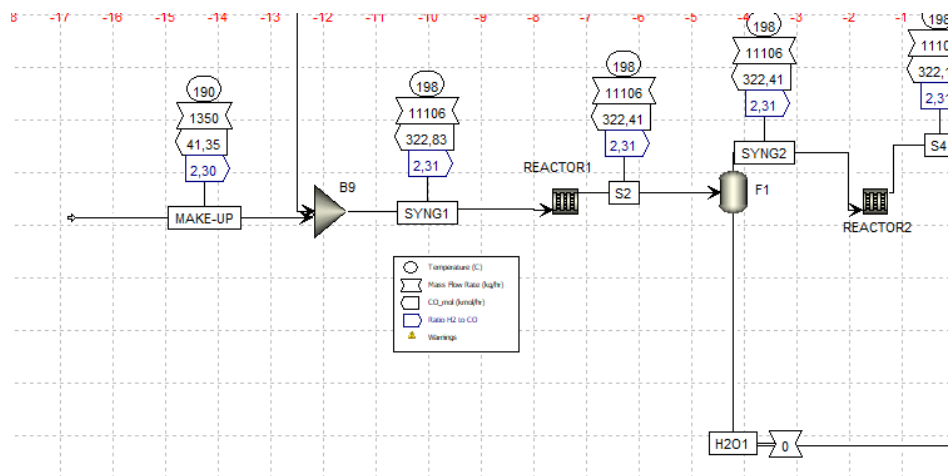


Figura 29: Diagrama de bloques para corriente MAKE-UP y reciclo S15. Se juntan en el MIXER B19. Fuente: Elaboración propia.

Entrada en el reactor FT

Una vez mezclada la corriente *MAKE – UP* y la *S15*, la corriente entra en contacto con el catalizador dentro del reactor y se inician las reacciones en el lecho fijo, tal y como se indica en la Sección 2.2.1. Los HC se irán formando por el mecanismo de polimerización descrito.

Formación del reciclo y corriente de salida

Una vez que el syngas ha salido por el último de los reactores, la corriente se va dividiendo en las diferentes densidades presentes en la mezcla. Esta labor se realiza en las unidades *FLASH*, que son dispositivos que dividen por diferencia de densidad del compuesto. Como se aprecia en la Figura 30, las ceras o waxes más pesadas son separadas, y los compuestos más ligeros son llevamos por la parte superior de las diferentes unidades de separación.

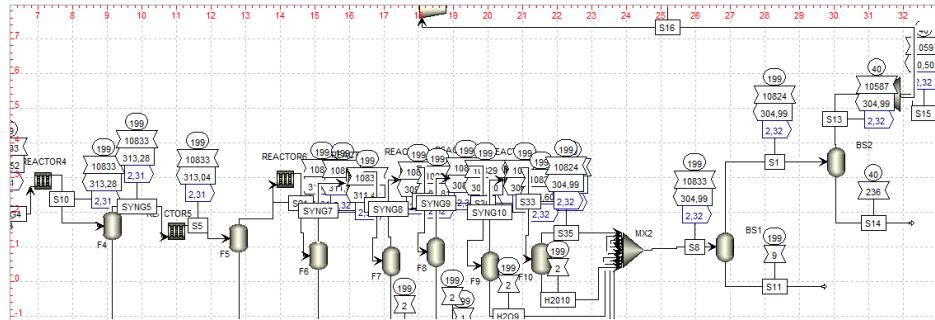


Figura 30: Diagrama de bloques para corriente S6, corriente resultante a la salida del reactor FT. Fuente: Elaboración propia.

La corriente S16, será la resultante cuya composición lleva mayoritariamente CO e H_2 no reaccionado, luego se usará para aumentar el rendimiento del proceso, introduciéndose en la corriente de entrada al reactor, tal y como se muestra en Figura 31.

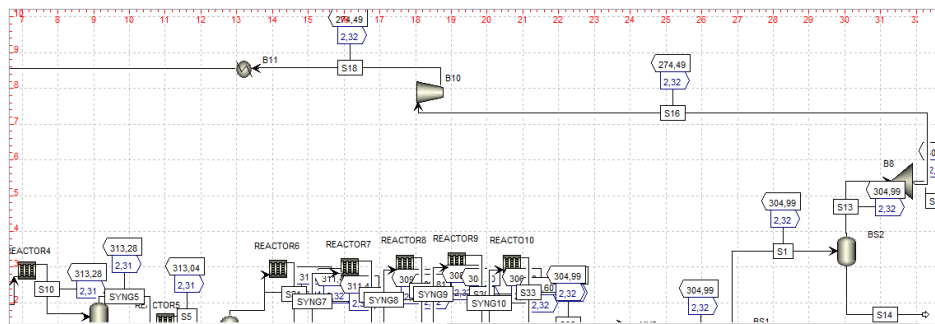


Figura 31: Diagrama de bloques para corriente de reciclo que pasa el compresor y calentador para entrar en condiciones de operatividad semejantes a la corriente fresca MAKE-UP. Fuente: Elaboración propia.

2.5.2. Configuración de la simulación.

En esta sección se hará una descripción detallada de las configuraciones en Aspen Plus de las diferentes unidades que se han listado para la puesta en marcha de la reacción en la simulación.

Gas de síntesis - Entrada fresca

Como se explica en la sección 2.2.1, la proporción de CO e H_2 está establecida en 1:2,3. Además, cómo se ha fijado de acuerdo con Repsol una potencia base de 10 MW de electrolizador, se pueden hacer los cálculos para el influjo de gas de síntesis, denominado caudal másico o molar, dependiente en qué unidades se quiera expresar. Este calculo viene definido por:

Cálculo del flujo másico de syngas a partir de la potencia del electrolizador:

En este apartado se va a hacer una aproximación del cálculo del flujo másico para el dimensionamiento de la corriente de H_2 . Para ello, se van a tener en cuenta ciertas consideraciones no oficiales del electrolizador que se instalará para este proyecto, el electrolizador de alcalino de 10 MW:

1. Por parte del electrolizador alcalino:

Suposiciones y parámetros:

- Eficiencia de la célula (η): Supongamos una eficiencia de 86 % (0.86) asumiendo eficiencia sobre PCS, donde sobre el PCI caería hasta un 65 %.
- Voltaje de operación (V): 1.8 V (un valor típico para electrolizadores alcalinos, asumiendo sobretensiones)[21].
- Densidad de corriente (J): 0.5 A/cm^2

Cálculos:

a) Potencia total (P): $P = 10 \text{ MW} = 10^7 \text{ W}$

b) Potencia útil (P): $P_{util} = P \times \eta = 8.676 \times 10^6 \text{ W}$

c) Corriente total (I):

$$I = \frac{P_{util}}{V} = \frac{7 \times 10^6 \text{ W}}{1.8 \text{ V}} = 4.82 \times 10^6 \text{ A} \quad (35)$$

d) Área de electrodos (A) utilizando la densidad de corriente:

$$A = \frac{I}{J} = \frac{4.82 \times 10^6 \text{ A}}{0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2} = 9.64 \times 10^2 \text{ cm}^2 = 964 \text{ m}^2 \quad (36)$$

e) Con la corriente calculada, calculamos el flujo molar:

Donde a partir de Primera ley de Faraday de la electrólisis, la masa de una carga eléctrica depositada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad (carga por unidad de tiempo (A)) transferida a este electrodo:

Partimos de la primera ley de Faraday y la concentración molar:

$$\begin{cases} m = \frac{QM}{Fz} \\ n = \frac{m}{M} \end{cases} \quad (37)$$

donde $z_{\text{H}_2} = 2$.

Ahora, partimos de la definición de la carga total (Q):

$$Q = \int_{t_0}^{t_f} I(t) dt \quad (38)$$

Para $t_0 = 0$ y $t_f = t$, se tiene:

$$Q = I \cdot t \quad (39)$$

Igualando, obtenemos:

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot 2} \quad (40)$$

Pasando t al denominador, obtenemos el flujo molar (\dot{n}):

$$\dot{n} = \frac{I}{2F} \quad (41)$$

Sustituyendo los datos de corriente:

$$n_{H_2} = \frac{4.82 \times 10^6 A}{2 \cdot 96485 C/mol} = 24.97 \text{ mol/s} \times 3600 \text{ s/h} = 90 \text{ kmol/h} \quad (42)$$

f) Expresando el flujo molar en másico:

1. Masa Molar de H_2 : La masa molar de H_2 es 2 g/mol o 0.002 kg/mol.

2. Flujo Másico (\dot{m}): Primero, convertir el flujo molar a flujo másico en kg/s:

$$\dot{m} = \dot{n} \times M \quad (43)$$

Donde:

- \dot{m} es el flujo másico en kg/s,
- \dot{n} es el flujo molar en mol/s,
- M es la masa molar en kg/mol.

Entonces:

$$\dot{m}_{H_2} = 24.97 \text{ mol/s} \times 0.002 \text{ kg/mol} = 0.04994 \text{ kg/s} \times 3600 \text{ s/h} = 179.78 \text{ kg/h} \quad (44)$$

g) Por tanto se tiene:

$$\dot{m}_{H_2} = 10MW \times \frac{18 \text{ kg/h}}{1MW} = 180 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ de } H_2 \quad (45)$$

Fuente : Apuntes ERMA (Master Energías Renovables).

2. Composición de la corriente de Syngas $H_2 + CO$:

a) Las masas molares son:

$$\begin{cases} MM_{CO} = 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (C) + 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (O) = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ MM_{H_2} = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (H) + 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (H) = 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{cases} \quad (46)$$

b) Las fracciones molares según proporción H_2 y CO es 2,3:1.

$$\begin{cases} \%molCO = \frac{1}{1+2.3} = \frac{1}{3.3} = 0.303 \\ \%molH_2 = \frac{2.3}{2+2.3} = 0.697 \end{cases} \quad (47)$$

c) Y su fracción másica:

$$\begin{cases} \%masaCO = \frac{28 \cdot 0.303}{0.303 \cdot 28 + 0.697 \cdot 2} = 0.858 \\ \%masaH_2 = \frac{2 \cdot 0.697}{0.303 \cdot 28 + 0.697 \cdot 2} = 0.141 \end{cases} \quad (48)$$

d) El flujo molar y másico de CO :

$$\begin{cases} n_{\dot{CO}} = \frac{n_{\dot{H}_2}}{2.3} = \frac{90000 \text{ mol/h}}{2.3} \approx 39.13 \text{ kmol/h} \\ m_{\dot{CO}} = n_{\dot{CO}} \cdot M_{CO} = 39.13 \text{ kmol/h} \cdot 28 \text{ kg/mol} \approx 1095.65 \text{ kg/h} \end{cases} \quad (49)$$

e) Se expresa en flujo másico y molar asumiendo la proporción dada en la corriente:

Sumando ambos flujos másicos:

$$\begin{cases} m_{\dot{syn}g} = m_{\dot{H}_2} + m_{\dot{CO}} = 1095.65 \text{ kg/h} + 180 \text{ kg/h} = 1275 \text{ kg/h} \\ n_{\dot{syn}g} = n_{\dot{H}_2} + n_{\dot{CO}} = 89.88 \text{ kmol/h} + 39.06 \text{ kmol/h} = 128.94 \text{ kmol/h} \end{cases} \quad (50)$$

Por integridad en la simulación, se asume que el $m_{\dot{syn}g} = 1380 \text{ kg/h}$

$$\begin{cases} m_{\dot{CO}} = 1275 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0.858 = 1093.95 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \\ m_{\dot{H}_2} = 1275 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0.141 = 179.77 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \end{cases} \quad (51)$$

$$\begin{cases} n_{\dot{CO}} = \frac{1184.04 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{28 \text{ kg/kmol}} = 39.06 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \\ n_{\dot{H}_2} = \frac{194.58 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{2 \text{ kg/kmol}} = 89.88 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \end{cases} \quad (52)$$

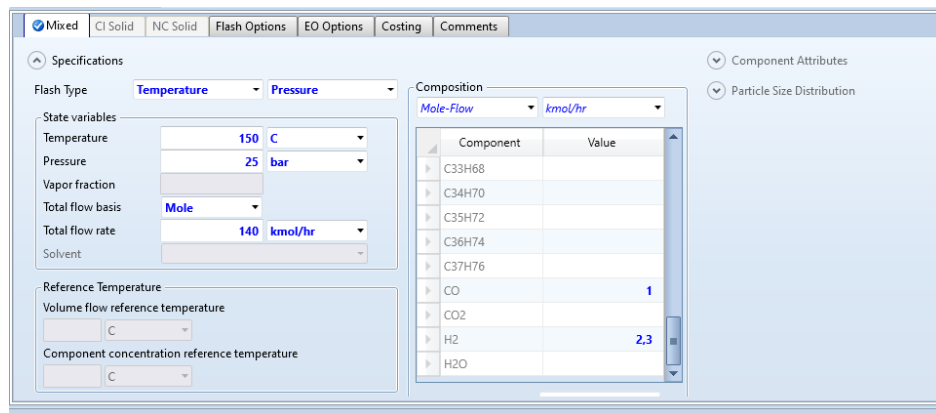


Figura 32: Composición de la corriente MAKE-UP de Syngas, se aprecia que el input establece la proporción en “mole flow”. Fuente: Elaboración propia.

Configuración de los reactores:

Los diferentes reactores de flujo pistón (*PFR*) en Aspen Plus, son los elegidos para emular los CANS[®] que se han dispuesto en serie en la simulación. Dichos reactores tienen diversas configuraciones de operación que han de ser tenidas en cuenta, cada una de dichas configuraciones son inputs de los cálculos ya establecidos para la simulación:

1. Especificaciones:

- Reactor type: Permite seleccionar el tipo de condiciones de temperatura para el reactor. En este caso, está seleccionado “Reactor with specified temperature”.
- Operating condition:
 - Constant at inlet temperature: Mantiene la temperatura del reactor constante en el valor de temperatura del flujo de entrada.
 - Constant at specified reactor temperature: Permite especificar una temperatura constante para el reactor durante toda la operación.

- Temperature profile: Habilita la definición de un perfil de temperatura, donde se puede especificar diferentes temperaturas en diferentes ubicaciones a lo largo del reactor.

Esta opción es útil cuando se desea estudiar el comportamiento del reactor bajo condiciones térmicas controladas y constantes, lo que es óptimo para procesos donde la temperatura puede influir significativamente en la cinética de la reacción o en la selectividad de los productos. Mantener una temperatura constante facilita la evaluación de otros parámetros del proceso (como la variación de la presión, la composición del flujo de entrada, etc.) manteniendo la temperatura como una variable controlada y no como un factor adicional de variabilidad.

2. Configuración:

- Multitube reactor & Number of tubes: Esta opción permite seleccionar si el reactor consistirá en múltiples tubos, lo que puede ser relevante para escalas industriales donde se necesitan grandes áreas superficiales de contacto. Para este caso, será susceptible de ser cambiado para ajustar la tasa de conversión deseada.
- Diameter variation along the length of the reactor: Permite configurar si el diámetro de los tubos varía a lo largo del reactor. En escenarios donde el diámetro es constante, como en la configuración de este trabajo, este ajuste simplifica aún más el modelado, reduciendo las variables que podrían afectar la tasa de conversión.
- Tube dimensions (Length and Diameter): Estos parámetros se pueden ajustar para simular diferentes configuraciones geométricas y observar su impacto en la conversión. En esta simulación, ambos están establecidos en 1 metro, lo que precisa un enfoque en estudiar la cinética de la reacción más que en la dinámica del flujo o efectos de escala.
- Valid phases: Define las fases presentes que el modelo debe considerar. “Vapor-Liquid-FreeWater” indica que el reactor puede manejar fases de vapor y líquido, con consideración especial al agua libre, lo cual es crucial para reacciones como la Fischer-Tropsch donde el agua es un producto.
- Thermal fluid stream: Define la fase para el flujo de fluido térmico, seleccionado como “Vapor-Liquid” lo que podría implicar el uso de un intercambio de calor para controlar la temperatura dentro del reactor.

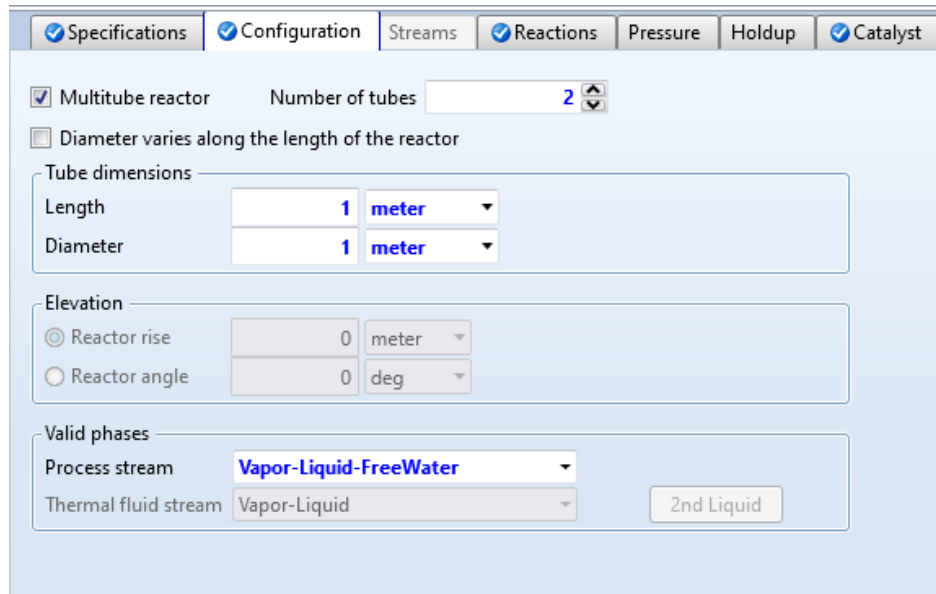


Figura 33: Parámetros descritos sobre la configuración del PFR seleccionado en Aspen Plus. Fuente: Elaboración propia.

3. Set de reacciones seleccionado:

Se ha seleccionado el set de reacciones 1, descrito en la Figura 35, dicho set calcula los coeficientes estequiométricos de cada uno de los productos en las dos reacciones que se quieren estudiar, crecimiento de cadenas de parafinas (r_1) y metano (r_2). Se han considerado dichas ecuaciones sobre el resto debido a que se puede realizar una simplificación de todas las reacciones que se producen. Estas reacciones quedan descritas en la sección 3.1.1, Ecuaciones 59 y 63, para parafinas y metanización, respectivamente.

Empíricamente se han calculado mediante una hoja Excel, introduciendo dichas ecuaciones para condiciones iniciales de operación de temperatura y presión. Los resultados de los coeficientes estequiométricos son los que posteriormente son introducidos como cada uno de los coeficientes de los productos desde C_1 hasta C_{40} .

		T (°C)	SYNGAS	mole frac	Caudal (kg/h)	sumP
T (K)	485,15	212	H_2	67,68	1380	100
K Ec.54	0,023722585		CO	32,3		
PPH_2O	0,02		H_2O	0,02		
PPH_2	1,692		Pt(Mpa)	2,5		
PPCO	0,8075					
KFT	5240000	ALFA1 Ec. 55				
Cociente de Presiones	0,16944916	0,85510344				

Tabla 1: Parámetros de entrada para el cálculo de los coeficientes estequiométricos del set de reacciones para parafinas y metanización. Fuente: Elaboración propia.

CALCULOS ESTQ			ESTQ ASPEN+		DIFERENCIA REL: REAL VS;ASPEN+			
CONSH2	-2,14489656	Carbonos				DIF	DIF REL	
C1	0,020995013	1	C1	0,02407811	C1	-0,00308309	1,1468488	
C2	0,017952908	2	C2	0,02034188	C2	-0,00238897	1,13306863	
C3	0,015351593	3	C3	0,0171854	C3	-0,00183381	1,11945403	
C4	0,0131272	4	C4	0,01451872	C4	-0,00139152	1,10600302	
C5	0,011225114	5	C5	0,01226584	C5	-0,00104072	1,09271364	

Tabla 2: Coeficientes estequiométricos desde el metano hasta el pentano. Primera columna: Los calculados en hoja Excel. Segunda columna: Coef. calculados en A+, mediante código fortran. Tercera columna: Diferencia entre un cálculo y otro. Cuarta columna: Diferencia relativa entre ambos. Fuente: Elaboración propia.

Como se ha mencionado anteriormente, los coeficientes estequiométricos se han calculado en Aspen Plus mediante un código en FORTRAN, donde se introduce las ecuaciones descritas en la Sección 3.1.1. Los parámetros se calculan mediante un “Calculator”, que es el método de cálculo interno de la herramienta Aspen Plus.

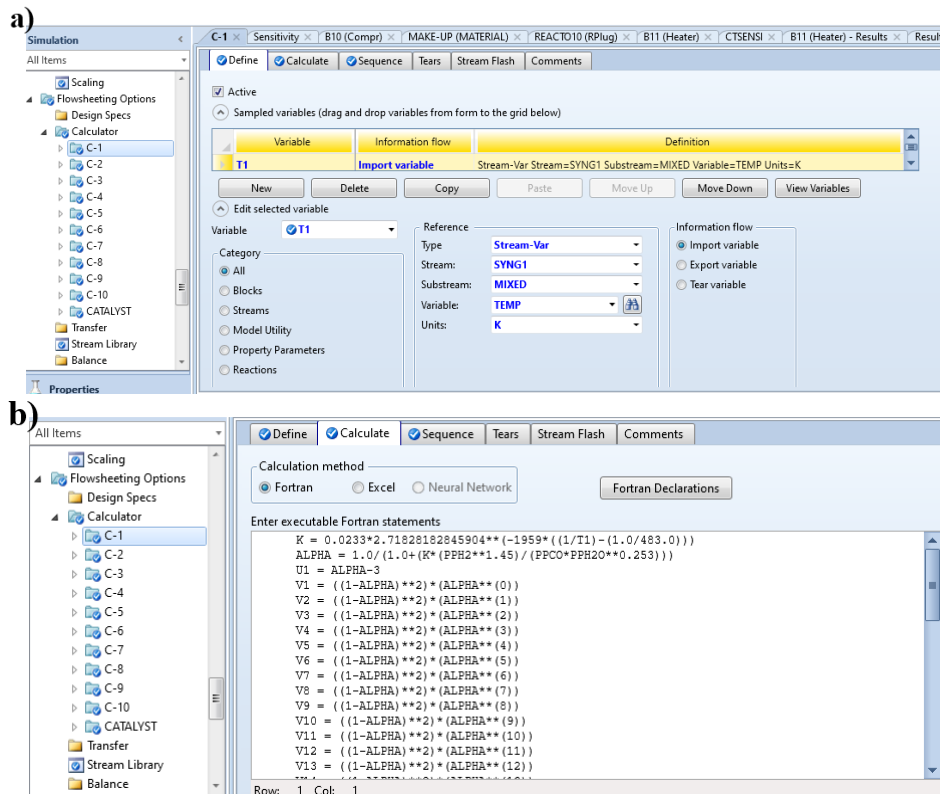


Figura 34: CALCULATOR usado para el primer set de reacciones de parafinas y metanos. Plus. Figura 34a. Se establecen las variables de importación y exportación para cada uno de los cálculos, se han de definir los tipos de variables (“Block Var, Stream Var...”), así como tipo de magnitud y unidades. Figura 34b. código FORTRAN utilizado para los cálculos de los coeficientes descritos en la Ecuación 75. Fuente: Elaboración propia.

Dicho set de reacciones se ha de especificar en el reactor. Una vez colocado, el reactor hará

los cálculos pertinentes para ir colocando los diferentes coeficientes estequiométricos según temperatura y presión de operación.

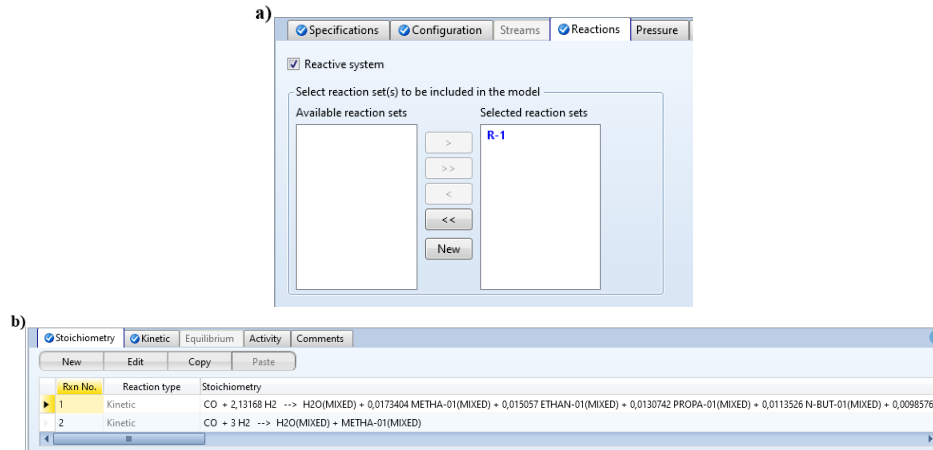


Figura 35: Figura 35a. Se selecciona el set de reacciones para el reactor. Figura 35b. Coeficientes estequiométricos de la reacción de parafinas y metanización. Fuente: Elaboración propia.

Es importante destacar la configuración de las cinéticas del set de reacciones, discutidas en la sección 3.1.1. Dichos parámetros tienen que ser introducidos de la siguiente manera:

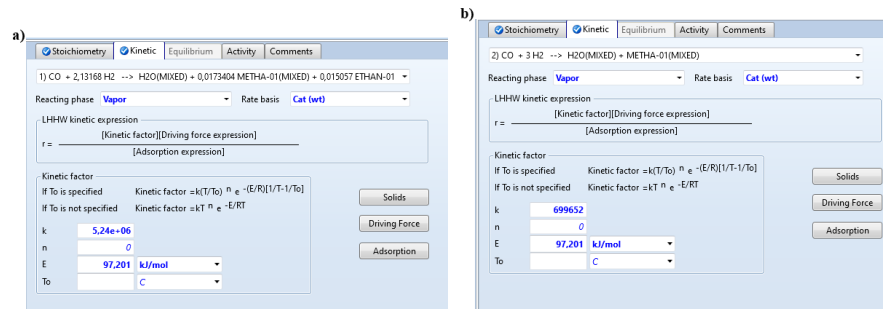


Figura 36: Parámetros para la configuración de la cinética en el set de reacción para: Figura 36a. Parafinas y para 36b. Metanización.

- Fase de Reacción: Vapor

La fase de reacción vapor indica que la reacción ocurre en la fase gaseosa, lo cual es típico en las reacciones de Fischer-Tropsch debido a las condiciones de alta temperatura y presión

- Base de la Tasa: Cat (wt)

La tasa de reacción está basada en el peso del catalizador (catalyst weight), lo cual está calculado más adelante en la Sección 3.2.1 caso base, la cinética es totalmente proporcional a la cantidad en masa de catalizador presente.

- Expresión Cinética Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW): Discutida en la sección 3.1.1.

Para el set de reacción parafínico y metanización, se han de establecer ciertos criterios en relación a la “Driving Force” o Fuerza Motriz. La base de concentración para la fuerza motriz

se establece en molaridad, que es una medida común para la concentración en reacciones químicas, proporcionando un estándar para comparar las concentraciones de reactivos y productos.

Además, hay otro parámetro importante que se ha de tener en cuenta, el de adsorción. La configuración del término de adsorción en el modelado de reacciones catalíticas en Aspen Plus proporciona un mecanismo que permite ver cómo la adsorción de reactivos y productos en la superficie del catalizador afecta la tasa de reacción. Este ajuste sirve para que las simulaciones sean realistas en procesos como la síntesis de parafinas y la metanización, donde las interacciones superficiales pueden definirse por medio de estos parámetros.

a) “Driving Force” Parafinas:

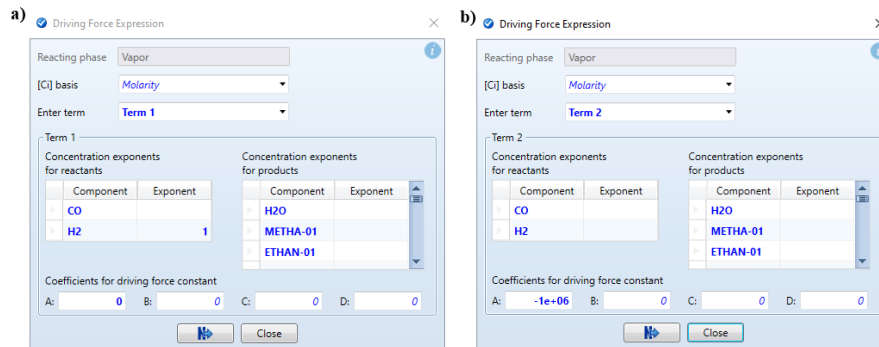


Figura 37: Figura 37a. Exponentes para reactivos y productos en la reacción de parafinas para las constantes de velocidad k_1 . Figura 37b. idem para K_2 . Fuente: Elaboración propia.

b) “Driving Force” Metanización:

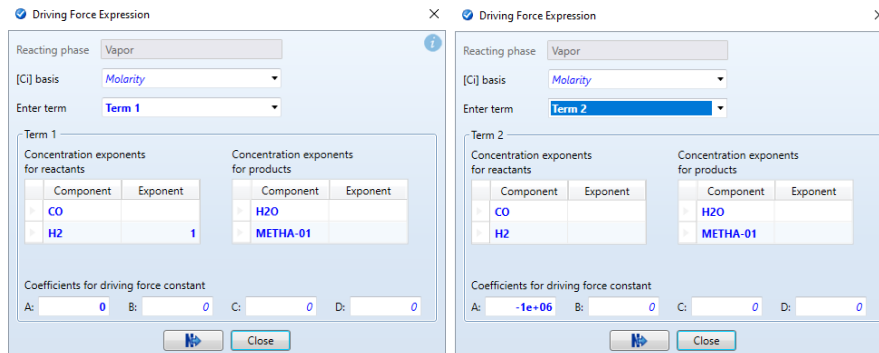


Figura 38: Figura 38a. Exponentes para reactivos y productos en la reacción de metanización para las constantes de velocidad k_1 . Figura 38b. idem para K_2 . Fuente: Elaboración propia.

c) “Adsorption” para reactivos.

Por último, se tiene que fijar la configuración de “Adsorción” para cada uno de los reactivos, en función de los parámetros.

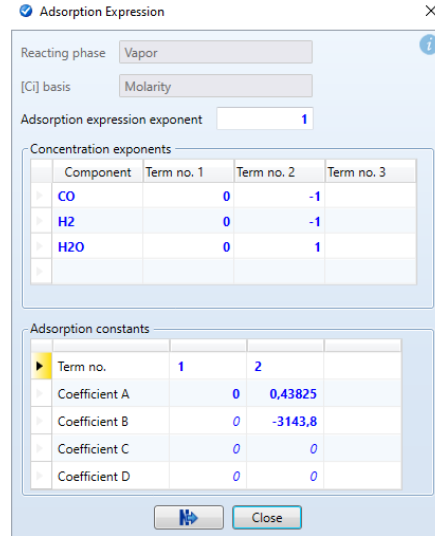


Figura 39: Configuración para la adsorción de reactivos por parte del set de reacciones en Aspen Plus. Fuente: Elaboración propia.

Los exponentes de concentración de $[CO]$ e $[H_2]$ tienen un exponente de -1 , dado que son reactivos y $[H_2O]$ un 1 , ya que es un producto.

Las constantes de adsorción son fijas para todo el proceso, ya que A representa la constante pre-exponencial y B la energía de activación.

4. Catalizador.

La masa de catalizador, es un cálculo muy importante, ya que determina el volumen exacto ocupado por el catalizador dentro del reactor. Además, se tiene que determinar aplicando la porosidad del lecho, esto es, restando el volumen ocupado por cada uno de los poros que tiene la superficie a lo largo del cilindro. De cara a las cinéticas, ambos coeficientes tienen unidades de $\frac{m^3}{kg_{CAT}s}$ por lo que está intrínsecamente relacionada la masa de catalizador, con el valor de las constantes.

Una aproximación que se puede hacer es tomando un volumen circular anular, ya que el flujo de gas es radial, y en Aspen Plus se considera el flujo de manera longitudinal, es decir, en forma de pistón. Dichos cálculos se pueden estimar como:

$$V_c = \pi h(r_{out}^2 - r_{in}^2) \quad (53)$$

Dicho volumen se puede considerar bibliográficamente, por lo que las medidas consideradas son para $r_{out} = 0.0432 \text{ m}$, $r_{in} = 0.005498 \text{ m}$ y $h = 0.11875 \text{ m}$ por CANS[®] [38].

$$V_c = \pi 0.11875 \text{ m} [(0.0432 \text{ m})^2 - (0.005498 \text{ m})^2] = 6.8495 \times 10^{-4} (\text{m}^3) \quad (54)$$

Si consideramos la densidad del cobalto como $\rho = 1159 \frac{kg}{m^3}$, su masa será:

$$m = \rho V_c = 0.974 \text{ kg/CANS}^{\text{®}} \quad (55)$$

Solo falta calcular el volumen eficaz aplicando la porosidad del lecho, la $\epsilon = 0.42$ donde se considera el poro.

$$m_{cat} = V_{cat}^{eff} \rho = V_c \cdot (1 - \epsilon) \rho_{cat} = 0.512 \text{ kg/CANS}^{\text{®}} \quad (56)$$

Queda por determinar el número total de CANS[®] y de tubos. Este dato es totalmente libre ya que no hay un número en concreto debido a que se busca una conversión, se establece un cálculo bibliográfico de 40 tubos, y 10 CANS[®] por tubo.

$$\begin{cases} m_{cat}^{eff} / \text{tubo} = 0.512 \text{ kg} \cdot 10 = 5.12 \text{ (kg/tubo)} \\ m_{cat}^{eff.total} = 5.12 \text{ kg/tubo} \cdot 40 \text{ tubos} = 204.8 \text{ kg} \\ n \text{ CANS}^{\text{®}} / \text{tubo} = \frac{m_{cat}^{eff.total}}{m_{cat}^{eff} \cdot n_{tubos}} = 10 \text{ CANS}^{\text{®}}. \end{cases} \quad (57)$$

De nuevo, como dicho valor, se va a considerar en la simulación en Aspen Plus para llegar a la tasa de conversión requerida del 30% por vuelta, se fijara una masa de catalizador tal para que se cumpla dicho ratio de conversión.

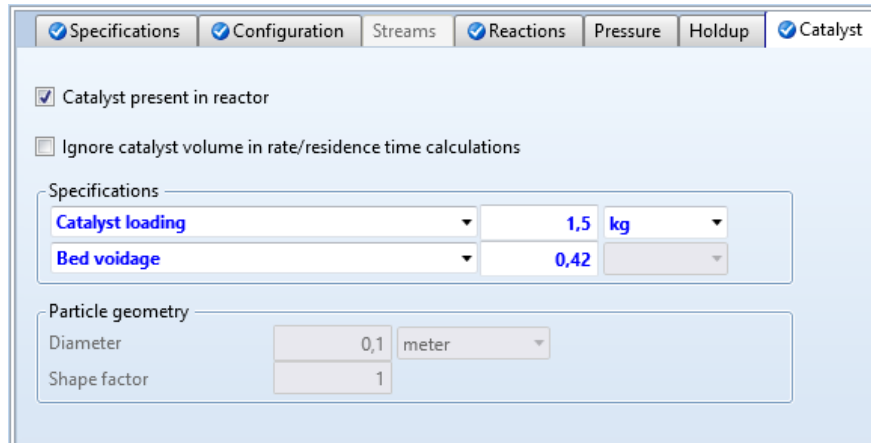


Figura 40: Configuración de la masa de catalizador y el factor de porosidad del lecho en Aspen Plus. Fuente: Elaboración propia.

3. Cálculos

3.1. Cálculos de la cinética de la reacción.

La Síntesis Fischer-Tropsch (FTS) es un proceso complejo que convierte materias primas ricas en carbono, como el gas de síntesis (CO y H_2), en una amplia gama de hidrocarburos, desde metano hasta ceras pesadas. Este proceso se lleva a cabo en presencia de catalizadores heterogéneos, como hierro (Fe) y cobalto (Co), que facilitan las reacciones químicas en la superficie del catalizador. Para diseñar y optimizar estos reactores, es importante seleccionar un modelo cinético adecuado que describa con precisión la tasa de reacción y los mecanismos involucrados.

Cuatro de los principales criterios para la elección de un modelo correcto son:

1. Naturaleza Heterogénea del Proceso: La FTS es una reacción heterogénea, lo que significa que las reacciones ocurren en la interfaz entre las fases gaseosa y sólida (catalizador). Un modelo cinético adecuado debe tener en cuenta el capturar las complejidades de estas interacciones de

superficie. El modelo LHHW [39], por ejemplo, considera la adsorción y desorción de reactivos y productos en la superficie del catalizador, ideal para describir con precisión la cinética de la FTS.

2. Múltiples Reacciones y Productos: La FTS produce una amplia gama de productos hidrocarburos, desde metano hasta ceras pesadas, así como productos oxigenados. Un modelo cinético debe manejar múltiples rutas de reacción simultáneamente y capturar la selectividad (α) del catalizador hacia diferentes productos. El modelo LHHW permite incorporar estas múltiples reacciones y sus dependencias de concentración, proporcionando una visión integral del proceso.
3. Interacciones de Superficie: En la FTS, las interacciones entre las especies adsorbidas en la superficie del catalizador juegan un papel crucial. Modelos como la Ley de Potencia, que no consideran estas interacciones, pueden simplificar en exceso el proceso y llevar a predicciones inexactas. El modelo LHHW, en cambio, incluye términos que representan la cobertura superficial y las interacciones entre especies.
4. Optimización y Control del Proceso: Un modelo cinético preciso es esencial para el diseño y la optimización de reactores industriales. Permite predecir el rendimiento del reactor bajo diferentes condiciones operativas, facilitando el control del proceso y la maximización de la producción de los productos deseados.

3.1.1. Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

Para resolver los balances de masa en cada uno de los reactores de la simulación (reactor de flujo pistón), además de la estequiometría, es necesario conocer la expresión cinética para cada reacción. En este contexto, de acuerdo a bibliografía, se consideran siete reacciones [33], cada una con su respectiva velocidad de reacción. La tasa de formación de N-parafinas (r_1) se define completamente, y las velocidades de reacción de las otras reacciones se calculan a partir del primer set (r_1). Debido a que se trata de un reactor catalítico sólido-gas, los modelos cinéticos adoptan la forma de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), donde la velocidad de reacción r_1 depende de las concentraciones de syngas y H_2O . Para la simulación solo se tendrán en cuenta las reacciones del set r_1 que arroja la parafinización y r_3 que ofrece la metanización.

Desarrollo de la LHHW

Las ecuaciones generales para las tasas de reacción en el modelo LHHW tienen la forma [33]:

$$r = \frac{kf(C)}{1 + \sum_{i=1}^{50} (K_i[C_i])} \quad (58)$$

Donde

- r es la tasa de reacción.
- $f(C)$ es una función de las concentraciones de los reactivos.
- K_i son las constantes de adsorción.
- $[C_i]$ son las concentraciones de los reactivos.

El modelo LHHW para la formación de N-parafinas (r_1) es el siguiente:

$$r_1 = k_1 \frac{C_{H_2}}{1 + K_2 \frac{C_{H_2O}}{C_{CO}} C_{H_2}} \quad (59)$$

Donde

- C_{H_2} , C_{CO} y C_{H_2O} son las concentraciones de H_2 , CO y H_2O , respectivamente, expresadas en $kmol/m^3$.
- k_1 y K_2 son constantes cinéticas dependientes de la temperatura, definidas por la ecuación de Arrhenius [40], se desarrollan en la Sección 3.1.2.

Las constantes cinéticas están definidas como [41]:

$$k_1 = 5.2410^9 \exp\left(\frac{-23254}{RT}\right) \quad (60)$$

$$K_2 = 1.5510^{-3} \exp\left(\frac{-6250}{RT}\right) \quad (61)$$

Donde R es la constante de los gases y T la temperatura en Kelvin.

La tasa de reacción de otros productos

Las velocidades de reacción para las otras especies se calculan a partir de r_1 . Cabe destacar que como se ha mencionado en la Sección 2.5.2, que se realiza una selección y un posterior modelado, por motivos de simplificación, de las reacciones r_1 y r_3 sobre las demás.

- La velocidad de producción de 1-olefinas (r_2) es del 8 % de la de N-parafinas [33]:

$$r_2 = 0.08r_1 = 0.08k_1 \frac{C_{H_2}}{1 + K_2 \frac{C_{H_2O}}{C_{CO}} C_{H_2}} \quad (62)$$

- La fórmula general para r_3 (producción de metano) también depende de r_1 y la de α , un factor que representa la fracción de hidrocarburos más largos:

$$r_3 = 7.7(1 - \alpha_{PARAF})^2 \exp\left(\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) r_1 \quad (63)$$

Donde T_R es la temperatura de referencia y E_A es la energía de activación.

- La tasa de formación de metanol (r_4), etanol (r_5), formaldeído (r_6) y ácido acético (r_7) se establece como el 1 % de la tasa de producción de 1-olefinas, es decir, el 0.08 % de r_1 n-parafinas.

$$r_4 = r_5 = r_6 = r_7 = 0.01 \cdot 0.08 \cdot r_1 = 0.01 \cdot 0.08 \cdot k_1 \frac{C_{H_2}}{1 + K_2 \frac{C_{H_2O}}{C_{CO}} C_{H_2}} \quad (64)$$

Además, para la FTS, específicamente, la tasa de consumo de CO se puede expresar como [42]:

$$r_{CO} = \frac{\alpha P_{H_2} P_{CO}}{(1 + b P_{CO})^2} \quad (65)$$

Donde:

- P_{H_2} y P_{CO} son las presiones parciales de H_2 y CO , respectivamente.
- Constantes de ritmo de consumo de $CO(a)$. Se define la tasa de reacción de consumo de CO en función de su presión parcial y la temperatura.

$$a = 1.50 \times 10^5 \exp\left(\frac{-8742}{T}\right) \quad (66)$$

Y b es una constante que describe la influencia de la presión parcial de CO en la superficie del catalizador sobre la tasa de reacción. Regula la adsorción de CO y su efecto en la tasa de consumo de CO .

$$b = 6.45 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-1295.3}{T}\right) \quad (67)$$

Otros modelos: Ley de Potencias (Power Law)

La Ley de Potencia (Power Law) es un modelo cinético más simple que se utiliza para describir la velocidad de reacción en términos de las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia específica. La expresión general para una reacción de tipo Ley de Potencia es:

$$r = kC_A^m C_B^n \quad (68)$$

Donde:

- r es la tasa de reacción.
- k es la constante de velocidad.
- C_A y C_B son las concentraciones de los reactivos A y B , respectivamente.
- m y n son los órdenes de reacción respecto a los reactivos A y B , respectivamente.

Este tipo de modelos es útil cuando:

1. Existen reacciones Homogéneas: La Ley de Potencia es más adecuada para reacciones homogéneas en fase gaseosa o líquida, donde no hay una superficie catalítica que influya en la reacción.
2. Se requiere simplicidad: Este modelo es conveniente cuando se requiere una descripción simple de la cinética de la reacción, especialmente en los primeros pasos de la modelización o cuando los datos experimentales son limitados.
3. Se cuenta con datos Experimentales Limitados: Cuando no hay suficiente información sobre los mecanismos de adsorción y desorción, o cuando el comportamiento de la superficie del catalizador no es crítico para la cinética de la reacción, la Ley de Potencia puede ser una aproximación útil.

Adicionalmente la Ley de Potencias tiene limitaciones cuando hay una falta de detalle sobre la superficie catalítica, ya que no toma en cuenta los efectos de adsorción y desorción en la superficie del catalizador, lo que es crucial para reacciones heterogéneas como la FTS. Además, no contempla

mecanismos complejos ya que no captura la complejidad de reacción que involucran múltiples pasos, incluyendo la adsorción, reacción en la superficie y desorción.

Por tanto, es pertinente la elección de la LHHW ya que tenemos una naturaleza heterogénea, la Síntesis Fischer-Tropsch es una reacción catalítica heterogénea que involucra la adsorción de CO y H_2 en la superficie del catalizador, la formación de intermediarios y la desorción de productos. Se tienen múltiples reacciones y productos, con una amplia gama de hidrocarburos y productos oxigenados, lo que requiere un modelo que pueda manejar múltiples reacciones simultáneamente y considerar las diferentes rutas de reacción, algo que el modelo LHHW hace de manera más efectiva. Además, las interacciones complejas de la superficie permiten incorporar la influencia de la cobertura superficial y las interacciones entre las especies adsorbidas, proporcionando una descripción más precisa de la cinética de la reacción.

3.1.2. Cálculo de las constantes pre-exponenciales y energías de activación.

Ambas constantes cinéticas, k_1 y K_2 , se derivan utilizando la ecuación de Arrhenius, que relaciona la velocidad de reacción con la temperatura. Este enfoque se basa en estudios experimentales [41] y datos termodinámicos que determinan las energías de activación y factores preexponenciales para las reacciones específicas en la FTS. Se han determinado las constantes cinéticas mediante la correlación de datos experimentales obtenidos de pruebas extendidas en un reactor de lecho de lodo. Las constantes cinéticas, k_1 y K_2 , se obtuvieron a través de regresiones no lineales sobre diferentes modelos cinéticos propuestos.

La ecuación de Arrhenius se utiliza para describir la dependencia de la constante de velocidad k con la temperatura, se expresa como:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (69)$$

Donde:

- A es el factor preexponencial o constante de frecuencia.
- E_a es la energía de activación.
- R constante de los gases y T la temperatura en Kelvin.

Se probaron varios modelos cinéticos, de los cuales se seleccionó el modelo 4 por su mejor ajuste a los datos experimentales, particularmente debido al efecto de inhibición por agua. El modelo 4 se describe con las siguientes ecuaciones de velocidad:

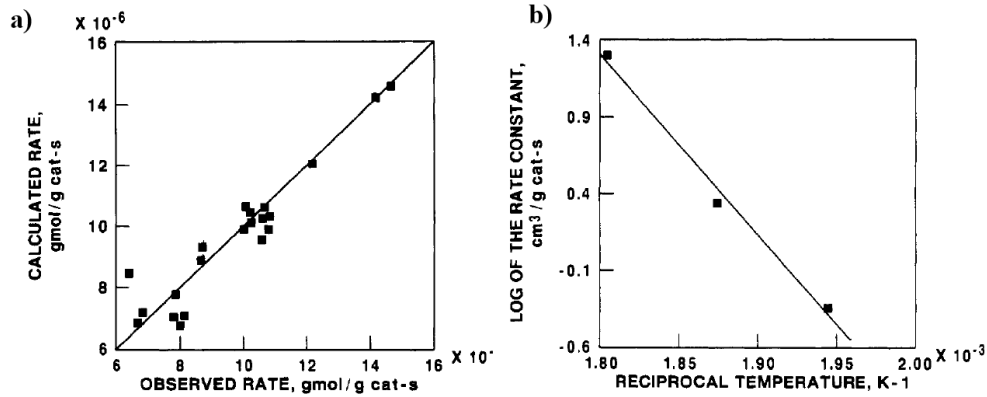


Figura 41: Figura 41a: Representación de la paridad para el modelo 4. Figura 41.b: Ajuste de Arrhenius para el modelo 4.

$$k = 5.24 \times 10^9 \exp\left(\frac{-23254}{RT}\right) (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (70)$$

$$K = 1.55 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-6250}{RT}\right) (\text{mol}/\text{cm}^3) \quad (71)$$

Estos valores se obtuvieron a través de un análisis de regresión utilizando el algoritmo modificado de Levenberg-Marquardt para ajustar los parámetros cinéticos a los datos experimentales .

El factor A o constantes k_1 y K_2 representa la frecuencia con la cual las moléculas reactivas colisionan con la orientación correcta. Son cruciales para predecir la velocidad de las reacciones en el proceso Fischer-Tropsch. Estas constantes permiten ajustar modelos cinéticos que describen el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones operativas, facilitando el diseño y la optimización de reactores. Se demuestra que el modelo 4, que incluye el efecto de inhibición por agua, proporciona el mejor ajuste con un error promedio del 6.2%. Este ajuste se valida comparando los datos experimentales con las predicciones del modelo, mostrando una buena correlación en toda la gama de datos recolectados a 260 °C .

Cabe destacar que no hay que confundir las constantes a y b con k_1 y K_2 , donde:

1. Naturaleza de las Constantes:

- k_1 y K_2 se utilizan para describir las reacciones y la adsorción en un modelo cinético específico de FTS que se enfoca en la formación de hidrocarburos.
- a y b se utilizan en otro modelo cinético para describir la tasa de consumo de CO y la adsorción de CO , respectivamente.

2. Función Específica:

- k_1 es una constante de velocidad que afecta directamente la formación de N-parafinas.
- K_2 es una constante de adsorción que describe el efecto inhibitor del H_2O .
- a es una constante de velocidad que afecta la tasa de consumo de CO .
- b es una constante de adsorción que describe cómo la presión parcial de CO afecta la tasa de reacción.

3. Ecuaciones de Arrhenius: Las ecuaciones de Arrhenius para k_1 y K_2 tienen diferentes parámetros (A y E_a) comparados con a y b , reflejando las diferencias en los mecanismos de reacción y adsorción que describen.

Energía de activación.

La energía de activación (E_a es la barrera energética que debe superarse para que una reacción química ocurra. En la síntesis Fischer-Tropsch (FTS)), E_a juega un papel fundamental en determinar la velocidad de la reacción y la eficiencia del proceso.

Para su cálculo, se deduce a partir de datos experimentales obtenidos de pruebas cinéticas. Se mide la velocidad de reacción a diferentes temperaturas y se utilizan estos datos para determinar E_a . La ecuación de Arrhenius se usa para relacionar la constante k con la temperatura T , tal y como se muestra en la Ecuación 72.

Al tomar el logaritmo natural de ambos lados, se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (72)$$

Esta ecuación se puede utilizar para graficar $\ln(k)$ vs $1/T$, donde la pendiente de la línea resultante será $-\frac{E_a}{R}$, permitiendo calcular por tanto E_a .

E_a se define[41] como:

$$E_a^{(1),(2)} = 23245 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \frac{4.1843 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{1 \text{ cal}} \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ J}} = 97.3 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \quad (73)$$

Para la formación de productos N-Parafínicos se ha elegido una energía de activación de $E_a = 97 \text{ kJ/mol}$ tal y como se ve en la Figura 41 derivada del ajuste. La constante B se usa en la expresión de Arrhenius para la constante de adsorción K_2 . La expresión de Aspen Plus fija la constante como:

$$K_2 = \exp(A) \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (74)$$

Donde A y B son parámetros ajustados, donde B se ajusta como -3430K [33].

3.1.3. Cálculo de coeficientes estequiométricos y selectividad

El coeficiente de selectividad, también conocido como factor de crecimiento de cadena (α es un parámetro que rige la distribución de productos en la Síntesis Fischer-Tropsch (FTS)), describe la probabilidad de que un intermediario de cadena crezca por la adición de una unidad CH_2 en lugar de desorberse como producto final.

Su importancia se puede caracterizar como:

1. Distribución de productos: α determina la longitud de la cadena de los hidrocarburos producidos. Un valor alto de α indica una mayor probabilidad de formación de cadenas largas.
2. Selección de catalizadores: Los catalizadores que pueden controlar $\alpha_{\text{PARAFINAS}}$ y $\alpha_{\text{METANIZACION}}$ son importantes para optimizar la selectividad de productos deseados, como diesel, queroseno, gasolinas... Donde también tener como "target" disminuir la formación de metano.

3. Optimización del proceso: La importancia de ajustar las condiciones operativas para controlar α , de acuerdo con el balance de presiones parciales de los reactivos.

Para las $\alpha_{PARAFINAS}$ se establece su cálculo con:

$$\alpha_{PARAFINAS} = \frac{1}{1 + k \frac{P_{H_2}^{1.45}}{P_{CO} P_{H_2}^{1.45}}} \quad (75)$$

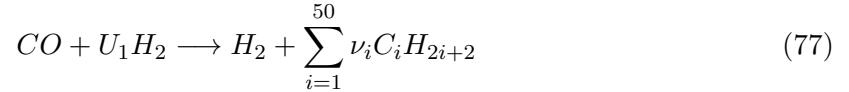
Donde k es el parámetro dependiente de la temperatura, definido como:

$$k = 0.0233 \exp\left(-1959\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{483}\right)\right) \quad (76)$$

Y P_{H_2} , P_{CO} y P_{H_2O} son las presiones parciales de H_2 , CO y H_2O , respectivamente.

Una vez calculado α se puede proceder al cálculo de los diferentes coeficientes estequiométricos. Para ello, se tienen que tener en cuenta que:

1. Para $N - Parafinas$:



Donde U_1 es el coeficiente estequiométrico de H_2 . Este coeficiente representa la cantidad de hidrógeno requerida para la reacción de formación de N-parafinas, depende del coeficiente de selectividad de las parafinas y ajusta la cantidad de hidrógeno necesaria para balancear la ecuación de formación de parafinas.

Se define como:

$$U_1 = 3 - \alpha_{PARAFINAS} \quad (78)$$

Además, el coeficiente ν_i es cada uno de los coeficientes estequiométricos de los diferentes hidrocarburos C_i formados por la síntesis de CO e H_2 [33]. Se define como:

$$\nu_i = (1 - \alpha_{PARAFINAS})^2 \alpha_{PARAFINAS}^{i-1} \quad \text{para } i = 1 \dots 49 \quad (79)$$

Representa la fracción molar de cada parafina $C_i C H_{2i+2}$ en la mezcla de productos.

Para satisfacer el balance de masa del carbono en ambos lados de la ecuación se plantea el término ν_{50} definido como:

$$\nu_{50} = \frac{1 - \sum_{i=1}^{49} \nu_i i}{50} \quad (80)$$

Donde $\sum_{i=1}^{49} \nu_i i$ es la suma ponderada de las fracciones molares de las parafinas desde C_1 hasta C_{49} .

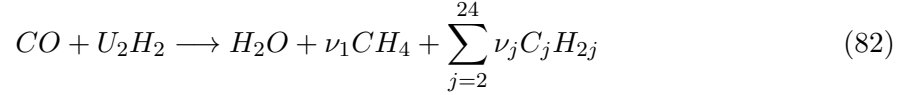
2. Para *Olefinas*:

Para calcular el coeficiente de selectividad para N-Olefinas, se tiene que [33]:

$$\alpha_{olefinas} = \alpha_{paraf}^{0.27} \quad (81)$$

Esta ecuación ajusta la probabilidad de formación de olefinas en función de la probabilidad de formación de parafinas.

La reacción se describe como:



Esta ecuación representa la formación de una mezcla de olefinas (alquenos) desde metano (C_1) hasta C_{24} . U_2 representa el ajuste de la cantidad de hidrógeno necesario para la reacción de formación de olefinas. El coeficiente estequiométrico ν_i representa la fracción molar de cada olefina C_iH_{2i} en la mezcla de productos. Viene descrito por [33]:

$$\nu_i = (1 - \alpha_{olef})^2 \alpha_{OLEF}^{i-1} \quad \text{para } i = 1 \dots 23 \quad (83)$$

Donde:

- $(1 - \alpha_{olef})^2$ representa el factor que considera la probabilidad de que la cadena no crezca más.
- α_{olef}^{i-1} es el factor que representa la probabilidad de crecimiento de la cadena hasta i unidades de carbono.

El coeficiente estequiométrico para C_{24} 1-Olefina/ ν_{24}

$$\nu_{24} = \frac{1 - \sum_{i=1}^{23} \nu_i i}{24} \quad (84)$$

Es específico para la olefina C_{24} ($C_{24}H_{48}$), asegura que se satisfaga el balance de materia de carbono en ambos lados de la reacción, donde el término del sumatorio realiza una suma ponderada de las fracciones molares de las olefinas desde C_1 hasta C_{23} .

Por último, para las 1-Olefinas, la tasa de formación viene descrita como el 8% de la tasa de formación de las N-Parafinas (r_1)[41].

$$r_2 = 0.08r_1 \quad (85)$$

La expresión desarrollada viene dada por:

$$r_2 = 0.08k_1 C_{H_2} \frac{1}{1 + \frac{K_2 C_{H_2}}{C_{CO} C_{H_2}}} \quad (86)$$

El factor pre-exponencial para la reacción de olefinas se describe como:

$$k_1 = 0.085.24 \times 10^6 = 4.192 \times 10^4 \left(\frac{m^3}{kg_{cat} \cdot s} \right) \quad (87)$$

Este valor ajusta la magnitud de la tasa de reacción de acuerdo con la constante de velocidad de las N-Parafinas.

La constante de velocidad (k_1) y (K_2), correspondiente a las de N-Parafinas se conserva igual, expresada en ($m^3/kg_{cat} \cdot s$) y ($m^3/kg_{cat} \cdot s$), respectivamente.

3. Para *Metanización*:

La reacción de metanización es una reacción secundaria importante que convierte el CO y el H_2 en metano (CH_4). Esta reacción es muy sensible en condiciones de operación fuera de rango, y por tanto, puede afectar drásticamente a la selectividad y el rendimiento del proceso.

Ecuación de la Reacción de Metanización: La reacción de metanización puede describirse a partir de la siguiente ecuación:



Esta ecuación indica que un mol de CO reacciona con tres moles de H_2 para producir un mol de metano y un mol de agua.

Para la descripción de la Tasa de Reacción r_3 , la tasa de reacción para la metanización (r_3) se describe mediante:

$$r_3 = 7.7(1 - \alpha_{paraf})^2 \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right)r_1 \quad (89)$$

Donde:

- 7.7 es un factor empírico que ajusta la magnitud de la tasa de reacción de metanización [33].
- $1 - \alpha_{paraf}$: Representa la probabilidad de formación de metano en función del coeficiente de selectividad α . Un valor más bajo de α indica una mayor probabilidad de formación de metano.
- $\exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right)$ Es un término de Arrhenius que ajusta la tasa de reacción en función de los parámetros descritos.
- r_1 : Es la tasa de formación de N-Parafinas, que sirve como base para calcular la tasa de metanización.

4. Para productos Oxigenados:

Los productos oxigenados considerados en la síntesis Fischer - Tropsh incluyen:

- Metanol (r_4).
- Etanol (r_5).
- Formaldehído (r_6).
- Ácido acético (r_7).

La tasa de formación de estos productos oxigenados se establece como el 1% de la tasa de formación de olefinas (r_2), lo que equivale al 0.08% de la tasa de formación de N-Parafinas (r_1):

$$r_4 = r_5 = r_6 = r_7 = 0.01 \cdot 0.08 r_1 = \frac{0.01 \cdot 0.08 \cdot k_1 \cdot C_{H_2}}{1 + \frac{K_2 C_{H_2 O}}{C_{CO} C_{H_2}}} \quad (90)$$

El factor pre-exponencial cinético para estas reacciones es:

$$0.01 \cdot 0.08 \cdot 5.24 \times 10^6 = 4.56 \times 10^3 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s Pa}^{1.25}} \right) \quad (91)$$

El Metanol (r_4), es un producto intermedio importante que se utiliza como combustible y en la fabricación de productos químicos. El Etanol (r_5) se usa como biocombustible y en mezclas de gasolina, además tiene diversas aplicaciones industriales. El formaldehído (r_6) es un precursor para resinas y materiales plásticos y el Ácido acético (r_6), es ampliamente usado en la producción de acetatos, polímeros y como reactivos químicos.

3.2. Resultados de los estudios “What If”. Coeficientes KPI (key performance indicator).

El objetivo de los estudios “What-if” es analizar cómo variaciones en ciertos parámetros operativos afectan el rendimiento y la eficiencia del proceso de Síntesis Fischer-Tropsch. Para establecer una base sólida para estos estudios, se realizó un caso base que permitió determinar la masa óptima de catalizador necesaria para alcanzar la máxima conversión de CO .

3.2.1. Metodología del Caso Base

Para establecer el caso base, se recogieron y analizaron corrientes clave en la entrada y salida del reactor, así como en la entrada y salida del sistema “Make-up”, que es la corriente fresca puramente de la producción de CO e H_2 con sus proporciones pertinentes y particularmente la corriente S15, corriente de purga. La masa del catalizador en todos los reactores fue variada sistemáticamente, mediante un “calculator” (código en Fortran) que redistribuye toda la masa entre todos los reactores, y se midieron las conversiones de CO e H_2 correspondientes para cada prueba.

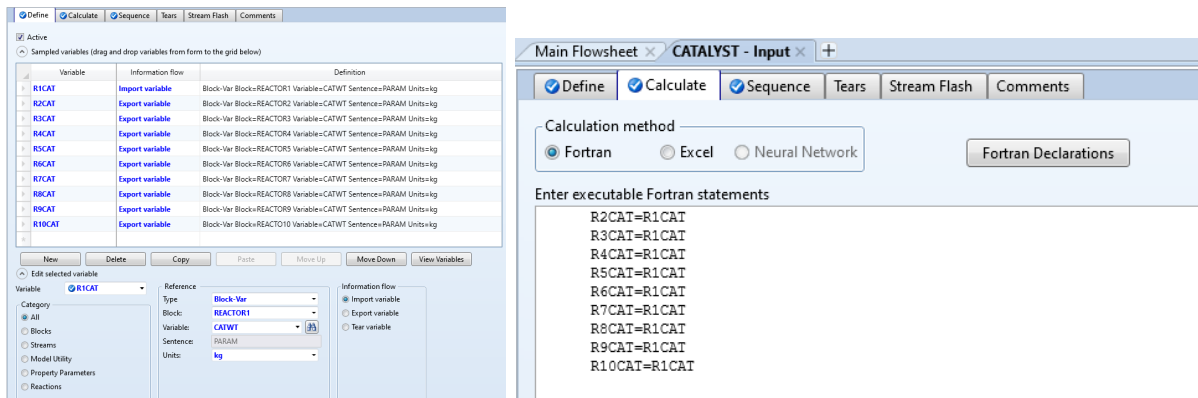


Figura 42: Configuración del “calculator”, que redistribuye la masa de catalizador cuando se inicia el bloque “reactor”. Fuente: Elaboración propia.

Procedimiento

1. Selección de Corrientes Clave:

- Por proceso:** Se identificaron las corrientes a la entrada, “Make-up” y salida del sistema, S15. Con estas corrientes se puede medir la conversión de CO e H_2 en todo el proceso.

- **Por etapa:** Se midieron las corrientes a la entrada de los reactores, “Syng1”, esta corriente tiene tanto componente fresca “make-up”, como refresco S15. Y también se midió la corriente de salida de los reactores, S8. Esta posee la concentración de hidrocarburos en una sola etapa.

2. Variación de la Masa del Catalizador:

- Se realizaron múltiples pruebas variando la masa del catalizador en todos los reactores.
- Para cada configuración, se midió la conversión de CO e H_2 .

3. Determinación del Punto Óptimo:

- Se registraron las conversiones de CO e H_2 para cada masa de catalizador.
- Se identificó la configuración que logró la máxima conversión de CO e H_2 .

Las pruebas demostraron que al aumentar la masa del catalizador, la conversión de CO e H_2 aumentaban hasta alcanzar un máximo cerca del 93 % en conversión de CO y 82 % en H_2 . Se puede apreciar que hay un cambio de pendiente en la conversión a partir de 75 - 80 kg de catalizador. Este punto máximo se utilizó como referencia para el caso base, estableciendo una base con la cual comenzar los estudios de sensibilidad.

Resultados de conversión CO e H_2 del case base:

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para diferentes masas de catalizador en tubo de reacción (en adelante, reactor):

▪ Conversión de CO

En la Figura 43, se observa cómo la conversión de CO varía con la masa del catalizador en el reactor. La conversión de CO en el proceso alcanza un máximo de aproximadamente 93 % con 80 kg de catalizador.

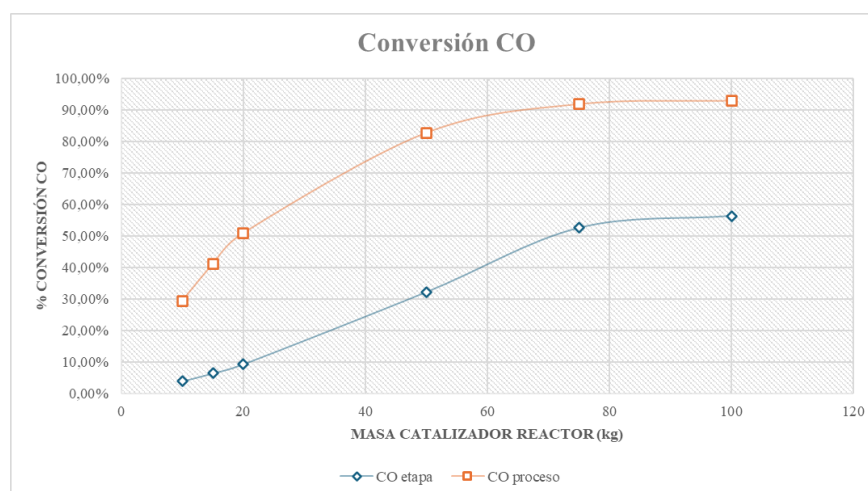


Figura 43: Conversión de CO para diferentes masas de catalizador en los 10 reactores. Fuente: Elaboración propia.

▪ Conversión de H_2

En la Figura 43, se observa cómo la conversión de H_2 varía con la masa del catalizador en el reactor. La conversión de H_2 en el proceso alcanza un máximo de aproximadamente 88 % con 80 kg de catalizador.

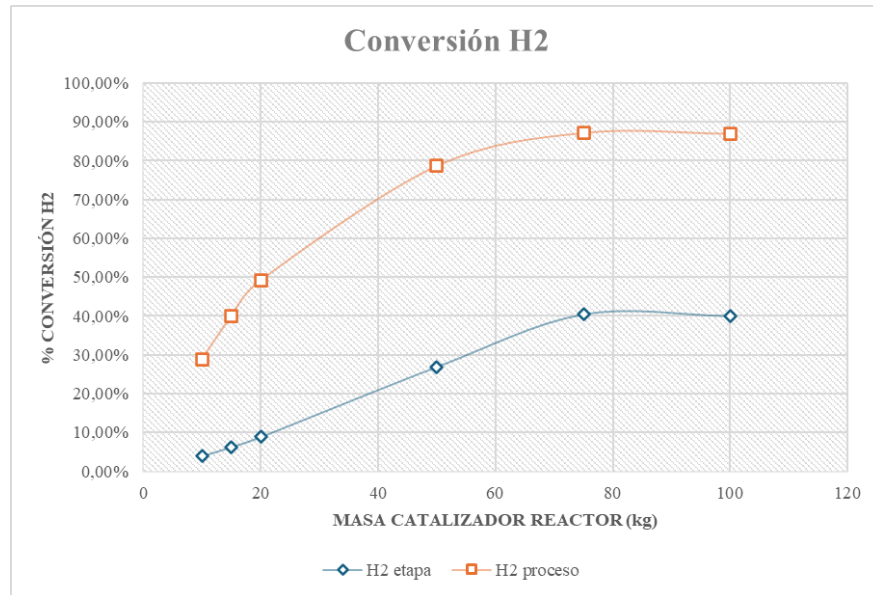


Figura 44: Conversión de H_2 para diferentes masas de catalizador en los 10 reactores. Fuente: Elaboración propia.

Conversión de CO						
masa de catalizador (kg)	10	15	20	50	75	100
por etapa (SYNG1 - S8)	4,00 %	6,51 %	9,39 %	32,23 %	52,56 %	56,35 %
por preceso (MAKE-UP - S15)	29,43 %	41,04 %	50,91 %	82,64 %	91,73 %	92,82 %

Tabla 3: Conversión experimental de CO para el caso base de 75 kg. Fuente: Elaboración propia.

Conversión de H_2						
masa de catalizador (kg)	10	15	20	50	75	100
por etapa (SYNG1 - S8)	3,90 %	6,24 %	8,84 %	26,90 %	40,49 %	40,06 %
por preceso (MAKE-UP - S15)	28,89 %	39,95 %	49,22 %	78,64 %	87,19 %	86,99 %

Tabla 4: Conversión experimental de H_2 para el caso base de 75 kg.

■ **Probabilidad de Crecimiento (α):**

En la Figura 44 se presenta la probabilidad de crecimiento (α) de cadenas de hidrocarburos en función del número del reactor y la masa del catalizador. Los datos indican que la probabilidad de crecimiento aumenta con la masa del catalizador y se estabiliza después de unos pocos reactores. El bloque de cálculo, descrito en la Ecuación 59 lee la temperatura (en Kelvin) y las presiones parciales (en MPa) de la corriente de entrada a cada mini-reactor y calcula α_{paraf} para la formación de N-parafinas, de acuerdo con la constante de velocidad k , descrita en la Ecuación 75.

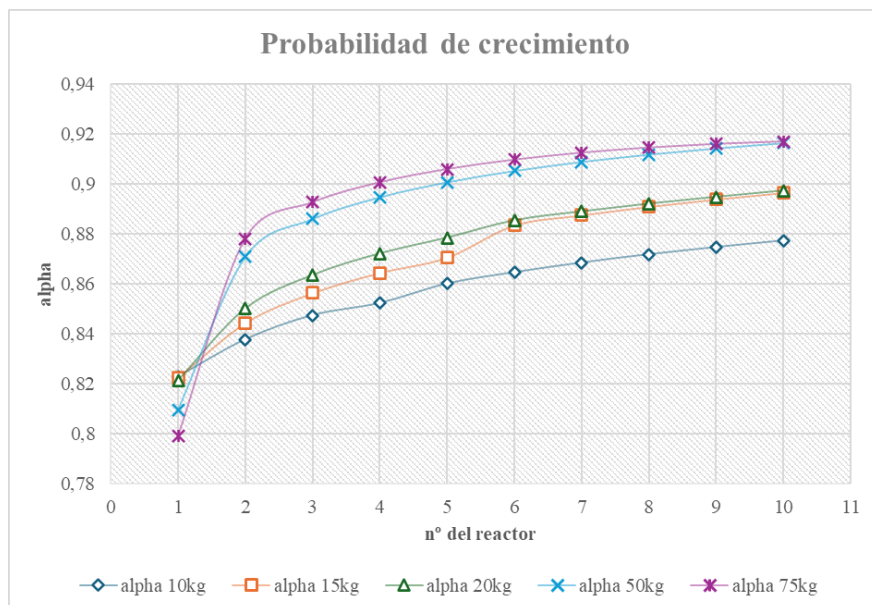


Figura 45: Probabilidad de crecimiento de cadenas de hidrocarburos para cada masa de catalizador elegidos y al paso por cada uno de los 10 reactores.

En la Figura 45 se observa la probabilidad de crecimiento de cadena (α), frente al número de reactores conectados en serie. Se sabe que α viene definido inversamente proporcional como el cociente de presiones parciales de los reactivos, tal y como se ve en la Ecuación 75, por tanto, la probabilidad de crecimiento de cadena disminuye al disminuir la cantidad de reactores en serie, ya que las presiones parciales (PP_{CO} y PP_{H_2}) aumentan cuanto menos reactores haya. Esto puede deberse al efecto de la presión en la adsorción, donde a mayores presiones, la adsorción competitiva de CO y H_2 puede verse afectada, lo que reduce la disponibilidad de los reactivos en la superficie del catalizador para el crecimiento de la cadena. Además, también puede existir un efecto de la presión en la termodinámica de la reacción, a presiones más altas, las reacciones laterales que no contribuyen al crecimiento de la cadena (gases inertes) pueden volverse más favorecidas termodinámica. Se aprecia en la Figura 46 una correlación directa entre el decrecimiento de las presiones parciales de reactantes que van en el denominador y el aumento de la probabilidad de crecimiento de cadenas de hidrocarburos. Se muestra la probabilidad de crecimiento de cadenas de hidrocarburos y la caída de presión de la corriente de alimentación a medida que pasa por los reactores. La Figura 46a. muestra la caída de α con el aumento del cociente de presiones y la Figura 46b. la caída de α con el aumento del cociente de la presión total de la corriente. Las corrientes medidas son la suma de la corriente fresca, “Make-Up” y el reciclo, S19.

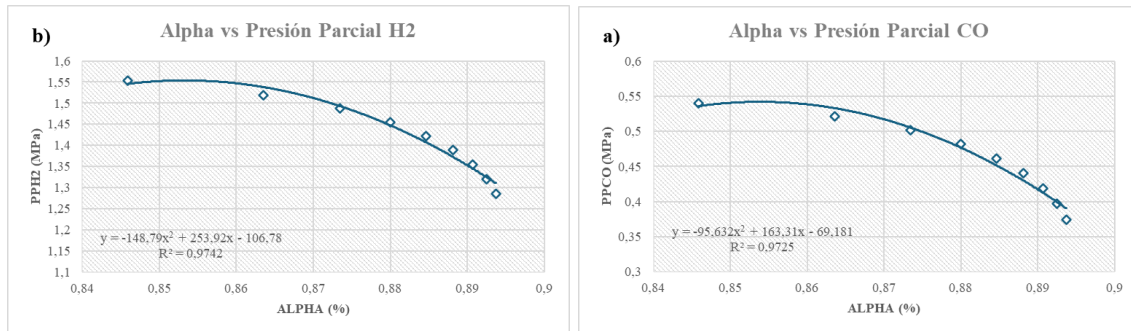


Figura 46: Representación del las presiones parciales de CO y H_2 vs probabilidad de crecimiento. Fuente: Elaboración propia.

Mediante una regresión polinómica de segundo orden vemos que se ajusta aceptablemente a la tendencia descrita, justo lo que se había predicho, al pasar por los reactores, las presiones parciales van decayendo en favor de una mayor probabilidad de crecimiento. Se puede analizar el comportamiento del cociente de presiones descrito en la Ecuación 75 frente a α , constatando la Figura 47 que a medida que aumentan los reactores en serie, la probabilidad va en aumento hasta llegar al máximo sobre los 10.

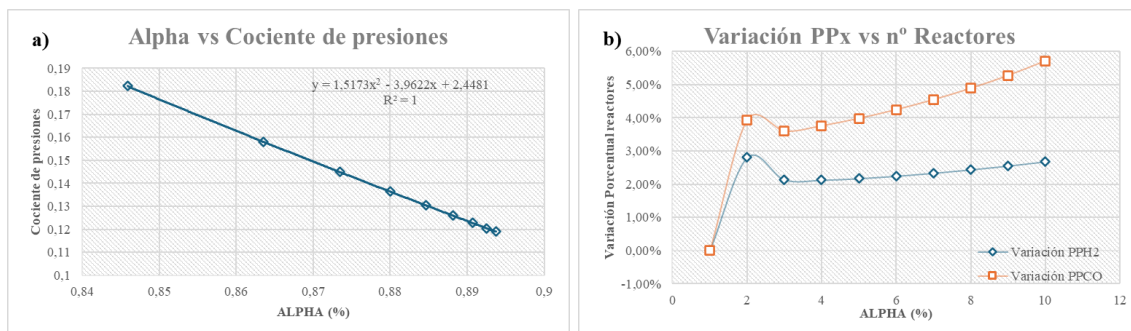


Figura 47: Figura 47a. Probabilidad de crecimiento de cadenas de hidrocarburos y el factor presiones parciales del denominador de α . Figura 47b. Variación porcentual de la probabilidad por paso de reactor. Fuente: Elaboración propia.

Por último, se analiza el comportamiento de las diferentes corrientes bajo un régimen de presión constante de 2.5 MPa, los reactantes van perdiendo presión en favor de la creación de nuevos productos, como el metano, representado en la Figura 48.

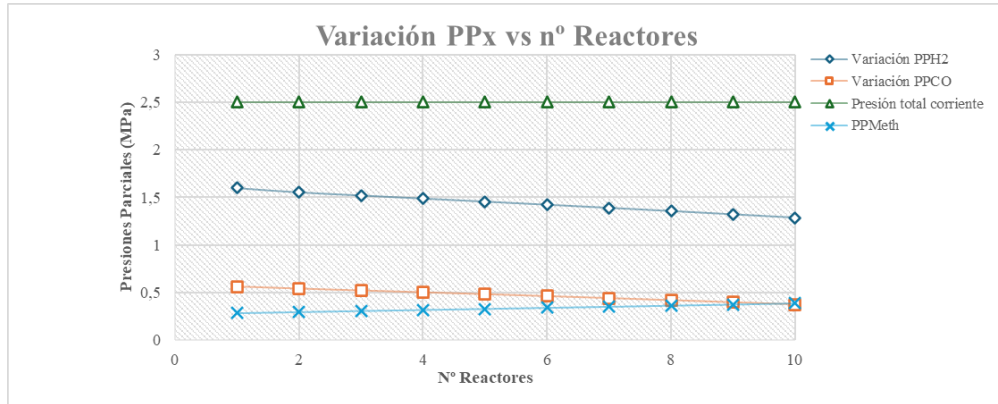


Figura 48: Comparación de las presiones parciales en todas las etapas del tubo. Fuente: Elaboración propia.

A partir de 75 kg de catalizador, se observa que la pendiente de la curva de conversión se suaviza y la eficiencia en la conversión de CO e H_2 deja de crecer significativamente. Este fenómeno se puede atribuir a varios factores relacionados con la dinámica del reactor y las propiedades del catalizador.

Factores que Afectan la Conversión:

- Granulometría y Superficie de Contacto:
 - Granulometría: A medida que se incrementa la masa del catalizador, la superficie específica para las reacciones puede no aumentar proporcionalmente debido a la aglomeración de partículas y a una posible reducción en la accesibilidad a los sitios activos.
 - Superficie de Contacto con el Gas: La eficacia de la conversión está limitada por la superficie disponible para la interacción entre los gases reactantes y el catalizador. A partir de cierta cantidad de catalizador, la superficie adicional no contribuye significativamente debido a la limitación en el contacto efectivo.

- GHSV (Gas Hourly Space Velocity):

Velocidad Espacial Horaria del Gas: La GHSV se define como el flujo volumétrico de gas a través del lecho catalítico por unidad de volumen del lecho por hora. A medida que se aumenta la cantidad de catalizador, la GHSV disminuye, lo que inicialmente mejora la conversión debido al mayor tiempo de contacto. Sin embargo, más allá de un punto, la disminución adicional en GHSV no mejora significativamente la conversión debido a limitaciones en la difusión y transferencia de masa. Asimismo, el GHSV se define como el inverso del tiempo de residencia).

Se define como:

$$GHSV = \frac{\dot{Q} (m^3/h)}{V_{cat} (m^3)} \quad (92)$$

- Porosidad del Lecho Fijo ($\epsilon=0.42$)

Porosidad del Lecho: La porosidad afecta la resistencia al flujo de gas a través del lecho de catalizador. Una mayor cantidad de catalizador puede reducir la porosidad efectiva, aumentando la resistencia al flujo y reduciendo la difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador.

- Transferencia de Masa y Calor:
 - Limitaciones en la Transferencia de Masa: A medida que se incrementa la masa del catalizador, las limitaciones en la transferencia de masa pueden volverse más significativas. La difusión de CO y H_2 a través del lecho del catalizador puede no ser suficiente para mantener altas tasas de reacción en todas las partículas.
 - Limitaciones en la Transferencia de Calor: Un aumento en la masa del catalizador puede causar acumulación de calor debido a la reacción exotérmica de la FTS, lo que puede llevar a zonas calientes y reducir la eficiencia del catalizador.

Distribución de Hidrocarburos

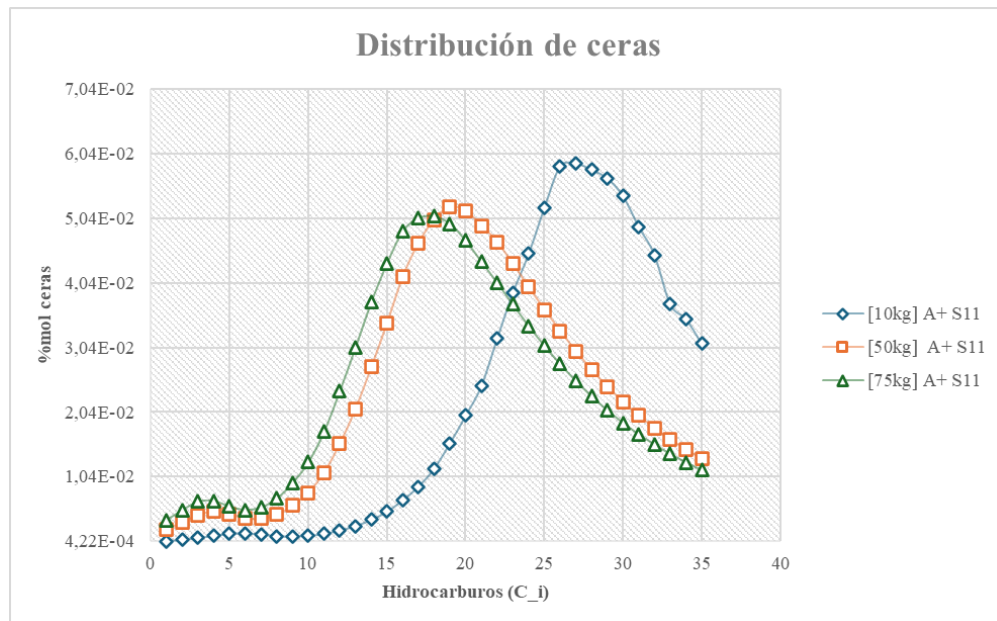


Figura 49: Distribución de hidrocarburos correspondiente a las ceras “waxes”, en la corriente S11 y con diferente masa de catalizador. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 49 muestra la distribución de ceras (waxes) según su número de carbono (C_i) en la corriente S11, que contiene principalmente ceras pesadas provenientes del flash BS1. Dicha corriente es similar a la mostrada en bibliografía en L. Filip et al[43]. Se comparan los resultados obtenidos con diferentes masas de catalizador (10 kg, 50 kg y 75 kg).

Observaciones Clave

1. Distribución con 10 kg de Catalizador:

- Patrón de Distribución: La distribución muestra un pico alrededor de C_{30} , con una distribución más amplia y concentrada en ceras de mayor número de carbono.
- Porcentaje Molar: La fracción molar máxima de ceras es menor en comparación con las corrientes con 50 kg y 75 kg de catalizador, alcanzando aproximadamente el 5 % en C_{30} .

2. Distribución con 50 kg de Catalizador:

- Patrón de Distribución: Se observa un desplazamiento del pico hacia números de carbono más bajos (C_{20} a C_{25}), indicando una mayor formación de ceras de menor número de carbono en comparación con la distribución con 10 kg de catalizador.
- Porcentaje Molar: La fracción molar máxima de ceras aumenta en comparación con 10 kg de catalizador, alcanzando aproximadamente el 5.5 % en C_{25} .

3. Distribución con 75 kg de Catalizador:

- Patrón de Distribución: Similar a la distribución con 50 kg de catalizador, pero con un pico más acentuado alrededor de C_{20} .
- Porcentaje Molar: La fracción molar máxima de ceras es ligeramente mayor que con 50 kg de catalizador, alcanzando aproximadamente el 5.5 % en C_{20} .

Análisis del Comportamiento:

La masa de catalizar tiene un efecto claro, a medida que se incrementa la masa del catalizador de 10 kg a 50 kg, se observa un desplazamiento del pico de distribución de ceras hacia números de carbono más bajos, lo que indica un mayor crecimiento de cadena y formación de productos intermedios en lugar de productos de mayor peso molecular. Con 75 kg de catalizador, el patrón de distribución se estabiliza y el pico se mantiene alrededor de C_{20} mostrando que el aumento adicional en la masa del catalizador no produce un cambio significativo en la distribución de ceras, pero aumenta la fracción molar de productos intermedios.

La producción de ceras tiene una mayor fracción molar con 50 kg y 75 kg de catalizador en comparación con 10 kg sugiere que una mayor masa de catalizador favorece la formación de ceras pesadas hasta cierto punto, más allá del cual la eficiencia de conversión se estabiliza debido a las limitaciones en la transferencia de masa y el tiempo de residencia.

Por último, con mayores masas de catalizador, el tiempo de residencia del gas aumenta, lo que inicialmente mejora la conversión y el crecimiento de cadenas. Sin embargo, a partir de cierta masa de catalizador, la eficiencia adicional en la conversión se reduce debido a limitaciones en la transferencia de masa dentro del lecho catalítico.

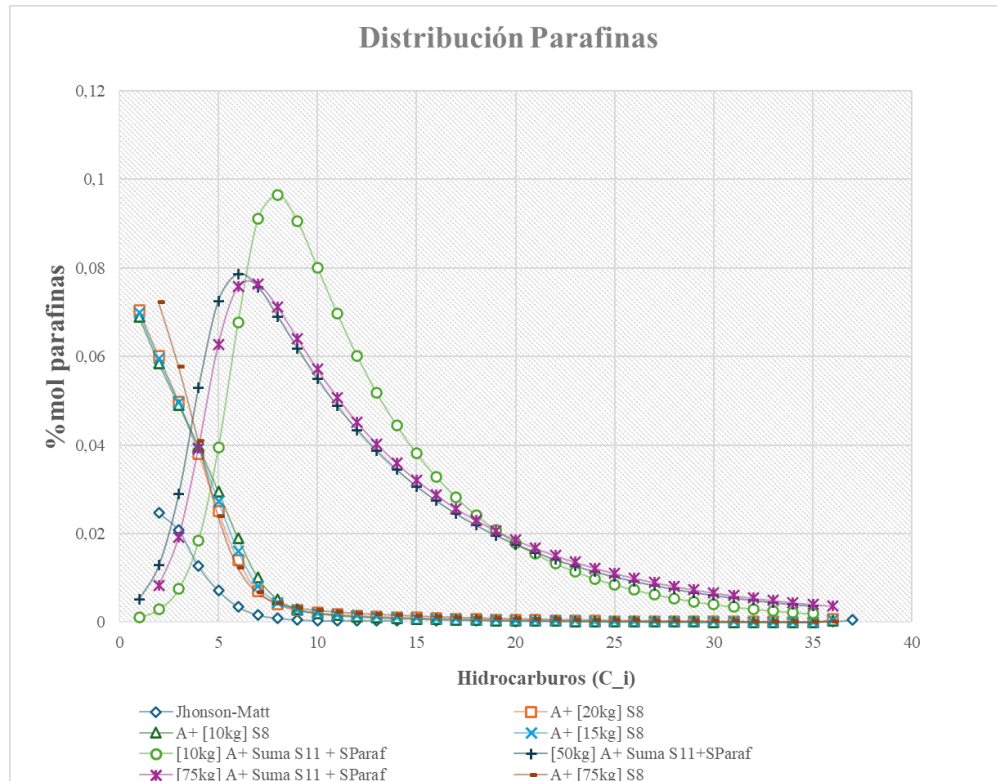


Figura 50: Distribución de hidrocarburos según corriente y masa de catalizador. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 50 muestra la distribución de parafinas según su número de carbono a la salida del reactor en un proceso de Síntesis FT. Se comparan los resultados obtenidos con diferentes masas de catalizador (10 kg, 15 kg, 20 kg, 50 kg y 75 kg) y se contrastan con datos bibliográficos.

Leyenda de corrientes:

- S11: Corriente que contiene ceras pesadas, proveniente del flash BS1.
- SParaf: Corriente que contiene mayoritariamente parafinas, proveniente del flash B2.
- S8: Corriente que sale del último reactor, conteniendo todos los compuestos mezclados.

Análisis de la Distribución de Parafinas:

1. Distribución General:

- La distribución de parafinas se muestra en función del número de carbonos C_i desde C_1 hasta C_{40}
- Los datos de [41] sirven como referencia bibliográfica para comparar la efectividad del proceso.

2. Comparación entre Diferentes Masas de Catalizador:

- A+ [10kg] S8: Representa la distribución de parafinas a la salida del reactor con 10 kg de catalizador en Aspen Plus.
- A+ [15kg] S8: Muestra la distribución con 15 kg de catalizador en Aspen Plus.

- A+ [20kg] S8: Distribución con 20 kg de catalizador en Aspen Plus.
- A+ [75kg] S8: Distribución con 75 kg de catalizador en Aspen Plus.
- A+ [50kg] Suma S11 + SParaf: Representa la distribución combinada de la corriente S11 y SParaf con 50 kg de catalizador en Aspen Plus.
- A+ [75kg] Suma S11 + SParaf: Representa la distribución combinada de la corriente S11 y SParaf con 75 kg de catalizador en Aspen Plus.

3. Observaciones Clave:

- Con 10 kg de Catalizador: La distribución muestra un pico en parafinas de bajo número de carbono (C_1 a C_5).
- Con 15 kg y 20 kg de Catalizador: Se observa un aumento en la formación de parafinas de mayor número de carbono, indicando una mayor probabilidad de crecimiento de cadena (α).
- Con 50 kg de Catalizador: La distribución de parafinas se desplaza hacia números de carbono aún mayores, pero con una menor fracción molar en cada rango de carbono debido a la mayor diversificación de productos.
- Con 75 kg de Catalizador (óptimo):
 - S8: La distribución de parafinas se estabiliza, mostrando un ligero desplazamiento hacia parafinas de mayor número de carbono, pero con un incremento marginal en comparación con 50 kg.
 - Suma S11 + SParaf: La distribución combinada con 75 kg de catalizador muestra un patrón similar al de 50 kg, con una ligera mayor concentración en parafinas de número de carbono intermedio.

3.2.2. Estudios de sensibilidad - Coeficientes KPI (“Key Performance Indicator”)

En este proyecto, se han realizado estudios de sensibilidad para evaluar cómo las variaciones en ciertos parámetros operativos afectan la conversión de CO e H_2 tanto en cada etapa del reactor (CANS) como en el proceso global. La masa de catalizador se mantendrá constante en 75 kg, como se estableció en el caso base.

Caso Base:

1. Masa de Catalizador: 75 kg
2. Temperatura de Entrada (MAKE-UP): 150°C
3. Flujo Molar de Entrada (MAKE-UP): 140 kmol/h

Primer Estudio de Sensibilidad: Variación de la Temperatura de Operación:

1. Parámetros:
 - Temperatura de Entrada (MAKE-UP): 150°C a 180°C
2. Objetivo: Evaluar cómo la variación de la temperatura de entrada afecta la conversión de CO e H_2 en cada etapa del reactor y en el proceso global.
3. Metodología:

- Temperaturas Evaluadas: 150°C (caso base), 160°C, 170°C, 180°C.
- Mediciones: Conversión de CO e H_2 en cada etapa del reactor (entrada y salida) y en el proceso global.

4. Resultados Esperados:

- A temperaturas más altas, se espera un aumento en la velocidad de reacción debido a la mayor energía cinética de las moléculas, lo que podría mejorar la conversión de CO e H_2 .
- Sin embargo, temperaturas excesivamente altas pueden favorecer reacciones secundarias indeseadas, como la formación de metano.
- Se tiene que tener en cuenta que la temperatura de la corriente no puede subir indefinidamente para conseguir una conversión óptima de CO ya que se está considerando un reactor isoterma, esto es, que en cada uno de los reactores, se les extrae el calor debido a la exotermicidad de la reacción. En un diseño real, se situaría un “boiler” para compensar el calor excedentario.

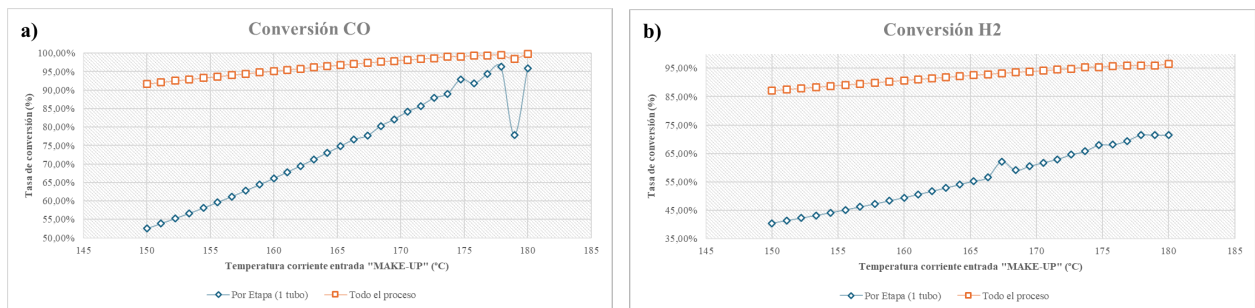


Figura 51: Figura 51a. Análisis de sensibilidad para diferentes temperaturas, medición de la conversión de CO y Figura 51b. para H_2 , desde 150 a 180°C para la corriente de entrada MAKE-UP. Fuente: Elaboración propia.

Constaste de resultados con lo esperado: Las figuras muestran la conversión de CO e H_2 tanto por etapa (1 tubo) como para todo el proceso al variar la temperatura de la corriente de entrada (“MAKE-UP”) desde 150°C hasta 180°C.

1. Figura 51a. Conversión de CO :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - La conversión de CO aumenta consistentemente con la temperatura hasta aproximadamente 175°C, después de lo cual muestra una disminución repentina en 180°C.
 - Esto es consistente con la expectativa de que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, mejorando la conversión hasta un punto óptimo.
 - La disminución en 180°C puede indicar la aparición de reacciones secundarias indeseadas o limitaciones térmicas que afectan negativamente la conversión.
- Conversión Total del Proceso:
 - La conversión total de CO para todo el proceso se mantiene alta y constante alrededor del 95 % desde 155°C hasta 180°C, mostrando una saturación en la mejora de

la conversión con el aumento de temperatura.

- Esto sugiere que el proceso global es más robusto y menos afectado por las variaciones de temperatura en comparación con la conversión por etapa individual.

2. Figura 51b. Conversión de H_2 :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - Similar a la conversión de CO , la conversión de H_2 aumenta con la temperatura hasta aproximadamente $175^\circ C$ y luego se estabiliza.
 - La tendencia indica que la mejora en la conversión de H_2 es consistente con el aumento de la velocidad de reacción hasta alcanzar un límite térmico.
- Conversión Total del Proceso:
 - La conversión total de H_2 se mantiene alta y estable alrededor del 85 % desde $160^\circ C$ hasta $180^\circ C$, mostrando una ligera mejora con el aumento de temperatura.
 - Esto indica que, al igual que con CO , el proceso global de conversión de H_2 es menos sensible a las variaciones de temperatura en comparación con la conversión por etapa.

Conclusión:

Los resultados obtenidos de las gráficas son en gran medida consistentes con los resultados esperados:

1. Aumento de la Velocidad de Reacción:

- La conversión de CO e H_2 mejora con el aumento de la temperatura debido a la mayor energía cinética de las moléculas, como se esperaba.

Reacciones Secundarias y Limitaciones Térmicas:

- La disminución repentina en la conversión de CO por etapa a $180^\circ C$ sugiere la aparición de reacciones secundarias indeseadas o limitaciones térmicas, lo cual era un resultado esperado a temperaturas excesivamente altas.

Segundo Estudio de Sensibilidad: Variación del caudal de la corriente de entrada fresca, “Make-Up”:

1. Parámetros:

- Flujo Molar de Entrada (MAKE-UP): 100 kmol/h a 200 kmol/h

2. Objetivo: Evaluar cómo la variación del flujo molar de entrada afecta la conversión de CO e H_2 en cada etapa del reactor y en el proceso global.

3. Metodología:

- Flujos Evaluados: 100 kmol/h, 140 kmol/h (caso base), 180 kmol/h, 200 kmol/h.
- Conversión de CO e H_2 en cada etapa del reactor (entrada y salida) y en el proceso global.

4. Resultados Esperados:

- Un mayor flujo molar de entrada puede aumentar la disponibilidad de reactivos, pero también puede reducir el tiempo de residencia, lo que podría disminuir la conversión.
- Un menor flujo molar puede aumentar el tiempo de residencia, mejorando la conversión, pero también puede provocar la acumulación de productos y la inhibición de la reacción.

Contraste de resultados con lo esperado: Las figuras muestran la conversión de CO e H_2 tanto por etapa (1 tubo) como para todo el proceso al variar el caudal molar de entrada (“MAKE-UP”) en tres rangos diferentes: de 100 a 200 kmol/h, de 100 a 120 kmol/h, y de 60 a 120 kmol/h.

Figura 52: Rango de 100 a 200 kmol/h:

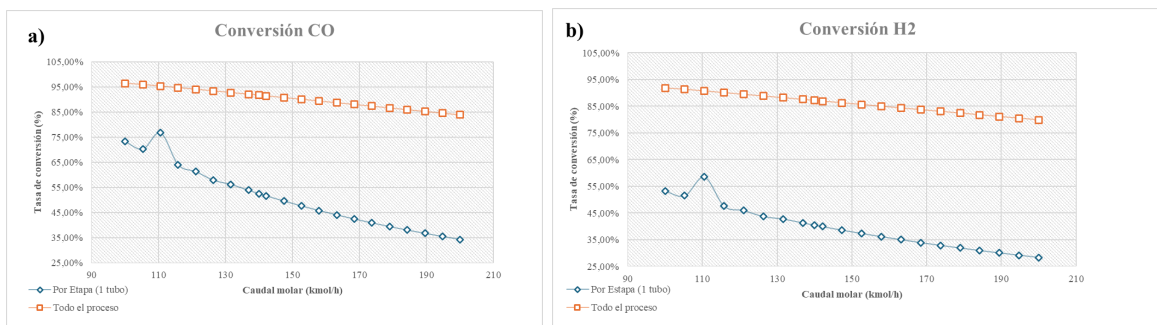


Figura 52: Figura 52a. Análisis de sensibilidad para diferentes caudales, medición de la conversión de CO y Figura 52b. para H_2 , desde 100 a 200 kmol/h para la corriente de entrada MAKE-UP. Fuente: Elaboración propia.

1. Figura 52a. Conversión de CO :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - La conversión de CO disminuye a medida que aumenta el caudal molar. Esto es consistente con la expectativa de que un mayor flujo reduce el tiempo de residencia, disminuyendo la conversión.
 - Se observa un pico de conversión alrededor de 110 kmol/h, lo que puede indicar un punto óptimo antes de que la conversión comience a disminuir drásticamente.
- Conversión Total del Proceso:
 - La conversión total de CO se mantiene alta y relativamente constante alrededor del 90 % a lo largo del rango, indicando que el proceso global es robusto y menos afectado por las variaciones en el flujo molar en comparación con la conversión por etapa.

2. Figura 53b. Conversión de H_2 :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - Similar a la conversión de CO , la conversión de H_2 disminuye a medida que aumenta el caudal molar, mostrando también un punto óptimo alrededor de 110 kmol/h.
 - La disminución es más pronunciada a mayores flujos molares, lo que refuerza la idea de una reducción significativa en el tiempo de residencia.
- Conversión Total del Proceso:
 - La conversión total de H_2 se mantiene relativamente estable y alta alrededor del 85%, sugiriendo que, a nivel de proceso, la variación del caudal molar tiene un impacto menor.

Figura 53: Rango de 100 a 120 kmol/h:

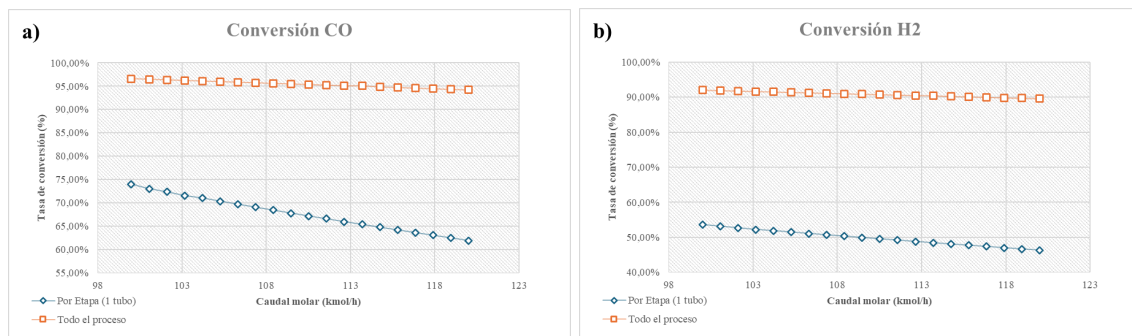


Figura 53: Figura 53a. Análisis de sensibilidad para diferentes caudales, medición de la conversión de CO y Figura 53b. para H_2 , desde 100 a 120 kmol/h para la corriente de entrada MAKE-UP. Fuente: Elaboración propia.

1. Figura 53a. Conversión de CO :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - La conversión de CO sigue una tendencia decreciente similar al rango anterior, confirmando que un mayor caudal reduce el tiempo de residencia y la conversión.
 - La conversión total es más alta en el rango inferior del caudal molar.
- Conversión Total del Proceso:

- La conversión total se mantiene estable y alta, reafirmando la robustez del proceso global frente a pequeñas variaciones en el caudal molar.

2. Figura 53b. Conversión de H_2 :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - La tendencia es consistente con la observada en la conversión de CO , mostrando una disminución de la conversión con el aumento del caudal molar.
 - El rango de 100 a 120 kmol/h muestra una mayor estabilidad en la conversión comparada con el rango más amplio de 100 a 200 kmol/h.
- Conversión Total del Proceso:
 - Se observa una estabilidad en la conversión total de H_2 , similar a lo observado en CO .

Figura 54: Rango de 60 a 120 kmol/h:

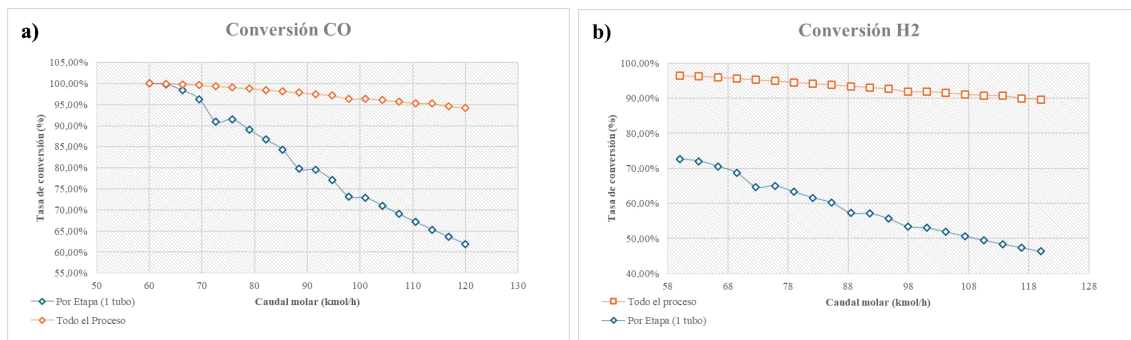


Figura 54: Figura 54a. Análisis de sensibilidad para diferentes caudales, medición de la conversión de CO y Figura 54b. para H_2 , desde 60 a 120 kmol/h para la corriente de entrada MAKE-UP. Fuente: Elaboración propia.

1. Figura 54a. Conversión de CO :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - La conversión de CO sigue disminuyendo con el aumento del caudal, pero a un ritmo más controlado en el rango inferior de 60 a 120 kmol/h.
 - La conversión por etapa es más alta en el extremo inferior del rango, lo que confirma la hipótesis de mayor conversión a menor caudal debido al mayor tiempo de

residencia.

- Conversión Total del Proceso:

- La conversión total del proceso muestra menos variación y se mantiene alta, lo que subraya la robustez del proceso a diferentes caudales molares.

2. Figura 54b. Conversión de H_2 :

- Conversión por Etapa (1 tubo):

- La conversión de H_2 disminuye con el aumento del caudal, pero la disminución es menos pronunciada en el rango más bajo de 60 a 120 kmol/h.
- La mayor conversión se observa en el extremo inferior del rango de caudal, validando la expectativa de mejor rendimiento a menores caudales.

- Conversión Total del Proceso:

- La conversión total de H_2 se mantiene alta y constante, reafirmando que el proceso global es menos sensible a las variaciones en el caudal molar.

Conclusión

1. Mayor Flujo Molar de Entrada: Aumenta la disponibilidad de reactivos pero reduce el tiempo de residencia, disminuyendo la conversión de CO y H_2 .
2. Menor Flujo Molar de Entrada: Mejora la conversión debido al mayor tiempo de residencia, especialmente en las primeras etapas del reactor, pero puede provocar acumulación de productos e inhibición de la reacción si se reduce demasiado el flujo.
3. Relación Caudal - GHSV:
 - Directamente Proporcional: A medida que aumenta el caudal molar de entrada al reactor, el GHSV, Ecuación 92, también aumenta. Esto se debe a que un mayor caudal molar implica que más syngas está pasando por un volumen fijo de catalizador en el mismo periodo de tiempo.
 - Ajustar el GHSV manipulando el caudal molar permite controlar la velocidad a la que los reactantes pasan a través del catalizador, lo cual optimiza la conversión de reactantes. Un GHSV demasiado alto podría significar que el gas no tiene suficiente tiempo de contacto con el catalizador, reduciendo la conversión, mientras que un GHSV muy bajo podría resultar en un proceso menos eficiente desde el punto de vista del tiempo de producción.

Tercer Estudio de Sensibilidad: Variación de la presión total de la corriente de entrada fresca, "Make-Up":

1. Parámetros:

- Presión Parcial de CO : Variación en un rango específico.
- Presión Parcial de H_2 : Variación en un rango específico.

2. Evaluar cómo la variación de las presiones parciales de CO y H_2 afecta la conversión de CO y H_2 en cada etapa del reactor y en el proceso global.

3. Metodología:

- Presiones Parciales Evaluadas: Se definirán rangos específicos para CO y H_2 , manteniendo la proporción estequiométrica adecuada.
- Conversión de CO y H_2 en cada etapa del reactor (entrada y salida) y en el proceso global.

4. Resultados Esperados:

- Aumentar la presión parcial de CO puede mejorar su adsorción en el catalizador, favoreciendo la reacción de conversión.
- Aumentar la presión parcial de H_2 puede mejorar la tasa de hidrogenación de intermediarios, pero también puede favorecer reacciones secundarias como la formación de metano.
- Encontrar un balance óptimo entre las presiones parciales de CO y H_2 es crucial para maximizar la conversión y la selectividad del proceso.

Se muestran en la Figura 56 la conversión de CO y H_2 tanto por etapa (1 tubo) como para todo el proceso al variar la presión total de la corriente de entrada (“MAKE-UP”) de 25 a 50 bar.

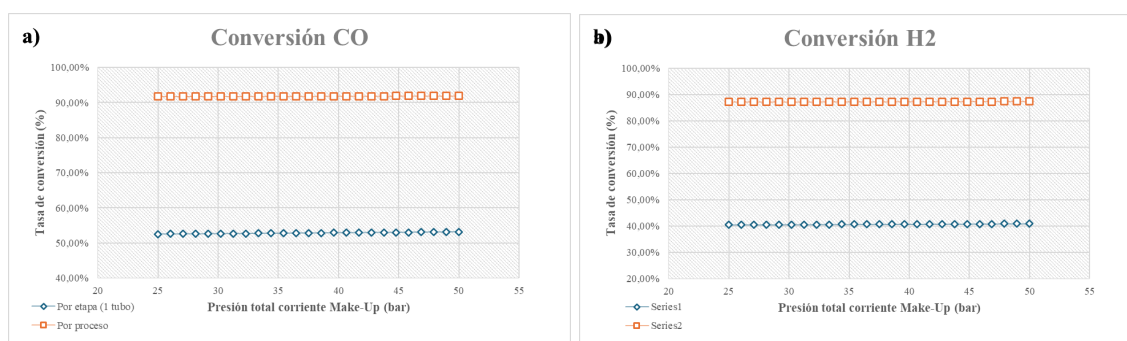


Figura 55: Figura 55a. Análisis de sensibilidad para diferentes presiones totales, medición de la conversión de CO y Figura 55b. para H_2 , desde 25 a 50 bar para la corriente de entrada MAKE-UP. Fuente: Elaboración propia.

1. Figura 55a. Conversión de CO :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - La conversión de CO se mantiene constante alrededor del 50% a lo largo del rango de presión. Esto indica que en el rango de presión estudiado, la conversión de CO por etapa no es significativamente sensible a los cambios en la presión total.
 - La estabilidad de la conversión por etapa sugiere que otros factores, como la superficie del catalizador y la distribución de flujo, pueden estar limitando la eficiencia de conversión.
- Conversión Total del Proceso:
 - La conversión total de CO se mantiene alta y estable alrededor del 90%. Esto reafirma la robustez del proceso global frente a variaciones en la presión total de la corriente de entrada.

2. Figura 55b. Conversión de H_2 :

- Conversión por Etapa (1 tubo):
 - Similar a la conversión de CO , la conversión de H_2 se mantiene constante alrededor del 40% en todo el rango de presión. Esto indica una baja sensibilidad de la conversión de H_2 a los cambios en la presión total en este rango específico.
 - La estabilidad en la conversión de H_2 sugiere que el proceso de hidrogenación es eficiente y que la presión no es el factor limitante principal en este caso.
- Conversión Total del Proceso:
 - La conversión total de H_2 también se mantiene alta y estable alrededor del 85%, mostrando que el proceso global de conversión de H_2 es robusto y no significativamente afectado por las variaciones en la presión total.

Conclusión

1. Aumento de la Presión Parcial de CO y H_2 : No se observa un impacto significativo en la conversión por etapa ni en la conversión total del proceso al variar la presión total de 25 a 50 bar. Esto sugiere que dentro de este rango de presión, la eficiencia de conversión no está significativamente influenciada por la presión.
2. Balance Óptimo: Dado que la conversión se mantiene constante en el rango estudiado, se puede concluir que el proceso ya está operando en condiciones óptimas de presión para la conversión de CO y H_2 en el rango de 25 a 50 bar.

Cuarto Estudio de Sensibilidad: Variación de la proporción en mezcla de $CO : H_2$ de la corriente de entrada fresca, “Make-Up”:

Para realizar un estudio de sensibilidad modificando la proporción de $CO : H_2$ de 1.8:1 a 2.5:1 se debe ajustar la proporción junto con la fracción molar de H_2 . Esto implica modificar tanto el flujo molar de H_2 como el de CO para mantener el flujo total constante de 140 kmol/h en la corriente “Make-Up”.

Si la proporción es de:

$$\begin{cases} R_{sg} = \frac{H_2}{CO} \quad (R = \text{ratiosyngas}) \text{ y el flujo total es } \dot{Q}_{mol} = 140 \text{ kmol/h} \\ H_2 = \frac{R_{sg, min} \dot{Q}_{mol}}{1 + R_{sg, min}} \\ CO = \frac{\dot{Q}_{mol}}{1 + R_{sg, min}} \end{cases} \quad (93)$$

1. Para el punto de proporcionalidad mínimo del análisis $R_{sg, min} = 1.8$

$$\begin{cases} H_2 = \frac{1.8 \cdot 140}{1 + 1.8} = \frac{252}{2.8} = 90 \text{ kmol/h} \\ CO = \frac{140}{1 + 1.8} = 50 \text{ kmol/h} \end{cases} \quad (94)$$

2. Para el punto de proporcionalidad máximo del análisis $R_{sg, max} = 6$

$$\begin{cases} H_2 = \frac{6 \cdot 140}{1 + 6} = \frac{840}{7} = 120 \text{ kmol/h} \\ CO = \frac{140}{1 + 6} = \frac{140}{7} = 20 \text{ kmol/h} \end{cases} \quad (95)$$

Con los mínimos y máximos fijamos en función de la proporción de reactivos, se realiza el análisis de sensibilidad en la horquilla establecida:

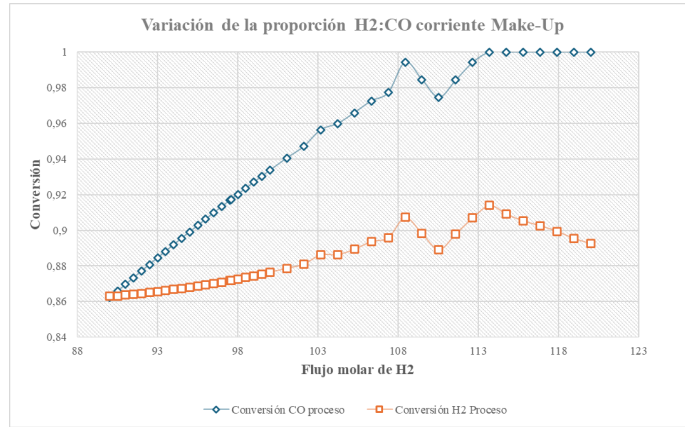


Figura 56: Análisis de sensibilidad para diferentes ratios de gas de síntesis, variación de la proporción de $H_2 : CO$, medición de la conversión de CO y para H_2 . Fuente: Elaboración propia.

Se aprecia en la Figura 56 que a medida que aumenta el flujo molar de H_2 , dentro del margen de 140 kmol/h que corresponde al flujo molar de la corriente. También, como se puede observar en la Figura 57 se incrementa la conversión de CO e H_2 para una proporción de 3.1:1, que corresponde a un flujo molar de 105 kmol/h. Destaca, que al aumentar sucesivamente la predominancia en la mezcla en H_2 , disminuye la riqueza de hidrocarburos con cadena larga, y se aprecia picos en cadenas no mas largas de C_{10} . Se concluye por tanto, tal y como confirma A. Meurer et al [44] en su Figura 7, donde el óptimo está en el rango (2,3-2,1):1 de de $H_2 : CO$.

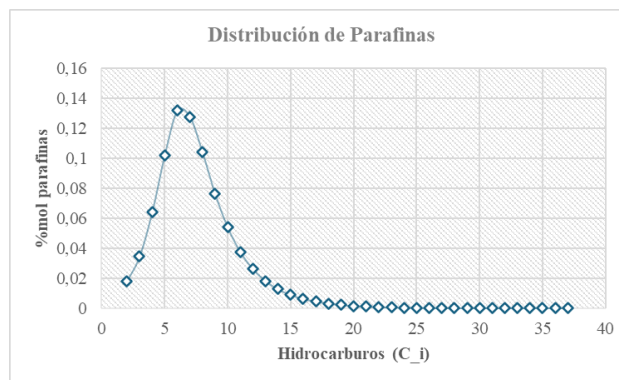


Figura 57: Análisis de sensibilidad para la distribución de hidrocarburos con una proporción 3.1:1 en la mezcla de la corriente de gas de síntesis. Fuente: Elaboración propia.

Según bibliografía, la composición del gas de síntesis contiene una mezcla de gas inerte y gas de síntesis con una relación $H_2 : CO$ de 2-2,3. La fracción de gas inerte es relativamente alta para tener un mejor control de la temperatura y evitar fugas térmicas, además, se escoge dicha proporción para asegurar que haya suficiente hidrógeno para reaccionar con todo el CO disponible, minimizando la posibilidad de que el CO no reactivo se acumule, lo que podría inhibir la actividad del catalizador. Respecto al catalizador, dicha proporción afecta a la cobertura de los sitios activos del catalizador por las moléculas de H_2 y CO . Un equilibrio adecuado entre estas moléculas es necesario para optimizar tanto la velocidad de reacción como la vida útil del catalizador, mitigando fenómenos como el envenenamiento del catalizador o la formación excesiva de coque [45] [46].

4. Conclusiones.

El presente trabajo ha permitido establecer un marco comprensivo para la evaluación y optimización del proceso de síntesis Fischer-Tropsch (FT) en reactores de flujo radial de lecho fijo. A través de un enfoque detallado y basado en modelos cinéticos precisos, se ha logrado una caracterización exhaustiva de los factores que afectan la eficiencia y selectividad del proceso.

La investigación confirmó que los reactores de flujo radial de lecho fijo son altamente eficientes para la síntesis de FT, mostrando una conversión de CO como de H_2 del 92 % y 87 %, respectivamente para el caso base. Los modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) se validaron como los más adecuados para describir las reacciones en los reactores evaluados, debido a su capacidad para predecir con precisión los productos formados.

Además, los estudios de sensibilidad realizados indicaron que pequeños cambios en los parámetros de operación, como la temperatura, el caudal de la corriente de gas de síntesis y la proporción de mezcla, pueden tener un impacto significativo en la distribución de los productos, especialmente en la formación de hidrocarburos de cadena corta y media, con un máximo en la distribución en C_8 , C_9 y C_{10} . Este hallazgo subraya la importancia de un control riguroso de las condiciones operativas para optimizar la producción deseada. La conversión de CO y H_2 mostró una tendencia ascendente con el incremento de la masa de catalizador hasta alcanzar un punto de saturación alrededor de los 75 kg. La eficiencia del proceso se estabilizó a partir de esta masa, indicando una optimización en la superficie de contacto y el tiempo de residencia del gas.

Al incrementar la temperatura de entrada del “make-up” de 150°C a 180°C, se observó un aumento significativo en la conversión de CO y H_2 , llegando prácticamente al 100 % en ambos compuestos. Esto sugiere que la temperatura es un parámetro crucial para mejorar la reactividad del catalizador y la eficiencia global del proceso. Sin embargo, se debe considerar el balance térmico para evitar condiciones que puedan desactivar el catalizador y además una disminución de la masa de catalizador para una rentabilidad mayor del proceso.

En cuanto al flujo, variar el flujo molar de entrada de “make-up” entre 100 y 200 kmol/h, se encontró que la conversión de CO y H_2 disminuye a medida que aumenta el flujo molar. Esto puede deberse a un menor tiempo de residencia de los reactivos en el lecho catalítico, lo que reduce las oportunidades de reacción. Un control preciso del flujo es esencial para mantener una alta eficiencia del proceso, donde a flujos pequeños y un área efectiva de catalizador proporcional, el proceso se optimiza en cuanto a conversión.

Asimismo, se destacó la importancia del diseño del reactor en la eficiencia del proceso. El diseño de flujo radial proporciona ventajas significativas en términos de transferencia de masa y calor, lo que contribuye a mejorar la conversión y selectividad del proceso FT. Como se ha mencionado en la Sección 1.3.1, las reacciones FT son exotérmicas, donde el reactor de CANS[®] va acoplado a un intercambiador de calor para que las reacciones se realicen de manera isoterma. En la simulación, no se ha modelado el “boiler”, y se ha considerado, por tanto, una reacción isoterma.

Este estudio también comparó los resultados obtenidos con referencias bibliográficas y con datos publicados por la patente de Jhonson-Matthey[29], el informe de FT de Joseph W. Pratt [47], el artículo de ceras de Filip. et al [43] y A. Meurer et al [44] mostrando que los resultados obtenidos son comparables y robustos, validando así el modelo desarrollado y su aplicabilidad en entornos industriales.

En resumen, el trabajo realizado no solo ha permitido optimizar las condiciones operativas para la síntesis de FT, sino que también ha proporcionado una base sólida para futuras investigaciones

y desarrollos en este campo, asegurando una producción eficiente y sostenible de combustibles renovables y productos químicos a partir de fuentes no fósiles.

Futuros desarrollos, “Next-Steps”

Para continuar con el proyecto y mejorar aún más la eficiencia y la sostenibilidad del proceso de síntesis Fischer-Tropsch, se proponen los siguientes pasos:

1. Optimización Geométrica del Reactor: Realizar estudios de optimización geométrica del reactor para mejorar la distribución del flujo de gas y la transferencia de calor. Esto incluye explorar diferentes configuraciones de lecho catalítico y distribuciones de entrada de reactivos para maximizar la eficiencia del reactor.
2. Optimización del Ciclo de Vida del Catalizador y Materiales:
 - Investigar y desarrollar nuevos materiales catalíticos que ofrezcan una mayor durabilidad y resistencia a la desactivación. Evaluar diferentes soportes y promotores para mejorar la estabilidad y actividad del catalizador.
 - Implementar estrategias de regeneración del catalizador para prolongar su vida útil y reducir los costos operativos.
3. Estudios de Transferencia de Masa y Calor: Realizar estudios detallados de transferencia de masa y calor dentro del reactor para identificar y mitigar cualquier limitación. Esto puede incluir el uso de técnicas avanzadas de modelado y simulación para optimizar las condiciones operativas.
4. Evaluación de Impacto Ambiental y Económico: Realizar una evaluación exhaustiva del impacto ambiental y económico del proceso optimizado. Esto incluye analizar la huella de carbono, el consumo de recursos y la viabilidad económica a gran escala.
5. Escalado y Pruebas Piloto: Planificar y ejecutar pruebas piloto del proceso optimizado para validar los resultados en un entorno de producción real. Utilizar estos datos para preparar un plan de escalamiento hacia una producción comercial completa.

5. Agradecimientos.

Quisiera empezar esta última sección agradeciendo a todo el equipo de Repsol de Asset Optimization por su gran ayuda por acogerme desde el primero momento en su equipo y contar conmigo en cada sesión y reunión, he aprendido mucho este año. Ha sido un gran acierto haberme aventurado a realizar las prácticas Talent Energy de Repsol, ¡gracias!

En particular, a Gustavo Montañez, gerente del equipo, por confiar en mí para la elaboración del estudio y la puesta en marcha de un gemelo digital que el departamento desarrollará en el futuro, gracias a ello, se dónde quiero ahondar más mi perfil profesional. A mis tutores de Repsol, Francisco Pérez y Cristina Aguilar, científico sénior y consejera técnica, por revisar, corregir y guiar sobre el desarrollo del trabajo, a Iván Diestre, consejero técnico, por animarme a aventurarme y lanzarme a lo desconocido, a Sara Roldán, super científica, cuyo apoyo profesional y personal ha sido fundamental para ampliar los conocimientos técnicos para el correcto uso de las herramientas (¡y factores de conversión!), y por supuesto, al “No man’s land”, Álvaro Palacio, el becario de confianza, mi apoyo cafetero.

Al máster ERMA, el cuál ha sido un punto de inflexión total en cuanto a mis conocimientos del sector energético renovable, una de las mejores elecciones que he hecho y a mi tutor académico Luis Miguel Rodríguez, por revisar y mostrar tanto interés en el proyecto realizado.

Al departamento de Hidrógeno y Sintéticos, especialmente a Daniel Martínez y Pedro Cruz, científicos, quienes se aseguraron que comprendiera las bases y fundamentos de la síntesis de combustibles, factores clave de la lógica de reacción e ideas innovadoras para obtener resultados coherentes, donde me han proporcionado apoyo constante y consejos increíblemente valiosos que elevaron, sin duda, la calidad de este trabajo.

A mi familia, Marisa, con su látigo corrector del buen hacer, Rober, primos, tíos y mi abuela Pilar, que encomienda al grandísimo para que todo salga bien, a mi hermano, que espero que le sirva de ejemplo, que con perseverancia y esfuerzo, todo se consigue y por supuesto a mis padres, Juan y Teresa, quienes han visto en mí una persona capaz de enfrentarse a proyectos ambiciosos y a los que destino mucha de mi energía, agradezco su paciencia y apoyo constante. Tranquilos, se acabó clavar codos... por ahora.

A mis amigos, de Salamanca, Villalba, máster, Iker y Mikel por estimado apoyo incondicional.

Y por último, a mi pareja Sara, la física aventajada, que ha sido un apoyo inquebrantable. Desde la carrera hasta el máster y el trabajo, su punto de vista ha sido siempre útil y necesario. En este año de mucho trabajo y estrés, ha sabido canalizar lo mejor de mí para alcanzar los éxitos que me había propuesto. Gracias por confiar en mí; lo conseguiremos.

En definitiva, gracias por el apoyo de tantas personas en este año tan especial en mi vida, un año de cerrar etapas y abrir nuevas, emocionantes y desafiantes, donde la curiosidad, el trabajo y la dedicación serán clave para el progreso.

Índice de Variables

Variable	Unidades	Definición
α_c	-	Factor de corrección de la temperatura.
$\alpha_{parafinas}$	%	Probabilidad de crecimiento para cadenas de parafinas.
α_{olef}	%	Probabilidad de crecimiento para cadenas de olefinas.
α_{meth}	%	Probabilidad de crecimiento para cadenas de metano.
ϵ	-	Factor de porosidad del lecho 1-0.
η	-	Eficiencia célula electrolítica 1-0.
ν_i	-	Coefficiente estequiométrico para cada uno de los CH_i .
ρ	kg/m^3	Densidad.
ω	-	Factor acéntrico.
A	-	Parámetro ajustado preexponencial.
A_c	m^2	Área de los electrodos.
a	$\frac{mol}{skg_{cat}bar^2}$	Tasa cinética de consumo de CO.
B	-	Parámetro ajustado preexponencial.
b	$1/bar$	Constante de adsorción del consumo de CO.
C_i	-	Hidrocarburo i (i=1 hasta 40).
$[C_i]$	-	Concentraciones de los reactivos.
E_a	$\frac{kJ}{mol}$	Energía de activación.
e^-	$1eV =$ $1.602177 \times 10^{-19} J$	Carga del electrón
$f(C)$	kg/m^3	Función concentración de reactivos.
F	C/mol	Constante de Faraday.
h	m	Altura.
I	A	Intensidad de corriente.
J	A/cm^2	Densidad de corriente.
K_i	-	Constante de adsorción.
k_1	$\frac{cm^3}{g}$	Constante de velocidad.
K_2	$\frac{mol}{cm^3}$	Constante de velocidad.

Variable	Unidades	Definición
MM_x	g/mol	Peso molecular.
m_{H_2}	kg	Masa de hidrógeno.
m_{cat}	kg	Masa de catalizador.
P	bar ó MPa	Presión del gas.
P_c	W	Potencia electrolizador.
P_e	bar ó MPa	Presión del gas.
P_{util}	W	Potencia electrolizador útil.
PP_x	bar ó MPa	Presiones parciales de compuesto X.
ΔP	bar ó MPa	Diferencia de presiones.
Q	C	Carga eléctrica.
\dot{Q}_x	$\frac{kg}{h}$	Flujo másico.
\dot{n}_x	$\frac{kmol}{h}$	Flujo molar.
R	$\frac{J}{mol \cdot K}$	constante de gases ideales.
R_{sg}	-	Ratio de syngas
r_i	-	Tasa de reacción para Parafinas, Olefinas, Metano...
r_{in}	m	Radio interno del cartucho.
r_{out}	m	Radio externo del cartucho.
T	K	Temperatura.
T_c	K	Temperatura crítica.
T_r	K	Temperatura reducida.
U_1	-	Coefficiente estequiométrico para H_2 .
V	L/mol	Volumen molar.
V_c	m^3	Volumen cilindro.
V_{cat}^{eff}	m^3	Volumen efectivo del catalizador.

Nomenclatura

Acrónimo	Descripción
FTS	Fischer Tropsh Synthesis.
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible.
e-Fuels	Electro-Combustibles.
PtX	X:L=Liquid, G=Gas, H=Heat.
PEM	Proton Exchange Membrane.
SOEC	Celda Electrolítica de Óxido Sólido (Solid Oxide Electrolysis Cell).
H2	Hidrógeno.
O2	Oxígeno.
CO	Monóxido de carbono.
CO2	Dióxido de carbono.
H2O	Agua.
SR	Reformado de Vapor (Steam Reforming).
DAC	Captura Directa Atmosférica (Direct Atmospheric Capture).
CH4	Metano.
RWGS	Reformado con Gas de Agua Inverso (Reverse Water Gas Shift)
PPA	Acuerdo de Compraventa de Energía (Power Purchase Agreement).
CCUS	Captura, Utilización y Almacenamiento de Carbonados (Carbon Capture Utilization and Storage).
CFBR	Reactores de Lecho Fluidizado Circulante (Circulating Fluid Bed Reactor).
SBCR	Reactores de Columna de Burbujas de Lodo (Sludge Bubble Column Reactors).
FBRFR	Reactor de flujo radial de lecho fijo (Fixed Bed Radial Flow Reactor).
PFR	Reactor de Flujo Pistón (Piston Fluid Reactor).
CANS [®]	Cartucho / Lata
SRK	Ecuación de Soave-Redlich-Kwong
FLASH	Unidad de procesos que separa por fases una corriente.
MIXER	Unidad de procesos que mezcla varias corrientes en una sola.
HEATER	Unidad de procesos que calienta una corriente a una determinada temperatura de operación.
STEAM	Corriente del proceso.
SPLITTER	Divisor de corrientes en dos.
MAKE-UP	Corriente de entrada al proceso. Compuesta por CO e H2.
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

Índice de Figuras & Tablas

Figura	Página	Descripción
<i>Figura 1</i>	Pág 2	Proyección e-fuels vs coche eléctrico.
<i>Figura 2</i>	Pág 5	Viabilidad y la inversión en infraestructuras.
<i>Figura 3</i>	Pág 7	Empresas activas en el campo del CCUS.
<i>Figura 4</i>	Pág 8	Ejemplo de un sistema DAC.
<i>Figura 5</i>	Pág 10	Sistema de captura y almacenamiento de CO_2 .
<i>Figura 6</i>	Pág 11	Ilustración del rendimiento vs las vacantes de oxígeno disponibles para la reacción RWGS.
<i>Figura 7</i>	Pág 13	Esquema electrolizador PEM.
<i>Figura 8</i>	Pág 14	Esquema típico de un electrolizador alcalino.
<i>Figura 9</i>	Pág 15	Electrolizador industrial PEM y alcalino.
<i>Figura 10</i>	Pág 15	Electrolizador Petronor 2.5 MW.
<i>Figura 11</i>	Pág 16	Ubicación del complejo Petronor.
<i>Figura 12</i>	Pág 17	Esquema de la estrategia Repsol.
<i>Figura 13</i>	Pág 18	Balance de planta e-Fuels Repsol.
<i>Figura 14</i>	Pág 19	Esquema típico de un CFB.
<i>Figura 15</i>	Pág 21	Esquema típico de un SBCR.
<i>Figura 16</i>	Pág 22	Sección transversal parcial CANS.
<i>Figura 17</i>	Pág 23	Sección transversal parcia tubo.
<i>Figura 18</i>	Pág 24	Imagen de perfil CANS.
<i>Figura 19</i>	Pág 31	Esquema del mecanismo del carburo.
<i>Figura 20</i>	Pág 33	Esquema del mecanismo de enol.
<i>Figura 21</i>	Pág 34	Esquema de inserción de CO .
<i>Figura 22</i>	Pág 34	Resumen polimerización.
<i>Figura 23</i>	Pág 35	Lista de componentes de propiedades Aspen Hysys.
<i>Figura 24</i>	Pág 36	Lista de componentes de propiedades Aspen Plus.
<i>Figura 25</i>	Pág 37	Lista de componentes de propiedades Hysys Petrosim.
<i>Figura 26</i>	Pág 38	Diagrama de flujo del proceso Fischer-Tropsch.
<i>Figura 27</i>	Pág 41	Diagrama de bloques de la unidad Fischer Tropsch.

Figura	Página	Descripción
<i>Figura 28</i>	Pág 42	Diagrama de bloques de la unidad Fischer Tropsch II.
<i>Figura 29</i>	Pág 42	Diagrama de bloques para corriente MAKE-UP y reciclo S15 (A+).
<i>Figura 30</i>	Pág 43	Diagrama de bloques para corriente S6 (A+).
<i>Figura 31</i>	Pág 43	Diagrama de bloques para corriente de reciclo (A+).
<i>Figura 32</i>	Pág 46	Composición de la corriente MAKE-UP de Syngas.
<i>Figura 33</i>	Pág 48	Parámetros descritos sobre la configuración del PFR.
<i>Figura 34</i>	Pág 49	CALCULATOR usado para el primer set de reacciones de parafinas y metanos.
<i>Figura 35</i>	Pág 50	Selección del set de reacciones para el reactor.
<i>Figura 36</i>	Pág 50	Parámetros para la configuración de la cinética.
<i>Figura 37</i>	Pág 51	Exponentes para reactivos y productos(parafinas).
<i>Figura 38</i>	Pág 51	Exponentes para reactivos y productos(metanización).
<i>Figura 39</i>	Pág 52	Configuración para la adsorción de reactivos.
<i>Figura 40</i>	Pág 53	Configuración de la masa de catalizador y el factor de porosidad.
<i>Figura 40</i>	Pág 58	Representación de la paridad para el modelo. Ajuste.
<i>Figura 41</i>	Pág 63	Configuración del “calculator”.
<i>Figura 42</i>	Pág 64	Conversión de CO para diferentes masas de catalizador.
<i>Figura 43</i>	Pág 65	Conversión de H_2 para diferentes masas de catalizador.
<i>Figura 44</i>	Pág 66	Probabilidad de crecimiento de cadenas de hidrocarburos.
<i>Figura 45</i>	Pág 67	Representación del las presiones parciales de CO y H_2 .
<i>Figura 46</i>	Pág 67	Probabilidad de crecimiento de cadenas de hidrocarburos vs PPx.
<i>Figura 47</i>	Pág 68	Comparación de las presiones parciales en todas las etapas.

Figura	Página	Descripción
<i>Figura 48</i>	Pág 69	Distribución de hidrocarburos correspondiente a las ceras “waxes”.
<i>Figura 49</i>	Pág 71	Distribución de hidrocarburos según corriente y masa de catalizador.
<i>Figura 51</i>	Pág 73	Análisis de sensibilidad para diferentes temperaturas, medición de la conversión.
<i>Figura 52</i>	Pág 75	Análisis de sensibilidad para diferentes caudales.
<i>Figura 53</i>	Pág 76	Análisis de sensibilidad para diferentes caudales II.
<i>Figura 54</i>	Pág 77	Análisis de sensibilidad para diferentes caudales III.
<i>Figura 55</i>	Pág 79	Análisis de sensibilidad para diferentes presiones totales.
<i>Figura 56</i>	Pág 81	Análisis de sensibilidad para diferentes ratios de gas de síntesis.
<i>Figura 57</i>	Pág 81	Análisis de sensibilidad para la distribución de hidrocarburos con una proporción 3.1:1.
<i>Tabla 1</i>	Pág 48	Parámetros de entrada para el cálculo de los coeficientes estereométricos.
<i>Tabla 2</i>	Pág 49	Coefficientes estequiométricos desde el metano hasta el pentano.
<i>Tabla 3</i>	Pág 65	Conversión experimental de CO para el caso base de 75kg. Fuente: Elaboración propia.
<i>Tabla 4</i>	Pág 65	Conversión experimental de H_2 para el caso base de 75kg.

Referencias

- [1] “Global energy perspective 2023: Sustainable fuels outlook,” <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2023-sustainable-fuels-outlook>, fecha de consulta: 28/03/2024.
- [2] “What are efuels?” <https://www.efuel-alliance.eu/efuels/what-are-efuels>, fecha de consulta: 28/03/2024.
- [3] M. P. Amblar, M. J. Casado Calle, M. A. Pastor Saavedra, P. Ramos Calzado, and E. Rodríguez Camino, “Guía de escenarios regionalizados de cambio climático sobre españa a partir de los resultados del ipcc-ar5,” 2017.
- [4] M. Ovaere and S. Proost, “Cost-effective reduction of fossil energy use in the european transport sector: An assessment of the fit for 55 package,” *Energy Policy*, vol. 168, p. 113085, 2022.
- [5] M. Beccarello and G. Di Foggia, “Review and perspectives of key decarbonization drivers to 2030,” *Energies*, vol. 16, no. 3, p. 1345, 2023.
- [6] “Geopolitics of the energy transformation: The hydrogen factor,” <https://www.irena.org/Digital-Report/Geopolitics-of-the-Energy-Transformation>, fecha de consulta: 28/03/2024.
- [7] V. J. GOMEZ, A. M. JULEA, C. LODI, A. MAROTTA *et al.*, “An analysis of trends and policies promoting alternative fuel vessels and their refueling infrastructure in europe.”
- [8] F. Grelier and C. V. Engineer, “Transport & environment,” *Transport*, 2018.
- [9] “Directive (eu) 2018/2001 of the european parliament and of the council of 11 december 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources,” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001>, fecha de consulta: 30/06/2024.
- [10] “Science for environment policy,” https://environment.ec.europa.eu/research-and-innovation/science-environment-policy_en, fecha de consulta: 30/06/2024.
- [11] “Irena: Industry sector decarbonisation,” <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Industry#decarbonisation>, fecha de consulta: 30/06/2024.
- [12] K. S. Stegen, J. Kuszniir, and C. Riederer, “The geopolitics of energy transportation and carriers: from fossil fuels to electricity and hydrogen,” in *Handbook on the Geopolitics of the Energy Transition*. Edward Elgar Publishing, 2023, pp. 141–157.
- [13] Y. Abdullatif, A. Sodiq, N. Mir, Y. Bicer, T. Al-Ansari, M. H. El-Naas, and A. I. Amhamed, “Emerging trends in direct air capture of co₂: a review of technology options targeting net-zero emissions,” *RSC advances*, vol. 13, no. 9, pp. 5687–5722, 2023.
- [14] S. Kumar, R. Srivastava, and J. Koh, “Utilization of zeolites as co₂ capturing agents: Advances and future perspectives,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 41, p. 101251, 2020.
- [15] M. Erans, E. S. Sanz-Pérez, D. P. Hanak, Z. Clulow, D. M. Reiner, and G. A. Mutch, “Direct air capture: process technology, techno-economic and socio-political challenges,” *Energy & Environmental Science*, vol. 15, no. 4, pp. 1360–1405, 2022.
- [16] G. T. Rochelle, “Amine scrubbing for co₂ capture,” *Science*, vol. 325, no. 5948, pp. 1652–1654, 2009.

- [17] M. González-Castaño, B. Dorneanu, and H. Arellano-García, “The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective,” *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 6, pp. 954–976, 2021.
- [18] C. Alvarez-Galvan, P. G. Lustemberg, F. E. Oropeza, B. Bachiller-Baeza, M. Dapena Ospina, M. Herranz, J. Cebollada, L. Collado, J. M. Campos-Martin, V. A. de la Pena-O’Shea *et al.*, “Highly active and stable ni/la-doped ceria material for catalytic co2 reduction by reverse water-gas shift reaction,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 45, pp. 50 739–50 750, 2022.
- [19] A. Mohammadi and M. Mehrpooya, “A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources,” *Energy*, vol. 158, pp. 632–655, 2018.
- [20] “Hydrogen production: Electrolysis,” <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>, fecha de consulta: 28/03/2024.
- [21] J. Brauns and T. Turek, “Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review,” *Processes*, vol. 8, no. 2, p. 248, 2020.
- [22] “Generación renovable 2023,” <https://www.ecologiaverde.com/las-energias-renovables-en-espana-2478.html>, fecha de consulta: 28/03/2024.
- [23] “Generación renovable 2023,” <https://www.pv-magazine.es/2021/10/06/repsol-establece-un-objetivo-2030-de-generacion-renovable-de-20-gw/>, fecha de consulta: 28/03/2024.
- [24] S. Yadav and S. Mondal, “A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (ccs) technology,” *Fuel*, vol. 308, p. 122057, 2022.
- [25] A. Steynberg, “Introduction to fischer-tropsch technology,” in *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, 2004, vol. 152, pp. 1–63.
- [26] P. R. Visser, “Computer simulation and parametric study of a sasol type fluidized bed fischer-tropsch reactor,” Univ. of Pittsburgh, PA (United States), Tech. Rep., 1979.
- [27] Y. A. Lenis Rodas *et al.*, “Generación de gas de síntesis de alto contenido de hidrógeno mediante gasificación de biomasa acoplada a energía solar térmica por concentración,” Master’s thesis, Universidad del Norte, 2018.
- [28] S. Seyednejadian, R. Rauch, S. Bensaid, H. Hofbauer, G. Weber, and G. Saracco, “Power to fuels: dynamic modeling of a slurry bubble column reactor in lab-scale for fischer tropsch synthesis under variable load of synthesis gas,” *Applied Sciences*, vol. 8, no. 4, p. 514, 2018.
- [29] T. D. Gamlin and J. A. Miller, “Radial flow reactor for fischer-tropsch synthesis,” US8906970B2, 2014, available: <https://patents.google.com/patent/US8906970B2/en>.
- [30] M. Peacock, J. Paterson, L. Reed, S. Davies, S. Carter, A. Coe, and J. Clarkson, “Innovation in fischer–tropsch: developing fundamental understanding to support commercial opportunities,” *Topics in Catalysis*, vol. 63, no. 3, pp. 328–339, 2020.
- [31] J. Shen, Y.-C. Li, W. H. Ho, X. Liu, and D. Hildebrandt, “Experimental and simulation study of the temperature distribution in a bench-scale fixed bed fischer–tropsch reactor,” *AIChE Journal*, vol. 67, no. 5, p. e17145, 2021.

- [32] M. Marchese, E. Giglio, M. Santarelli, and A. Lanzini, “Energy performance of power-to-liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and fischer-tropsch technologies,” *Energy Conversion and Management: X*, vol. 6, p. 100041, 2020.
- [33] M. Ostadi, E. Rytter, and M. Hillestad, “Evaluation of kinetic models for fischer–tropsch cobalt catalysts in a plug flow reactor,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 114, pp. 236–246, 2016.
- [34] B. H. Davis, “Fischer–tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs,” *Fuel processing technology*, vol. 71, no. 1-3, pp. 157–166, 2001.
- [35] A. Keunecke, M. Dossow, V. Dieterich, H. Spliethoff, and S. Fendt, “Insights into fischer–tropsch catalysis: current perspectives, mechanisms, and emerging trends in energy research,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 12, p. 1344179, 2024.
- [36] M. Hillestad, “Modeling the fischer–tropsch product distribution and model implementation,” *Chemical Product and Process Modeling*, vol. 10, no. 3, pp. 147–159, 2015.
- [37] D. S. Lira, G. S. de Oliveira, T. L. A. Barbosa, C. E. da Silva Lobo, F. C. de Carvalho, J. Alberto, and C. Ruiz, “Modelling and simulation applied to fischer-tropsch synthesis,” 2022.
- [38] K. M. Brunner, J. C. Duncan, L. D. Harrison, K. E. Pratt, R. P. Peguin, C. H. Bartholomew, and W. C. Hecker, “A trickle fixed-bed recycle reactor model for the fischer-tropsch synthesis,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 10, no. 1, 2012.
- [39] M. Mandic, B. Todic, L. Zivanic, N. Nikacevic, and D. B. Bukur, “Effects of catalyst activity, particle size and shape, and process conditions on catalyst effectiveness and methane selectivity for fischer–tropsch reaction: a modeling study,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 10, pp. 2733–2745, 2017.
- [40] B. Todic, M. Mandic, N. Nikacevic, and D. B. Bukur, “Effects of process and design parameters on heat management in fixed bed fischer-tropsch synthesis reactor,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, pp. 875–889, 2018.
- [41] H. P. Withers Jr, K. F. Eliezer, and J. W. Mitchell, “Slurry-phase fischer-tropsch synthesis and kinetic studies over supported cobalt carbonyl derived catalysts,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 29, no. 9, pp. 1807–1814, 1990.
- [42] B. Todic, W. Ma, G. Jacobs, B. H. Davis, and D. B. Bukur, “Corrigendum to: Co-insertion mechanism based kinetic model of the fischer–tropsch synthesis reaction over re-promoted co catalyst,” *Catal. Today*, vol. 242, p. 386, 2015.
- [43] L. Filip, P. Zámostný, and R. Rauch, “Mathematical model of fischer-tropsch synthesis using variable alpha-parameter to predict product distribution,” *Fuel*, vol. 243, pp. 603–609, 2019.
- [44] A. Meurer and J. Kern, “Fischer–tropsch synthesis as the key for decentralized sustainable kerosene production,” *Energies*, vol. 14, no. 7, p. 1836, 2021.
- [45] A. Jess, R. Popp, and K. Hedden, “Fischer–tropsch-synthesis with nitrogen-rich syngas: fundamentals and reactor design aspects,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 186, no. 1-2, pp. 321–342, 1999.
- [46] P. Kaiser, F. Pöhlmann, and A. Jess, “Intrinsic and effective kinetics of cobalt-catalyzed fischer-tropsch synthesis in view of a power-to-liquid process based on renewable energy,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 37, no. 6, pp. 964–972, 2014.

- [47] J. W. Pratt, “A fischer-tropsch synthesis reactor model framework for liquid biofuels production.” Sandia National Laboratories (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA . . . , Tech. Rep., 2012.