

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Análisis técnico-económico de obtención de hidrocarburos mediante RWGS y Fischer-Tropsch

Autor: Juan Pulido Sánchez

Tutora: Esmeralda Portillo Estévez

Dpto. Teoría de la Señal y Comunicaciones
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2013



Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Análisis técnico-económico de obtención de hidrocarburos mediante RWGS y Fischer-Tropsch

Autor:

Juan Pulido Sánchez

Tutora:

Esmeralda Portillo Estévez

Profesor Sustituto Interino

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023

Trabajo Fin de Grado: Análisis técnico-económico de obtención de hidrocarburos mediante RWGS y Fischer-Tropsch

Autor: Juan Pulido Sánchez

Tutor: Esmeralda Portillo Estévez

El tribunal nombrado para juzgar el Trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2023

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis amigos

Agradecimientos

Quiero agradecerle a mi tutora Esmeralda por su dedicación y paciencia a lo largo de este proyecto.

Agradecer a mis padres todos estos años de consejeros, brindándome apoyo y confianza incondicional con todo aquello que me he propuesto en la vida. De la misma forma, agradezco a mi hermano Jaime, mi compañero de dormitorio, de piso, mi mánager y mi amigo, por no fallar nunca y acompañarme con todo. A mi hermano Miguel, por su incommensurable confianza en mí, así como su nobleza y compañía. A mi novia María José, por haber estado siempre a mi lado en este camino.

Siempre estaré agradecido de todo lo que me ha dado la universidad y de la oportunidad que me dio de conocer a grandes personas. Agradezco a Domi por ser siempre un buen amigo y compañero de estudios, por estar para ayudar con todo lo que esté en tu mano y para echarnos unas risas. A mi amiga Marta, por hacer mejores las clases juntos, pero sobre todo las salidas. A Carmen, por sus peculiares e interminables historias. A Lucía, por estar ahí desde el primer día.

Finalmente quiero agradecer también a mis amigos de Osuna, los de siempre, y a los nuevos que he conocido gracias a Sevilla. Nada de esto habría sido posible sin todos vosotros.

Familia, Dios y patria.

Resumen

La determinación y preocupación mundial sobre los efectos de las emisiones de gases de efecto invernadero ha provocado una necesidad de cooperación a nivel global en cuestión de pocos años con el objetivo de mitigar el inevitable cambio climático al que está sucumbiendo el planeta.

La Unión Europea es el tercer mayor emisor de gases de efecto invernadero a nivel mundial, por detrás de China y de Estados Unidos. Esta situación ha hecho que la Unión Europea haya determinado que las emisiones de gases de efecto invernadero han de ser, como máximo, del 55% para el año 2030 en comparación a 1990. Posteriormente, la neutralidad climática, es decir, la reducción del 100%, ha de ser alcanzada para 2050 y de esta forma evitar los cambios irreversibles en el clima y, por ende, en la vida de todos. Acuerdos internacionales como el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París marcan las necesidades y los niveles necesarios a alcanzar por parte de la Unión Europea.

Debida esta situación, una serie de medidas legislativas y políticas inciden especialmente en la eficiencia energética, las energías renovables y otras formas de energía no dependientes de los combustibles fósiles convencionales. Estas medidas están orientadas en gran parte a la automovilística y métodos de transporte utilizados a nivel mundial, premiando la utilización de otras formas de suministrar la energía necesaria a los vehículos.

Dado este contexto sociopolítico, es necesaria la innovación científica por parte de todos los campos. Es por esta razón que este proyecto pretende la evaluación técnico-económica de la obtención de hidrocarburos de una forma sostenible y neutra para el medio a partir de materias primas no convencionales. Con este objetivo se partirá de hidrógeno y dióxido de carbono obtenidos de forma limpia, obtenidos mediante electrólisis y captación de dióxido de carbono respetivamente. Se llevará a cabo un proceso que consistirá en las reacciones de metanación, *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) y, finalmente, Fischer-Tropsch para la obtención de hidrocarburos. Esta evaluación consistirá en una simulación a escala industrial donde se valorarán diferentes parámetros y casos para llegar a una conclusión sobre su eficiencia, la rentabilidad económica y el desarrollo que este proyecto podría aportar con las tecnologías conocidas en el ámbito científico actual.

La innovación que se requiere mejorará la calidad de vida de esta y de futuras generaciones, aportando una mayor prosperidad climática y económica, generando una situación favorable para el crecimiento de las naciones involucradas.

Abstract

Global determination and concern about the effects of greenhouse gas emissions has led to a need for global cooperation in a matter of a few years to mitigate the inevitable climate change to which the planet is succumbing.

The European Union is the third largest emitter of greenhouse gases in the world, behind China and the United States. This situation has led the European Union to determine that greenhouse gas emissions should be a maximum of 55% by 2030 compared to 1990. Subsequently, climate neutrality, i.e. a 100% reduction, is to be achieved by 2050 in order to avoid irreversible changes in the climate and, therefore, in everyone's lives. International agreements such as the Kyoto Protocol and the Paris Agreement set out the needs and levels to be achieved by the European Union.

In view of this situation, a series of legislative and political measures have a special focus on energy efficiency, renewable energies and other forms of energy that are not dependent on conventional fossil fuels. These measures are largely oriented towards the automobile and transportation methods used worldwide, rewarding the use of other forms of supplying the necessary energy to vehicles.

Given this socio-political context, scientific innovation is necessary in all fields. It is for this reason that this project aims at the technical-economic evaluation of obtaining hydrocarbons in a sustainable and environmentally neutral way from non-conventional raw materials. With this objective, the starting point will be hydrogen and carbon dioxide obtained in a clean way, obtained by means of electrolysis and carbon dioxide capture, respectively. A process consisting of methanation, Reverse Water Gas Shift (RWGS) and finally Fischer-Tropsch reactions will be carried out to obtain hydrocarbons. This evaluation will consist of an industrial scale simulation where different parameters and cases will be evaluated to reach a conclusion about its efficiency, economic profitability and the development that this project could bring with the known technologies in the current scientific field.

The innovation required will improve the quality of life of this and future generations, bringing greater climatic and economic prosperity, generating a favorable situation for the growth of the nations involved.

Índice

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xiv
Índice de tablas	xvi
Índice de figuras	xviii
Tabla de acrónimos	xx
1 Introducción	1
1.1 <i>Situación climática</i>	1
1.2 <i>Captura y transporte de CO₂</i>	2
1.2.1 <i>Captura de CO₂</i>	4
1.2.2 <i>Transporte de CO₂</i>	9
1.3 <i>Reutilization de CO₂</i>	9
1.4 <i>Generación de H₂ mediante electrólisis</i>	12
1.4.1 <i>¿Qué es un electrolizador?</i>	13
1.4.2 <i>Composición</i>	14
1.4.3 <i>Tipos de electrolizadores</i>	15
1.5 <i>Objetivo y alcance del proyecto</i>	19
2 Reacciones	21
2.1 <i>Reacción de RWGS</i>	21
2.2 <i>Reacción de metanación</i>	23
2.3 <i>Consideraciones sobre las reacciones de RWGS y metanación</i>	26
2.3.1 <i>Catalizadores</i>	26
2.3.2 <i>Reactores</i>	27
2.4 <i>Proceso de Fischer-Tropsch</i>	29
2.4.1 <i>Catalizadores para Fischer-Tropsch</i>	33
2.4.2 <i>Reactores para Fischer-Tropsch</i>	33
3 Material y métodos	35
3.1 <i>Introducción: planteamiento y descripción general del proyecto</i>	35
3.2 <i>Metodología y datos de partida</i>	38
3.2.1 <i>Metodología</i>	38
3.2.2 <i>Datos de partida</i>	39
3.3 <i>Adaptaciones de equipos</i>	40
3.4 <i>Parámetros de estudio</i>	48
3.4.1 <i>Conversión de CO₂</i>	49
3.4.2 <i>Selectividad de CO y CH₄</i>	49

3.4.3	Demanda eléctrica y energética	49
3.4.4	Cantidad de hidrocarburo sintentizado	50
3.5	<i>Casos estudiados y validación del modelo</i>	50
3.6	<i>Análisis económico</i>	51
3.6.1	Costes de inversión (CAPEX)	51
3.6.2	Costes de operación (OPEX)	54
4	Resultados y discusión	61
4.1	<i>Resultados obtenidos por simulación</i>	61
4.1.1	Conversión de CO ₂	64
4.1.2	Selectividad de CO y CH ₄	64
4.1.3	Demanda eléctrica global	66
4.1.4	Cantidad de hidrocarburo sintentizado	67
4.2	<i>Inversión inicial</i>	68
4.2.1	Costes de equipos utilizados como referencia	68
4.2.2	Costes de los equipos para cada caso	68
4.2.3	Inversión inicial total de cada caso	73
4.3	<i>Coste de producción</i>	74
4.3.1	Coste de materias primas	74
4.3.2	Coste de utilidades	75
4.3.3	Número de operarios necesarios	77
4.3.4	Coste de producción total	78
5	Conclusiones	81
6	Futuros proyectos	82
	Referencias	83

Índice de tablas

Tabla 1.1. Comparativa entre diferentes métodos de captura de CO ₂ [11] [31]	8
Tabla 1.2. Comparativa entre los diferentes tipos de electrolizadores	18
Tabla 3.1. Datos de partida del proceso	40
Tabla 3.2. Reacciones en el reactor R-Stoic (1) [126]	46
Tabla 3.3. Reacciones en el reactor R-Stoic (2) [126]	47
Tabla 3.4. Método de Chilton (CAPEX) [129]	53
Tabla 3.5. Asunciones acerca del método de Chilton	54
Tabla 3.6. Número de operarios por equipo	57
Tabla 3.7. Coste total de operación (OPEX)	58
Tabla 4.1. Resultados cuando el reactor de RWGS está a 1 bar y 800, 550 y 250 °C	61
Tabla 4.2. Resultados cuando el reactor de RWGS está a 4 bar y 800, 550 y 250 °C	62
Tabla 4.3. Resultados cuando el reactor de RWGS está a 7 bar y 800, 550 y 250 °C	63
Tabla 4.4. Cantidad de hidrocarburo obtenido	67
Tabla 4.5. Costes de equipos de referencia [139]–[142]	68
Tabla 4.6. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 1 (800 °C y 7 bar)	69
Tabla 4.7. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 2 (800 °C y 4 bar)	70
Tabla 4.8. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 3 (550 °C y 4 bar)	71
Tabla 4.9. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 4 (550 °C y 1 bar)	72
Tabla 4.10. Inversión inicial total de los casos estudiados	73
Tabla 4.11. Coste de materias primas para el Caso 1 (800 °C y 7 bar)	74
Tabla 4.12. Coste de materias primas para el Caso 2 (800 °C y 4 bar)	74
Tabla 4.13. Coste de materias primas para el Caso 3 (550 °C y 4 bar)	75
Tabla 4.14. Coste de materias primas para el Caso 4 (550 °C y 1 bar)	75
Tabla 4.15. Cantidad de agua de refrigeración necesaria por caso	76
Tabla 4.16. Coste de de agua de refrigeración por caso	76
Tabla 4.17. Coste de la electricidad en función de la demanda energética	77
Tabla 4.18. Coste total de las utilidades	77
Tabla 4.19. Número de operarios por equipo y salarios [129]	78
Tabla 4.20. Costes de producción directos e indirectos	79
Tabla 4.21. Coste por kilogramo de hidrocarburo	79

Índice de figuras

Figura 1. Gases contribuyentes al efecto invernadero en actividades humanas [5]	2
Figura 2. Crecimiento de ppm de CO ₂ en las últimas décadas [9]	3
Figura 3. Métodos de captura de CO ₂ [11]	4
Figura 4. Modelo productivo arcaico [35]	10
Figura 5. Cambio a modelo productivo basado en la economía circular [35]	10
Figura 6. Esquema de un electrolizador [52]	14
Figura 7. Eficiencia de Faraday frente a la densidad de corriente [46]	16
Figura 8. Usos para el gas de síntesis [69]	22
Figura 9. Representación de logaritmo de K frente a la temperatura en el proceso de metanación [77]	25
Figura 10. Eficiencia del carbono e hidrógeno a distintas presiones y temperaturas [99]	32
Figura 11. Diagrama de flujo general del caso base	36
Figura 12. Metodología utilizada para llevar a cabo el proyecto [98]	38
Figura 13. Simulación en <i>Aspen Plus V8.8</i> para presión de 1 bar en el reactor de RWGS	41
Figura 14. Simulación en <i>Aspen Plus V8.8</i> para presiones de 4 y 7 bar en el reactor de RWGS	43
Figura 15. Relación entre VAN y TIR en una inversión [138]	60
Figura 16. Comparativa de conversiones a diferente presión y temperatura	64
Figura 17. Selectividad a 1 bar	65
Figura 18. Selectividad a 4 bar	65
Figura 19. Selectividad a 7 bar	66
Figura 20. Demanda eléctrica global del proceso	67
Figura 21. Comparativa de los costes de inversión inicial	73
Figura 22. Comparativa entre los costes de producción por tonelada de hidrocarburo sintetizado	80

Tabla de acrónimos

CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i> (Captura y almacenamiento de carbono)
ETS	<i>Emissions Trading Scheme</i> (Mercado de derechos de emisiones)
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i> (Marcos orgánicos metálicos)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrana de intercambio de protones)
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolyzer Cell</i> (Célula electrolizada de óxido sólido)
CC	<i>Constant Current</i> (Corriente continua)
PFR	<i>Plug-Flow Reactor</i> (Reactor de flujo pistón)
RWGS	<i>Reverse Water-Gas Shift</i> (Cambio inverso agua-gas)
FT	Fischer-Tropsch
PTL	Power-To-Liquid (Energía a líquido)
LHV	Lower Calorific Value (Poder calorífico inferior)
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i> (Gastos de capital)
OPEX	<i>Operating Expenditure</i> (Gastos de operación)
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i> (Índice de coste de planta en ingeniería química)
CPD	Coste de Producción Directa
CPI	Coste de Producción Indirecta
CTF	Coste Total Final
PBT	<i>PayBack Time</i> (Tiempo de retorno de la inversión)
VAN	Valor Actual Neto
TIR	Tasa Interna de Retorno

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Situación climática

La cantidad de gases de efecto invernadero liberada a la atmósfera siempre ha sido regulada por la propia naturaleza, haciendo uso de las medidas de captación tales como el almacenamiento de CO₂ que absorben los propios bosques, las marismas o los lechos marinos. Estos métodos basados en la naturaleza pueden mitigar un 37% de las emisiones producidas hasta el año 2030 a escala global, [1] permitiendo así no superar los 2 °C en 2050. El aumento de temperatura media de 2 °C en 2050 fue limitada en la Conferencia Climática de París en 2015, en ella 197 países estuvieron de acuerdo [2] en este ambicioso y necesario límite. Sin embargo, aunque estos métodos puedan suministrar de forma natural cierto sustento climático, esto no será suficiente para evitar las consecuencias climáticas que sucederán en las próximas décadas. Dada la magnitud del problema y la necesidad de preservar el clima, ciertas emisiones que se podrían disminuir, al estar tan masificadas y generalizadas en todo el mundo.

Los mayores contribuidores en la liberación de CO₂ a la atmósfera son los procesos industriales. Estos procesos conformados por las energéticas que, principalmente combustionan combustibles fósiles. También colaboran otras industrias como las metalúrgicas o cementeras que liberan estos gases mediante reacciones que pueden involucrar o no combustión. Los procesos industriales constituyen alrededor del 50% del CO₂ total liberado. El sector transporte también acarrea cierto peso, contribuyendo en un tercio del CO₂ total. El resto de las emisiones consisten en otro tipo de combustiones con combustibles no fósiles y emisiones en zonas residenciales y comerciales [3]. Las preocupantes cifras a las que se enfrenta el planeta requieren un desarrollo de tecnologías limpias que puedan suplir las necesidades de la sociedad actual y futura.

El crecimiento del número de procesos industriales, así como el número de vehículos suministrados con hidrocarburos provenientes de combustibles fósiles han producido un aumento de los gases de efecto invernadero en la atmósfera. El sector transporte ha aumentado las emisiones de gases de efecto invernadero en las últimas tres décadas un 33,5% [4]. A su vez, el 65% de los gases de efecto invernadero es CO₂ proveniente de combustibles fósiles y procesos industriales como se puede apreciar en la **Figura 1**.

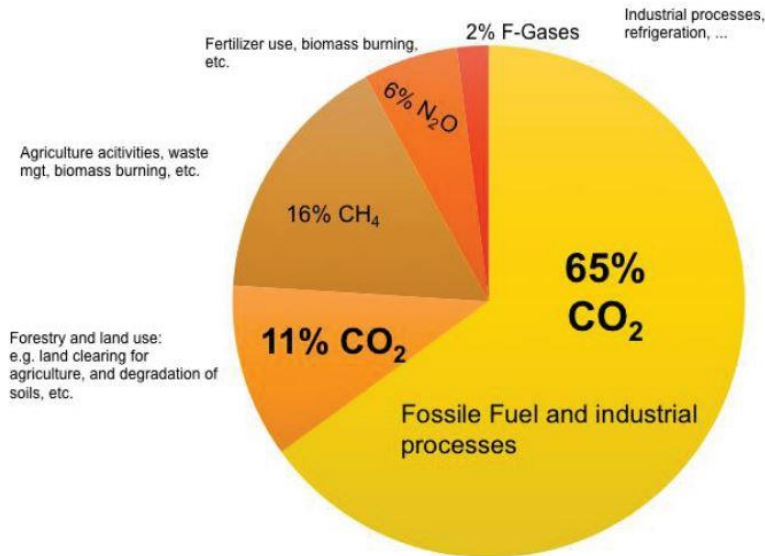


Figura 1. Gases contribuyentes al efecto invernadero en actividades humanas [5]

El hecho de que el 95% de la energía utilizada para el transporte en todo el mundo sea procedente de la combustión de hidrocarburos [5] está creando la necesidad climática de utilizar otras fuentes de donde obtener la energía necesaria para el transporte.

En la actualidad, por cada kilómetro recorrido las emisiones son de 95 gramos de CO₂ a la atmósfera. El objetivo de la Unión Europea en 2050 es que este número se reduzca hasta los 10 gramos por kilómetro, lo cual sería equivalente a quemar 0,4 litros por cada 100 kilómetros, a diferencia de los 4 litros por cada 100 kilómetros del caso anterior [5]. Estos datos demandan otras opciones como son los coches híbridos o eléctricos cuya mayor problemática es la dependencia hacia litio existente. La demanda de litio ha aumentado en un 790% así como se ha expandido el mercado en un 330% en la pasada década [6]. Este aumento de la demanda junto a la dificultad de extracción de este elemento y la escasa cantidad de la que se dispone, teniendo en cuenta la gran demanda que se está experimentando, provoca que el precio se dispare. Además, otras características como el peso de los vehículos se ven claramente afectas, pesando las baterías del orden de 80 CV hasta en 400 kg. Esto disminuye la eficiencia de estos medios de transporte, empeorando la autonomía y el elevado precio que dificulta la expansión de estas tecnologías. Estas opciones no son especialmente viables para una buena parte de la población por lo comentado anteriormente, luego se ven obligados a usar motores de combustión convencionales cuya oferta en el mercado e infraestructuras están mucho más logradas en la actualidad.

Una buena alternativa puede ser una gasolina sintética que permita la utilización de motores de combustión, de forma que el objetivo de cero emisiones en 2050 de la Unión Europea esté un poco más a nuestro alcance. Este producto ha de ser tan bueno y puro como los consumidos actualmente y, a su vez, competitivos y eficientes desde el punto de vista técnico-económico.

1.2 Captura y transporte de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) ha sido reconocida por todo el mundo como una forma de mitigar

el cambio climático que se lleva ocasionando las últimas décadas. La mayor barrera a la que se enfrenta esta tecnología es el alto coste que actualmente supone retirar esta sustancia del ambiente. En todas partes del mundo se están tratando de desarrollar técnicas parecidas, con mismos objetivos, pero a su vez más económicas de llevar a cabo [7].

En buena parte, la viabilidad de esta tecnología depende de *Emissions Trading Scheme* (ETS) que es el mercado que incita a los diferentes liberadores de CO₂ a la atmósfera a no hacerlo mediante favores y ventajas económicas. Esto puede lograrse mediante la retirada de CO₂ de la atmósfera utilizando captura de CO₂, haciendo que este sea retirado a la salida de los procesos de combustión que suceden en las industrias de todo el mundo.

Un gran objetivo a lograr será conseguir llegar a los 550 g/kWh de CO₂ en el sector eléctrico. Ciertos análisis dan a conocer que el coste de retirar una tonelada de CO₂ del proceso ronda entre los 35 y 40 \$. Esto hace que las tecnologías de captación de CO₂ basadas en el carbón sean las más interesantes ahora mismo económicamente hablando. Otros métodos basados en técnicas distintas hacen que el precio de la tonelada de CO₂ retirada aumente hasta los 100 \$, por lo que estas opciones son mucho menos competitivas y, por lo tanto, no se debería considerar como la anteriormente mencionada [8].

El crecimiento y auge de toda esta tecnología es debido al crecimiento prácticamente exponencial de partes por millón (ppm) de partículas de CO₂ en la atmósfera durante las últimas décadas, y en crecimiento desde la revolución industrial. Dicho crecimiento se puede apreciar en la **Figura 2**.

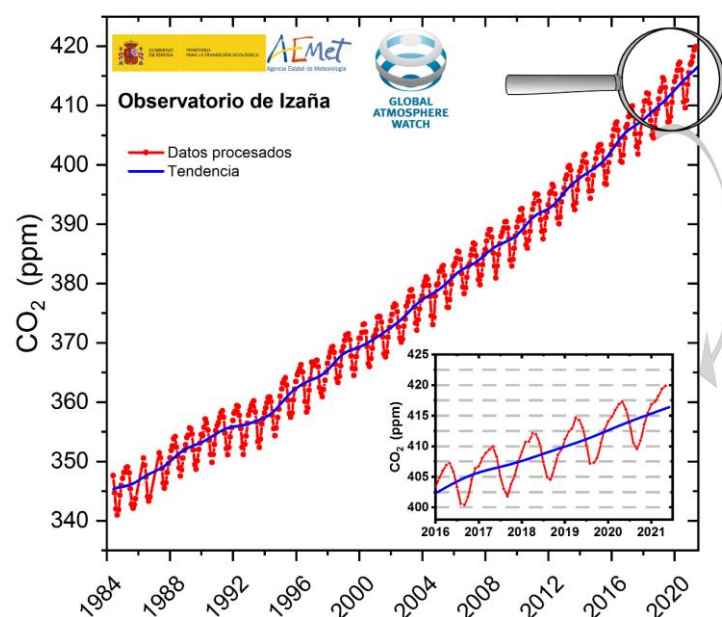


Figura 2. Crecimiento de ppm de CO₂ en las últimas décadas [9]

Las metodologías con mejor proyección para mitigar la cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera de forma continua son:

- El aumento de la eficiencia energética.
- Utilización de energías que no emitan CO₂. Estas pueden ser energías renovables como la solar, eólica o la hidroeléctrica, aunque la energía nuclear también es una energía limpia al no contaminar el ambiente. Estas tecnologías tienen ciertos problemas de implantación que retrasan mucho su puesta en

marcha, así como la gran cantidad de espacio que requieren algunas energías renovables o su precio. El almacenamiento también es uno de los grandes enemigos de las energías renovables, obligando en muchos casos a malgastar mucha energía en puntos de sobreproducción.

- La captura de CO₂ y su posterior almacenamiento [10].
- Reutilización de CO₂. Algunos de sus usos son muy comunes en industrias como la alimentaria y química. La producción de bebidas carbonatadas, la desinfección y conservación de alimentos o la transformación en compuestos con valor añadido son algunas de sus principales salidas.

1.2.1 Captura de CO₂

Este proceso consiste en la separación de CO₂ formado previamente en la corriente de gases del proceso. La compresión y la purificación de este es necesario también. Hay tres técnicas que pueden ser utilizadas para llevar a cabo la captura que se diferencian en el momento de la extracción del CO₂. Atendiendo a la **Figura 3**, estas metodologías de capturas son postcombustión, precombustión y oxicomustión.

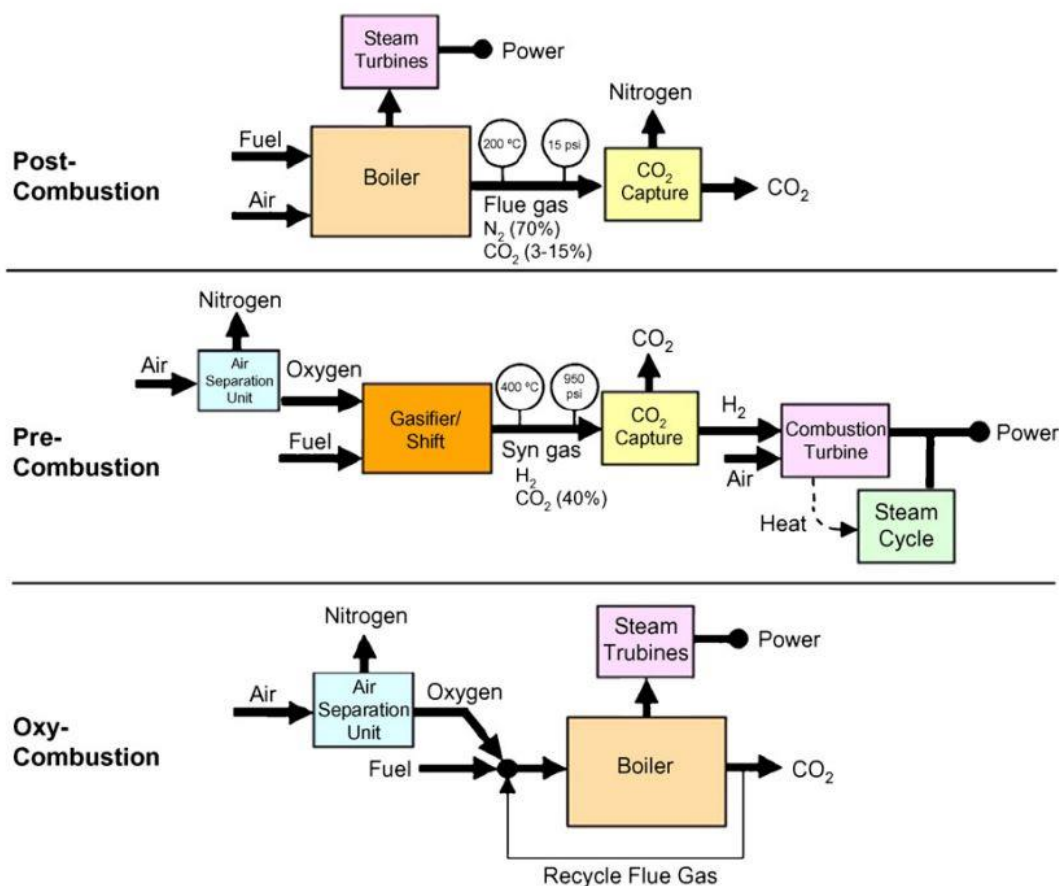


Figura 3. Métodos de captura de CO₂ [11]

1.2.1.1.1 Postcombustión

En la postcombustión, el CO₂ es separado de otros gases de combustión ya estuviesen originalmente en la corriente o se hubiesen producido en la combustión. Esta metodología se usa principalmente para las plantas de generación de energía basadas en el carbón.

Las plantas energéticas actuales utilizan aire para la combustión y se obtiene CO₂ con una concentración menor al 15%. Debido a esta baja concentración, la fuerza impulsora para la captura del CO₂ es bastante baja, lo cual

brinda una baja captura. La presión parcial del CO₂ suele ser 0,15 atm, lo equivalente al 15% comentado con anterioridad. A pesar de todo, la captura en postcombustión tiene un mayor potencial, desde el punto de vista cortoplacista, de disminuir las emisiones. Esto se debe a que se pueden adaptar las plantas actuales, por lo que dicha tecnología podría ser aplicable en la actualidad. Sin embargo, hay problemas en su emplazamiento, ya que la instalación de captura requeriría un gran espacio para su ubicación, así como necesitar un espacio donde almacenar millones de toneladas [12]. Otro problema común en este tipo de metodología es la corrosión y de demanda energética que requiere [13].

Dentro de las alternativas existentes de captura de CO₂, una opción es utilizar la absorción química con aminas, las cuales son capaces de capturarlo en las corrientes de salida a pesar de presentar un bajo porcentaje. Este tipo de sistema presentan un alto porcentaje de captura en centrales eléctricas de carbón pulverizado, pero con un coste alto [14]. Consiste en una solución acuosa de amina que absorbe el CO₂ cuando la presión parcial ronda los 3-15 kPa [15].

Hay diferentes tecnologías que están surgiendo ahora mismo relacionadas con el método de postcombustión como son:

- Sistemas basados en carbonato: estos consisten en aprovechar la propiedad de la solubilidad del carbonato en el agua para que reaccione con el CO₂. Este se transformará en bicarbonato, el cual es una reacción reversible, luego una vez calentado, este volverá a ser carbonato y CO₂. Requiere menos energía que las aminas. La captura con aminas requiere alrededor de un 25-35% de la energía de la planta mientras que los sistemas basados en carbonato un 10-20% [16].
- Amoniaco acuoso: tiene un funcionamiento parecido al de los sistemas con aminas. El amoniaco reacciona con el CO₂ para retirarlo del sistema. Los sistemas con aminas son más populares al tener mayor madurez tecnológica, peor eficiencia de captura, requerir ciertos aditivos y la posibilidad de causar corrosión [17].
- Membranas: hay una gran variedad de estas. La idea es que el gas de combustión pase por tubos con membranas para que el CO₂ lo atraviese y sea absorbido por aminas. Las aminas son más atractivas debido a su mayor eficiencia ya que no requieren un pretratamiento de gases, tal y como requiere esta tecnología [17].
- Adsorción para captura de CO₂: en este caso, se usan sólidos para retirar el CO₂. Por el momento no hay buenas opciones a nivel industrial que promuevan este método. La necesidad de regeneración del adsorbente, conjunto a la sensibilidad a la presencia de otros gases y su eficiencia insuficiente son determinantes para que este método no sea llevado a cabo actualmente [18].
- Marcos orgánicos metálicos (MOFs): se trata de un nuevo material híbrido formado con iones de metales organizados de forma que la geometría permita la absorción del CO₂ al interior de dicho material.
- Sistema basado en enzimas: la captura se basa en una forma biológica de retirar el CO₂. Este proceso consiste en reacciones las naturales del CO₂ que se dan en los propios organismos vivos. El uso de enzimas es una posibilidad dado que estas adquieren y expulsan el CO₂ como si de respiración se tratase. Este proceso ha demostrado una eficiencia del 90% en laboratorio.
- Líquidos iónicos: funcionan con la utilización de catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Pueden ser usados para separar el H₂ del CO₂ [11].

El método más utilizado en la actualidad para capturar CO₂ a nivel semi-industrial es la absorción química con aminas como pueden ser las de tipo MEA (monoetanolamina). [19]. Este proceso de captura es capaz de proporcionar un rendimiento del 90% pero con mayor gasto de energía con respecto a las membranas. Sin embargo, en los procesos de captura en postcombustión son altamente recomendables debido a sus propiedades de absorción de CO₂ y ciertos gases ácidos. Con respecto a la captura de CO₂ a través de membranas, es una técnica utilizada en los mismos escenarios, aunque son efectivas en menor escala, con bajos caudales, aunque requieren menor gasto energético y menor residuo líquido [17]. Las membranas brindan un amplio abanico de

eficiencias que suelen rondar el 60% [20]. La cantidad de CO₂ capturado en cada caso dependen ampliamente de las condiciones y el tipo de equipo pero un promedio para las MEA es de 0,5 mol de CO₂ capturado por cada mol de MEA [21].

Hay tres tipos de aminas que son las primarias, secundarias y terciarias y dependiendo de cada una, funcionan de una forma u otra como disolvente de CO₂. Las aminas se han utilizado comúnmente para la eliminación de gases ácidos [11]. Son llamadas así porque se unen uno, dos o tres grupos alquilo con el átomo de nitrógeno. Las secundarias son las más básicas de todas y tienen mayor potencial de captación de CO₂ que las primarias, al igual que las terciarias[22]. Las secundarias también tienen mayor resistencia a la degradación que las primarias. Las más utilizadas para el proceso de postcombustión son las primarias y secundarias[23].

1.2.1.1.2 Precombustión

En esta técnica, la captura de CO₂ sucede mediante la recuperación de algunas líneas de proceso antes de la combustión. Una mayor concentración de CO₂ y un aumento de la presión de la corriente de proceso favorecen la captura dado que aumenta la fuerza impulsora de este. Esta dinámica ha dado lugar a procesos que, por sí mismos, tienen altas concentraciones y presiones. Al ser condiciones que benefician a la precombustión, este tipo de procesos son más interesantes, permitiendo la accesibilidad y captura del CO₂.

Algunas de las metodologías que se están investigando y en las que se están haciendo avances tecnológicos en la actualidad son:

- Gasificación integrada de ciclo combinado: de esta forma, el carbón es gasificado en primera instancia con oxígeno para producir gas de síntesis. Tras esto, la reacción de *water gas shift* (WGS) es llevada a cabo y el CO₂ y H₂ son separados. La capacidad típica para la aplicación de esta técnica es para plantas de alrededor de 250 MW, con una eficiencia del 45% y un coste de alrededor de 4 \$/MWh. Se aplica principalmente en plantas de generación de energía, tal y como es la planta de Puertollano española. La cantidad de CO₂ capturado depende ampliamente de la planta y sus características [24].
- Procesos con disolventes físicos: sin una reacción química, la adsorción del CO₂ al interior del sólido mitiga la cantidad de CO₂ en la corriente. Presiones parciales altas y bajas temperaturas favorecen esta metodología. Al igual que en la gasificación integrada de ciclo combinado, es una metodología ideada principalmente para plantas de generación energética. Este prototipo de plantas alcanza los 700 MW con un rendimiento del 37%. El coste por MWh es de 5 \$, algo más alto que en la anterior técnica. De nuevo, la captura de CO₂ puede variar mucho dependiendo de la planta en la que se opere. Sin embargo, al ser usada en general en plantas de mayor escala pueden capturar más CO₂ [24].
- Membranas: estas no son tan demandantes desde el punto de vista energético y los cambios de fase no son necesarios. El mantenimiento no suele ser necesario cada poco tiempo. Su funcionamiento consiste en la absorción del contaminante. Es un método sencillo que no requiere agregar otros químicos y requiere bajos coste de capital. A su vez, el escaso contenido de CO₂ en la corriente dificulta notoriamente la captura. En corrientes con un 10% o menos del contaminante, el consumo energético es mayor incluso que la absorción por aminas, y simultáneamente, una corriente con un 20% de contenido tiene un consumo energético similar al de absorción. También requiere compresiones hasta los 15-20 bar. Los típicos sistemas de membranas de una etapa obtienen una eficiencia baja, por lo que se inducen a una segunda etapa [25].
- Sorbentes de precombustión: consiste en la utilización de silicato de litio para absorber CO₂ a altas temperaturas. El principal terreno de juego de este sería el gas de síntesis obtenido de otros procesos industriales. Esta técnica puede llegar a capturar CO₂ con una eficiencia del 90% y una pureza del 99%. El inconveniente es que requiere que se alcance una presión de 150 bar, dificultando la escalada y haciendo menos económico este proceso. De momento solo se encuentra en plantas piloto y está en vía de desarrollo. Por esta razón no puede abarcar altos caudales ni industrializarse actualmente. [26]

- Combustión química en bucle y gasificación: la producción de una corriente de proceso con una alta concentración en CO₂ es posible. No hay necesidad de una gran inversión económica en equipos de separación de gases como ocurre en otros casos. La combustión química en bucle se suele utilizar en un lecho fluidizado doble y, además de para la captura de CO₂, también funciona para producción de energía [17]. Es una tecnología compleja y la necesidad de regeneración del material encarece el funcionamiento, además de la producción de residuos que hacen menos interesante su utilización [27]. Por otro lado, la gasificación mejora la eficiencia, pero aumenta el coste de operación. Su escalado a nivel industrial es complejo por lo que no lograría altos volúmenes de captura de CO₂ [28].
- Procesos auxiliares mejorados: una mejora en cualquier parte del proceso puede beneficiar a la separación en precombustión [11].

1.2.1.1.3 Oxidación

Técnica de separación de CO₂ donde se requiere de oxígeno prácticamente puro, alrededor de un 95% de pureza. Para ello, la técnica más avanzada y usada es la destilación criogénica del aire [29]. El oxígeno obtenido por este equipo se mezcla con parte de gases de combustión reciclados para obtener la corriente comburente necesaria para la combustión en la caldera, con unas condiciones similares a si fuese aire. Estas condiciones se eligen porque en caso se utilizar oxígeno puro, la combustión sería tan energética y, por ende, exotérmica, que la caldera sería incapaz de soportarlo. Como alternativa a la destilación existen otros procesos de separación tales como las membranas de intercambio iónico, las membranas inorgánicas y la adsorción son las técnicas más comunes para la obtención de O₂. Por otro lado, la electrólisis también puede ser usada para obtener oxígeno, pero este no es su objetivo principal, si no un subproducto. El objetivo es la obtención de electricidad mediante la separación de la molécula de H₂O, obteniendo H₂ y O₂ de forma independiente.

La principal ventaja de de la oxidación es que, al combustionar, el producto restante es agua y CO₂. El agua se puede eliminar mediante la condensación, facilitando la obtención de una corriente pura de CO₂. Aunque el caudal de gases obtenido es menor, más concentrado de CO₂ y los gastos son menores, la recirculación de gases de combustión hace que este proceso sea menos beneficioso al requerir una mayor inversión en infraestructura y la posible generación de residuos sólidos como las cenizas [30]. Los sistemas con mejores rendimientos suponen un gasto de unos 37\$ por tonelada de CO₂ capturada. Sin embargo, la necesidad de una unidad criogénica hace que esta práctica sea mucho menos interesante dado su gran consumo energético y su insuficiente rango de escala.

Se debe tener cuidado con el oxígeno suministrado ya que este es altamente corrosivo y puede desgastar las tuberías del proceso haciendo que el mantenimiento constante sea necesario [11].

En la **Tabla 1.1** se efectúa una comparativa entre los diferentes métodos anteriormente comentados.

Tabla 1.1. Comparativa entre diferentes métodos de captura de CO₂ [11] [31]

Métodología	Ventajas	Inconvenientes para su implantación
Postcombustión	<p>Aplicable para la mayoría de las industrias ya construidas</p> <p>Aplicable a las plantas eléctricas basadas en el carbón</p>	<p>Baja presión parcial que deriva en baja eficiencia</p> <p>CO₂ a baja presión en comparación a la presión necesaria para su captura</p>
Precombustión	<p>CO₂ a alta concentración y presión</p> <p>Alta presión parcial</p> <p>Alta fuerza impulsora para la separación</p> <p>Bajos costes en compresión</p> <p>Versatilidad para su separación</p> <p>Mejor coste por tonelada de CO₂ retirada</p>	<p>Aplicable para las plantas de gasificación en construcción, pero difícilmente aplicable para las ya existentes</p> <p>Altos costes de equipos</p> <p>Necesidad de sistemas externos</p> <p>Difícil aplicación comercial debido a su coste y la existencia de otras opciones más atractivas</p>
Oxicombustión	<p>Muy alta concentración de CO₂ en gases de combustión</p> <p>Posibilidad de aplicarse en industrias existentes</p> <p>Aprovechamiento energético</p>	<p>Formación de altos caudales de oxígeno mediante equipos criogénicos sería económicamente inviable debido a la demanda energética causada por la unidad de separación criogénica</p> <p>Coste energético de auxiliares</p> <p>Eficiencia relativamente baja</p> <p>Necesidad de separación de incondensables</p> <p>Reciclaje de CO₂ necesario para mantener la temperatura en ciertos márgenes con el fin de mantener los materiales en buenas condiciones</p>

Tras esta comparativa se puede valorar como la oxicomustión no es una opción muy viable, al menos en la actualidad. El principal problema que alberga la precombustión, en el caso en el que la inversión inicial no sea determinante, es que necesita su aplicación en construcción desde un comienzo. Se conoce que la metodología de postcombustión es aplicable para las industrias actuales, pero más específicamente, en las industrias energéticas, muy vigentes en la actualidad. Por estas razones, en el este proyecto se optará por la postcombustión siempre y cuando sea posible.

1.2.2 Transporte de CO₂

La posibilidad de tener que transportar el CO₂ es suficientemente alta como para tener que valorarla. Es muy común tener que transportar el contaminante a la planta donde este vaya a tener su fin. El lugar donde el contaminante vaya a ser reutilizado puede ser a cientos o incluso miles de kilómetros de donde este haya sido capturado.

La mayoría de los estudios que tratan este tema consideran que la forma más común y óptima sería utilizando tuberías (ceoductos), tal y como sucede en la actualidad con la importación y exportación de gas natural que se efectúan a diario. Hay ciertas diferencias como la corrosión que el gas natural no causa, pero este contaminante sí. También ciertos puntos de control intermedios que deben situarse de forma estratégica, teniendo en cuenta las diferentes condiciones de las zonas por las que este viaje [32].

Existe el Proyecto COMET, cuya finalidad es identificar modelos comunitarios de gobernanza y de gestión sostenible en todo tipo de sistemas y lugares. De esta forma, lograr una sostenible utilización de los recursos debido a la emergencia climática [33].

Según el Proyecto COMET, la longitud total de los ceoductos sería de unos 5000 kilómetros y solo se transportaría así, rechazando los barcos, camiones o cualquier otro método de transporte. También se supone que unas 97 estaciones con bombas de refuerzo deberían ser construidas cada 150 kilómetros. A pesar de esto, un balance a cerca de la cantidad de CO₂, liberado a la atmósfera a causa del propio transporte del mismo, ha de ser llevado a cabo, determinando así la viabilidad de cada propuesta y ejecución [34].

1.3 Reutilization de CO₂

Una vez conocida la intención y las expectativas esperadas por la Unión Europea, tales como una reducción del 55% de las emisiones de efecto invernadero y la situación actual que se está experimentando en estos momentos alrededor del mundo, hay ciertas ideas.

El modelo hasta ahora se ha basado en la producción desbocada de nuevos productos, abusando así de las materias primas limitadas de las que dispone el planeta. Además de esta situación limitante para la sociedad a nivel de materias primas, estos productos acaban convirtiéndose, en gran parte en residuos candidatos a eliminación final. Alrededor del 61% de los productos acababan en vertederos en los años 90, mientras que en la actualidad esta cifra ha disminuido hasta el 30% [35]. A pesar de que esta noticia sea sin duda un buen comienzo, mucho camino queda por recorrer por hacer los procesos de producción actuales suficientemente sostenibles como para que no sean un problema. El modelo de producción lineal se puede apreciar en la **Figura 4**.

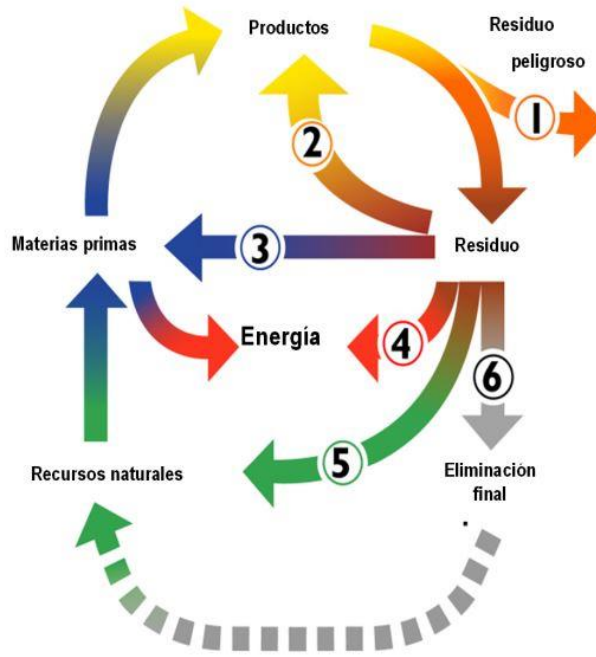


Figura 4. Modelo productivo arcaico [35]

Las materias primas se transforman en productos y estos en residuos. Solo el 3% de estos residuos son residuos peligrosos generados en industrias, pero el 100% de estos residuos necesitan una forma de reactivar o terminar su vida útil. Aquello por lo que aboga el sistema pretendido en la actualidad es uno en el que la eliminación final, que tarda tantos cientos de años en convertirse en recursos naturales, se transforme en valoración o reciclaje. Esta valoración puede ser energética o no. El modelo que se pretende llevar a cabo en la actualidad se puede observar en la Figura 5.

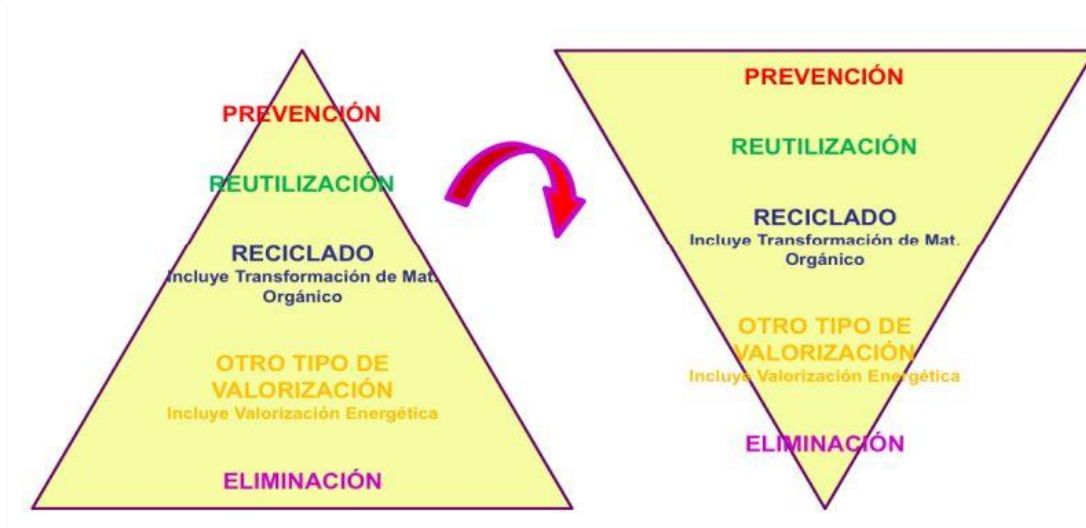


Figura 5. Cambio a modelo productivo basado en la economía circular [35]

El modelo que se ha pretendido adoptar hasta 2020 es el que se basa en la prevención de nuevos productos a eliminar. Esto se puede evitar mediante reutilización, valorización y reciclado.

Todo este modelo no solo consiste en limitar la producción en la industria textil, automovilística u otras, sino

también en darle una utilidad a productos que, en sí mismos, no son beneficiosos para la sociedad. En este caso, se habla del CO₂, cuya captura, transporte y almacenaje requiere un punto final. Podría entenderse que el almacenamiento realizado en océanos o trampas geográficas son buenas opciones, que lo son, pero no son suficiente. No todo el CO₂ capturado puede estar de forma perpetua encarcelado ni se dispone de suficiente espacio o medios para la escala del problema. Esta situación nos fuerza a darle un fin lo más favorable posible para, a su vez, darle el provecho que se busca.

La valorización del CO₂ es el proceso por el cual su captura podría suponer un beneficio económico, razón por la cual este proyecto apuesta por esta alternativa. En la actualidad se encuentran tres tipos de procesos utilizables para la valorización de CO₂:

- Procesos biológicos: la utilización de algas en ambientes no oceánicos puede captar la luz solar y, posteriormente, captar CO₂ utilizable en la industria alimentaria, farmacéutica y energética. Una de las principales opciones que se pueden generar con este método es el biogás mediante digestión anaeróbica. Este gas se compondría de CH₄ en un 50-70% y CO₂ en un 30-45% [36]. Aunque esta posibilidad exista, por el momento, la idea de utilizar este recurso esperando rentabilidad energética mediante biocombustibles está lejos de la realidad.
- Procesos electroquímicos: la reducción de CO₂ utilizando la electroquímica puede garantizar el acceso sostenible a productos utilizados industrialmente tales como el metanol, gas de síntesis, ácido fórmico y ciertos hidrocarburos. El gas se compondría aproximadamente de un 50-70% de CH₄ y un 30-40% de CO₂ y 1% de otros gases. Estos procesos no exigen altas presiones o temperaturas y, además, la forma de suministro de energía a este proceso puede consistir precisamente en energías limpias y/o renovables.
- Procesos químicos: el principal objetivo es la conversión de CO₂ a combustibles sostenibles. Este método es el que mayor valor añadido aporta y, por lo tanto, el más utilizado. El gas obtenido sería de composición similar al de los procesos electroquímicos, pero varía dependiendo de las condiciones específicas utilizadas. La valorización mediante procesos químicos también puede ser útil para el suministro de polímeros y la industria farmacéutica además de mitigar el cambio climático [37]. Existen varias propuestas que han cogido mucho peso en los últimos años como son:

-Síntesis de derivados de urea y uretano: obtenida mediante la reacción de amoníaco con carbonato de etilo o calentando nitrato de urea con etanol. Algunas de sus ventajas es que es simple, con reacciones comunes y materiales baratos. También abre las puertas a la síntesis de numerosos procesos para una gran cantidad de productos de interés. Sin embargo, algunos de estos derivados pueden ser muy tóxicos y dañinos para la especie humana y el medio ambiente. Además, algunas de estas reacciones, aun usando materiales baratos, pueden causar altos gastos de operación al requerir aplicar energía a estos [38].

-Síntesis de ácido carboxílico: consiste en la reacción de un alcohol con un agente oxidante para generar ácido carboxílico. Es una reacción bastante común y madurada, con un bajo coste debido a sus materiales. A pesar de ser común, la toxicidad para las personas y el medio sigue existiendo, aplicando también cierta corrosión.

-Síntesis de dimetil carbonato: implica la reacción del CO₂ y metanol en presencia de un catalizador para generar dicha sustancia. Son reacciones con amplias aplicaciones en la industria y es relativamente simple de ejecutar. Los mayores problemas que alberga este proceso son la necesidad de utilizar un catalizador que encarece mucho el proceso y que algunos de los productos pueden ser ciertamente tóxicos [39].

-Síntesis de policarbonatos y/o policarbonatos cíclicos: consiste la reacción de CO₂ con compuestos hidroxilados. Esta reacción puede generar productos químicos y materiales avanzados con alto coste. Sin embargo, la necesidad de un catalizador hace que este proceso no sea especialmente económico y presenta problemas de toxicidad [40].

-Tri-reformado de CH₄: se trata de una reacción en la que reacciona el metano con CO₂ y agua en estado gaseoso. Se tiene como objetivo la obtención de hidrógeno y monóxido de carbono. Es una buena forma para utilizar el metano para la obtención de gas de síntesis el cual está muy cotizado. El coste no tan bajo por necesitar un catalizador y requerir aplicar energía que aumentan los gastos de operación [41].

-Hidrogenación de CO₂: implica una reacción de CO₂ con hidrógeno para producir metanol. Es un proceso muy polivalente con muchas opciones y con productos con altos costes. Sin embargo, la reacción es beneficiada termodinámicamente a bajas temperaturas lo cual garantiza una alta eficiencia energética. Es una tecnología limpia y mitigaría el efecto del cambio climático. Esta técnica puede ser usada en combinación a otras lo cual la hace muy polivalente como se dijo anteriormente [42]. La presencia de catalizador y la necesidad de suministrar energía hace que el proceso no sea tan económico como otros [43].

Atendiendo a la información anteriormente descrita, este trabajo de fin de grado tiene por objeto la reutilización del CO₂ por medio de un proceso químico. En concreto, este trabajo apuesta por la hidrogenación del CO₂, de cara a obtener hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch. Para ello, se trabajará con la reacción de RWGS como principal, teniendo en cuenta reacciones secundarias como la reacción de Sabatier.

Dado que el proceso químico que se va a utilizar es la hidrogenación del CO₂, se hace necesario hacer un estudio sobre la generación de H₂ para llevar a cabo este proyecto.

1.4 Generación de H₂ mediante electrólisis

La electrólisis del agua es la separación los elementos de un compuesto utilizando la corriente eléctrica. El agua se descompondrá en H₂ y O₂. Actualmente este proceso no es comúnmente usado debido al gasto eléctrico asociado a esta práctica. La energía consumida por kg de H₂ formado ronda los 0,017-0,019 kWh [44]. Alrededor de solo el 4% del hidrógeno generado a nivel global se asocia a esta metodología debido al elevado coste que supone su formación. El coste del kg de H₂ formado se aproxima a los 4 y 5 \$, un coste considerablemente alto [45]. Debido a esto, los electrolizadores que eran típicamente usados se han ido cambiando y el uso de los electrolizadores de membrana polimérica de protónica (PEM) se ha popularizado cada vez más [46].

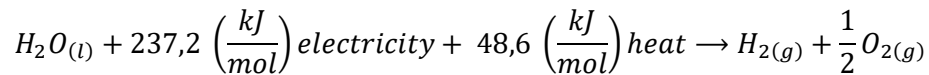
En la actualidad se cuenta con tres tipos de electrolizadores:

- Electrolizadores de estado sólido: mucha eficiencia energética y sin necesidad de utilizar metales nobles. Sigue experimentando problemas de durabilidad y no se termina de adaptar a los requerimientos de las energías renovables. No está comercializado aún [47].
- Electrolizadores de membrana polimérica protónica (PEM): necesidad de utilizar titanio, esto acarrea problemas de coste y abastecimiento [47]. Requiere agua desionizada. Debido a su falta de madurez frente a la tecnología alcalina, no tiene tanto uso [48].
- Electrólisis alcalina convencional: tecnología simple y barata sin necesidad de metales nobles. Conduce aniones OH⁻ y sus electrodos se separan por un diafragma. Es la más comercial y desarrollada [47]. Está capacitada para altas producciones [48].

El proceso en cuestión consiste en un par de electrodos de diferente polaridad que están sometido a dicha corriente eléctrica y sumergidos en una solución de agua. Uno de los electrodos, el positivo, es el ánodo y el otro electrodo, que es el negativo, es el cátodo. La idea de este proceso es que, debido a la polaridad, el cátodo atrae al hidrógeno y el ánodo atrae al oxígeno debido a la diferencia de carga de estos dos elementos, obteniendo la separación de estos dos elementos a partir de agua [49].

El funcionamiento que tiene un electrolizador es el justo el contrario al que tiene una pila de combustible (*fuel cell*). La pila de combustible utiliza el oxígeno y el hidrógeno para obtener electricidad y agua al reaccionar. Mientras tanto, el electrolizador utiliza electricidad como medio para descomponer el agua en sus elementos de forma independiente.

La reacción que rige la electrólisis es:



Ecuación 1. Reacción de electrólisis [50]

A la hora de realizar la electrólisis, hay ciertos aspectos que deben ser tenidos en cuenta:

- La corriente continua es necesaria. La corriente alterna no puede ser utilizada para este proceso, luego, la electricidad obtenida a partir del enchufe de la red cuya electricidad fluye en alterna, no es una opción por valorar. Además, la energía que se pretende utilizar para este proceso ha de ser renovable. Esto es así porque el llamado hidrógeno verde [51] solo puede ser llamado así en el caso de que la energía utilizada tenga esta restricción.
- Los electrodos no deben entrar en contacto porque esto daría lugar a una producción de calor excesiva que derivaría en la destrucción de los electrodos.
- Debido a la naturaleza del hidrógeno y el oxígeno, ambos gases no deben tocarse una vez desprendidos ya que esto puede ocasionar una reacción que desataría una explosión. Además, al liberarse los gases, estos están en proporción estequiométrica, lo cual aumenta el riesgo que esto conlleva.
- Esta reacción es reversible. Un catalizador puede ser el propio calor, aunque el platino y otros también son una opción viable. Para esto, la precaución necesaria es muy grande, la combustión del hidrógeno y el oxígeno ha de ser llevada a cabo con una pequeña llama que vaya liberando poco a poco el agua. En caso contrario un accidente podría suceder.

1.4.1 ¿Qué es un electrolizador?

Un electrolizador es un dispositivo que consiste en un ánodo, un cátodo, una fuente de alimentación y un electrolito, tal como se puede apreciar en la **Figura 6**. Este equipo utiliza la electrólisis para la obtención de hidrógeno puro. La aplicación de una corriente continua (CC), como se indicó en el pasado apartado, es necesaria para el flujo de corriente desde el terminal negativo de la fuente de alimentación hasta el cátodo, donde los iones de hidrógeno consumen los electrones para formar hidrógeno y mantener su carga. Los iones de hidróxido se transfieren al ánodo a través del electrolito y los electrones regresan al terminal positivo de la fuente de alimentación de CC. La electrólisis es una tecnología clave para la producción de hidrógeno y se utiliza en electrolizadores de agua de mar y otros tipos de electrolizadores.

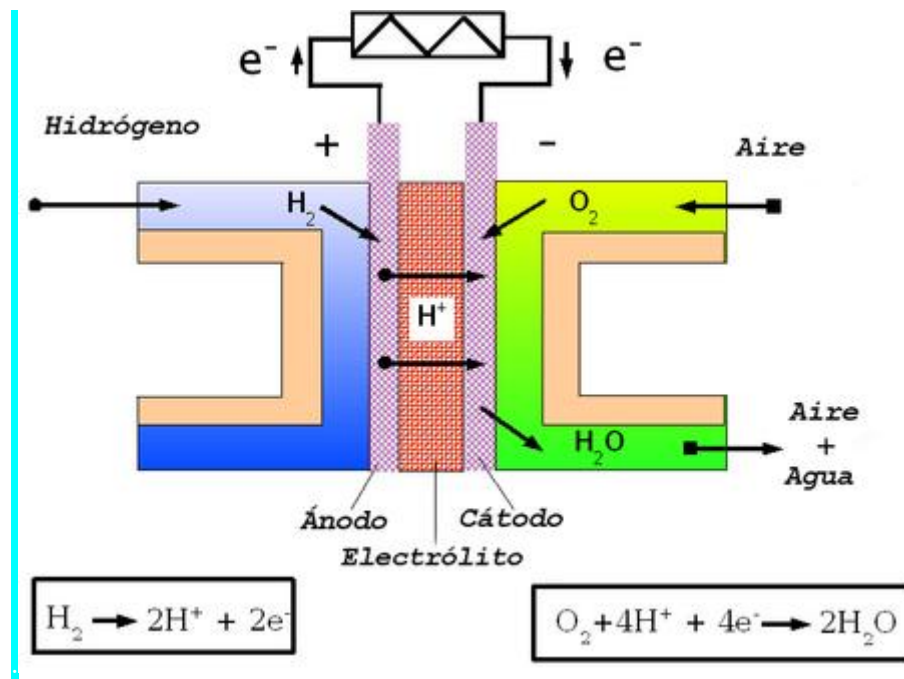


Figura 6. Esquema de un electrolizador [52]

1.4.2 Composición

La composición del electrolizador puede determinar la durabilidad del mismo, así como la eficiencia que puede aportar.

El objetivo del ánodo es la recolección del oxígeno que se ha obtenido previamente mediante la separación del agua alimentada al electrolizador. En el ánodo, la corrosión es un fenómeno que ocurre con facilidad, disminuyendo la eficiencia de este proceso. Para evitar esta situación que empeoraría la viabilidad económica de este proceso, algunos materiales usados son:

- Óxidos como las ferritas. Posee una alta estabilidad en términos químicos y térmicos, esto los hace idóneos para altas temperaturas [53]. Requiere una síntesis costosa y es débil ante tensiones mecánicas [54].
- Compuestos metálicos orgánicos. Aportan alta selectividad y actividad catalítica. También tienen baja resistencia térmica y mecánica [55].
- Materiales aislados. Son utilizados como aislantes y tienen limitada eficiencia lo cual puede ir acompañado de mayores costes de operación [53].
- Níquel o cobalto en diferentes aleaciones. Tiene la mayor actividad catalítica y son más económicos que los anteriores. Hay algunos más eficientes aún como el platino o el paladio, pero el coste aumentaría considerablemente [54]. Es por esto que se utilizan principalmente estos materiales, siendo la opción predominante en la industria [54].

El electrolito que separa al ánodo del cátodo suele estar formado por asbesto, que es el más utilizado en la actualidad. Esta sustancia es combinada con otros materiales como puede ser el níquel que aporta propiedades beneficiosas para el proceso.

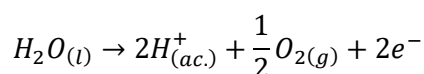
El cátodo debe estar compuesto de materiales que eviten la reacción de este con el hidrógeno ya que esto disminuiría la eficiencia y causaría problemas.

1.4.3 Tipos de electrolizadores

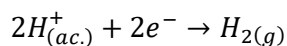
Los electrolizadores se pueden clasificar en tres categorías distintas, según su electrolito:

1.4.3.1 Electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEM)

Este tipo de electrolizador fue desarrollado por Russel en los 60s [56]. Estos están constituidos por dos electrodos y un electrolito. Su funcionamiento consiste en conducir una corriente de agua hacia el ánodo para ser dividida en oxígeno y H^+ . Una vez sucedida esta separación, el H^+ , pasa a través de la membrana hasta el cátodo donde la adquisición de un electrón sucede, y este genera H_2 . La separación no es necesaria ya que la generación de cada producto sucede de forma independiente en cada electrodo. Este tipo de electrolizadores son los más utilizados en la actualidad debido a las características positivas que aporta como son su alta eficiencia de voltaje y simplicidad. Las reacciones que suceden en este electrolizador son:



Ecuación 2. Reacción anódica de PEM



Ecuación 3. Reacción catódica de PEM

Estos electrolizadores están sometidos a altos voltajes y entornos ácidos. Una desventaja es que el uso de catalizadores es una práctica común y, por lo tanto, el aumento de costes es algo habitual. Estos costes suelen ser alrededor de un 10% mayores por kW producido, aunque este valor depende totalmente en las condiciones de operación, la escala de la planta y, si se usa catalizador, su material [57]. Sin embargo, otras muchas ventajas motivan a usar este tipo de electrolizador:

- El diseño de este electrolizador es compacto y más simple que otros.
- La pérdida Óhmica equivale a la potencia disipada por la resistencia equivalente en serie de un dispositivo o componente eléctrico que, en este caso, se identifica como el ánodo y el cátodo. Estas son una fuente de ineficiencia [58]. Se reduce aumentando la densidad de la corriente ya que el grosor del electrodo es disminuido.
- La solidez del electrodo hace que la pila pueda funcionar a altas presiones. Estas presiones aumentan hasta los cientos de bares. Esta posibilidad permite que no se necesite un compresor para entregar el hidrógeno al consumidor.
- La eficiencia de Faraday describe la eficiencia con la que se transfiere la carga en un sistema electroquímico [59]. Es un parámetro importante a tener en cuenta en el diseño de este tipo de electrolizadores. Cuando mayor es la densidad de corriente suministrada al sistema, mayor eficiencia de Faraday se obtiene. Esto se debe a que cuando el grosor de la membrana decrece, la densidad de corriente se ve beneficiada. La variación de este parámetro se puede apreciar en la **Figura 7**.

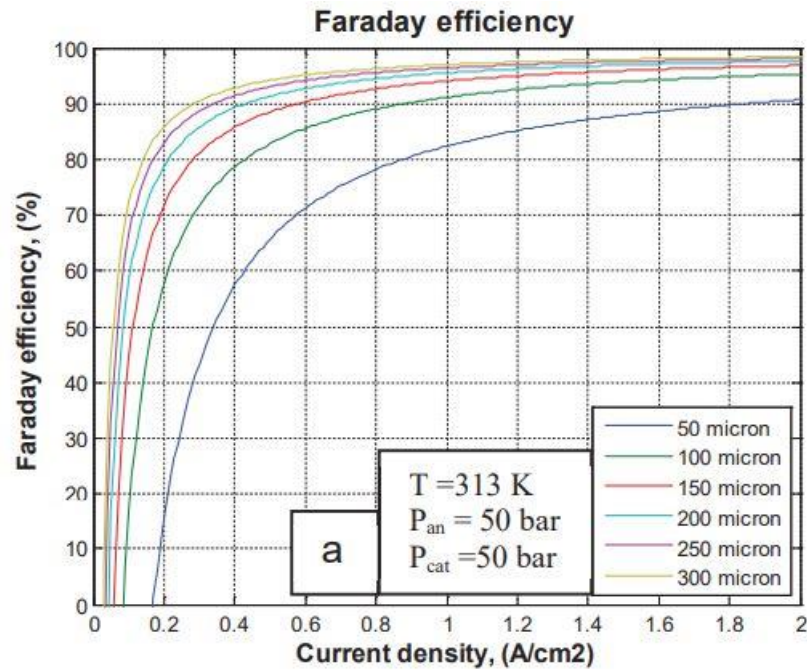
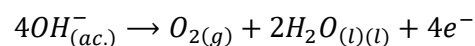


Figura 7. Eficiencia de Faraday frente a la densidad de corriente [46]

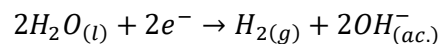
1.4.3.2 Electrolizador alcalino

El electrolizador alcalino fue desarrollado en 1789 por Troostwijk [60]. Este es el más comúnmente usado y, por lo tanto, el que más se ha podido desarrollar. Este electrolizador también es el que menor inversión inicial necesita de todos los tipos [61]. Esta inversión inicial dista de las otras dos opciones en menos de un 20%.

En este electrolizador, la fase acuosa contiene alrededor de un 30% en peso de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Algo que diferencia a este electrolizador del anterior es que la alimentación de la fase acuosa se suministra al cátodo y no al ánodo. Se obtiene como producto hidrógeno y OH⁻, el cual alcanzará eventualmente el ánodo. En el ánodo se forma el oxígeno y el agua. Las reacciones a las que obedece este electrolizador son:



Ecuación 4. Reacción anódica de un electrolizador alcalino



Ecuación 5. Reacción catódica de un electrolizador alcalino

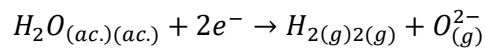
Este tipo de electrolizador tienen ciertas características:

- La pérdida Óhmica, a diferencia de los PEM, es bastante más alta. Esto desemboca en una densidad de corriente baja.
- Su propio uso lo deteriora. Esto causa gastos en mantenimiento periódicos de forma mucho más frecuente que con otros electrolizadores.
- La concentración de hidrógeno en la parte del ánodo es alta, lo cual contribuye a reducir la resistencia de este electrolizador [50].
- El coste capital de este electrolizador es el más bajo de todos [62], lo cual lo hace más fácil de implementar industrialmente. El coste típico se sitúa alrededor de los 1500 €/kW instalado [63]. En

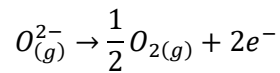
concreto, los precios por en M€/MW equivalen a 1,07 en el caso de los PEM, 0,93 en los SOEC y 0,87 en los alcalinos. Esto demuestra que efectivamente, los más baratos son alcalinos y los más costosos son los de tipo PEM [64]. Este tiene una eficiencia que ronda el 62-82 %, un buen valor en general [48].

1.4.3.3 Electrolizador de óxido sólido (SOEC)

La invención de este electrolizador se debe a Donitz y Erdle en el 1980. El agua es suministrada al cátodo tal y como sucedía con el anterior electrolizador. En el cátodo se captan los electrones y la formación de hidrógeno e iones de oxígeno suceden. Los aniones alcanzan el ánodo donde se forma el oxígeno [65]. Las reacciones que tienen lugar en este electrolizador son:



Ecuación 6. Reacción anódica de SOEC



Ecuación 7. Reacción catódica de SOEC

Las principales características de este electrolizador son:

- A diferencia de los otros electrolizadores anteriormente comentado, la temperatura necesaria para este electrolizador asciende hasta cerca de los 1000 °C. Esto, aunque de forma menos intuitiva a lo que se podría interpretar en primera instancia, reduce la electricidad necesaria para el proceso debido a la energía libre de Gibbs, luego los gastos de operación disminuyen en comparación a los electrolizadores alcalinos o los PEM.
- Tanto las resistencias Óhmicas como las no Óhmicas se ven incrementadas debido a la formación de fases secundarias, lo cual se cree que podría degradar el electrodo.
- La inversión inicial del sistema es más alta que en otros casos debido a la temperatura que se alcanza. Esto provoca que los materiales elegidos han de ser suficientemente resistentes al calor, lo cual aumenta el coste [50].

Una comparación entre los tres diferentes tipos de electrolizadores de la actualidad se encuentra efectuada en la **Tabla 1.2.**

Tabla 1.2. Comparativa entre los diferentes tipos de electrolizadores

Electrolizador	Ventajas	Inconvenientes
PEM	<p>Compacto y simple</p> <p>Baja pérdida Óhmica</p> <p>Posibilidad de trabajar a altas presiones, lo cual economiza la entrega del producto</p>	<p>Necesidad de utilizar titanio, lo cual encarece y dificulta el proceso</p> <p>Requiere agua desionizada</p> <p>Tecnología poco madurada</p>
Alcalino	<p>Simple y sin necesidad de metales nobles y costosos</p> <p>Tecnología más comercializada y madura</p> <p>Requiere baja inversión inicial y es fácil de implementar</p> <p>Puede llevar a cabo producciones de muy altas</p>	<p>Pérdida Óhmica alta que da lugar a una densidad de corriente baja</p> <p>Gastos en mantenimiento debido al deterioro</p>
SOEC	<p>Bajos gastos de operación</p> <p>Alta eficiencia energética</p> <p>Sin necesidad de metales nobles</p>	<p>Inversión inicial alta</p> <p>Materiales caros</p> <p>No comercializado debido a su novedad e inadaptabilidad</p> <p>Gastos en mantenimiento por su baja durabilidad</p>

Tras esta comparativa, se puede considerar que el tipo SOEC no es una opción porque no está comercializado en la actualidad. Entre el electrolizador de tipo alcalino y el tipo PEM, la tecnología más utilizada y común para este tipo de procesos es el tipo PEM. Por esta razón, el electrolizador más interesante y seleccionado para este trabajo de fin de grado será el electrolizador de tipo PEM.

1.5 Objetivo y alcance del proyecto

La insostenibilidad climática y la intención y empeño de la Unión Europea hace que no sea viable el concepto de obtener la energía necesaria para el transporte mediante el combustible convencional. Con el paso de los años, la metodología empleada que consiste en la extracción de crudo para luego refinarlo no está sufriendo más que restricciones, premiando así otras alternativas como los vehículos eléctricos o híbridos.

Este trabajo de fin de grado pretende la obtención de hidrocarburos de una forma verde. El proceso consiste en sintetizar hidrocarburos de la forma más limpia y respetuosa con el medio ambiente posible. Para ello, el proceso utilizará como materia prima CO_2 y H_2 , los cuales serán obtenidos de un proceso de captura de CO_2 y una electrólisis, respectivamente. Estos hidrocarburos seguirán produciendo CO_2 al reaccionar en un motor de combustión cualquiera tal y como pasa actualmente en cualquier combustión, pero la procedencia del hidrocarburo hace que esta reacción sea neutra en términos de contaminación. La previa captura de CO_2 de la atmósfera y su posterior combustión hace que el balance sea neutro de CO_2 ya que ese mismo CO_2 producido en esta reacción, se obtuvo previamente mediante captura, siendo este compuesto transformado en otros con valor económico y, a su vez, limpio.

El principio de este estudio consistirá en la química y la industrialización del proyecto. Esta se realizará mediante una simulación el programa *Aspen Plus V8.8* donde una planta de síntesis de hidrocarburos será estudiada. La reacción de *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) será la protagonista de la primera parte del proceso. En la segunda parte de este mismo, el proceso de Fischer-Tropsch será estudiado y valorado. Se realizarán una serie de comprobaciones con diferentes temperaturas y presiones mediante un análisis de sensibilidad que permitirá evaluar la viabilidad técnico-económica del proceso propuesto en este TFG. Las temperaturas y presiones variarán adecuándose al caso más favorable para la reacción de RWGS. El análisis de sensibilidad permitirá comprobar qué casos beneficiarán la reacción de RWGS y en cuales a la reacción de metanación, generando así diferentes cantidades de monóxido de carbono (CO) o metano (CH_4). Estos parámetros serán ajustados en función del interés y del producto que se pretenda obtener, que serán hidrocarburos. Algunos de los hidrocarburos obtenidos son el pentano, hexano, n-hexano, cicloheptano, tolueno, octano y etilbenceno.

La ambición y el alcance esperados para este proyecto es la prueba de si la sociedad y las necesidades actuales pueden verse beneficiadas mediante un proceso de esta clase a gran escala. Esto se logrará mediante un estudio sobre la rentabilidad sobre una simulación realizada en el software de la forma más acertada y rigurosa posible. La rentabilidad es estudiada principalmente mediante el parámetro de rentabilidad neta del activo que muestra el beneficio neto tras los costos totales de los activos.

Los parámetros propuestos para su estudio serán clasificados en técnicos y económicos. Dentro de los técnicos están las selectividades de CO_2 y CH_4 , así como sus conversiones obtenidas en el reactor de RWGS, la demanda eléctrica y energética y la producción de hidrocarburos al final del proceso. Los parámetros económicos propuestos para el análisis son los costes de inversión, los costes de operación, el periodo de retorno de la inversión, el valor actual neto, el coste por kilogramo de hidrocarburo necesario para hacer sostenible el proceso y el coste ahorrado por derechos de emisión a la atmósfera. La selectividad será calculada en función de la conversión obtenida en el reactor de RWGS, variándola según la temperatura y presión. La cantidad de kilogramo de hidrocarburo podrá obtenerse como resultado final de la simulación en el software. El periodo de retorno de la inversión, así como el valor actual neto se calculan una vez comprobada la viabilidad y productividad económica de la planta.

Una vez obtenidos y valorados los resultados de este proceso y con el análisis de sensibilidad realizado, la evaluación técnico-económica determinará el grado de viabilidad del proyecto en cuestión en cada uno de los casos propuestos para su estudio.

2 REACCIONES

Las reacciones que implican CO_2 se ven forzadas a ser muy energéticas y, por lo tanto, complicadas. Esto se debe al hecho de que los dobles enlaces que forma el oxígeno y el carbono requieren una cantidad de 300 kJ/mol para su ruptura [66].

Los enlaces de los que está compuesto la molécula de CO_2 consisten en enlaces covalentes dobles. Los dos átomos de oxígeno se unen al átomo central, el carbono. Al no haber suficientes electrones como para completar la configuración típica de los gases nobles, quedan 4 libres. Hay 16 electrones y solo se unen 12 de ellos, por lo que los 4 de diferencia quedan como electrones libres. Una molécula es lineal cuando el ángulo que forma la molécula es de 180° y en este caso se cumple. La molécula de CO_2 es lineal ya que el átomo central no tiene pares de electrones libres y, a su vez, está unido a los átomos de oxígeno [67].

La molécula de CO_2 tiene la propiedad de poder actuar como aceptor para moléculas con puentes de hidrógeno [68]. Esta propiedad es especialmente interesante para el presente proyecto, proliferando las reacciones.

El aporte energético necesario para la ruptura de esta molécula es muy alto para el proceso propuesto. Es por esta razón que la utilización de catalizadores es crucial para combatir la baja reactividad y su energía de activación. La compresión de esta molécula es indispensable para el planteamiento técnico de las reacciones de RWGS y metanación y, posteriormente, el proceso de Fischer-Tropsch.

2.1 Reacción de RWGS

El interés por convertir algo que en grandes cantidades es un contaminante y la necesidad de generar energía de una forma amistosa con el medio ambiente, ha puesto en foco a la reacción de *Reverse Water Gas Shift* (RWGS). Esta reacción equivale a la conversión de CO_2 en CO , generando un gas de síntesis aprovechable en muchos ámbitos, pero, sobre todo, en el energético. Este proceso está siendo investigado en su mayoría debido a que el CO se puede transformar en combustibles y otros productos químicos de interés. Esta transformación se realiza mediante el proceso de Fischer-Tropsch.

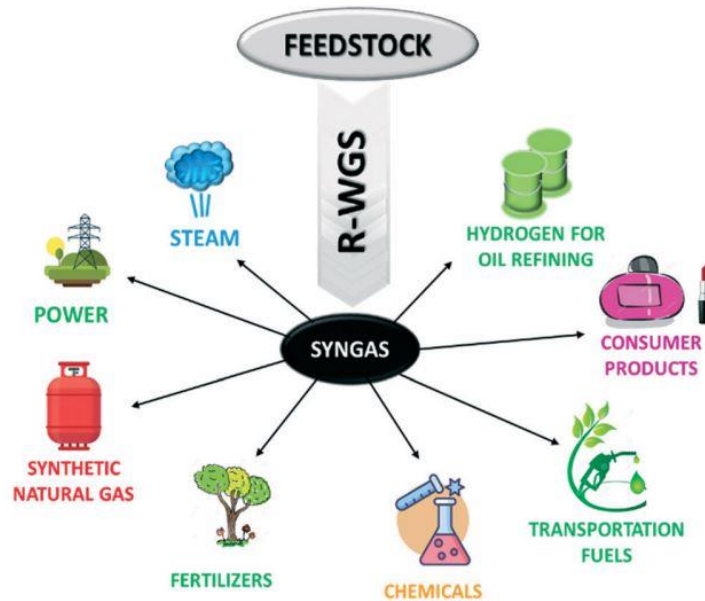
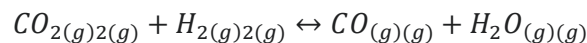


Figura 8. Usos para el gas de síntesis [69]

Uno de los problemas a los que se enfrenta esta reacción es la competitividad que tiene por la reacción de Sabatier. La reacción de RWGS se puede considerar como una reacción intermediaria en otros procesos que tienen también como objetivo la transformación de CO_2 o también como un proceso en sí mismo. La reacción de metanación sucede tras ciertas reacciones previas, y en esta, la reacción de RWGS es el primer paso para dar lugar a que la reacción de metanación pueda tener lugar [70].

La valorización de CO_2 no es una tarea fácil, aunque sí prometedora. La alta energía de disociación que tiene el doble enlace que une ambos átomos de oxígeno con el átomo de carbono, hace que esta molécula sea muy estable. Esta característica de la molécula de CO_2 hace que, con la energía de disociación de 750 kJ/mol, una importante cantidad de energía deba ser suministrada e implica una reacción multielectrónica escalonada [71].

La reacción de metanación tiene necesidades adversas a la reacción de RWGS. La diferencia de temperatura que proliferan una u otra reacción son muy distintas. La reacción de metanación requiere temperaturas que rondan los 200 °C, mientras que la temperatura ideal para la reacción de RWGS es mucho más alta, allá por los 700 a 900 °C. El CO se convierte en el mayor producto una vez se alcanzan los 700 °C en el proceso. La reacción de metanación, como se verá en el apartado 2.2, es notablemente exotérmica, con una $\Delta H = -165$ kJ/mol, sin embargo, la reacción de RWGS es algo endotérmica, con $\Delta H = 41.3$ kJ/mol [72]. La reacción es cuestión se define como:



Ecuación 8. Reacción de RWGS [69]

La reacción de RWGS es un equilibrio que se favorece a temperaturas más bien altas al ser un proceso endotérmico. También se beneficia al tener ratios elevados de $\text{H}_2:\text{CO}_2$, rondando el $\text{H}_2:\text{CO}_2=4$ y tiempos de contacto bajos [73]. Además, el equilibrio puede tornarse haciendo uso de diferentes opciones:

- Incrementar la concentración de CO_2 . De esta forma, el proceso se ve obligado a consumir el H_2 .
- Incrementar la concentración de H_2 . La consumición de CO_2 se facilita siguiendo esta práctica. El exceso de H_2 se puede recircular al reactor.
- Eliminar el vapor de agua [69].

- La reacción se ve claramente beneficiada a temperaturas altas, las cuales rondan los 500-600 °C. En estas condiciones, la cantidad de CO formada aumenta, compitiendo y reduciendo mucho la cantidad de CH₄ que se pueda formar mediante la reacción de metanación. Por esta razón, la temperatura utilizada en cuestión para las valoraciones será a partir del margen impuesto.
- La presión es muy relevante para el proceso dado que altas presiones benefician la conversión del CO₂ y favorece la cantidad de CO formada, brindando un gas de síntesis más rico en CO, lo cual es crucial para el proyecto en cuestión [74].
- La elección del catalizador es clave. Se requiere uno con gran actividad y que se adapte a las condiciones, evitando su desactivación, retrasándola lo máximo posible. Este concepto será explicado en el apartado 2.3.1.

2.2 Reacción de metanación

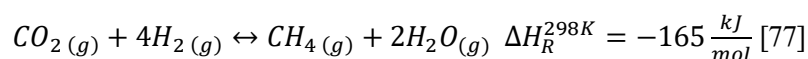
Una tecnología que está en su auge actualmente es la tecnología Power to Gas (PtG). Esta consiste en la transformación de energía eléctrica que debe provenir de fuentes de energía renovables en energía química realizando el proceso de la electrólisis del agua. De este proceso se obtiene hidrógeno que se puede utilizar en la reacción de metanación para producir de esta forma metano (CH₄). Esta reacción es la reacción secundaria del proceso. Dicha reacción competirá con la reacción de RWGS explicada anteriormente.

El gas obtenido mediante la tecnología PtG, puede ser utilizado tal y como lo es el gas natural. La compresión, almacenaje o inyectado de este puede replicarse de la misma forma que se hace con el gas natural, el cual es muy utilizado en la actualidad, ya que este es comprendido desde hace poco por la Unión Europea como una energía verde.

La innovación PtG trata de dar una solución a uno de los mayores problemas que albergamos en la actualidad: ser incapaces de almacenar la energía. Esto se puede hacer mediante energía potencial, como en las presas o en baterías, por ejemplo. Sin embargo, ninguna de estas formas es suficientemente cuantiosa y efectiva como para llevarla a un plano globalizado, pero PtG tiene mucho potencial según el veredicto de los expertos en la gestión energética. Además, el sector energético a nivel global está altamente influenciado por la presencia de hidrocarburos y, en conjunto con el crecimiento de demanda energética global, el problema poco a poco se va convirtiendo en uno que requiere una solución inmediata [75].

Algunos de los proyectos actualmente propuestos para la formación de gas de síntesis a partir de carbón son: Kentucky Newgas, ConocoPhillips, EEUU, Shanxi SNG Project, China y Scriba Coal Gasification Planta, EEUU, entre otros muchos [76].

La reacción de metanación implicada fue descubierta por el científico Sabatier en 1902, quien también le da nombre a esta reacción:



Ecuación 9. Reacción de metanación de CO₂ o reacción de Sabatier

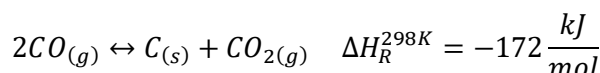
Algunas de las características de esta reacción son:

- Al ser un equilibrio, la termodinámica puede variar y desplazar la reacción hacia uno u otro lado en función de las condiciones.

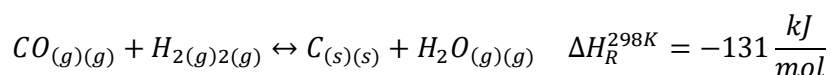
- Es una reacción muy energética, altamente exotérmica (libera calor). Aproximadamente se liberan 165 kJ/mol durante esta reacción [77].
- Al ser exotérmica está favorecida a bajas temperaturas. Por esta razón, al ser una reacción secundaria, se evitarán las temperaturas bajas.
- El equilibrio se desplaza a la derecha cuando se dan mayores presiones. Es por esto que se regularán las presiones según los intereses del experimento.
- El catalizador más común es el rutenio. Este alberga la mayor actividad, pero su alto precio lo dificulta.
- El monolito más utilizado como soporte del rutenio es el dióxido de titanio [76].

[77]

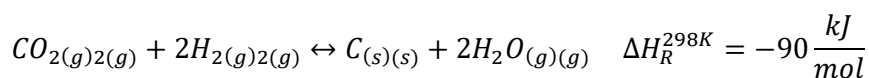
Además de la reacción de Sabatier, otras reacciones que compiten entre sí se dan de forma paralela a esta. Las principales competidoras son [77]:



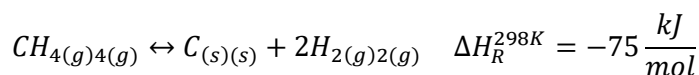
Ecuación 10. Reacción de Boudoward



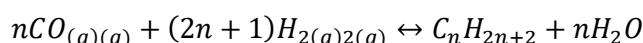
Ecuación 11. Reacción de reducción de CO



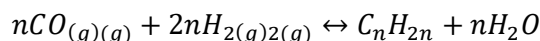
Ecuación 12. Reacción de reducción de CO₂



Ecuación 13. Reacción de pirólisis del metano



Ecuación 14. Reacción de formación de alcanos



Ecuación 15. Formación de alquenos

Las reacciones de la **Ecuación 10**, **Ecuación 11**, **Ecuación 12** y **Ecuación 13** son aquellas que provocan problemas en el catalizador. La superficie se ensucia obstruyendo poros del monolito y reduciendo su efectividad, a la vez que causa una desintegración del propio monolito, causando una deposición de carbón.

En las reacciones dadas en la **Ecuación 14** y **Ecuación 15**, con parámetros típicos, sólo ocurren en muy pequeñas cantidades, dando lugar a cantidades prácticamente despreciables de los hidrocarburos superiores que podrían surgir. Además, las temperaturas y el compuesto formado pueden determinar el estado del agua y del hidrocarburo del producto. La selectividad, a grandes rasgos, suele depender del catalizador y de los equilibrios

químicos [77].

En general, conversiones relativamente altas de CH_4 se pueden lograr a bajas temperaturas debido a los altos valores de K que llega a obtener.

El valor de K se define como:

$$K = \frac{\chi_{\text{CH}_4} \chi_{\text{H}_2\text{O}}^2 P^{0.2}}{\chi_{\text{H}_2}^4 \chi_{\text{CO}_2} P^2}$$

Ecuación 16. Ecuación para el parámetro K

Hay que cuidar los valores de K ya que, a valores insuficientemente altos, las reacciones competidoras pueden llegar a tener más peso del que se desea para tener un rendimiento aceptable en el proceso, tal y como se puede valorar en la **Figura 9**. Además, si este valor es suficientemente bajo, la producción de carbón que obstruya y dificulte la actividad del catalizador se forma. Este resultado es algo que se debe evitar a toda costa ya que el catalizador es de las partes más caras y sensibles de cualquier proceso catalítico y un fallo destrozaría la eficiencia de la reacción.

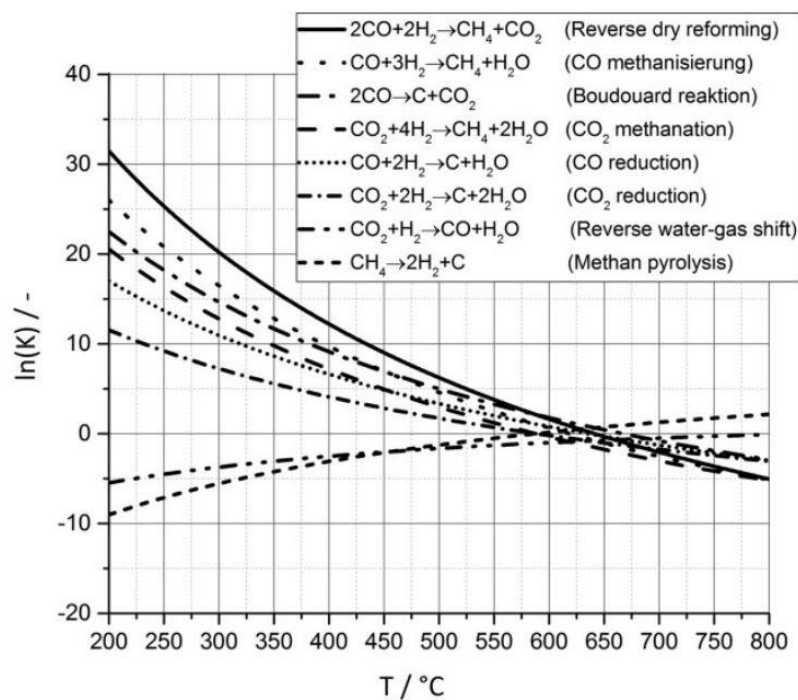


Figura 9. Representación de logaritmo de K frente a la temperatura en el proceso de metanación [77]

Esta ecuación relaciona las fracciones molares de CH_4 (X_{CH_4}), H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}}$), H_2 (X_{H_2}) y CO_2 (X_{CO_2}) con la presión del proceso (P) y la presión estándar (P°).

Teniendo en cuenta la **Ecuación 16**, si se aumenta la presión del proceso el equilibrio de la reacción se inclina hacia el CH_4 y H_2O y, en caso contrario, hacia la otra parte de la reacción. La composición elegida en general es 20% CO_2 y 80% H_2 en proporción molar. Cuando la presión del proceso aumenta y la temperatura del mismo disminuye, la conversión aumenta. Sin embargo, aumentar la presión conlleva un gasto económico que ha de ser tenido en cuenta, así como que la baja temperatura necesita una cantidad suficientemente alta de catalizador altamente activo, lo cual es uno de los mayores retos a los que se enfrenta este proceso.

2.3 Consideraciones sobre las reacciones de RWGS y metanación

Como se ha comentado en los apartados anteriores, la reacción de metanación es una reacción secundaria e indeseada pero inevitable cuando ocurre la reacción de RWGS. Se ha comentado en el **apartado 2.1** como hacer que la reacción más destacable y mayoritaria sea la reacción de RWGS. Es por esto que se tratará de generar las condiciones más favorables para la reacción favoreciendo así la formación de CO, necesario para constituir el gas de síntesis que posteriormente será utilizado. Las consideraciones que se explicarán y adoptarán se constituirán de la clase de reactor y catalizador para el correcto desarrollo de la reacción en cuestión.

2.3.1 Catalizadores

Los catalizadores que más favorecen a la reacción de RWGS están siendo estudiados actualmente. Por el momento, algunos de los más atractivos para este proceso son algunos como el platino, níquel, paladio, oro y rutenio entre otros [78], metales nobles con un alto coste en general.

Estos metales que actúan como catalizadores son situados en un soporte o monolito para distribuir adecuadamente el centro activo del catalizador. En estos centros activos se producen los fenómenos de difusión que habilitan las reacciones catalíticas. La disociación del CO₂ es tomada en la reacción de RWGS como el paso determinante de la velocidad (el paso más lento) [79], así como la adsorción disociativa del calor sobre los metales determina la velocidad de reacción [80].

Han sido analizados varios metales como catalizador para la reacción de RWGS. El platino ha sido el que ha tenido una conversión de CO₂. Mientras tanto, el cobre y el hierro han demostrado desarrollar una mejor selectividad, decantándose por el CO. Finalmente, el catalizador basado en níquel es muy efectivo precisamente para la reacción de RWGS [81].

El elevado coste del catalizador ha influenciado una alta cantidad de estudios que tratan de utilizar otro tipo de metales, evitando los metales nobles y, por lo tanto, sus altos costes. Esta situación ha desembocado en tratar de que metales como el níquel sean útiles como catalizadores mitigando así el coste que estos conllevan. El catalizador de níquel no funciona especialmente bien en este proceso ya que se ha comprobado como premia a la reacción de metanación debido a su preferencia hacia el CO₂. Esta situación generaba poca actividad en la reacción principal que se quiere priorizar que es la reacción de RWGS [82]. Se ha comprobado como ciertos compuestos ayudan al correcto funcionamiento de los catalizadores basados en níquel como son Al₂O₃, SiO₂ o CeO₂.

Las altas temperaturas necesarias para la reacción de RWGS hacen que el catalizador pueda tener problemas de selectividad. Por esto el diseño de catalizadores para una máxima prioridad en CO con temperaturas no tan altas, en la actualidad, es el mayor reto al que se enfrenta este proceso. La ideal es un catalizador con una buena actividad y selectividad hacia el CO. Teniendo en cuenta todo lo anterior, hay muchas razones para estudiar cómo se está haciendo hoy en día el cómo obtener ciertos catalizadores más económicos y efectivos. Este estudio es muy importante ya que el precio del catalizador y su posible desactivación siempre son factores a tener en cuenta en el diseño de cada reactor.

La desactivación del catalizador se puede generalizar en los siguientes casos [83]:

- Sinterizado del metal: debido a la temperatura, el metal puede sufrir daños. Esto depende de la

naturaleza del propio metal y de la interacción de este con su monolito. Cuando el monolito o soporte se rompe, ocurre el sinterizado del metal [83].

- Deposición del carbono: esta sustancia tan poco deseada en los procesos catalíticos puede acabar taponando y creando problemas de difusión hacia los centros activos del catalizador. Algunas sustancias como el magnesio han sido analizadas y se ha podido observar que, en su presencia, la cantidad de carbono depositado puede disminuir [84].
- Envenenamiento del catalizador: dado típicamente por el azufre. Hay procesos industriales en los que hay un prelavado del gas, de esta forma se eliminan los gases como SH_2 y no hay esta clase de riesgos. Sin embargo, hay ciertos procesos en los que se alimenta el reactor de RWGS directamente, sin ningún tratamiento para limpiar el gas introducido. Por esto se suele recomendar la adecuación del gas al proceso y, en caso contrario, recurrir a la regeneración y tratamientos de recuperación del catalizador [85].

En cuanto a la reacción de metanación, su reacción competitiva, los catalizadores requeridos según su actividad son: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$.

Los primeros de la clasificación, en especial el rutenio, aporta alta selectividad incluso a bajas temperaturas, además de alta resistencia a la oxidación de la atmósfera. Uno de los principales parámetros a tener en cuenta a la hora de seleccionar el catalizador es su coste. También hay que tener una crítica algo más humanitaria y considerar que el carbonilo de níquel se puede formar y muy perjudicial para la salud humana [77].

Finalmente, el proceso se decanta por un catalizador basado en níquel que en este caso consiste en K-Ni/CeO_2 en proporción 1:10. Este tipo ha demostrado dar mejores actividades para la reacción principal que se busca, la reacción de RWGS [82].

2.3.2 Reactores

La reacción de RWGS requiere un reactor que sea capaz de soportar altas temperaturas para su equilibrio termodinámico. La presión en esta reacción es independiente del equilibrio químico. La temperatura ha de ser alta y la presión no es especialmente relevante. Sin embargo, la presión es importante para la conversión del CO_2 y a la cantidad de CH_4 obtenido. Siguiendo estas indicaciones, se opta por presiones y temperaturas altas que dan lugar a la formación de CO , lo necesario para obtener un buen gas de síntesis. Hay que tener en cuenta que la cinética de reactor se ve reflejada en la composición del gas, la estructura del catalizador y de la forma de recubrir el monolito. Otros factores a tener en cuenta son los fenómenos de transporte de masa y calor externo e interno para el adecuado diseño del reactor en el que se vaya a producir el proceso [86].

Los reactores más utilizados para este proceso son los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado. Los reactores de lecho fijo suelen ser más ventajosos que los de lecho fluido debido a los grados de libertad, ya que los de lecho fijo tienen un diseño más simple. En general, los reactores de lecho fijo son los más utilizados por su versatilidad. Esto se aplica para aquellos reactores en los que la recirculación en bucle cerrado (*closed loop*) vaya a llevarse a cabo, pero lo normal en la industria es que haya numerosas recirculaciones. Los reactores de lecho fluido pueden ser funcionales y disminuir problemas relacionados con el sinterizado [87], dando mejores resultados, probablemente, por la facilidad para evitar los puntos calientes, a diferencia de los reactores de lecho fijo.

Los reactores se deben ajustar a las condiciones de este proceso el cual es bifásico y heterogéneo. Las fases son sólido (del catalizador) y gas. Los más utilizados son los reactores de lecho fijo y fluidizado.

1. Reactor de lecho fijo.

Este tipo de reactor se caracteriza por:

- Tiene una forma de vasija, muy parecido a un reactor de flujo pistón (PFR). Es un tanque vertical que habilita una buena carga del catalizador escogido en el reactor. El sentido que toma el gas puede determinar la pérdida de carga (ΔP), parámetro a minimizar debido al aumento de coste que este ocasiona. El gas puede entrar por arriba, abajo o de forma radial.
- Al no tener forma auxiliar de mezcla, la temperatura no es totalmente uniforme dentro del reactor, causando ciertos perfiles de temperatura. A pesar de esta característica, la conversión obtenida en este tipo de reactor es elevada.
- Así como un perfil de temperatura, también surge un perfil de concentración de los reactivos. Este es más alto a la entrada del reactor ya que, a medida que va cruzando el reactor, los reactivos van disminuyendo y creciendo la concentración de productos, cuyo máximo estará en la salida del reactor en cuestión.

Las ventajas que aportan:

- Conversión alta debido a la actuación en condiciones de PFR. Cuando el contacto es altamente relevante en una reacción, este reactor hace un buen papel aportando una conversión que llega fácilmente a ser mayor al 80 % [88].
- La contricción imperfecta o atrición no causan problemas.

Las desventajas que tienen:

- La formación de puntos calientes (*hot spot*) son sobrecalentamientos en puntos concretos del equipo que son complicados de controlar y pueden deteriorar la reacción y el material del que se conforme el equipo en cuestión. Estos puntos pueden ser grandes y en reacciones muy exotérmicas (como es el caso de la metanación) pueden deteriorar el catalizador.
- El catalizador no puede ser granulado y muy fino ya que esto podría generar tamponamientos y altas pérdidas de carga (ΔP).
- La desactivación del catalizador es el peor suceso que puede acontecer en un proceso catalítico. Dado esto, si la regeneración es necesaria y constante, se requiere más de un lecho. De esta forma, mientras uno regenera, el resto de ellos pueden continuar el proceso [76].

2. Reactor de lecho fluidizado.

Los reactores de lecho fluidizado se caracterizan por:

- La fluidización del lecho posibilita la transmisión de calor de forma eficiente, permitiendo tener una temperatura homogénea en el reactor. Sin embargo, la reacción suele tener una conversión relativamente baja, así como su selectividad.
- A diferencia del lecho fijo, este no tiene problemas para renovar el catalizador.
- Las condiciones de operación se pueden asimilar a un PFR o a un reactor de mezcla perfecta.
 - En el primer caso, los problemas relacionados con la retromezcla (conversión y selectividad) se mitigan.
 - En el segundo, la concentración y velocidad de reacción se ven disminuidas.

Las ventajas que aportan:

- La temperatura de este reactor es fácilmente regulable debido a la fluidificación. Además, el reactor

actúa en condiciones isotermas.

- La regeneración es mucho más simple que en lecho fijo. La recirculación es fácil debido a que el sólido permanece en movimiento constante y se puede trasladar de un lecho a otro sin muchos problemas.
- Si la reacción requiere velocidad, al no haber problemas de taponamiento ni altas ΔP , se puede optar por un catalizador granulado con mucha superficie específica y granos muy finos. De esta forma, la reacción sería rápida y la difusión dada en el interior del catalizador, más lenta.

Las desventajas que tienen:

- La fluidificación del reactor hace que los problemas mecánicos como la atrición sean más comunes en estos reactores.
- Conversión relativamente baja. Si la reacción es rápida, puede ser que la reacción se dé cerca del fondo del lecho, donde la burbuja crece [89]. Los valores de la conversión suelen oscilar entre un 60 y un 80% [90].
- La aglomeración y posterior formación de burbujas pueden actuar como aislante para el catalizador, haciendo de este un proceso catalítico que parcialmente no llegue al catalizador [76].

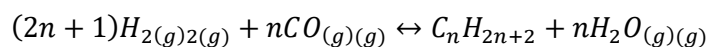
En la reacción de metanación los mismos reactores son los que mejor funciona para ella. Esto es una desventaja ya que es una reacción secundaria.

2.4 Proceso de Fischer-Tropsch

El aumento de precios en hidrocarburos y la necesidad de reutilizar productos no deseados han hecho que el proceso de Fischer-Tropsch haya ido cogiendo fuerza con el paso del tiempo.

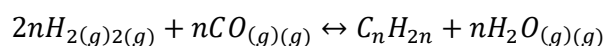
El proceso de Fischer-Tropsch es una metodología descubierta por los alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch en 1925 cuyo objetivo es la obtención de hidrocarburos. Algunos de estos hidrocarburos pueden ser la gasolina, gasoil, queroseno o lubricantes [91].

Las reacciones principales de este proceso son:



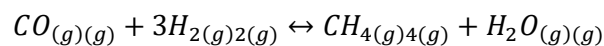
Ecuación 17. Reacción de Fischer-Tropsch para la producción de parafinas [92]

Escriba aquí la ecuación.

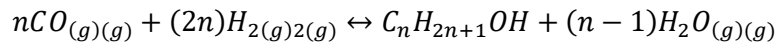


Ecuación 18. Reacción de Fischer-Tropsch para la producción de olefinas [92]

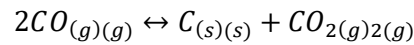
Sin embargo, algunas de las reacciones que se generan con este proceso son secundarias y, por lo tanto, reacciones indeseadas:



Ecuación 19. Reacción indeseada de Fischer-Tropsch para la producción de metano [91]



Ecuación 20. Reacción indeseada de Fischer-Tropsch para la producción de alcoholes [92]



Ecuación 21. Reacción indeseada de Fischer-Tropsch para la producción de carbono sólido [91]

Los estados de los compuestos C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} y $C_nH_{2n+1}OH$ no han sido definidos debido a que en función de las condiciones de las reacciones pueden fluctuar entre líquido o gas.

A pesar de las reacciones indeseadas, el producto obtenido como hidrocarburos líquidos es de muy buena calidad. La composición típica del producto es de 10-15% de gases como el propano y el butano, 50% gasolina, 28% diésel (queroseno) y 8% parafinas. Se pueden llegar a alcanzar conversiones del 94% [93]. Esto se debe a la poca aromaticidad y, además, la ausencia de azufre en los reactivos da lugar a productos sin este elemento. Se forman casi exclusivamente α -olefinas lineales y parafinas [94]. Las α -olefinas lineales consisten en moléculas que rigen por la fórmula C_xH_{2x} , algunas de estas son 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno [95] y demás compuestos que cumplen esta dinámica. Mientras tanto, las parafinas son un grupo de hidrocarburos alcanos que cumplen la fórmula C_nH_{2n+2} , estos son derivados del petróleo y, comúnmente, combustibles como puede ser el queroseno [96]. El compuesto más conocido y simple que cumple esta fórmula es el metano (CH_4).

La cinética de la reacción de consiste en:

1. Adsorción de CO por la superficie del catalizador.
2. Comienzo de la polimerización con el radical metilo. Se disocia el CO y se hidrogeniza.
3. Polimerización por condensación (paso que más limita la velocidad de reacción).
4. Desorción del producto.

Este proceso se ha de llevar a cabo a temperaturas de entre 200 y 300 °C y presiones de entre 10 y 30 bar [97]. De esta forma se evitan lo máximo posible las reacciones secundarias, priorizando así las principales cuyo producto es el objetivo. Este proceso se cataliza con metales como el cobalto, hierro o el rutenio.

Una forma de comprobar la calidad del producto es con el parámetro α que es llamado “probabilidad de crecimiento de cadenas”. Este consiste en analizar las posibilidades de que las cadenas de hidrocarburos sean suficientemente grandes como para formar el combustible en el que consiste el proceso. Este parámetro se puede obtener con la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 0.0567 \left(\frac{C_{H_2}}{C_{CO}}\right)^{1.76} \exp\left(3620 K \left(\frac{1}{493.15 K} - \frac{1}{T}\right)\right)}$$

Ecuación 22. Ecuación para calcular el parámetro α [98]

Los parámetros C_{H_2} y C_{CO} hacen referencia a la concentración a la que se encuentran estos dos compuestos. Para un mejor funcionamiento de este proceso, lo habitual es oscilar entre un ratio $C_{H_2}/C_{CO}=1-3$. En este proyecto, el ratio tomado es de $C_{H_2}/C_{CO}=2$ [99]. Este ratio se ha tomado debido a que es muy polivalente para diferentes catalizadores muy utilizados en la industria, tal y como es el catalizador de cobalto, muy común en el proceso de Fischer-Tropsch [100]. Ratios altos equivalen a una formación de hidrocarburos más ligeros, mientras que ratios más bajos forman hidrocarburos más pesados. Esto se debe al fuerte papel de agente reductor que toma el

H₂ y al poco poder reductor del CO. Debido a que los hidrocarburos no deben ser demasiado ligeros ni pesados, se optó por este ratio de C_{H2}/C_{CO}=2 [101], [102].

La conversión del CO suele rondar el 40% así como la cantidad de gases inertes trata de acercarse al 50%. De esta forma es menos probable la desactivación del catalizador. No son valores impuestos, pero se trata de que los valores se acerquen a estas cifras [103].

Otros parámetros para controlar y valorar son las eficiencias:

- Eficiencia del carbono (η_C): consiste en la división de la cantidad de hidrocarburos que salen entre cantidad de carbono que entra en la planta. Este resultado da a entender si se ha perdido o no cierta cantidad de carbono que no se ha transformado en lo que se pretende. La ecuación de este parámetro se define como:

$$\eta_C = \frac{n_{C,HC}}{n_{C,planta}}$$

Ecuación 23. Ecuación para el cálculo de la eficiencia del carbono (η_C) [99]

Donde $n_{C,HC}$ representa la cantidad de carbono introducido en el sistema y $n_{C,planta}$ caracteriza la cantidad de carbono que deja el sistema en forma de hidrocarburos, que en este caso es prácticamente la totalidad. Esta ecuación caracteriza $\eta_{C,HC}$ y $\eta_{C,planta}$ en moles.

En el caso afrontado en el proyecto, la eficiencia se considera $\eta_C \approx 1$. Esto se debe a que apenas sale carbono por una corriente que no sea la de hidrocarburos, ya que, aunque no se obtenga un rendimiento muy alto, el gas de síntesis es recirculado con la intención de no desaprovechar la materia prima utilizada para la formación de hidrocarburos. En otras plantas, al tener recirculación del gas de síntesis a otras instalaciones, el rendimiento no llega al 1, si no que se sitúa alrededor del 0,85-0,90 [99] tal y como se puede apreciar en la **Figura 10**. En el caso de este trabajo de fin de grado, no se recircula gas de síntesis a otras plantas, esto justifica el alto rendimiento.

- Eficiencia del hidrógeno (η_H): hace referencia a la cantidad de hidrógeno que se obtiene de la corriente de producto de hidrocarburos y la cantidad de hidrógeno en la alimentación de electrólisis. El hidrógeno entra al proceso como agua alimentada a la electrólisis y sale del proceso como vapor, condensado o, preferiblemente, hidrocarburos. Como es de esperar, este parámetro está relacionado inversamente con la producción de agua. Esto se puede apreciar en la **Figura 10**. La ecuación que rige este parámetro es:

$$\eta_H = \frac{n_{H,HC}}{n_{H,Electrólisis}}$$

Ecuación 24. Ecuación para el cálculo de la eficiencia del hidrógeno (η_H) [99]

Donde $n_{H,HC}$ representa la cantidad de hidrógeno que forma parte de hidrocarburos y $n_{H,Electrólisis}$ la cantidad de hidrógeno suministrado al electrolizador. Ambos parámetros se miden en moles. Se debe hacer notar que este parámetro requiere un electrolizador.

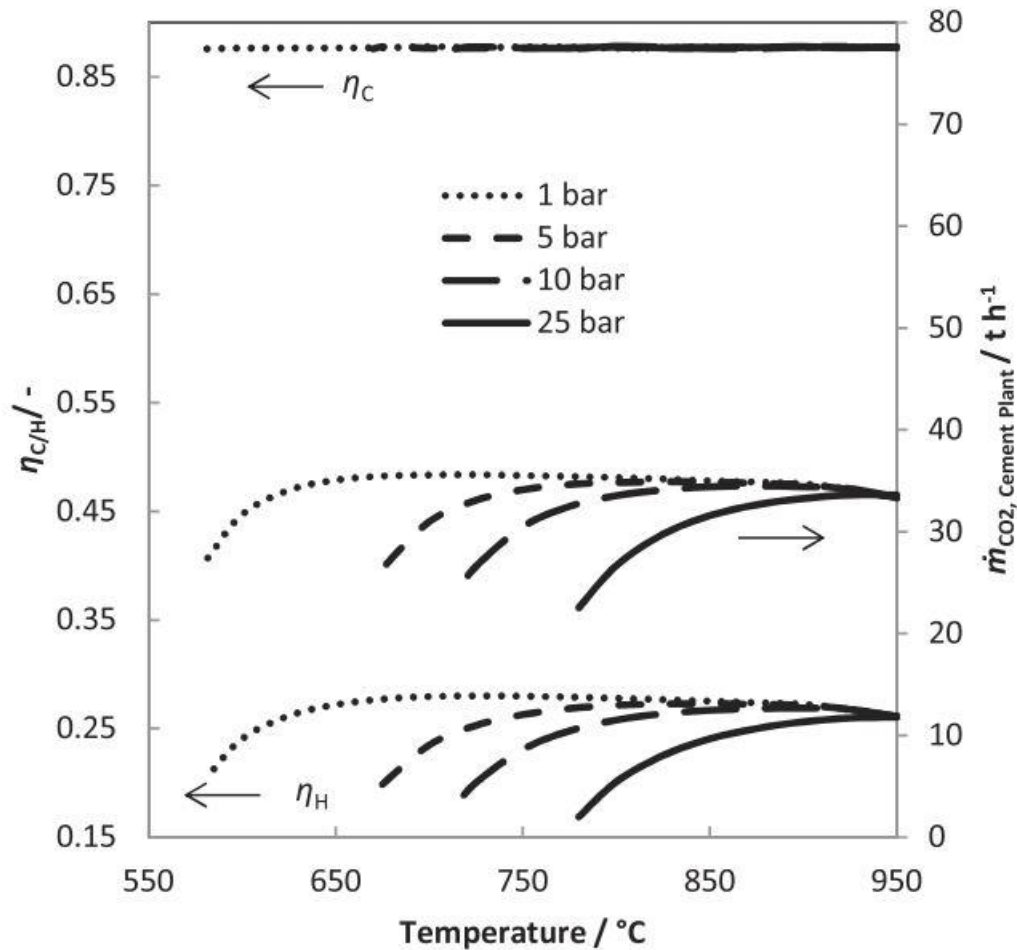


Figura 10. Eficiencia del carbono e hidrógeno a distintas presiones y temperaturas [99]

En la **Figura 10** se ve como la máxima eficiencia del hidrógeno que se obtiene ronda el 25%. Este punto óptimo se alcanza a bajas presiones y temperaturas.

- Eficiencia Power-To-Liquid (η_{PTL}): los mayores contribuidores al consumo de energía son la electrólisis y la compresión. Relacionar estos parámetros con la cantidad de hidrocarburos obtenidos en el proceso seguiría esta fórmula:

$$\eta_{PTL} = \frac{m_{HC} LHV_{HC}}{P_{Compresión} + P_{Electrólisis}}$$

Ecuación 25. Ecuación para el cálculo de la eficiencia de Power-To-Liquid (η_{PTL}) [99]

Donde LHV es el poder calorífico inferior de la producción de hidrocarburos, el cual se multiplica por la masa de hidrocarburos obtenidos y se divide por la electricidad necesitada para el proceso. El poder calorífico se cuantifica en kJ/kg, la masa de hidrocarburos en kg y la electricidad requerida en kJ.

2.4.1 Catalizadores para Fischer-Tropsch

El proceso de Fischer-Tropsch, al ser un proceso catalítico, necesita que se estudien los diferentes tipos de catalizadores disponibles para optimizar el producto deseado.

Uno de los mayores enemigos de este proceso es la reacción vista en la **Ecuación 21**, donde se forma carbono en estado sólido que puede acabar con el catalizador. Puede ocurrir mediante la obstrucción de los poros, haciendo de esta forma imposible el alcance al centro activo del catalizador y acabando con el fenómeno de la difusión [104]. La formación de carbono sólido se beneficia termodinámicamente a bajas temperaturas y altas presiones con la reacción de Boudouard (**Ecuación 10**), mientras que, a altas temperaturas y bajas presiones, se beneficia la reacción de pirólisis del metano (**Ecuación 13**). Esto implica que en dos condiciones de reacción muy distintas se puede formar dicho elemento.

Algunos de los catalizadores más utilizados son:

- Catalizador de cobalto: fueron los utilizados desde el descubrimiento del proceso de Fischer-Tropsch y, además, es el más utilizado en la actualidad. Un catalizador clásico es Co/Th/SiO_2 , este fue utilizado en la planta industrial de Ruhrchemie. Este tipo de catalizador presenta la cualidad de reabsorber las olefinas que se han formado previamente en los centros activos, alargando la cadena de hidrocarburos lo cual aumenta su calidad. Estos catalizadores funcionan especialmente bien con gas natural [105].
- Catalizador de hierro: este tipo de catalizador se han utilizado con potasio principalmente. Generalmente se suele añadir una pequeña parte de cobre para mejorar la reducibilidad a la que se ve expuesto el hierro. Este catalizador tiene muy buen rendimiento si el gas de síntesis tiene una proporción considerable de CO, con un ratio $\text{H}_2/\text{CO}=1$. Un buen punto a su favor es que es un metal abundante y económico a diferencia de otros metales como el cobalto o el rutenio, pero también tiene peor conversión si no se satisfacen condiciones como el ratio.
- Catalizador de rutenio: caracterizado por ser los más activos para el proceso pero, a su vez, los más caros. Operan con temperaturas bajas para formar hidrocarburos con un peso molecular alto, generando un buen producto. También se utiliza en procesos como la síntesis de amoníaco [106].

Se ha demostrado que los catalizadores con mayor actividad para la síntesis de hidrocarburos de largas cadenas en estado líquido son aquellos basados en el rutenio [107]. Este metal noble tiene un coste promedio más alto del habitual y, por ello, el más habitual usado en la industria de esta tendencia es el cobalto a pesar de su menor actividad. El hierro es otro metal utilizado, pero al ser más abundante no se requiere una inversión tan grande. El paladio también es una opción que se ha valorado y estudiado, ofreciendo mayores selectividades que el cobalto. En general, lo más intuitivo de escoger es el rutenio, pero requiere mucha inversión y no es tan común su uso. El cobalto como catalizador es muy común en este proceso y tras demostrar su madurez en la industria y su alta selectividad y conversión, será el escogido para este proceso.

2.4.2 Reactores para Fischer-Tropsch

Hay diferentes tipos de reactores para la síntesis. Algunos de los más típicos son: reactor multitubular en lecho fijo, reactor “slurry” y reactor de lecho fluidizado.

- Reactor multitubular en lecho fijo: esta tecnología es conocida por ser la más eficiente a la hora de maximizar la fuerza impulsora de este proceso cuando hay ausencia de transferencia de calor [108]. Tiene altas caídas de presión y el catalizador no da especial rendimiento en este. Sin embargo, el mayor problema que acarrea es la refrigeración que aporta, la cual es bastante limitada, a la vez que tiene una difusión más bien pobre. Este intercambio de calor se debe a que el calor se aplica de forma radial y,

por lo tanto, se necesita una fuente que retire el calor. Una de sus principales ventajas es la facilidad que tiene el reactor de lecho fijo de escalar a nivel industrial [109], haciendo así de este un proceso bien definido a gran escala.

- Reactor “slurry”: estos reactores son algunos como los tanques agitados o las columnas de borboteo. Son muy polivalentes, con alta transferencia de masa y calor gracias a la fase líquida en la que se sostiene. Las viscosidades no causan problemas para este tipo de reactor además de ser capaz de mantener temperatura uniforme gracias a la agitación constante. A pesar de esto, tienen problemas al ser complicados de operar y controlar. Su coste puede incrementarse debido a su complejidad, así como su coste de inversión que requiere altos suministros de energía. Pueden tener buena conversión, pero requieren altos tiempos de residencia [110].
- Reactor de lecho fluidizado: este reactor aporta una alta transferencia de calor y masa. Los tamaños de partícula del catalizador no suponen un problema, así como tampoco reaccionan mal a cambios de velocidades de fluidizado. La fluidización también acarrea un gasto energético y además requiere mayores tiempos de residencia [111].

Atendiendo a las características de los tres reactores, los resultados demuestran que el reactor de lecho fijo, como se esperaba, producía una desactivación del catalizador más lenta y un parámetro $\alpha=0,92$. La producción fue de mayor calidad que en cualquiera de los otros dos [112].

3 MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 Introducción: planteamiento y descripción general del proyecto

El proceso propuesto en este TFG, el cual se ha desarrollado a partir de la herramienta de simulación en *Aspen Plus V8.8*. Para iniciar el estudio del proceso se ha realizado un diagrama de flujo que muestre de forma más gráfica y simple el funcionamiento general del proceso. Este se puede contemplar en la **Figura 11**.

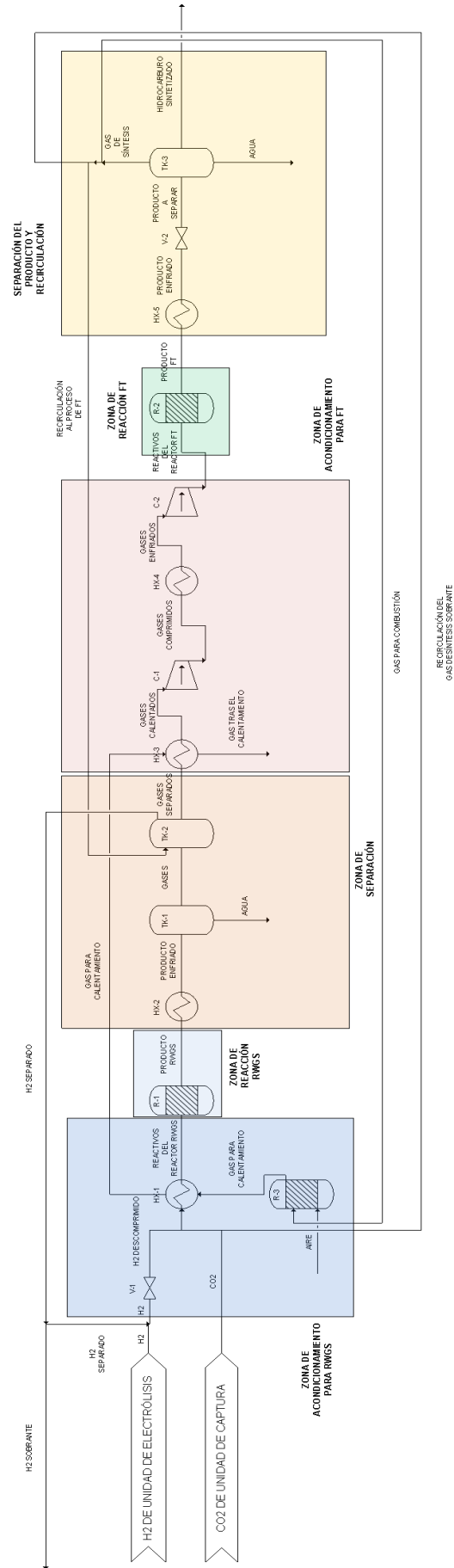


Figura 11. Diagrama de flujo general del caso base

En la **Figura 11** se puede notar como el proceso da su comienzo con dos corrientes de entrada, una de H₂ a condiciones de salida de un electrolizador y CO₂ con condiciones posteriores a la captura del mismo. [113] El proceso se puede dividir en 6 zonas distintas:

1. Zona de acondicionamiento para RWGS: la entrada, tal y como se ha dicho, consta de dos corrientes de materia prima, una de H₂ y otra de CO₂. Estas dos corrientes se acondicionarán a presiones y temperaturas que oscilarán entre 250 y 800 °C y 1 y 7 bar, respectivamente, en función de los casos estudiados cuyos datos serán analizados posteriormente. Esto será así porque las diferentes condiciones de presión y temperatura harán proliferar una u otra reacción siendo beneficiosas las altas temperaturas para la reacción de RWGS. La temperatura exigida por el proceso se logrará mediante un intercambiador de calor (HX-1) que, para alcanzar las altas temperaturas, hace uso de un reactor auxiliar *R-Gibbs* el cual combustiona parte del producto del proceso. La presión deseada se alcanzará mediante una válvula (V-1) en el caso del H₂ ya que entra al proceso con exceso de presión y para el CO₂, si es necesario se utilizaría un compresor.
2. Zona de reacción RWGS: una vez acondicionado el proceso y en una misma corriente, los reactivos entran al primer reactor, un reactor *R-Gibbs* (R-1). Esta corriente debe estar a una proporción molar que cumpla el ratio H₂/CO₂ 4:1, ratio que ha demostrado dar el mejor resultado para la reacción catalítica de RWGS, favoreciendo así la actuación del catalizador en el reactor de *RWGS* [113]. En este reactor las reacciones de *RWGS* y metanación tendrán lugar con las diferentes condiciones propuestas para cada caso.
3. Zona de separación: una vez que la corriente gaseosa atraviesa el reactor, pasa por un proceso de separación a través de un tanque flash (TK-1) de cara a retirar todo el agua producida durante el proceso de reacción. Para llevar a cabo dicha separación, la corriente gaseosa debe sufrir un enfriamiento previo en el intercambiador de calor HX-2. A continuación, la corriente gaseosa pasa a un segundo proceso de separación compuesta por una unidad de ITM (TK-2). El objetivo de este sistema de separación es mantener un ratio H₂/CO=2 a la entrada de la segunda fase del proceso (Unidad Fischer-Tropsch), ya que beneficia las posteriores reacciones de Fischer-Tropsch en el segundo reactor [114].
4. Zona de acondicionamiento para FT: una vez realizada la separación mencionada con anterioridad, la acondicionación de la corriente de gases proveniente del reactor de *RWGS* ha de ser realizada. Este procedimiento consiste en la compresión de los gases hasta los 25 bar y 300 °C necesarios para el reactor de Fischer-Tropsch. Para efectuar esto se dispone de dos intercambiadores de calor (HX-3 y HX-4) y los compresores (C-1 y C-2). Estos proporcionan la presión y la temperatura necesarias para alcanzar los estándares necesarios para la reacción.
5. Zona de reacción FT: en el reactor de Fischer-Tropsch, tiene lugar una serie de reacciones con el objetivo de producir una corriente de hidrocarburos junto con una corriente de gas de síntesis y agua. Este cúmulo de reacciones se dan en un reactor de tipo *R-Stoic* (R-102) el cual exige las conversiones de cada una de las reacciones.
6. Separación del producto y recirculación: los productos obtenidos son separados tras un enfriamiento en un intercambiador de calor (HX-5) y una reducción de su presión con una válvula (V-2). A continuación, la corriente resultante pasa por tanque flash (TK-3) de cara a separar los productos en 3 corrientes: agua, hidrocarburos y gas de síntesis. El caudal másico se distribuye de forma que la corriente más abundante es el gas de síntesis, el cual abarca aproximadamente el 94 p/p del producto total, el 4 p/p que corresponde al agua purgada y, por último, un 2 p/p de hidrocarburos. El gas de síntesis es recirculado parte al propio reactor de Fischer-Tropsch para obtener un buen rendimiento y optimizar el suministro de materia prima, al horno R-3 para calentar otras corrientes o al reactor de RWGS R-1. El agua se descarta pues no tiene interés para este proceso y el hidrocarburo líquido obtenido es el producto deseado de este proceso.

Para evaluar la eficiencia del proceso, los parámetros claves que se tendrán en cuenta en esta primera fase del proceso: la selectividad de CH_4 , la selectividad de CO , la conversión de CO_2 y los diferentes consumos eléctricos y térmicos de cada equipo del que consta la instalación simulada.

3.2 Metodología y datos de partida

3.2.1 Metodología

La toma de decisiones para obtener datos de partida y ciertas suposiciones requieren de una metodología rigurosa y concreta. En este sentido, este TFG ha seguido la metodología propuesta en la **Figura 12** en la que se detallan todos los pasos llevados a cabo durante el desarrollo de la evaluación técnico-económica del mismo.

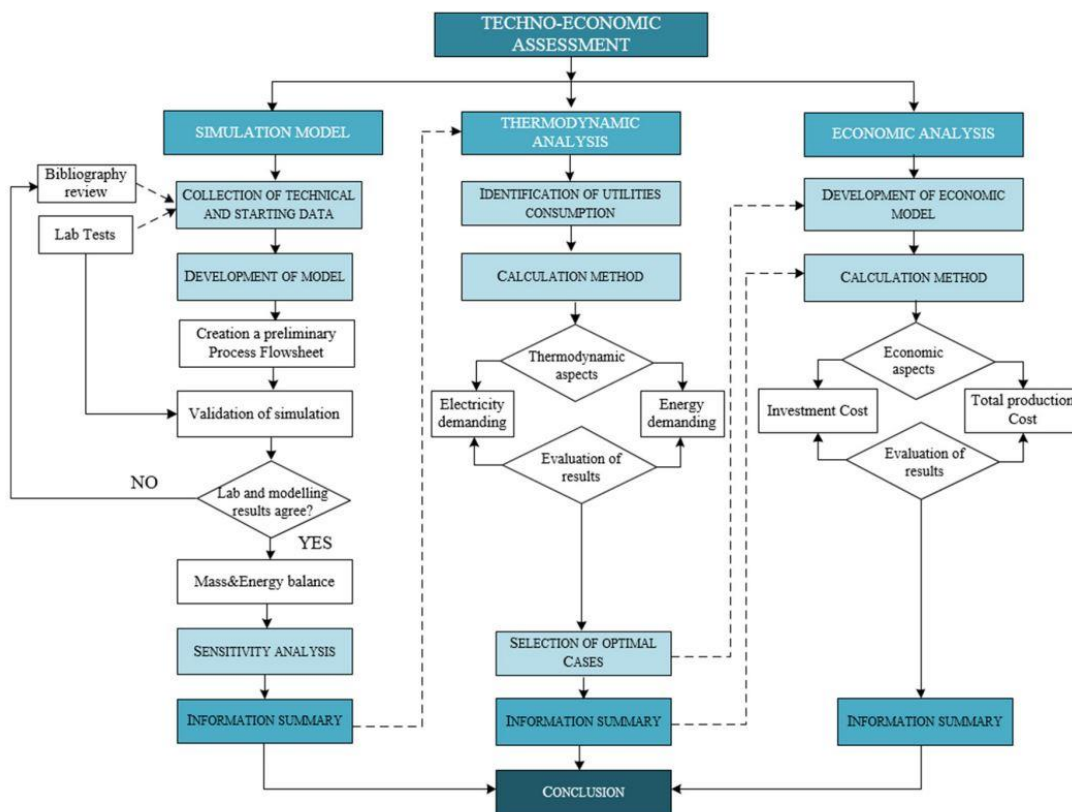


Figura 12. Metodología utilizada para llevar a cabo el proyecto [98]

De acuerdo con la **Figura 12**, la primera fase del trabajo consta del desarrollo de un modelo de simulación, el cual ha sido a través del *Aspen Plus V8.8*. Para ello, la primera decisión es la elección del modelo termodinámico. En este caso, se eligió el modelo de *Peng-Robinson* por las siguientes razones:

- El modelo en cuestión es idóneo para el comportamiento de sustancias en fase líquida y vapor. Es muy común en todo tipo de simulaciones petroquímicas [115].
- Este modelo habilita la predicción del comportamiento de los hidrocarburos producidos de forma muy acertada. Esto favorece la simulación, optimizando y haciéndola lo más cercana a la realidad posible en cada caso.
- La termodinámica de los gases de entrada y salida para el proceso de RWGS es correctamente interpretada por este modelo [116].

Dadas estas circunstancias y deduciendo que este modelo termodinámico indicado para el proceso de RWGS y Fischer-Tropsch, se ha seleccionado puesto que existen numerosos estudios que lo utilizan para procesos simulados análogos a este TFG. Una vez seleccionado el método termodinámico, el software requiere de una revisión bibliográfica de procesos similares a esta TFG de cara a obtener datos de partida necesarios para la simulación. Con objeto de comprobar si el proceso simulado es correcto, se realizó la validación del modelo comparando diversas publicaciones bibliográficas, a través de valores de grados de conversión, selectividad y productividad.

El balance de materia y energía es suministrado por el propio software, información que facilita el análisis de sensibilidad realizada en próximos apartados. El objetivo principal de este análisis de sensibilidad seleccionar aquel caso de los estudiados que proporcionar resultados más prometedores para este trabajo de fin de grado.

Tras la elección de los casos más prometedores, se procede al análisis de económico. La inversión inicial y el coste operacional es calculado para cada uno de ellos permitiendo la conclusión razonada y basada en los resultados técnicos y económicos en los que se ha basado el modelo.

3.2.2 Datos de partida

El proceso comienza con dos líneas de materia prima:

- Línea de CO₂: esta corriente proviene de una planta de generación energética. Este tipo de plantas que implementan la captura de CO₂ de cualquiera de las formas mostradas en el **apartado 1.2**. Dicha captura en estas plantas tiene un gasto energético que ronda los 50-200 MW_{th} comprenden una producción que puede alcanzar los 192 t/h CO₂ [117]. Teniendo en cuenta esta información, el valor adoptado como entrada de línea de CO₂ al proceso es igual a una instalación que alberga una producción de 119 t/h de CO₂ con una demanda térmica promedia de 125 MW_{th}, valores promedios aceptables dentro de los consumos típicos en este tipo de instalaciones. Así mismo, las condiciones de entrada serán condiciones de 50 °C y 1 bar que son las condiciones típicas de suministro de este compuesto. La cantidad de CO₂ suministrado al proceso será constante en cada uno de los casos propuestos.
- Línea de H₂: el hidrógeno que se introduce al proceso proviene de un sistema de electrolizadores. Como se comentó en el **apartado 1.4**, existen diferentes tipos, pero en este TFG se ha elegido el electrolizador de tipo PEM partiendo de una energía suministrada al sistema de electrolizadores limpia. Esta energía puede obtenerse por medio de energías renovables o energía nuclear que son las más respetuosas y neutras con el medio ambiente. Los electrolizadores aportan su producto (H₂) al proceso a condiciones de 50 °C y 35 bar que son valores comunes de salida del proceso de electrolización. La presión se regulará con una válvula para que alcance el valor sea deseado en cada uno de los casos propuestos en el estudio. La cantidad de hidrógeno variará en cada caso debido a la recirculación de parte del hidrógeno al comienzo del proceso. El ratio a seguir obedecerá, en proporción molar, a H₂/CO₂=4. El valor se mantendrá así debido a que la termodinámica y la constante de equilibrio de la reacción ha demostrado que es el ratio óptimo para la mayor conversión del CO₂ [118] en los productos deseados para el proceso.

Teniendo en cuenta las materias primas utilizadas en este TFG, no se simularán las plantas de cada una de estas suministradoras, pero sí serán tenidos en cuenta los costes de la materia prima.

La elección de catalizadores para la reacción de RWGS y la síntesis de Fischer-Tropsch, tal y como se explicó en apartados anteriores es: K-Ni/CeO₂ en proporción 1:10 y cobalto respectivamente.

[82][82][107]

En este trabajo de fin de grado se van a analizar tres valores distintos de presión y tres valores distintos de temperatura. Este análisis será llevado en profundidad mediante un el análisis de sensibilidad que permitirá revelar los valores más viables para el proyecto desde un punto de vista técnico-económico. Los valores tomados serán para temperaturas: 250 °C, 550 °C y 800 °C. En el caso de presiones consistirán en: 1 bar, 4 bar y 7 bar. Los valores de presión y temperatura han sido escogidos con el fin de comparar los resultados que las temperaturas y presiones altas y bajas dan sobre las reacciones de RWGS y metanación. Los valores altos beneficiarán a la reacción de RWGS [98]. Estos valores fluctuarán dando lugar a la obtención de diferentes cantidades de hidrocarburos en función de la calidad del gas de síntesis previamente obtenido. Este el objetivo primordial del proceso, por ello es necesario la obtención de un gas de síntesis de calidad.

Los ratios necesarios a definir son el ratio H_2/CO_2 en el reactor R-101 y el ratio H_2/CO en la unidad ITM. Estos son dictaminados mediante considerables estudios sobre el comportamiento del reactor. El primer ratio puede variar desde 1:1 hasta 8:1 [119]. Se ha escogido el ratio 4:1 debido a ser un ratio común en la industria y presentar buenas respuestas a temperaturas medias y altas [113]. A su vez, el ratio H_2/CO suele oscilar entre 1 y 3 pero el ratio óptimo para el proceso comprende un ratio de 2. Esto se debe a que asegura la mayor conversión posible [99], [120]–[122].

Las condiciones del reactor de Fischer-Tropsch funcionan en ciertos intervalos. Para la presión los rangos más utilizads rondan de los 20 a los 50 bar y para las temperaturas estos intevalos van desde los 200 hasta los 350 °C [123], [124]. Las altas presiones y temperaturas favorecen la conversión y la formación de hidrocarburos de larga cadena, lo cual es buscado para la producción de hidrocarburos en estado líquido [99]. Es por esto que se han escogido como condiciones para este reactor 25 bar y 300 °C.

Los datos de partida del proceso se pueden resumir en:

Tabla 3.1. Datos de partida del proceso

	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Ratio
H ₂ de entrada	35	50	-
CO ₂ de entrada	1	50	-
Ratio H ₂ /CO ₂ en el reactor R-101	-	-	4
Ratio H ₂ /CO en la unidad ITM	-	-	2
Reactor de FT	25	300	-

3.3 Adaptaciones de equipos

Se ha utilizado el software *Aspen Plus V8.8* para llevar a cabo la simulación basada en el diagrama de flujo del proceso en cuestión. Según los datos de operación el diagrama de flujo simulado ha sufrido una serie de cambios que se pueden apreciar en ellos mismos. De la misma forma, los requerimientos de materia prima y energéticos han fluctuado. Se comenzará por la explicación de caso base que aparece en la **Figura 13**:

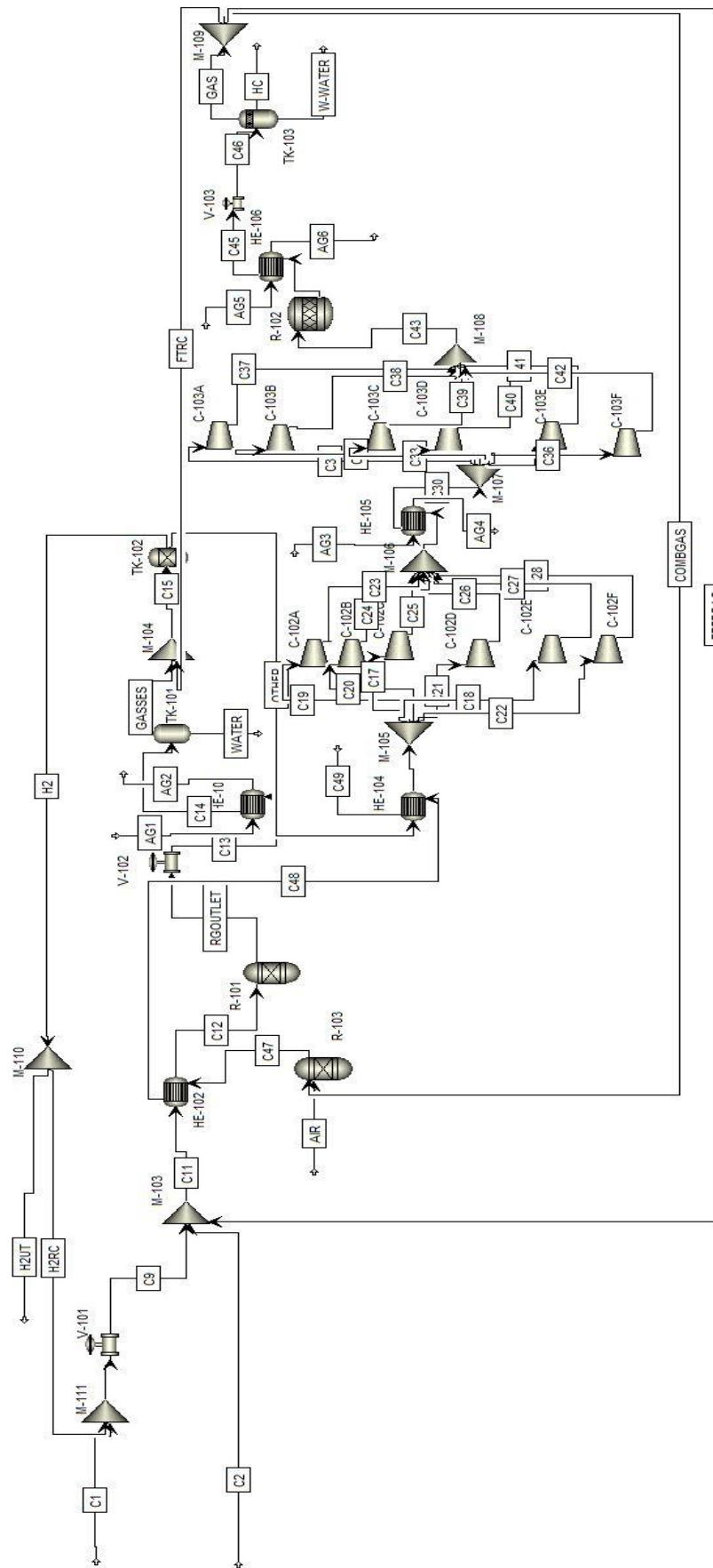


Figura 13. Simulación en Aspen Plus V8.8 para presión de 1 bar en el reactor de RWGS

En la **Figura 13** se puede ver como comienza el proceso mediante la alimentación de las materias primas necesarias para el proceso: H_2 y CO_2 . Como se explicó anteriormente, esta materia prima procedería de un electrolizador y de un proceso de captura en postcombustión, respectivamente

El proceso comienza con dos corrientes de entrada que deben acondicionarse a temperatura y presión. Para esto, la corriente de H_2 dispone de una válvula que llevará la presión a 1 bar y, por lo contrario, la corriente de CO_2 ya está acondicionada a un bar pues no requiere tratamiento. Las temperaturas de las líneas son de 50 y 25 °C respectivamente, luego se necesita el calentamiento de estas mediante el uso del intercambiador de calor HE-102 hasta la temperatura indicada para caso la cual fluctúa entre 250 y 800 °C. Para alcanzar dichas temperaturas se requiere de un horno (R-103) que queme parte del gas de síntesis producido en el proceso. El objetivo de esto es generar temperaturas que permitan que la corriente que llega al reactor R-101 pueda disponer de la temperatura necesaria para producir la reacción de forma correcta. Las temperaturas más interesantes para llevar a cabo el proceso serán aquellas que hagan que la reacción de metanación sea prácticamente inexistente en favor para la reacción de RWGS. Estas condiciones más favorables son aquellas con mayores temperaturas (550-800 °C) y, por otro lado, las de baja temperatura (250 °C) serán prácticamente inútil para el objetivo de este trabajo de fin de grado.

Una vez producidas las reacciones en el reactor R-101, se acondiciona la corriente mediante una válvula para rebajar la presión hasta 1 bar, con objetivo de que, tras enfriarse hasta unos 30 °C, la corriente se pueda separar en el tanque flash TK-101 en dos corrientes. La separación en el tanque TK-101 es crucial para que el agua sea descartada. Tras obtener la corriente de gases, esta se separa en el tanque TK-102 cuyo objetivo es mantener un ratio en la corriente que se dirige al reactor de Fischer-Tropsch de $H_2/CO_2=1-3$. El ratio escogido, debido a la consulta bibliográfica, es de 2 [98], [99]. El H_2 sobrante es recirculado por otra línea y es separado en dos líneas diferentes. Una de las corrientes va a la corriente de suministro de H_2 , cumpliendo el ratio comentado con anterioridad, $H_2/CO_2=4$. El resto del H_2 se separa y, en este proyecto, no tiene mayor utilidad. Algunas de las salidas que se le podrían dar serían su propia venta, almacenaje para el proceso o combustionarlo, tal y como se practica con el gas de síntesis en el horno.

Cuando se separa la corriente que va al reactor R-102, donde se producirá el proceso de Fischer-Tropsch, se acondiciona dicha corriente a las especificaciones de temperatura y presión del reactor. En este caso, las condiciones tomadas de acuerdo con la bibliografía son de 300 °C y 25 bar. El producto de este reactor ha de ser separado en el tanque flash TK-103. Para ello se requiere variar las condiciones, bajando la temperatura hasta 30 °C y la presión a 1 bar. Tras el tanque flash TK-103, las corrientes se bifurcan en agua, gas de síntesis y el producto, hidrocarburo líquido. El agua de descarta como ya se hizo anteriormente en el tanque flash TK-101 pero el gas síntesis tiene varios usos:

- Se destina suficiente parte del gas de síntesis como para cubrir la demanda del horno R-103 para aumentar la temperatura hasta la deseada. La corriente que sale de calentar la corriente que entra al reactor R-101 se reutiliza, calentando de nuevo la corriente "OTHER", que sale del tanque TK-102 y se dirige al reactor de Fischer-Tropsch R-102.
- Otra parte de este producto se destina divisor de corriente M-104. Esto se hace para mantener una proporción de inertes más alta dentro de la corriente que se dirige al reactor de Fischer-Tropsch, garantizando un mayor rendimiento. Se considerarán como inertes todos aquellos gases que no sean H_2 ni CO.
- Finalmente, la parte sobrante de lo mencionado anteriormente se puede recircular al divisor de corriente M-103. Esta fracción se adentrará de nuevo en el reactor de RWGS R-101 recorriendo el proceso de nuevo [99].

El caso que ha sido explicado es el caso base (1 bar). Este es muy similar al otro caso que trabaja a 4 y 7 bar pero sí tiene ciertas diferencias que se van a explicar a continuación. La **Figura 14** muestra el diagrama de flujo del que correspondería al caso alternativo.

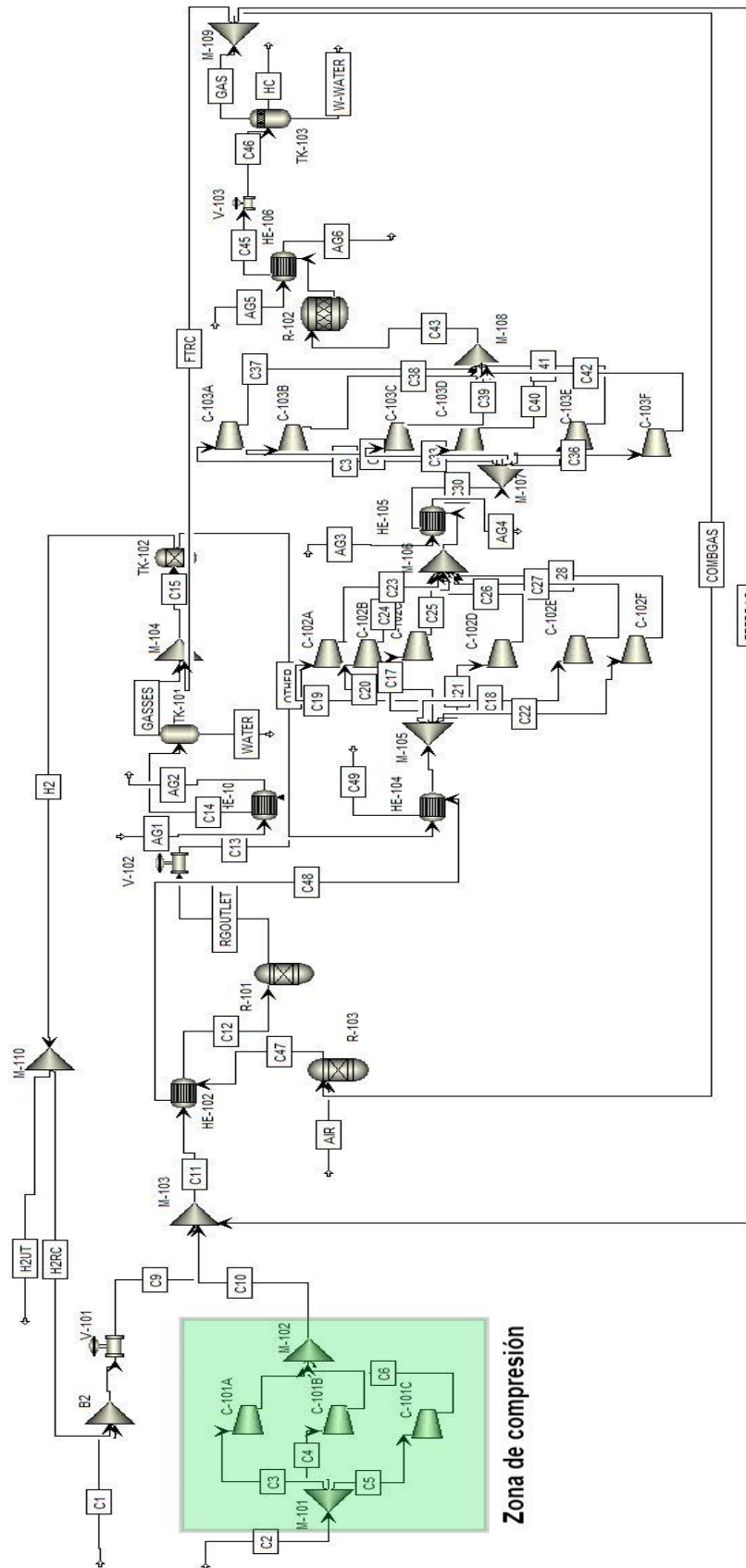


Figura 14. Simulación en Aspen Plus V8.8 para presiones de 4 y 7 bar en el reactor de RWGS

Los diagramas de flujo mostrados en la **Figura 13** y la **Figura 14** se distinguen en que el reactor R-101 opera a 1 bar en el caso anteriormente explicado y a 4 y 7 bar en el caso alternativo. El funcionamiento es idéntico, pero se distingue en que la corriente de CO₂ (C2) que es suministrada a 1 bar requiera su compresión. Para ello se añaden 3 compresores que actúan en paralelo para llegar al valor necesario en cada caso acompañados de sus respectivos separadores y mezcladores de corriente tal y como aparece marcado con un recuadro en la **Figura 14**. Aquello sobre lo que repercute la varianza de presión y temperatura será visto de forma cuantitativa más adelante, así como el coste añadido por requerir más compresores en los casos de 4 y 7 bar.

[98], [99][99]A continuación, se procede a una explicación más detallada de ciertos componentes del proceso y sus respectivos funcionamientos:

- Reactor de RWGS (R-101): la primera idea que se tuvo para este reactor era su simulación como un reactor de tipo *PRF* (*Plug Flow Reactor*), o de flujo pistón. Este requería de parámetros e información muy concreta sobre el catalizador tal y como es la cinética. Se programó calculando la cinética de reacción mostrada en las ecuaciones siguientes:

$$R_1 = k_1 * \frac{p_{H_2}^{0.5} * p_{CO_2}^{0.5} * \left(1 - \frac{p_{CH_4} - p_{H_2}^2}{p_{H_2}^4 * p_{CO_2} * K_{eq}}\right)}{\left(1 + K_{OH} * \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} * p_{H_2}^{0.5} + K_{mix} * p_{CO_2}^{0.5}\right)^2} \text{ (mol(kg}_{cat} * s)(kg_{cat} * s)(kg_{cat} * s)(kg_{cat} * s)^{-1})$$

Ecuación 26. Ecuación para el cálculo de la velocidad de reacción de la reacción de metanación de CO₂ [125]

$$k_1 = 6.071 * 10^{10} \text{ (Pa * K * g}_{cat} * s)$$

Ecuación 27. Ecuación para el cálculo del parámetro k₁ de la reacción de metanación de CO₂ [125]

$$R_2 = \frac{k_2 * K_c * P_{CO}^{0.5} * P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_c * P_{CO} + K_{OH} * P_{H_2O} * P_{H_2}^{-0.5})(1 + K_c * P_{CO} + K_{OH} * P_{H_2O} * P_{H_2}^{-0.5})^2} \text{ (mol (kg}_{cat} * s)^{-1})$$

Ecuación 28. Ecuación para el cálculo de la velocidad de reacción de la reacción de RWGS [125]

$$k_2 = 3.34 \cdot 10^6 * \exp\left(-\frac{74000}{RT}\right) \text{ (Pa * K * g}_{cat} * s)$$

Ecuación 29. Ecuación para el cálculo del parámetro k₂ de la reacción de RWGS [125]

Otros de los parámetros a calcular eran las dimensiones del reactor:

Esta ecuación relaciona el volumen del reactor y el volumen del lecho con la porosidad que adopta el catalizador, el cual es un dato dependiendo de qué catalizador se utilice.

$$V_{catalizador} = m_{catalizador} v_t$$

Ecuación 30. Ecuación para calcular el volumen de catalizador en el reactor

$$V_{reactor} = \frac{V_{catalizador}}{\varepsilon}$$

Ecuación 31. Ecuación para calcular el volumen del reactor

Mediante el uso de estas tres ecuaciones se pudo calcular el volumen del reactor y, por lo tanto, las dimensiones. Estas fueron de casi 8 metros de largo y 2 metros de diámetro.

A pesar de suministrar cinéticas fiables y una geometría del reactor con datos de confianza, no se pudo realizar el proceso correctamente. Dado este problema se decidió probar con un reactor de tipo *R-Gibbs*. Este reactor tiene en cuenta datos termodinámicos exclusivamente, por lo que basta con incluir como datos de partida la presión y temperatura de operación y especificar algunos de los componentes que se obtendrán como producto de las reacciones. Este método funcionó y por lo tanto se adoptó el reactor de RWGS R-101 como un reactor de tipo *R-Gibbs*.

- Reactor de Fischer-Tropsch (R-102): el reactor utilizado para este proceso es un reactor estequiométrico que permite mantener la relación estequiométrica constante a lo largo del proceso. En *Aspen Plus* este tipo de reactores se denominan *R-Stoic*.

Los requerimientos del reactor *R-Stoic* son únicamente reacciones estequiométricas y sus conversiones, haciendo de este reactor uno idóneo para procesos que alberguen muchas reacciones, tal y como este. Alrededor de unas 40 reacciones que implican la producción de todo tipo de hidrocarburos fueron introducidas, haciendo una aproximación bastante realista de este proceso. La temperatura de este proceso, así con la presión se mantuvo constante, a diferencia de lo acontecido en el reactor R-101. La presión impuesta fue de 25 bar y la temperatura para el reactor en cuestión fue de 300 °C. Las reacciones efectuadas en el reactor se muestran a continuación:

Tabla 3.2. Reacciones en el reactor R-Stoic (1) [126]

Reacción	Ratio de conversión basado en el CO (%)
$5CO_{(g)} + 11H_{2(g)} \rightarrow C_5H_{12(g)} (n - Penteno) + 5H_2O_{(g)}$	0,029274
$5CO_{(g)} + 10H_{2(g)} \rightarrow C_5H_{10(g)} (Penteno) + 5H_2O_{(g)}$	0,280194
$6CO_{(g)} + 13H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{14(g)} (n - Hexano) + 6H_2O_{(g)}$	0,460020
$6CO_{(g)} + 13H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{14(g)} (iso - Hexano) + 6H_2O_{(g)}$	0,010455
$6CO_{(g)} + 12H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{12(g)} (Hexeno) + 6H_2O_{(g)}$	1,957176
$7CO_{(g)} + 15H_{2(g)} \rightarrow C_7H_{16(g)} (n - Heptano) + 7H_2O_{(g)}$	0,953496
$7CO_{(g)} + 15H_{2(g)} \rightarrow C_7H_{16(g)} (iso - Heptano) + 7H_2O_{(g)}$	0,138006
$7CO_{(g)} + 14H_{2(g)} \rightarrow C_7H_{14(g)} (Hepteno) + 7H_2O_{(g)}$	4,336734
$7CO_{(g)} + 14H_{2(g)} \rightarrow C_7H_{14(g)} (Cicloheptano) + 7H_2O_{(g)}$	0,589662
$7CO_{(g)} + 11H_{2(g)} \rightarrow C_7H_8(g) (Tolueno) + 7H_2O_{(g)}$	0,209100
$8CO_{(g)} + 17H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{18(g)} (n - Octano) + 8H_2O_{(g)}$	0,836400
$8CO_{(g)} + 17H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{18(g)} (iso - Octano) + 8H_2O_{(g)}$	0,3380378
$8CO_{(g)} + 16H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{16(g)} (Octeno) + 8H_2O_{(g)}$	0,526932
$8CO_{(g)} + 16H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{16(g)} (Ciclooctano) + 8H_2O_{(g)}$	0,627300
$8CO_{(g)} + 13H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{10(g)} (Etilbenceno) + 8H_2O_{(g)}$	0,255102
$9CO_{(g)} + 19H_{2(g)} \rightarrow C_9H_{20(g)} (n - Nonano) + 9H_2O_{(g)}$	1,045500
$9CO_{(g)} + 19H_{2(g)} \rightarrow C_9H_{20(g)} (iso - Nonano) + 9H_2O_{(g)}$	3,086316
$9CO_{(g)} + 18H_{2(g)} \rightarrow C_9H_{18(g)} (Noneno) + 9H_2O_{(g)}$	2,120274
$9CO_{(g)} + 18H_{2(g)} \rightarrow C_9H_{18(g)} (Ciclononano) + 9H_2O_{(g)}$	1,739712
$9CO_{(g)} + 15H_{2(g)} \rightarrow C_9H_{12(g)} (Etilbenceno) + 9H_2O_{(g)}$	0,648210
$10CO_{(g)} + 21H_{2(g)} \rightarrow C_{10}H_{22(g)} (n - Decano) + 10H_2O_{(g)}$	1,221144
$10CO_{(g)} + 21H_{2(g)} \rightarrow C_{10}H_{22(g)} (iso - Decano) + 10H_2O_{(g)}$	1,768986
$10CO_{(g)} + 20H_{2(g)} \rightarrow C_{10}H_{20(g)} (Deceno) + 10H_2O_{(g)}$	0,209100

Tabla 3.3. Reacciones en el reactor R-Stoic (2) [126]

Reacción	Ratio de conversión basado en el CO (%)
$10CO_{(g)} + 20H_{2(g)} \rightarrow C_{10}H_{20(g)} \text{ (Ciclodecano)} + 10H_2O_{(g)}$	0,322014
$10CO_{(g)} + 17H_{2(g)} \rightarrow C_{10}H_{14(g)} \text{ (Dureno)} + 10H_2O_{(g)}$	5,762796
$11CO_{(g)} + 23H_{2(g)} \rightarrow C_{11}H_{24(g)} \text{ (n - Undecano)} + 11H_2O_{(g)}$	0,447474
$11CO_{(g)} + 23H_{2(g)} \rightarrow C_{11}H_{24(g)} \text{ (iso - Undecano)} + 11H_2O_{(g)}$	0,769488
$11CO_{(g)} + 22H_{2(g)} \rightarrow C_{11}H_{22(g)} \text{ (Undeceno)} + 11H_2O_{(g)}$	0,062730
$11CO_{(g)} + 22H_{2(g)} \rightarrow C_{11}H_{22(g)} \text{ (Cicloundecano)} + 11H_2O_{(g)}$	0,083640
$11CO_{(g)} + 19H_{2(g)} \rightarrow C_{11}H_{16(g)} \text{ (Pentametilbenceno)} + 11H_2O_{(g)}$	0,798762
$12CO_{(g)} + 25H_{2(g)} \rightarrow C_{12}H_{26(g)} \text{ (n - Dodecano)} + 12H_2O_{(g)}$	0,210355
$12CO_{(g)} + 25H_{2(g)} \rightarrow C_{12}H_{26(g)} \text{ (iso - Dodecano)} + 12H_2O_{(g)}$	0,171462
$12CO_{(g)} + 24H_{2(g)} \rightarrow C_{12}H_{24(g)} \text{ (Dodeceno)} + 12H_2O_{(g)}$	0,013382
$12CO_{(g)} + 24H_{2(g)} \rightarrow C_{12}H_{24(g)} \text{ (Ciclododeceno)} + 12H_2O_{(g)}$	0,005018
$12CO_{(g)} + 17H_{2(g)} \rightarrow C_{12}H_{10(g)} \text{ (Bifenil)} + 12H_2O_{(g)}$	0,832218
$13CO_{(g)} + 27H_{2(g)} \rightarrow C_{13}H_{28(g)} \text{ (n - Tridecano)} + 13H_2O_{(g)}$	0,209100
$13CO_{(g)} + 27H_{2(g)} \rightarrow C_{13}H_{28(g)} \text{ (iso - Tridecano)} + 13H_2O_{(g)}$	0,008364
$13CO_{(g)} + 26H_{2(g)} \rightarrow C_{13}H_{26(g)} \text{ (Trideceno)} + 13H_2O_{(g)}$	0,878220
$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)} \text{ (Metano)} + H_2O_{(g)}$	6,120000
$4CO_{(g)} + 9H_{2(g)} \rightarrow C_2H_4(g) \text{ (Etileno)} + C_2H_6(g) \text{ (Etano)} + 4H_2O_{(g)}$	4,267000
$6CO_{(g)} + 13H_{2(g)} \rightarrow C_3H_6(g) \text{ (Propileno)} + C_3H_8(g) \text{ (Propano)} + 4H_2O_{(g)}$	3,179000
$8CO_{(g)} + 17H_{2(g)} \rightarrow C_4H_8(g) \text{ (Buteno)} + C_4H_{10(g)} \text{ (Butano)} + 8H_2O_{(g)}$	5,814000
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	23,800000

Compresores: la cantidad de trenes de compresión dependen del caso analizado. En el caso de 1 bar, solo se requieren trenes de compresión mientras que en el caso de 4 y 7 bar hubieron 3. Los trenes de compresión requieren de diferentes etapas en función de las condiciones de operación. Cuando son altas presiones que se necesitan alcanzar hay que trabajar con varias etapas de compresión para que el ratio de compresión no desemboque en la ruptura mecánica del compresor. Tras cada compresión es necesaria

un sistema de refrigeración para controlar la presión de operación en cada caso. . En el caso de 4 y 7 bar sí se requiere aumentar la presión de la corriente de CO₂ hasta el valor pertinente en cada. Los 2 trenes de compresión que comparten ambas simulaciones consisten en adaptar el gas de síntesis a los 25 bar comentados con anterioridad a los que se introduce la alimentación al reactor R-102. Se observan numerosos compresores en paralelo en cada uno de los trenes de compresión. Esto se debe a que, al requerir la compresión de altos caudales de gas, se necesita separar la cantidad introducida para hacer de estos compresores algo más económico y, sobre todo, realista. En el caso del gas de síntesis se requieren 25 bar, presión que no se puede alcanzar de forma unilateral con un solo compresor, sin requerir de un tren de compresión por parte de estos. Por esto, se hizo uso de la **Ecuación 32** para deducir la presión de salida intermedia.

$$r_{opt} = \sqrt{\frac{P_{out}}{P_{in}}}$$

Ecuación 32. Cálculo del ratio de presiones óptimo para un tren de compresión [127]

Donde r_{opt} es el ratio de presiones óptimo para el tren de compresión y P_{out} y P_{in} son la presión de salida en bar y entrada del tren respectivamente.

Para calcular la presión a la que salen cada una de las corrientes de cada parte del tren de compresión se calcula el producto de r_{opt} y P_{in} . De esta forma se deduce que la presión de salida de la primera parte del tren de compresión es de 5 bar (coincidiendo este valor con r_{opt}) y, por lo tanto, la presión de salida se determina como 25 bar. Este tren de compresión consta de 2 etapas.

El tren de compresión alberga más compresores que la compresión del CO₂ debido a requerir la compresión de mayor caudal y a mayores presiones.

- Intercambiadores de calor: al principio de la simulación en el software, para simplificar y evitar problemas de convergencia relacionados con los intercambiadores, se procedió con la utilización del intercambiador de calor *Heater*. Este tipo de intercambiador de calor no requiere definir las corrientes de servicio para su calentamiento o enfriamiento. Posteriormente, una vez simulado el proceso y conocido el calor intercambiado entre las corrientes de proceso, se sustituyó el bloque “*Heater*” por el bloque “*HeatX*”, el cual ya se especificó las corrientes de entrada tanto de la corriente de proceso como la corriente de servicio. Mediante el uso de estos intercambiadores de calor, el cálculo de la cantidad de agua de refrigeración requerida ha sido efectuado, lo cual es parte indispensable para el análisis económico del proceso.
- Horno: la necesidad de calentar la materia prima que se introduce en el reactor R-101 ha exigido la implementación del R-103 para combustionar gas de síntesis con el objetivo de alcanzar la temperatura requerida en cada caso. Consiste en recircular parte del gas de síntesis que no ha conseguido su transformación en hidrocarburo líquido. Este gas de síntesis obtenido como producto tras el R-102 donde se produce la síntesis de Fischer-Tropsch es utilizado como alimentación para el horno R-103. El objetivo, además de ser calentar a altas temperaturas la materia prima suministrada, es también la optimización energética del proceso. Las temperaturas que se necesitan alcanzar podían ser 550 °C u 800 °C (en el caso de 250 °C no se requirió dicha corriente).

3.4 Parámetros de estudio

Los diferentes casos planteados para este trabajo de fin de grado han de ser valorados y comparados siguiendo una serie de parámetros que fluctúan en función de las condiciones de presión y temperatura a las que se expone el reactor de RWGS R-101.

Todos los parámetros analizados a continuación han sido comparados con bibliografía, concordando de esta forma con los resultados [98].

3.4.1 Conversión de CO₂

Uno de los parámetros más relevantes en este proceso es la conversión de CO₂. Este valor varía en función de la presión y, principalmente, la temperatura.

El valor de la conversión no es lineal, si no que tiene altos valores a temperaturas bajas (250 °C) y altas (800 °C). Esto sucede debido a que a bajas temperaturas se convierte el CO₂ principalmente en CH₄ y a temperaturas altas la transformación es en CO en su lugar. La conversión obedece a la **Ecuación 33**:

$$\text{Conversión CO}_2 (\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{CO}_2]_{\text{salida}}}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}}}$$

Ecuación 33. Conversión de CO₂

Aquí, [CO₂]_{entrada} corresponde a la concentración de CO₂ en la entrada del reactor y [CO₂]_{salida} a la concentración de CO₂ en la salida del reactor. Todos los anteriores en kmol/m³.

3.4.2 Selectividad de CO y CH₄

Como se comentó anteriormente, no sólo es relevante la conversión del CO₂ en sí misma, si no la conveniencia que se tenga en el propio proceso. En este caso, lo interesante es que el CO₂ se convierta en CO en el mayor grado posible, evitando la formación del CH₄ que no sirve al proceso de Fischer-Tropsch, ya que este busca su funcionamiento mediante la síntesis de CO. Por esta razón la selectividad de estos dos productos provenientes de la reacción de RWGS y metanación respectivamente deben ser valorados, cuantificados y analizados. La selectividad de CO y CH₄ corresponde a las ecuaciones mostradas a continuación:

$$\text{Selectividad CO} (\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{salida}}}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{CO}_2]_{\text{salida}}}$$

Ecuación 34. Selectividad de CO

$$\text{Selectividad CH}_4 (\%) = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{salida}}}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{CO}_2]_{\text{salida}}}$$

Ecuación 35. Selectividad de CH₄

Donde [CO]_{salida} corresponde a la concentración de CO a la salida, [CO₂]_{entrada} corresponde a la concentración de CO₂ a la entrada, [CO₂]_{salida} corresponde a la concentración de CO₂ a la salida y [CH₄]_{salida} corresponde a la concentración de CH₄ a la salida. Todos los anteriores en kmol/m³.

3.4.3 Demanda eléctrica y energética

Para este trabajo de fin de grado, el control sobre la electricidad y la energía son vitales para evaluar el proceso

desde un punto de vista técnico-económico. Estos parámetros engloban la demanda electricidad y térmica requerida para transformar las materias primas (CO_2 y H_2) en una corriente producto (HC) que tengan un valor añadido.

La demanda eléctrica se compone por el sumatorio de todos los componentes que requieren electricidad en la planta. Con dicha premisa, se detecta que aquellos componentes son los compresores. Dicho esto, la demanda eléctrica se compone del sumatorio del consumo energético de los 15 compresores de la planta.

En el caso de la demanda energética, se ha determinado como nula en este trabajo de fin de grado. Esto se debe a que el calor que necesita ser suministrado al proceso en los intercambiadores HE-102 y HE-104 son calentados con gases de combustión. Estos gases provienen del reactor R-103, donde se quema parte del gas de síntesis con el propósito de obtener altas temperaturas para obtener una corriente para suministrar dichos intercambiadores. La zona de captura de CO_2 también acumula demanda energética, pero al suponer la compra del CO_2 este valor no se considerará.

3.4.4 Cantidad de hidrocarburo sintetizado

A pesar del enfoque en el reactor de RWGS no hay que olvidar que el objetivo de este proceso es precisamente la formación de hidrocarburo en el reactor de Fischer-Tropsch. La intención indiscutible de obtener un buen gas de síntesis en el reactor de RWGS es la obtención de la mayor cantidad posible de hidrocarburos cuya venta será el beneficio del proceso planteado.

Las condiciones del reactor de Fischer-Tropsch se mantendrá constante ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 25 bar), sin embargo, los valores obtenidos no lo serán. Las condiciones anteriores al proceso podrán determinar la calidad de la materia que entra al reactor de Fischer-Tropsch que, posteriormente, se convertirá en la cantidad de producto obtenida. Estos valores se obtienen mediante la simulación ejecutada en el software *Aspen Plus V8.8*. Estos valores podrán ser expresados en kmol/h , kg/h , tn/anuales , etc.

Eventualmente, los valores de producto obtenidos se unirán con el estudio económico, asegurando de esta forma el precio que presentará formar el producto. Si este valor entra dentro de unos estándares que desemboquen en una rentabilidad aceptable del proceso, este proceso será, en efecto, totalmente viable.

3.5 Casos estudiados y validación del modelo

En este trabajo de fin de grado las condiciones que se han de decidir y las más importantes y características son aquellas condiciones a las que se expone el reactor de RWGS. Estas condiciones son las que determinarán la cantidad de hidrocarburo que se obtendrá a la salida y, por consiguiente, lo más importante a valorar. También hay otros factores que pueden ser relevantes como las condiciones del reactor de Fischer-Tropsch pero este tiene unas condiciones estándar que utilizan multitud de estudios, calificando dichas características como las óptimas. Estas condiciones en el reactor de Fischer-Tropsch serán de $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 25 bar, tal y como se verifican en numerosos estudios [99].

Una serie de 3 temperaturas y 3 presiones distintas serán valoradas en el reactor de RWGS. Esta recombinación dará un total de 9 casos, los cuales, en función de sus resultados, serán descartados o seleccionados. Esta serie de 3 temperaturas y 3 presiones han sido cuidadosamente seleccionados valorando el efecto que tienen estas condiciones en las reacciones de RWGS y metanación. Estas condiciones repercutirán directamente en el resultado obtenido como producto en el reactor de Fischer-Tropsch. La masa obtenida como producto será el

factor determinante para escoger el caso más favorable para el proceso.

La validación del modelo es parte indispensable de cualquier proyecto, de esta forma se pueden valorar los datos obtenidos y compararlos con otros procesos similares al estudiado. La metodología adoptada para la validación del modelo es simple. Los parámetros que caractericen el correcto funcionamiento del proceso pasan a ser comparados y analizados con la bibliografía en la que se sostiene el proyecto. Los parámetros analizados son:

- Conversión de CO₂.
- Selectividad de CO.
- Selectividad de CH₄.
- Cantidad de hidrocarburo sintetizado.

Mediante la comparación de los parámetros siguientes efectuada en el **Capítulo 4** se podrá considerar la consistencia y coherencia del proceso con la realidad obtenida por otros estudios bibliográficos investigados previamente.

3.6 Análisis económico

Todo análisis económico se compone de costes de inversión (CAPEX) y costes de operación (OPEX).

3.6.1 Costes de inversión (CAPEX)

3.6.1.1 Cálculo de costes de equipos

Para el cálculo de estos costes lo principal es calcular el coste de los equipos. Para esta labor se hace uso del método de Williams:

Consiste en la estimación del coste de un equipo en función del coste de otro de características generales. Este método utiliza el factor capacidad del equipo en cuestión para hacer una proporción de cuánto costaría un equipo de similares características, pero diferentes dimensiones o cualquier factor particular. El método de Williams hace uso de la **Ecuación 36** para llevar a cabo su análisis.

$$\frac{C_{\text{equipo } a}^{\circ}}{C_{\text{equipo } b}^{\circ}} = \left(\frac{A_a}{A_b}\right)^n$$

Ecuación 36. Ecuación para el método de Williams

Donde $C_{\text{equipo } a}^{\circ}$ y A_a son el coste y capacidad de un equipo respectivamente, $C_{\text{equipo } b}^{\circ}$ y A_b son el coste y capacidad de otro equipo y n es el exponente de coste y varía en función del tipo de equipo cuyo coste se quiere aproximar mediante este método.

Para la actualización de los costes, se hace uso de:

$$\frac{C_{\text{equipo } \text{actual}}^{\circ}}{C_{\text{equipo } \text{pasado}}^{\circ}} = \frac{CEPCI_{\text{actual}}}{CEPCI_{\text{pasado}}}$$

Ecuación 37. Conversión de costes mediante el CEPCI

Donde $C^{\circ}_{\text{equipo actual}}$ es el coste del equipo en la actualidad, $C^{\circ}_{\text{equipo pasado}}$ es el coste del equipo en el pasado, $CEPCI_{\text{actual}}$ y $CEPCI_{\text{pasado}}$ son el Índice de Coste de Plantas de Ingeniería Química, cuyo número se valora cada año con la intención de hacer posible la conversión de costes.

La mayor complejidad de este método es la búsqueda bibliográfica sobre otros equipos de prestaciones similares a los que asemejar el equipo que se pretende valorar.

Mediante el uso de este método y el acceso a datos de instalaciones similares a esta, el cálculo de los equipos es obtenido.

3.6.1.2 Cálculo de la inversión inicial

El cálculo de la inversión inicial se fundamenta en el método de Chilton:

Método utilizado para simular el coste de un sistema en su totalidad. Este se basa en el coste de los principales equipos instalados en la planta, tales como pueden ser en este caso los reactores, compresores, tanques e intercambiadores de calor.

El método de Chilton suele acarrear alrededor de un 10-15% de error sobre el valor real de la planta [128]. La fiabilidad de este método recae principalmente en el conocimiento del proceso dado que se requiere toma de decisiones sobre las características de este, en función del criterio del diseñador del proceso. En la **Tabla 3.4** se puede observar la clase de valoraciones que este método requiere sobre el proceso.

Tabla 3.4. Método de Chilton (CAPEX) [129]

Coste	Parámetro	Condición	Factor	Concepto
C1	Coste equipos principales	-	1	$C1 = \sum CT$
C2	Coste equipos instalados	-	1,40-2,20	$C2 = f2 * C1$
C3	Coste de tuberías	Plantas con sólidos Plantas mixtas Plantas con fluidos	0,07-0,10 0,10-0,30 0,30-0,60	$C3 = f3 * C2$
C4	Coste de instrumentación	Poca automatización Algo de automatización Total automatización	0,02-0,05 0,05-0,10 0,30-0,60	$C4 = f4 * C2$
C5	Edificios y preparación del terreno	Planta externa Mixta Interna	0,05-0,20 0,20-0,60 0,10-0,15	$C5 = f5 * C2$
C6	Auxiliares (potencia, vapor, agua)	Pequeña ampliación Ampliación grande Nueva extensión	0-0,05 0,05-0,25 0,25-1	$C6 = f6 * C2$
C7	Líneas exteriores	Unidad integrada Unidad separada Unidad dispersa	0-0,05 0,05-0,15 0,15-0,25	$C7 = f7 * C2$
C8	Coste directo total	-	-	$C8 = \sum ci$
C9	Ingeniería y construcción	Complejidad simple Complejidad complicada	0,20-0,35 0,35-0,50	$C9 = f9 * C8$
C10	Contingencia y beneficio del contratista	Proceso completado Proceso sujeto a cambios Proceso especulativo	0,10-0,20 0,20-0,30 0,30-0,50	$C10 = f10 * C8$
C11	Factor del tamaño	Grande Pequeña Planta piloto	0-0,05 0,05-0,15 0,15-0,35	$C11 = f11 * C8$
C12	Coste indirecto total	-	-	$C12 = \sum ci$
CTF	Coste total	-	-	$CTF = C8 + C12$

Con las condiciones expuestas en la **Tabla 3.5** se puede analizar el proceso, definiendo de esta forma el factor pertinente para cada parámetro. Las asunciones tomadas para cada uno de los parámetros se exponen en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.5. Asunciones acerca del método de Chilton

Coste	Asunción	Comentarios
C1	-	-
C2	-	-
C3	Plantas con fluidos	La planta opera con fase líquida y fase gas líquida casi en su totalidad.
C4	Completa automatización	Se considera que la planta en cuestión albergará una completa autonomía mediante la automatización del proceso.
C5	Mixta	La construcción será nueva pero no se requerirá la presencia de todos los equipos en interior, por lo tanto, se estima una planta mixta.
C6	Nueva extensión	La planta en cuestión no está construida aún, por lo que una nueva construcción es necesaria para todo tipo de auxiliares.
C7	Unidad separada	Las necesidades de la planta se ajustan a una unidad separada más que a una totalmente integrada.
C8	-	-
C9	Complejidad complicada	La complejidad del proceso, al ser una agrupación de nuevas tecnologías, se estima que será más bien complicada.
C10	Proceso sujeto a cambios	Al ser una nueva planta cuyo proceso no está totalmente implementado en el resto del mundo, esperar un proceso sin estar sujeto a cambios no sería realista y pecaría de optimista.
C11	Grande	A pesar de que este proceso sea semi-industrial, las dimensiones de los equipos son notablemente grandes.
C12	-	-
CTF	-	-

3.6.2 Costes de operación (OPEX)

3.6.2.1 Coste de materias primas

Las materias primas requeridas para este proceso son: H₂, CO₂ y catalizador.

- Catalizador: se descompone en el catalizador del reactor de RWGS y de Fischer-Tropsch.
 1. Catalizador de RWGS: consiste en un catalizador basado en el níquel. Se ha calculado con el software hasta alcanzar la conversión necesaria en el proceso.

2. Catalizador de Fischer-Tropsch: en este caso, el catalizador de rutenio es muy efectivo, pero excesivamente caro y es muy difícil que cumpla la demanda. El catalizador de cobalto sin embargo es mucho más barato y ofrece muy buena conversión. Por lo tanto, se utilizará el catalizador basado en el cobalto. El volumen del reactor no lo ofrece el software, pero se puede calcular con una correlación:

$$V_{reactor\ FT} (m^3) = \frac{V_{reactor\ RWGS} (m^3) * Q_{reactor\ FT} (\frac{t}{h})}{Q_{reactor\ RWGS} (\frac{t}{h})}$$

Ecuación 38. Cálculo del volumen del reactor de Fischer-Tropsch

Donde $V_{reactor\ FT}$ y $V_{reactor\ RWGS}$ corresponden al volumen de los reactores de Fischer-Tropsch y RWGS respectivamente y $Q_{reactor\ FT}$ y $Q_{reactor\ RWGS}$ son el caudal del reactor de Fischer-Tropsch y RWGS respectivamente.

Conociendo el valor estimado del volumen del reactor de Fischer-Tropsch se puede calcular la cantidad de catalizador necesario porque por cada metro cúbico de reactor se introducen 600 kilogramos de catalizador [130]. Luego:

$$m_{catalizador} (kg) = V_{reactor\ FT} (m^3) * 600 (kg)$$

Ecuación 39. Cálculo de la masa de catalizador en el reactor de Fischer-Tropsch

Donde $m_{catalizador}$ es la masa del catalizador, $V_{reactor\ FT}$ es el volumen del reactor anteriormente calculado y 600 es la cantidad de kilogramos por metro cúbico de catalizador que requiere el reactor. Un catalizador puede funcionar sin ser desactivado durante 5 años en promedio [131], luego el coste anual será ese coste entre el número de años.

Por lo tanto, el coste será:

$$Coste \left(\frac{\text{€}}{\text{año}} \right) = \frac{m_{catalizador} (kg) * coste_{catalizador} \left(\frac{\text{€}}{kg} \right)}{5}$$

Ecuación 40. Cálculo del coste del catalizador

Donde el coste es dividido entre 5 para hallar el coste anual, $m_{catalizador}$ es la masa de catalizador y $coste_{catalizador}$ será el coste particular para cada uno de los catalizadores.

El coste del catalizador del reactor de RWGS es de 16,6 €/kg [132] y el del reactor de Fischer-Tropsch es de 3,67 €/kg [133].

- Hidrógeno: el hidrógeno ha de provenir de la electrólisis y proceder de energías renovables. El coste de este es de 4,78 €/kg [134]. El coste se calcula siguiendo:

$$Coste (M€/año) = m_{H_2} (tn/año) * coste_{H_2} \left(\frac{\text{€}}{tn} \right)$$

Ecuación 41. Cálculo del coste del hidrógeno necesario

Donde $coste$ es el coste del hidrógeno anual, m_{H_2} es la masa de hidrógeno necesaria y $coste_{H_2}$ es el precio por kilogramo de la materia prima.

- Dióxido de carbono: a pesar de ser un contaminante alberga un coste. El coste es de 1,2 €/kg [135].

$$\text{Coste (M€/año)} = m_{CO_2} \text{ (tn/año)} * \text{coste}_{CO_2} \left(\frac{\text{€}}{\text{tn}} \right)$$

Ecuación 42. Cálculo del coste del dióxido de carbono necesario

Donde coste es el coste del dióxido de carbono anual, m_{CO_2} es la masa de dióxido de carbono necesaria y coste_{CO_2} es el precio por kilogramo de la materia prima.

3.6.2.2 Coste de utilidades

Las utilidades se descomponen en electricidad, vapor de agua y agua de refrigeración. Para este trabajo de fin de grado, el vapor no se necesita dado que el calor suministrado se obtiene mediante la 56ediant ee de parte del gas de síntesis del reactor de Fischer-Tropsch. El agua de refrigeración y la electricidad son calculadas a partir de los resultados obtenidos mediante el proceso de simulación de los diferentes casos propuestos en este TFG.

- Agua de refrigeración: es utilizada como suministro en los intercambiadores de calor cuyo objetivo es enfriar. Estos valores se han obtenido 56ombustión56 uso del software *Aspen Plus V8.8*. Este coste se calcula según la **Ecuación 43**:

$$\text{Coste} \left(\frac{\text{M€}}{\text{año}} \right) = \frac{m_{\text{total agua}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) * 0,0138 \left(\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right) * 7680 \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right)}{1E6}$$

Ecuación 43. Cálculo del coste del agua de refrigeración

Donde $m_{\text{total agua}}$ corresponde a todo el agua que se requiere para suministrar a los intercambiadores de calor, 0,0138 es el precio del kilogramo de agua de refrigeración [129] y 7680 horas son las horas equivalentes a 320 días de operación, un valor típico en la industria.

- Electricidad: es necesaria su utilización para lograr la compresión. Estos valores son obtenidos mediante la consulta del software *Aspen Plus V8.8*. El cálculo de este coste corresponde a la **Ecuación 44**:

$$\text{Coste} \left(\frac{\text{M€}}{\text{año}} \right) = \frac{\text{Demanda eléctrica global (kWh)} * 0,072 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * 7680 \left(\frac{\text{h}}{\text{año}} \right)}{1E6}$$

Ecuación 44. Cálculo del coste de la electricidad

Donde la demanda eléctrica global equivale a la demanda eléctrica de todos los compresores, 0,072 es el precio del kWh [129] y 7680 horas son las horas equivalentes a 320 días de operación.

3.6.2.3 Coste de operarios

Toda planta requiere el trabajo de operarios por más automatizada que esté. Es por esta razón que se calcula el número de trabajadores necesarios.

Tabla 3.6. Número de operarios por equipo

Equipo	Operarios/equipo	Operarios
Reactor	0,35	0,7
Tanque flash	0,35	1,05
Compresor	0,15	2,25
Intercambiador	0,1	0,6
Horno	0,5	0,5

Siguiendo estos datos se pueden calcular los operarios necesarios para cada uno de los casos.

$$\text{Operarios} = \sum \text{Equipo}_i * \text{Número de operarios}_i$$

Ecuación 45. Cálculo de la cantidad de operarios necesarios

Donde Equipo_i equivale a un equipo y $\text{Número de operarios}_i$ al número de operarios necesarios para el 57ombustión equipo.

El salario de cada uno equivale a 9,78 €/h [129] luego el coste será:

$$\text{Coste} \left(\frac{\text{M€}}{\text{año}} \right) = \frac{\text{Número de operarios} * 9,78 \text{ (€/h)} * 7680 \text{ (h)}}{1E6}$$

Ecuación 46. Cálculo del coste de los operarios anualmente

Donde el número de operarios es calculado anteriormente, 9,78 es el salario por hora, 7680 horas son las horas equivalentes a los 320 días de operación y se divide por un millón para pasar a millones de euros.

3.6.2.4 Coste total de operación total

Esta serie de costes equivalentes al coste I de producción de la planta son considerados siguiendo los valores de la **Tabla 3.7**.

Tabla 3.7. Coste total de operación (OPEX)

Coste	Parámetro	Factor	Concepto
C1	Materias primas	-	-
C2	Electricidad, vapor, agua	-	-
C3	Mantenimiento	0,075	$C3=f3*CTF$
C4	Materiales Auxiliares	1	$C4=f4*C3$
C5	Empaquetado y envío	-	-
C6	Mano de obra directa	-	-
C7	Costes de laboratorio	0,2	$C7=f7*C6$
C8	Supervisión	0,2	$C8=f8*C6$
C9	Dirección en planta	0,5	$C9=f9*C6$
C10	Cargas de capital	0,15	$C10=f10*CTF$
C11	Seguros	0,01	$C11=f11*CTF$
C12	Impuestos locales	0,02	$C12=f12*CTF$
C13	Royalties	0,01	$C13=f13*CTF$
C14	Coste de producción directo (CPD)	-	$C14=\sum ci$
C15	Generales	0,6	$C15=f15*C4$
C16	Gastos de administración	0,02	$C16=f16*CTF$
C17	Impuestos	0,01	$C17=f17*CTF$
C18	Seguros	0,01	$C18=f18*CTF$
C19	Recuperación capital	0,01098	$C19=f19*CTF$
C20	Coste de producción indirecto (CPI)	-	$C20=\sum ci$

Tras esta serie de consideraciones y de aproximaciones, tanto basadas en métodos como el de Williams o el de Chilton para el CAPEX o el cálculo del OPEX, se considera que el modelo económico está sujeto a unas bases sólidas y maduras.

3.6.2.5 Valor actual neto (VAN)

Este valor consiste en una medida utilizada típicamente para valorar la rentabilidad de un proyecto. Este valor se calcula según:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+k)^t} - I_0$$

Ecuación 47. Cálculo del VAN [136]

Donde F_t son los flujos de caja, k es el tipo de interés, n es la cantidad de años que tomará en llevarse a cabo, e I_0 es la inversión inicial.

Dependiendo de la rentabilidad del proceso, el VAN puede ser positivo o negativo. En el caso de ser negativo este nunca será viable económicamente y en el caso de ser positivo podrá ser viable pero el número de años también serán relevantes pues no se puede esperar una rentabilidad en un número de años demasiado alto. Mayores valores del VAN incrementarán los beneficios de la inversión.

3.6.2.6 Tasa interna de rentabilidad (TIR) y tiempo de retorno de la inversión (PBT)

Este valor se calcula con la misma ecuación que el VAN pero en este caso lo que se busca es el interés (k) que hace que el VAN sea 0. Esto equivale a no generar ni pérdidas ni ganancias. Se puede calcular el tiempo de retorno de la inversión (PBT) mediante la siguiente ecuación:

$$PBT \text{ (años)} = \frac{CTF \text{ (€)}}{CF_i \text{ (€/año)}}$$

Ecuación 48. Cálculo del PBT [137]

Donde CTF es la inversión inicial requerida y CF_i es el beneficio neto anual.

Este valor determinará el tiempo necesario para cubrir los gastos y empezar a generar beneficios reales.

Los valores de VAN y TIR están estrechamente relacionados tal y como se ha explicado y como se puede observar en la **Figura 15**.

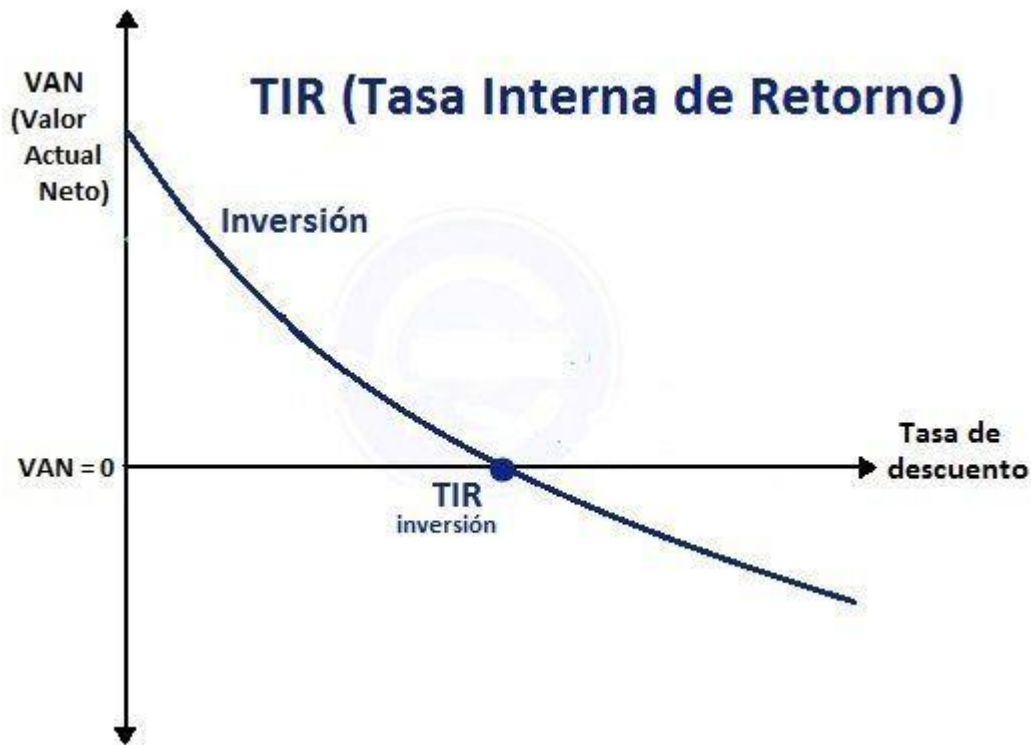


Figura 15. Relación entre VAN y TIR en una inversión [138]

3.6.2.7 Coste de producción por kilogramo de hidrocarburo

El objetivo de este trabajo de fin de grado es evaluar el proceso por el cual se obtienen hidrocarburos como resultado. Para calcular la viabilidad y la única Fuente de ingresos que se supone en este trabajo se calculará el coste por kilogramo de hidrocarburo producido. Esto se conseguirá según la **Ecuación 49**:

$$\text{Coste} \left(\frac{\text{€}}{\text{kg HC}} \right) = \frac{m_{\text{HC}} (\text{kg HC/año})}{\text{CP} (\text{€/año})}$$

Ecuación 49. Cálculo del coste por kilogramo de hidrocarburo producido

Donde m_{HC} es la cantidad másica de hidrocarburo obtenida anualmente y CP es el coste de producción anual del proceso.

Obedeciendo la anterior ecuación, si el precio de venta del hidrocarburo es mayor que el coste de producción del kilogramo de hidrocarburo, este proceso será viable y podrá obtenerse el correspondiente TIR.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados obtenidos por simulación

En este apartado se procede a mostrar y comparar los distintos parámetros valorados en cada uno de los casos, distinguiendo de esta forma entre presiones y temperaturas:

Tabla 4.1. Resultados cuando el reactor de RWGS está a 1 bar y 800, 550 y 250 °C

Parámetro	800 °C	550 °C	250 °C
Conversión CO ₂ (%)	86,751	76,696	93,524
Selectividad CO (%)	99,9	72,718	0,182
Selectividad CH ₄ (%)	0,097	27,283	99,818
Cantidad de H ₂ a la entrada (kmol/h)	7.671,54	8.131,28	10.614,3
Volumen de H ₂ a la entrada (m ³ /h)	15.693,406	16.633,881	21.713,310
Demanda energética (kW)	51.348,6	49.462,1	45.762,6
Demanda eléctrica H ₂	70.149,526	74.353,447	97.058,494
Demanda eléctrica global (kW)	126.127,349	128.444,769	147.450,316
Producción HC (kmol/h)	100,58	41,671	0,099
Producción HC (kg/h)	11.002,544	4.545,87	11,437

Tabla 4.2. Resultados cuando el reactor de RWGS está a 4 bar y 800, 550 y 250 °C

Parámetro	800 °C	550 °C	250 °C
Conversión CO ₂ (%)	86,625	77,404	96,252
Selectividad CO (%)	98,313	35,811	0,058
Selectividad CH ₄ (%)	1,687	64,189	99,942
Cantidad de H ₂ input (kmol/h)	8.884,25	8.940,1	10.614,3
Volumen de H ₂ input (m ³ /h)	18.174,206	18.288,456	21.713,310
Demanda energética (kW)	67.105,29	50.602,99	50.195,19
Demanda eléctrica H ₂	81.238,699	81.749,399	97.058,494
Demanda eléctrica global (kW)	152.973,211	136.981,611	151.882,906
Producción HC (kmol/h)	104,159	27,523	8,12
Producción HC (kg/h)	11.269,472	3.381,922	2.409,044

Tabla 4.3. Resultados cuando el reactor de RWGS está a 7 bar y 800, 550 y 250 °C

Parámetro	800 °C	550 °C	250 °C
Conversión CO ₂ (%)	86,397	79,007	97,020
Selectividad CO (%)	95,359	24,516	0,036
Selectividad CH ₄ (%)	4,641	75,485	99,964
Cantidad de H ₂ input (kmol/h)	8.884,25	8.614,34	10.614,3
Volumen de H ₂ input (m ³ /h)	18.174,206	17.622,600	21.713,310
Demanda energética (kW)	71.572,41	52.451,81	52.011,21
Demanda eléctrica H ₂	81.238,699	78.770,608	97.058,494
Demanda eléctrica global (kW)	157.440,331	135.851,640	153.698,926
Producción HC (kmol/h)	98,265	23,04	1,872
Producción HC (kg/h)	10.675	2.586,884	204,642

A partir de los resultados adjuntos en las anteriores 3 tablas obtenidos mediante la simulación en *Aspen Plus*, se puede confirmar, tal y como se esperaba y concordando con la bibliografía, que altas temperaturas tienen altas generaciones de HC. Esto ocurre porque a bajas temperaturas, en el reactor de RWGS apenas se genera CO, si no CH₄, el cual no reacciona para formar hidrocarburos, tal y como hace el CO. A su vez, altas presiones también garantizan mayor conversión y generación de CO pero en menor medida. Es por esta razón que los casos a valorar solo van a ser a temperaturas de 550 u 800 °C, evitando las evaluaciones sin sentido lógico para el proceso. En consecuencia, los casos seleccionados para ser analizados serán: 800 °C y 7 bar, 800° C y 7 bar, 550 °C y 4 bar y 550 °C y 1 bar.

4.1.1 Conversión de CO₂

En este apartado se procede a valorar las diferentes conversiones en cada uno de los 9 casos. En la **Figura 16** se pueden valorar los distintos valores.

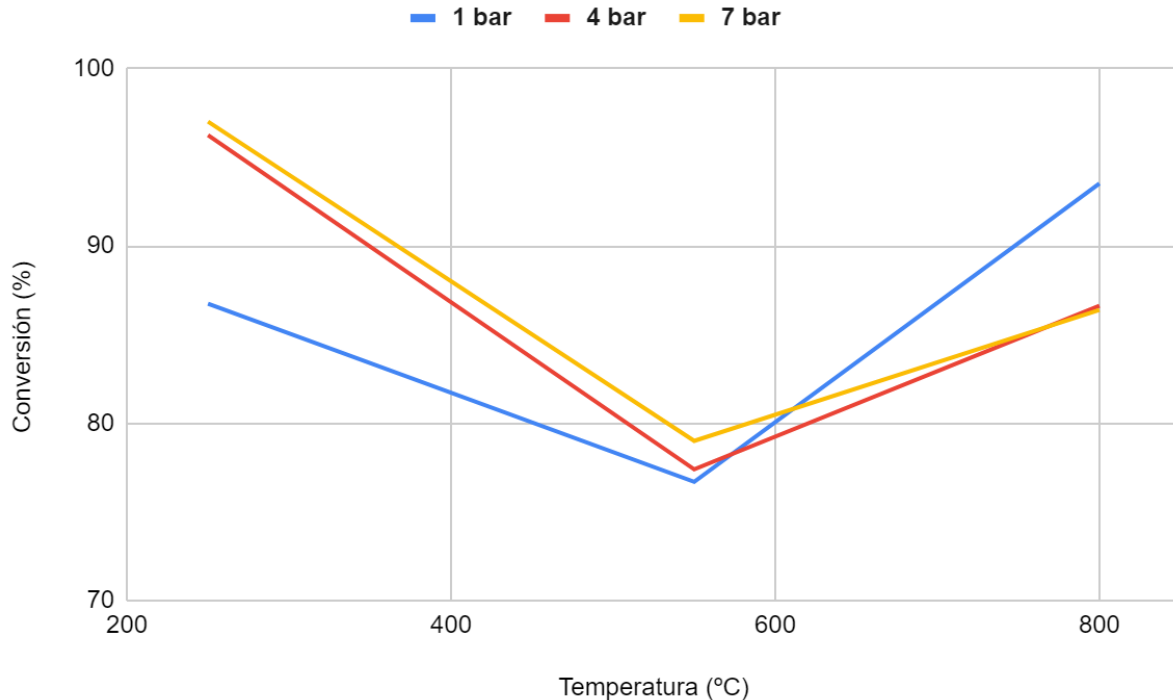


Figura 16. Comparativa de conversiones a diferente presión y temperatura

En la **Figura 16** se observa que la máxima conversión de CO₂ se consigue, de forma analítica sabiendo que se necesita CO y no CH₄, a altas temperaturas. A pesar de que haya altas conversiones a bajas y altas temperaturas, la conversión que se buscará es la que se ofrece a altas temperaturas ya que se obtendrá CO de esta forma.

Los datos obtenidos se pueden corroborar con diferentes estudios que obtienen valores similares a estos. La conversión de CO₂ a 1 bar comienza a 400 °C rondando el 80-85% y posteriormente deja de disminuir alrededor de los 550-600 °C y sobre los 750-800 °C la conversión se reduce ligeramente con respecto a la inicial, rondando también el 80-85% [98], [119]. Estos resultados en los que coinciden diferentes estudios guardan una proporción H₂:CO₂ de 4 y aseguran que los valores obtenidos en la simulación realizada son correctos.

4.1.2 Selectividad de CO y CH₄

Las selectividades de CO y CH₄ en función de la presión y temperatura para cada caso. Estos valores se pueden observar en la **Figura 17**, **Figura 18** y **Figura 19**.

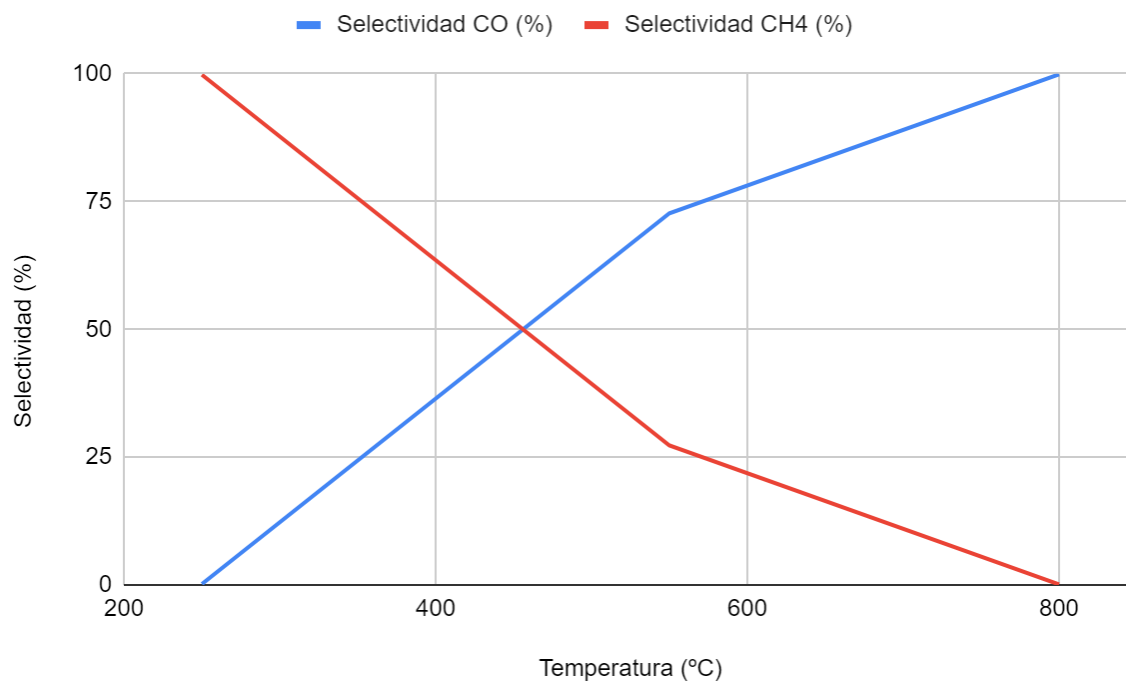


Figura 17. Selectividad a 1 bar

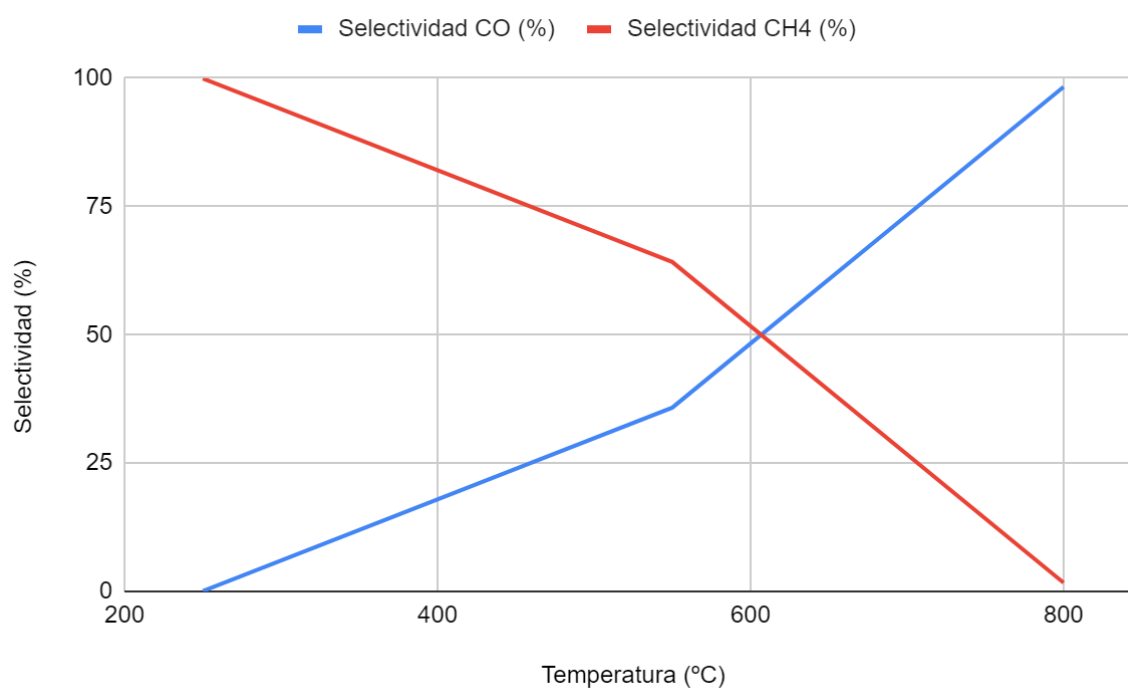


Figura 18. Selectividad a 4 bar

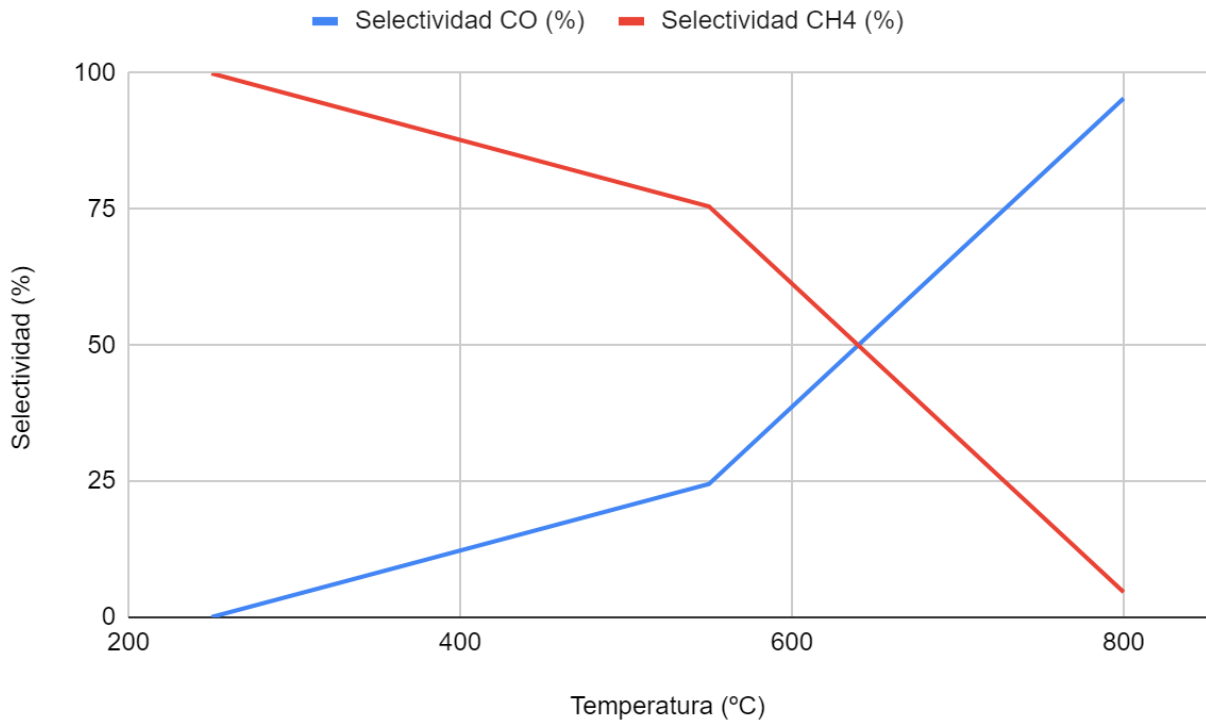


Figura 19. Selectividad a 7 bar

Tras analizar estas gráficas, se puede observar como las 3 convergente en la misma conclusión: las altas temperaturas hacen proliferar la formación de CO, tal y como se pretende. También se puede apreciar como la selectividad por el CH₄ decae más tarde a altas presiones, pero a altas temperaturas esto no es relevante.

Los valores obtenidos en las anteriores figuras aseguran una selectividad íntegra para el CH₄ y, alrededor de los 600-650 °C se llega a una selectividad 50-50. A partir de este punto, la selectividad aumenta hasta obtener casi la totalidad de CO. Varios estudios concuerdan en estos valores y los comportamientos presentados en las figuras anteriores [98], [119]. Siguiendo los similares resultados, se puede concluir con que el modelo es correcto y coherente.

4.1.3 Demanda eléctrica global

En este apartado solo se valora la cantidad de electricidad necesaria en el proceso pues la electricidad de producción de H₂ y captura de CO₂ no se valoran debido a que se ha supuesto su compra.

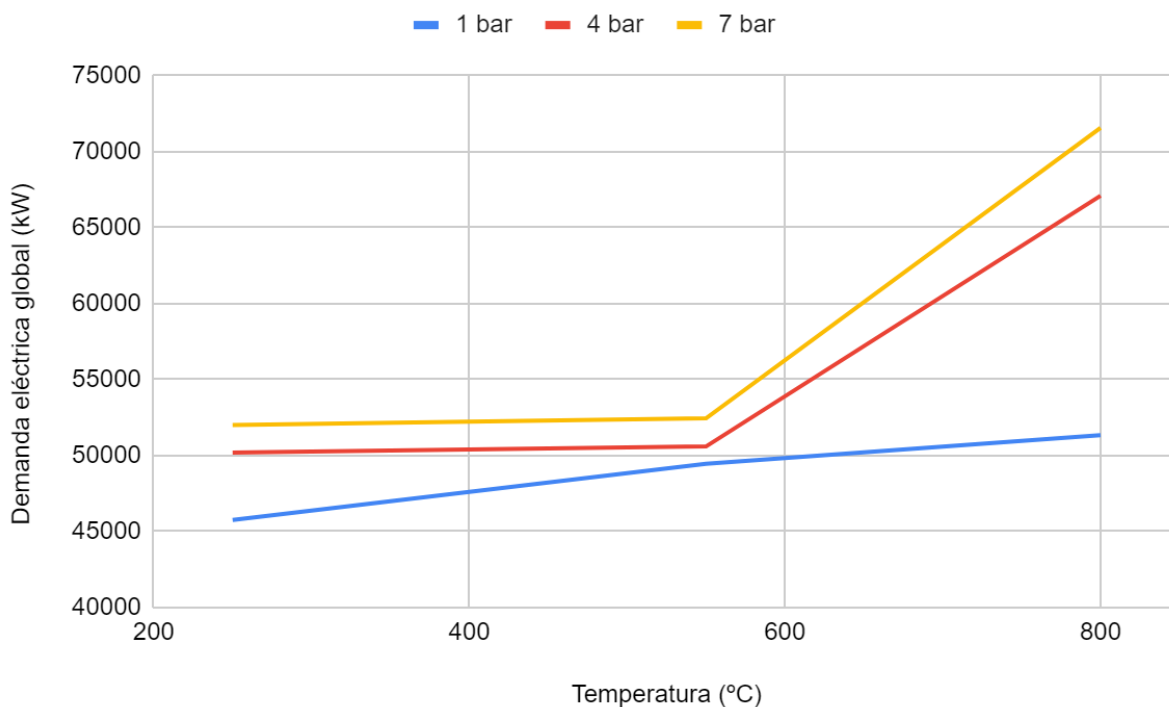


Figura 20. Demanda eléctrica global del proceso

En la **Figura 20**, se observa que aquel que mayor demanda eléctrica global es el proceso llevado a cabo a 7 bar, así como el que menos es el de 1 bar. Estos resultados son totalmente esperables, ya que comprimir a mayores presiones requiere más electricidad y, en el caso de 1 bar, ni siquiera se tiene que comprimir el CO₂ de la entrada pues prescinde de estos compresores iniciales.

4.1.4 Cantidad de hidrocarburo sintetizado

Este valor es el fin de este trabajo de fin de grado. La cantidad sintetizada se puede ver a continuación en la **Tabla 4.4**:

Tabla 4.4. Cantidad de hidrocarburo obtenido

Caso	Cantidad obtenida (kg/h)
Caso 1 (800 °C, 7 bar)	10.675
Caso 2 (800 °C, 4 bar)	11.269
Caso 3 (550 °C, 4 bar)	3.382
Caso 4 (550 °C, 1 bar)	4.546

Estos valores son mayores en los casos a mayores temperaturas tal y como se ha comentado anteriormente. En adición, estos valores también corresponden con entre un 2-3,5 p/p de conversión de la corriente de entrada a hidrocarburo líquido a la salida. Este valor también es confirmado por simulaciones de Fischer-Tropsch, ofreciendo valores sobre el 2-2,5 p/p de hidrocarburo líquido como producto [126]. Como es de esperar, las mayores proporciones máxicas se obtienen en los casos con mayores temperaturas y, por lo tanto, mayores obtenciones de hidrocarburo líquido tal y como se puede valorar en la tabla anterior. Alrededor de un 3,5 p/p se obtuvo en los casos 1 y 2, siendo muy ligeramente superior el caso 1 y en el caso 3 y 4 no se supera el 2,5 p/p,

rondando 2,3 en el caso 4 y 2,1 en el caso 3.

4.2 Inversión inicial

4.2.1 Costes de equipos utilizados como referencia

El método de Chilton, comentado en el apartado 3.6.1.2, tiene como base los costes de los componentes principales de cada una de las secciones que componen el proceso propuesto en este TFG. Es por esto que será lo primero que se debe calcular mediante el método de Williams también comentado con anterioridad. Mediante la **Tabla 14** se podrá calcular mediante el uso del método de Williams y actualizar su coste utilizando el *CEPCI* de cada año correspondiente. Se utilizan costes de referencia para hacer el método de Williams. Estos consisten en otros costes de equipos similares en otras instalaciones conocidas mediante revisión bibliográfica.

Tabla 4.5. Costes de equipos de referencia [139]–[142]

Equipo	Parámetro	Coste (M€)	n	Fecha
Horno	20 MW	1,97	0,8	2015
Compresor	0,413 MW	0,49	0,68	2015
Tanque flash	34,7 t/h	0,807	0,7	2019
Reactor RWGS	483 t/h	3,05	0,65	2010
Reactor FT	12,042 t/h	3,65	0,67	2015
Intercambiador de calor	1000 m ²	0,26	1	2014

Estos resultados se pueden observar en la **Tabla 4.6**, **Tabla 4.7**, **Tabla 4.8** y **Tabla 4.9** a continuación. Todos estos costes están actualizados al 2019.

4.2.2 Costes de los equipos para cada caso

Utilizando los costes de referencia del apartado anterior y mediante el método de Williams y el *CEPCI* respectivo explicado anteriormente, se obtienen los resultados mostrados en las tablas posteriores:

Tabla 4.6. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 1 (800 °C y 7 bar)

Equipo	Capacidad	Coste (M€)
Horno	56,579 MW	4,898
Compresor C-101 A/B/C	2,028 MW	1,564
Compresor C-102 A/B/C/D/E/F	5,768 MW	3,185
Compresor C-103 A/B/C/D/E/F	5,895 MW	3,232
Tanque flash TK-101	140,83 t/h	2,328
Tanque flash TK-102	235,245 t/h	3,334
Tanque flash TK-103	164,304 t/h	2,593
Reactor RWGS	140,834 t/h	1,704
Reactor FT	21,932 t/h	8,372
Intercambiador de calor HE-101	71,26 m ²	0,020
Intercambiador de calor HE-102	796,674 m ²	0,225
Intercambiador de calor HE-103	1675,81 m ²	0,474
Intercambiador de calor HE-104	16,237 m ²	0,005
Intercambiador de calor HE-105	444,79 m ²	0,126
Intercambiador de calor HE-106	1008,64 m ²	0,285

Tabla 4.7. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 2 (800 °C y 4 bar)

Equipo	Capacidad	Coste (M€)
Horno	69,947 MW	5,804
Compresor C-101 A/B/C	1,36 MW	1,192
Compresor C-102 A/B/C/D/E/F	4,008 MW	2,486
Compresor C-103 A/B/C/D/E/F	3,906 MW	2,443
Tanque flash TK-101	140,83 t/h	2,328
Tanque flash TK-102	203,858 t/h	3,016
Tanque flash TK-103	128,811 t/h	2,187
Reactor RWGS	140,834 t/h	1,704
Reactor FT	18,058 t/h	7,350
Intercambiador de calor HE-101	58,651 m ²	0,016
Intercambiador de calor HE-102	741,87 m ²	0,210
Intercambiador de calor HE-103	1808,27 m ²	0,512
Intercambiador de calor HE-104	7,056 m ²	0,002
Intercambiador de calor HE-105	355,933 m ²	0,100
Intercambiador de calor HE-106	356,417 m ²	0,100

Tabla 4.8. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 3 (550 °C y 4 bar)

Equipo	Capacidad	Coste (M€)
Horno	47,547 MW	4,265
Compresor C-101 A/B/C	1,36 MW	1,192
Compresor C-102 A/B/C/D/E/F	3,060 MW	2,070
Compresor C-103 A/B/C/D/E/F	3,032 MW	2,057
Tanque flash TK-101	140,83 t/h	2,328
Tanque flash TK-102	183,624 t/h	2,803
Tanque flash TK-103	117,514 t/h	2,051
Reactor RWGS	140,834 t/h	1,704
Reactor FT	5,527 t/h	3,325
Intercambiador de calor HE-101	59,453 m ²	0,016
Intercambiador de calor HE-102	70,903 m ²	0,020
Intercambiador de calor HE-103	2146,37 m ²	0,608
Intercambiador de calor HE-104	3,596 m ²	0,001
Intercambiador de calor HE-105	193,905 m ²	0,054
Intercambiador de calor HE-106	258,708 m ²	0,073

Tabla 4.9. Costes y capacidad de equipos del proceso para el Caso 4 (550 °C y 1 bar)

Equipo	Capacidad	Coste (M€)
Horno	61,829 MW	5,259
Compresor C-101 A/B/C	0 MW	0
Compresor C-102 A/B/C/D/E/F	3,291 MW	2,175
Compresor C-103 A/B/C/D/E/F	3,204 MW	2,136
Tanque flash TK-101	140,83 t/h	2,328
Tanque flash TK-102	203,446 t/h	3,012
Tanque flash TK-103	128,217 t/h	2,180
Reactor RWGS	140,834 t/h	1,704
Reactor FT	7,829 t/h	4,198
Intercambiador de calor HE-101	0 m ²	0
Intercambiador de calor HE-102	86,461 m ²	0,024
Intercambiador de calor HE-103	1843,31 m ²	0,522
Intercambiador de calor HE-104	3,916 m ²	0,001
Intercambiador de calor HE-105	226,128 m ²	0,064
Intercambiador de calor HE-106	301,615 m ²	0,085

Un aspecto a considerar es el número de compresores es de 3 o 6 en paralelo, dependiendo de si es el compresor a la entrada del proceso, el cual tiene que comprimir menos caudal o si, por el contrario, es la corriente que entrará al reactor de Fischer-Tropsch con un considerable mayor caudal.. Esto significa que para obtener el precio total de compresores habría que multiplicar por el número correspondiente a la cantidad de compresores ya que en las anteriores tablas cuenta como un solo compresor. También notar que los primeros compresores y el primer intercambiador de calor no aparecen en la **Tabla 4.9** debido a que no se necesita presurizar la entrada de CO₂ para llegar a 1 bar, cuya presión es la de suministro del gas.

Con estos datos recopilados, mediante el uso del método de Chilton con las suposiciones adjuntadas en la Tabla 6 del **apartado 3.6.1.2**, se presenta los resultados CAPEX de cada uno de los casos propuestos en este TFG.

Estos datos dan a entender que aquello que principalmente se encarece es el horno, los intercambiadores de calor, compresores y el reactor de Fischer-Tropsch. Todo esto es lógico, dado que mayor temperatura requiere mayor horno e intercambiadores de calor, lo cual permite tener mayor cantidad de CO que va al reactor de Fischer-Tropsch. Una mayor cantidad de CO dirigida al reactor de Fischer-Tropsch causa la necesidad de mayores compresores, intercambiadores de calor y, como es obvio, mayor reactor de Fischer-Tropsch.

4.2.3 Inversión inicial total de cada caso

Con los datos mostrados a lo largo de este apartado se puede concluir con los datos de la **Tabla 4.10**:

Tabla 4.10. Inversión inicial total de los casos estudiados

Caso	Inversión inicial total (M€)
Caso 1 (800 °C y 7 bar)	558,299
Caso 2 (800 °C y 4 bar)	466,770
Caso 3 (550 °C y 4 bar)	376,681
Caso 4 (550 °C y 1 bar)	373,854

Los costes, como es de esperar, aumentan en función de la temperatura que requiere y la presión a la que se somete el proceso. Hay una serie de equipos que se encarecen en que se ven afectados según los requerimientos de cada uno de los casos. Estos se pueden valorar en el **apartado 4.2.2**. Aquel equipo que requiere mayor inversión inicial es el que requiere la utilización de caudales a mayor temperatura y presión, siendo la temperatura el parámetro más restrictivo y encarecedor.

Se puede concluir este apartado con la **Figura 21**, en la que se muestra la comparativa gráfica entre cada uno de los casos:

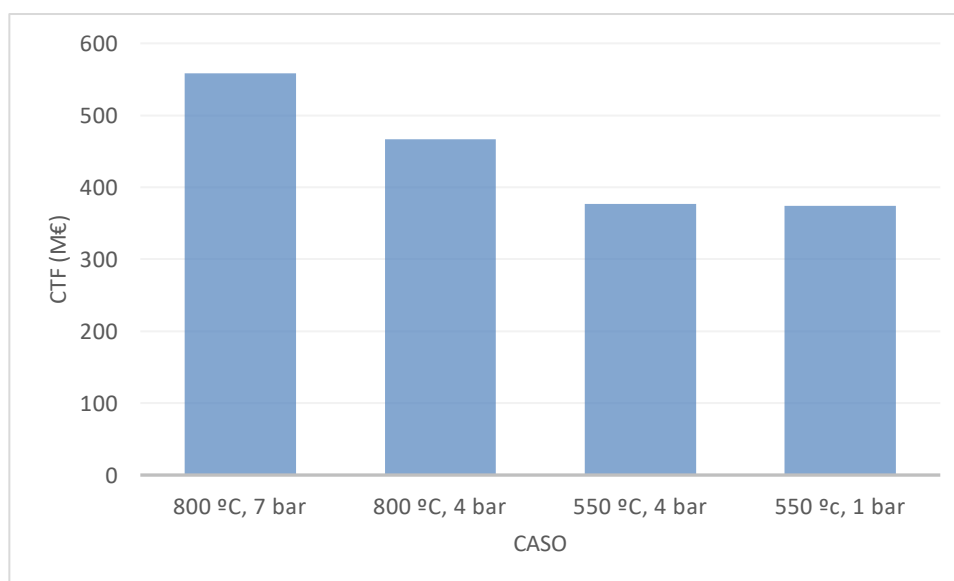


Figura 21. Comparativa de los costes de inversión inicial

En la **Figura 21**, se aprecia como descienden los costes, comenzando por el mayor, el caso de 800 °C y 7 bar y disminuyendo hasta su mínimo a los 550 °C y 1 bar. Esto se puede comprender dado que mayores temperaturas y presiones requieren mayores intercambiadores de calor, compresores y horno tal y como se ha explicado con anterioridad. Además, el aumento de la conversión hace que mayor cantidad de gases acudan al reactor de Fischer-Tropsch (exigiendo mayores dimensiones), una de las partes más costosas del proceso. De esta forma, los mayores requerimientos también desembocan en mayores costes de inversión inicial.

4.3 Coste de producción

La rentabilidad de una planta química reside en buena parte en los costes de producción del proceso, definiendo de esta forma el tiempo de retorno de la inversión y el margen de beneficio obtenido. Este cálculo, tal y como se vió en el **apartado 3.6**, incluye desde materias primas y costes de utilidades hasta impuestos y seguros. Estos costes se bifurcan en costes de producción directa (DPC) y coste de producción indirecta (IPC). Alguno de los cálculos previos que se deben hacer son: coste de materias primas, de electricidad, corrientes de servicios, sustitución de catalizador, y el coste de mano de obra.

4.3.1 Coste de materias primas

Tabla 4.11. Coste de materias primas para el Caso 1 (800 °C y 7 bar)

Materia prima	Coste (M€/año)
Coste H ₂	652,32
Coste CO ₂	1.105,17
Catalizador RWGS	0,00094
Catalizador Fischer-Tropsch	0,0017
Total	1.757,49

Tabla 4.12. Coste de materias primas para el Caso 2 (800 °C y 4 bar)

Materia prima	Coste (M€/año)
Coste H ₂	652,31
Coste CO ₂	1.105,17
Catalizador RWGS	0,00094
Catalizador Fischer-Tropsch	0,0014
Total	1.757,48

Tabla 4.13. Coste de materias primas para el Caso 3 (550 °C y 4 bar)

Materia prima	Coste (M€/año)
Coste H ₂	656,42
Coste CO ₂	1.105,17
Catalizador RWGS	0,00094
Catalizador Fischer-Tropsch	0,0004
Total	1.761,59

Tabla 4.14. Coste de materias primas para el Caso 4 (550 °C y 1 bar)

Materia prima	Coste (M€/año)
Coste H ₂	597,03
Coste CO ₂	1.105,17
Catalizador RWGS	0,00094
Catalizador Fischer-Tropsch	0,00061
Total	1.702,20

Los valores de CO₂ fueron tomados como base para regular el H₂ luego estos siempre son iguales. Se puede notar que las diferencias en estos costes no superan el 2,5%, dando requerimientos de materias primas muy similares. Las diferencias entre cada uno de los casos se pueden valorar de forma más efectiva mediante el producto obtenido. Esto se hará en próximos apartados.

4.3.2 Coste de utilidades

Los resultados de dichos datos se pueden apreciar a continuación:

Tabla 4.15. Cantidad de agua de refrigeración necesaria por caso

Equipo	Agua necesaria en el Caso 1 (800 °C, 7 bar) (kg/h)	Agua necesaria en el Caso 2 (800 °C, 4 bar) (kg/h)	Agua necesaria en el Caso 3 (550 °C, 4 bar) (kg/h)	Agua necesaria en el Caso 4 (550 °C, 1 bar) (kg/h)
HE-101	214.380	17.5464	175.464	0
HE-103	14.832.360	15.427.440	15.246.270	13.986.468
HE-105	912.960	920.160	919.890	1.009.980
HE-106	964.800	971.568	1.007.280	1.101.330
Total	16.924.500	17.494.632	17.348.904	16.097.778

Con los datos anteriores y con un precio del agua de refrigeración de 0,0148 \$/kg [129] o 0,014 €/kg se calcula:

Tabla 4.16. Coste de de agua de refrigeración por caso

Coste	Coste del agua necesaria en el Caso 1 (800 °C, 7 bar)	Coste del agua necesaria en el Caso 2 (800 °C, 4 bar)	Coste del agua necesaria en el Caso 3 (550 °C, 4 bar)	Coste del agua necesaria en el Caso 4 (550 °C, 1 bar)
HE-101 (€/h)	3.001,32	2.456,45	2.456,50	0
HE-103 (€/h)	207.653,04	215.984,16	213.447,78	195.810,55
HE-105 (€/h)	12.781,44	12.882,24	12.878,46	14.139,72
HE-106 (€/h)	13.507,2	13.601,95	14.101,92	15.418,62
Coste total (€/h)	232.948,82	240.796,12	238.790,32	221.569,82
Coste (M€/año)	1.789,05	1.849,31	1.833,91	1.701,66

Con esta serie de costes, para calcular el coste de las utilidades solo resta calcular precio de la electricidad. El precio del kW/h a 0,06 \$ [129] o 0,055 €. Este precio está obsoleto debido a que es del año 2007, su *CEPCI* lo regula hasta la actualidad. El resultado se muestra a continuación.

Tabla 4.17. Coste de la electricidad en función de la demanda energética

	Caso 1 (800 °C, 7 bar)	Caso 2 (800 °C, 4 bar)	Caso 3 (550 °C, 4 bar)	Caso 4 (550 °C, 1 bar)
Tren de compresión 1	6.090,51	4.084,19	4.084,19	0
Tren de compresión 2	32.983,1	31.610,3	23.385,7	25.070
Tren de compresión 3	32.498,8	31.410,8	23.133,1	24.392,1
Demanda eléctrica global (kW/h)	71.572,41	67.105,29	50.602,99	49.462,1
Coste total (€/h)	3.936,48	3.690,79	2.783,16	2.720,42
Coste (M€/año)	30,23	28,35	21,37	20,89

Para todos estos cálculos se asumen un tiempo de operación de 320 días anualmente. Luego el gasto de las utilidades totales es expresado en la **Tabla 4.18**.

Tabla 4.18. Coste total de las utilidades

	Caso 1 (800 °C, 7 bar)	Caso 2 (800 °C, 4 bar)	Caso 3 (550 °C, 4 bar)	Caso 4 (550 °C, 1 bar)
Coste (M€/año)	1.819,28	1.877,66	1.855,28	1.722,55

Los costes de las utilidades son relativamente similares. Aquel con menor coste es el caso 4, el cual necesita menor refrigeración y presurización. Entre los casos presiones y temperaturas iguales, aparentemente no hay variaciones mayores a un 5 %. Sin embargo, el caso 4 sí presenta un ahorro global de alrededor de un 10%. Las utilidades no se distinguen especialmente pero solo son una pequeña parte de los costes de operación presentados y el producto obtenido será lo que determine la viabilidad o no de cada uno de los casos.

4.3.3 Número de operarios necesarios

Como se comentó anteriormente, otro de los conceptos más importante dentro del coste OPEX, es el coste asociado a la mano de obra, la cual es necesaria en cualquier instalación industrial. Para ello, dicho concepto se determina a partir de la **Ecuación 45** y **Ecuación 46**.

En función del número de equipos habrá cierto número de operarios asignados para cada uno. Estos se pueden apreciar en la **Tabla 4.19**, así como el salario y posterior coste anual en el proceso.

Tabla 4.19. Número de operarios por equipo y salarios [129]

Equipo	Operarios/equipo	Número de equipos en los casos 1, 2 y 3	Número de equipos en el caso 4	Operarios en los casos 1, 2 y 3	Operarios en el caso 4
Reactor	0,35	2	2	0,7	0,7
Tanque flash	0,35	3	3	1,05	1,05
Compresor	0,15	15	12	2,25	1,8
Intercambiador	0,1	6	6	0,6	0,6
Horno	0,5	1	1	0,5	0,5
Total			-	5,1	4,65
Total real			-	6	5
Sueldo (€/h)			-	9,78	9,78
Sueldo total (€/h)			-	58,68	48,9
Coste anual (M€/año)			-	0,451	0,376

El único caso que presenta un coste diferente es el 4, dado que la compresión inicial no es necesaria ya que el proceso en el primer reactor opera a 1 bar. Los otros 3 casos, al operar a presiones mayores que la de suministro, se requieren 3 compresores en paralelo que cubran la necesidad de presurizar la corriente.

4.3.4 Coste de producción total

Con los datos obtenidos en el apartado 4.2 y apartado 4.3. utilizando la metodología explicada en el apartado 3.6.2.4., el cálculo de los costes de producción es posible.

Los derechos de emisión no están incluidos en el procedimiento descrito sin embargo, dado el creciente auge de la descontaminación, cada vez más se están cobrando cifras más y más altas en forma de estos derechos. Durante el presente año se han alcanzado los 100 €/t de CO₂ liberada [143]. Este precio, a pesar de ser un máximo, la proyección de la Unión Europea no coincide con un camino que desemboque en la reducción, si no más bien un crecimiento exponencial de este sobrecoste.

En este trabajo de fin de grado se estima una alimentación de 119 t/h de CO₂ capturado, el cual sería emitido a la atmósfera, por el contrario. Sabiendo esto y que la planta procederá a operar 320 días anualmente, se produce un ahorro de 91,392 M€/año. La inversión inicial asociada a este ahorro puede abarcar en el caso de plantas energéticas una inversión inicial de alrededor de 50-100 \$ por kW instalado en la planta [144]. En centrales térmicas también se comprenden intervalos de entre 30 y 100 M€ [145].

Se obtiene el H₂ mediante un electrolizador de tipo PEM el cual requiere alimentación eléctrica, pero ha de ser de fuentes renovables para que este sea coherente con el proceso descontaminante que se busca. Estos

electrolizadores son capaces de abarcar una producción que alcanzan los 4920 Nm³/h con una pureza del 99,9995%, lo cual es prácticamente puro [146].

Con todo lo anterior valorado, se procede a calcular los costes de producción directos (DPC) y los costes de producción indirectos (IPC), cuyo sumatorio son los costes de producción total.

Tabla 4.20. Costes de producción directos e indirectos

Coste	Caso 1 (800 °C, 7 bar)	Caso 2 (800 °C, 4 bar)	Caso 3 (550 °C, 4 bar)	Caso 4 (550 °C, 1 bar)
Coste de producción directo (M€/año)	3767,44	3794,71	3745,80	3552,57
Coste de producción indirecto (M€/año)	53,59	44,80	36,15	35,88
Coste de producción total (M€/año)	3.821,03	3.839,51	3.781,95279	3.588,46

Se muestra como los costes de producción directos tienen valores muy similares. Esto se debe a que el valor de las materias primas es muy similar lo cual desemboca en valores que no varían más allá de un 7%. El valor de los costes de producción indirectos sí varían en mayor medida ya que estos valores se basan en el dinero necesario para suministrar los auxiliares necesarios. Estos valores sí alcanzan a diferenciarse en hasta en un 30%.

Con los datos recopilados en la **Tabla 4.20** y la masa de hidrocarburos obtenidos mostrados en la tabla **Tabla 4.4**, se puede calcular el precio por kilogramo de hidrocarburo producido.

Tabla 4.21. Coste por kilogramo de hidrocarburo

	Caso 1 (800 °C, 7 bar)	Caso 2 (800 °C, 4 bar)	Caso 3 (550 °C, 4 bar)	Caso 4 (550 °C, 1 bar)
Coste de producción total (M€/año)	3.821,03	3.839,51	3.781,95	3.588,46
Cantidad de HC obtenido (tn/año)	81.984	86.549,54	25.973,16	34.912,8
Coste de producción por kg de HC (€/tn)	46.610	44.360	145.610	102.780

Los resultados obtenidos se pueden revisar en la **Figura 22**.

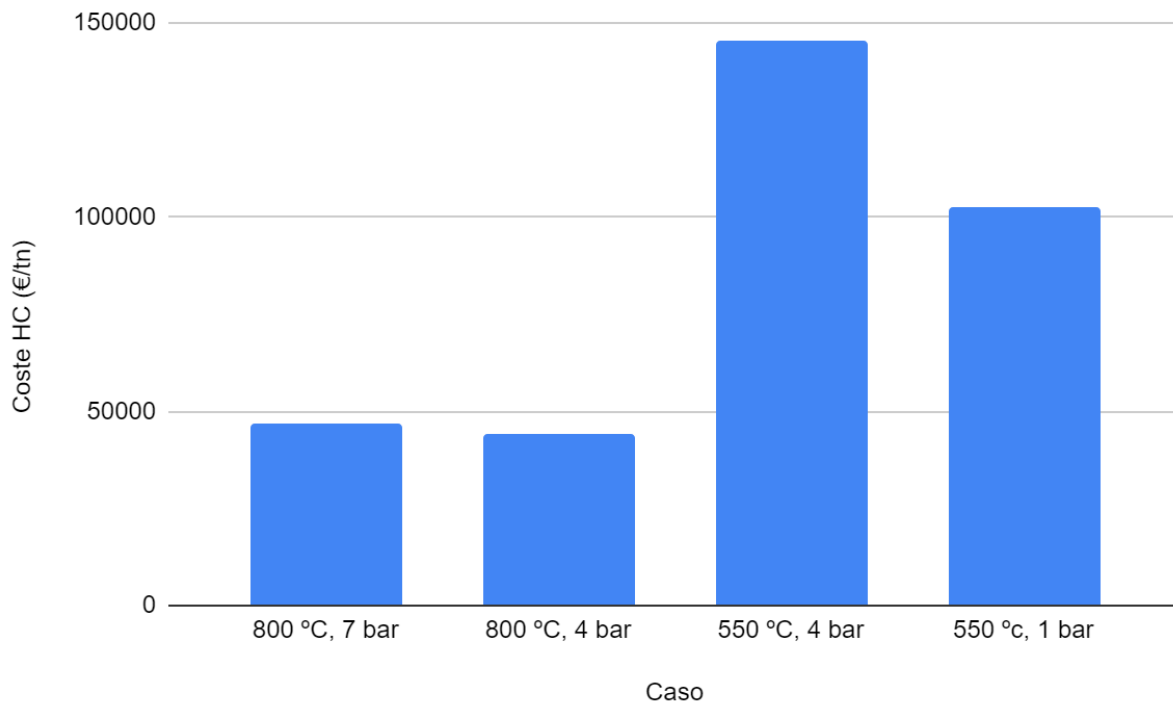


Figura 22. Comparativa entre los costes de producción por tonelada de hidrocarburo sintetizado

Como se puede observar en la **Figura 22**, los costes de más bajos son aquellos con mayor producción de HC. Esto concuerda con las mayores temperaturas que desembocan en mayor cantidad de CO y, por lo tanto, mayor cantidad de HC sintetizado. Estos resultados muestran como las opciones más viables son el caso 1 y caso 2. A pesar de esto, un coste de alrededor de uno 40 €/kg de hidrocarburo sintetizado es demasiado alto.

Dados estos resultados, el cálculo del VAN, el TIR o el PBT no tiene sentido ya que esta inversión no puede llegar a ser rentable en estas condiciones. El TIR o el PBT no serían alcanzados nunca y el VAN correspondiente tendría valor negativo, lo cual imposibilita el retorno de la inversión.

5 CONCLUSIONES

Tras este extenso estudio efectuado en este trabajo de fin de grado, se obtienen las siguientes conclusiones:

- La viabilidad económica de este proceso con las características definidas no es viable. El precio del producto de la síntesis de Fischer-Tropsch, en el más barato de todos los casos, en el Caso 2, equivaldría a unos 40 €/kg. Esto no es un precio típico a pagar por este producto, por lo tanto, el VAN, TIR o PBT no han sido calculado ya que este nunca se alcanzaría al gastar más de lo que se produce y el TIR o PBT no serían alcanzados nunca.
- El producto es definitivamente mucho más neutro y respetuoso con el medio ambiente. La baja viabilidad económica en la actualidad puede ser mejorada y, además, no requiere de la utilización de combustibles fósiles. Hay que ser conscientes de que el H₂ utilizado es obtenido a partir de agua y el CO₂ es capturado de un proceso que, en condiciones normales, liberaría este gas a la atmósfera, proliferando el cambio climático que tanto peso está cobrando en la actualidad. En este proyecto se estima que se evitaría una emisión de 913.920 tn/año de CO₂ que se transformarían en unas 80 tn/año de hidrocarburo. No se puede esperar un resultado tan bueno como el obtenido en una síntesis de hidrocarburos obtenida mediante combustibles fósiles, cuya tecnología está claramente mucho más implementada y madurada. Esta es una excelente forma de sacar valor a una materia prima que, en sí misma, es un residuo que condena la raza humana.
- Hay otras formas de intentar incrementar la rentabilidad del proceso. Cierta cantidad del H₂ queda como salida del sistema, pero en ningún momento se calcula alguna forma de rentabilizarlo. Probablemente, parte del gas de síntesis podría venderse de forma óptima para mantener la conversión y producción y, a su vez, aumentar la rentabilidad de la industria química en cuestión.
- Hay ciertos gastos que las industrias químicas acarrearán por el simple hecho de emitir CO₂ a la atmósfera. Estos gastos se cobran como derechos de emisión. El ahorro anual se ha concluido como 91,392 M€/año a pesar de no haber sido incluido en los cálculos. Además, es probable que industrias como la cementera o energética obtuviesen mayores beneficios librándose de pagar estos derechos. A pesar de que el gasto energético de la producción de CO₂ es incluido en los cálculos, es probable que esta clase de industrias pagasen por el hecho de que esta planta gestionase los gases, generando cierto valor añadido al producto y acercándose a la viabilidad económica del proceso.
- En gran parte, los proyectos ingenieriles que no son viables, no lo son debido al contexto económico y político de la región. Es muy probable que este proceso mejorase mucho la rentabilidad y el interés en el caso de que el resto de procesos fuesen castigados por parte de grupos gubernamentales principalmente europeos en este caso.
- Una economía con un coste de oportunidad del capital más bajo [147] y una mejor rentabilidad del proceso podría convertirlo en una opción real y a valorar.

6 FUTUROS PROYECTOS

Tras este exhaustivo análisis en este trabajo de fin de grado y con las conclusiones y datos obtenidos, se procede a proponer una serie de futuros proyectos para concluir:

- Como se comentó anteriormente, el H_2 que se expulsa como sobrante del proceso no tiene una utilidad real. Tratar de comercializarlo como materia prima o utilidad, reservarlo para disminuir gastos energéticos o utilizarlo para alimentar el horno serían buenas opciones.
- Una proporción óptima que no afectase al proceso de gas de síntesis podría ser vendida para analizar si es posible la rentabilidad económica.
- Un análisis sobre los picos de demanda y como acentuar o disminuir la producción en función del mercado podría aumentar beneficios.
- Este trabajo de fin de grado no se ha enfocado especialmente en los catalizadores. Por tanto, un estudio con diferentes tipos de catalizadores en cada uno de los reactores y observando como diferentes combinaciones pueden generar mejores eficiencias serían de interés.
- Durante todos los cálculos se ha estimado un ratio de $H_2/CO_2=2$ en el reactor de Fischer-Tropsch. Este podría haber oscilado entre 1 y 3. Comprobaciones y experimentos con estos dos diferentes ratios, replicando este procedimiento podría aumentar la productividad.
- Comprobar aquella cantidad que una industria está dispuesta a pagar con el objetivo de librarse de pagar derechos de emisiones. De esta forma se obtendría la materia prima y obteniendo ingresos netos a su vez.

REFERENCIAS

- [1] Cristina Arauz y Mariano Marzo, «Las soluciones basadas en la naturaleza como herramienta para mitigar el cambio climático», 2021.
- [2] «El máximo aumento de la temperatura media de la Tierra para 2050».
- [3] «Emisiones de dióxido de carbono».
- [4] «Emisiones de CO₂ de los coches: hechos y cifras (infografía)», [En línea]. Disponible en: <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20190313STO31218/emisiones-de-co2-de-los-coches-hechos-y-cifras-infografia>
- [5] «El sector de automoción en 2022».
- [6] D. B. Agusdinata, W. Liu, H. Eakin, y H. Romero, «Socio-environmental impacts of lithium mineral extraction: Towards a research agenda», *Environmental Research Letters*, vol. 13, n.º 12, dic. 2018, doi: 10.1088/1748-9326/aae9b1.
- [7] H. J. Herzog, E. S. Rubin, y J. E. Davison, «The cost of CO₂ capture and storage», 2015.
- [8] J. Morris, S. Paltsev, y A. Y. Ku, «Impacts of China's emissions trading schemes on deployment of power generation with carbon capture and storage», *Energy Econ*, vol. 81, pp. 848-858, jun. 2019, doi: 10.1016/j.eneco.2019.05.014.
- [9] Ministerio para transición ecológica y reto demográfico, «La concentración de CO₂ alcanza niveles récord pese a la reducción de emisiones», 2021.
- [10] R. Steeneveldt, T.A. Torp, y B. Berger, «CO₂ Capture and Storage: Closing the Knowing–Doing Gap», 2006.
- [11] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, y R. D. Srivastava, «Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program», *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, n.º 1. Elsevier, pp. 9-20, 2008. doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.
- [12] «Captura de CO₂: tecnologías para una captación a gran escala».
- [13] A. Pobre, D. Absorbedor, y G. De Combustión Co, «Bol. Grupo Español Carbón».
- [14] *Un resumen de los proyectos de captura de carbono en el mundo*.
- [15] A. Luis y L. Fuentes, «Capítulo3_230410».
- [16] L. M. Romeo y I. Bolea, «Captura de CO₂ en procesos postcombustión», 2015.
- [17] «TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂».
- [18] N. Álvarez, «Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás», 2016.
- [19] «Tecnologías de captura de CO₂».
- [20] «Una nueva tecnología separa CO₂ en mezclas gaseosas», 2017.
- [21] F. El, A. M. Romero, G. Adrián, y Q. Fraga, «SISTEMAS DE CAPTURA DE CO₂», 2017.
- [22] F. Cristina Nita Tutor y M. de la Luz Barrera Traver, «Diseño de un sistema de absorción de CO₂ del biogás para obtener biometano para uso vehicular», 2021.
- [23] M. Carda y E. Falomir, «Tema 7 AMINAS».
- [24] R. Reyes, «GASIFICACIÓN INTEGRADA AL CICLO COMBINADO: ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA INCORPORACIÓN EN MÉXICO», 2004.
- [25] S. Moreno Sanz, «Estudio de sistemas de captura de CO₂ y métodos de concentración de CO₂ en

corrientes gaseosas aplicados a ciclos combinados», 2019.

- [26] I. Prieto, «CAPTURA DE CO₂ PROCEDENTE DE INSTALACIONES DE COMBUSTIÓN PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA».
- [27] «Combustión química en bucle».
- [28] J. I. Linares Beatriz, Y. Moratilla, L. Cátedra, y R. Mariño De Nuevas, «CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂», Coords.
- [29] C. Velázquez, «Oxígeno (puro) para la industria: membranas transportadoras de iones».
- [30] «Oxicombustión».
- [31] M. Kammiche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.-M. Amann, y C. Bouallou, «Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture», 2010.
- [32] J. Morris, S. Paltsev, y A. Y. Ku, «Impacts of China's emissions trading schemes on deployment of power generation with carbon capture and storage», *Energy Econ*, vol. 81, pp. 848-858, jun. 2019, doi: 10.1016/j.eneco.2019.05.014.
- [33] «COmmunity-based Management of EnvironmenTal challenges in Latin America».
- [34] I. Del *et al.*, «IMPACTO DEL DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS DE CAPTURA, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN EL SECTOR ELÉCTRICO», 2016. [En línea]. Disponible en: www.pteco2.es
- [35] A. Ronda, «Gestión de residuos».
- [36] «VALORIZACIÓN DE CO₂».
- [37] «Valorización del CO₂: ¿Residuo o materia prima?»
- [38] «Uretano».
- [39] R. Sayago, M. Ruiz Domínguez, y F. Carrillo De La Fuente, «ESTUDIO DE UN REACTOR CATALÍTICO PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS».
- [40] «Utilización de dióxido de carbono como fuente sostenible de carbono para síntesis de carbonatos cíclicos y policarbonatos».
- [41] H. Huerta y J. Soler Herrero, «PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REACCIONES DE REFORMADO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS». [En línea]. Disponible en: <http://zaguan.unizar.es>
- [42] L. Sierra y M. Nieves Romeo Salazar, «Catalizadores de Ni soportados sobre Carbón Biomórfico para la Hidrogenación de CO₂», 2020.
- [43] F. De, C. Químicas, P. J. Martínez, R. Directora, y E. Ruiz Martínez, «UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID Bench scale study of electrochemically promoted CO₂ capture and hydrogenation to fuels MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR», 2018.
- [44] «EcOsmosis H₂».
- [45] «El precio del hidrógeno obtenido por hidrólisis».
- [46] A. S. Tijani y A. H. A. Rahim, «Numerical Modeling the Effect of Operating Variables on Faraday Efficiency in PEM Electrolyzer», *Procedia Technology*, vol. 26, pp. 419-427, 2016, doi: 10.1016/j.protcy.2016.08.054.
- [47] «Descubre los tipos de electrolizadores que existen actualmente, cómo funcionan y sus principales características.», 2021.
- [48] J. Brey, «LA ELECTRÓLISIS COMO UNA HERRAMIENTA CLAVE DE LA DESCARBONIZACIÓN DEL SIGLO XXI».
- [49] J. David, V. Piedrahíta, J. Fredy, y Q. Castañeda, «DISEÑO DE UN SISTEMA DE GENERACIÓN

- DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS», 2013.
- [50] A. Mohammadi y M. Mehrpooya, «A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources», 2018.
- [51] «¿Qué es un electrolizador y por qué es clave para el suministro de hidrógeno verde?»
- [52] «Pila de combustible UMA».
- [53] M. Fernández y A. Alcaraz, «GICC».
- [54] Á. Alonso, «Gasificación en Gasificadores de Flujo Arrastrado Simulación en ASPEN Plus y Comparación», 2012.
- [55] G. Villavicencio, «Composición química del hidrocarburo», 2020.
- [56] L. J. Nuttall, A. P. Fickett, y W. A. Titterington, «HYDROGEN GENERATION BY SOLID POLYMER ELECTROLYTE WATER ELECTROLYSIS».
- [57] «Los costes de los electrolizadores para hidrógeno verde se reducirán en un tercio para 2030».
- [58] «¿Qué es la pérdida óhmica en un diodo?»
- [59] «Eficiencia de Faraday».
- [60] S. Trasatti, «Water electrolysis : who first?», 1999.
- [61] A. Ursúa, L. M. Gandía, y P. Sanchis, «Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends», en *Proceedings of the IEEE*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2012, pp. 410-426. doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [62] A. Rodríguez Ramírez *et al.*, «ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO-NORMATIVO ACERCA DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICO Y SU INYECCIÓN EN GASODUCTO DE GAS NATURAL».
- [63] A. Pablo Ruiz Calvo Director Luis Miguel Romeo Giménez, «Análisis de Sistemas de Producción y Utilización de hidrógeno. Aplicación a Power to Gas.», 2015. [En línea]. Disponible en: <http://zaguan.unizar.es>
- [64] M. P. Vang Hendriksen, P. Bjerg Mogensen, M. Højgaard Jensen, y S. Ebbesen, *Aalborg Universitet Technology data for high temperature solid oxide electrolyser cells, alkali and PEM electrolysers*. 2013.
- [65] W. Donitz y E. Erdle, «HIGH-TEMPERATURE ELECTROLYSIS OF WATER VAPOR-STATUS OF DEVELOPMENT AND PERSPECTIVES FOR APPLICATION», 1985.
- [66] «Enlace carbono-oxígeno».
- [67] «Molécula de CO₂».
- [68] V. R. LA FRANCA PITARRESI, «El CO₂ como reactivo y como disolvente».
- [69] M. González-Castaño, B. Dorneanu, y H. Arellano-García, «The reverse water gas shift reaction: A process systems engineering perspective», *Reaction Chemistry and Engineering*, vol. 6, n.º 6. Royal Society of Chemistry, pp. 954-976, 1 de junio de 2021. doi: 10.1039/d0re00478b.
- [70] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, y P. L. Antonucci, «Supported catalysts for CO₂ methanation: A review», 2017.
- [71] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, y J. Pérez-Ramírez, « Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes».
- [72] Y. Torres, I. O. Costilla, M. Piqueras, C. E. Gigola, y M. D. Sánchez, «Caracterización de catalizadores de Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} usados en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua».
- [73] J. E. Whitlow y F. Parrish, «Operation, Modeling and Analysis of the Reverse Water Gas Shift Process», 2003.
- [74] A. Alexis Alvear Jiménez Director Javier Herguido Huerta, «Hidrogenación de CO₂ a metanol en reactor

- de membrana», 2019.
- [75] E. Vidal y C. Fontalvo, «Alternativa para la generación de gas natural sintético a partir de una fuente de energía renovable mediante tecnología “Power to Gas” en Colombia», *Revista Fuentes el Reventón Energético*, vol. 16, n.º 1, pp. 71-79, ago. 2018, doi: 10.18273/revfue.v16n1-2018006.
- [76] L. Martín, B. Directora, : Lucía, y G. Nieto, «La reacción de metanación».
- [77] K. Ghaib, K. Nitz, y F.-Z. Ben-Fares, «Chemical Methanation of CO₂: A Review», 2016.
- [78] M. Liu, Y. Yi, L. Wang, H. Guo, y A. Bogaerts, «Hydrogenation of carbon dioxide to value-added chemicals by heterogeneous catalysis and plasma catalysis», 2019.
- [79] S. I. Fujita, M. Usui, y N. Takezawa, «Mechanism of the reverse water gas shift reaction over Cu/ZnO catalyst», 1992.
- [80] L. Dietz, S. Piccinin, y M. Maestri, «The CO Activation Via r-WGS On Metal Surfaces», 2015.
- [81] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, y Y. Sekine, «Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field», 2014.
- [82] J. Gandara-Loe, E. Portillo, J. A. Odriozola, T. R. Reina, y L. Pastor-Pérez, «K-Promoted Ni-Based Catalysts for Gas-Phase CO₂ Conversion: Catalysts Design and Process Modelling Validation», *Front Chem*, vol. 9, nov. 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.785571.
- [83] J. IRIBARRA ARAYA, «ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS SOBRE REDES CRISTALINAS DE UN COMPUESTO METAL-ORGÁNICO DE Zr (UIO-66)», 2020.
- [84] Z. Alipour, M. Rezaei, y F. Meshkan, «Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane».
- [85] T. Y. Yeo, J. Ashok, y S. Kawi, «Recent developments in sulphur-resilient catalytic systems for syngas production», 2019.
- [86] A. Wolf, A. Jess, y C. Kern, « Syngas Production via Reverse Water-Gas Shift Reaction over a Ni-Al₂O₃ Catalyst: Catalyst Stability, Reaction Kinetics, and Modeling», 2016.
- [87] M. Wenzel, L. Rihko-Struckmann, y K. Sundmacher, «Continuous production of CO from CO₂ by RWGS chemical looping in fixed and fluidized bed reactors», 2017.
- [88] O. Pérez y R. Pascual, «ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REACCIÓN “WATER-GAS SHIFT” DE BAJA TEMPERATURA EN UN REACTOR DE MEMBRANA HÍBRIDA DE POLÍMERO Y MATERIAL ZEOLÍTICO CON PERMEACIÓN SELECTIVA», 2011.
- [89] J. A. C. Ferrer, «Reactores de lecho fluidizado Diseño de reactores heterogéneos».
- [90] FRANCISCO JAVIER MORENO GONZÁLEZ, «SIMULACIÓN DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE», 2010.
- [91] «Proceso Fischer-Tropsch».
- [92] G. P. Van Der Laan y A. A. C. M. Beenackers, «Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review», *Catal Rev Sci Eng*, vol. 41, n.º 3-4, pp. 255-318, 1999, doi: 10.1081/CR-100101170.
- [93] «Proceso de Fischer-Tropsch».
- [94] «Proceso Fischer-Tropsch».
- [95] «Alfa olefina lineal».
- [96] «Parafina».
- [97] «Proceso de Fischer-Tropsch».
- [98] E. Portillo, J. Gandara-Loe, T. R. Reina, y L. Pastor-Pérez, «Is the RWGS a viable route for CO₂

- conversion to added value products? A techno-economic study to understand the optimal RWGS conditions», *Science of the Total Environment*, vol. 857. Elsevier B.V., 20 de enero de 2023. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159394.
- [99] S. Adelung, S. Maier, y R.-U. Dietrich, «Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the Power-to-Liquid process efficiency », 2021.
- [100] A. H. Sahir, Y. Zhang, E. C. D. Tan, y L. Tao, «Understanding the role of Fischer–Tropsch reaction kinetics in techno-economic analysis for co-conversion of natural gas and biomass to liquid transportation fuels», 2019.
- [101] M. Camila, A. Sánchez, y G. C. Colorado, «ANÁLISIS TEÓRICO Y NUMÉRICO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO DE METANACIÓN PARA UN SISTEMA POWER TO GAS (PTG)», 2019.
- [102] A. Riba Hernández y I. I. Rodolfo Villalobos, «DISEÑO DEL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL EN MÉXICO», 2013.
- [103] P. Kaiser y A. Jess, «Modeling of Multitubular Reactors for Iron- and Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Syntheses for Application in a Power-to-Liquid Process», *Energy Technology*, vol. 2, n.º 5, pp. 486-497, may 2014, doi: 10.1002/ente.201300189.
- [104] J. Rostrup-nielsen y L. J Christiansen, *Concepts in Syngas Manufacture*. 2011.
- [105] David Vervloet, Freek Kapteijn, John Nijenhuis, y J. Ruud van Ommena, «Fischer–Tropsch reaction–diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability».
- [106] «La Síntesis De Hidrocarburos Fischertropsch».
- [107] M. De *et al.*, «Mejora de la productividad de la síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de RU y reactores de membrana».
- [108] A. de Klerk, «Fischer-Tropsch Refining», 2012.
- [109] R. Luque y J. Clark, *Handbook of biofuels production: Processes and technologies*. 2010.
- [110] J. Tejero Fidel Cunill, «REACTORES MULTIFÁSICOS APUNTES MONTSERRAT IBORRA».
- [111] V. M. Barreira Moreno, «ESTUDIO HIDRODINÁMICO DE UN LECHO FLUIDIZADO», 2007.
- [112] H. Mahmoudi *et al.*, «A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation», *Biofuels Engineering*, vol. 2, n.º 1, pp. 11-31, dic. 2017, doi: 10.1515/bfuel-2017-0002.
- [113] E. Portillo, J. Gandara-Loe, T. R. Reina, y L. Pastor-Pérez, «Is the RWGS a viable route for CO₂ conversion to added value products? A techno-economic study to understand the optimal RWGS conditions», *Science of the Total Environment*, vol. 857. Elsevier B.V., 20 de enero de 2023. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159394.
- [114] S. Adelung, S. Maier, y R. U. Dietrich, «Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the Power-to-Liquid process efficiency», *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 43, feb. 2021, doi: 10.1016/j.seta.2020.100897.
- [115] M. T. Emhjellen, «A gas to liquid Fischer-Tropsch process integrated with Solar Thermal Water Split».
- [116] S. Arabi, «Production of Liquid Fuels from Natural Gas: Simulation of Synthesis Gas and Fischer-Tropsch Reactors», 2019.
- [117] M. Alonso Fernández, «Integración termodinámica y optimización del proceso de captura de CO₂ en oxidación de carbón en lecho fluido circulante (tecnología OXYCFB) Aplicación de modelos físicos», 2015.
- [118] Y. A. Daza y J. N. Kuhn, «CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels».
- [119] R. M. Bown, M. Joyce, Q. Zhang, T. R. Reina, y M. S. Duyar, «Identifying Commercial Opportunities

- for the Reverse Water Gas Shift Reaction», *Energy Technology*, vol. 9, n.º 11, nov. 2021, doi: 10.1002/ente.202100554.
- [120] M. E Dry, «Diesel de alta calidad a través del proceso Fischer-Tropsch», 2018.
- [121] «Las aplicaciones del proceso FT».
- [122] «Gas de Síntesis y la Tecnología Fischer-Tropsch».
- [123] B. Barletta, L. Asesor, y J. M. Gómez, «SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO FISCHER-TROPSCH, PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCARBURANTES», 2013.
- [124] R. Aga, «Conversión de hidrocarburos gaseosos a líquidos-La síntesis Fischer-Tropsch: El resurgimiento de una tecnología para producir combustibles limpios», 2002. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/296164637>
- [125] «Kinetics».
- [126] «Aspen Plus: an approach to modeling and simulating Fischer Tropsch process; Syngas to liquid». 2022.
- [127] Á. L. Villanueva Perales, «Simulación y Optimización de Procesos Químicos».
- [128] S. Galera, «EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA DEL PROCESO DE REFORMADO Y REFORMADO AUTOTÉRMICO DE GLICERINA CON AGUA SUPERCRÍTICA».
- [129] E. Portillo Estévez, «IP 2021 . TEMA 11 - ANÁLISIS ECONÓMICO DE PROCESOS QUÍMICOS».
- [130] M. Rafati, L. Wang, D. C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, y A. Shahbazi, «Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding», *Energy Convers Manag*, vol. 133, pp. 153-166, feb. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.11.051.
- [131] S. K. Wilkinson, M. J. H. Simmons, E. H. Stitt, y M. J. Watson, «Understanding catalyst performance evolution during reactor start-up».
- [132] «Coste catalizador RWGS».
- [133] «Coste catalizador FT».
- [134] Whitney G. Colella, Brian D. James, y Jennie M. Moton, «Techno-economic Analysis of PEM Electrolysis for Hydrogen Production», 2014.
- [135] A. Nuchitprasittichai y S. Cremaschi, «Sensitivity of amine-based CO₂ capture cost: The influences of CO₂ concentration in flue gas and utility cost fluctuations», *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 13, pp. 34-43, 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.12.012.
- [136] «Tasa interna de retorno (TIR)».
- [137] «¿Qué es y cómo calcular la TIR (Tasa Interna de Retorno)?».
- [138] «Cómo calcular la viabilidad económica de una inversión».
- [139] D. H. König, M. Freiberg, R. U. Dietrich, y A. Wörner, «Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons», *Fuel*, vol. 159, pp. 289-297, nov. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.06.085.
- [140] G. Zang, P. Sun, A. A. Elgowainy, A. Bafana, y M. Wang, «Performance and cost analysis of liquid fuel production from H₂ and CO₂ based on the Fischer-Tropsch process», *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 46, abr. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101459.
- [141] F. G. Albrecht, D. H. König, N. Baucks, y R. U. Dietrich, «A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study», *Fuel*, vol. 194, pp. 511-526, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.003.
- [142] S. Adelung y R. U. Dietrich, «Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the Power-to-Liquid fuel production cost», *Fuel*, vol. 317, jun. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123440.
- [143] «El precio del CO₂ en el mercado de emisiones de la Unión Europea llega al récord de los 100 euros la

tonelada».

- [144] R.-H. Chavez y M. Muñoz, «Costo de Generación de la Energía Sin y Con Captura CO₂ para Plantas de Potencia», 2021.
- [145] I. Martínez, «Simulación del proceso de captura de CO₂ mediante ciclos de carbonatación-calcinación de CaO integrado en plantas de producción de energía», 2014.
- [146] «PEM Electrolyzer».
- [147] J. R. Rallo, *Una revolución liberal para España: Anatomía de un país libre y próspero: ¿cómo sería y qué beneficios obtendríamos?*

