



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



Estudio de la valorización de un gas residual industrial mediante su hidrogenación y diseño preliminar de una planta de producción.

Gustavo Esteban Birke Cendra

Informe de memoria de título para optar al título profesional de

Ingeniero Civil Químico

Agosto 2023

Profesoras guía:	Ximena García C. Claudia Ulloa
Profesor comisión:	Romel Jiménez C.

Sumario

La valorización de gases ricos en CO_2 es de interés mundial debido a la gran emisión de gases de efecto invernadero producidos por la industria. Debido a ello existe una gran cantidad de estudios donde, a partir de estos gases, se forman productos de interés comercial, tales como metano, metanol e hidrocarburos.

Este trabajo se enfocó en el estudio de la valorización de un gas residual proveniente de la industria siderúrgica, mediante su hidrogenación, así como en diseño preliminar de una planta de producción. La elección del producto resultó de una extensa revisión bibliográfica. Se evaluaron diversas vías para la valorización y se optó por la producción de hidrocarburos a través de la reacción de Fischer Tropsch (FTS) facilitada por la reverse water gas shift (RWGS). Algunos motivos de esta selección corresponden a la mayor potencia energética de los hidrocarburos en comparación con el metano, además de su capacidad para ser almacenados de manera más sencilla.

Se examinaron los impactos de la presión y la temperatura en la mezcla gaseosa resultante de las operaciones del alto horno y la planta de coque de la empresa Siderúrgica Huachipato, tanto para la reacción de FTS como para la RWGS. Las condiciones operativas se simularon utilizando el software Aspen Plus.

Se obtuvo que para una presión de 20 bar se requiere una temperatura de 950°C para lograr una casi completa eliminación del CO_2 presente en la mezcla gaseosa. A temperaturas inferiores a 450°C , debido a la composición del gas residual, prevalece la formación de metano, lo que llevó a la decisión de hidrogenar el gas en un reactor cinético alejado del equilibrio termodinámico.

En el diseño del reactor de síntesis de Fischer Tropsch, se optó por un flujo pistón con cinética rigurosa, con una longitud de 1,53 m y 678 tubos, manejando un flujo volumétrico de $4140 \text{ m}^3/\text{h}$ en la entrada. El reactor emplea 900 kg de catalizador de hierro. Se alcanzó una conversión del 98% del CO alimentado desde el reactor RWGS, operando a 190°C y 20 bar. Se aplicó una corrección a la distribución Anderson-Schulz-Flory, basada en el trabajo de Försch et al. (2015), usando datos experimentales de Gorimbo et al. (2018), lo que produjo

la misma distribución de hidrocarburos para todas las temperaturas evaluadas en el reactor FTS.

Los resultados de la ingeniería conceptual de la planta de hidrogenación indican una viabilidad técnica y económica del proyecto, con un valor actual neto (VAN) de \$7.297.850 USD y una tasa interna de retorno (TIR) de 0,22 para un periodo de 4 años.

A pesar de que la composición del gas sugiere que la metanación sería la opción lógica para su valorización, este estudio demuestra que la hidrogenación hacia hidrocarburos también es factible.

Abstract

The valorization of CO₂ rich gases is of global interest due to the significant greenhouse gas emissions produced by the industry. As a result, there is a considerable amount of research where, from these gases, commercially valuable products are formed, such as methane, methanol, and hydrocarbons.

This study focused on the valorization of residual gas from the steel industry through hydrogenation and the preliminary design of a production plant. The choice of product resulted from an extensive literature review. Various pathways for valorization were evaluated, and the production of hydrocarbons via the Fischer Tropsch (FTS) reaction facilitated by the reverse water gas shift (RWGS) was selected. Some reasons for this choice include the higher energy potential of hydrocarbons compared to methane, as well as their easier storage capability.

The impacts of pressure and temperature on the resulting gas mixture from the operations of the blast furnace and coke plant of Siderúrgica Huachipato were examined, both for the FTS reaction and the RWGS. The operational conditions were simulated using Aspen Plus software.

It was determined that a pressure of 20 bar requires a temperature of 950°C to achieve near-complete removal of CO₂ present in the gas mixture. At temperatures below 450°C, due to the composition of the residual gas, methane formation prevails, leading to the decision to hydrogenate the gas in a kinetically controlled reactor, away from thermodynamic equilibrium.

In the design of the Fischer Tropsch synthesis reactor, a piston flow with rigorous kinetics was chosen, with a length of 1,53 m and 678 tubes, handling a volumetric flow of 4140 m³/h at the inlet. The reactor employs 900 kg of iron catalyst. A 98% conversion of CO fed from the RWGS reactor was achieved, operating at 190°C and 20 bar. A correction was applied to the Anderson-Schulz-Flory distribution, based on the work of Försch et al. (2015), using experimental data from Gorimbo et al. (2018), resulting in the same hydrocarbon distribution for all temperatures evaluated in the FTS reactor.

The conceptual engineering results for the hydrogenation plant indicate technical and economic feasibility of the project, with a Net Present Value (NPV) of \$7.297.850 USD and an Internal Rate of Return (IRR) of 0,22 over a 4 year period.

Despite the gas composition suggesting that methanation would be the logical choice for valorization, this study demonstrates the feasibility of hydrogenation towards hydrocarbons.

Índice

1. Introducción	14
2. Objetivos	15
2.1 Objetivo general	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. Revisión bibliográfica	16
3.1 Industria siderúrgica	16
3.1.1. Gas de coquería (COG)	17
3.1.2. Gas de alto horno (BFG)	18
3.2. Rutas de valorización para gases con CO ₂ /CO	19
3.2.1. Metanación	21
3.2.2. Síntesis de metanol	24
3.2.3. Síntesis de hidrocarburos.....	26
3.3. Cinética de la Fischer Tropsch	33
3.4. Procesos con Aspen plus	38
4. Metodología	39
4.1. Análisis termodinámico	40
4.1.1. Ecuaciones de rendimiento	41
4.2. Proceso de valorización del gas mezcla.....	42
4.3. Cinética de la FTS en Aspen	45
4.4. Diseño preliminar de equipos	48
4.4.1. Reactor de lecho fijo.....	48
4.4.2. Reactor de equilibrio termodinámico.....	53
4.4.3. Intercambiadores de calor.....	53
4.4.4. Compresores	54
4.4.5. Separadores	55
4.4.6. Bombas.....	55
4.4.7. Estanque de almacenamiento.....	56
4.5. Evaluación económica.....	56
4.5.1. Inversión total de capital.....	56
4.5.2. Costos de producción	58
4.5.3. Ingresos por venta y costos de materia prima	59
4.5.4. Flujo de caja	60
4.5.5. Factibilidad económica.....	61

5. Resultados y Discusión	61
5.1. Análisis termodinámico para la FTS	61
5.1.1. Gas mezcla	62
5.1.2. Variación de la razón H ₂ /CO	65
5.1.3. Gas mezcla sin metano	68
5.2. Análisis termodinámico para la RWGS	68
5.3. Condiciones de operación para el reactor FTS	72
5.3.1. Selección de la caída de presión en el lecho catalítico	72
5.3.2. Selección de la longitud del lecho catalítico	77
5.3.3. Perfiles en el reactor seleccionado	79
5.4. Separadores F-1 y F-2	82
5.5. Diseño preliminar de la planta FTS	83
5.4.1. Equipos	83
5.4.2. Calculo económico	85
5.5. Comparación con la planta de metanación	90
5.6. Comentarios y propuestas para mejorar el proyecto	91
6. Conclusiones	94
7. Referencias	96
8. Anexos	106
A. Parámetros cinéticos	106
B. Modelo modificado ASF	109
C. Dimensionamiento del reactor	113
D. Coeficiente de transferencia de calor del reactor	115
E. Dimensionamiento de los equipos	120
F. Factores de corrección Guthrie	123
G. Gráficos de apoyo	126

Índice de tablas

Tabla 3.1. Composición molar promedio del gas de coquería en la industria siderúrgica de Huachipato.....	16
Tabla 3.2. Composición molar promedio del gas de alto horno en la industria siderúrgica de Huachipato.....	16
Tabla 3.3. Composición molar del gas mezcla en la industria siderúrgica de Huachipato. .	17
Tabla 3.4. Composición volumétrica del COG producido (Razzaq et al., 2013).	18
Tabla 3.5. Poder calorífico de algunos gases típicos (Razzaq et al., 2013).....	18
Tabla 3.6. Características de reactores comerciales, extraído y adecuado de (Dieterich et al., 2020).....	26
Tabla 3.7. Ecuaciones cinéticas agrupadas de la Fischer Tropsch (Mousavi et al., 2015)...	35
Tabla 3.8. Expresiones cinéticas y parámetros para el modelo cinético FTS (Ojeda et al., 2010).....	37
Tabla 4.1. Composición molar de gases residuales de la Compañía siderúrgica Huachipato.	39
Tabla 4.2. Parámetros de interés de gases residuales de la Compañía siderúrgica Huachipato.	39
Tabla 4.3. Consideraciones del programa Aspen Plus para ingresar un modelo cinético del tipo LHHW.....	45
Tabla 4.4. Consideraciones del programa Aspen Plus para ingresar un modelo cinético del tipo LHHW.....	47
Tabla 4.5. Parámetros de ingreso al simulador Aspen Plus del modelo cinético seleccionado	48
Tabla 4.6. Criterios de relación para mantener el patrón de flujo pistón (Nuravifah et al., 2019).....	52
Tabla 4.7. Valores aproximados de diseño de coeficientes globales de transferencia de calor (Kern, 1999).....	54
Tabla 4.8. Valor de los suministros necesarios para llevar a cabo el proceso, obtenidos de Héctor (2021).....	59
Tabla 5.1. Composiciones molares ingresadas al simulador para cada caso estudiado.	62
Tabla 5.2. Dimensionamiento del reactor FTS para distintas caídas de presión.	73
Tabla 5.3. Fracciones molares de todos los componentes presentes en el gas producido @180 °C & 15 bar.....	76
Tabla 5.4. Dimensionamiento del reactor FTS para distintas longitudes de reactor.	77
Tabla 5.5. Flujos y poder calorífico inferior de los productos generados por el proceso FTS.	82
Tabla 5.6. Potencia y costo de los compresores.	83

Tabla 5.7. Parámetro de diseño y costo de los intercambiadores de calor y su suministro..	84
Tabla 5.8. Parámetro de diseño y costo de los recipientes a presión.....	85
Tabla 5.9. Parámetros económicos para el cálculo de la rentabilidad del proceso FTS.....	86
Tabla 5.10. Comparación de las variables características del proceso de metanación.....	90

Índice de figuras

Figura 3.1. Caminos potenciales para la valorización del CO ₂ a través de su hidrogenación (Saeidi et al., 2021).....	20
Figura 3.2. Resumen del diseño de distintos reactores comerciales encontrados en la literatura (Dieterich et al., 2020).....	25
Figura 3.3. Modelo ASF para la predicción de distribución de productos (Galvis & De Jong, 2013).....	27
Figura 3.4. Distribución de productos de la ASF & del modelo corregido para CH ₄ y C ₂ (Förtsch et al., 2015).....	28
Figura 3.5. Diagrama de un reactor multitubular de lecho fijo (Saeidi, Amiri, et al., 2014).	32
Figura 3.6. Diagrama de un reactor de lecho fluidizado y de tres fases, extraído de Saeidi, Amiri, et al. (2014).	33
Figura 3.7. Tipos de monómeros y su química de formación (Mousavi et al., 2015).....	34
Figura 3.8. Secuencia de pasos elementales propuestos por Ojeda et al. (2010).	36
Figura 4.1. Proceso de valorización del gas mezcla.	44
Figura 5.1. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la conversión de CO.	62
Figura 5.2. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la conversión de CO ₂	63
Figura 5.3. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la concentración molar de metano dentro de los hidrocarburos generados.....	64
Figura 5.4. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la concentración molar de metano dentro de los hidrocarburos generados para una razón de H ₂ /CO=1.	66
Figura 5.5. Influencia de la razón H ₂ /CO en la conversión de CO a una temperatura y presión fijas.	66
Figura 5.6. Influencia de la razón H ₂ /CO en la concentración molar de CH ₄ en los hidrocarburos producidos a una temperatura y presión fijas.	67
Figura 5.7. Concentración de CO ₂ en el gas producido por el reactor RWGS.....	68
Figura 5.8. Concentración de CO en el gas producido por el reactor RWGS.	69
Figura 5.9. Concentración de CH ₄ en el gas producido por el reactor RWGS.....	69
Figura 5.10. Selectividad de CO en el gas producido por el reactor RWGS.....	70
Figura 5.11. Razón de H ₂ /CO en el gas producido por el reactor RWGS.....	71
Figura 5.12. Fracción molar de hidrocarburos para la reacción FTS caracterizada a partir de la distribución corregida por Förtsch et al. (2015) y los datos experimentales de Gorimbo et al. (2018).....	74
Figura 5.13. Conversión de CO en función de la caída de presión dimensionada.	75

Figura 5.14. Selectividad de CO en función de la cada caída de presión dimensionada.	75
Figura 5.15. Conversión de CO obtenida para largo del lecho dimensionado.	78
Figura 5.16. Selectividad de CO obtenida para largo del lecho dimensionado.	78
Figura 5.17. Conversión de CO a lo largo del lecho.	79
Figura 5.18. Composición molar de los hidrocarburos presentes en el gas a lo largo del lecho.	80
Figura 5.19. Composición molar de CO ₂ a lo largo del lecho.	80
Figura 5.20. Composición másica de los hidrocarburos a lo largo del lecho.	81
Figura 5.21. Valor actual neto (VAN) en función del periodo anual.	87
Figura 5.22. Tasa interna de retorno (TIR) en función del periodo anual.	87
Figura 5.23. Valor actual neto (VAN) en función del precio del petróleo para un periodo de 5 y 6 años.	88
Figura 5.24. Tasa interna de retorno (TIR) en función del precio del petróleo para un periodo de 5 y 6 años.	89

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Área de transferencia de calor	m^2
A_i, B_i, C_i, D_i	Constantes de adsorción del término de adsorción	-
A_t	Área transversal	m^2
$CDLP$	Costos dentro del límite de la planta	USD
C_i	Costo de instalación del equipo i	$USD/año$
C_n	Concentración molar del hidrocarburo con n carbonos	-
C_p	Capacidad calorífica	$J/kg \cdot K$
CTP	Costo total de producción	$USD/año$
CS	Costo por suministros	$USD/año$
D	Diámetro separador	m
d_p	Diámetro de partícula del pellet	m
d_t	Diámetro del tubo	m
$E_{a,i}$	Energía de activación del componente i	kJ/mol
F_C	Factor de corrección	-
FC_i	Flujo de caja del periodo i	$USD/año$
G	flujo masico superficial	$kg/m^2 \cdot s$
H	Altura del separador	m
h_B	Energía requerida en la bomba	J
h_p	Coeficiente de transferencia de calor cercano a la pared	$W/m^2 \cdot K$
H_{vap}	Entalpia de vaporización	kJ/kg
i	tasa de descuento para el VAN	-
I_0	Inversión inicial	USD
IT	Inversión total	USD
IV	Ingresos por venta	$USD/año$
j	Periodo para el VAN	-
k	Razón de las capacidades caloríficas	-
K_1	Constante de equilibrio del paso elemental 1	$1/Pa$
K_a	Constante de velocidad del paso cinéticamente relevante ruta asistida	$mol/h \cdot g Fe \cdot MPa^2$
K_b	Constante de velocidad del paso cinéticamente relevante ruta directa	$mol/h \cdot g Fe \cdot MPa$
$LMTD$	Diferencia de temperatura media logarítmica	K
L_t	Largo del tubo	m
m	Flujo másico	kg/s
m_j	Fracción másica	-
$M\&S$	Índice de Marshall & Swift	-

n_i	Flujo molar del compuesto i	$Kmol/h$
n_t	Numero de tubos	-
ΔP	Diferencia de presión en el lecho	Pa
PC_e	Poder calorífico inferior del gas mezcla	$kcal/kg$
P_{comb}	Precio del combustible	$USD/kcal$
PC_s	Poder calorífico inferior del gas producido	$kcal/kg$
P_i	Presión parcial del compuesto i	Pa
PM_j	Peso molecular del compuesto j	g/mol
P_n	Presión a la entrada del compresor	kPa
P_{n+1}	Presión a la salida del compresor	kPa
Pr	Numero de Prandtl	-
Q	Calor transferido	kW
Q_l	Calor latente	kW
Q_s	Calor sensible	kW
R	Constante de los gases ideales	$kJ/mol K$
r	Tasa de descuento para la TIR	-
$r_{C_nH_{2n+2}}$	Velocidad de formación del hidrocarburo con n carbonos	$kmol/s \cdot kg de Fe$
Re	Numero de Reynolds	-
r_{HC}	Velocidad de formación de hidrocarburos	$kmol/s \cdot kg de Fe$
S	Potencia de la bomba	kW
S_{HC}	Selectividad hacia hidrocarburos	-
t	Periodo para la TIR	-
TIR	Tasa interna de retorno	-
ΔT	Diferencia de temperatura	K
U	Coefficiente global de transferencia de calor	$W/m^2 \cdot K$
u_0	Velocidad superficial del gas	m/s
V	Flujo volumétrico	m^3/s
VAN	Valor actual neto	USD
W	Potencia del equipo	W
X_i	Conversión del compuesto i	-
y_n	Fracción molar del hidrocarburo con n carbonos	-

Símbolos griegos

Símbolo	Descripción	Unidad
α	Probabilidad de crecimiento de la cadena de carbonos	-
$\alpha\beta$	Constante para el cálculo de la conductividad térmica	-
β	Fracción de los componentes del producto primario que se readsorben	-
γ	Factor que favorece la terminación de cadena para la producción de metano	-
γ_{agua}	Peso específico del fluido que pasa por la bomba	
ε_b	Fracción de vacío en el lecho	-
η	Eficiencia del equipo	-
λ_c	Conductividad térmica del centro	$W/m \cdot K$
λ_g	Conductividad térmica del gas	$W/m \cdot K$
λ_l	Conductividad térmica del líquido	$W/m \cdot K$
μ	Viscosidad del gas	$Pa \cdot s$
δ	densidad del gas	kg/m^3
φ	Esfericidad del pellet catalítico	-

1. Introducción

En la actualidad, el calentamiento global es ampliamente reconocido como uno de los desafíos más urgentes para la humanidad, ya que ha provocado graves impactos ambientales, como el aumento del nivel del mar, incendios forestales y la acidificación de los océanos (Gao et al., 2022). Los informes del Panel Intergubernamental del Cambio Climático han dejado claro que es posible limitar el calentamiento global a 1,5°C para fines del siglo XXI, siempre y cuando se reduzcan significativamente las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero (Zhang et al., 2019).

Entre las industrias responsables de emisiones significativas de gases de efecto invernadero en el mundo, la siderúrgica se destaca, contribuyendo con casi el 10% del total de emisiones globales de CO₂ en 2017 (Deng & Adams, 2020). En particular, los hornos de coque y altos hornos, debido a su alto consumo de carbón y a la generación de grandes volúmenes de gas de coque y gas de alto horno, representan fuentes fundamentales de emisiones de CO₂ (T. Li et al., 2016).

En este contexto, se propone una solución para mitigar los efectos de los gases de efecto invernadero mediante la reutilización de gases residuales de la industria siderúrgica para la generación de combustibles. Los combustibles generados luego son quemados para ser utilizados como fuente energética, liberando CO₂ al ambiente. Aun así, se valoriza un gas residual que de otra manera sería liberado al ambiente y además de ello se estaría generando CO₂ de la quema de otro combustible para suplir los requerimientos de la empresa. Por ende, mediante este método se genera un balance de CO₂ emitido y reutilizado.

El objetivo de este estudio es diseñar un proceso alternativo de valorización de un gas residual de la Compañía siderúrgica de Huachipato. Muñoz H. (2021) previamente diseñó un proceso de metanación para valorizar el gas de coquería y utilizarlo como fuente de energía dentro de la misma industria. Entre las desventajas asociadas a la metanación se encuentran el alto consumo de hidrógeno, la posible mayor formación de CO₂, su menor volumen energético en comparación con otros productos y la complejidad para su transporte. Por ende, el proceso actual busca evaluar alternativas para la valorización a través del consumo energético de los productos, o bien, mediante la venta de estos.

Para alcanzar los objetivos propuestos, el diseño del proceso será simulado utilizando el programa Aspen Plus, ampliamente reconocido en los ámbitos industrial, académico e investigativo. La selección del producto se basará en una revisión exhaustiva de la literatura, además se toma en consideración la posible aplicación como catalizador de un residuo del alto horno que presenta gran contenido de hierro. Se propondrán equipos y etapas para lograr la producción del producto seleccionado, y se realizarán simulaciones en Aspen para comprender mejor el comportamiento del gas residual a tratar.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Determinar la factibilidad de valorizar un gas mezcla proveniente de una industria siderúrgica mediante una ruta alternativa a la metanación.

2.2 Objetivos específicos

- Estudiar rutas para la valorización de un gas mezcla mediante la hidrogenación de CO/CO₂ considerando aspectos termodinámicos y cinéticos.
- Realizar un diseño preliminar de una planta con la ruta seleccionada a partir de un gas residual.
- Evaluar la factibilidad económica de la planta y comparar con una planta de metanación ya evaluada.

3. Revisión bibliográfica

3.1 Industria siderúrgica

El proceso productivo para la fabricación de acero se puede obtener en la página oficial de la Compañía siderúrgica Huachipato (*Infografía - CAP ACERO*, s. f). En términos generales, éste consta de 10 pasos, de los cuales se identifican 2 principales contribuyentes a la emisión de gases de efecto invernadero.

- **Planta de coque:** En la planta de coque, el carbón es sometido a un proceso de destilación seca para obtener coque metalúrgico, de acá se obtiene como subproducto el gas de coque el cual es utilizado como combustible en otras etapas de la empresa. La composición de este gas es entregada por la Compañía Siderúrgica Huachipato:

Tabla 3.1. Composición molar promedio del gas de coquería en la industria siderúrgica de Huachipato.

Gas	Composición molar promedio (%)						
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +
Gas de coquería	58,65	0,40	4,50	6,70	1,70	25,20	2,85

- **Altos hornos:** En el alto horno, se utiliza aire precalentado a elevadas temperaturas para reducir el mineral, fundir la carga y obtener hierro líquido, obteniéndose como subproducto el gas de altos hornos. Como agente reductor se usa el coque generado en la planta de coque. La composición de este gas también es entregada por la Compañía Siderúrgica Huachipato:

Tabla 3.2. Composición molar promedio del gas de alto horno en la industria siderúrgica de Huachipato.

Gas	Composición molar promedio (%)						
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +
Gas de alto horno	2,65	0,65	49,75	23,45	23,45	-	0,05

- **Gas mezcla:** Finalmente, en la industria siderúrgica de Huachipato se identifica un gas residual proveniente de mezclar el gas de coquería y el gas de alto horno, este es

denominado gas mezcla y su composición es entregada por la Compañía Siderúrgica Huachipato:

Tabla 3.3. Composición molar del gas mezcla en la industria siderúrgica de Huachipato.

Gas	Composición molar promedio (%)						
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +
Gas mezcla	52,05	0,20	9,55	9,10	4,65	22,05	2,40

En su estudio de ciclo de vida, Li et al. (2016) se habla sobre el consumo energético del proceso de la producción de hierro, donde un 70% de la energía total es obtenida a partir de la utilización de carbón, de la sinterización y de los gases de alto horno.

Por lo anterior, se identifican los gases de las dos etapas mencionadas en el proceso productivo de Huachipato como los mayores contribuidores a la emisión de CO₂, de las cuales proviene también el gas mezcla.

3.1.1. Gas de coquería (COG)

El coque es un intermediario fundamental en la producción de acero y otros metales no ferrosos como el cobre y el zinc. Este es comúnmente producido a temperaturas de 900-1100°C en ausencia de oxígeno por varias horas (19-24h) (J. Li et al., 2020). El COG es un subproducto de este proceso, correspondiente a la fase volátil generada por las altas temperaturas.

El gas ha sido investigado por distintos autores que buscan darle utilidad separando el H₂ presente en su composición, como fuente de energía directa, convirtiéndolo en gas de síntesis mediante la oxidación parcial, reformado con vapor o reformado en seco, y utilizando el gas de síntesis generado como materia prima para la producción de metanol (Razzaq et al., 2013). La tabla 3.1 muestra la composición típica de un gas de coquería.

Tabla 3.4. Composición volumétrica del COG producido (Razzaq et al., 2013).

Componentes	% Volumétrico
H ₂	55 - 60
CH ₄	23 - 27
CO	5 - 8
CO ₂	1 - 2
N ₂	3 - 6
C ₂ -C ₃	1,57 – 3,37
H ₂ S	$\leq 3,2 \cdot 10^{-5}$

Además, se presentan los valores caloríficos de distintos gases presentes en el proceso.

Tabla 3.5. Poder calorífico de algunos gases típicos (Razzaq et al., 2013).

Gas	Poder calorífico	
	MJ/m ³	MJ/kg
Natural	40,6	56,6
Coquería	19,9	41,6
Agua	18,9	21,9
Alto horno	3,9	2,7

3.1.2. Gas de alto horno (BFG)

El gas de alto horno comúnmente se caracteriza por tener grandes cantidades de CO₂ y N₂, mientras que la composición del H₂ es alrededor del 1-8% y la del CO está entre 19-27% (Rosado et al., 2020). Debido a su composición, este gas presenta un bajo poder calorífico y no suele ser utilizado como fuente de energía por sí solo, pero puede ser mezclado con el COG. Según Li et al. (2016) comúnmente son cuatro los posibles destinos del BFG/COG:

- Consumidores continuos: Estos son la sinterización, la producción de coque, el alto horno y la confección del metal, se debe garantizar la alimentación continua a estos procesos para cumplir con la producción diaria.

- Gasómetros: Asegurando que se cumpla la demanda de los consumidores continuos el gas puede ser almacenado en gasómetros, pero estos tienen límites inferiores y superiores para garantizar la seguridad del recinto. Por ende, no se puede almacenar tanto como se genera.
- Planta de poder: Cuando ya no se puede continuar almacenando el gas, este es enviado a plantas de poder para generar energía eléctrica y posteriormente venderla. La mayoría de las industrias de acero cuentan con este “destino”, pero no todas.
- Torre de emisión: Como cuarta y última opción, el superávit de gas producido es emitido a la atmósfera.

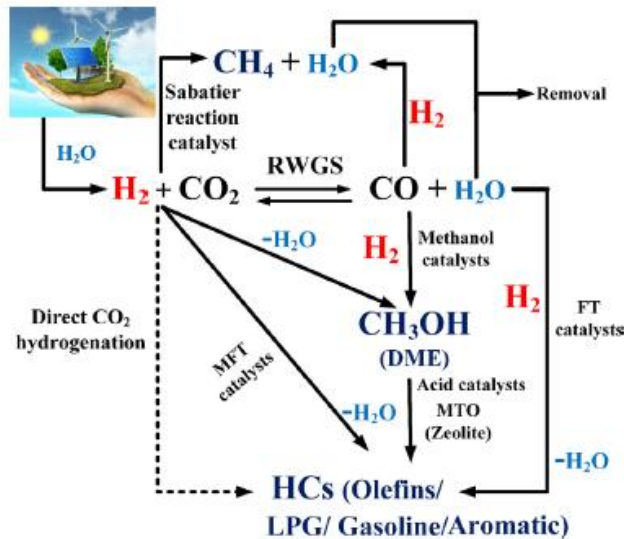
En la Compañía Siderúrgica Huachipato, se combina una fracción del gas de coquería con una fracción del gas de altos hornos para generar un gas mezclado, como se mencionó anteriormente.

3.2. Rutas de valorización para gases con CO₂/CO

Los estudios de valorización de CO₂ tienen un alcance amplio y significativo, ya que también abarcan la valorización del CO, un producto resultante de la RWGS. En este contexto, el CO₂ se convierte en CO y agua, donde el CO generado puede ser utilizado como intermediario para la producción de compuestos de interés comercial (Saeidi et al., 2021). Al explorar rutas de valorización para el CO₂, naturalmente se abarca la conversión de CO hacia productos de interés. Debido a esto, la investigación bibliográfica se centra en la valorización de el CO₂, pese a que el gas mezcla tiene mayor contenido de CO que de CO₂.

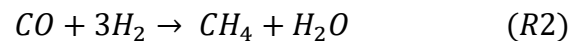
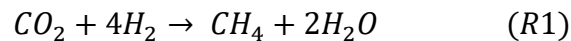
Numerosos estudios han sido dedicados a la utilización del CO₂ emitido como cualquier recurso residual poco costoso (Saeidi et al., 2021). En general se tienen 3 productos principales cuando se busca valorizar un gas rico en CO₂/CO, estos corresponden a la transformación del gas residual hacia metano, metanol e hidrocarburos (Centi et al., 2013). El proceso donde se transforma el CO₂/CO residual hacia productos de valor se conoce como hidrogenación catalítica y es altamente estudiada por una gran cantidad de investigadores (Saeidi et al., 2021). Los productos y las rutas por las que se llega a ellos se pueden ver en la figura 3.1.

Figura 3.1. Caminos potenciales para la valorización del CO₂ a través de su hidrogenación (Saeidi et al., 2021).



- Transformación a metano

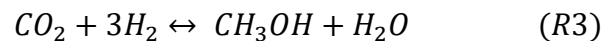
La metanación ocurre cuando se tienen razones de H₂/CO₂ y de H₂/CO mayores a 4 y 3 respectivamente (Kopyscinski et al., 2010), basta con ver la estequiometría de estas reacciones.



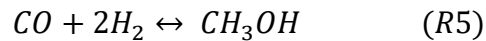
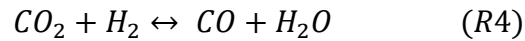
Su aplicación está limitada por el gran consumo de H₂ que requiere, aun así, el metano es un transportador de energía de importancia para la industria, el sector energético y de transporte a lo largo del mundo (Rönsch et al., 2016).

- Transformación a metanol

El metanol es utilizado como materia prima en varios aspectos de la industria, debido a sus aplicaciones como solvente, fuente de energía y derechamente de recurso primario (Atsonios et al., 2016). La producción directa ocurre mediante la reacción R3.



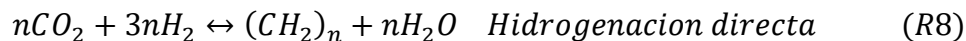
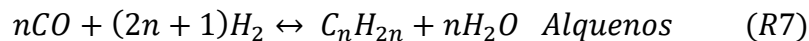
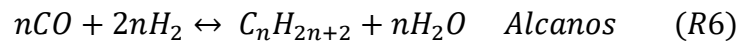
Se suele utilizar un camino indirecto, donde primero se obtiene CO mediante la reverse wáter gas shift (RWGS) (R4). Luego, este gas es transformado a metanol, como se puede ver en la R5.



Dependiendo de si se está produciendo metanol a partir de CO o CO₂ la razón con el hidrogeno debe ser de 2 o 3 respectivamente.

- Transformación a hidrocarburos

La hidrogenación de CO₂ hacia hidrocarburos puede ocurrir directa o indirectamente a través de la producción de gas de síntesis o de metanol. La síntesis indirecta se puede lograr a través de un reactor previo o un reactor de etapas múltiples (Ronda-Lloret et al., 2019), esta se logra a través de las reacciones R4, R6 y R7.



Generalmente la formación directa de CO₂ hacia hidrocarburos requiere de muchos recursos como lo son la energía y el consumo de hidrógeno, por lo que no se suele utilizar este camino como un método favorable (Artz et al., 2017).

A continuación, se presentan con mayor detalle los procesos asociados a cada alternativa.

3.2.1. Metanación

La hidrogenación de CO₂ hacia metano es conocida como la reacción de Sabatier; es exotérmica y lleva muchos años siendo desarrollada (Saeidi et al., 2021).

3.2.1.1. Catalizadores para metanación

Para lograr realizar esta reacción a escala industrial es necesario el uso de catalizadores que aceleren y permitan trabajar a menores temperaturas en la reacción. Una amplia variedad de catalizadores ha sido ensayada para ver su efecto en la reacción de metanación de CO₂,

logrando identificar cuáles son los más activos y/o selectivos hacia el metano (Younas et al., 2016).

- Actividad: Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd > Ag > Au
- Selectividad: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo > Ag > Au

Los catalizadores de níquel (Ni) son los más utilizados debido a su gran actividad y selectividad hacia metano, principalmente debido a su bajo costo en comparación a otros metales que superan al Ni en actividad y/o selectividad.

Los metales nobles como Rh, Ru, Pt y Pd soportados en variados óxidos han sido reportados como catalizadores muy activos en la metanación de CO₂, incluso a temperaturas bajas y pequeñas cantidades de carga de metal (Frontera et al., 2017). Estos catalizadores son más activos que el níquel y presentan una alta selectividad hacia metano, pero su elevado precio los hace inviables para la comercialización (Younas et al., 2016). El hierro y el cobalto presentan tan buena actividad como el níquel, pero el hierro es menos selectivo hacia el metano y el cobalto es más costoso (Rönsch et al., 2016). El resto de los metales de transición también son poco selectivos u activos por lo que generalmente se utiliza el níquel como catalizador en los estudios de metanación. Aun así, es importante notar que la interacción que presenta la interfase del metal con el soporte va a definir el buen o mal rendimiento del catalizador (Frontera et al., 2017).

3.2.1.2. Condiciones de operación para metanación

En el proceso de metanación de CO₂ se obtienen principalmente CH₄ y H₂O a temperaturas alrededor de los 300°C (Kikuchi et al., 2012). Si se aumenta la temperatura por sobre los 450°C incrementa la formación de CO a través de la RWGS, lo cual disminuye la selectividad hacia metano (Daza et al., 2014). A altas temperaturas la metanación de CO₂ incluye un encadenamiento de reacciones sucesivas las cuales comienzan con la RWGS y la hidrogenación de CO, además concentraciones de CO tan pequeñas como 200ppm logran que se inhiba la actividad de CO₂ (Schmider et al., 2021).

Para la metanación de CO y de CO₂ se observan las mismas tendencias al variar la presión y la temperatura, aumentando la producción de CH₄ al aumentar la presión para temperaturas bajo los 600°C. Esto se atribuye a la gran exotermicidad de ambas reacciones R1 y R2 (Gao

et al., 2012). La conversión de CO_2 aumenta por sobre los 600°C , pero también disminuye la producción de CH_4 debido a la presencia de la RWGS. El aumento de presión favorece tanto la conversión de CO_2 tanto como la selectividad de CH_4 , mientras que el aumento de la temperatura favorece la conversión, pero la selectividad es beneficiada únicamente hasta que la RWGS comienza a ser relevante (Gao et al., 2012).

La razón H_2/CO_2 también influye en la reacción de Sabatier. Experimentalmente, Gao et al. (2012) llevaron a cabo un estudio sobre la metanación utilizando diversas razones y observaron que la conversión de CO_2 y la selectividad para razones menores a 4 fueron inferiores en comparación con aquellas obtenidas utilizando una razón de 4. Además, para la razón de 2 se observó depositación de carbono a temperaturas menores de 500°C . Las condiciones más favorables corresponden a una presión alta, temperatura alrededor de los 300°C y una razón de H_2/CO_2 de 4 o más.

3.2.1.3. Configuración de reactor para metanación

Debido a la desactivación del catalizador y a las limitaciones termodinámicas asociadas a trabajar a temperaturas elevadas, los investigadores han diseñado varias configuraciones de reactores. Principalmente se busca remover el calor de la reacción para prevenir zonas calientes dentro del reactor debido a la exotermicidad de la reacción (Rönsch et al., 2016).

Los reactores de lecho fijo han sido utilizados ampliamente en el proceso de la metanación de CO_2 , pero solo se han comercializado aquellos que son enfriados a través de la pared del reactor mediante un refrigerante (Ali et al., 2020). Los reactores y la temperatura de las zonas de calor se pueden ver en la reseña realizada por Rönsch et al. (2016).

Para reactores de dos fases (sólido y gas) se tiene en orden ascendente, los siguientes tipos de reactores:

1. Reactor de lecho fluidizado
2. Reactores estructurados:
 - i. Absorción mejorada
 - ii. Tipo panal
 - iii. Micro canal
3. Reactores de lecho fijo:

- i. Politrópico
- ii. Adiabático

Aun así, únicamente los reactores de lecho fijo son comercializados, mientras que los reactores estructurados se encuentran aún en etapa de investigación y los de lecho fluidizado están a escala de demostración (Rönsch et al., 2016).

3.2.2. Síntesis de metanol

La reacción exotérmica de metanol necesita H_2 y CO_2 en una razón de 3:1. Si bien el metanol es comúnmente producido a partir de gas de síntesis, este igual puede ser una buena alternativa para valorizar el CO_2 mediante la ruta indirecta ya presentada (R4 y R5). Al igual que con la metanación, una disminución en la temperatura y un aumento en la presión son requeridas para facilitar la reacción. Para lograr una velocidad de reacción razonable se necesitan temperaturas mayores a $240^\circ C$ ya que el CO_2 no es muy reactivo. Debido a las temperaturas requeridas ocurren las reacciones secundarias correspondientes a la RWGS y la síntesis de metanol a partir de CO . La RWGS produce grandes cantidades de H_2O por lo que altera la conversión de equilibrio de CO_2 , disminuyendo la actividad del catalizador y favoreciendo su desactivación (Ateka et al., 2022).

3.2.2.1. Catalizadores para la síntesis de metanol

Para superar las limitaciones de la reacción se han desarrollado catalizadores activos, selectivos y estables para la formación de metanol (Ateka et al., 2022). Una amplia variedad de catalizadores ha sido desarrollada, pero indudablemente, los más utilizados son aquellos basados en cobre (Cu), con la adición de distintos promotores y utilizando distintos soportes (Guil-López et al., 2019). Comercialmente el catalizador más utilizado, debido a su efectividad en el precio, selectividad y actividad, está compuesto por $Cu/ZnO/Al_2O_3$. El principal inconveniente de estos catalizadores radica en su desactivación, la cual se atribuye a la adsorción de agua por la alúmina. Debido a esta problemática, en la actualidad se está investigando el mecanismo de desactivación y se están explorando nuevos métodos de preparación del catalizador con el propósito de evitar este fenómeno (Zhang et al., 2021).

También se han explorado catalizadores en base a metales nobles, donde se logró identificar el óxido de indio como un material emergente para esta reacción debido a su gran estabilidad y selectividad (Martin et al., 2016). Martin et al. (2016) realizan un estudio donde se compara

directamente dos catalizadores de InO_3 y $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, obteniendo una selectividad del 100% en el catalizador noble con una estabilidad de 1000h mientras que el catalizador de Cu presenta una selectividad mucho menor, alcanzando un 47% a la temperatura más baja de reacción.

3.2.2.2. Condiciones de operación y reactor para la síntesis de metanol

En general, acciones como incrementar la presión, la velocidad espacial y la razón de H_2/CO_2 promueven la síntesis de metanol (Saeidi et al., 2021).

La configuración del reactor debe estar centrada en la remoción del calor generado. Una gran variedad de diseños ha sido propuesta para obtener un gas de salida con baja temperatura, sin formación de productos secundarios, menor volumen de catalizador y con una recuperación de calor a temperaturas altas (Saeidi et al., 2021). Dieterich et al. (2020) resumen los principales reactores comerciales encontrados en la literatura, estos se pueden observar en la figura 3.2 y sus características de operación se pueden ver en la tabla 3.6.

Figura 3.2. Resumen del diseño de distintos reactores comerciales encontrados en la literatura (Dieterich et al., 2020).

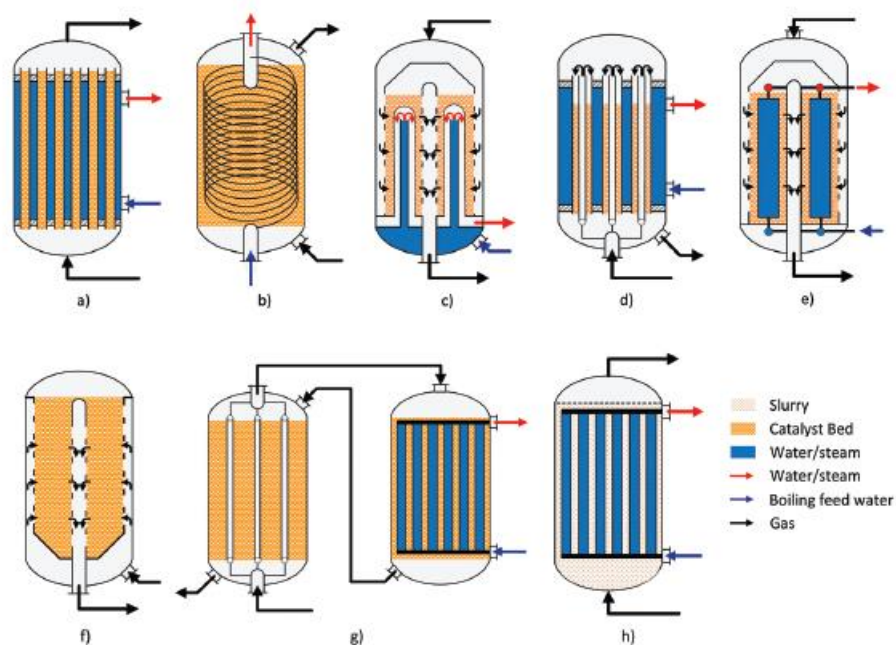


Tabla 3.6. Características de reactores comerciales, extraído y adecuado de (Dieterich et al., 2020).

Reactor	a	b	c	d	e	f	g	h
Licencia	Lurgi	Linde	Toyo	MGC & MHI	Methanol casale	Haldor tropsoe	Lurgi	“Air products and chemicals”
Tipo de reactor	SRC ¹	SRC	SRC	GCC ² /SRC	SRC	Adiabático	GCC y SRC	lecho fluidizado
Localización del catalizador	Tubos	Carcasa	Carcasa	Tubos dobles	Carcasa	Lecho fijo	Carcasa	Carcasa
Flujo	Axial	Radial	Radial	Axial	Axial/radial	Radial	Axial	Axial
Etapas	1	1	1	1	1	2-4	2	1
Referencias industriales	>55 plantas	8 plantas	6 proyectos	9 plantas	>40 plantas	>10 plantas	>10 plantas	Planta demostrativa

¹ Reactores de lecho fijo con levantamiento de vapor, ² Reactor con un refrigerante gaseoso.

3.2.3. Síntesis de hidrocarburos

La síntesis de hidrocarburos ligeros conlleva la utilización de dos reacciones: la reacción de Fischer Tropsch modificada (FTM) y la ruta mediada por metanol. En la FTM, el CO₂ es convertido hacia CO mediante la RWGS para que luego se hidrogene formando hidrocarburos. La ruta mediada por metanol corresponde a la formación del alcohol mediante el CO₂ para que el metanol sea posteriormente hidrogenado, formando hidrocarburos.

Y. Zhang et al. (2002) estudiaron la reacción de hidrogenación de un gas compuesto por CO/H₂, CO₂/H₂ y por ambos, sobre un catalizador de cobalto (Co) y bajo condiciones típicas de la FTS. Observaron que la hidrogenación de CO₂ se lleva a cabo de manera lenta en presencia de CO, y aunque las reacciones individuales mostraron actividades similares, se obtuvieron diferentes selectividades. En particular, la alimentación de CO favoreció la producción de hidrocarburos, con una alta probabilidad de crecimiento de cadena (α) de 0.8. Por otro lado, en la hidrogenación de CO₂, aproximadamente el 70% de los productos resultantes correspondían a metano. En otro estudio comparativo se obtuvieron resultados similares para ambas alimentaciones, pero se utilizó Fe-Cu-K-Al₂O₃ como catalizador (Riedel et al., 1999). Los catalizadores de Fe llevan a la formación de un carburo irreversible y una cobertura de superficie alcalina mientras que los catalizadores de Co resultan en una

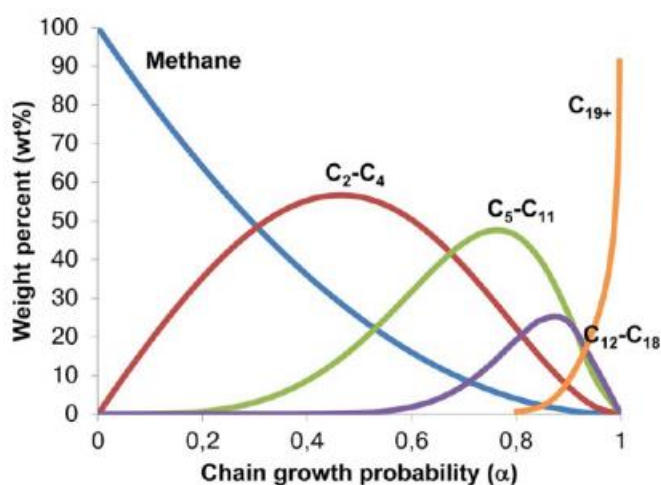
fuerte adsorción reversible del CO, por lo que, se observa mayor formación de metano en los catalizadores de Co (Saeidi et al., 2021).

La distribución de hidrocarburos producidos por la FTS puede ser modelada por la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF) (Saeidi et al., 2021).

$$y_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (3.1)$$

Donde y_n es la fracción molar de los componentes con el número de carbono o largo de cadena n y α es la probabilidad de crecimiento de cadena. La distribución porcentual en masa se puede observar en la figura 3.3.

Figura 3.3. Modelo ASF para la predicción de distribución de productos (Galvis & De Jong, 2013).



Numerosos experimentos han mostrado desviaciones en la distribución ASF. Las desviaciones más comunes incluyen una mayor selectividad hacia la producción de metano, una menor selectividad hacia los hidrocarburos C₂ y, en cierta medida, hacia los hidrocarburos C₃. También se han observado mayores selectividades hacia cadenas más largas de hidrocarburos (C₁₀₊) y combinaciones de todas las desviaciones mencionadas (Pour & Housaindokht, 2013). Para buscar una solución a estas desviaciones Förtsch et al. (2015) proponen un modelo de solución analítica donde introducen una probabilidad de re-adsorción (β) y un factor de terminación a la típica distribución de ASF (γ). El modelo se simplifica con 3 ecuaciones, estas son:

$$y_1 = 1 - \alpha \cdot (1 - \gamma) \quad (3.2)$$

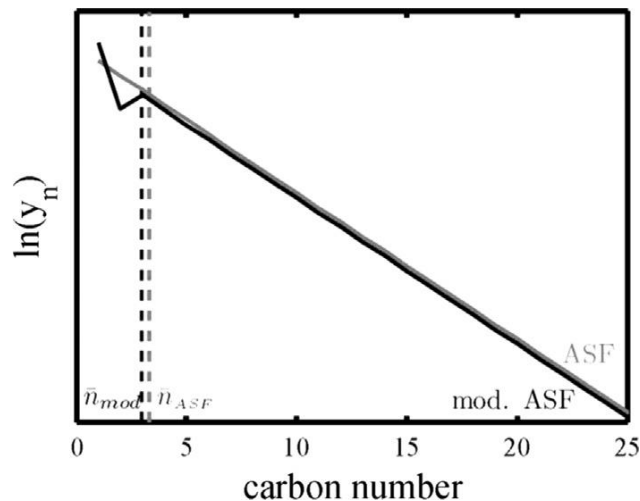
$$y_2 = (1 - \alpha) \cdot \alpha \cdot \frac{1 - \beta}{1 - \beta \cdot (1 - \alpha)} \cdot (1 - \gamma) \quad (3.3)$$

$$y_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \cdot \frac{1 - \gamma}{1 - \beta \cdot (1 - \alpha)} \quad (3.4)$$

Con $n \geq 3$.

Para la obtención de los parámetros del modelo se necesitan datos experimentales de las fracciones molares de los hidrocarburos producidos. α se obtiene de la distribución ASF, graficando el logaritmo natural de la fracción molar contra el número de carbono. Si se obtiene una línea recta es correcto utilizar la distribución ASF, pero en caso contrario se deben obtener los parámetros γ y β de las ecuaciones 3.2 y 3.3 respectivamente. Luego se pueden calcular el resto de las fracciones molares mediante la ecuación 3.4. En la figura 3.4 se puede apreciar la diferencia en la distribución de productos utilizando el modelo de Förtsch et al. (2015) y ASF, donde se corrige la formación de C2 y C1.

Figura 3.4. Distribución de productos de la ASF & del modelo corregido para CH₄ y C2 (Förtsch et al., 2015).



La obtención de los parámetros usados en este estudio se muestra en el anexo B.

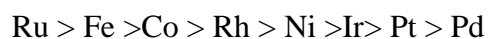
En cuanto a la FTS a partir de un gas con CO₂, se ha observado que el modelo ASF no predice correctamente la formación de hidrocarburos y difiere de lo obtenido por el CO (Visconti et al., 2009). En la hidrogenación del CO₂, se requieren bajas razones de H₂/CO₂, lo que resulta en una mayor estabilidad química y térmica del CO₂. Esta mayor estabilidad implica

que la adsorción del CO₂ ocurre de manera más lenta, lo que a su vez conduce a una mayor adsorción de intermediarios de lo necesario. Estas condiciones favorecen la producción de metano y limitan el crecimiento de cadena de hidrocarburos, resultando en una menor formación de productos con cadenas más largas (Saeidi et al., 2021).

Comúnmente se busca la producción de olefinas más que de parafinas, pues no sólo poseen mayor poder calorífico, sino que también funcionan como materia prima para diversos procesos (Rausch et al., 2016).

3.2.3.1. Catalizadores para la síntesis de hidrocarburos

Como la FTS es altamente exotérmica y termodinámicamente favorecida a temperaturas bajas, los catalizadores que se desarrollan deben estar enfocados en facilitar el trabajo a baja temperatura mientras se mantiene el rendimiento catalítico (W. Gao et al., 2018). Son diversos los catalizadores que se han utilizado para estudiar la FT, sin duda los más comunes en la industria cuando se alimenta gas de síntesis corresponden a los catalizadores de hierro (Fe) y de cobalto (Co) (Mousavi et al., 2015), pero no son los únicos activos. Vannice (1975) logra identificar los metales de transición más activos para la FT según el peso molecular de los hidrocarburos producidos.



Los últimos 3 metales son mayormente selectivos para la metanación, el Ni como metal puro también. El resto de los metales pueden ser considerados apropiados para la FTS, aunque en base a costos los mejores son el Fe y el Co.

La hidrogenación de CO₂ en catalizadores de hierro ocurre mediante la formación de CO por la RWGS y luego por el crecimiento de cadena del CO por la reacción FTS (Saeidi et al., 2021). Geng et al. (2016) sugieren que la remoción de agua favorecería la producción de hidrocarburos pues la RWGS es reversible y así se evitaría la reacción inversa. Los catalizadores soportados en hierro presentan gran selectividad hacia hidrocarburos, pero con una conversión de CO₂ baja. Esto se puede mejorar añadiendo pequeñas cantidades de Cu o Co como promotores al catalizador, mejorando las propiedades de adsorción (Boreriboon et al., 2018).

Como ya se mencionó antes el metal no es el único relevante en el desarrollo de catalizadores, también es de gran importancia el soporte y su interacción con el metal. Los soportes son utilizados para cuidar la estabilidad de los sitios activos, el Al_2O_3 ha sido ampliamente utilizado como soporte catalítico debido a su gran área superficial que potencia las características mecánicas del catalizador mientras que suprime la aglomeración de la fase activa (Hwang et al., 2020). En general, otros soportes adecuados en cuanto a efectividad son el SiO_2 y el TiO_2 .

En cuanto a los catalizadores requeridos para la ruta mediada por metanol, estos son híbridos y están comúnmente compuestos por un catalizador selectivo hacia metanol y una zeolita. El primero se encarga de la formación de metanol mientras que las zeolitas ofrecen los sitios para que el metanol se convierta hacia los hidrocarburos (Fujiwara et al., 2015).

El potasio es un buen promotor, promueve la densidad electrónica favoreciendo la adsorción del CO y disminuyendo la adsorción de H_2 . Altas cargas de K como promotor del catalizador causaron que se desarrolle el CO durante la RWGS (Saeidi et al., 2021). Se ha reportado que los promotores K y S para catalizadores de Fe-Na-Zn-Mn o Fe_5C_2 -Na-Zn-Mn son catalizadores altamente selectivos hacia olefinas (W. Gao et al., 2018). Además, Kang et al. (2010) mencionan que el Cu es un promotor interesante para los catalizadores de Fe ya que no presenta aleaciones con este, sugiriendo que hay una menor probabilidad de que las propiedades deseadas del catalizador de Fe sean alteradas.

Por lo mencionado en esta sección, los mejores catalizadores para la FTS a partir de un gas con CO y CO_2 son aquellos basados en hierro ya que son activos para la FTS y para la RWGS.

3.2.3.2. Condiciones de operación para la síntesis de hidrocarburos

En estudios de hidrogenación de CO_2 se observa que la velocidad espacial puede beneficiar la conversión. Una baja velocidad espacial resultaría en un incremento en la conversión, acompañado de una mejora en la producción de hidrocarburos (Meiri et al., 2017). Aunque se debe tener cuidado, ya que una velocidad espacial muy pequeña significaría grandes cantidades de catalizador para alcanzar la conversión deseada. Gorimbo et al. (2018) realizan un experimento por más de 10000 horas donde se fueron variando las variables operacionales de temperatura, presión y velocidad espacial para la FTS a partir de gas de síntesis. Los investigadores encontraron que la mejor selectividad hacia cadenas largas de hidrocarburos,

se obtuvieron a una velocidad espacial (GHSV) de 2592 h^{-1} , que es la más alta en el estudio. Sin embargo, es importante destacar que esta alta velocidad espacial va acompañada de una alta presión de operación (20,85 bar). Esto se debe a que una mayor velocidad espacial implicaría un menor tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador, lo que podría afectar la formación de productos deseados. La conversión más alta en este estudio se alcanzó para la menor GHSV de 648 h^{-1} . Encontrar el equilibrio entre la velocidad espacial y la presión de operación es esencial para lograr una mayor selectividad hacia cadenas largas en la hidrogenación del CO.

Para la FTS a partir de CO_2 , la presión tiene un efecto positivo en la selectividad, aumentando los hidrocarburos de cadena larga al aumentar la presión. En cuanto a la conversión, esta no tiene un efecto significativo (Saeidi et al., 2021). Choi et al. (2001) estudiaron los efectos de las variables operacionales en la conversión de CO_2 y la selectividad hacia hidrocarburos, obteniendo que la conversión aumentaba ligeramente para presiones entre 0,5 y 2,5 MPa. Los hidrocarburos más pesados se vieron favorecidos con este aumento de presión, aumentando su selectividad de un 20 a un 40% con el incremento de la presión. El efecto de la presión en la tradicional FTS también tiene un efecto positivo en la formación de hidrocarburos de cadena larga (Todic et al., 2016), además conlleva a un aumento en la conversión de CO y menos selectividad de CH_4 (Akbarzadeh et al., 2020) concordando con resultados obtenidos por otros autores. Akbarzadeh et al. (2020) sugieren que el aumento en la presión de operación conlleva a una mayor propagación de monómeros de CH_x hacia la superficie del catalizador lo que conlleva una mayor formación de hidrocarburos pesados. Presiones comunes en los estudios de la literatura son alrededor de los 2 MPa (Liu et al., 2007), (Todic et al., 2016) & (Akbarzadeh et al., 2020).

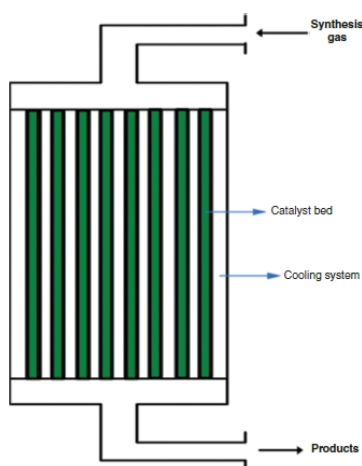
Una temperatura muy elevada favorece a la RWGS, alrededor de 850°C (Basini et al., 2022), incrementando la conversión de CO_2 y la producción de CO, por lo que, no es conveniente operar a temperaturas muy elevadas (Daza et al., 2014). La FTS llevada a cabo con el gas de síntesis aumenta la conversión de CO con la temperatura, pero la selectividad de metano también se ve favorecida (Liu et al., 2007). Comúnmente se trabaja a temperaturas cercanas a los 250°C .

Todic et al. (2016) aumentó la razón de H_2/CO desde 0,67 hasta 2 y resultó en una mayor selectividad hacia productos livianos (CH_4 , C_2-C_4), concordando con estudios pasados. Una interpretación lógica es que el aumento en la razón H_2/CO conlleva un aumento del H_2 en la superficie del catalizador con relación al cubrimiento del monómero, por lo que resulta en una terminación de la cadena. Liu et al. (2007) estudió razones molares entre 0,8-2,5 y obtuvo una mayor conversión de CO al aumentar la razón, encontró que un aumento en la razón de H_2/CO provoca un aumento en la terminación de cadena, es decir, mayor selectividad de hidrocarburos livianos.

3.2.3.3. Configuración de reactor para la síntesis de hidrocarburos

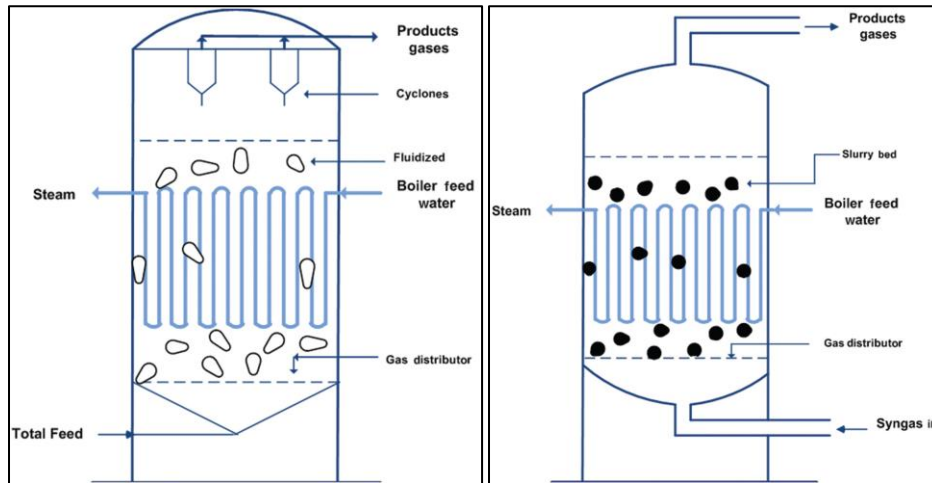
Para incrementar la eficiencia energética, la reacción endotérmica RWGS y la reacción exotérmica FTS pueden ser combinadas en un solo reactor. Esto ha sido utilizado para la formación de hidrocarburos desde la hidrogenación de CO_2 en reactores de lecho fijo (Ramírez et al., 2019). La figura 3.5 muestra un diagrama típico de un reactor multitubular de lecho fijo, su principal característica consiste en que no es necesaria una sección aparte para el catalizador pues este es comúnmente rellenado en los tubos. Además, se hace más sencillo escalar un estudio de laboratorio a una planta piloto (Saeidi, Amiri, et al., 2014).

Figura 3.5. Diagrama de un reactor multitubular de lecho fijo (Saeidi, Amiri, et al., 2014).



Reactores de lecho fluidizado y de tres fases han sido utilizados para mejorar el rendimiento de la hidrogenación del CO_2 hacia hidrocarburos, mejorando los aspectos negativos que conlleva el lecho fijo como lo son el control de temperatura y las zonas calientes (Saeidi et al., 2021). La configuración de ambos reactores se puede observar en la figura 3.6.

Figura 3.6. Diagrama de un reactor de lecho fluidizado y de tres fases, extraído de Saeidi, Amiri, et al. (2014).



Los reactores de lecho fluidizado son utilizados en muchos procesos químicos, existen muchos ejemplos de su aplicación en la industria como el craqueo de hidrocarburos, gasificación de carbón, tostado mineral y la Fischer Tropsch síntesis (Saeidi, Amiri, et al., 2014). Los reactores de tres fases y sus aplicaciones son estudiados por investigadores, llegando a probar que las conversiones y selectividades alcanzadas en estos reactores igualan a las del lecho fijo. Además, su implementación es aproximadamente un 25% del costo de los reactores de lecho fijo (Saeidi, Amiri, et al., 2014).

3.3. Cinética de la Fischer Tropsch

La literatura indica que no existe un modelo cinético general para la FTS, además se ha visto que varias de las ecuaciones propuestas pueden agruparse bajo un mecanismo general (Mousavi et al., 2015).

Estudios previos confirman que la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) es una reacción de polimerización, pero se diferencia de las polimerizaciones tradicionales en el hecho de que primero se deben formar los monómeros e iniciadores antes de polimerizarse hacia hidrocarburos. Por lo tanto, el análisis inicial debe centrarse en la formación de los monómeros y los iniciadores a partir de distintos mecanismos, los cuales se distinguen por el tipo de monómero que se forma y el proceso para llegar a él. Además, existen modelos que proponen dos posibles vías para la formación del monómero deseado. La formación de monómeros se puede ver en la figura 3.7.

Figura 3.7. Tipos de monómeros y su química de formación (Mousavi et al., 2015).

Mechanism	Monomer	Monomer formation chemistry	Initiator	Initiator formation chemistry
Enol	$M-C-OH$ H	$2M + H_2 \rightarrow 2(M-H)$ $M + CO \rightarrow M-CO$ $M-CO + M-H \rightarrow M-COH + M$ $M-COH + M-H \rightarrow M-CHOH + M$	-	-
				$2M + H_2 \rightarrow 2(M-H)$ $M + CO \rightarrow M-CO$ $M-CO + M \rightarrow M-C + M-O$ $M-C + M-H \rightarrow M-CH + M$ $M-CH + M-H \rightarrow M-CH_2 + M$ $M-CH_2 + M-H \rightarrow M-CH_3 + M$
CO insertion	M-CO	$M + CO \rightarrow M-CO$	M-CH ₃	
Formate	CO	-	M-OH	$2M + H_2 \rightarrow 2(M-H)$ $M + CO \rightarrow M-CO$ $M-CO + M \rightarrow M-C + M-O$ $M-O + M-H \rightarrow M-OH + M$
Carbide	M-CH ₂	$2M + H_2 \rightarrow 2(M-H)$ $M + CO \rightarrow M-CO$ $M-CO + M \rightarrow M-C + M-O$ $M-C + M-H \rightarrow M-CH + M$ $M-CH + M-H \rightarrow M-CH_2 + M$	-	-
Alkyl	M-CH ₂	Same as Carbide monomer	M-CH ₃	Same as CO Insertion Initiator
Alkenyl	M-CH ₂	Same as Carbide monomer	M-CH-CH ₂	$2M + H_2 \rightarrow 2(M-H)$ $M + CO \rightarrow M-CO$ $M-CO + M \rightarrow M-C + M-O$ $M-C + M-H \rightarrow M-CH + M$ $M-CH + M-H \rightarrow M-CH_2 + M$ $M-CH + M-CH_2 \rightarrow M-CH=CH_2 + M$
Alkylidene Hydridemethylidyne	M-CH+M-H	$2M + H_2 \rightarrow 2(M-H)$ $M + CO \rightarrow M-CO$ $M-CO + M \rightarrow M-C + M-O$ $M-C + M-H \rightarrow M-CH + M$	M-CH-CH ₂ -M	$M-CO + M \rightarrow M-C + M-O$ $M-C + M-H \rightarrow M-CH + M$ $M-CH + (M-CH + M-H) \rightarrow M=CH-CH_2-M$

En un estudio relevante, Mousavi et al. (2015) presenta una ecuación que combina la cinética utilizando cobalto (Co) con la derivada para el hierro (Fe), y de esta manera abarca los resultados predichos por ecuaciones desarrolladas por otros investigadores. Este enfoque integral es crucial para entender y mejorar el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch, ya que ofrece una perspectiva más completa sobre la formación de los monómeros y su posterior polimerización hacia los hidrocarburos deseados. Las ecuaciones propuestas por los diversos autores y la obtenida por Mousavi et al. (2015) se pueden ver en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Ecuaciones cinéticas agrupadas de la Fischer Tropsch (Mousavi et al., 2015).

Autores	Ecuación	Catalizador
Anderson Dry (1956/1976)	$-r_{FT} = A \cdot \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}}$	Fe
Yates & Satterfield (1991)	$-r_{FT} = A \cdot \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	Co
Botes et al. (2009)	$-r_{FT} = A \cdot \frac{P_{H_2}^{0.75} \cdot P_{CO}^{0.5}}{(1 + K_b \cdot P_{CO}^{0.5})^2}$	Co
Botes & Breman (2006)	$-r_{FT} = A \cdot \frac{P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	Fe
Van Steen & Schulz (1999)	$-r_{FT} = A \cdot \frac{\frac{P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{CO}}{P_{H_2O}}}{(1 + K_b \cdot \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{H_2O}})^2}$	Co & Fe
Ojeda et al. (2010)	$-r_{FT} = \frac{(A \cdot P_{H_2} + B) \cdot P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	Co & Fe
REGK	$-r_{FT} = A \cdot \frac{P_{H_2}^{0.75} \cdot P_{CO}^{0.5}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	Co & Fe

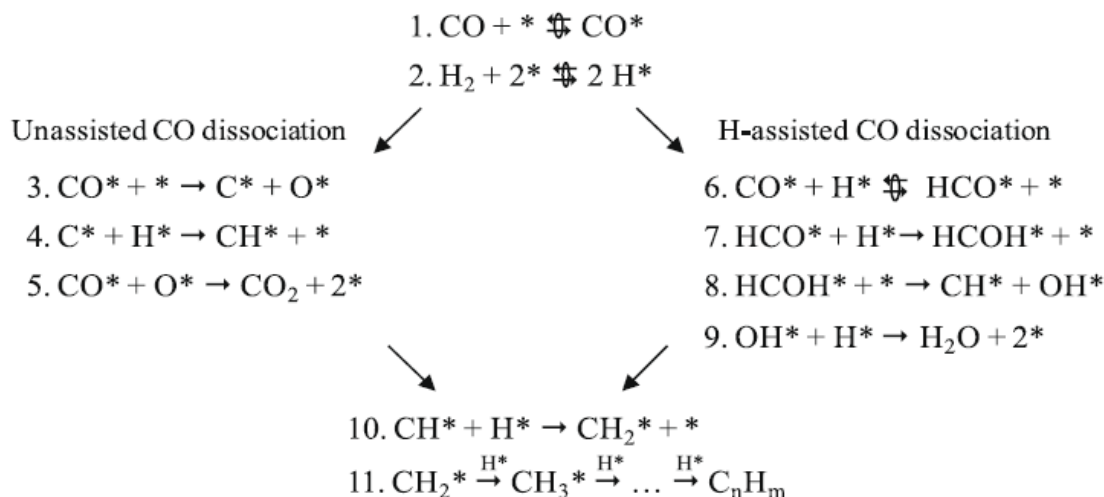
Las siglas REGK corresponden a “Ecuación de velocidad basada en una cinética generalizada” (en inglés) y es obtenida por Mousavi et al. (2015). Para validar la ecuación REGK se obtuvieron los valores de los parámetros de todos los modelos de la tabla 3.7, mediante técnicas de regresión no lineal. Los valores experimentales de la velocidad de reacción fueron representados en función de las presiones parciales de las especies para cada set de datos, obteniendo los parámetros para cada ecuación.

La expresión cinética REGK obtuvo un valor de R^2 de 0,991 para catalizadores de Fe y 0,982 para catalizadores de Co, mostrando una excelente regresión.

Si bien Mousavi et al. (2015) logran generar una ecuación que sirve para predecir la FTS en catalizadores de Fe o de Co, la información entregada por el estudio no es suficiente para expresar las constantes cinéticas mediante la ecuación de Arrhenius. Para lograr esto se necesitarían valores de las constantes a dos temperaturas distintas, o bien, información sobre las barreras energéticas de los pasos elementales. Por lo anterior, no es posible ingresar correctamente la expresión REGK al simulador aspen plus. Debido a esto se estudia el trabajo realizado por Ojeda et al. (2010), el cual presenta valores de R^2 de 0,985 para catalizadores de Fe y de 0,948 para catalizadores de Co.

Ojeda et al. (2010) hicieron pruebas experimentales para un catalizador de hierro. Calcularon velocidades y selectividades. Además, respaldaron los resultados experimentales con cálculos teóricos mediante la teoría del funcional de la densidad (TFD). La propuesta de pasos elementales se realizó en base a las mediciones experimentales de los efectos de las presiones parciales del H_2 y del CO , junto con la razón de H_2O/CO_2 en los productos.

Figura 3.8. Secuencia de pasos elementales propuestos por Ojeda et al. (2010).



Los cálculos de Ojeda et al. (2010) muestran que la remoción del O^* mediante el H^* o el CO^* presentan la misma barrera energética, pero debido a que en el estado estacionario predomina el CO^* en la cobertura, entonces el O^* es removido como CO_2 por el paso 5. En la ruta paralela asistida por H^* , se forma el formil (HCO^*) como intermediario, presentando

una menor barrera energética que para la adición de H* al C* en la ruta no asistida. El oxígeno es removido como OH* a través del paso 8 y luego se forma H₂O en el 9 con la adición de un H*. Alternativamente el OH* podría reaccionar con el CO* para formar un grupo carboxilo (COOH*) el cual se liberaría como CO₂ y H₂. Sin embargo, este efecto no se ha observado en los datos experimentales, y, además, los pasos que siguen al carboxilo presentan barreras energéticas considerablemente más altas, lo que descarta su contribución en la formación de CO₂. Como consecuencia de que existan dos pasos para la activación del CO, la ecuación cinética presenta un término para cada ruta

$$r_{HC} = \frac{K_1 K_2 K_6 k_7 \cdot P_{H_2} P_{CO} + K_1 k_3 \cdot P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2} \quad (3.5)$$

En esta expresión cinética los pasos 1, 2 y 6 están en cuasi equilibrio, con CO* y * como las especies más abundantes en la superficie catalítica y los pasos 7 y 3 como los cinéticamente relevantes. El análisis teórico realizado mediante TFD reafirma los pasos considerados en la ecuación. También se presenta la ecuación correspondiente a la formación de los 3 productos en función de los términos de la expresión cinética y sus constantes calculadas en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Expresiones cinéticas y parámetros para el modelo cinético FTS (Ojeda et al., 2010).

Expresión cinética	$K_1 K_2 K_6 k_7$ (mol / h·g-Fe·MPa ²)	$K_1 k_3$ (mol / h·g-Fe·MPa)
$r_{HC} = \frac{K_1 K_2 K_6 k_7 \cdot P_{H_2} P_{CO} + K_1 k_3 \cdot P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	16,0 ± 1,0	2,7 ± 0,4
$r_{H_2O} = \frac{K_1 K_2 K_6 k_7 \cdot P_{H_2} P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	15,7 ± 1.6	-
$r_{CO_2} = \frac{K_1 k_3 \cdot P_{CO}}{(1 + K_b \cdot P_{CO})^2}$	-	3,5 ± 0,8

Es importante recalcar que la formación de CO₂ es netamente debido a la RWGS, la cual también es activa para los catalizadores de hierro.

3.4. Procesos con Aspen plus

Se recopiló información sobre estudios que involucraran la producción de hidrocarburos mediante la FTS o que tuviesen una alimentación gaseosa con CO_2 y/o CO .

- Basini et al. (2022): Se presenta un análisis técnico con el simulador Aspen Plus, convirtiendo un gas de CO_2 en gas de síntesis en un reactor RWGS para luego formar metanol en otro reactor. El reactor de la RWGS es simulado mediante el RGibbs, minimizando la energía libre de Gibbs.
- C. Zhang et al. (2019): Simulan una planta de síntesis de hidrocarburos convirtiendo directamente el CO_2 a través de un reactor FTS con un catalizador de hierro. El reactor utilizado es en base a la estequiometría (RStoic) y seleccionan reacciones en base a estudios previos de ellos mismos, además utilizan un programa en fortran para correlacionar la conversión de CO_2 con el $\text{CO}_2 + \text{CO}$ en la entrada.
- Wu et al. (2018): Desarrollaron de un proceso para la FTS a alta y baja temperatura. En ambos casos para el reactor fijan una conversión del CO del 90% para obtener una baja selectividad de metano, utilizando el modelo ASF para la distribución de hidrocarburos obtenidos. Cada reactor contiene una reacción WGS en equilibrio dependiente de la temperatura, la constante de estas reacciones es obtenida con la ecuación de Van der Laan (Laan, 1999). Las selectividades son obtenidas de estudios previos y se incluyen en el modelo mediante un programa en fortran.
- R. Gao et al. (2022): Se proponen dos procesos para la producción de hidrocarburos líquidos/gaseosos los cuales involucran principalmente un paso de FTS, una oligomerización, metanación del CO_2 , compresión del gas y reciclaje. El reactor FT se modela en base a la estequiometría (RStoic), donde la conversión fraccional y las reacciones consideradas se basaron en estudios previos de experimentos de la FTS en catalizadores de Fe.
- Santos et al. (2021): Es un estudio donde se evalúa un proceso que contiene la FTS en un reactor de micro canales para producir hidrocarburos limpios y contiene la reacción directa de metano a metanol. Para modelar el reactor FTS se representó la aglomeración de hidrocarburos en 5 grupos, agrupando C1-C2, C3-C4, C5-C11, C12-C18 y C19-C30. La fracción molar de cada número de carbono fue obtenida con el modelo ASF con un Alpha de 0,917.

4. Metodología

En este trabajo, las simulaciones fueron realizadas en el programa Aspen plus v.11 con el fin de facilitar el diseño de la planta, además de hacer efectivo el aprendizaje adquirido a lo largo de la carrera. Se debe destacar que este programa es ampliamente utilizado en el rubro laboral, académico e investigativo (*Full Industry Listing | AspenTech*, s. f.).

El gas que se trató correspondió a la mezcla de los gases residuales provenientes de la planta de coque y del alto horno de la Compañía Siderúrgica Huachipato, cuya composición molar se indica en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición molar de gases residuales de la Compañía siderúrgica Huachipato.

Gas	Composición molar promedio (%)						
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +
Gas de coquería	58,65	0,40	4,50	6,70	1,70	25,20	2,85
Gas de alto horno	2,65	0,65	49,75	23,45	23,45	-	0,05
Gas mezcla	52,05	0,20	9,55	9,10	4,65	22,05	2,40

Además, se conoce el flujo volumétrico, el poder calorífico y la razón molar de H₂/CO y H₂/CO₂ de cada gas, que se presenta en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros de interés de gases residuales de la Compañía siderúrgica Huachipato.

Gas	Producción (m ³ /h)	Poder calorífico (kcal/m ³)	H ₂ /CO	H ₂ /CO ₂
Gas de coquería	19200	4850	8,8	34,5
Gas de alto horno	129000	690	0,1	0,1
Gas mezcla	21000	4540	5,7	11,2

Las mediciones de los parámetros de los gases son realizadas a 15°C y a 2.5 bar.

4.1. Análisis termodinámico

Para el análisis termodinámico es muy importante seleccionar correctamente un modelo que describa el comportamiento de los gases en equilibrio termodinámico. La ecuación de estado (EOS) Redlich Kwong Soave (RKS) es utilizada en un estudio de factibilidad, límites y condiciones adecuadas para la producción de alcoholes e hidrocarburos termodinámicamente (Guo et al., 2023) donde obtienen resultados que son utilizados en otro estudio sobre la producción de Metanol y eteno considerando la RWGS (Guo et al., 2022). Sin embargo, al ser replicados en el simulador no coinciden totalmente (en el anexo G se pueden ver los resultados obtenidos por el simulador Aspen Plus bajo la EOS RKS). Es importante recalcar que describen el mismo efecto de la presión y la temperatura que el descrito en la sección 3.2.3 donde se estipula que la formación de hidrocarburos de cadenas largas es favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. No obstante, la ecuación de estado RKS presenta grandes desviaciones en la obtención de las propiedades críticas para mezclas con contenido de hidrógeno, CO₂ o compuestos polares en general (Soave, 1972). El gas mezcla tiene una gran concentración de hidrógeno y de CO₂, por lo que se descarta la utilización de esta EOS. Investigaciones donde diseñan plantas para la producción de hidrocarburos a partir de CO₂ directo (R. Gao et al., 2022), (C. Zhang et al., 2019), o gas natural (Santos et al., 2021) mediante la síntesis de Fischer tropesch utilizan la EOS de Peng Robinson justificando que es la más adecuada para modelar componentes gaseosos como CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos. Esta es la EOS seleccionada para este trabajo.

El análisis se realizó en Aspen Plus utilizando el reactor Gibbs. Éste se basa en obtener el equilibrio químico minimizando la energía libre de Gibbs de las reacciones que ocurren a las condiciones ingresadas. Se probaron distintas presiones y temperaturas dentro de los rangos más estudiados en la literatura para el gas mezcla. Además, se realizaron algunas variaciones del gas eliminando el CO o el CO₂. Luego se varió la razón de H₂/CO para observar si se lograba favorecer la producción de hidrocarburos más pesados que el metano, pues como se puede ver en los estudios mencionados en la sección 3.2.3.2 las razones más utilizadas con el gas de síntesis son entre 1-2 aproximadamente. Finalmente se simuló el equilibrio eliminando completamente el metano del gas mezcla alimentado para observar si este tenía alguna influencia en la distribución de hidrocarburos generados. Por otro lado, se realizaron simulaciones para analizar las condiciones de operación requeridas por el reactor R-1 donde

ocurre la RWGS para consumir el CO₂ formando la menor cantidad de metano posible, previo al reactor cinético. Para todos los casos estudiados se ingresó un flujo volumétrico de 21000 m³/h en el simulador.

4.1.1. Ecuaciones de rendimiento

Conversión de CO:

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO_e} - \dot{n}_{CO_s}}{\dot{n}_{CO_e}} \quad (4.1)$$

Siendo X_{CO} la conversión molar de CO, \dot{n}_{CO} el flujo molar de CO y los subíndices “e” y “s” corresponden a la entrada y la salida del reactor.

Conversión de CO₂:

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2_e} - \dot{n}_{CO_2_s}}{\dot{n}_{CO_2_e}} \quad (4.2)$$

Siendo X_{CO_2} la conversión molar de CO₂, \dot{n}_{CO_2} el flujo molar de CO₂ y los subíndices “e” y “s” corresponden a la entrada y la salida del reactor.

Fracción molar del hidrocarburo n:

$$C_n = \frac{\dot{n}_{Cn_e} - \dot{n}_{Cn_s}}{\dot{n}_{HCG}} \quad (4.3)$$

C_n corresponde a la concentración del hidrocarburo con n carbonos, \dot{n}_{Cn} es el flujo molar del hidrocarburo con n carbonos y \dot{n}_{HCG} es el flujo molar de hidrocarburos totales generados y se obtiene de la siguiente manera:

$$\dot{n}_{HCG} = \dot{n}_{Cn_e} - \dot{n}_{Cn_s} \quad (4.4)$$

El gas mezcla tiene un alto contenido de metano a la alimentación del reactor por lo que se elimina este flujo del cálculo total para obtener los hidrocarburos generados. Se habla de la fracción molar del hidrocarburo n y no de la selectividad directamente porque además de producir hidrocarburos se genera agua y CO₂, los cuales no son considerados en la concentración calculada.

Selectividad de CO para el reactor RWGS:

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}}{C_{CH_4}} \quad (4.5)$$

Donde S_{CO} es la selectividad de CO, C_{CO} es la concentración de CO y C_{CH_4} es la concentración de metano.

4.2. Proceso de valorización del gas mezcla

El proceso de valorización consiste en producir hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer Tropsch modificada, utilizando el gas mezcla de Huachipato con composición conocida. Como se puede observar en la tabla 4.1, los principales componentes son H_2 (52,05%), CH_4 (22,05%), CO (9,10%) y CO_2 (4,65%) por lo que la metanación de este gas es un proceso lógico para su valorización, pues presenta razones de H_2/CO y H_2/CO_2 mayores a 3 y 4 respectivamente. Muñoz H. (2021) realizó un estudio donde se valoriza el gas de coque mediante la formación de metano para luego ser utilizado como fuente de combustible dentro de la misma empresa, obteniendo un proceso viable, desde la ciencia que lo abarca, y la implementación económica.

El presente estudio buscará una ruta alternativa al estudio de Muñoz H. (2021) mediante la hidrogenación del gas mezcla hacia hidrocarburos. La FTS a partir del gas de síntesis es de gran interés comercial y académico (W. Gao et al., 2018) y se podría preferir antes que el metano para distintas aplicaciones, algunas de las razones son:

- Los hidrocarburos tienen un mayor valor energético que el metano, aumentando según la cantidad de carbonos que tenga la cadena. Esto hace que sean más valiosos como combustibles o materia prima.
- Los hidrocarburos de cadenas más largas tienen una variedad de aplicaciones industriales y son utilizados como materia prima en la producción de plásticos, productos químicos y lubricantes (Galvis & De Jong, 2013).
- La producción de hidrocarburos conlleva un menor impacto a los gases de efecto invernadero ya que al trabajar a menores temperaturas se produce menor cantidad de CO_2 que en la metanación, y por ende se libera menos al ambiente.
- La FTS tiene un menor consumo de hidrógeno que la metanación, lo que conduce a un uso más eficiente de los recursos.

En la sección 3.2. se mencionan las principales rutas para la valorización del CO_2/CO , lo cual puede ser trasladado en cierta medida al gas mezcla con el que se está tratando por su contenido de CO_2 , CO y de H_2 . Para seleccionar la ruta adecuada para la valorización, se tuvo en consideración que la FTS es generalmente realizada con catalizadores de Fe o Co, encontrándose el Fe como componente importante en los polvillos de alto horno, un residuo producido por la misma industria. Los polvillos pueden ser sometidos a tratamientos para eliminar las impurezas, como lo hace Melo P. (2018) quien obtiene un catalizador para la metanación de CO. Si bien se deben analizar los residuos generados por el proceso para lograr un Fe capaz de catalizar la reacción FTS, a priori esta medida contribuye a la economía circular pues le da valor a un residuo importante de la industria.

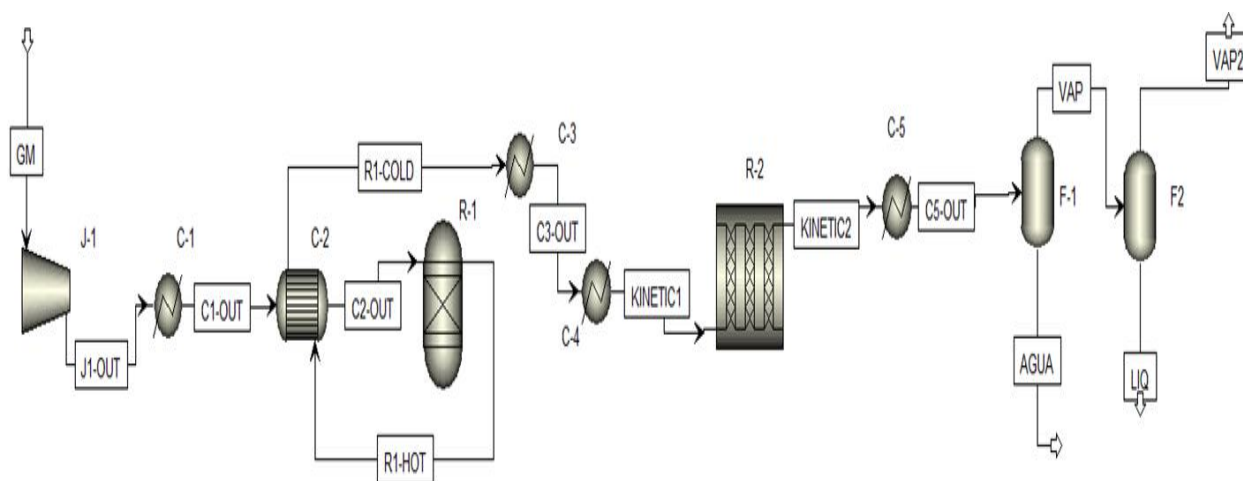
Para la obtención de metanol se necesitan principalmente catalizadores de Cu por lo que no se estaría considerando la reutilización de los polvillos de alto horno. Por otro lado, el metanol es un producto que es primordialmente utilizado como materia prima (Atsonios et al., 2016), mientras que el gas mezcla tiene una composición molar de 22,05% de metano, por lo que es lógico utilizarlo como fuente energética. La formación de hidrocarburos y de metano cumplen con la función energética, no así el metanol. Este podría ser utilizado como intermediario para la formación de metano o de hidrocarburos, pero dada la composición de el gas mezcla y los recursos que se tienen en consideración, es mejor optar por productos energéticos mas directos. Además, la formación de metanol requiere la misma razón de H_2/CO que la FTS, correspondiente a 2. Por lo mencionado, el metanol se descarta como ruta de valorización para el gas mezcla. La formación de metano ya fue estudiada por lo que también es descartada.

Según lo estudiado en el marco teórico se necesitan bajas razones de H_2/CO para favorecer la FTS a partir del gas de síntesis (Saeidi et al., 2021), pero el gas mezcla tiene una razón de 5,7 y además una razón H_2/CO_2 de 11,2. Por lo anterior, se decide operar un reactor para la reverse water gas shift donde reaccione la mayor cantidad de CO_2 posible para formar CO y disminuir la razón H_2/CO antes del reactor para la Fischer Tropsch síntesis. Estudios realizados en Aspen Plus por autores como C. Zhang et al. (2019), Wu et al. (2018), R. Gao et al. (2022) y Basini et al. (2022), diseñan un proceso para la valorización de un gas rico en

CO₂ donde primero reacciona mediante la RWGS para formar gas sintético y posteriormente reaccionar para su hidrogenación.

El proceso seleccionado está compuesto por intercambiadores de calor, una serie de compresores, dos separadores, un reactor termodinámico (reactor para la reverse wáter gas shift) y un reactor de flujo pistón donde predomina la cinética (reactor para la síntesis de Fischer Tropsch). La figura 4.1 representa el diagrama de flujo del proceso.

Figura 4.1. Proceso de valorización del gas mezcla.



El equipo J-1 corresponde a la serie de compresores que se encargan de elevar la presión del gas de entrada debido a las altas presiones requeridas por la FTS. Luego el gas pasa por dos intercambiadores de calor C-1 y C-2 los cuales se encargan de elevar la temperatura del gas para entrar al R-1 donde se lleva a cabo la RWGS para que reaccione la máxima cantidad de CO₂ posible y así se logre disminuir la razón de H₂/CO. La salida del R-1 pasa por el C-2 para aprovechar la temperatura de salida de este, logrando una integración energética que permite elevar la temperatura del gas de entrada. Luego el gas fluye hacia otros dos intercambiadores de calor C-3 y C-4 para disminuir su temperatura hasta la requerida por el reactor FTS R-2. Este reactor se opera a temperatura constante, por lo que el calor debe ser retirado por un fluido refrigerante. Debido a que no se opera a temperaturas muy elevadas, se escoge agua, como lo hacen otros autores que estudian la FTS (Gumuslu & Avci, 2011), (Mandić et al., 2018) y (Rafiee & Hillestad, 2012). Finalmente, otro intercambiador de calor, C-5, el cual disminuye la temperatura del gas para separar el agua generada en el proceso mediante el separador F-1 y el separador F-2 que separa los hidrocarburos líquidos

producidos. Se necesitan 4 bombas para mover el agua refrigerante a los intercambiadores C-3, C-4, C-5 y al reactor R-2. Además, se debe considerar un estanque para almacenar el producto correspondiente a la corriente LIQ.

Los rangos de estudio aplicados para cada una de las variables se puede ver en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Consideraciones del programa Aspen Plus para ingresar un modelo cinético del tipo LHHW.

Análisis	Equipo	Variable	Rango
Termodinámico	Reactor FTS	Presión (bar)	2,5-20
		Temperatura (°C)	150-450
		Razón H ₂ /CO	1-3,
		Caída de presión (bar)	5-17,5
	Reactor RWGS	Presión (bar)	2,5-20
		Temperatura (°C)	750-950
Cinético	Reactor FTS	Temperatura (°C)	160-215
		Longitud (m)	0,61-2,44

4.3. Cinética de la FTS en Aspen

La expresión cinética seleccionada es obtenida del estudio de Ojeda et al. (2010), esta puede ser expresada por el modelo típico de Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson (LHHW), es decir:

$$r = \frac{(\text{parámetro cinético}) \cdot (\text{fuerza impulsora})}{(\text{termino de adsorción})} \quad (4.6)$$

Esta modela la producción total de hidrocarburos a través de las reacciones del tipo FTS, la ecuación 3.2.

$$r_{HC} = \frac{K_1 K_2 K_6 k_7 P_{CO} P_{H_2} + K_1 k_3 P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO})^2}$$

Donde r_{HC} es la velocidad de formación total de hidrocarburos, “K” son constantes de equilibrio para los pasos elementales en pseudo equilibrio químico, “k” las constantes de velocidad para los pasos cinéticamente relevantes y P_{CO} , P_{H_2} son las presiones parciales del monóxido de carbono y del hidrogeno respectivamente. El primer término de la expresión cinética corresponde también a la formación de H_2O y el segundo a la de CO_2 .

Los valores de las constantes de equilibrio fueron reportados a una sola temperatura, pero el estudio cuenta con información adicional sobre las barreras energéticas de los pasos elementales. Con estas se logró obtener los parámetros necesarios para expresar las constantes mediante la ecuación de Arrhenius (4.7), su obtención se presenta en el anexo A. Es necesario expresar de esta manera a las constantes ya que así trabaja Aspen.

$$k_i = k_i^\circ \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \quad (4.7)$$

Se tiene a k_i° como el factor preexponencial de la constante de velocidad i, $E_{a,i}$ es la energía de activación del componente i. Para ingresar correctamente los parámetros en aspen se deben respetar las unidades de medida de pascuales (Pa), kilomoles (kmol), segundos (s), kilogramos (kg) y Kelvin (K).

Es importante notar que la expresión de velocidad modela la formación total de hidrocarburos, por lo que no puede predecir la distribución de productos por si sola. Se utiliza el modelo que es desarrollado por Förtsch et al. (2015), se corrigen errores típicos de la distribución de ASF con la utilización de 3 parámetros que son obtenidos de datos experimentales. Por ende, se tuvo que seleccionar un experimento donde se trabajase con un catalizador de hierro a condiciones de operación cercanas a las estudiadas por el modelo cinético, seleccionando el estudio de Gorimbo et al. (2018) quienes trabajan con un catalizador de Fe y a condiciones relevantes para la industria. La obtención de los parámetros se puede ver en el anexo B.

Con los parámetros obtenidos se calcularon las expresiones de velocidad para cada número de carbono multiplicando la concentración del hidrocarburo con n carbonos por la velocidad de formación de todos los hidrocarburos.

$$r_{C_nH_{2n+2}} = y_n \cdot r_{HC} \quad (4.8)$$

Luego se consideraron las reacciones de la FTS hasta el carbono 20, cubriendo un 98,72% del total de las fracciones molares obtenidas, es decir, un 1,28% de fracciones molares correspondían a carbonos de mayor peso (20+). Se consideró únicamente la formación de alcanos ya que para obtener la razón de olefinas/parafinas habría que utilizar un modelo además del ya explicado o una cinética más específica. Esto último significaría utilizar ecuaciones más complejas como se puede ver en el estudio de Yang et al. (2003), y, por ende, dificultaría su implementación en el programa de Aspen Plus. La obtención de olefinas suele ser más codiciado comercialmente, pero escapa del objetivo de este estudio.

Aspen considera las siguientes ecuaciones al ingresar un modelo cinético:

Tabla 4.4. Consideraciones del programa Aspen Plus para ingresar un modelo cinético del tipo LHHW.

LHHW	Expresión
Parámetro cinético	$k \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}}$
Fuerza impulsora	$K_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - K_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j}$
Termino de adsorción	$\left(\sum_{i=1}^M K_i \left(\prod_{j=1}^N C_j^{v_j} \right) \right)^m$

Se ingresan al simulador las reacciones para la formación de alcanos (R6) para todos los hidrocarburos considerados y se implementa la expresión cinética $r_{C_nH_{2n+2}}$ para cada reacción. Estas ecuaciones presentan el mismo término de adsorción y de fuerza impulsora, variando el parámetro cinético según el número de carbono que esté involucrado (anexo B). También se ingresa la reacción RWGS como el término de formación de CO₂ en la expresión cinética de la FTS. Se establece para cada reacción la fase de “vapor”, la base de la velocidad como “cat (wt)” y la fuerza impulsora “C_j” como presión parcial. Las constantes de adsorción de la fuerza impulsora o del término de adsorción requieren ser ingresadas de la forma que se presenta en la ecuación 4.9.

$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T + D_i T \quad (4.9)$$

El exponente del denominador en la expresión de velocidad $r_{C_nH_{2n+2}}$ corresponde al término “m” requerido por Aspen Plus en el término de adsorción. La expresión cinética simplificada para ser ingresada al simulador es presentada en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros de ingreso al simulador Aspen Plus del modelo cinético seleccionado.

Parámetro cinético	Expresión	Unidad de medida	Parámetro en Aspen plus
$k_a (K_1 K_2 K_6 k_7)$	$4.37 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-68}{R \cdot T}\right)$	$\frac{kmol}{s \cdot kg \text{ de cat} \cdot Pa^2}$	$k_a^o = 4.37 \cdot 10^{-8}$ $E_{a,a} = 68 \text{ kJ/mol}$
K_1	$3.61 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(\frac{81}{R \cdot T}\right)$	$\frac{1}{Pa}$	$A_1 = -33.26$ $B_1 = 9742.60$ $C_1 = D_1 = 0$
$k_b (K_1 k_3)$	$2.04 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-189}{R \cdot T}\right)$	$\frac{kmol}{s \cdot kg \text{ de cat} \cdot Pa}$	$k_b^o = 4.37 \cdot 10^{-8}$ $E_{a,b} = 68 \text{ kJ/mol}$

4.4. Diseño preliminar de equipos

4.4.1. Reactor de lecho fijo

Dentro de los reactores con los que se puede trabajar en el simulador se encuentra el reactor RPlug que simula un reactor de flujo pistón (PFR) con cinética rigurosa. Para poder utilizarlo en la simulación del proceso, se necesita una cinética de reacción adecuada y un dimensionamiento del reactor, este último incluye la cantidad de tubos, la longitud del reactor, el diámetro de cada tubo, la masa de catalizador, la fracción de vacío en el lecho y la caída de presión (en caso de que la tenga).

En este estudio el reactor es considerado como multi tubular con una operación a temperatura constante, es decir, un proceso isotérmico. Las dimensiones que se requieren en el simulador son obtenidas bajo las siguientes consideraciones:

- Se supondrá la utilización de un catalizador de hierro apto para la FTS, como el que se utiliza en el estudio de Ojeda et al. (2010): Fe-Zn-Cu-K.

- Los catalizadores se suponen como pellets de geometría esférica uniforme (esfericidad igual a 1) (Brunner et al., 2012).
- La densidad del catalizador es de 1340 kg/m³, basándose en una medición experimental realizada en el laboratorio de Carbono y Catálisis de la Universidad de Concepción para el polvillo de altohorno obtenido de Huachipato, el cual tiene una gran composición de hierro.
- Se utilizarán pellets de 0,0025m de diámetro de partícula, un valor similar al que utilizan Brunner et al. (2012) en el dimensionamiento del reactor FTS.
- Las dimensiones, reacciones y condiciones de un tubo son las mismas para el resto de los tubos dentro del reactor.
- El flujo del reactor es considerado como el de un intercambiador de calor de tubos y carcasa con pellets de catalizador en los tubos (Brunner et al., 2012)
- Se ignoran efectos de transferencia de materia y de calor intraparticulas.

Para el dimensionamiento se utilizó la ecuación de Ergun para un lecho fijo propuesta por Kunii & Levenspiel (1991):

$$\frac{\Delta P_{lecho}}{L_t} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_o}{(\Phi_p \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_o^2}{\Phi_p \cdot d_p} \quad (4.10)$$

Donde ΔP_{lecho} es la diferencia de presión en el lecho en Pa, L_t es el largo de un tubo, ε_b es la fracción de vacío del lecho, μ es la viscosidad del gas, u_o es la velocidad superficial del gas, Φ_p la esfericidad del pellet catalítico, d_p es el diámetro de partícula del pellet y ρ_g es la densidad del gas.

La metodología para el dimensionamiento del reactor FTS mediante la ecuación de Ergun consistió en mantener fijos todos los parámetros ya mencionados a excepción de la caída de presión y la velocidad superficial. Para esto se asumieron distintas caídas de presión, desde los 17.5 bar hasta los 5 bar, y con ello, se obtuvieron las velocidades superficiales necesarias para que ocurra esa caída de presión en el lecho catalítico mediante la función solver en Excel. Luego se calculó el número de tubos en el reactor mediante la ecuación 4.11.

$$u_o = \frac{\dot{V}}{A_T \cdot n_t} \quad (4.11)$$

Donde u_o es la velocidad superficial en m/s, \dot{V} el flujo volumétrico total en m^3/s , A_T es el área transversal de un tubo y n_t el número total de tubos. El flujo volumétrico es obtenido directamente de Aspen y corresponde al gas luego de pasar por el intercambiador de calor a la presión y temperatura de operación (ya habiendo reaccionado la RWGS). El área transversal es obtenida del diámetro seleccionado para el reactor. Este se seleccionó de un catálogo de tuberías para intercambiadores de calor (<https://www.tubinox.com/productos/tuberias/tuberia-intercambiadores>), teniendo en cuenta que se lograra una velocidad superficial entre 1 y 3 m/s, pues es un criterio de diseño para intercambiadores de calor enseñado en la asignatura de Proyecto del departamento de Ingeniería Civil Química de la Universidad de Concepción.

$$A_T = \frac{\pi \cdot d_t^2}{4} \quad (4.12)$$

Donde d_t es el diámetro de cada tubo y se seleccionó como 1.5'' BWG14, es decir, 0,0359m de diámetro interno. Además, se fijó el largo del lecho a 2,44m como primera aproximación, ya que luego se define el largo según la conversión y la selectividad obtenida.

Finalmente se obtiene la masa del catalizador según su fracción de vacío en el lecho, su densidad, el volumen de cada tubo y el número total de tubos. La fracción de vacío se obtiene de la ecuación utilizada por Brunner et al. (2012) en un estudio donde diseñan un reactor de lecho fijo con reacción de FTS.

$$\varepsilon_b = 0,1504 + \frac{0,2024}{\Phi_p} + \frac{1,0814}{\left(\frac{d_t}{d_p} + 0,1226\right)^2} \quad (4.13)$$

El volumen de cada tubo es obtenido del cálculo volumétrico de un cilindro.

$$V_t = \pi \cdot \frac{d_t^2}{4} \cdot L_t \quad (4.14)$$

Donde V_t es el volumen del tubo y L_t es la longitud del tubo. Así, se obtiene la masa del catalizador mediante la siguiente ecuación:

$$m_{cat} = \rho_{cat} \cdot V_t \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot n_t \quad (4.15)$$

Para el cálculo de la ecuación de Ergun, la viscosidad y la densidad son obtenidas del sitio web NIST properties (<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>) a la temperatura y presión de entrada. Para ponderar correctamente se necesita la composición másica del gas, esta es calculada con los pesos moleculares mediante la ecuación 4.16.

$$m_j = \frac{X_j \cdot PM_j}{\sum X_i \cdot PM_i} \quad (4.16)$$

m_j es la fracción másica, X_j la fracción molar y PM_j es el peso molecular del compuesto j .

Se decidió operar el reactor FTS a una presión de entrada de 20 bar, debido a que los datos seleccionados del estudio realizado por de Gorimbo et al. (2018) son obtenidos a una presión cercana (20,85 bar). Además, Ojeda et al. (2010) estudian una presión parcial máxima de 10 y 12 bar para el H₂ y el CO respectivamente, por lo que aumentar la presión del reactor FTS por sobre los 20 bar conllevaría a un aumento en la presión parcial del H₂ por sobre los límites estudiados por Ojeda et al. (2010), y con ello, una obtención errónea de la velocidad de formación de hidrocarburos. Se utilizó la mayor presión posible pues como se comentó en la sección 3.2.3.2 el aumento de la presión suele ayudar a la selectividad de hidrocarburos de cadena larga.

Se realizan las simulaciones para los reactores dimensionados, donde se varía la temperatura para obtener distintas conversiones de CO y selectividades hacia hidrocarburos. Según los resultados se selecciona la caída de presión que permita operar a la menor temperatura, junto con conversiones y selectividades altas. Luego, se repite la metodología para el dimensionamiento de reactores, pero manteniendo fija la caída de presión (seleccionada de las simulaciones anteriores) y variando la longitud del lecho catalítico.

Además, se calculó el número de Reynolds para corroborar si se trabajó en un régimen turbulento, laminar o de transición, entendiendo que para $Re > 1000$ es turbulento (Kunii & Levenspiel, 1991).

$$Re = \frac{d_p \cdot \mu_o \cdot \rho_g}{\mu} \quad (4.17)$$

Donde μ es la viscosidad del gas.

4.4.1.1. Coeficiente de transferencia de calor

Se calcula el coeficiente de transferencia de calor del reactor para tenerlo como parámetro de diseño, se realizan aproximaciones por lo que el cálculo no es exacto. Para este cálculo se consideraron como hidrocarburos líquidos aquellos con 3 o más carbonos, este se puede ver en el anexo D.

La metodología empleada para la obtención del coeficiente de transferencia de calor es aquella que realizan Brunner et al. (2012). Ellos explican que la transferencia de calor puede ser modelada únicamente en la dirección radial del tubo, considerando la conductividad térmica en el centro del lecho (λ_c) y el coeficiente de transferencia de calor de la pared (h_p). Así, se obtiene el coeficiente de transferencia de calor (U):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_p} + \frac{d_t}{8 \cdot \lambda_c} \quad (4.18)$$

4.4.1.2. Corroboración Flujo pistón

El reactor politrópico que se modela corresponde a uno de flujo pistón, pero para corroborar que el reactor presente sus características se utilizan criterios de un estudio de metanación (Nuravifah et al., 2019) debido a su sencillez.

Tabla 4.6. Criterios de relación para mantener el patrón de flujo pistón (Nuravifah et al., 2019).

Criterio	Limitación
$\frac{L}{d_p} \geq 50$	La mezcla radial puede ser despreciada frente la velocidad del fluido.
$\frac{d_t}{d_p} > 10$	Los efectos solido-gas de la pared pueden ser despreciados.

Resolviendo los criterios para el diámetro de partícula seleccionado, se debe operar con una longitud mayor a 0,125m y un diámetro de tubo mayor a 0,025m. Ambos criterios se cumplen en la selección de parámetros operacionales.

4.4.1.3. Parámetros de desempeño

Para medir la conversión se utilizarán las mismas ecuaciones que en el reactor termodinámico y para la concentración de hidrocarburos también.

Selectividad de hidrocarburos

$$S_{HC} = \frac{\dot{n}_{HC_G}}{\dot{n}_{HC_G} + \dot{n}_{CO_2_G}} \quad (4.19)$$

Donde S_{HC} es la selectividad hacia hidrocarburos, \dot{n}_{HC_G} es el flujo molar de hidrocarburos generados y $\dot{n}_{CO_2_G}$ es el flujo molar del CO₂ generado por la RWGS.

4.4.2. Reactor de equilibrio termodinámico

Se selecciona el reactor RGibbs. La finalidad de este reactor es disminuir la razón de H₂/CO consumiendo el CO₂ contenido en el gas mezcla mediante la RWGS, opera a presión y temperatura constante.

Para su dimensionamiento se trabaja como un horno, el cual debe suministrar el calor necesario para alcanzar la temperatura deseada (950°C). Para ello se utiliza la ecuación 4.20.

$$Q_s = \dot{n} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (4.20)$$

Q_s es el calor sensible, \dot{n} es el flujo molar, c_p la capacidad calorífica del gas y ΔT la diferencia de temperatura.

4.4.3. Intercambiadores de calor

Se utilizan los intercambiadores de calor “heater” en el simulador y para el intercambiador previo al reactor RWGS se utiliza uno de tubos y carcasa para aprovechar el calor del gas de salida de este.

Se utilizará la ecuación de diseño de los intercambiadores de calor en contracorriente (Cengel, 2007):

$$Q = U \cdot A \cdot LMTD \quad (4.21)$$

Con Q siendo el calor transferido, U es el coeficiente de transferencia de calor y LMTD es la diferencia de temperatura media logarítmica para fluidos contracorriente

$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1} \right)} \quad (4.22)$$

T_i es la temperatura del fluido caliente y t_i la temperatura del fluido frío con 1 y 2 representando la entrada y la salida respectivamente. Para esto se utilizan valores aproximados del coeficiente de transferencia de calor, los cuales son obtenidos del libro “Procesos de transferencia de calor” por Donald Q. Kern.

Tabla 4.7. Valores aproximados de diseño de coeficientes globales de transferencia de calor (Kern, 1999)

Fluido 1	Fluido 2	U (kW/m ² K)
Gases	Agua	0,011-0,28
Gases	Vapor de agua	0,028-0,28

Se utilizarán las siguientes ecuaciones para calcular la cantidad de refrigerante o de vapor de gas empleado en el intercambiador.

$$Q_s = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (4.23)$$

$$Q_L = \dot{m} \cdot \Delta H_{vap} \quad (4.24)$$

Acá, Q_s y Q_L son el calor sensible y latente respectivamente, \dot{m} es el flujo masico, ΔT la diferencia de temperatura y ΔH_{vap} la entalpia de vaporización del fluido refrigerante.

4.4.4. Compresores

Se utiliza un compresor isoentrópico con una eficiencia del 85%.

Para su diseño se utiliza la ecuación que predice la energía empleada en la compresión adiabática ocurrida a una entropía constante (Peters M., Timmerhaus K., 2003)

$$W_{compresor} = \dot{n} \cdot R \cdot T_1 \cdot \left(\frac{k}{k-1} \right) \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (4.25)$$

Donde $W_{compresor}$ es la potencia del compresor en W, \dot{n} es el flujo molar a la entrada del compresor en mol/s, R es la constante de los gases ideales en unidades energéticas, T_1 es la temperatura a la entrada del compresor en K, k es la razón de las capacidades caloríficas a presión constante con la de volumen constante (c_p/c_v), p_1 y p_2 son las presiones de entrada

y salida respectivamente en kPa. La ecuación es diseñada para un compresor ideal, por lo que se le añade el término de la eficiencia η , obteniendo la ecuación 4.26.

$$W_{compresor} = \dot{n} \cdot R \cdot T_1 \cdot \left(\frac{k}{k-1} \right) \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \cdot \frac{1}{\eta} \quad (4.26)$$

Además, se debe considerar que como criterio de diseño la potencia de los compresores no debe superar los 1000 bhp (735,5 kW) y en caso de que suceda se debe repartir el aumento de presión entre varios compresores, esto puede ser dividiendo el flujo o ir aumentando gradualmente la presión. En este estudio se optó por lo último y para ello se obtiene la temperatura a la salida del compresor mediante la siguiente ecuación:

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (4.27)$$

4.4.5. Separadores

Se simulan con un separador tipo flash, donde pueden coexistir la fase gaseosa y la líquida. La separación ocurre debido a que el gas egresa por el tope y el líquido es condensado por el fondo.

Su diseño se realiza considerándolo un recipiente a presión y se utiliza como regla heurística la razón $L/D=3$ debido a que tiene una presión menor a 250 psig (Dennis R. Moss, 2004). El volumen se obtiene con el flujo volumétrico del líquido separado y un tiempo de residencia de 5min para que ocurra la separación.

4.4.6. Bombas

Las bombas no se simulan directamente en Aspen, estas son utilizadas para potenciar el refrigerante hacia el intercambiador o hacia el reactor. Su diseño consiste en calcular la potencia (Mott & Robert L., 2006)

$$W_{bomba} = \frac{h_B \cdot \gamma \cdot \dot{V}}{\eta_{bomba}} \quad (4.28)$$

Donde W_{bomba} es la potencia de la bomba, h_B es la energía que se requiere, γ es el peso relativo específico del fluido y η_{bomba} es la eficiencia de la bomba. Si se considera que las

pérdidas de presión por fricción y diferencia de altura es despreciable, entonces h_B es equivalente a la diferencia de presión.

4.4.7. Estanque de almacenamiento

Los hidrocarburos líquidos deben ser almacenados para su posterior venta, por ende, se estima un volumen total para un almacenamiento de 2 días y un 10% extra por seguridad. Para ello se consideran como un recipiente a presión y se utiliza la como regla heurística la razón $L/D=3$ debido a que tiene una presión menor a 250 psig (Dennis R. Moss, 2004).

4.5. Evaluación económica

Se utilizará la misma metodología para la evaluación económica que en la planta de metanación realizada por Muñoz H. (2021) ya que fue realizada en conjunto con la industria Siderúrgica de Huachipato y este estudio es de una planta alternativa para la misma industria.

4.5.1. Inversión total de capital

La inversión total de capital se puede expresar mediante la ecuación 4.29.

$$IT = ICF + CAPT + CPM \quad (4.29)$$

IT es la inversión total de capital, ICF es la inversión de capital fijo, $CAPT$ es el capital de trabajo y CPM es el costo de puesta en marcha.

En su estudio, Muñoz utiliza un modelo de Douglas (1988) el cual es corregido por el personal de la superintendencia de energía y suministros de la Compañía Siderúrgica Huachipato para estimar la inversión total de capital (Montaña, 2020).

$$IT = 1,99CDLP \quad (4.30)$$

$CDLP$ corresponde a los costos dentro del límite de la planta, estos son los costos de compra e instalación de los equipos.

4.5.1.1. Costo de los equipos

Los costos de compra e instalación son estimados a partir de las correlaciones de Guthrie actualizadas por Bustos (2020), a excepción de las bombas que son calculadas mediante las correlaciones de Towler. El reactor RWGS será considerado como un horno cilíndrico y el reactor FTS como un intercambiador de calor al cual se le sumará el costo del catalizador, este es aproximado como 14 USD/kg. No se encontró un precio para el catalizador usado por el estudio cinético, pues es producido a escala de laboratorio, pero el hierro suele ser un

material poco costoso. El precio se determinó basándose en el valor utilizado por Muñoz (2021); no obstante, se menciona que este precio podría estar sobreestimado, ya que refleja el valor de un catalizador de níquel. Si se optara por utilizar el catalizador de hierro obtenido mediante los tratamientos realizados por Melo P. (2018), sería necesario considerar los costos asociados con dicho proceso. Otra alternativa sería adquirir por separado los catalizadores de hierro, pero es importante tener en cuenta que el objetivo del trabajo es valorizar un gas residual, no la reutilización del polvillo de alto horno.

Las correlaciones de Guthrie utilizan el índice de Marshall&Swift (M&S) para estimar los costos de los equipos, se estima el valor del 2023 a partir de datos obtenidos de la clase de “síntesis de procesos” y se obtiene un M&S de 1875,55. Los factores de corrección para cada equipo y los índices M&S se pueden encontrar en el anexo F.

Intercambiador de calor:

$$C_{IC} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \cdot 125,5 \cdot A^{0,57} \cdot (F_C + 2,29) \quad (4.31)$$

Donde C_{IC} es el costo de instalación del intercambiador de calor en dólares, $M\&S$ es índice de Marshall and Swift, A es el área de transferencia de calor en pie^2 y F_C es un factor de corrección.

$$F_C = F_m \cdot F_d \cdot F_p \quad (4.32)$$

Con F_m siendo el factor que depende del tipo de material de construcción, F_d es obtenido según el tipo de intercambiador utilizado y F_p es un factor de presión.

Compresor de gas:

$$C_C = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \cdot 809,1 \cdot (W_{compresor})^{0,759} \cdot (F_C + 2,39) \quad (4.33)$$

Donde C_C es el costo de instalación del compresor en dólares, $W_{compresor}$ es la potencia del compresor, pero debe ser transformada a bhp. Para los compresores F_C depende únicamente del tipo de compresor utilizado.

Recipientes a presión:

$$C_R = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \cdot 183,3 \cdot D^{0,889} \cdot H^{0,63} \cdot (F_C + 2,18) \quad (4.34)$$

Donde C_R es el costo de instalación del recipiente a presión en dólares, D es el diámetro del recipiente en pie, H es la altura del recipiente en pie y F_C es un factor de corrección que depende del material de construcción y de la presión. Este se obtiene de la ecuación 4.35.

$$F_C = F_m \cdot F_p \quad (4.35)$$

Horno de proceso cilíndrico:

$$C_C = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \cdot (15,23 \cdot 10^3) \cdot Q^{0,61} \cdot (F_C + 2,15) \quad (4.36)$$

Q es el calor utilizado en MBTU/h y F_C depende del tipo de horno, material del tubo radiante y de la presión.

Bombas:

$$C_B = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \cdot 1,425 \cdot (920 + 600 \cdot S^{0,67}) \quad (4.37)$$

Donde C_B es el costo de instalación en dólares y S es la potencia de la bomba en kilowatts.

4.5.1.2. Anualización del CDLP

Se consideró una vida útil de 10 años para los equipos diseñados, es decir, un periodo de 10 años. Santos et al. (2021) consideran una vida útil de 20 años y dicen que es lo usual para este tipo de proceso, aun así, para este estudio se optó por un cálculo más conservativo. El costo de cada año se calculó según la ecuación 5.4 del libro “Principios de administración financiera” escrito por Gitman L., Zutter G., 2012.

$$VF_j = VP \cdot (1 + i)^j \quad (4.38)$$

Donde j son los años considerados e i es la tasa de descuento.

4.5.2. Costos de producción

El costo total de producción es la suma del costo de manufactura y los gastos generales:

$$CTP = CFA + GG \quad (4.39)$$

Donde CTP es el costo total de producción, CFA es el costo de manufactura y GG son los gastos generales. El modelo desarrollado por Héctor (2021) considera el gas como un producto para suministrar a la industria y no como un producto comercial, con esa consideración y otras correcciones el costo total de producción de:

$$CTP = 1,18 \cdot (CMA P + CS) + 0,0981 \cdot CDLP \quad (4.40)$$

Con $CMA P$ como el costo por materia prima y CS el costo por suministros. La materia prima no se consideró debido a que se trabaja únicamente con residuos dentro de la misma empresa, el costo de los suministros es estimado con ayuda del personal de Huachipato.

Tabla 4.8. Valor de los suministros necesarios para llevar a cabo el proceso, obtenidos de Héctor (2021).

Suministro	Valor
Electricidad	70 USD/MWh
Combustible ⁵	32 USD/Gcal
Agua desmineralizada	1,4 USD/m ³

⁵ el precio del combustible es estimado del fuel oil y corresponde a lo que costaría para Huachipato suplir su uso energético en caso de que se comprara el combustible.

Además, se conoce que el agua de refrigeración es utilizada a 15°C y 17bar mientras que el vapor generado puede ser utilizado dentro de la planta si se lleva hasta los 280°C, sabiendo que evapora a los 204°C. Los gases de combustión son utilizados para calentar el gas mezcla en el C-1 y en el horno, considerando que en el C-1 entran a 500°C y salen a 300°C y en el horno se considera que suministran suficiente calor para elevar la temperatura de 700°C a 950°C. Finalmente se considera que la planta opera por 8400 h al año.

4.5.3. Ingresos por venta y costos de materia prima

En la metodología empleada por Muñoz H. (2021), los ingresos por venta son considerados como ahorro energético de la planta, pues se produce únicamente metano para ser reutilizado en la misma industria. Para efectos de este estudio los ingresos por venta serán separados:

Se considerará un ahorro energético como lo hace Muñoz H. (2021) con respecto al gas producido que sale del separador F-2 y los hidrocarburos líquidos que salen por el fondo del separador F-2 se considerara su venta en el mercado como crudo de petróleo, pues contiene una gran cantidad de hidrocarburos.

El cálculo de Muñoz H. (2021), se cuantifica el ahorro energético del gas producido mediante la siguiente ecuación:

$$IV_{GP} = (PC_s - PC_e) \cdot \dot{m}_{GP} \cdot P_{comb} \quad (4.41)$$

Donde IV_{GP} es el ahorro por la ganancia de poder calorífico, P_{comb} es el precio del combustible y \dot{m}_{GP} es el flujo másico del producto gaseoso. Además, se tiene un ahorro correspondiente al vapor generado por el enfriamiento del reactor y de la corriente antes del separador. El ahorro se estima con el precio obtenido por el combustible.

Para la venta del líquido producido se utiliza el promedio del precio del petróleo en los últimos 3 años (desde el 2021), este es obtenido del sitio web nacional “energía abierta” en la sección de hidrocarburos y especificando el precio del petróleo. El precio corresponde a 77.41 USD/bbl. El ingreso por venta de líquido producido se obtiene de la siguiente ecuación.

$$IV_{LP} = \dot{V}_{LP} \cdot P_{oil} \quad (4.42)$$

Donde IV_{LP} es el ingreso por venta de hidrocarburos líquidos, P_{oil} es el precio del petróleo y \dot{V}_{LP} es el flujo volumétrico del producto líquido. Considerando que cada barril de petróleo (bbl) corresponde a 0,16 m³, el ingreso por venta se puede simplificar a la ecuación 4.43.

$$IV_{LP} = \dot{V}_{LP} \cdot \left(\frac{82,97}{0,16} \cdot \frac{USD}{m^3} \right) \quad (4.43)$$

4.5.4. Flujo de caja

El flujo de caja se calcula para medir la rentabilidad del proyecto, como el gas y el vapor producido no son comercializados no se tienen en cuenta el interés ni la depreciación.

$$FC_i = IV_i - CTP_i \quad (4.44)$$

Donde FC_i es el flujo de caja del periodo i.

4.5.5. Factibilidad económica

Se utilizan 2 criterios:

1) Valor actual neto (VAN)

Este criterio plantea que el proyecto debe aceptarse si su valor actual neto (VAN) es igual o superior a cero, donde el VAN es la diferencia entre todos sus ingresos y egresos expresados en moneda actual (Sapag, 2008).

$$VAN = \sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+i)^j} - I_0 \quad (4.45)$$

Donde n es el número de periodos, i es la tasa de descuento e I_0 es la inversión inicial.

2) Tasa interna de retorno (TIR)

El criterio de la tasa interna de retorno (TIR) evalúa el proyecto en función de una única tasa de rendimiento por periodo, con la cual la totalidad de los beneficios actualizados son exactamente iguales a los desembolsos expresados en moneda actual (Sapag, 2008).

$$\sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1+r)^t} - I_0 = 0 \quad (4.46)$$

Donde r es la tasa interna de retorno. Se puede ver que el TIR es equivalente a hacer cero el VAN y se debe aceptar el proyecto si la tasa de retorno es igual o mayor que la establecida en el VAN.

5. Resultados y Discusión

5.1. Análisis termodinámico para la FTS

El análisis termodinámico se realizó en el reactor RGibbs para observar las limitaciones termodinámicas que implican las condiciones de operación y así tener una mejor noción de las condiciones óptimas para el diseño del reactor de lecho fijo. Se probaron distintas composiciones para el gas mezcla a la entrada del reactor. Para cada composición se realizaron las simulaciones correspondientes de temperatura y presión. Las composiciones utilizadas se pueden ver en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composiciones molares ingresadas al simulador para cada caso estudiado.

Gas	Composición molar						
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
GM ¹	0,5205	0,0020	0,0955	0,0910	0,0465	0,2205	0,0240
GM sin CO ₂	0,5459	0,0021	0,1002	0,0954	0,0000	0,2313	0,0252
GM sin CO	0,5726	0,0022	0,1051	0,0000	0,0512	0,2426	0,0264
GM H ₂ /CO=1	0,3764	0,0014	0,0691	0,3764	0,0000	0,1594	0,0174
GM H ₂ /CO=2	0,4636	0,0018	0,0851	0,2318	0,0000	0,1964	0,0214
GM H ₂ /CO=3	0,5024	0,0019	0,0922	0,1675	0,0000	0,2128	0,0232
GM H ₂ /CO=4	0,5244	0,0020	0,0962	0,1311	0,0000	0,2221	0,0242

¹ gas mezcla.

Además, como ya se mencionó, se ingresó un flujo volumétrico de 21000 m³/h para todos los casos, imitando la cantidad de gas mezcla que tiene Huachipato (tabla 4.2).

5.1.1. Gas mezcla

Lo primero fue simular sin alterar las composiciones del gas mezcla, es decir, la composición en la tabla 5.1 para el gas GM. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Figura 5.1. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la conversión de CO.

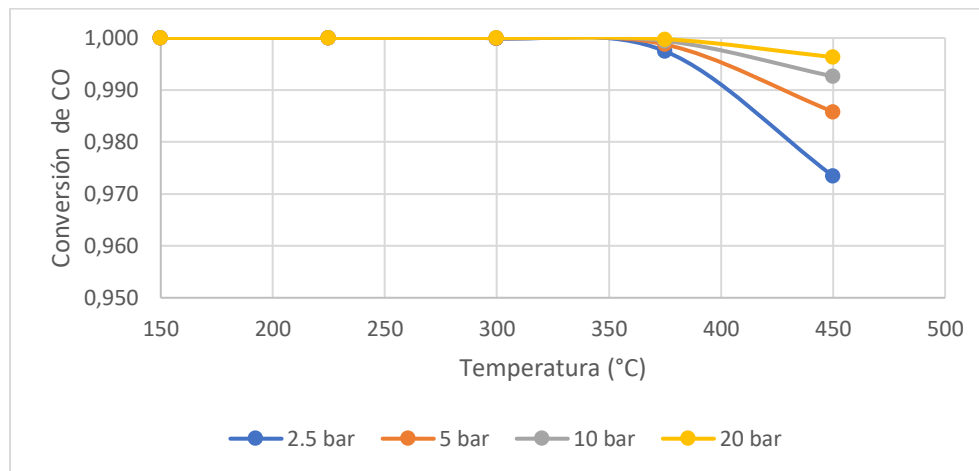
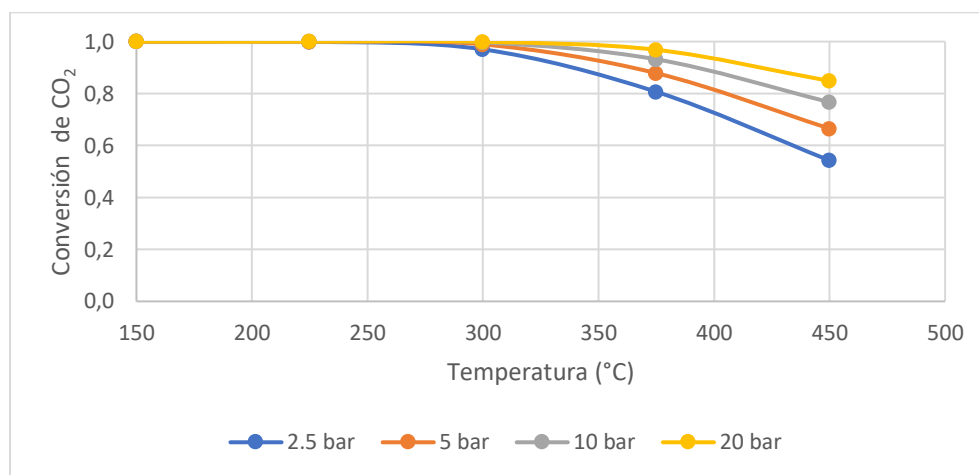
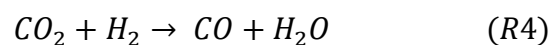
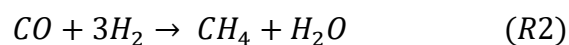
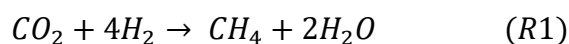


Figura 5.2. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la conversión de CO₂.

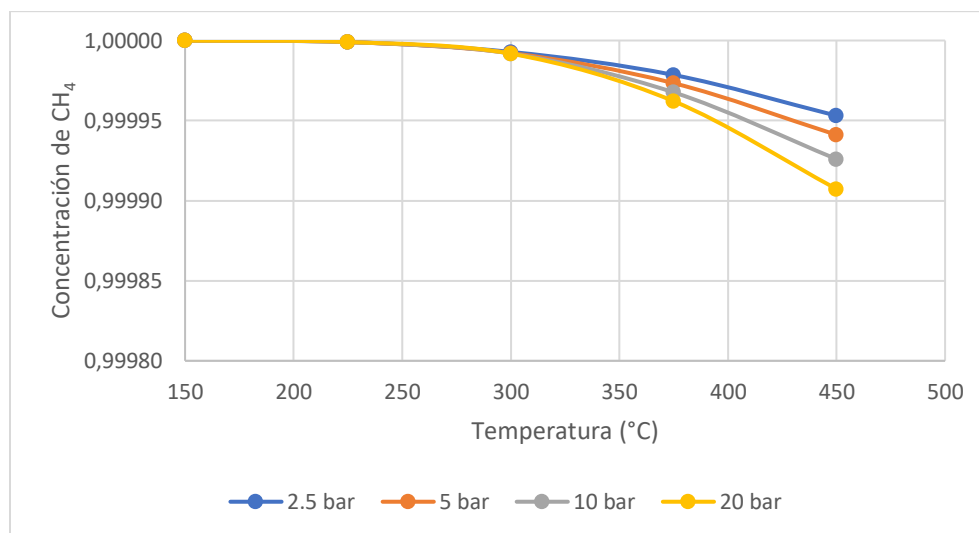


Los resultados de la conversión de CO son acordes a lo que se esperaría químicamente, ya que se tiene un exceso de H₂ en el gas mezcla permitiendo que reaccione por completo el CO a las condiciones de temperatura y presión evaluadas. La conversión es más favorable a temperaturas moderadas, en este caso entre 150-350 °C, y a presiones más elevadas ya que desde 10 bar se logró mantener una conversión por sobre el 99%. En cuanto a la conversión de CO₂ se ve que disminuye con el aumento de temperatura y es favorecida con el aumento de la presión. Este fenómeno es el mismo que para el CO, pero más marcado, pues se llega a conversiones de CO₂ de 54%. A temperaturas moderadas (≤ 300 °C) el CO y el CO₂ son convertidos a CH₄ mediante la hidrogenación de estos, pero al elevar la temperatura, la reacción RWGS comienza a ser más protagonista. Esto significa que el CO₂ ya no reacciona con el hidrogeno únicamente para formar CH₄, sino que también forma CO. Las condiciones estudiadas no favorecen totalmente la RWGS ya que las temperaturas no son suficientemente elevadas, por ende, no se alcanza una conversión completa del CO₂. Las reacciones involucradas son R1, R2 y R4.



En la figura 5.3 se presenta la concentración de equilibrio del metano en los productos. Es evidente que se favorece completamente la formación hacia metano para las condiciones simuladas, con concentraciones molares superiores al 99,99%.

Figura 5.3. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la concentración molar de metano dentro de los hidrocarburos generados.



La reacción de formación de hidrocarburos mediante la FTS presenta una razón inversamente proporcional al largo de la cadena, es decir, mientras más larga sea la cadena menor será la razón de H_2/CO . Esta razón se puede obtener de la reacción química para la formación de alcanos (R_6) y corresponde a $(2n + 1)/n$ para una cadena de n carbonos. Si se evalúan los límites trabajados de $n=1$ y $n=20$ se obtienen razones de 3 y de 2,05, más aún, se puede hacer el ejercicio de reemplazar valores cada vez más grandes y se obtendrá una razón que tiende a 2 para un n suficientemente grande, aunque en este estudio se trabaja hasta los 20 carbonos. Con esto en consideración, es correcto deducir que los resultados obtenidos por el simulador presentan un sentido físico, favoreciendo totalmente la formación de metano con una razón de H_2/CO de 5,7 y de H_2/CO_2 de 11,2.

También se realizaron simulaciones para gas mezcla libre de CO_2 y de CO , quitando únicamente el CO_2 y luego el CO , logrando las composiciones GM sin CO y GM sin CO_2 presentados en la tabla 5.1. Los resultados obtenidos fueron casi idénticos a los del gas mezcla original obteniendo una conversión casi completa del CO y del CO_2 respectivamente,

produciendo prácticamente solo metano (99,99%) para las mismas condiciones de temperatura y presión.

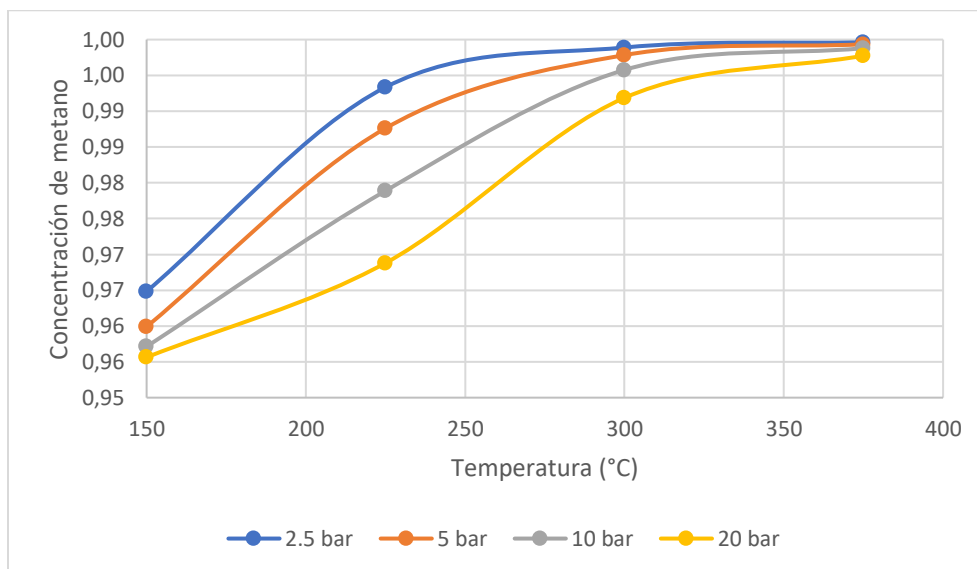
El aumento de temperatura va de la mano con una mayor involucración de la RWGS ya que al ser endotérmica es activa para temperaturas elevadas. En estas simulaciones no se involucran temperaturas tan altas por lo que la RWGS no es protagonista, pero si pudiese ser una explicación válida para el leve decrecimiento en la formación de metano. De todas maneras, el decrecimiento es tan pequeño que perfectamente pasaría desapercibido en un ensayo a escala de laboratorio o industrial.

Las variaciones en la presión, temperatura y composición del gas (sin CO₂ y sin CO) son insignificantes pues independiente de las condiciones siempre se forma metano con una conversión cercana al 100% de CO/CO₂. Por ende, se llega a la conclusión de que las razones de H₂/CO y de H₂/CO₂ son la más significativas en la formación del producto hidrogenado.

5.1.2. Variación de la razón H₂/CO

Se repiten los cálculos de equilibrio para distintas razones de H₂/CO sin la presencia de CO₂ debido a que la ruta seleccionada para la FTS es directamente desde el CO. Se realizaron simulaciones para razones de H₂/CO desde 1 hasta 4 y para cada razón estudiada se varió la temperatura y la presión. Se obtuvieron conversiones de CO y selectividades para metano cercanas al 100%, disminuyendo levemente con la temperatura y aumentando con la presión. Esto ocurrió para todas las razones estudiadas, a excepción de H₂/CO=1 donde se observa un fenómeno distinto.

Figura 5.4. Influencia de las condiciones de temperatura y presión en la concentración molar de metano dentro de los hidrocarburos generados para una razón de $H_2/CO=1$.



La figura 5.4 muestra un aumento en la concentración de metano al aumentar la temperatura, fenómeno contrario a lo que se había visto en las otras simulaciones. Se estipula que debido a la razón de $H_2/CO=1$ se tiene al CO como reactivo en exceso y no al H_2 , por ende, la RWGS no tiene espacio para ser relevante a las temperaturas estudiadas. De todas maneras, en el estudio no se logra llegar a razones tan bajas por lo que no se le da mucha importancia. Las simulaciones donde se lograron cambios más significativos fueron para una temperatura baja y una presión alta, por ende, se muestran los gráficos de las combinaciones de temperatura y presión de 150°C, 225°, 10bar y 20 bar.

Figura 5.5. Influencia de la razón H_2/CO en la conversión de CO a una temperatura y presión fijas.

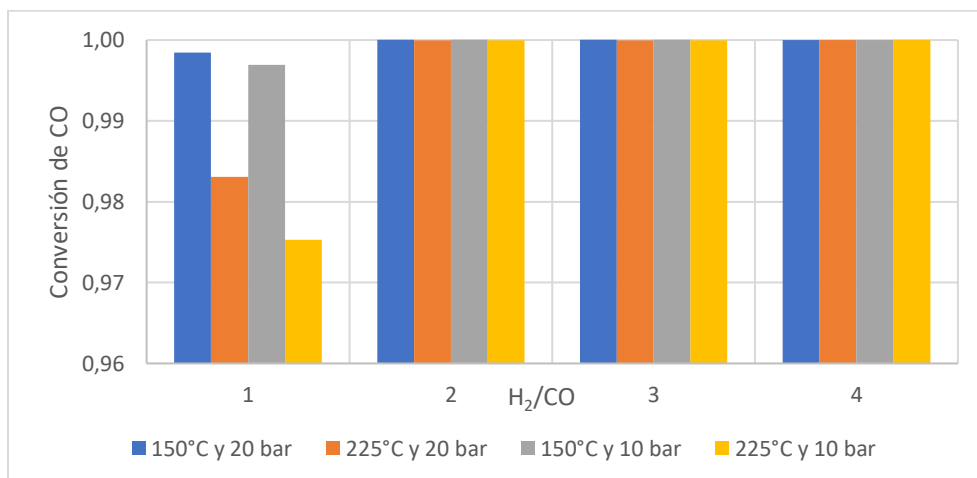
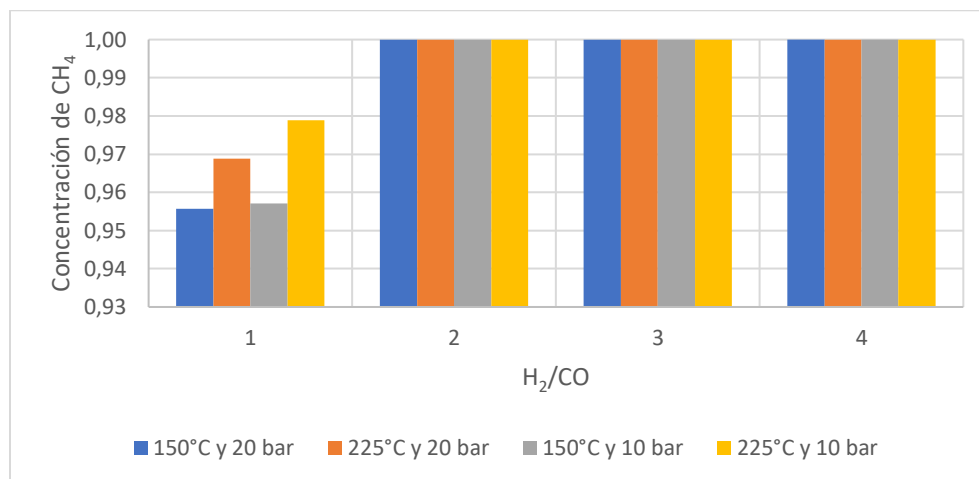


Figura 5.6. Influencia de la razón H_2/CO en la concentración molar de CH_4 en los hidrocarburos producidos a una temperatura y presión fijas.



De las figuras 5.5 y 5.6 es claro que termodinámicamente las condiciones más favorables para disminuir la producción de metano corresponden a una menor razón H_2/CO ya que para razones de dos o más se tiene una producción total de metano (99,99%), aun así, no se logra disminuir por debajo del 95% de metano. La variación de la presión y la temperatura en los rangos estudiados, no tienen efectos significativos para la hidrogenación del gas mezcla cuando se está operando en el equilibrio termodinámico.

Se puede deducir que termodinámicamente no es posible lograr una conversión alta hacia hidrocarburos para la composición del gas mezcla a las condiciones de presión y temperatura estudiadas. Como ya se mencionó en la sección 3.2.1.2, la metanación a partir de CO_2 es favorecida para razones H_2/CO_2 de 4 o más y la metanación partir de CO es favorecida para razones H_2/CO de 3 o más. Por ende, las condiciones de presión y temperatura ayudaran a obtener conversiones y selectividades más altas, pero no son determinantes en la reacción que ocurre para la composición del gas mezcla (razones de H_2/CO y H_2/CO_2 de 5,7 y 11,2 respectivamente). El gran exceso de hidrógeno favorece la terminación de cadena (Todici et al., 2016), resultando en la formación de metano. Cabe destacar que el análisis efectuado es para un reactor sin catalizador, el cual debe ser suficientemente grande para que se alcance el equilibrio termodinámico.

Por lo anterior, se deberá optar por trabajar en un régimen cinético donde aún no se alcance el equilibrio termodinámico.

5.1.3. Gas mezcla sin metano

Debido a las elevadas concentraciones de metano obtenidas, se ha considerado la realización de simulaciones excluyendo este componente en el gas de entrada. El objetivo es investigar si la presencia de metano afecta al equilibrio químico, ya que su presencia podría desplazar la reacción hacia la formación de más metano, en consonancia con el principio de Le Chatelier. Las simulaciones se realizaron únicamente para una razón de H_2/CO de 3.

Los resultados obtenidos, tanto para la conversión como para la concentración de metano, fueron muy cercanos a 1, siendo el valor más pequeño del orden de 0,99. Se puede deducir que el metano contenido en el gas mezcla no tiene influencia en el equilibrio termodinámico.

5.2. Análisis termodinámico para la RWGS

Para este análisis se ingresó al simulador el gas GM. En la sección 3.4, se mencionan estudios de procesos que operan con un reactor para la reacción RWGS, con el propósito de transformar, en una primera etapa, el gas de alimentación en gas de síntesis, mediante el empleo de temperaturas cercanas a los $900^{\circ}C$ (Basini et al., 2022) & (R.Gao et al., 2022). En este proceso, se busca convertir CO_2 en CO sin la formación de metano. Las simulaciones se llevaron a cabo en un rango de temperaturas que abarca desde los $750^{\circ}C$ hasta los $950^{\circ}C$, con presiones que varían entre 2,5 y 20 bar. Los resultados obtenidos se pueden ver en los gráficos que se presentan a continuación.

Figura 5.7. Concentración de CO_2 en el gas producido por el reactor RWGS.

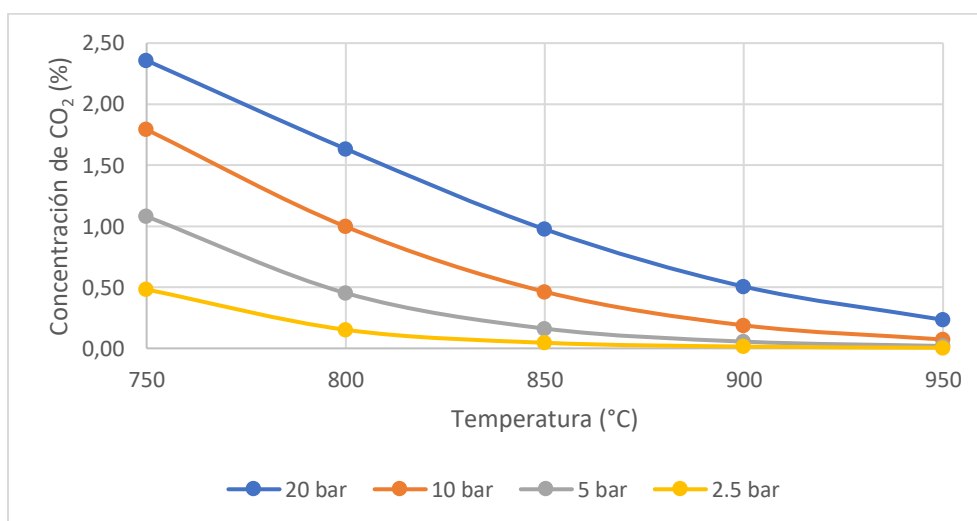
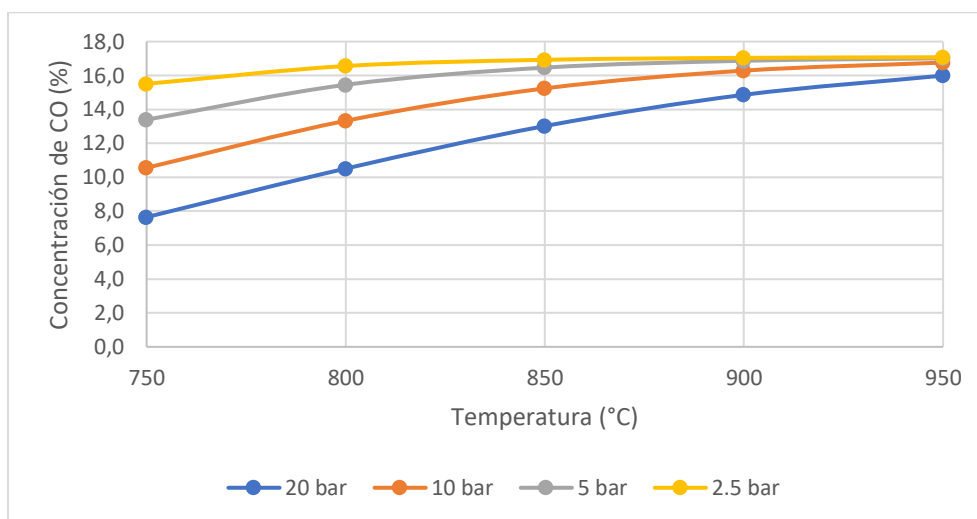
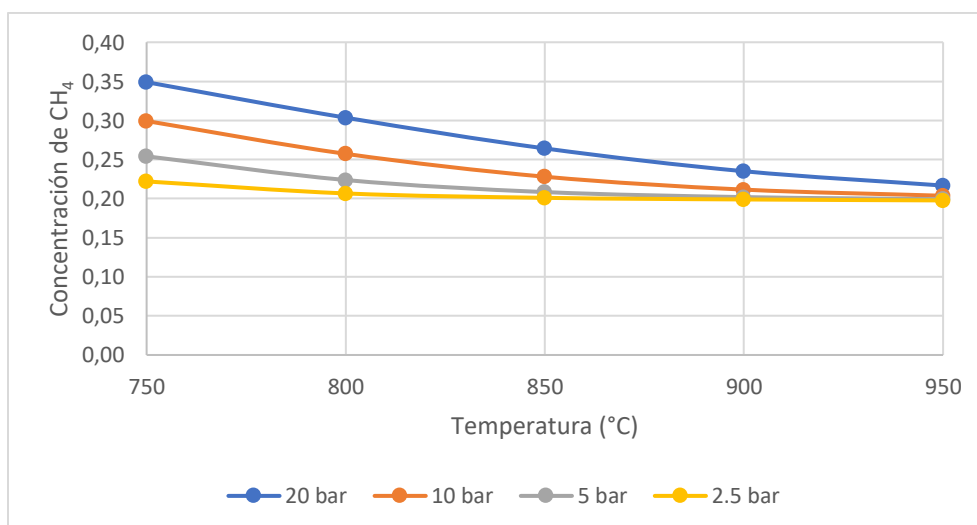


Figura 5.8. Concentración de CO en el gas producido por el reactor RWGS.

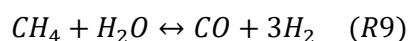


En la figura 5.7, se aprecia que, a mayor temperatura se obtiene una menor concentración de CO_2 en los productos, es decir, hay un mayor consumo de este para la formación de CO mediante la RWGS. El aumento de la presión presenta una traba a la reacción, dificultando el consumo del CO_2 . La figura 5.8 complementa la información de la figura 5.7, pues se puede ver que a medida que el CO_2 es consumido, la concentración de CO aumenta en el gas de salida a las condiciones de presión y temperatura estudiadas. Aun así, pese a que la RWGS presenta una estequiometría 1:1 para el CO_2 y CO, el aumento en la concentración de CO no es equivalente al consumo del CO_2 . Para esto se deben analizar otras variables, como la concentración de metano. Esta es presentada en la figura 5.9.

Figura 5.9. Concentración de CH_4 en el gas producido por el reactor RWGS.

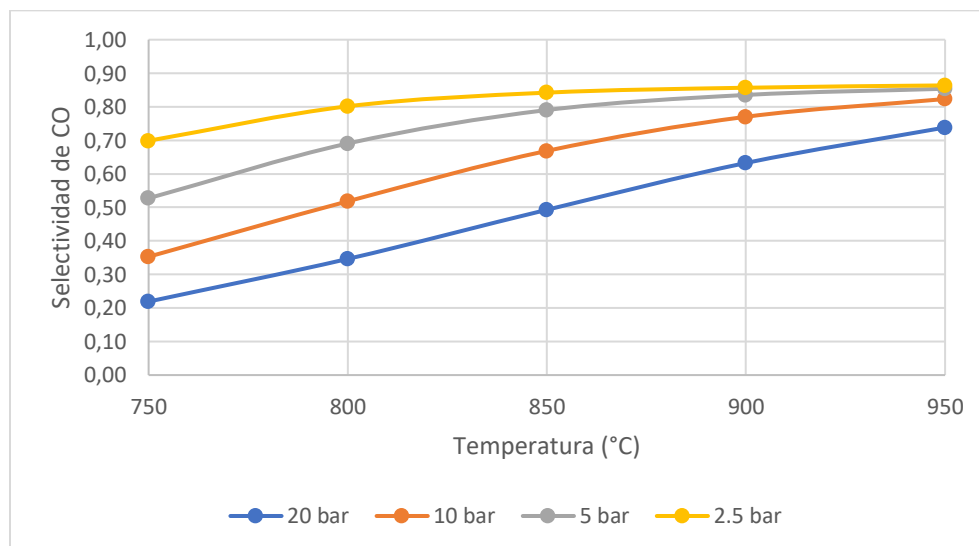


La concentración de CH₄ también se ve afectada por la temperatura y la presión, teniendo un efecto más marcado para presiones altas. Mayor temperatura provoca una disminución en la concentración de metano en el gas producido. Esto se debe a que no solamente ocurre la RWGS a temperaturas y presiones tan elevadas, pues también se presencia la reacción endotérmica de reformado con vapor (R9). Al ser una reacción endotérmica también es favorecida por el incremento de la temperatura. Es común ver que para plantas de FTS utilizan el reformado de vapor con temperaturas entre los 700-1200 °C y presiones entre 20-50 bar (Fowles & Carlsson, 2021).



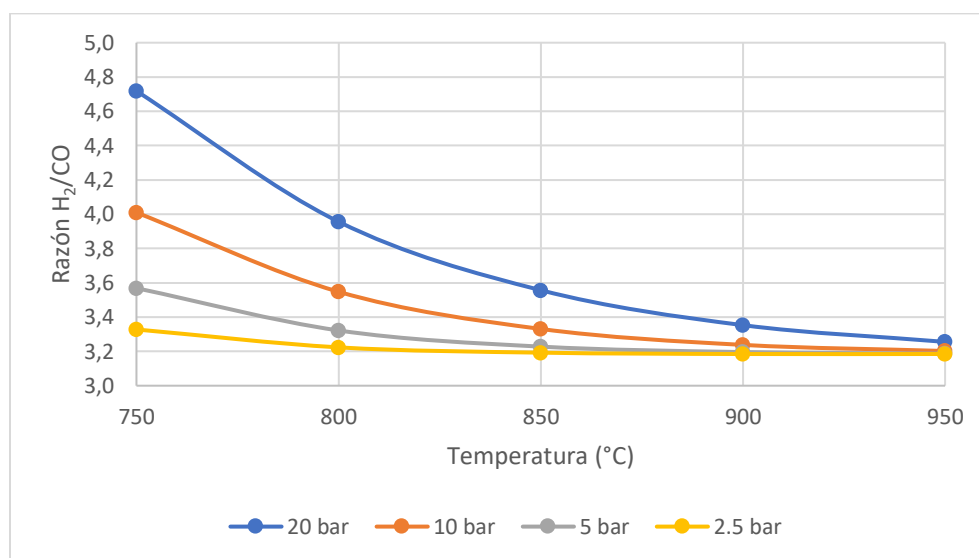
Ya que el gas mezcla tiene una composición de CH₄ del 22,05% es lógico que este reaccione con el H₂O producido por la RWGS, pues las condiciones de operación para ambas reacciones son similares. Esto provoca que el aumento en la concentración de CO sea mayor que la disminución en la concentración de CO₂. Además, a temperaturas relativamente más bajas se puede presenciar la producción de metano, pues como se vio en la sección anterior, a una presión de 20bar y una temperatura de 450°C, se seguía obteniendo una concentración de CH₄ del 99,99%. Se puede concluir que a mayor presión se requiere mayor temperatura para consumir el CO₂ contenido en el gas mezcla. En la figura 5.10 se puede apreciar la selectividad de CO a las condiciones de cada simulación realizada, parámetro que puede facilitar la comprensión de las reacciones que están ocurriendo.

Figura 5.10. Selectividad de CO en el gas producido por el reactor RWGS.



A mayores temperaturas y menores presiones el reactor RWGS es más selectivo hacia el CO. Por otro lado, a temperaturas menores y presiones más elevadas hay una menor selectividad de CO, que se traduce en una mayor formación de metano. En la figura 5.11 se puede observar la razón de H₂/CO obtenida a la salida del reactor.

Figura 5.11. Razón de H₂/CO en el gas producido por el reactor RWGS.



Si el propósito de estas simulaciones fuese optimizar únicamente este reactor es claro que las condiciones óptimas corresponden alrededor de los 800°C y a 2,5bar ya que se requiere la menor cantidad de energía y se obtiene una razón cercana a 3,2, aproximadamente el valor más bajo que se logró llegar. De todas maneras, ese no es el caso ya que se deben seleccionar condiciones a las que se alcance una razón de H₂/CO lo más baja posible y además se debe pensar en que debe reaccionar en el reactor FTS.

En cuanto a las mejores condiciones para la FTS, de los estudios recopilados en el marco teórico (sección 3.2.3), es claro que la presión debe ser lo más alta posible para favorecer la formación de hidrocarburos. Además, se debe tener en cuenta que los compresores utilizados son considerados isoentrópicos con una eficiencia del 85%, por lo que al comprimir el gas también aumenta la temperatura de este según la ecuación 4.27, por ende, si se comprime el gas después del reactor RWGS se seguiría aumentando la temperatura y dificultaría su enfriamiento para alcanzar la temperatura requerida por el reactor FTS. Más aun, la compresión previa al reactor RWGS ayuda a alcanzar las altas temperaturas requeridas para

la reacción. Por ende, se selecciona la presión de 20 bar y una temperatura de operación del reactor de 950°C para lograr una razón de H₂/CO lo más baja posible.

No se estudia una presión mayor a 20 bar ya que las selectividades de los hidrocarburos son obtenidas del estudio experimental realizado por Gorimbo et al. (2018) donde operan a presiones máximas de 20,85 bar. Además de esto se tiene en cuenta el estudio cinético de Ojeda et al. (2010) que fue desarrollado para presiones parciales máximas de 12 y 10 bar para el CO y el H₂ respectivamente, presiones por sobre 20 bar absolutos podrían escapar al rango de validez del modelo cinético.

5.3. Condiciones de operación para el reactor FTS

5.3.1. Selección de la caída de presión en el lecho catalítico

Como se mencionó en la sección anterior (5.1.2), el reactor FTS se diseñó bajo un régimen cinético. Para ello, se dimensionó el reactor a 20 bar y 2,44m de longitud para caídas de presión de 17,5, 15, 10 y 5 bar. Cabe destacar que las caídas de presión consideradas son para tener una base de diseño para el dimensionamiento de el reactor, con ello obtienen todos los requerimientos solicitados por Aspen Plus para simular el proceso. Al ser una base de diseño, considera el peor escenario posible, correspondiente a una pérdida de presión elevada, pero si se ingresa el dimensionamiento obtenido en Aspen y se le pide al simulador que calcule la pérdida de carga se obtiene una diferencia de presión despreciable. Por ello, la caída de presión es utilizada como base de diseño para obtener un reactor que al menos, alcance la conversión obtenida para la caída de presión estipulada, ya que, si esta no existiera, como respaldan los resultados del simulador, se estaría obteniendo una mayor conversión por el sobre dimensionamiento de la longitud del reactor. El gas estaría más tiempo en contacto con el catalizador a una presión de 20 bar.

Un ejemplo de cálculo es presentado en el anexo C. Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Dimensionamiento del reactor FTS para distintas caídas de presión.

Parámetro	Dimensionamiento			
	A	B	C	D
ΔP (bar)	17,5	15,0	10,0	5,0
Número de tubos	457	493	605	860
ε_b	0,358			
μ_o (m/s)	2,65	2,45	2,00	1,32
Re	3738	3458	2819	1862
m_{cat} (kg)	970	1048	1286	1827

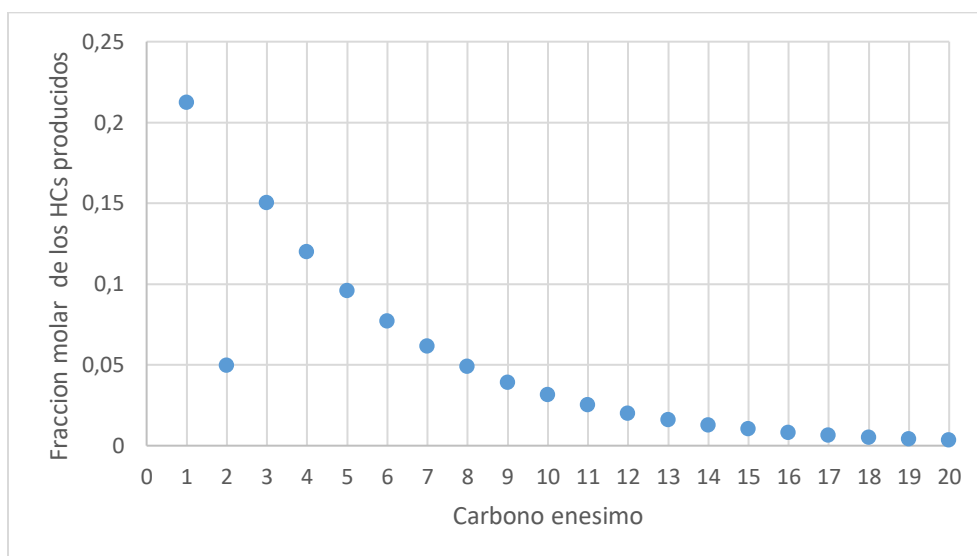
Es importante tener en consideración que el dimensionamiento del reactor se realizó en base a la ecuación de Ergun, por lo que la conversión del CO no es considerada hasta que se realizan las simulaciones a las temperaturas estudiadas. Por lo anterior, se observa el fenómeno de que, a menor caída de presión, se necesita una mayor cantidad de tubos. Esto se debe a que la caída de presión se calcula para 1 tubo, y la variable dependiente en el cálculo, explicada en la sección 4.4.1, es la velocidad superficial del fluido. Esta se obtiene de la ecuación 4.11, donde se divide el flujo volumétrico por el área superficial total, es decir, la suma de todas las áreas superficiales de cada tubo. Ya que el área superficial de cada tubo es fija para las condiciones seleccionadas previamente, se debe variar el número de tubos para alcanzar una velocidad superficial que permita la caída de presión supuesta.

La masa del catalizador es obtenida por la ecuación 4.15, dependiendo de la densidad del catalizador, el volumen ocupado por este en el lecho, la fracción de vacío en el lecho y el largo del tubo. Para una mayor caída de presión se requieren menos tubos, pues se alcanzan mayores velocidades superficiales y, además, las características del lecho y del fluido son consideradas como constantes (fracción de vacío, longitud, densidad y viscosidad). Por lo anterior, para mayores caídas de presión se requiere menor masa de catalizador, lo que no significa que se obtenga la misma conversión de CO para una temperatura seleccionada.

Además, se puede observar que la velocidad superficial está dentro del rango 1-3 m/s, obteniendo únicamente flujos turbulentos ($Re > 1000$).

Con respecto a las reacciones ocurridas en el reactor FTS, se debe tener en cuenta que la distribución de productos es la misma para todos los casos independiente de la conversión de CO y la selectividad hacia hidrocarburos. Esto se debe a que la cinética se ingresó al simulador con las fracciones molares obtenidas por el modelo de ASF modificado (Förtsch et al., 2015), como es explicado en el anexo B. Se puede observar el mismo fenómeno en la tesis de doctorado realizada por Arabi, S. (2019) donde utiliza la misma metodología para describir la cinética de reacción, basándose en un modelo cinético y la predicción de las fracciones molares de los hidrocarburos producidos. La distribución obtenida se puede ver en la figura 5.12.

Figura 5.12. Fracción molar de hidrocarburos para la reacción FTS caracterizada a partir de la distribución corregida por Förtsch et al. (2015) y los datos experimentales de Gorimbo et al. (2018).



Ya que para cualquier condición de operación la distribución de productos será obtenida como la que se ve en la figura 5.12, se optó por decidir en base a la conversión (ecuación 4.1) y selectividad (ecuación 4.19) obtenidas a las distintas condiciones de operación para cada reactor dimensionado.

Figura 5.13. Conversión de CO en función de la caída de presión dimensionada.

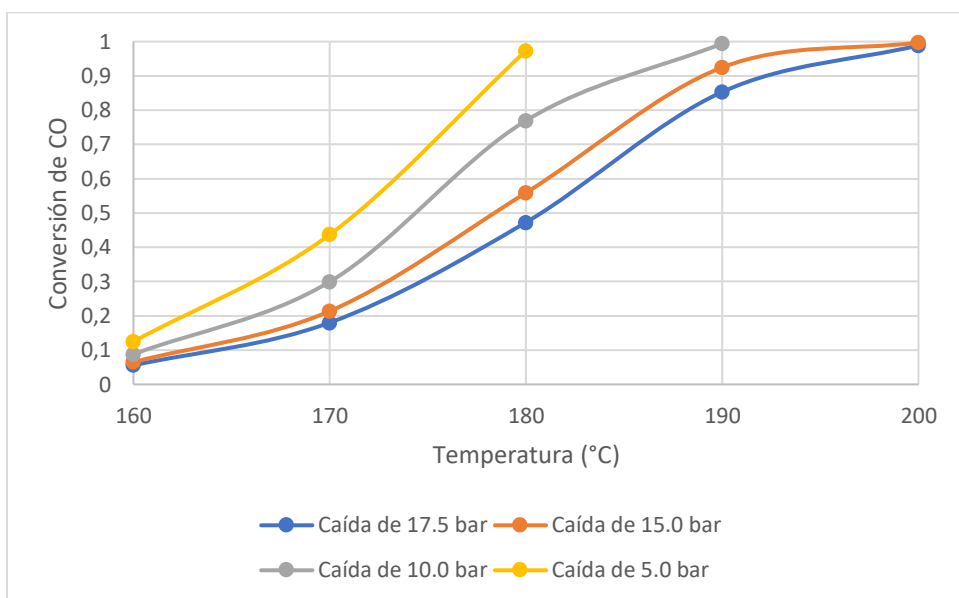
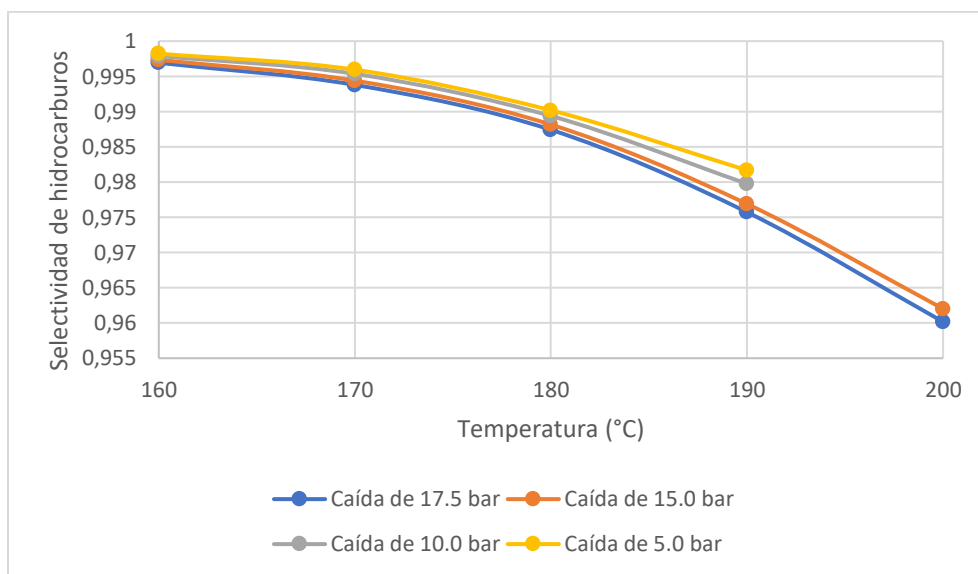


Figura 5.14. Selectividad de CO en función de la cada caída de presión dimensionada.



La conversión de CO se ve favorecida con el aumento de la temperatura y se puede ver que el efecto es más favorable para pérdidas de carga más bajas. De la figura 5.13 se puede observar que, para una temperatura de operación fija, la conversión es mayor para caídas de presión menores. Esto porque la presión alta favorece la formación de hidrocarburos y la conversión de CO (sección 3.2.3.2). Además, para las pérdidas de carga más grandes se

requiere menor velocidad superficial, por ende, se tiene una menor cantidad de tubos y con ello, una menor masa de catalizador.

Pérdidas de presión grandes complican que la reacción se lleve a cabo, ya que las presiones parciales de los gases también disminuyen a lo largo del reactor y, con ello, la formación de hidrocarburos, pues siguen al modelo cinético empleado. En la figura 5.14, se observa la selectividad, esta representa la competencia entre la FTS (formación de hidrocarburos) y la reacción de la WGS (formación de CO₂). Esta selectividad se puede calcular mediante el flujo de CO₂ y los hidrocarburos formados (ecuación 4.19). La tendencia es consistente en las cuatro caídas de presión evaluadas, con valores prácticamente idénticos. A medida que aumenta la temperatura, la selectividad hacia los hidrocarburos disminuye debido al incremento en la formación de CO₂ a través de la reacción de WGS, para los diferentes rangos de temperatura simulados. De todas maneras, se puede observar una muy buena selectividad de 0,96 para la temperatura más alta (200°C).

Con todo esto en consideración se optó por un dimensionamiento con 5 bar de pérdida de carga, pues se logra llegar a conversiones mayores a menores temperaturas (97% @ 180°C). Se obtienen las siguientes composiciones molares.

Tabla 5.3. Fracciones molares de todos los componentes presentes en el gas producido @180 °C & 15 bar

Componente	Fracción molar	Componente	Fracción molar	Componente	Fracción molar
H ₂	0,2619	C ₃ H ₈	0,0065	C ₁₂ H ₂₆	0,0009
O ₂	0	C ₄ H ₁₀	0,0052	C ₁₃ H ₂₈	0,0007
N ₂	0,1294	C ₅ H ₁₂	0,0041	C ₁₄ H ₃₀	0,0006
CO	0,0062	C ₆ H ₁₄	0,0033	C ₁₅ H ₃₂	0,0004
CO ₂	0,0038	C ₇ H ₁₆	0,0027	C ₁₆ H ₃₄	0,0004
CH ₄	0,3235	C ₈ H ₁₈	0,0021	C ₁₇ H ₃₆	0,0003
C ₂ H ₆	0,0023	C ₉ H ₂₀	0,0017	C ₁₈ H ₃₈	0,0002
C ₂ H ₄	0,0001	C ₁₀ H ₂₂	0,0014	C ₁₉ H ₄₀	0,0002
H ₂ O	0,241	C ₁₁ H ₂₄	0,0011	C ₂₀ H ₄₂	0,0001

Como se puede ver en la tabla 5.3, la composición molar de los hidrocarburos formados no es muy grande. Si se suman todos los hidrocarburos generados (sin contar el metano) se

obtiene una concentración molar de 0,0341. El valor es muy bajo, pero se debe tener en consideración que el peso molecular de los hidrocarburos aumenta junto con el número de cadena, llegando hasta 282 kg/kmol para una cadena de 20 carbonos.

5.3.2. Selección de la longitud del lecho catalítico

Se dimensionó el reactor con distintas longitudes del lecho para una caída de presión de 5 bar.

Tabla 5.4. Dimensionamiento del reactor FTS para distintas longitudes de reactor.

Parámetro	Dimensionamiento					
	D	E	F	G	H	I
<i>L (m)</i>	2,44	1,83	1,53	1,22	0,92	0,61
<i>Número de tubos</i>	860	743	678	605	524	427
<i>m_{cat} (kg)</i>	1827	1184	900	643	417	227

Se puede observar que, a menor longitud del lecho, menor es la cantidad de tubos requerida para cumplir con la caída de presión establecida. Esto se puede explicar con la teoría de la mecánica de fluidos, pues mientras mayor sea el caudal o el largo de las tuberías, mayor será la pérdida de carga (Kunii & Levenspiel, 1991). En este caso, al disminuir la longitud de los tubos se debe disminuir también el número de tubos para aumentar el flujo volumétrico por tubo, manteniendo la caída de 5 bar. Se realizaron las simulaciones para cada dimensionamiento y se obtuvieron las mismas tendencias que en las 4 caídas de presión simuladas.

Figura 5.15. Conversión de CO obtenida para largo del lecho dimensionado.

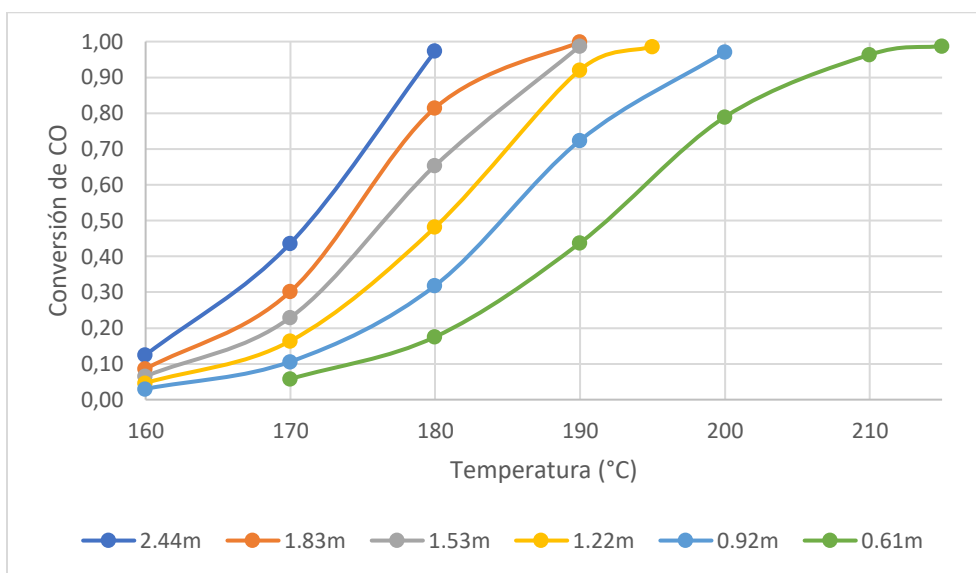
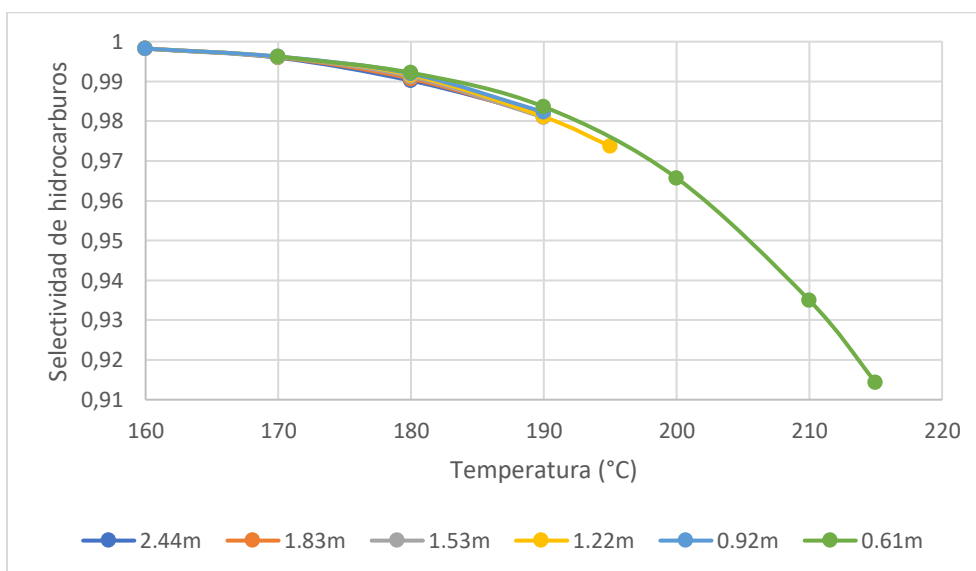


Figura 5.16. Selectividad de CO obtenida para largo del lecho dimensionado.



Las conversiones no son nada nuevo, a menor longitud del lecho se necesita una mayor temperatura para alcanzar una conversión del 97,0% o superior, como se puede observar en la figura 5.15. Longitudes pequeñas implican que para mantener la caída de presión se debe tener una mayor velocidad superficial del fluido, por eso se tiene una menor cantidad de tubos, y con ello, menos masa de catalizador. Esto hace que sea más complicado llevar a cabo la reacción, pues además se traduce en una mayor velocidad espacial y como se

mencionó en la sección 3.2.3.2 un aumento en la velocidad espacial conlleva menores conversiones de CO.

En cuanto a la selectividad, se puede ver en la figura 5.16 que para una menor longitud se tienen peores selectividades cuando se alcanzan mayores conversiones de CO, particularmente comparando la mayor conversión lograda por el reactor FTS. Esto se ve mayormente reflejado en el reactor de 0,61m, alcanzando una conversión del 98,8% a 215°C, pero con una selectividad igual a 91,4%. Esto se debe a que la temperatura requerida para alcanzar una conversión considerada como alta (>97%) es mayor al tener una longitud menor, y, al aumentar la temperatura se favorece la formación de CO₂ mediante la reacción WGS.

Aun así, se tienen selectividades bastante altas. Sin embargo, al considerar una longitud muy pequeña se estaría aumentando la producción de CO₂ lo que se evita al operar con una menor temperatura. Finalmente se optó por un reactor de 1,53m de largo, pues a 190°C se alcanza una conversión de 98,7% y una selectividad de 98,1%. De esta manera, se obtiene un tamaño de reactor más pequeño y se logra mantener una selectividad alta en los productos formados.

5.3.3. Perfiles en el reactor seleccionado

A continuación, se presentan los perfiles asociados a las reacciones que tienen lugar en el reactor diseñado.

Figura 5.17. Conversión de CO a lo largo del lecho.

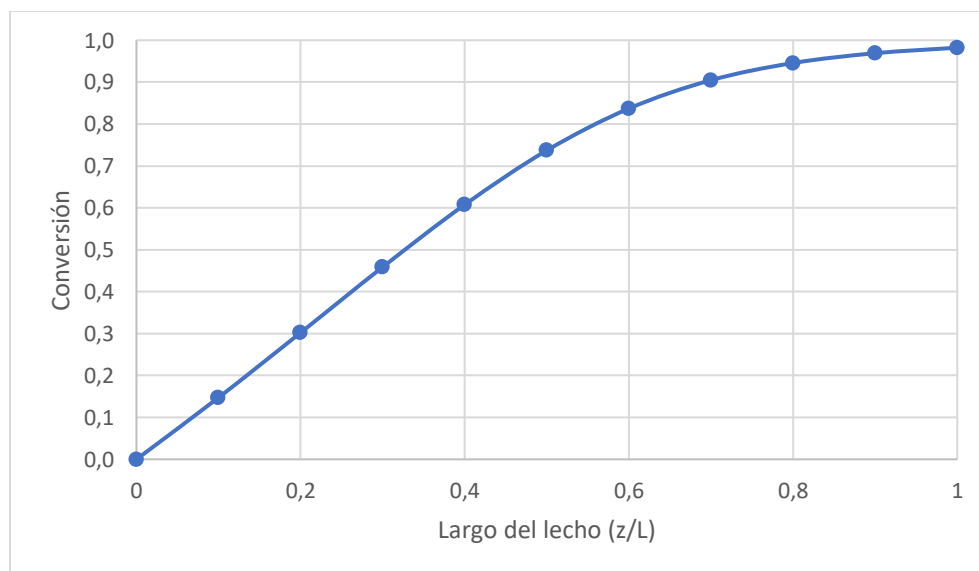


Figura 5.18. Composición molar de los hidrocarburos presentes en el gas a lo largo del lecho.

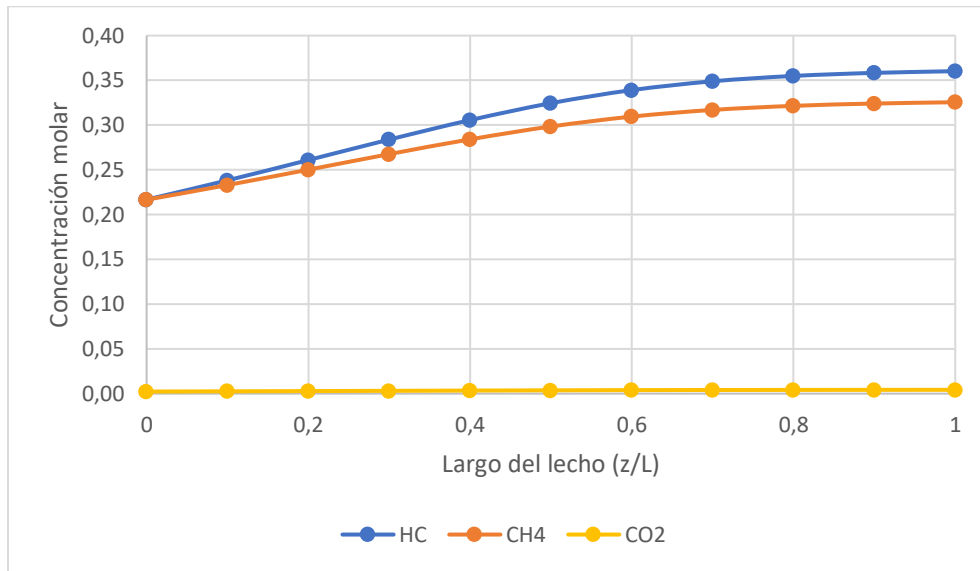
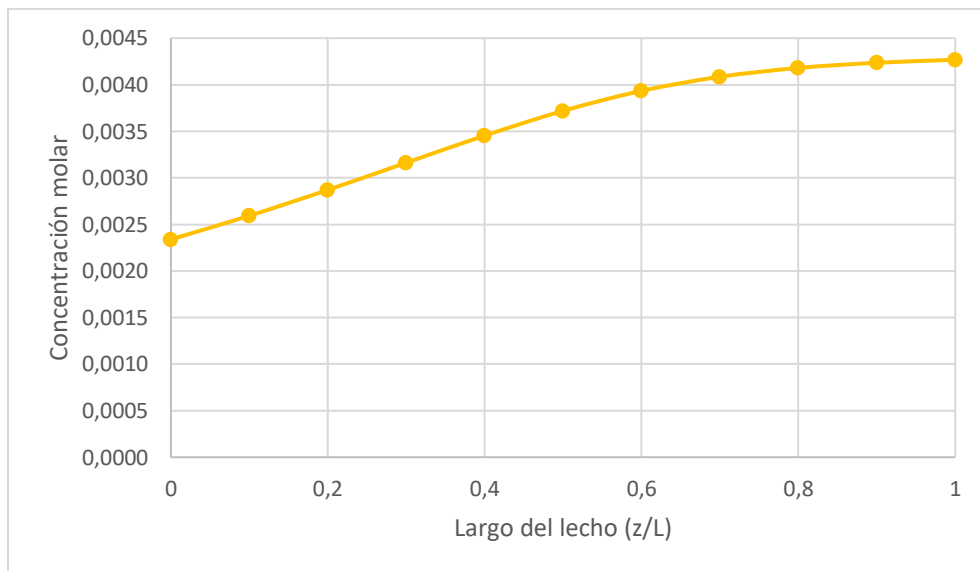
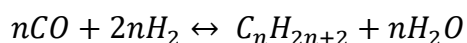


Figura 5.19. Composición molar de CO₂ a lo largo del lecho.



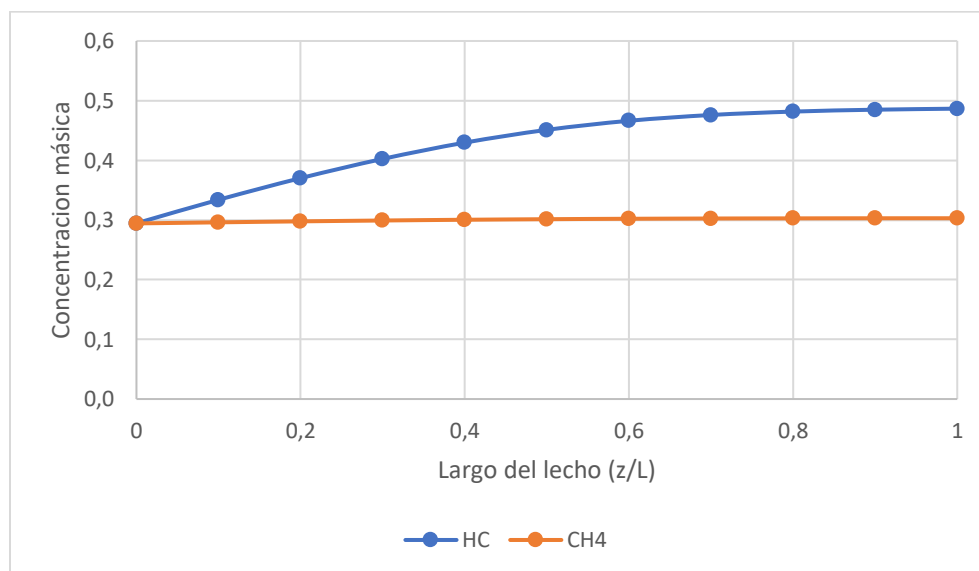
De la figura 5.17 se observa que la presión influye directamente en la conversión de CO. Al inicio se ve que ocurre la mayor parte de la reacción hasta el 60% del largo del lecho, luego comienza a reaccionar en menor medida. Es importante notar que la pérdida de carga dimensionada por la ecuación de Ergun es lineal por lo que en el 60% del largo se tiene una presión de 17 bar.

Se puede ver en la figura 5.18 que la composición de CO₂ es insignificante, pero en la figura 5.19 se aprecia su concentración a lo largo del reactor. No es tan sencillo observar la formación de los hidrocarburos generados en el reactor porque ocurren muchas reacciones a la vez y con ello también va cambiando el flujo molar del gas, la figura 5.18 agrupa la concentración de hidrocarburos y de metano a medida que avanza la reacción a lo largo del reactor. Se puede ver que el mayor aporte molar corresponde al metano, el cual está muy por encima de la diferencia con el total correspondiente al resto de los hidrocarburos generados. Esto se debe a que la cantidad de moles de H₂ y de CO para formar 1 mol de hidrocarburo es mayor para cadenas más pesadas, como se puede ver en la reacción de formación de alcanos R6.



Por lo anterior, es normal que se vea un mayor aporte molar del metano. Aun así, en cuanto a cantidades másicas se tiene un mayor aporte de los hidrocarburos generados. Como se explicó con anterioridad, el peso molecular de los hidrocarburos aumenta a medida que se tienen cadenas de mayor longitud, por lo que su aporte en la composición másica es mayor y su aporte en la composición molar es menor. Para corroborar visualmente que no se forma únicamente metano, se graficó también el perfil de la composición másica.

Figura 5.20. Composición másica de los hidrocarburos a lo largo del lecho.



Cuando se ve desde la composición másica, la composición del metano es prácticamente constante.

5.4. Separadores F-1 y F-2

Como se mencionó en la selección 4.2, se utilizarán dos separadores. De estos se obtendrán 3 productos:

- El primero corresponde al agua de proceso que se forma debido a la FTS, esta es denominada como AGUA en el diagrama de flujo y debe ser removida para obtener un gas más puro.
- El segundo corresponde a un gas denominado VAP2, este se caracteriza por su alto poder calorífico inferior debido a la gran composición de metano e hidrocarburos presentes en él.
- El tercero corresponde a los hidrocarburos líquidos denominados LIQ, estos serán vendidos como petróleo crudo.

En el anexo G se puede ver la composición molar de cada corriente generada. Además, se presenta una tabla con los flujos y valores PCI de cada corriente, obtenidos directamente desde Aspen Plus.

Tabla 5.5. Flujos y poder calorífico inferior de los productos generados por el proceso FTS.

Corriente	Flujo molar (kmol/h)	Flujo másico (kg/h)	Flujo volumétrico (m³/h)	PCI (kcal/kg)
AGUA	388,06	6991,10	7,14	0,10
VAP2	1195,89	17581,64	2060,35	8303,08
LIQ	24,11	3144,36	4,60	9209,30

Como se puede ver en la tabla 5.5, el agua generada corresponde a un flujo volumétrico de 7,14 m³/h. En la tabla presentada en el anexo G se ve que su composición molar es de 0,9999879 por lo que el agua es prácticamente pura, pero con pequeñas trazas de CH₄ principalmente. Por lo anterior, se decide evaluar la utilización del agua producida para suplir parte del total requerido por el proceso, pues corresponde al 12% del total (59,08 m³/h).

El gas VAP2 es presentado en el diagrama de flujo correspondiente la figura 4.1. El poder calorífico inferior de este gas es de 8303,08 kcal/kg mientras que el del gas mezcla es de 6854,56 kcal/kg. Esto significó un aumento del 21,13% con respecto al poder calorífico inferior al inicio del proceso, el ahorro energético es calculado por la ecuación 4.40.

En cuanto a los hidrocarburos líquidos generados, se obtiene un flujo volumétrico de 4,60 m³/h. Como se mencionó en la sección 4.4.3 se considerará la venta de este producto como petróleo crudo y el ingreso por venta es calculado mediante la ecuación 4.41.

5.5. Diseño preliminar de la planta FTS

En el anexo E se pueden encontrar ejemplos de cálculo para el dimensionamiento de los equipos. A continuación, se presentan los resultados.

5.4.1. Equipos

Compresor

Se obtuvo una potencia demasiado elevada al utilizar un único compresor, por lo que se procedió a calcular la potencia requerida para dos configuraciones adicionales: 6 compresores en serie y el flujo dividido en 6 compresores. Ambas configuraciones cumplieron con el criterio de diseño establecido. Sin embargo, se determinó que el costo de dividir el flujo en 6 compresores era ligeramente menor, pero no implicaba considerar el costo de la división de las líneas. En consecuencia, se optó por diseñar el sistema con 6 compresores en serie, obteniendo el siguiente resultado:

Tabla 5.6. Potencia y costo de los compresores.

Compresor	Potencia (kW)	Costo (USD)
1	629,1	3.088.635
2	687,5	3.303.838
3	751,3	3.534.036
4	821,0	3.780.273
5	897,2	4.043.667
6	980,4	4.325.413
Total	4766,5	22.075.862

El costo de la electricidad requerida es de 280.2702 USD/año (8400h de operación).

Intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor se calcularon con los coeficientes de transferencia de calor de diseño, a excepción del intercambiador de tubos y carcasa pues el área de este se obtuvo directamente desde Aspen.

Tabla 5.7. Parámetro de diseño y costo de los intercambiadores de calor y su suministro.

Intercambiador de calor	T1, T2 (°C)	Área (m ²)	Costo (USD)	Flujo suministro (m ³ /h)	Costo (USD/año)
C-1	249-350	137	78.798	2,51	3.268
C-2	350-700	38	38.113	-	-
C-3	629-350	99	65.470	11,76	138.297
C-4	350-190	155	84.587	6,12	72.645
C-5	190-40	508	160.502	17,23	202.708
Total	-	937	433.470	37,62	416.918

Reactor RWGS

Para aumentar la temperatura del gas desde 700 hasta 950°C se obtuvo:

$$Q = 4227 \text{ W} \ \& \ Ci = 1.636.687 \text{ USD}$$

Como suministro se supuso la utilización del gas coque.

$$\dot{V}_{R1} = 3,75 \text{ m}^3/\text{h} \ \& \ C_{sR1} = 4.889 \text{ USD/año}$$

Reactor FTS

Con el dimensionamiento realizado anteriormente se obtuvo:

$$A = 123,87 \text{ m}^2 \ \& \ Ci = 87.064 \text{ USD/año}$$

En cuanto al refrigerante:

$$\dot{V}_{R1} = 23,9 \text{ m}^3/\text{h} \ \& \ C_{sR2} = 281.098 \text{ USD/año}$$

Recipientes a presión

Con los tiempos de residencia ya estipulados (5min y 3 días para los separadores y el estanque respectivamente) se obtiene:

Tabla 5.8. Parámetro de diseño y costo de los recipientes a presión.

Separador	D (m)	L (m)	Ci (USD)
F-1	0,63	1,90	29.782
F-2	0,55	1,64	23.838
E-1	3,25	9,75	358.381

Si solo se considerara 1 estanque de almacenamiento, sus dimensiones serian demasiado grandes, por ende, se decidió utilizar 3. El costo total es: 1.128.763 USD.

5.4.2. Calculo económico

Lo primero fue anualizar los costos dentro de la planta, para ello se tiene:

$$CDLP = 25.439.710 \text{ USD}$$

Como ya se mencionó, se considera una vida útil de 10 años para los equipos, por ende:

$$CDLP = 2.543.971,0 \text{ USD/año}$$

Para efectos del cálculo del flujo de caja, se debe considerar el costo específico de cada año. Este no es constante ya que las condiciones del mercado no suelen ser estables. Por ende, se calcula el valor del costo anualizado para una proyección de 10 años, utilizando la ecuación 4.38 considerando el año evaluado como el total del periodo de tiempo, como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$CDLP_j = \frac{CDLP}{j} \cdot (1 + 0,15)^j$$

Para la tasa de retorno se encontraron valores de 0,0831 (Wu et al., 2018) y 0,1 (Santos et al., 2021). Es relevante destacar que una tasa de retorno más elevada está asociada a un mayor riesgo económico, como puede ser el caso de invertir en la producción de hidrocarburos. No obstante, las investigaciones realizadas examinan tasas de retorno en torno al 0,1, lo que

podría considerarse una cifra relativamente baja y, por ende, más segura. En el estudio de Muñoz (2021), se contempla una tasa del 0,15, la cual se emplea en este análisis para facilitar la comparación con los resultados derivados de la planta de metanación.

Con ello, se procedió a calcular el costo total de la planta según la ecuación 4.40, la inversión total, los ingresos por venta mediante las ecuaciones 4.41 y 4.42 y con ello el flujo de caja por año. Los valores se pueden ver en la tabla 5.9.

Tabla 5.9. Parámetros económicos para el cálculo de la rentabilidad del proceso FTS.

Año	CDLP (USD/año)	IT (USD)	Costo suministro (USD/año)	CTP (USD/año)	IV (USD/año)	FC (USD/año)
1	\$29.255.667	\$50.625.023	\$3.600.196	\$7.118.213	\$26.357.722	\$19.239.509
2	\$16.822.008			\$5.898.471		\$20.459.251
3	\$12.896.873			\$5.513.415		\$20.844.306
4	\$11.123.553			\$5.339.452		\$21.018.269
5	\$10.233.669			\$5.252.155		\$21.105.567
6	\$9.807.266			\$5.210.325		\$21.147.397
7	\$9.667.162			\$5.196.580		\$21.161.141
8	\$9.727.582			\$5.202.508		\$21.155.214
9	\$9.943.750			\$5.223.714		\$21.134.008
10	\$10.291.782			\$5.257.856		\$21.099.866

Como se puede ver en la tabla 5.9, la inversión total y los ingresos por venta son considerados como constantes. La inversión total se realiza al inicio del proyecto por lo que no está sujeta a cambios, además que eso se debería ver con el banco en caso de pedir el dinero prestado. En cuanto al ingreso por venta, considera al ahorro energético y a la venta. El precio del petróleo no es constante en el tiempo, pero si tiende al alza los últimos meses (2023), se puede ver en el sitio web nacional “energía abierta” en la sección de hidrocarburos y especificando petróleo. Por lo anterior, considerar el precio de venta constante podría incluso subestimar el ingreso por las ventas. Otra consideración importante es que se asume que todos los hidrocarburos producidos serán vendidos, lo cual debiera cierto ya que ENAP tiene una capacidad de 116.000 barriles día de petróleo crudo y este proyecto produce 694 barriles de petróleo por día (110 m³/día). Se podría reconsiderar el precio para asegurar su venta, ya que no se alcanza a suplir ni el 0.6% de la capacidad máxima de la planta de ENAP en concepción, por ende, el precio debe ser competitivo con respecto a ventas al por mayor.

Con las variables económicas calculadas, se procedió a calcular el VAN y la TIR para ver la rentabilidad del proceso. Se consideró una tasa de retorno del 0,15 para la obtención del VAN. Los valores obtenidos son graficados en la figura 5.21 y 5.22.

Figura 5.21. Valor actual neto (VAN) en función del periodo anual.

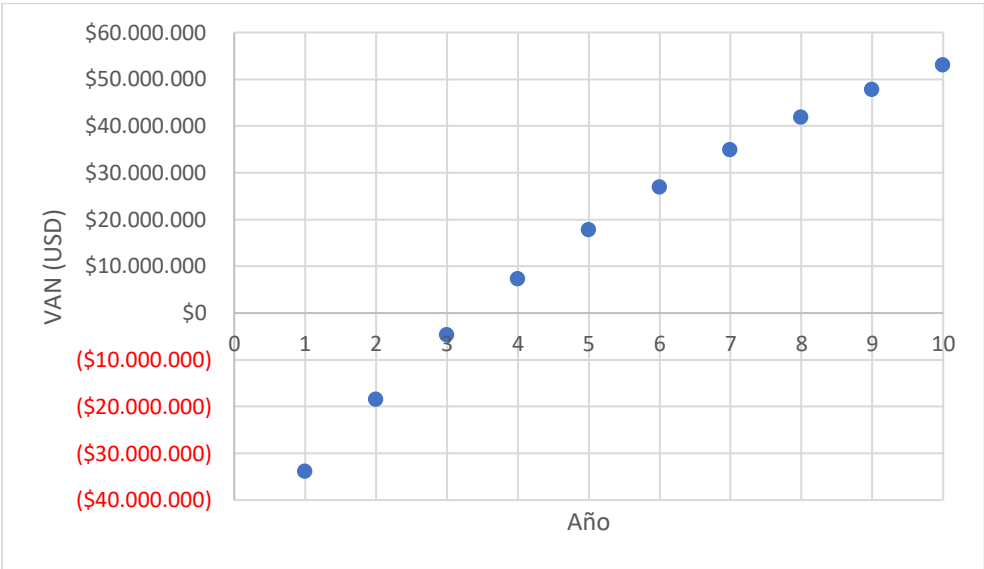
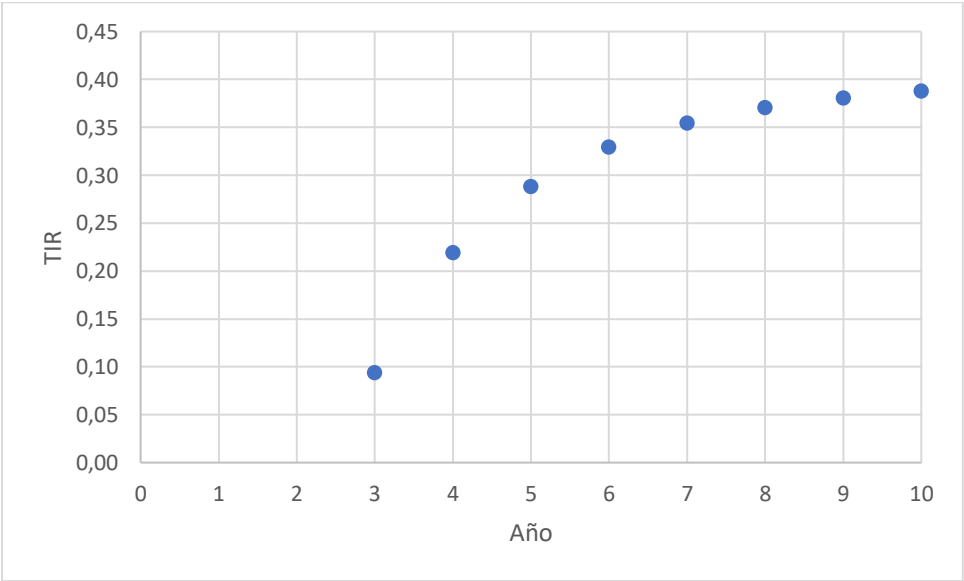


Figura 5.22. Tasa interna de retorno (TIR) en función del periodo anual.

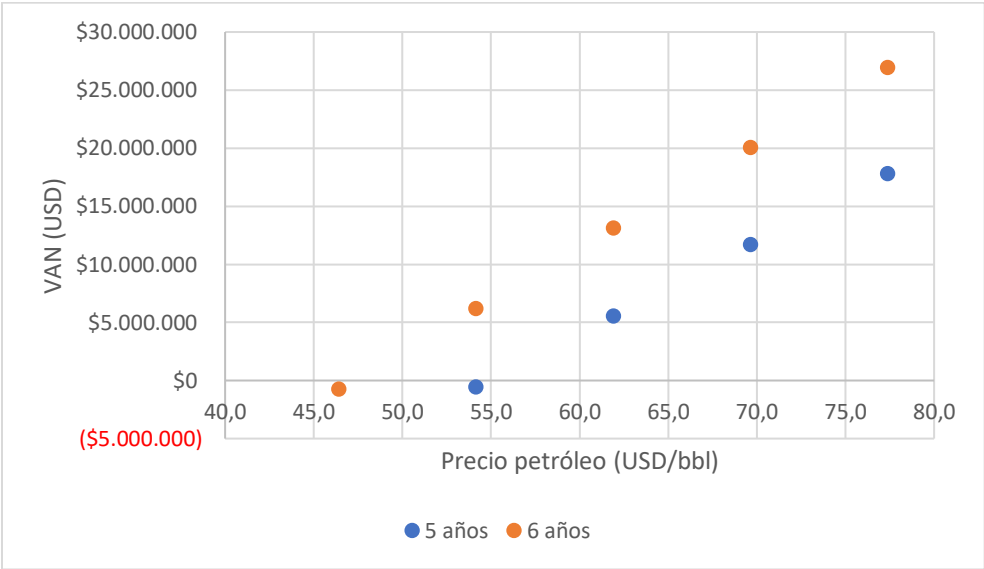


De la figura 5.21 se puede ver que el VAN es positivo a entre el año 3 y 4. Por otro lado, la TIR calculada es positiva desde el año 3, pero al tener un VAN negativo es claro que la TIR es menor a la tasa de retorno considerada. Como se puede ver en la figura 5.22, se obtuvieron valores positivos y mayores a la tasa de retorno fijada (0,15) a partir del cuarto año, por lo

que se puede concluir que la implementación de la planta de FTS bajo las condiciones estipuladas es rentable y se estarían generando ganancias a partir del cuarto año, las cuales van en aumento hasta el décimo año.

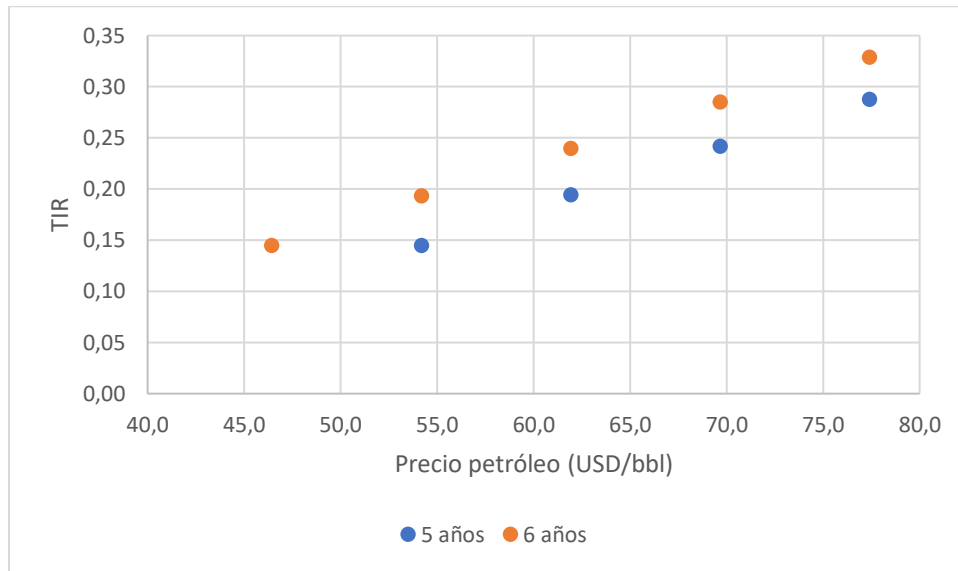
Aun así, es de interés analizar que ocurre si se considera un cambio en el precio del petróleo, el cual viene en aumento los últimos meses, pero su variación depende de muchos factores externos tales como la demanda, el cambio climático, los eventos geopolíticos, entre otros. Por ello se realiza un cálculo para el VAN en un periodo de 5 y 6 años ya que en el estudio de Santos et al. (2021) obtienen valores positivos para el VAN entre los 4,5 y 7 años; Muñoz (2021) obtiene un VAN positivo a partir de los 2 años.

Figura 5.23. Valor actual neto (VAN) en función del precio del petróleo para un periodo de 5 y 6 años.



Como se puede ver en la figura 5.23 el VAN varía de forma lineal para el cambio en el precio del petróleo para un periodo de tiempo establecido, pues es el único parámetro que se consideró variable. Considerando 5 años se logra obtener un proyecto rentable hasta un precio mayor a 55 USD/bbl, lo que da buenos indicios pues corresponde al 70% del precio actual, es decir, se daría el caso si el petróleo disminuye un 30% su valor. Para los 6 años se puede ver que se permiten menores valores para el petróleo, generando ganancias para valores hasta casi un 40% menores al precio de 77,41 USD/bbl considerado en este estudio. Es claro que, a mayor periodo de tiempo, más segura es la rentabilidad de la inversión. La TIR se puede observar en la figura 5.24.

Figura 5.24. Tasa interna de retorno (TIR) en función del precio del petróleo para un periodo de 5 y 6 años.



Al igual que para el caso originalmente estudiado, los valores de la TIR son positivos y mayores a la tasa de retorno fijada de 0,15 para VAN positivos, mientras que para los VAN negativos se ve que con una TIR ligeramente menor se lograría conseguir un VAN igual a cero, es decir, que para menores tasas de retorno el proyecto podría ser rentable para el periodo de tiempo considerado.

5.5. Comparación con la planta de metanación

A modo de comparación, se presenta una tabla con los valores de las variables económicas de cada proceso. Es importante mencionar que la planta de metanación diseñada por Muñoz (2021) considero una alimentación de 15000 Nm³/h de gas de coque, aproximadamente un 28% volumétrico menos que este estudio y además el gas está compuesto por mayores razones de CO/H₂ y CO₂/H₂. Además, no necesita de un compresor y se alimenta el gas a 15°C y 2,5 bar.

Tabla 5.10. Comparación de las variables características del proceso de metanación

Variable económica	Planta de metano	Planta de FTS
IT	\$1.800.000	\$50.625.023
Periodo (años)	2	4
Tasa de descuento	0,15	0,15
VAN	\$1.070.000	\$7.297.850
TIR	0,60	0,22

De la tabla 5.10 se puede observar que la inversión total para la planta de FTS es mucho mayor que para la planta de metanación, casi 27 veces más. Esto es principalmente debido al costo que implica la compresión de un gas tan volumétrico, pues representa un 87% del total de los costos de compra e instalación de equipos. A esto se le debe sumar que en la planta de metanación se utiliza un único separador, un único reactor y solo 3 intercambiadores de calor. Además, al no necesitar de la RWGS se opera a 340°C como temperatura máxima en el proceso (Muñoz, H., 2021). El proceso para la FTS es muchísimo más costoso, pero también se generan productos de mayor valor, los cuales son vendidos y utilizados como fuente energética para compensar el dinero invertido.

La planta de metano obtiene un VAN positivo a partir del segundo año, con una TIR del 0,60. Esto se debe a que se maneja menor flujo de dinero, pues el metano producido es utilizado únicamente como fuente energética para la empresa, por lo que la inversión es considerada mas segura. Por otro lado, la planta de FTS presenta un VAN positivo a partir del cuarto año, con una TIR de 0,22. Pese a tener una menor TIR que la planta de metanación, se puede ver

que el VAN es casi 7 veces mayor al de la planta de metanación. Esto se debe a que se tiene una mayor cantidad de dinero involucrado, llegando incluso a un VAN mayor a la inversión inicial para un periodo de 10 años (figura 5.21).

Cabe destacar que el gas producido por la planta de metano logró suplir el 66% del requerimiento energético externo de la planta, correspondiente a 77000 Gcal (Muñoz, H., 2021). El gas VAP2 presenta a un flujo másico de 17581 kg/h con un PCI de 8303,08 kcal/kg, por ende, si se considera una eficiencia energética de la caldera del 70%, podría llegar a cubrir:

$$17581 \frac{kg}{h} \cdot 8303,08 \frac{kcal}{kg} \cdot \frac{1G}{10^6k} \cdot \frac{8400 h}{1 año} \cdot 0,7 = 858341 \frac{Gcal}{año}$$

Es decir, la planta FTS logra suplir completamente el requerimiento energético externo de la planta para el flujo volumétrico de gas mezcla diseñado (21000 m³/h), aunque se aprecia un claro exceso de energía generada.

En cuanto a riesgo económico, el proyecto de la planta de metano es más seguro, tiene mayor margen en la tasa interna de retorno y se produce un gas para ser utilizado dentro de la misma industria. Por otro lado, la planta FTS presenta un mayor riesgo económico ya que una parte del gas producido es utilizado para suplir la energía dentro de la industria, pero el producto líquido es considerado para ventas y depende del precio de petróleo en el tiempo. Además, la TIR obtenida no es tan grande como la obtenida por Muñoz H. (2021). Si bien ambos procesos son viables, la planta FTS es más riesgosa, pero conlleva un mayor beneficio monetario. El proyecto planteado en este estudio lograría suplir el 100% del requerimiento energético de la planta y generaría ingresos extra a partir de la venta.

5.6. Comentarios y propuestas para mejorar el proyecto

Es importante tener en cuenta que para este estudio se realizaron algunas suposiciones, como la densidad del catalizador que fue estimada a partir de una medición experimental en el laboratorio ya que no se contaba con información detallada del catalizador utilizado en los estudios de Ojeda et al. (2010) y Gorimbo et al. (2018).

El reactor FTS es modelado a base de una cinética propuesta en la literatura y datos experimentales. Por lo anterior, la reacción que ocurre en el reactor se rige completamente por el modelo y las selectividades calculadas.

El flujo volumétrico inicial podría ser demasiado ya que se está generando un excedente de casi 10 veces el requerimiento externo energético para la Compañía Siderúrgica de Huachipato, por ende, se podría considerar la venta del excedente como combustible no puro, pues tiene un 43,7% molar de metano, 34,6% de H₂, 17,5% molar de nitrógeno, y trazas de CO, CO₂, H₂O e hidrocarburos. Aun así, es mayormente metano ya que el nitrógeno es inerte, pero el contenido de N₂ y H₂ afectaría en el volumen de su almacenamiento para su venta.

El reactor simulado no operó con razones de H₂/CO típicas en la FTS, ya que no se pudo disminuir lo suficiente. Para lograr menores razones de H₂/CO se recomienda:

- Combinar los gases residuales para obtener una mezcla con menor contenido de hidrógeno, pues el gas de alto horno es rico en CO y CO₂ mientras que el gas de coque es rico en CH₄ y H₂. No se implementó en este estudio debido a que se buscó darle utilidad al gas mezcla directamente. Aun así, para las condiciones de operación del reactor RWGS se simuló hasta obtener la proporción adecuada de gas de alto horno con gas de coquería, para alcanzar una razón H₂/CO=2 a la salida del reactor RWGS. Se obtuvo que para una composición de 70% del gas de coquería y un 30% del gas de alto horno se logró una razón H₂/CO de 1,98 a la salida del reactor RWGS. Además, para el reactor FTS dimensionado en este estudio y operando a 230 °C logró una conversión de CO del 98% molar. Es importante notar que estos resultados no son del todo válidos, pues con las proporciones requeridas de los gases residuales (alto horno y coquería) se obtiene un flujo de 52140 m³/h, lo que es aproximadamente el doble del gas mezcla considerado en el estudio. Esto se traduciría en una mayor pérdida de carga en el reactor y en mayores requerimientos energéticos y de tamaño en los equipos. En el anexo G se puede encontrar una tabla con las composiciones molares de las corrientes más significativas.
- Implementar un método de separación del hidrógeno del gas mezcla para que los compresores requieran menos potencia para llegar a los 20 bar, además se obtendría una menor razón H₂/CO para la FTS. Implementar la separación del hidrógeno en la

planta de FTS conllevaría un estudio extenso en la literatura sobre los distintos métodos y condiciones para lograrlo. Además, el hidrógeno separado podría ser utilizado en diversos procesos energéticos, incluido el suministro de energía eléctrica para los mismos compresores. Llevar a cabo esta propuesta implicaría sumar costos en la separación, pero debería ayudar a disminuir costos en la compresión del gas porque el hidrógeno es un gas muy voluminoso.

Uno de los motivos para la selección de la FTS mediada por la RWGS corresponde al uso de catalizadores de hierro, pues como se menciona en la sección 4.2. un gran residuo de la industria siderúrgica corresponde al polvillo de alto horno el cual tiene una alta composición de hierro. Melo P. (2018) desarrolló un catalizador a base de este polvillo, mediante varios métodos de purificación. Si bien el estudio se realiza con el fin de hidrogenar CO hacia metano, también se podría estudiar la opción de añadir promotores y características al catalizador para favorecer la reacción hacia FTS. De todas maneras, los procesos que conlleva el pretratamiento del polvillo sugieren que el precio establecido para el catalizador podría ser subestimado y que por ende sería más viable obtener el catalizador a partir de hierro mediante un método convencional, o bien comprar un catalizador comercial.

6. Conclusiones

Se exploraron diversas vías para la valorización del gas mezcla, y se optó por enfocarse en la síntesis de Fischer Tropsch (FTS) mediada por la reverse water gas shift (RWGS), debido a las elevadas relaciones H_2/CO y H_2/CO_2 presentes en el gas residual. La elección de los hidrocarburos como productos finales se basó en sus ventajas en términos de valor energético, facilidad de almacenamiento para su comercialización posterior, y la idoneidad del hierro como catalizador para la reacción.

Se diseñó un proceso que se centra en un reactor para la FTS y un reactor para la RWGS. El análisis termodinámico reveló que para la composición del gas mezcla y las condiciones de operación estudiadas ($150-450^\circ C$ & $2,5-20$ bar), se favorece completamente la formación de metano, por ende, se diseñó un reactor FTS alejado del equilibrio termodinámico. El dimensionamiento exitoso de este logró una conversión del 98% en condiciones operativas de $190^\circ C$ y 20 bar, junto con una caída de presión de 5 bar, demostrando que es factible producir hidrocarburos a partir del gas residual siderúrgico “gas mezcla”.

Con respecto al reactor RWGS, este tiene lugar previo al reactor FTS en el proceso y se observó que para convertir la mayor cantidad posible de CO_2 a CO se requieren temperaturas elevadas. Para el proceso diseñado se requiere una presión de 20 bar y con ello se selecciona una temperatura de $950^\circ C$ para el reactor RWGS. A esta temperatura se consume casi por completo el CO_2 y además se consume parte del CH_4 contenido en el gas mezcla. El CH_4 es consumido por la reacción endotérmica de reformado de vapor. Estas dos reacciones contribuyen a la formación de CO , y, por ende, a la disminución de la razón H_2/CO .

El análisis financiero reveló un Valor Actual Neto (VAN) positivo a partir del cuarto año, respaldado por una tasa interna de retorno (TIR) del 0,22. Estos resultados confirman la viabilidad económica del proceso.

Al comparar con la planta de metanación diseñada por Muñoz H. (2021), se concluye que, si bien la planta FTS representa una inversión más riesgosa, ofrece potencialmente una mayor rentabilidad económica. Esto se debió a que el gas producido satisface los requerimientos energéticos de la industria Siderúrgica Huachipato y, además, genera ingresos mediante la comercialización de hidrocarburos líquidos.

En conclusión, la FTS se muestra como una alternativa viable para la valorización del gas mezcla en la Compañía Siderúrgica de Huachipato.

7. Referencias

1. Akbarzadeh, O., Zabidi, N. A. M., Wang, G., Kordijazi, A., Sadabadi, H., Moosavi, S., Babadi, A. A., Hamizi, N. A., Wahab, Y. A., Rahman, M. A., Sagadevan, S., Sagadevan, S., & Johan, M. R. (2020). Effect of pressure, H₂/CO ratio and reduction conditions on Co–MN/CNT bimetallic catalyst performance in Fischer–Tropsch reaction. *Symmetry*, *12*(5), 698. <https://doi.org/10.3390/sym12050698>
2. Ali, N., Bilal, M., Nazir, M., Khan, A., Ali, F., & Iqbal, H. M. (2020). Thermochemical and Electrochemical aspects of carbon dioxide Methanation: A Sustainable approach to generate fuel via Waste to Energy theme. *Science of The Total Environment*, *712*, 136482. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136482>
3. Arabi, S. “Production of Liquid Fuels from Natural gas: Simulation of Synthesis Gas and Fischer-Tropsch Reactors”, doctoral thesis, Department of mechanical and aerospace engineering, University of Texas at Arlington (2019).
4. Artz, J., Müller, T., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A. D., Stolten, D., & Leitner, W. (2017). Sustainable conversion of Carbon dioxide: an integrated review of catalysis and life cycle assessment. *Chemical Reviews*, *118*(2), 434-504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
5. Ateka, A., Rodriguez-Vega, P., Ereña, J., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2022). A review on the valorization of CO₂. focusing on the thermodynamics and catalyst design studies of the direct synthesis of dimethyl ether. *Fuel Processing Technology*, *233*, 107310. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107310>
6. Atsonios, K., Panopoulos, K. D., & Kakaras, E. (2016). Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: process improvements. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(2), 792-806. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.001>
7. Basini, L., Furesi, F., Baumgärtl, M., Mondelli, N., & Pauletto, G. (2022). CO₂ Capture and Utilization (CCU) by integrating water electrolysis, electrified reverse water gas shift (E-RWGS) and methanol synthesis. *Journal of Cleaner Production*, *377*, 134280. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134280>

8. Boreriboon, N., Jiang, X., Song, C., & Prasassarakich, P. (2018). FE-based bimetallic catalysts supported on TiO₂ for selective CO₂ hydrogenation to hydrocarbons. *Journal of CO₂ utilization*, 25, 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.014>
9. Brunner, K. J., Duncan, J. C., Harrison, L. B., Pratt, K. E., Peguin, R. P. S., Bartholomew, C. H., & Hecker, W. C. (2012). A trickle Fixed-Bed recycle reactor model for the Fischer-Tropsch synthesis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10(1). <https://doi.org/10.1515/1542-6580.2840>
10. Bustos, G., “Actualización de las correlaciones de Guthrie para determinar el costo de equipos de procesos”, Memoria de Título, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción (2020).
11. Centi, G., Quadrelli, E. A., & Perathoner, S. (2013). Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy and Environmental Science*, 6(6), 1711. <https://doi.org/10.1039/c3ee00056g>
12. Choi, M., Kim, J., Kim, H., Lee, S. B., Kang, Y., & Lee, K. (2001). Hydrogenation of CO₂ over FE-K based catalysts in a fixed bed reactors at elevated pressure. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18(5), 646-651. <https://doi.org/10.1007/bf02706381>
13. Daza, Y. A., Kent, R., Yung, M. M., & Kuhn, J. G. (2014). Carbon Dioxide Conversion by Reverse Water–Gas Shift Chemical Looping on Perovskite-Type Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(14), 5828-5837. <https://doi.org/10.1021/ie5002185>
14. Dennis R. Moss, “Pressure vessel design manual”, third edition, Gulf professional publishing, p. 89. (2004).
15. Dieterich, V., Buttler, A., Hänel, A., Spliethoff, H., & Fendt, S. (2020). Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: A review. *Energy and Environmental Science*, 13(10), 3207-3252. <https://doi.org/10.1039/d0ee01187h>
16. Díez-Ramírez, J., Sánchez, P., Kyriakou, V., Zafeiratos, S., Marnellos, G. E., Stathopoulos, V. N., & Dorado, F. (2017). Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ utilization*, 21, 562-571. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.019>

17. Förtsch, D., Pabst, K., & Groß-Hardt, E. (2015). The product distribution in Fischer–Tropsch Synthesis: an extension of the ASF model to describe common deviations. *Chemical Engineering Science*, *138*, 333-346. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.005>
18. Fowles, M., & Carlsson, M. (2021). Steam reforming of hydrocarbons for synthesis gas production. *Topics in Catalysis*, *64*(17-20), 856-875. <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01496-z>
19. Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M., & Antonucci, P. (2017). Supported Catalysts for CO₂ Methanation: a review. *Catalysts*, *7*(12), 59. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>
20. Fujiwara, M., Satake, T., Shiokawa, K., & Sakurai, H. (2015). CO₂ hydrogenation for C₂+ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite. *Applied Catalysis B-environmental*, *179*, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.004>
21. *Full Industry Listing / AspenTech.* (s. f.). <https://www.aspentech.com/en/industries/full-industry-listing>
22. Galvis, H. M. T., & De Jong, K. P. (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review. *ACS Catalysis*, *3*(9), 2130-2149. <https://doi.org/10.1021/cs4003436>
23. Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, *2*(6), 2358. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>
24. Gao, R., Zhang, L., Wang, L., Zhang, C., Jun, K., Kim, S. K., Park, H., Gao, Y., Zhu, Y., Wan, H., Guan, G., & Zhao, T. (2022). Efficient production of renewable hydrocarbon fuels using waste CO₂ and green H₂ by integrating FE-based Fischer-Tropsch synthesis and Olefin oligomerization. *Energy*, *248*, 123616. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123616>
25. Gao, W., Zhu, Q., & Ma, D. (2018). Nanostructured catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Chinese Journal of Chemistry*, *36*(9), 798-808. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201800146>

26. Geng, S., Jiang, F., Xu, Y., & Liu, X. (2016). Iron-Based Fischer-Tropsch synthesis for the efficient conversion of carbon dioxide into isoparaffins. *Chemcatchem*, 8(7), 1303-1307. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600058>
27. Gitman L., Zutter C., “Principios de administración financiera”, décimo segunda edición, Pearson, p.207. (2012).
28. Gorimbo, J., Muleja, A. A., Liu, X., & Hildebrandt, D. (2018). Fischer–Tropsch Synthesis: product distribution, operating conditions, iron catalyst deactivation and Catalyst speciation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(4), 317-333. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0161-4>
29. Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., Millán, E., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Navarro, R. (2019). Methanol synthesis from CO₂: A review of the latest developments in heterogeneous catalysis. *Materials*, 12(23), 3902. <https://doi.org/10.3390/ma12233902>
30. Gumuslu, G., & Avci, A. (2011). Parametric analysis of Fischer-Tropsch synthesis in a Catalytic microchannel reactor. *Aiche Journal*, 58(1), 227-235. <https://doi.org/10.1002/aic.12558>
31. Guo, S., Wang, H., Qin, Z., Li, Z., Wang, G., Dong, M., Fan, W., & Wang, J. (2022). Feasibility, Limit, and Suitable Reaction Conditions for the Production of Alcohols and Hydrocarbons from CO and CO₂ through Hydrogenation, a Thermodynamic Consideration. *Ind. Eng. Chem*, 61(46), 17027-17038. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02898>
32. Guo, S., Wang, H., Qin, Z., Li, Z., Wang, G., Dong, M., Fan, W., & Wang, J. (2023). Conversion of the CO and CO₂ mixture to alcohols and hydrocarbons by hydrogenation under the influence of the water-gas shift reaction, a thermodynamic consideration. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 51(4), 482-491. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(23\)60346-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(23)60346-9)
33. *Hidrocarburos – Energía abierta | Comisión Nacional de Energía*. (s. f.). http://energiaabierta.cl/categorias-estadistica/hidrocarburos/?_sf_s=petroleo&_sft_etiquetas-estadistica=precio
34. Hwang, S., Zhang, C., Han, S. H., Park, H., Kim, Y. J., Yang, S., Jun, K., & Kim, S. H. (2020). Mesoporous carbon as an effective support for FE catalyst for CO₂

- hydrogenation to liquid hydrocarbons. *Journal of CO2 utilization*, 37, 65-73.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.025>
35. *Infografía* - *CAP* *ACERO*. (s. f.).
https://www.capacero.cl/cap_acero/site/edic/base/port/infografia.html
36. Kang, S., Bae, J. W., Woo, K. S., Prasad, P. S., & Jun, K. (2010). ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer–Tropsch production of light olefin. *Fuel Processing Technology*, 91(4), 399-403. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.023>
37. Kern, D., “Procesos de Transferencia de calor”, CECSA, p. 945. (1999).
38. Kikuchi, R., Shimizu, T., Kameyama, H., & Haneda, T. (2012). Ni/CEO2 catalysts with high CO2 methanation activity and high CH4 selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5527-5531.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>
39. Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J., Vogel, F., Biollaz, S. M., & Wokaun, A. (2010). Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. *Journal of Catalysis*, 271(2), 262-279. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.008>
40. Kunii, D. & Levenspiel, O., “Fluidization engineering”, second edition, Butterworth-Heinemann, p. 64. (1991).
41. Laan, van der, Gerard Pieter, “Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis” Thesis, University of Groningen (1999).
42. Lamine, A., Gerth, L., Gall, H. L., & Wild, G. (1996). Heat transfer in a packed bed reactor with cocurrent downflow of a gas and a liquid. *Chemical Engineering Science*, 51(15), 3813-3827. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00228-x](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00228-x)
43. Li, J., Zhang, S., Nie, Y., Ma, X., Xu, L., & Wu, L. (2020). A holistic life cycle evaluation of coking production covering coke oven gas purification process based on the subdivision method. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119183.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119183>
44. Li, T., Castro, P. M., & Lv, Z. (2016). Life cycle assessment and optimization of an iron making system with a combined cycle power plant: a case study from China. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(4), 1133-1145.
<https://doi.org/10.1007/s10098-016-1306-9>

45. Liu, Y., Teng, B., Guo, X., Li, Y., Chang, J., Tian, L., Hao, X., Wang, Y., Xiang, H., Xu, Y., & Li, Y. (2007). Effect of reaction conditions on the catalytic performance of FE-MN catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical*, 272(1-2), 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.046>
46. Mandić, M. L., Dikić, V., Petkovska, M., Todić, B., Bukur, D. B., & Nikačević, N. M. (2018). Dynamic analysis of millimetre-scale fixed bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Science*, 192, 434-447. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.052>
47. Martin, O. Y., Martín, A., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Angewandte Chemie*, 128(21), 6369-6373. <https://doi.org/10.1002/ange.201600943>
48. Max S. Peters & Klaus D. Timmerhaus, “Plant Design and Economics for Chemical Engineers”, fifth edition, McGraw-Hill, p. 527-529. (2003).
49. Meiri, N., Radus, R., & Herskowitz, M. (2017). Simulation of novel process of CO₂ conversion to liquid fuels. *Journal of CO₂ utilization*, 17, 284-289. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.12.008>
50. Melo, P. “Activación de un residuo siderúrgico para su uso como catalizador en base a hierro en la hidrogenación de CO”, Tesis de Magíster, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción (2018).
51. Mott, Robert L., “Mecánica de fluidos”, 6a. Ed., Pearson Educación, p. 207. (2006).
52. Mousavi, S., Zamaniyan, A., Irani, M., & Rashidzadeh, M. (2015). Generalized Kinetic Model for iron and cobalt based Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts: Review and model evaluation. *Applied Catalysis A-general*, 506, 57-66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.020>
53. Muñoz H., “Un proceso para la valorización energética de un gas, vía metanación de CO. Diseño preliminar y simulación”, Memoria de Título, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción (2021).
54. Nuravifah, U., Putri, S. E., Wibisono, Y., Budhi, & Rizkiana, J. (2019). Simulation of feed modulation on dynamic Fixed-BED reactor for CO methanation over NI-

- based catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 622(1), 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/622/1/012024>
55. Ojeda, M., Nabar, R. P., Nilekar, A. U., Ishikawa, A., Mavrikakis, M., & Iglesia, E. (2010). CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 272(2), 287-297. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.012>
56. Pour, A. N., & Housaindokht, M. R. (2013). The olefin to paraffin ratio as a function of catalyst particle size in Fischer–Tropsch synthesis by Iron Catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14, 204-210. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.06.007>
57. Rafiee, A., & Hillestad, M. (2012). Staging of the Fischer–Tropsch reactor with an iron based catalyst. *Computers & Chemical Engineering*, 39, 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.11.009>
58. Ramirez, A., Chowdhury, A. D., Dokania, A., Cnudde, P., Çağlayan, M., Yarulina, I., Abou-Hamad, E., Gevers, L., Ould-Chikh, S., De Wispelaere, K., Van Speybroeck, V., & Gascon, J. (2019). Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO₂ to light olefins and aromatics. *ACS Catalysis*, 9(7), 6320-6334. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01466>
59. Rausch, A., Schubert, L., Henkel, R., Van Steen, E., Claeys, M., & Roessner, F. (2016). Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds. *Catalysis Today*, 275, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.002>
60. Razzaq, R., Li, C., & Zhang, S. (2013). Coke Oven gas: availability, properties, purification, and utilization in China. *Fuel*, 113, 287-299. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.070>
61. Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S., Jun, K., Choi, M., Kishan, G., & Lee, K. E. (1999). Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A-general*, 186(1-2), 201-213. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(99\)00173-8](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(99)00173-8)
62. Robert H. Perry, Don W. Green & James O. Maloney, “Perry’s chemical engineers’ handbook”, seventh edition, McGraw-Hill, p. 2-170. (1997)

63. Ronda-Lloret, M., Rothenberg, G., & Shiju, N. R. (2019). A critical look at direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to olefins. *Chemsuschem*, *12*(17), 3896-3914. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900915>
64. Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., & Bajohr, S. (2016). Review on methanation – from fundamentals to current projects. *Fuel*, *166*, 276-296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
65. Rosado, D. J. M., Chávez, S. B. R., Gutierrez, J. A., De Araujo, F. B., Carvalho, J., & Mendiburu, A. Z. (2020). Energetic analysis of reheating furnaces in the combustion of coke oven gas, Linz-Donawitz gas and blast furnace gas in the steel industry. *Applied Thermal Engineering*, *169*, 114905. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.114905>
66. Sapag, N. y Sapag, R., “Preparación y evaluación de proyectos”, 5a. Ed., Mc-Graw Hill, p. 321-326. (2008).
67. Saeidi, S., Amiri, M. T., Amin, N. A. S., & Rahimpour, M. R. (2014). Progress in Reactors for High-Temperature Fischer–Tropsch Process: Determination place of Intensifier Reactor perspective. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *12*(1), 639-664. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0045>
68. Saeidi, S., Amin, N. A. S., & Rahimpour, M. R. (2014). Hydrogenation of CO₂ to Value-added products—A review and potential future developments. *Journal of CO₂ utilization*, *5*, 66-81. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.005>
69. Saeidi, S., Najari, S., Hessel, V., Wilson, K., Keil, F. J., Concepción, P., Suib, S. L., & Rodrigues, A. E. (2021). Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — current challenges and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, *85*, 100905. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>
70. Santos, G. R. S., Basha, O. M., Wang, R., Ashkanani, H. E., & Morsi, B. I. (2021). Techno-economic assessment of Fischer-Tropsch synthesis and direct methane-to-methanol processes in modular GTL reactors. *Catalysis Today*, *371*, 93-112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.012>
71. Schmider, D., Maier, L., & Deutschmann, O. (2021). Reaction kinetics of CO and CO₂ methanation over nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*(16), 5792-5805. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00389>

72. Soave, G. S. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
73. *Thermophysical properties of fluid systems.* (s. f.). <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
74. Todic, B., Nowicki, L., Nikačević, N. M., & Bukur, D. B. (2016). Fischer–Tropsch Synthesis Product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of Process Conditions. *Catalysis Today*, 261, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.005>
75. Towler, G. and Sinnott, R., “Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design”, Butterworth-Heinemann, p. 320. (2008).
76. *Tubería intercambiadores de calor A213 - tubos, bridas, accesorios y válvulas inoxidables.* (s. f.). <https://www.tubinox.com/productos/tuberias/tuberia-intercambiadores>
77. Vannice, M. A. (1975). The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*, 37(3), 449-461. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)
78. Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R., & Finocchio, E. (2009). Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas. *Applied Catalysis A-general*, 355(1-2), 61-68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.027>
79. Wu, Y., Li, W., & Li, W. (2018). System development of integrated high temperature and low temperature Fischer–Tropsch synthesis for high value chemicals. *Chemical engineering research & design*, 131, 80-91. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.008>
80. Yang, J., Liu, Y., Chang, J., Wang, Y., Bai, L., Xu, Y., Xiang, H., Li, Y., & Zhong, B. (2003). Detailed kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on an industrial Fe–Mn catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(21), 5066-5090. <https://doi.org/10.1021/ie030135o>

81. Younas, M., Kong, L. L., Bashir, M. J., Nadeem, H., Shehzad, A., & Sethupathi, S. (2016). Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy fuels*, 30(11), 8815-8831. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723>
82. Yunus A. Cengel, “Transferencia de calor y masa”, tercera edición, McGraw-Hill Interamericana, p. 612-615. (2007).
83. Zhang, C., Gao, R., Jun, K., Kim, S. H., Hwang, S., Park, H., & Guan, G. (2019). Direct conversion of carbon dioxide to liquid fuels and synthetic natural gas using renewable power: Techno-economic analysis. *Journal of CO2 utilization*, 34, 293-302. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.005>
84. Zhang, S., Wu, Z., Liu, X., Hua, K., Shao, Z., Wei, B., Huang, C., Wang, H., & Sun, Y. (2021). A short review of recent advances in direct CO₂ hydrogenation to alcohols. *Topics in Catalysis*, 64(5-6), 371-394. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01405-w>
85. Zhang, Y., Jacobs, G., Sparks, D. E., Dry, M. E., & Davis, B. H. (2002). CO and CO₂ hydrogenation Study on supported Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Catalysis Today*, 71(3-4), 411-418. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(01\)00468-0](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(01)00468-0)

8. Anexos

A. Parámetros cinéticos

El estudio de Ojeda et al. (2010) fue realizado a una sola temperatura de 235°C, pero además se presentaron las barreras energéticas de todas las reacciones involucradas en la cinética de reacción. Con esto, se obtuvieron las energías de activación de los pasos cinéticamente relevantes. Las tablas fueron las siguientes:

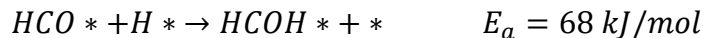
Figura 8.1. Energía de los caminos con mínima energía para los pasos elementales de la FTS en catalizadores de hierro con 0.5 ML de CO en la superficie. E_f , E_r y ΔE corresponden a la barrera energética directa, inversa y el calor de reacción para cada paso elemental, extraído de Ojeda et al. (2010).

Elementary step	Fe(1 1 0) with 0.5 ML CO coverage		
	E_f (kJ mol ⁻¹)	E_r (kJ mol ⁻¹)	ΔE (kJ mol ⁻¹)
CO* + * → C* + O*	189	164	25
CO* + H* → COH* + *	156	184	-28
COH* + H* → HCOH* + *	69	6	63
HCOH* + * → CH* + OH*	63	89	-26
CO* + H* → HCO* + *	89	12	77
HCO* + * → CH* + O*	76	70	6
HCO* + H* → HCOH* + *	68	101	-33
HCO* + H* → CH ₂ O* + *	58	168	-110
CH ₂ O* + * → CH ₂ * + O*	317	154	163
COH* + * → C* + OH*	157	101	56
C* + H* → CH* + *	74	104	-30
CH* + H* → CH ₂ * + *	35	32	3
H ₂ + 2* → H* + H*	46	90	-44
O* + H* → OH* + *	60	120	-60
OH* + H* → H ₂ O + 2*	70	161	-91
OH* + OH* → H ₂ O* + O*	53	114	-61
CO* + O* → CO ₂ + 2*	61	256	-195

Figura 8.2. Energías de adsorción de varios intermediarios relevantes en la FTS con un cubrimiento de 0.5 ML de CO en catalizadores de hierro, extraído de Ojeda et al. (2010).

Species	Adsorption energy (kJ mol ⁻¹)	
	Clean	0.5 ML CO*
C	-730	-657
O	-584	-473
CO	-193	-81
CO ₂	-48	-15
H	-289	-246
H ₂	-30	~0
CH	-660	-566
CH ₂	-413	-296
OH	-366	-285
H ₂ O	-33	-69
HCO	-291	-108
COH	-455	-361
HCOH	-320	-193
CH ₂ O	-151	-36

Ya que el modelo considera dos caminos para la hidrogenación de CO, se selecciona la barrera energética para el paso cinéticamente relevante de cada camino y es considerada como la energía de activación.



Para la especie más abundante en la superficie se selecciona la energía de adsorción de la tabla 8.2.



Luego, se obtuvieron los valores preexponenciales para las energías de activación mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_i^\circ \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right)$$

Reemplazando para el paso 7 cinéticamente relevante,

$$k_a^\circ = 4,37 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kmol}}{\text{s} \cdot \text{kg de catalizador} \cdot \text{Pa}^2}$$

Para el paso 3 se hace lo mismo. Luego para el CO en superficie, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T + D_i T$$

Obteniendo,

$$A = -33,26, B = 9742,60 \text{ y } C = D = 0$$

B. Modelo modificado ASF

Del estudio de Gorimbo et al. (2018) se seleccionaron los siguientes datos experimentales

Tabla 8.1. Datos experimentales extraídos de Gorimbo et al. (2018) para un catalizador de hierro reducido previamente con hidrogeno.

Presión (bar)	Componente	Selectividad		
		Parafinas	Olefinas	total
20,85	CO ₂	-	-	0,1994
	CH ₄	0,1270	-	0,1270
	C ₂	0,0266	0,0176	0,0442
	C ₃	0,0040	0,0773	0,0813
	C ₄	0,0294	0,0428	0,0722
	C ₅	0,0113	0,0356	0,0469
	C ₅₊	-	-	0,4653

Se calculó la fracción molar del hidrocarburo n como:

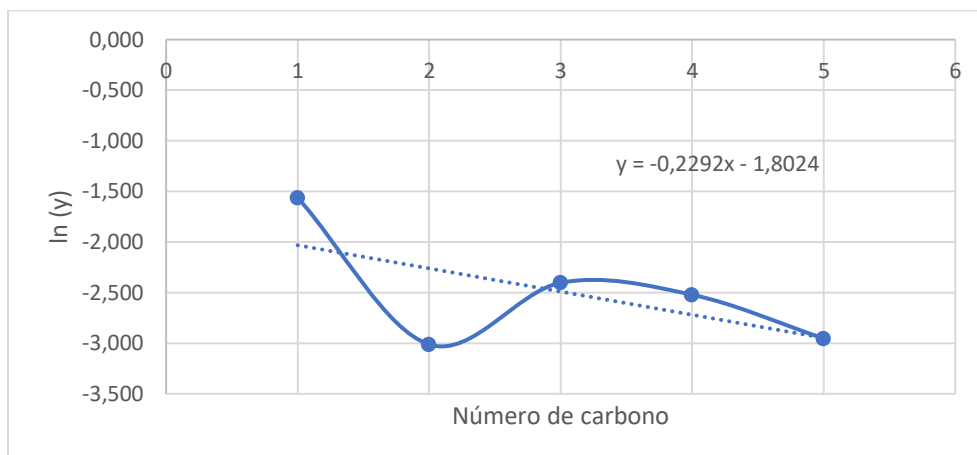
$$y_n = \frac{S_{C_n}}{S_{HC}}$$

Donde y_n es la fracción molar del hidrocarburo con n carbonos, S_{C_n} es la selectividad del hidrocarburo con n carbonos y S_{HC} es la selectividad del total de hidrocarburos generados.

Se obtienen las siguientes fracciones molares:

Luego se sigue el procedimiento señalado por Förtsch et al. (2015) para ver si se puede aplicar directamente el modelo ASF, esto consiste en obtener el logaritmo natural de las fracciones molares, en caso de obtener una línea recta es correcto utilizar el modelo ASF.

Figura 8.3. Logaritmo natural de las fracciones molares de las cadenas desde 1 hasta 5 carbonos.



Como se puede ver la línea no es recta. Por ende, se utilizaron las ecuaciones mencionadas en la sección 3.2.3. El parámetro α se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \exp \left[\frac{d(\ln(y))}{dn} \right]$$

Donde $\frac{d(\ln(y))}{dn}$ es la pendiente de la recta que se debería formar por la distribución ASF. Así,

$$\alpha = \exp[-0.229] = 0,8$$

Luego se calcularon los otros dos parámetros utilizando las ecuaciones 3.2 y 3.3.

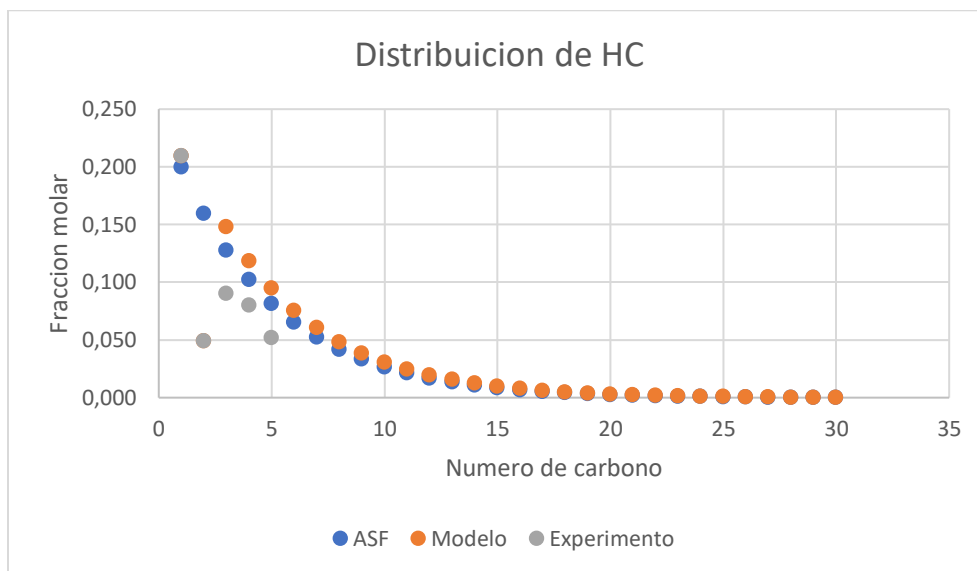
$$y_1 = 1 - \alpha \cdot (1 - \gamma)$$

$$y_2 = (1 - \alpha) \cdot \alpha \cdot \frac{1 - \beta}{1 - \beta \cdot (1 - \alpha)} \cdot (1 - \gamma)$$

Se obtienen $\gamma = 0,012$ y $\beta = 0,74$

Con los parámetros calculados se procedió a calcular la fracción molar de las cadenas hasta el carbono 30 (cubriendo casi el 100% del total de HC producidos) y fue graficado junto al modelo de ASF y los valores experimentales para notar sus diferencias:

Figura 8.4. Distribución de hidrocarburos producidos a partir de la FTS.



Se puede notar que tanto para el C1 y C2 el modelo lo predice muy bien, en cuanto al C3, C4 y C5 los sobre predice y se podría extrapolar a que predice menor fracción molar de las cadenas más largas (C10+) ya que en realidad se producen menos hidrocarburos de bajo numero de cadena y esta producción se debe suplir en algún lado.

Cabe decir que hasta el carbono 20 se cubre un 98.72% del total de hidrocarburos producidos.

Luego, como ya se mencionó en la sección de la cinética de reacción, se multiplicaron las fracciones molares por la constante preexponencial de la cinética FTS. Se obtuvieron las siguientes constantes preexponenciales para cada formación de hidrocarburos con n carbonos:

Tabla 8.2. Valor preexponencial de la constante de velocidad para todas las cadenas de carbono consideradas en el estudio.

Numero de carbono	Preexponencial Ka (kmol/s*kg de Fe*Pa^2)
1	9,16E-09
2	2,15E-09
3	6,48E-09
4	5,18E-09
5	4,14E-09
6	3,32E-09
7	2,65E-09
8	2,12E-09
9	1,70E-09
10	1,36E-09
11	1,09E-09
12	8,69E-10
13	6,95E-10
14	5,56E-10
15	4,45E-10
16	3,56E-10
17	2,85E-10
18	2,28E-10
19	1,82E-10
20	1,46E-10

C. Dimensionamiento del reactor

La función solver se utilizaba fijando la casilla de diferencia de presión, ingresando un valor para el largo del reactor, obteniendo la velocidad superficial que se utilizó para calcular el número de tubos y la masa del catalizador. La ecuación de Ergun es la siguiente:

$$\frac{\Delta P_{lecho}}{L_t} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_m^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_o}{(\Phi_p \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_o^2}{\Phi_p \cdot d_p}$$

A modo de ejemplo, se resuelve la ecuación para una longitud de 1.53m y una caída de 5 bar. Los datos necesarios para el dimensionamiento del reactor de 1.53m se presentan en la tabla 8.3.

Tabla 8.3. Variables y propiedades necesarias para el dimensionamiento del reactor utilizando la ecuación de Ergun.

Densidad del catalizador (kg/m ³)	1340
Diámetro de partícula (m)	0,0025
Φ (esfericidad)	1
ε _b (fracción de vacío)	0,358
d _t (m)	0,0359
Área transversal (m ²)	0,0010
densidad del gas (kg/m ³)	11,70
Viscosidad (kg/m s)	2,07E-05
P in (bar)	20
ΔP (bar)	5
L (m)	1,53

Reemplazando en la ecuación de Ergun,

$$\frac{5}{1,53} = 150 \cdot \frac{(1 - 0,358)^2}{0,358^3} \cdot \frac{2,07 \cdot 10^{-5} \cdot u_o}{(1 \cdot 0,0025)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - 0,358}{0,358^3} \cdot \frac{1340 \cdot u_o^2}{1 \cdot 0,0025}$$

Luego,

$$u_o = 1,67 \frac{m}{s}$$

Luego se obtiene el numero de tubos reemplazando la velocidad en la siguiente ecuación:

$$u_o = \frac{\dot{V}}{A_t \cdot n_t}$$

Es decir,

$$n_t = \frac{\dot{V}}{A_t \cdot u_o} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot d_t^2 \cdot u_o} = \frac{4 \cdot 1,15}{\pi \cdot 0,0359^2 \cdot 1,67} = 680$$

Finalmente, la masa del catalizador es obtenida de la siguiente ecuación:

$$m_{cat} = \rho_{cat} \cdot V_t \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot n_t = \rho_{cat} \cdot A_t \cdot L_t \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot n_t$$

Es decir,

$$m_{cat} = \rho_{cat} \cdot \frac{\pi \cdot d_t^2}{4} \cdot L_t \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot n_t = 1340 \cdot \frac{\pi \cdot 0,0359^2}{4} \cdot 1,53 \cdot (1 - 0,358) \cdot 680$$

$$m_{cat} = 906 \text{ kg}$$

D. Coeficiente de transferencia de calor del reactor

La obtención de la conductividad térmica del centro λ_c es explicada por Brunner et al. (2012) y se puede calcular como la suma de la fase dinámica y sólida. Este considera en la fase dinámica la contribución líquida y gaseosa, y en la fase sólida al catalizador. La ecuación 4.19 se utiliza para calcular el λ_c .

$$\lambda_c = \lambda_c^g + \lambda_c^l + \lambda_c^s$$

Brunner et al (2012) consideran que la fase sólida se puede obtener por la siguiente relación:

$$\lambda_c^s = 1.5 \cdot \lambda_c^l$$

Además, la fase dinámica (gaseosa y líquida) se puede obtener de la conductividad térmica de cada fase (λ), números adimensionales y una constante que depende de la geometría del catalizador ($\alpha\beta$).

$$\lambda_c = (\alpha\beta)_g \cdot \lambda_g \cdot Re_g \cdot Pr_g + (\alpha\beta)_l \cdot \lambda_l \cdot Re_l \cdot Pr_l$$

Los subíndices “g” y “l” corresponden a la fase gaseosa o líquida respectivamente. Re es el número de Reynolds y Pr es el número de Prandtl, estos son obtenidos por las siguientes ecuaciones.

$$Re_g = \frac{G_g \cdot d_p}{\mu}$$

$$Pr_g = \frac{c_{p,g} \cdot \mu}{\lambda_g}$$

G es el flujo masico superficial, c_p la capacidad calorífica específica, d_p es el diámetro del pellet/partícula y μ es la viscosidad del fluido. Para el líquido son las mismas relaciones, pero con las características del líquido.

Se presenta una tabla con las constantes necesarias para obtener $\alpha\beta$ para 3 valores de diámetro de pellet:

Tabla 8.4. Valores de las constantes utilizadas para el cálculo de transferencia de calor según su d_p .

d_p (m)	$(\alpha\beta)_g$	$(\alpha\beta)_l$	
		a	b
0,0012	0,412	0,201	0,0283
0,0026	0,334	0,167	0,0134
0,0043	0,29	0,152	0,00632

$(\alpha\beta)_l$ se obtiene de la siguiente ecuación

$$(\alpha\beta)_l = a \cdot (1 + b \cdot Re_g)$$

El diámetro de partícula es de 0.0025m por lo que se interpola para obtener un valor de $(\alpha\beta)_g$, a y b para el diámetro mencionado. Además, el coeficiente de transferencia de calor del centro del lecho es finalmente expresado por la siguiente ecuación:

$$\lambda_c = (\alpha\beta)_g \cdot G_g \cdot c_{p,g} \cdot d_p + (\alpha\beta)_l \cdot G_l \cdot c_{p,l} \cdot d_p + 1.5 \cdot \lambda_l$$

La capacidad de calor específica es obtenida del NIST hasta el decano, pues no posee datos para hidrocarburos más pesados, y el resto se obtuvo del Perry. La conductividad térmica del gas también fue obtenida del NIST, pero no se consideró para cadenas más largas pues sus concentraciones son muy pequeñas en los productos.

Tabla 8.5. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos presentes en el proceso.

Compuesto	Cp (J/kg K)	λ (W/m K)
H ₂	14639	0,26236
O ₂	1063	0,037853
N ₂	1071	0,03675
CO	2843	0,063837
CO ₂	2528	0,0049663
CH ₄	2168	0,045736
C ₂ H ₆	3266	0,66039
C ₂ H ₄	2499	0,044322
H ₂ O	2559	0,04118
C ₃ H ₈	2620	0,039971
C ₄ H ₁₀	3018	0,080884
C ₅ H ₁₂	2788	0,077773
C ₆ H ₁₄	2742	0,080786
C ₇ H ₁₆	2720	0,090345
C ₈ H ₁₈	2926	0,09152
C ₉ H ₂₀	2564	-
C ₁₀ H ₂₂	2561	-
C ₁₁ H ₂₄	2615	-
C ₁₂ H ₂₆	2617	-
C ₁₃ H ₂₈	2617	-
C ₁₄ H ₃₀	2616	-
C ₁₅ H ₃₂	2616	-
C ₁₆ H ₃₄	2358	-
C ₁₇ H ₃₆	2356	-
C ₁₈ H ₃₈	2615	-

Luego, las propiedades son ponderadas con la composición másica a lo largo del reactor.

Tabla 8.6. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos a lo largo del reactor y su promedio.

L (m)	λ_{liq} (W/mK)	λ_{gas} (W/mK)	Cpl (J/kg K)	Cpg (J/kg K)
0	0,000	0,075	0	2825
0,153	0,002	0,102	99	2733
0,306	0,003	0,126	189	2649
0,459	0,005	0,148	270	2574
0,612	0,006	0,166	338	2511
0,765	0,007	0,181	391	2461
0,918	0,007	0,191	429	2426
1,071	0,008	0,197	454	2403
1,224	0,008	0,201	468	2390
1,377	0,008	0,203	476	2383
1,53	0,008	0,205	480	2379
Promedio:	0,006	0,163	327	2521

Con los valores para el presente estudio, se obtiene:

$$\lambda_c = 0,3531 \cdot 7,76 \cdot 2521 \cdot 0,0025 + 3,06 \cdot 1,08 \cdot 327 \cdot 0,0025 + 1,5 \cdot 0,006$$

$$\lambda_c = 20 \frac{W}{m \cdot K}$$

Siguiendo el procedimiento de Burnner et al. (2012), el coeficiente de transferencia de calor de la pared h_p es obtenido mediante la siguiente ecuación.

$$h_p = \frac{10,21 \cdot \lambda_c^s}{d_t^{4/3}} + 0,033 \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \cdot Pr_g \cdot Re_g$$

Donde λ_c^s es la conductividad térmica del centro solido (catalizador), d_t es el diámetro del tubo, λ_g es la conductividad térmica del gas, Pr_g es el número de Prandtl del gas y Re_g es el número de Reynolds del gas.

Para el coeficiente de transferencia de calor de la pared se obtienen los números adimensionales

$$Re_g = 937,8$$

$$Pr_g = 0,3198$$

Luego,

$$h_p = \frac{10,21 \cdot \lambda_c^s}{d_t^{4/3}} + 0,033 \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \cdot Pr_g \cdot Re_g$$

$$h_p = \frac{10,21 \cdot 0,009}{0,0359^{4/3}} + 0,033 \cdot \frac{0,163}{0,0025} \cdot 0,3198 \cdot 937,8$$

$$h_p = 890,90 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$$

Finalmente, se obtiene U:

$$U = \left(\frac{1}{h_p} + \frac{d_t}{8 \cdot \lambda_c} \right)^{-1}$$

$$U = 742 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$$

E. Dimensionamiento de los equipos

- **Primer compresor**

Se define una razón de presiones que se debe cumplir para todos los compresores, esta es:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{n+1}}{P_n} = 1,4$$

Además, se calcula la temperatura a la salida del compresor con $k=1,34$ (razón cp/cv) y $T_1 = 15^\circ C = 288 K$.

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = 288 \cdot 1,4^{\frac{0,34}{1,34}} = 315$$

Luego, con $R=8,314 J/mol K$ y una eficiencia del 85% se obtiene:

$$W_{compresor1} = \dot{n} \cdot R \cdot T_1 \cdot \left(\frac{k}{k-1}\right) \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right] \cdot \frac{1}{\eta}$$

$$W_{compresor1} = 629.096 W$$

Para el suministro asociado a 1 compresor se calculó la potencia que requeriría un compresor en un año (8400h) y se multiplico por el costo de la electricidad.

$$C_{SC1} = 629096 W \cdot 8400h \cdot \frac{M}{10^6} \cdot 70 \frac{USD}{MWh} = 369.908 USD/año$$

El procedimiento se repite para los 6 compresores.

- **Intercambiador de calor C-3**

Se obtuvo el calor de la simulación aspen, el coeficiente de transferencia de calor se supuso como 0.2 y se basó en los valores sugeridos por Kern (1999). La temperatura de salida del gas se supuso como 350°C.

$$A = \frac{U \cdot LMTD}{Q}$$

$$A = \frac{0,2 \cdot 341,95}{6758,96} = 99 m^2$$

El cálculo del suministro para este intercambiador se realizó suponiendo que se alimenta agua refrigerante a 17 bar y 15°C y esta sale a 280°C, ya que el vapor a estas condiciones es utilizado por la Compañía Siderúrgica Huachipato. Considerando que la vaporización ocurre a los 204°C se calcula el flujo volumétrico:

$$\dot{n} = \frac{Q}{(c_{p,liq} \cdot \Delta T_1 + \Delta H_{vap} + c_{p,vap} \cdot \Delta T_2)}$$

$$\dot{n} = \frac{6758,96}{(0,0799 \cdot 189 + 34,638 + 0,0484 \cdot 76)} = 168,73 \text{ mol/s}$$

Además,

$$\dot{V} = \left(\frac{\dot{n} \cdot PM}{1000 \cdot \rho} \right) = \frac{168,73 \cdot 18}{1000 \cdot 929,715} = 0,0033 \text{ m}^3/\text{s}$$

Las capacidades caloríficas y la entalpia de vaporización son obtenidas del NIST. Para el agua suministrada al reactor FTS se realiza la misma metodología de cálculo, pero con un agua de refrigeración a 15bar, pues tiene una temperatura de ebullición de 180°C y el reactor opera a 190°C.

Para el C-1 donde se requiere calentar el gas mezcla, se asume un vapor calentado a 500°C por el exceso de gas coque de la planta y una eficiencia del 80% para la caldera.

$$\dot{V} = \frac{Q}{PCI \cdot \Delta T \cdot \eta} = \frac{2261,126}{20292 \cdot 200 \cdot 0,8} = 0,000696 \text{ m}^3/\text{s}$$

Para el cálculo del suministro del reactor RWGS se realiza el mismo procedimiento, pero para aumentar la temperatura de 700°C hasta 950°C.

- **Reactor RWGS**

Es necesario suministrar calor para aumentar la temperatura, para esto se obtuvo la capacidad calorífica ponderando las capacidades individuales con la composición molar del gas previo al reactor y el flujo molar se obtuvo de aspen.

$$Q = \dot{n} \cdot c_{p,gas} \cdot \Delta T$$

$$Q = 608,966 \cdot 27,77 \cdot 250 = 4227 \text{ kJ/s}$$

- **Separador**

Se utiliza el flujo del líquido que es separado con un tiempo de residencia de 5min, además se considera que $L=3D$. Para el separador F-1 se obtiene.

$$V = \dot{V} \cdot t_r = 6,82 \cdot 0,083 = 0,568 \text{ m}^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{3\pi}{4V}} = 0,43\text{m}$$

$$L = 1,29 \text{ m}$$

- **Bomba para C-3**

Se utiliza directamente la ecuación 4.27, el peso específico es obtenido de Mott & Robert (2006).

$$W_{bomba,C3} = \frac{h_B \cdot \gamma \cdot \dot{V}}{\eta_{bomba}}$$

$$W_{bomba,C3} = \frac{1600 \cdot 9,81 \cdot 0,0033}{0,75} = 68 \text{ kW}$$

Luego, para el suministro de energía eléctrica se realiza el mismo procedimiento que en el compresor. Se obtiene:

$$C_{SB,C3} = 68000 \text{ W} \cdot 8400\text{h} \cdot \frac{M}{10^6} \cdot 70 \frac{USD}{MWh} = 39.984 \text{ USD/año}$$

- **Reactor FTS**

Con las dimensiones obtenidas previamente, se calcula el área superficial para un tubo, multiplicándola por la cantidad total.

$$A_{RFTS} = \pi \cdot D \cdot L \cdot n_t = 3,1415 \cdot 0,0359 \cdot 1,53 \cdot 678 = 117 \text{ m}^2$$

Además, se obtiene el costo del catalizador multiplicando la masa por el costo.

$$C_{cat} = 900 \cdot 14 = 12.600 \text{ USD}$$

Se asume una vida útil del catalizador de un año.

F. Factores de corrección Guthrie

Tabla 8.7. índices Marshall & Swift.

Año	Valor	Año	Valor	Año	Valor
2020	1.700	2007	1353,8	1996	1036,0
2018	1638,2	2006	1274,8	1995	1020,4
2016	1582,3	2005	1218,0	1994	985,0
2015	1598,1	2004	1133,2	1993	958,0
2014	1566,9	2003	1113,1	1992	939,8
2013	1552,8	2002	1096,4	1991	928,5
2012	1536,5	2001	1094,5	1990	910,2
2011	1476,7	2000	1069,9	1989	886,5
2010	1446,5	1999	1062,3	1988	841,4
2009	1487,2	1998	1061,8	1987	806,9

Intercambiadores de calor:

Tabla 8.8. Factor de corrección por el tipo de intercambiador de calor.

Tipo de intercambiador	Fd
Kettle	1,37
Cabezal flotante	1
Tubo en U	0,85
Tubo fijo	0,62

Tabla 8.9. Factor de corrección por la presión máxima admitida.

Presión máxima (psi)	Fp
150	1
300	1,07
400	1,11
800	1,26
1000	1,33

Tabla 8.10. Factor de corrección por el material del intercambiador de calor.

Material carcasa/tubos	Fm
CS/CS	1
CS/BRONCE	-
CS/Mo	2,42
CS/SS	2,29
SS/SS	3,16
CS/Monel	3,76
Monel/Monel	4,67
TI/TI	11,10

Hornos cilíndricos:

Tabla 8.11. Factores de corrección por el tipo de horno, el material del tubo radiante y la presión máxima admitida.

Tipo de horno	F_d	Material del tubo radiante	F_m	Presión (psi)	F_p
Cilíndrico	1,00	CS	1,00	500	1,00
Dowtherm	1,33	CR/MO	1,26	1000	1,15
		SS	1,43	1500	1,27

Compresores de gas:

Tabla 8.11. Factores de corrección por el tipo compresor.

Tipo de compresor	Fd
Centrifugo/motor	1,00
Reciproco/vapor	1,25
Centrifugo/turbina	1,01
Reciproco/motor	0,96
Reciproco/gas	1,66

Recipientes a presión:

Tabla 8.12. Factores de corrección por el material del recipiente.

Material	CS	SS	MONEL	TI
Fmd	1,00	2,79	3,60	8,45

Tabla 8.13. Factores de corrección por la presión máxima admitida.

Presión máxima (psi)	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Fp	1,00	1,19	1,51	1,83	2,14	2,46	2,77	3,09	3,40	3,72	4,04

G. Gráficos de apoyo

Para la producción de metanol en un reactor de equilibrio termodinámico bajo la ecuación de estado SRK se obtuvieron los siguientes gráficos:

Figura 8.5. Producción de metanol, conversión de CO y conversión de CO₂ en base a la razón CO₂/CO₂+CO alimentada utilizando una ecuación de estado del tipo SRK.

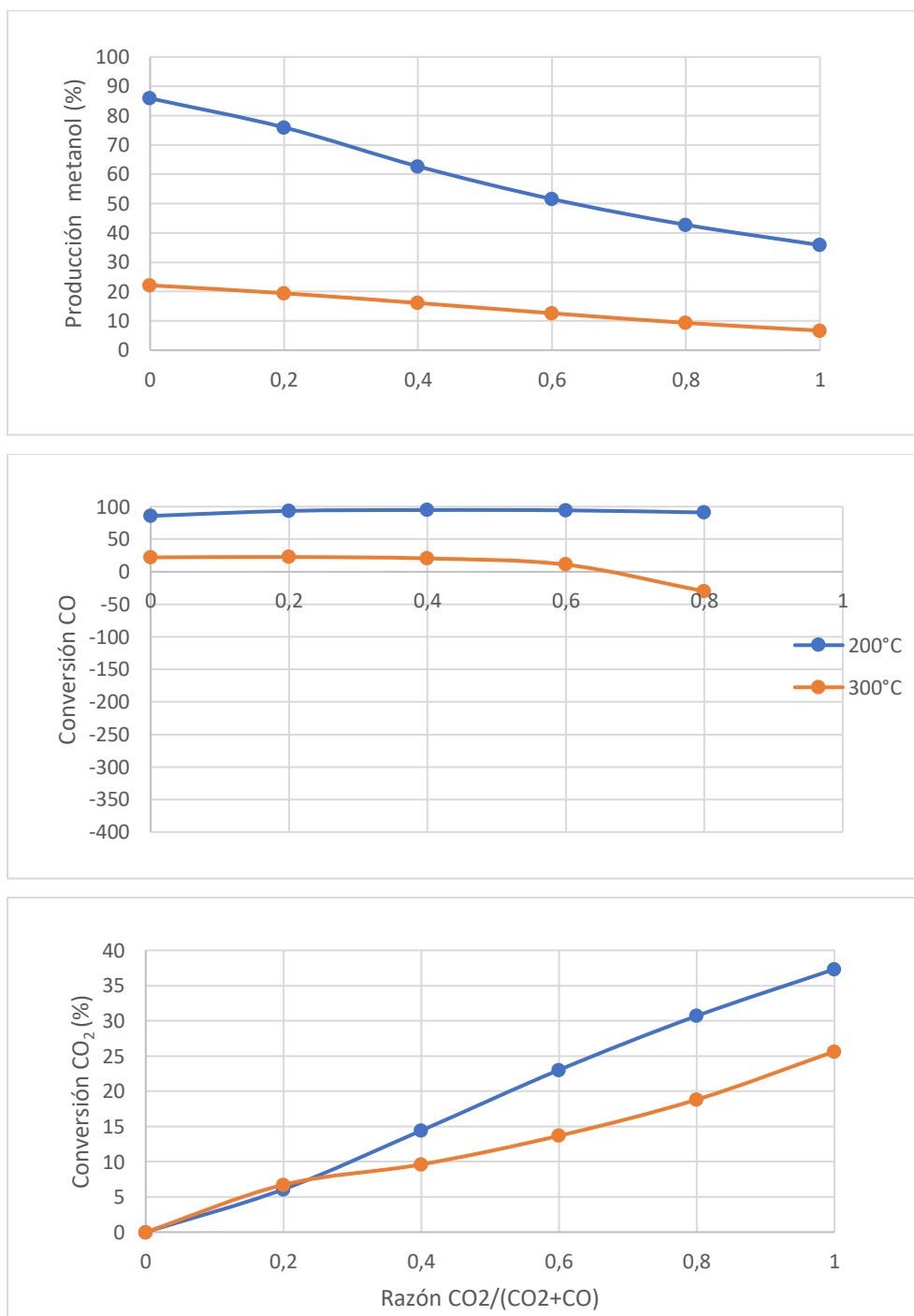


Tabla 8.14. Fracción molar de todos los compuestos considerados en las corrientes producidas.

Compuesto	AGUA	VAP2	LIQ
H ₂	0,0000014	0,346	0,004
O ₂	0,0000000	0,000	0,000
N ₂	0,0000004	0,175	0,005
CO	0,0000000	0,004	0,000
CO ₂	0,0000012	0,006	0,001
CH ₄	0,0000090	0,437	0,032
C ₂ H ₆	0,0000001	0,003	0,001
C ₂ H ₄	0,0000000	0,000	0,000
H ₂ O	0,9999879	0,004	0,021
C ₃ H ₈	0,0000000	0,009	0,010
C ₄ H ₁₀	0,0000000	0,007	0,024
C ₅ H ₁₂	0,0000000	0,005	0,051
C ₆ H ₁₄	0,0000000	0,003	0,089
C ₇ H ₁₆	0,0000000	0,001	0,116
C ₈ H ₁₈	0,0000000	0,000	0,120
C ₉ H ₂₀	0,0000000	0,000	0,107
C ₁₀ H ₂₂	0,0000000	0,000	0,090
C ₁₁ H ₂₄	0,0000000	0,000	0,073
C ₁₂ H ₂₆	0,0000000	0,000	0,059
C ₁₃ H ₂₈	0,0000000	0,000	0,047
C ₁₄ H ₃₀	0,0000000	0,000	0,038
C ₁₅ H ₃₂	0,0000000	0,000	0,030
C ₁₆ H ₃₄	0,0000000	0,000	0,024
C ₁₇ H ₃₆	0,0000000	0,000	0,019
C ₁₈ H ₃₈	0,0000000	0,000	0,015
C ₁₉ H ₄₀	0,0000000	0,000	0,012
C ₂₀ H ₄₂	0,0000000	0,000	0,010

Tabla 8.15. Fracción molar de todos los compuestos en las corrientes más significativas para un gas mezcla con 70% de cas de coque y 30% de gas de alto horno.

Compuesto	Gas mezcla modificado	Salida reactor RWGS	Salida reactor FTS	VAP2	LIQ
H ₂	0,4185	0,454	0,032	0,05046	0,00058
O ₂	0,00475	0,000	0,000	0,00000	0,00000
N ₂	0,18075	0,160	0,274	0,43738	0,01342
CO	0,11725	0,230	0,005	0,00864	0,00026
CO ₂	0,08225	0,006	0,043	0,06767	0,01539
CH ₄	0,1764	0,133	0,242	0,38636	0,02836
C ₂ H ₆	0,0201	0,000	0,003	0,00541	0,00194
C ₂ H ₄	0	0,000	0,000	0,00009	0,00002
H ₂ O	0	0,017	0,350	0,00426	0,01982
C ₃ H ₈	0	0,000	0,010	0,01551	0,01742
C ₄ H ₁₀	0	0,000	0,008	0,01130	0,03929
C ₅ H ₁₂	0	0,000	0,007	0,00717	0,07399
C ₆ H ₁₄	0	0,000	0,005	0,00359	0,10888
C ₇ H ₁₆	0	0,000	0,004	0,00143	0,11988
C ₈ H ₁₈	0	0,000	0,003	0,00050	0,11065
C ₉ H ₂₀	0	0,000	0,003	0,00015	0,09388
C ₁₀ H ₂₂	0	0,000	0,002	0,00005	0,07727
C ₁₁ H ₂₄	0	0,000	0,002	0,00002	0,06241
C ₁₂ H ₂₆	0	0,000	0,001	0,00001	0,04994
C ₁₃ H ₂₈	0	0,000	0,001	0,00000	0,04000
C ₁₄ H ₃₀	0	0,000	0,001	0,00000	0,03202
C ₁₅ H ₃₂	0	0,000	0,001	0,00000	0,02563
C ₁₆ H ₃₄	0	0,000	0,001	0,00000	0,02051
C ₁₇ H ₃₆	0	0,000	0,000	0,00000	0,01642
C ₁₈ H ₃₈	0	0,000	0,000	0,00000	0,01313
C ₁₉ H ₄₀	0	0,000	0,000	0,00000	0,01048

C ₂₀ H ₄₂	0	0,000	0,000	0,00000	0,00841
---------------------------------	---	-------	-------	---------	---------

Tabla 8.16. Flujo volumétrico y PCI de los productos para un gas mezcla modificado

	VAP2	LIQ
Flujo volumétrico (m ³ /h)	3825,3	17,7
PCI (kcal/kg)	4325,1	9274,7