



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



BALANCE DE ENERGÍA EN PROCESO FISCHER- TROPSCHE UTILIZANDO GAS DE SÍNTESIS

TESIS
que presenta

Ing. CARLOS ANDRÉS MUÑOZ HUERTA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el Grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: Dr. Rafael Maya Yescas
Codirectora: Dra. Gladys Jiménez García**

Morelia, Michoacán de Ocampo. Agosto de 2021.

Dedicatoria

A mi madre **Laura Huerta Baltazar** y a mi padre **Carlos Alejandro Muñoz Romero** por el apoyo, la confianza y la oportunidad que me han dado. Gracias por todo.

A mi hermano **Alejandro Muñoz Huerta** por su apoyo y compañía, muchas gracias.

A mi abuela **Catalina Baltazar Esquivel** por su apoyo y compañía.

A mis tíos **José Baltazar Esquivel** y **Gloria Mendoza** por su apoyo y confianza en esta etapa de mi vida profesional, muchas gracias.

A mis tías, **Elva Huerta, Mireya Muñoz, Eréndira Muñoz, Gloria Muñoz** y **Yolanda Muñoz**, por su apoyo gracias.

A mis tíos **Noe, Jaime, René, Federico, Víctor**, y **primos** que me han acompañado gracias.

Agradecimientos

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por otorgarme la Beca Nacional No. 892836 con la cual tuve la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**, en particular a la **División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química** por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría; *gracias por las atenciones recibidas.*

El presente trabajo tiene un enfoque dentro de la Ingeniería en Reactores, disciplina fundamental y única que configura a la Ingeniería Química, por lo que agradezco infinitamente por su tiempo y dedicación al **Dr. Rafael Maya Yescas** y a la **Dra. Gladys Jiménez García** (director y codirectora de tesis respectivamente) por haber incentivado en mí el gusto por esta rama de conocimiento que sin duda ha cambiado mi perspectiva de este principio científico llamado *ingeniería*.

Con agradecimiento a los revisores que fungen como jurado de mi mesa sinodal, el **Dr. Héctor Hernández Escoto**, el **Dr. Rafael Huirache Acuña** y el **Dr. Horacio González Rodríguez**. Gracias por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y sus aportaciones.

Por último, no queda más que agradecer a todos los compañeros y amigos que formaron parte de esta etapa, en particular al **Dr. Luis Alberto Díaz Trujillo** por su ayuda y tiempo invertido, al **Dr. Saúl Domínguez García**, a la **Dra. Nidia Libia Torres García**, a **Germán Hernández** e **Iris Sandoval** a todos por su compañerismo, ayuda, amistad y consejos, muchas gracias.

Contenido

Resumen	vii
Abstract	ix
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	31
1.1 Generalidades.....	3
1.2 Antecedentes.....	5
1.3 Justificación.....	6
1.4 Planteamiento del problema	6
1.5 Hipótesis.....	6
1.6 Objetivo General	7
1.7 Objetivos particulares	7
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Descripción general del proceso Fischer Tropsch	11
2.2 Desarrollo de modelos cinéticos para FT.....	12
2.3 Microcinética de evento simple	13
2.4 Reacción General	14
2.5 Productos de la síntesis de FT	15
2.6 Mecanismo de reacción y cinética de la reacción.....	16
2.7 Cinéticas del tipo LHHW	18
2.8 Modelo cinético del estado estacionario de especies intermedias	19
2.9 Cinética de evento simple.....	19
2.10 Selectividad y condiciones de operación	21
2.11 Catalizadores.....	24
2.12 Reactores para la síntesis de Fischer Tropsch	26
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	29
3.1 Desarrollo del modelo	31

3.2	Velocidad de reacción	31
3.3	Diseño del reactor	34
3.4	Balance de energía	35
3.5	Simulación del proceso.....	37
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		39
4.1	Condiciones de operación	41
4.2	Perfil de temperatura.....	41
4.3	Análisis de conversiones.....	43
4.4	Perfiles de flujos molares	44
4.5	Análisis de rendimientos.....	46
4.6	Fracciones molares.....	49
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		53
5.1	Conclusiones	55
5.2	Recomendaciones para trabajo a futuro	56

Lista de Figuras

Figura 2.1 Obtención de gas de síntesis para la síntesis de Fischer-Tropsch.	11
Figura 3.1 Simulación del proceso para la síntesis de Fischer-Tropsch.....	37
Figura 4.1 Perfil de temperatura en el reactor de SFT con distintas relaciones de alimentación.....	42
Figura 4.2 <i>Perfil de temperatura en la corriente de vapor sobrecalentado a distintas relaciones de alimentación.</i>	43
Figura 4.3 Conversión del A) H ₂ y B) CO a diferentes relaciones de alimentación.	44
Figura 4.4 Flujo molar de n-Parafinas. A) H ₂ /CO=1.0, B) H ₂ /CO =1.5, C) H ₂ /CO=2.0, D) H ₂ /CO=2.5, E) H ₂ /CO =3.0.....	45
Figura 4.5 Flujo molar de 1-Olefinas. A) H ₂ /CO=1.0, B) H ₂ /CO=1.5, C) H ₂ /CO=2.0, D) H ₂ /CO=2.5, E) H ₂ /CO=3.0.....	46
Figura 4.6 Rendimiento de Metano, Etano y Etileno	47
Figura 4.7 Rendimiento de Propano, Butano, Pentano, Propileno, Buteno y Penteno.....	48
Figura 4.8 Rendimiento de Hexano, Heptano, Octano, Nonano, Decano, Undecano, Dodecano, Hexeno, Hepteno, Octeno, Noneno, Deceno, Undeceno y Dodeceno.	49
Figura 4.9 Fracción molar de H ₂	50
Figura 4.10 Fracción molar de H ₂ O.	51

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Propuesta de mecanismo de la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y H ₂ (Laan, 1999).....	18
Tabla 2.2 Control de la selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch por las condiciones del proceso y catalizadores modificados (Laan, 1999).....	22
Tabla 2.3 Comparación general de los catalizadores de Cobalto y Hierro (Crocker, 2010).	25
Tabla 3.1 Pasos del mecanismo de reacción SFT sobre catalizador a base de Co.....	32
Tabla 3.2 Resumen de las tasas de reacción netas basadas en estequiometría, cinética de LHHW y concepto de evento simple [L. A. Díaz-Trujillo et al. 2018].	34
Tabla 4. 1 Parámetros y valores para las condiciones de entrada de un PBR para la SFT.....	41

Resumen

Balance de Energía en el Proceso Fischer-Tropsch utilizando Gas de Síntesis

La síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) es un proceso catalítico que produce hidrocarburos de cadena larga a partir del gas de síntesis ($H_2 + CO$). Existen varios catalizadores para realizar FTS, siendo aquellos basados en Cobalto los que presentan la gran ventaja de ser selectivos hacia *n*-parafinas y 1-olefinas. Más ventajas de este proceso son la ausencia de azufre, nitrógeno y contenido aromático en el producto final.

Las reacciones complejas presentes en FTS son reacciones similares a la polimerización, altamente exotérmicas, por lo que es necesario considerar cuidadosamente el balance de energía al diseñar reactores FTS, a fin de poder asegurar condiciones estables de reacción.

El aumento de las capacidades informáticas y la mejor comprensión de los fundamentos de la química heterogénea y organometálica han inspirado la construcción de modelos microcinéticos para FTS. Entre ellos, los modelos de microcinética de evento simple (SEMK) preservan los fundamentos de las velocidades de reacción, mientras que restringen el número de parámetros cinéticos ajustables.

Basado en un modelo cinético SEMK-FTS desarrollado recientemente, en este trabajo se presenta el diseño de un reactor de flujo pistón no isotérmico. El objetivo es evaluar cuantitativamente la mayor influencia de la temperatura de funcionamiento en la distribución de productos en tiempos de contacto cortos.

Palabras clave: *Síntesis Fischer-Tropsch, diseño de reactores químicos, catalizador a base de Co, balance energético, 1-olefinas, n-parafinas.*

Abstract

Energy Balance in the Fischer-Tropsch Process using Synthesis Gas

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a catalytic process that produces long-chain hydrocarbons from synthesis gas ($H_2 + CO$). There are several catalysts to carry out FTS, being those based on Cobalt those that have the great advantage of being selective towards *n*-paraffins and 1-olefins. More advantages of this process are the absence of sulphur, nitrogen and aromatic content in the final product.

The complex reactions present in FTS are highly exothermic, polymerization-like reactions, so it is necessary to carefully consider the energy balance when designing FTS reactors in order to ensure stable reaction conditions.

Increased computing capabilities and better understanding of the fundamentals of heterogeneous and organometallic chemistry have inspired the construction of microkinetic models for FTS. Among them, single-event microkinetics (SEMK) models preserve the fundamentals of reaction rates, while restricting the number of adjustable kinetic parameters.

Based on a recently developed SEMK-FTS kinetic model, this work presents the design of a non-isothermal plug flow reactor. The objective is to quantitatively evaluate the greatest influence of the operating temperature on the distribution of products in short contact times.

Keywords: *Fischer-Tropsch synthesis, chemical reactor design, Co-based catalyst, energy balance, 1-olefins, n-paraffins.*

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

En los últimos años, ha surgido gran preocupación con respecto a la disminución de las reservas mundiales de petróleo y el aumento asociado del precio del crudo, impulsado tanto por la fuerte demanda mundial, como por políticas inestables en las regiones productoras de petróleo [Chabot, 2015].

La concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera ha aumentado considerablemente debido principalmente al uso excesivo de combustibles fósiles para satisfacer dicha demanda de energía. Por lo tanto, hoy en día existe gran necesidad de fuentes de energía alternativas para abastecer la demanda mundial de combustibles líquidos [Z. Navas-Anguita *et al.* 2019].

Las rutas alternativas para la producción de combustibles líquidos atraen considerable atención en la investigación y la aplicación industrial. Los futuros combustibles deben ser escalables, extraíbles de diferentes fuentes y presentar buenas propiedades de combustión [A. García *et al.* 2019].

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) representa una tecnología versátil y un componente clave de varios procesos para la conversión de recursos naturales en combustibles líquidos y otros productos de alto valor agregado. Estos incluyen la conversión de gas natural, biomasa y carbón, que primero se transforman en gas sintético (o gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) y luego se alimentan al reactor, donde el gas de síntesis se convierte catalíticamente en una amplia gama de moléculas de hidrocarburos. En el caso de utilizarse catalizadores basados en Cobalto se obtienen, principalmente, *n*-parafinas y 1-olefinas) [B. Todić *et al.* 2018].

En la actualidad se presenta como una opción muy atractiva de fabricación de combustibles y materiales, limpios y económicos. Entre sus principales ventajas se pueden notar la ausencia de compuestos sulfurados y nitrogenados, y bajo contenido de aromáticos en el producto final [G. Lozano-Blanco *et al.* 2008].

El proceso ha ganado gran importancia en la actualidad puesto que, una posible materia prima son las reservas de carbón que son significativas y están

disponibles a valores económicos, y su transformación en gas de síntesis es más amigable con el ambiente que su combustión directa. A largo plazo, se espera que la producción limpia de hidrocarburos a base de carbón superará al uso de petróleo.

La historia de este proceso ha durado más de un siglo; sin embargo, a la fecha no se conoce el mecanismo de reacción con el cual se pueda predecir la formación de productos bajo un determinado tipo de condiciones experimentales. Esta situación conlleva a la generación de sistemas de reacción múltiples, los cuales requieren de la estimación de múltiples parámetros para poder ser usados en el diseño de reactores [L. A. Díaz-Trujillo *et al.* 2018].

Las reacciones de SFT son altamente exotérmicas, con entalpías de reacción aproximadamente de -170 kJ mol^{-1} , por paso [R. Guettel *et al.* 2009].

Se ha comprobado que varios metales como el níquel (Ni), el cobalto (Co), rutenio (Ru) y hierro (Fe) pueden activarse para la reacción FT. Los catalizadores de Fe y Co son los catalizadores comerciales de SFT más comunes. Se prefieren los catalizadores de Co debido a su alta actividad de síntesis de FT, alta selectividad a los hidrocarburos de cadena larga (CH), mejor estabilidad del catalizador en entornos ricos en hidrógeno y nula selectividad hacia compuestos oxigenados.

Las primeras mejoras en el diseño de reactores para SFT, se han centrado principalmente en la eliminación del calor y la reducción de la carga del catalizador [O. Nekhamkina *et al.* 2019]. De modo que se ha prestado poca atención al desarrollo de la cinética de reacción, así como al diseño apropiado del proceso con el propósito de controlar temperatura y otras condiciones de funcionamiento, a fin de aumentar la selectividad hacia productos deseados.

Debido a estos factores, las investigaciones del mecanismo SFT han sido frecuentes, sin embargo todavía no hay consenso sobre el mecanismo que siguen estas reacciones. Se espera que más estudios experimentales y que las ventajas recientes en química computacional [S. Saeidi *et al.* 2014] abran la posibilidad a plantear mejores rutas cinéticas a usar en diseño de reactores SFT.

Por lo anterior, es de gran importancia realizar investigaciones dentro del campo de la Ingeniería de Reactores, que aporten al desarrollo de mecanismos de reacción más exactos y que ayuden al diseño de reactores para la SFT, con la finalidad de controlar las condiciones de operación del proceso y obtener mejor distribución en los productos deseados, garantizando la obtención de combustibles líquidos más limpios y menos nocivos para el ambiente al momento de su combustión.

En el contexto científico actual, el mayor aporte es que su materia prima puede no provenir del petróleo, considerando así a la SFT como tecnología potencialmente amigable con el ambiente, capaz de abrir el camino hacia la sustentabilidad energética.

1.2 Antecedentes

Entre 1921 y 1926, Franz Fischer y Hans Tropsch, en el Instituto del Carbón en Mülheim an der Ruhr, Alemania, desarrollaron un proceso basado en catalizadores alcalinos a base de Fe para la producción de mezclas de compuestos que contenían O₂ a partir del gas de síntesis; este proceso fue llamado "Synthol". Bajo presiones entre 100 bar y 150 bar, y a aproximadamente 400° C, obtuvieron mezclas de aldehídos, cetonas, ésteres, alcoholes y ácidos carboxílicos [R. ARIS 1989]. Después de que las mezclas que contenían O₂ producidas en el proceso Synthol resultaron inadecuadas para su uso como combustible de motor, Tropsch cambió las condiciones de reacción y llevó a cabo las pruebas a presión cercana al ambiente [N. He *et al.* 2019].

Aunque inicialmente se obtuvieron bajos rendimientos, el trabajo de Fischer y Tropsch finalmente condujo a la producción técnica de hidrocarburos alifáticos utilizando catalizadores de cobalto o hierro, naciendo así, el Proceso Fischer-Tropsch.

El empleo de catalizadores en el proceso Fischer-Tropsch para conversión de monóxido de carbono e hidrógeno a combustibles líquidos es de vital relevancia para la operación. Entre los factores más importantes se deben considerar el contenido de especie activa, temperatura, presión, ciclos operativos, efectividad del proceso [G. Toledo-Chávez 2018].

1.3 Justificación

La necesidad de desarrollar nuevas formas para obtener energéticos y materiales, empleando procesos limpios y amigables con el ambiente, posiciona a la Síntesis Fischer-Tropsch (SFT), en un proceso protagónico para la sustentabilidad energética. El entendimiento del mecanismo de reacción y el diseño de reactores para la SFT, aportarán la información necesaria para elegir adecuadamente las configuraciones y las condiciones de operación, logrando así conducir al proceso hacia mejores rendimientos. Dado el hecho que esta tecnología utiliza recursos renovables como materia prima, el consumo de combustible proveniente de recursos fósiles cada vez será menor, reflejándose como reducción en los costos de operación y de daños al ambiente.

1.4 Planteamiento del problema

Uno de los principales inconvenientes para el diseño de reactores SFT es la combinación de los altos calores de reacción, que provocan el aumento de la temperatura adiabática de reacción ($T_{ad} = \Delta H_R / C_p \leq 1750 \text{ K}$), y la alta sensibilidad de la selectividad de los productos con la temperatura; por lo que es difícil predecir el comportamiento de reactores industriales a distintas temperaturas y presiones. Por lo anterior, se requiere realizar el balance de energía, involucrando el análisis termodinámico completo, para así obtener la mejor configuración en las condiciones de operación, garantizando que la selectividad hacia los productos finales del proceso no se vea afectada.

1.5 Hipótesis

Si se lleva a cabo el diseño de un reactor para la síntesis de Fischer-Tropsch considerando un mecanismo de reacción de tipo "evento simple", involucrando el análisis termodinámico que comprenda mecánica estadística para desarrollar los balances de masa y energía, entonces se podrá garantizar la producción de parafinas y olefinas con el rendimiento deseado.

1.6 Objetivo General

Diseñar y simular el reactor para síntesis Fischer-Tropsch, en base a un mecanismo de reacción tipo "evento simple", incorporando un intercambiador de calor, con el fin de regular la temperatura de las reacciones, estableciendo condiciones de operación que garanticen el control de la longitud de cadena de las n -parafinas y las 1 -olefinas producidas.

1.7 Objetivos particulares

1.7.1 Simular las cinéticas de reacción involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch, desarrollando e incluyendo balances de masa y energía.

1.7.2 Diseñar un reactor tipo PBR acoplado a un intercambiador de calor, en donde se considere las reacciones de Síntesis de Fischer-Tropsch en régimen no isotérmico.

1.7.3 Simular la síntesis Fisher-Tropsch en modo no isotérmico, controlando la longitud de cadena de n -parafinas y 1 -olefinas producto.

CAPÍTULO 2.

MARCO

TEÓRICO

2.1 Descripción general del proceso Fischer Tropsch

El gas de síntesis se puede obtener a partir de múltiples fuentes, tales como biomasa, carbón vegetal, carbón de petróleo o coque, gas natural, mediante procesos de reformado con vapor, con metano o de gasificación. Estos procesos se llevan a cabo utilizando catalizadores que mejoran la selectividad hacia CO y H₂ [J. Benoit *et al.* 2017].

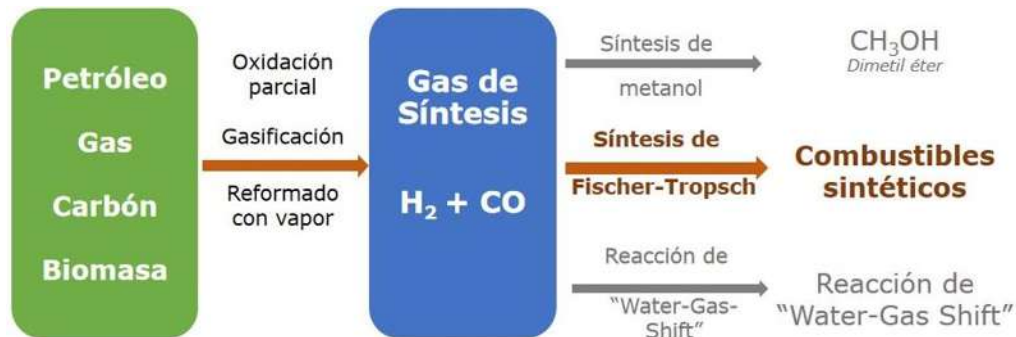


Figura 2.1 Obtención de gas de síntesis para la síntesis de Fischer-Tropsch.

El cobalto es el catalizador metálico preferido para reaccionar con gas de síntesis. El empleo de catalizadores en el proceso FT para conversión de monóxido de carbono e hidrógeno a combustibles líquidos es de vital relevancia para la operación, y existen factores importantes como: el contenido de especie activa, temperatura, presión, ciclos operativos, lo cuales determinaran la efectividad del proceso [W. Chen *et al.* 2017]. La posibilidad de utilizar mezclas de carbón y biomasa residual, o residuos de carácter orgánico, como fuente de carbono, permite desarrollar procesos de carácter cada vez más neutros respecto al CO₂ atmosférico, al mismo tiempo que no compite con la alimentación [L. A. Díaz-Trujillo *et al.* 2018].

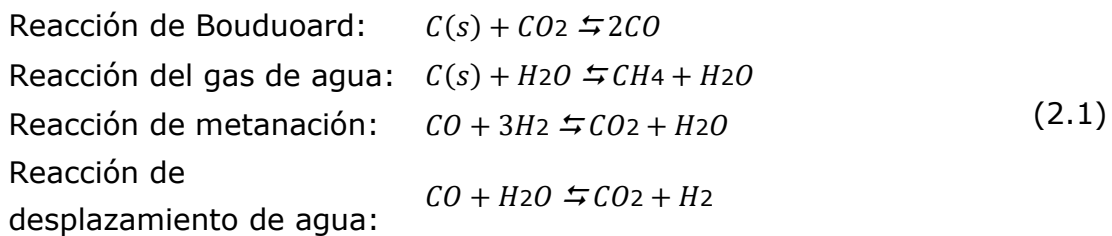
Alternativamente, el gas de síntesis derivado del carbón suele ser mejorado por catalizadores que contienen hierro, principalmente debido a su mayor actividad de desplazamiento del gas de agua.

Una vez que se dispone del gas de síntesis, se utilizan catalizadores para la producción de hidrocarburos. Entre estos catalizadores, muchos se preparan con metales como rutenio (Ru), hierro (Fe), níquel (Ni) o cobalto (Co), los cuales generalmente se depositan sobre algún soporte inerte, como sílice,

alúmina, aluminosilicatos, u óxidos de silicio, para aumentar el área superficial específica del catalizador [B. Jager *et al.* 1995]. Las condiciones de reacción típicas del proceso FT son $P = 10 \text{ bar} - 40 \text{ bar}$ y $T = 473.15 \text{ K} - 573.15 \text{ K}$.

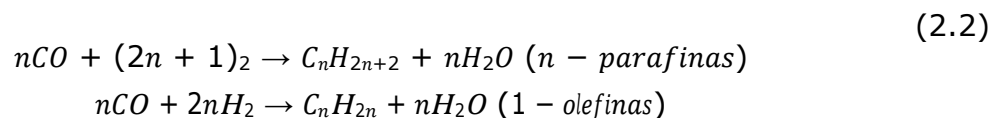
2.2 Desarrollo de modelos cinéticos para FT

La materia prima del proceso FT es alguna mezcla de H_2 y CO (gas de síntesis), de fácil separación de las partículas sólidas y gases ácidos. La relación molar del gas de síntesis está determinada por las proporciones de oxidante y moderador utilizadas. Algunas de las reacciones en el proceso de gasificación son:



El gas de síntesis se transforma mediante un proceso catalítico, usando catalizadores en base Co , a temperaturas de $450 \text{ K} - 650 \text{ K}$, presiones entre $15 \text{ bar} - 40 \text{ bar}$, exclusivamente a n -parafinas y 1-olefinas lineales, mediante un mecanismo de reacción en cadena. La serie de productos FT es una mezcla multicomponente de hidrocarburos lineales, parafinas y olefinas [J. Huve 2018].

Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción para la SFT a partir de distintos aspectos y consideraciones cinéticas; por ejemplo, la generación de n -parafinas y 1-olefinas ocurre de la siguiente manera:



Los elementos que han demostrado tener fuerte interacción para la reacción al ser empleados como fase activa en los catalizadores son: Hierro, Cobalto, Níquel y Rutenio. Los catalizadores de Cobalto son los preferidos, en muchas aplicaciones porque dan mayores rendimientos de alcanos de cadena recta que los de hierro (Khodakov 2007).

Lox y Froment en 1993 desarrollaron un modelo cinético para la síntesis Fischer-Tropsch basándose en expresiones de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson; el modelo se derivó para un catalizador comercial de hierro. La diferencia y estimación de parámetros se realizaron de acuerdo con un método integral de análisis cinético de datos experimentales obtenidos por datos reportados. El modelo propuesto supone en el catalizador sitios activos de un tipo para la reacción de reformación de agua (wáter gas shift), y otros distintos para la formación de los productos, *n*-parafinas y 1-olefinas.

Desarrollando un nuevo modelo cinético para la descripción de la síntesis FT, [B. Todic *et al.* 2018] retomaron el trabajo de Lox y Froment (1993), pero ahora incluyendo un nuevo concepto y desarrollándolo para un catalizador a base de cobalto. El nuevo concepto introducido en su modelo fue la "re-adsorción" de las 1-olefinas. Su modelo consistió en tres reacciones elementales básicas: crecimiento de cadena, desorción de cadena (formación de olefinas) e hidrogenación de cadena (formación de parafinas). La principal suposición del modelo fue que las velocidades de crecimiento de cadena y la hidrogenación hacia parafinas eran independientes de la longitud de cadena, mientras que la desorción de cadena para la formación de las olefinas dependía del número de carbonos. Ellos explicaron esa dependencia como la interacción de la cadena con la superficie del catalizador, que resulta en un incremento del tiempo de residencia de los hidrocarburos de alto peso molecular.

Las reacciones principales se pueden considerar como reacciones de polimerización, y se pueden definir que ocurren en 6 pasos principalmente como sigue:

1. Adsorción del reactivo.
2. Iniciación de la cadena.
3. Crecimiento de la cadena.
4. Terminación de la cadena.
5. Desorción del producto.
6. Readsorción y reacción adicional.

2.3 Microcinética de evento simple

La microcinética de evento simple (*SEMK*, del inglés *Single-Event Micro-Kinetics*) es aplicada particularmente a redes de reacción, en las cuales existe

gran variedad de reacciones que pueden ser agrupada en familias homólogas con características similares, tal y como ocurre en la síntesis de Fisher-Tropsch (Lozano-Blanco 2008). Si este método es bien utilizado, puede conducir a mecanismos de reacción simples.

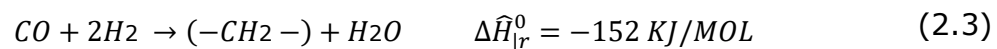
Los modelos basados en el concepto del "evento simple", a diferencia de otros, permiten predicciones detalladas de la composición y por ende también del rendimiento en el reactor.

La principal característica de este concepto es la descripción de la distribución total de productos de un proceso con un número de parámetros cinéticos limitado, la generación de un algoritmo computacional para generar todas las etapas elementales y especies involucradas en el mecanismo de reacción, y la representación de las especies intermediarias generadas mediante álgebra lineal (Díaz 2016).

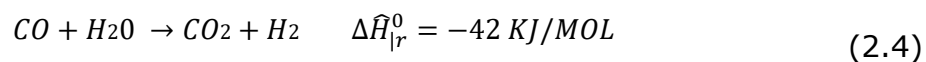
La reacción FT es altamente exotérmica por lo cual el principal desafío para el diseño de los reactores es remover el calor liberado, ya que si no se realiza eficientemente se genera sobrecalentamiento, ocasionando altos depósitos de carbón sobre el catalizador y formación abundante de metano (Pérez 2005); lo cual no es el objetivo.

2.4 Reacción General

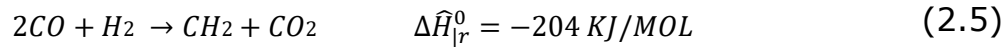
La síntesis de Fischer Tropsch se clasifica generalmente en dos categorías: FT a baja temperatura 400 K – 520 K y FT a alta temperatura 620 K – 720 K (ODUNSI 2014). La principal ecuación de FT puede representarse como sigue:



La reacción requiere de relaciones molares H₂/CO cercanas a 2 para la síntesis de hidrocarburos. Cuando la relación es más baja, se puede ajustar en el reactor con la reacción del gas de agua (wáter-gas-shift):



Cuando se usan catalizadores con actividad en la reacción de gas de agua, el agua producida en la reacción puede reaccionar con monóxido de carbono para formar hidrógeno adicional. En este caso, se requiere una relación mínima H_2/CO de 0.7 y el oxígeno del CO se libera como CO_2 .



La reacción produce principalmente hidrocarburos alifáticos de cadena lineal (C_xH_y). Además de estos hidrocarburos de cadena lineal, los hidrocarburos ramificados, los hidrocarburos insaturados (olefinas) y los alcoholes primarios también se forman en pequeñas cantidades.

El tipo de líquido obtenido se determina por los parámetros del proceso (temperatura, presión, etc.), el tipo de reactor y el catalizador utilizado. Las condiciones de operación típicas para la síntesis de Fischer-Tropsch son intervalo de temperatura de 200°C – 350°C y presiones de 15 bar – 40 bar, dependiendo del proceso (ODUNSI 2014).

La síntesis de Fischer Tropsch se operó originalmente en reactores de lecho empacado. Estos reactores tienen varios inconvenientes que pueden ser superados por un reactor en suspensión. En estos reactores en suspensión, el gas de síntesis se burbujea a través de una suspensión de partículas de catalizador (típicamente $30\ \mu\text{m}$ – $50\ \mu\text{m}$) en un líquido inerte. El calor de reacción se elimina haciendo circular la suspensión a través de intercambiadores de calor externos o internos. El reactor en suspensión puede funcionar a temperaturas más altas y con bajas relaciones de H_2 a CO sin ningún problema debido a la transferencia de calor eficiente y temperaturas uniformes. La aplicación de partículas de catalizador muy pequeñas no causa la aparición de resistencias a la transferencia de masa y calor entre partículas.

2.5 Productos de la síntesis de FT

El crecimiento de la cadena en el proceso de Fischer-Tropsch es comparable con un proceso de polimerización, lo que resulta en una distribución de las longitudes de cadena de los productos. En general, la gama de productos incluye los hidrocarburos ligeros metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}); nafta (C_5H_{12} a $C_{12}H_{26}$); combustible de keroseno diésel ($C_{13}H_{28}$ a $C_{22}H_{46}$); ceras de bajo peso molecular ($C_{23}H_{48}$ a $C_{32}H_{66}$); y ceras de alto peso

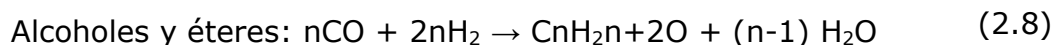
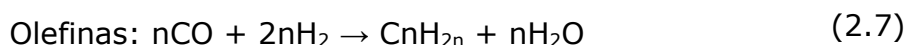
molecular (C₃₃H₆₈). También se producen alfa-olefinas lineales; esta distribución de los productos depende del catalizador y las condiciones de operación del proceso (temperatura, presión y tiempo de residencia) (Sunggyu 2007).

2.6 Mecanismo de reacción y cinética de la reacción

La síntesis Fischer-Tropsch consiste en la reacción catalítica entre CO e H₂ contenidos en un gas de síntesis dentro de un reactor de lecho fijo o en suspensión.

Las condiciones del proceso (temperatura, presión y tiempo de residencia), la relación molar H₂/CO en el gas de síntesis, el tipo de catalizador, así como el tipo de reactor, son elegidos para favorecer productos de determinado interés (Jacobs et al., 2010), sin embargo, los productos generados deben ser objeto de un refinado posterior para poder obtener gas natural, gasolina, queroseno, diésel, alcoholes y otros productos comercialmente valiosos.

La síntesis FT es descrita mediante un conjunto de ecuaciones químicas como son:

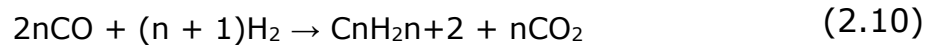


Aquí, n es la media del número de átomos de carbono en los hidrocarburos producidos. Todas las reacciones son exotérmicas ($\Delta H = -165$ kJ/mol CO) (Gupta 2011).

Para la reacción anterior se requiere una relación molar H₂/CO en el gas de síntesis de al menos 2 (relación estequiométrica). Sin embargo, cuando se usan catalizadores a base de hierro, con actividad de la reacción WGS, el agua producida en la reacción puede reaccionar con el CO en exceso para formar H₂ adicional:



En este caso, puede usarse el gas de síntesis con relación H₂/CO de hasta 0.7, ya que tanto la reacción WGS como la reacción de Fischer-Tropsch se presentan dentro del reactor. En este caso la reacción de SFT sigue la siguiente estequiometría:



Pueden ocurrir también, dos reacciones que afectan al CO y al metal (M) del catalizador:



Estas se presentan a alta temperatura y afectan el rendimiento global puesto que el CO₂ no es útil, y hay destrucción del catalizador, que es el elemento más costoso del reactor. Por esta razón es de gran importancia controlar la temperatura en el reactor FT para limitar estas dos reacciones (Scherb 2007).

El mecanismo de reacción de la SFT corresponde al de reacciones de polimerización con los siguientes pasos: 1) adsorción del reactivo, 2) iniciación de la cadena, 3) crecimiento de la cadena, 4) terminación de la cadena, 5) desorción del producto, 6) readsorción y nueva reacción (Laan 1999). El conjunto de reacciones elementales propuestas para la formación de hidrocarburos lineales se presenta en la Tabla 2.1.

Estas ecuaciones difieren principalmente en la naturaleza del monómero y de la adsorción de reactivos (CO, H₂) y productos (H₂O y CO₂) en la superficie del catalizador, consideradas para su desarrollo. Idealmente, las expresiones cinéticas del tipo LHHW y Eley-Rideal deben estar basadas en cada posible paso determinante de la velocidad, en la mayoría de los casos, y sobre todo para catalizadores de cobalto, se supone que este paso es la formación del monómero (Laan 1999).

Tabla 2.1. Propuesta de mecanismo de la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y H₂ (Laan 1999).

Adsorción.	
1	$\text{CO} + \text{s} \rightleftharpoons \text{Cos}$
2	$\text{COs} + \text{s} \rightleftharpoons \text{Cs} + \text{Os}$
3	$\text{H}_2 + 2\text{s} \rightleftharpoons 2\text{Hs}$
Reacciones en la superficie.	
Formación de agua.	
4	$\text{Os} + \text{Hs} \rightarrow \text{HOs} + \text{s}$
5	$\text{HOs} + \text{Hs} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{s}$
Ó	$\text{Os} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{s}$
Iniciación de la cadena.	
6	$\text{Cs} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CHs} + \text{s}$
7	$\text{CHs} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s} + \text{s}$
8	$\text{CH}_2\text{s} + \text{Hs} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{s} + \text{s}$
Ó	$\text{COs} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CHOHs}$
	$\text{CHOHs} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s} + \text{H}_2\text{O}$
Formación de metano.	
9	$\text{CH}_3\text{s} + \text{Hs} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{s}$
Cadena de crecimiento.	
10	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} + \text{CH}_2\text{s} \rightarrow \text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{s} + \text{s}$
Hidrogenación de parafinas.	
11	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} + \text{Hs} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2\text{s}$
β-deshidrogenación de olefinas.	
12	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{s} \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Hs}$

2.7 Cinéticas del tipo LHHW

Este método supone que existe un paso controlante, y el resto de los pasos son reversibles y se encuentran en cuasi-equilibrio. Las cinéticas LHHW tienen la funcionalidad general dada en la ecuación:

$$|r = \frac{(\text{Fuerza motriz neta})(\text{Constante de velocidad})}{(\text{Término de adsorción})^n} \quad (2.12)$$

Aquí, n es el número de sitios activos que participan en el paso controlante. Si la reacción es reversible, el término de la fuerza motriz neta debe poder escribirse en función únicamente de propiedades "medibles", esto es, de las presiones parciales de los componentes que intervienen en la reacción global y de la constante de equilibrio total.

2.8 Modelo cinético del estado estacionario de especies intermedias

Este método supone que la velocidad neta de producción de las especies intermedias es cero considerando las velocidades de las etapas elementales, se puede escribir una expresión de velocidad para cada especie intermedia y después se igualan a cero.

Así se obtiene un sistema de ecuaciones simultaneas que al resolverlo permite poner a las concentraciones o fracciones adsorbidas de especies intermedias como funciones de las concentraciones de los componentes en fase gaseosa, que son los que intervienen en la reacción global. A diferencia de los mecanismos LHHW, la aplicación de este método no requiere que los pasos elementales no-controlantes sean reversibles.

2.9 Cinética de evento simple

Este método va más allá que los métodos mencionados anteriormente, describiendo explícitamente las velocidades de reacción de todas las etapas elementales que son consideradas en el mecanismo de reacción, y sin suponer uno o varios pasos determinantes [G. Lozano-Blanco *et al.* 2008]

La clasificación adecuada de etapas elementales dentro de familias de reacción asegura la independencia de los parámetros cinéticos proporcionados al simulador del reactor. Esto genera que este tipo de cinética sea capaz de cubrir un amplio intervalo de condiciones de operación tal como el mecanismo está siendo considerado.

La cinética del "evento simple", basada sobre etapas elementales, ha sido desarrollada y aplicada principalmente en etapas de reacción catalizadas en medio ácido, tales como isomerización, desintegración, y alquilación de hidrocarburos. Pero desde entonces se ha extendido a muchos otros procesos,

entre ellos la síntesis Fischer-Tropsch (Lozano-Blanco 2008) (Díaz-Trujillo, 2016), donde el catalizador es un agente metálico.

Las velocidades de reacción son expresadas en forma similar al enfoque LHHW, en cada una de las etapas elementales. Los coeficientes de velocidad del evento simple (k') pueden ser expresados en términos de la constante de equilibrio K^\ddagger , de acuerdo con la teoría de estados de transición.

Los efectos de la entropía en la constante de equilibrio K^\ddagger pueden ser factorizados dentro de una contribución cinética intrínseca, y una contribución de simetría global. La contribución de simetría global contiene tanto los números de simetría de reactivos y estados de transición, como los factores de isomerización óptica de los mismos. El coeficiente de velocidad de una etapa elemental se puede reducir definiendo al número de eventos simples n_e por:

$$k' = n_e k \quad (2.13)$$

$$n_e = \frac{\sigma^A n^{A^\ddagger}}{n^A \sigma^{a^\ddagger}} \quad (2.14)$$

Aquí, el símbolo σ representa el número de simetría, n el número de isómeros ópticos, llamado número global de simetría.

El coeficiente de velocidad de reacción de una etapa elemental es un múltiplo del coeficiente de velocidad del "evento simple". Estos coeficientes son invariantes de la estructura química (Vinckier y Froment, 1991), siempre que se haya seleccionado el estado de transición correcto.

Los efectos de la estructura y el número de átomos de carbono sobre el cambio de entalpia de reacción, ΔH_r , puede ser calculado de la relación de la energía de activación de una etapa elemental, y de su relación con la entalpia de las reacciones directa y reversa, mediante los parámetros de Evans-Polanyi, E_0 y χ , toman valores únicos para una etapa elemental dada, o "evento simple".

$$E_a = E_0 - \chi \cdot (\Delta H_r) \quad (2.15)$$

$$E_a = E_0 - (1 - \chi) \cdot (\Delta H_r) \quad (2.16)$$

Esta energía de activación es la que participa en la expresión de Arrhenius, para considerar la dependencia con la temperatura del coeficiente de velocidad.

$$k = k_0^* \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Aquí k_0^* es el factor de frecuencia modificado, dado que los efectos sobre la entropía, ΔS_0 , han sido factorizados dentro del número de "eventos simples", n_e ; así que solo hay 1 parámetro por tipo de evento simple, crecimiento de parafinas y crecimiento de 1 olefinas, en lugar de 4 factores de frecuencia y 4 energías de activación (Díaz 2016).

2.10 Selectividad y condiciones de operación

Los productos de la reacción Fischer-Tropsch son hidrocarburos de diferente longitud, además de agua. La SFT presenta alta selectividad hacia el líquido, que es necesaria para obtener la máxima cantidad de cadenas largas ($> C_5^+$) de hidrocarburos (Tijmensen 2000).

La selectividad y el rendimiento en la SFT se han estudiado suponiéndolas como la distribución estadística de Anderson-Schulz-Flory (ASF): $\log C_n = \log a n - 1 (1 - a)$, donde a es la probabilidad de crecimiento de la cadena y n la longitud de la cadena. Esta distribución describe el intervalo total de productos por un solo parámetro, a , la probabilidad de la adición de un intermediario carbono (monómero) a la cadena (Crocker 2010).

En la práctica, los productos difieren de lo descrito teóricamente en la distribución ASF. Esto se debe principalmente a la hidrogenólisis y la reinsertión de olefinas en un sitio de crecimiento. Estas reacciones provocan aumento en el rendimiento a CH_4 y disminución en la selectividad hacia cadenas largas.

La Tabla 2.2 muestra la influencia general de diferentes parámetros en la selectividad en la SFT. La influencia que presenta la conversión del gas de síntesis en la selectividad a productos está fuertemente relacionada con las

condiciones de operación. Se debe tener presente que las condiciones del proceso (el efecto de la temperatura, la presión parcial del H₂ y el CO, la relación H₂/CO, el tipo de reactor, la composición, etc.), así como el tipo de catalizador a utilizar (el tipo de metal, el soporte, la preparación, etc.) influyen en la selectividad a productos.

Tabla 2.2 Control de la selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch por las condiciones del proceso y catalizadores modificados (Laan 1999).

Parámetro	Longitud de cadena	Ramificación de cadena	Selectividad hacia olefina	Selectividad hacia alcohol	Depósito de Carbón	Selectividad hacia Metano
Temperatura	↓	↑	*	↓	↑	↑
Presión	↑	↓	*	↑	*	↓
H ₂ /CO	↓	↑	↓	↓	↓	↑
Conversión	*	*	↓	↓	↑	↑
Velocidad espacial	*	*	↑	↑	*	↓
Incremento: ↑ Disminución: ↓ Relación Compleja: *						

Temperatura. La temperatura, que puede estar entre 180° C-250° C (FT de baja temperatura, LTFT) o de 300° C-350° C (FT de alta temperatura, HTFT), tiene una importante influencia sobre la probabilidad de crecimiento de la cadena.

El resultado que se presenta tras el incremento de la temperatura es un cambio hacia productos con un menor número de carbono en catalizadores de hierro, rutenio, y cobalto. La síntesis LTFT favorece los productos de diésel (C10-C20); sin embargo, también favorece la formación de productos más pesados (ceras) que deben ser objeto de transformación.

Así mismo la síntesis HTFT favorece más a las gasolinas y poco a las ceras, pero una cantidad considerable de producto ligero debe ser tratado. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el tratamiento último requiere de procesos con uso intensivo de energía.

Las presiones parciales de H₂ y CO. La presión de reacción es también importante, el proceso Fischer-Tropsch es operado en un intervalo de presión

total de 20 a 40 bar, altas presiones favorecen la selectividad hacia la producción de productos más pesados.

Las condiciones de operación del reactor de SFT es muy importante cuando se requiere gran selectividad. La mayoría de los estudios muestran que la selectividad de los productos cambia a productos más pesados y oxigenados con el incremento de la presión total. Pero si se incrementa la relación H_2/CO en el reactor, esto resulta en hidrocarburos ligeros y con contenido menor de olefinas.

La cantidad de inertes en el gas de síntesis tiene influencia negativa sobre la selectividad, debido a que las presiones parciales de H_2 y CO se reducen, todos los componentes principales de la biomasa derivados en gas de síntesis con excepción del H_2 y el CO (por ejemplo, CH_4 , N_2 y CO_2) pueden considerarse como inertes para la SFT (Tijmensen 2000).

Relación molar CO/H_2 . La SFT usa H_2 y CO en una relación que depende de la selectividad, cuando $\alpha = 0$ entonces $H_2/CO = 3$, cuando $\alpha = 1$ $H_2/CO = 2$. Para la selectividad encontrada en la practica la relación H_2/CO es cercana a 2.1.

En la mayoría de los casos la gasificación de biomasa resulta en una relación H_2/CO más baja en el gas de alimentación. La selectividad incrementa con el decremento de la relación H_2/CO , porque menos H_2 está disponible para terminar el crecimiento de la cadena. Al usar una reacción water-gas-shift (u otro proceso de reformado), se pueden hacer ajustes a la relación H_2/CO (Tijmensen 2000).

Selectividad de Anderson-Schulz-Flory. La probabilidad de crecimiento α es independiente de n y m es la fracción mol de un hidrocarburo con longitud de cadena n . α está definida por:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (2.18)$$

Aquí R_p y R_t son la velocidad de propagación y terminación, respectivamente. α determina la distribución total del número de carbono de los productos FT. El valor de α depende de las condiciones de reacción y el tipo de catalizador.

La ecuación Anderson-Schulz-Flory no distingue entre diferentes tipos de productos, en la práctica, se forma una mezcla multicomponente de productos, principalmente contiene parafinas y olefinas. Dependiendo de las condiciones de proceso y del catalizador, también se pueden formar productos oxigenados (por ejemplo, alcoholes, aldehídos), hidrocarburos ramificados, y β -olefinas (Hernández 2013).

2.11 Catalizadores

La selectividad de las reacciones SFT depende en gran medida del catalizador a usar; los componentes esenciales del catalizador son el promotor y el soporte.

El promotor es un activador de la reacción que puede ser en una ruta de oxidación (por ejemplo, potasio (K), o de reducción (platino (Pt), rubidio (Rb)), todo depende del elemento a utilizar. El soporte es un producto inactivo con una superficie grande que sirve de soporte a los componentes activos (Scherb 2007).

Solo los cuatro metales del grupo VIII: Fe, Co, Ni y Ru tienen suficiente actividad de hidrogenación de monóxido de carbono para garantizar su uso en la síntesis FT. De estos cuatro metales el más activo resulta ser el rutenio (Ru), por lo que presenta una selectividad bastante alta para producir hidrocarburos de alto peso molecular a bajas temperaturas, sin embargo, es el más costoso y tiene poca disponibilidad, por lo cual no tiene aplicación a gran escala.

El níquel (Ni) es menos activo y además presenta dos inconvenientes: resulta ser un catalizador con un gran poder de hidrogenación lo cual hace que produzca mucho más metano a comparación de los catalizadores de Co y Fe; el segundo inconveniente es que también forma carbonilos volátiles lo que causa una pérdida continua del metal por efecto de la temperatura y presión con la cual se lleva a cabo el proceso Fischer-Tropsch (Nassoy, 2009; Acevedo, 2009).

Por estas razones es que estos dos catalizadores no son tan utilizados para la síntesis de FT, siendo así el hierro (Fe) y el cobalto (Co) los principales catalizadores. De manera general, los óxidos de metales de transición son buenos catalizadores de las reacciones de hidrogenación de CO.

Los catalizadores basados en cobalto son utilizados cuando se requiere alta productividad, larga vida útil del catalizador, selectividad hacia los hidrocarburos lineales y baja actividad para la reacción WGS (Water Gas Shift). Las variables en la preparación del catalizador incluyen el tipo de precursor de cobalto y el nivel de carga, la estructura del soporte y la composición, la cantidad de promotores, y el procedimiento de pretratamiento (Gupta 2011).

Se pueden introducir sitios ácidos en el catalizador, los cuales pueden inducir la formación de parafinas ramificadas directamente durante la síntesis FT. Sin embargo, el agua puede inhibir estas reacciones secundarias de isomerización sobre los sitios ácidos, y también oxidar los sitios del cobalto, haciéndolos inactivos por rotaciones adicionales (reacciones).

Comercialmente se ha trabajado en dos distintas formas el proceso Fischer Tropsch, a bajas y altas temperaturas, utilizando catalizadores de Fe y Co para bajas temperaturas, y solo el Fe para altas temperaturas.

Tabla 2.3 Comparación general de los catalizadores de Cobalto y Hierro (Crocker 2010).

	Co	Fe
<i>Probabilidad de crecimiento de la cadena.</i>	Intermedio.	Entre bajo y alto.
<i>Actividad.</i>	Alto.	Alto.
<i>Selectividad de olefinas.</i>	Bajo.	Alto.
<i>Relación de alimentación H₂/CO.</i>	1.0 a 2+	0.5 a 2+
<i>WGS, actividad y selectividad de CO₂.</i>	Muy bajo.	Entre intermedio y alto.
<i>Selectividad de Metano.</i>	Intermedio.	Entre bajo y muy bajo.
<i>Temperatura.</i>	Solo bajo.	Entre bajo y alto
<i>Sensibilidad a la temperatura, energía de activación.</i>	Leve.	Leve.
<i>Sensibilidad a la temperatura, distribución de productos.</i>	Muy sensitivo.	Muy leve.

<i>Sensibilidad a la presión, distribución de productos.</i>	Mucho.	Leve.
<i>Tolerancia al azufre.</i>	Muy poco.	Intermedio.
<i>Estabilidad, tiempo de vida.</i>	Largo.	Largo.
<i>Precio.</i>	Costoso.	Entre barato y costoso.
<i>Separación de la cera.</i>	Fácil.	Muy Difícil.
<i>Solidez.</i>	Excelente.	Muy Deficiente.

La SFT realizada a baja temperatura a base de un catalizador de hierro, se realiza típicamente en el intervalo de temperaturas de 220° C a 250° C y el espectro de productos incluye cantidades sustanciales de moléculas de cadena larga, dando lugar a un sistema en el interior del reactor de tres fases (gas, líquido y sólido); otra forma de llevar a cabo la síntesis FT a baja temperatura es con un catalizador a base de cobalto, el cual opera a 220° C. La mayoría de los catalizadores actuales diseñados para obtener una elevada selectividad de ceras en la síntesis Fischer-Tropsch utilizan cobalto.

2.12 Reactores para la síntesis de Fischer Tropsch

La selección del reactor para la síntesis Fischer-Tropsch es un punto muy importante, el cual no se debe de tomar a la ligera, como se mencionó anteriormente las reacciones que intervienen en la síntesis FT son exotérmicas, debido a esto los reactores deben regular y eliminar la cantidad de calor que se genera, porque si no, las altas temperaturas pueden producir zonas de calentamiento que provocan depósitos de carbón sobre la superficie de los catalizadores utilizados, con lo cual estos se desactivan y la síntesis pierde rendimiento y a la vez rapidez de reacción (Nassey 2009).

Existen distintos reactores para los procesos químicos, los cuales van desde el por lotes (batch), hasta los de flujo continuo como los de tanque agitado (CSTR) o flujo pistón (PFR). Cada tipo de reactor cuenta con características únicas que los hacen apropiados para un cierto tipo de proceso.

En la actualidad, los reactores tubulares son los más utilizados. Estos reactores pueden ser mono-tubulares o multi-tubulares. El mayor problema que se presenta al utilizar este tipo de reactores es el retiro del calor generado por las reacciones, este problema se ve reflejado en bajas productividades por volumen de reactor.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Desarrollo del modelo

En esta sección se presentan todas las reacciones involucradas en la síntesis de Fisher-Tropsch. Para analizar el efecto de la temperatura sobre la cinética de la reacción y el diseño del reactor, se formula una ecuación de balance de energía. La cinética y las velocidades de reacción se basan en el mecanismo propuesto [L. A. Díaz-Trujillo *et al.* 2018]. La descripción detallada sobre todas las consideraciones utilizadas para el modelado se muestra a continuación.

3.2 Velocidad de reacción

De acuerdo con trabajos anteriores, se demostró que el catalizador de cobalto prefiere la ruta de inserción de CO como mecanismo de reacción. Este mecanismo de reacción consta de tres partes: activación, formación de especies intermedias y formación de producto como se muestra en la Tabla 3.1.

Las velocidades de reacción dependen de la ecuación de Arrhenius y los parámetros de equilibrio con la ecuación de Vant Hoff (Tabla 3.1) donde el concepto de evento simple se introduce dentro de los factores de frecuencia.

Tabla 3.1 Pasos del mecanismo de SFT sobre catalizadores a base de Co (Díaz-Trujillo et al., 2018).

Step	Reacciones elementales	parámetro cinético	Factor de frecuencia, k_0	Energía, E_A y ΔH (kJ/mol)
1	Activación $CO + * \rightleftharpoons CO^*$	K_1	1.98×10^{-4} (MPa ⁻¹)	-48.9
2	$H_2 + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	K_2	4.92×10^{-4} (Mpa ⁻¹)	-9.4
3 ^{DS}	Especies intermediarias $CO^* + C_{n-1}H_{2n-1}^* \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}CO^* + *$ $n \geq 3$	k_3	1.24×10^9 (mole/(g _{cat} -h))	92.8
4	$C_{n-1}H_{2n-1}CO^* + H^* \rightleftharpoons C_{n-1}H_{2n-1}CHO^* + *$ $n \geq 3$	K_4	1.08×10^6 (mole/(g _{cat} -h))	16.2
5	$C_{n-1}H_{2n-1}CHO^* + 2H^* \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}^* + OH^* + *$ $n \geq 3$	K_5	2.94×10^{-1} (mole/(g _{cat} -h))	11.9
6	Formación de agua $OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O + 2*$	K_6	4.77×10^6 (Mpa)	14.5
7 ^{DS}	n-parafinas $CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4 + 2*$ $C_2H_5^* + H^* \rightarrow C_2H_6 + 2*$ $C_nH_{2n+1}^* + H^* \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2*$ $n \geq 3$	k_{7M} k_{7E} $*k_7$	2.21×10^8 1.36×10^8 1.36×10^8 (mole/(g _{cat} -h))	65.4 76.4 75.5
8 ^{DS}	1-olefinas $C_2H_5^* + * \rightarrow C_2H_4 + H^* + *$ $C_nH_{2n+1}^* + * \rightarrow C_nH_{2n} + H^* + *$ $n \geq 3$ * = Sitio activo DS = Paso controlante	k_{8E} $*k_8$	1.38×10^8 1.23×10^9 (mole/(g _{cat} -h))	93.1 90.1

La formación de productos solo consistirá en n-parafinas, 1-olefinas y agua porque el uso de catalizadores a base de cobalto evita a otros compuestos como alcoholes, compuestos ramificados, aldehídos, etc. Las n-parafinas se forman a partir de una eliminación reductora (paso 7) mientras que las 1-olefinas se producen mediante una eliminación de hidruro β seguida de desorción (paso 8).

El número de eventos simples $n_{e,i}$ es la relación entre el número de simetría global de reactivo $\sigma_{gl,r}$ y los estados de transición $\sigma_{gl,\ddagger}$. Los cálculos de números de simetría global se determinan cuando un rotor terminal tiene más de una

conformación indistinguible en el eje colineal del enlace simple con respecto al resto de la molécula [E. S. Domalski *et al.* 1988].

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{A_i}}{RT}\right); \quad \text{Ecuación de Arrhenius} \quad (3.1)$$

$$\frac{d \ln(K_{eq-i})}{dT} = \left(-\frac{\Delta H_i^0}{RT^2}\right); \quad \text{Ecuación de Van't Hoff} \quad (3.2)$$

$$k_i = n_{e,i} \tilde{k}_i \quad \text{Evento simple} \quad (3.3)$$

La Tabla 3.2 resume las tasas de cinética desarrolladas por la cinética de LHHW, donde se supone que uno o más pasos son determinantes y otros pasos se consideran reversibles y están en cuasi-equilibrio. Las tasas de reacción se dan en función de las fracciones de sitio libre θ_L y las fracciones ocupadas por especies intermedias θ_i . Cuando se desarrolla el modelo, aparece el parámetro α_n , que es el parámetro de distribución de Anderson-Schulz-Flory que se introdujo para el estudio de las reacciones de polimerización [E. W. Kuipers *et al.* 1995]. El parámetro ASF es útil para describir el comportamiento cinético de la síntesis de Fischer-Tropsch.

Cabe señalar que el concepto de evento simple también aparece dentro de la distribución de ASF. Finalmente, la formación de n-parafinas, para 1 y 2 carbonos, debe modelarse con una cinética diferente a la del resto de n-parafinas. De la misma forma ocurre con la 1-olefina de 2 carbonos. Las tasas netas de reacción de los reactivos se muestran en la Tabla 2, que dependen de las tasas de producción de cada especie formada como n-parafina y 1-olefina.

Tabla 3.2 Resumen de las tasas de reacción netas basadas en estequiometría, cinética de LHHW y concepto de evento simple [L. A. Díaz-Trujillo et al. 2018].

Leyes de velocidad		
$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ <i>n-parafinas</i> $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ <i>1-olefinas</i>		
$R_{CO} = \sum_1^n n(R_{C_nH_{2n+2}} + R_{C_nH_{2n}})$	$R_{H_2} = \sum_1^n [(2n + 1)R_{C_nH_{2n+2}} + 2nR_{C_nH_{2n}}]$	
$R_{H_2O} = -R_{CO}$		
Velocidad de productos		
n-Parafinas $R_{CH_4} = k_{7M}K_2P_{H_2}\alpha_1\theta_L^2$ $R_{C_2H_6} = k_{7E}K_2P_{H_2}\alpha_1\alpha_2\theta_L^2$ $R_{C_nH_{2n+2}} = n_{epn}\widetilde{k}_7K_2P_{H_2}\alpha_1\alpha_2\prod_{i=3}^n\alpha_i\theta_L^2 \quad n \geq 3$	1-olefinas <p style="text-align: center;">-----</p> $R_{C_2H_4} = k_{8E}\sqrt{K_2P_{H_2}}\alpha_1\alpha_2\theta_L^2$ $R_{C_nH_{2n}} = n_{eon}\widetilde{k}_8\sqrt{K_2P_{H_2}}\alpha_1\alpha_2\prod_{i=3}^n\alpha_i\theta_L^2 \quad n \geq 3$	
$\theta_L = \frac{1}{1 + K_1P_{CO} + \sqrt{K_2P_{H_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2K_6}}\frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} + \left(\sqrt{K_2P_{H_2}} + \frac{1}{K_2K_5K_6}\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_2^{1.5}K_4K_5K_6}\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.5}}\right)(\alpha_1 + \alpha_1\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2\sum_{i=3}^n\prod_{i=3}^n\alpha_i)}$		
Distribución Anderson-Shultz-Flory		
$n=1$	$n=2$	$n \geq 3$
$\alpha_1 = \frac{k_3K_1P_{CO}}{k_3K_1P_{CO} + k_{7M}\sqrt{K_2P_{H_2}}}$	$\alpha_2 = \frac{k_3K_1P_{CO}}{k_3K_1P_{CO} + k_{7E}\sqrt{K_2P_{H_2}} + k_{8E}}$	$\alpha_n = \frac{k_3K_1P_{CO}}{k_3K_1P_{CO} + n_{epn}\widetilde{k}_7\sqrt{K_2P_{H_2}} + k_{8n}n_{eon}\widetilde{k}_8}$

3.3 Diseño del reactor

El modelo cinético se incluyó en los balances de masa y el balance de energía para las reacciones SFT, para un reactor tubular unidimensional pseudo-homogéneo (flujo de tapón ideal). La ecuación de continuidad de un producto de referencia *i* sobre un elemento *Z* de longitud de reactor infinitesimal, se puede escribir como:

$$\frac{dF_i}{dz} = A_T\rho_B R_i \quad i = 1, 2 \dots (2n + 2) \tag{3.4}$$

Aquí las condiciones iniciales son:

$$F_i(0) = 0 \text{ cuando, } z = 0 \quad (3.5)$$

($2n + 2$) ecuaciones de continuidad, una para cada producto con longitud de cadena entre 1 y n , se integran numéricamente para cada condición simulada, considerando:

$$P_i = P_0 \frac{F_i}{F_T} \quad (3.6)$$

Aquí: $i = CO, H_2, H_2O, n - \text{parafinas y } 1 - \text{olefinas}$; $F_T = \sum_{i=1}^{2n+2} F_i$. (3.7)

3.4 Balance de energía

El balance de energía está representado por la Ecuación (3.8), considerando el número de reacciones calculadas en el balance de masa, la capacidad calorífica promedio ($\overline{C_p}$) ecuación (que involucra a todas las especies generadas por las reacciones de Fischer-Tropsch, y el calor de cada reacción (ΔH_j)).

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_T \rho_B U (T_c - T) - \sum_{j=1}^{2n+2} \Delta H_j R_j}{F_T \overline{C_p}} \quad (3.8)$$

$$\overline{C_p} = \sum_{i=1}^{2n+2} \frac{F_i}{F_T} C_{p_i} \quad (3.9)$$

Las condiciones iniciales son:

$$T(0) = T_0 \text{ cuando } z = 0 \quad (3.10)$$

Se utilizaron parámetros termodinámicos para calcular el cambio de entalpía del conjunto de reacciones involucradas en el FTS, el cambio de entalpía se define como:

$$\Delta \hat{H}_r = \Delta \hat{H}_r^\circ + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p(T) dT \quad (3.11)$$

Aquí, $\Delta \hat{H}_r$ es el cambio de entalpía en kJ mol^{-1} , $\Delta \hat{H}_r^\circ$ es el cambio de entalpía en condiciones estándar en kJ mol^{-1} y ΔC_p es la capacidad calorífica de la mezcla en $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}$ evaluado en un intervalo específico de temperatura, T en K. La capacidad calorífica de la mezcla se establece como:

$$\int \Delta C_p(T) dT = \sum_{i=1}^{nc} \left[v_i \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p(T) dT \right] \quad (3.12)$$

Aquí, ΔC_p es la capacidad calorífica de la mezcla total en $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, v_i es el coeficiente estequiométrico y T es el intervalo de temperatura evaluado en K. Con base en fórmulas mecánicas estadísticas, ecuaciones autoconsistentes para calcular los C_p , se utilizaron la capacidad calorífica del gas ideal y la entalpía desarrolladas respectivamente por Aly et al. (1981). La ecuación para la capacidad calorífica se define como:

$$C_p^* = B + C \left[\frac{(D/T)}{\sinh(D/T)} \right]^2 + E \left[\frac{(F/T)}{\coth(F/T)} \right]^2 \quad (3.13)$$

Esta ecuación contiene solo cinco constantes. Y la integración directa de la ecuación da la entalpía.

$$H^* = BT + CT \left(\frac{D}{T} \right) \coth \left(\frac{D}{T} \right) - ET \left(\frac{D}{T} \right) \tanh \left(\frac{F}{T} \right) + A \quad (3.14)$$

Aquí aparece la constante A debido a la integración. Para las ecuaciones C_p^* y H^* , el parámetro A está en cal mol^{-1} ; B está en $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; C está en $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; D está en K; E está en $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ y F está en K. Sustituyendo la ecuación en la ecuación (10) en (8) se obtiene:

$$\int \Delta C_p(T) dT = \sum_{i=1}^{nc} v_i [H_T^* - H_{T_{ref}}^*] \quad (3.15)$$

3.5 Simulación del proceso

La simulación se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho empacado (PBR), cubierto por un intercambiador de calor doble, que consiste en reactor tubular colocado concéntricamente dentro de otra tubería de mayor diámetro (intercambiador) con los accesorios adecuados para dirigir el flujo en paralelo de una sección a la siguiente.

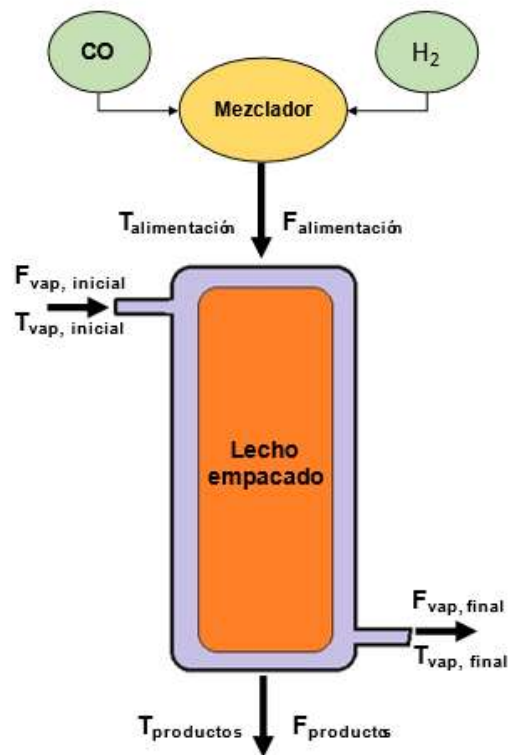


Figura 3.1 Simulación del proceso para la SFT.

La corriente reactiva es alimentada desde un mezclador, que dosifica los gases provenientes del proceso de gasificación. El flujo alimentado entra al reactor a 493.15 K, la temperatura del vapor sobrecalentado inicial es de 503.15 K, conforme la temperatura en el reactor aumenta, inicia la reacción de SFT.

Aquí los flujos están dados en mol/h, de acuerdo con el número de carbonos simulados tendrán $(2n+2)$ ecuaciones diferenciales. La simulación se lleva a cabo de manera no-isotérmica y suponiendo que la presión se mantiene constante a lo largo del reactor.

Entalpías de reacción, energías de activación y capacidades caloríficas fueron utilizados en la simulación para completar los cálculos de velocidades de reacción y balances de energía respectivamente.

El simulador comienza por resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas haciendo uso de MATLAB, resuelve ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), utilizando el método de Ruge-Kutta de 4º orden.

Para el balance de energía, fue necesario la integración del polinomio (3.13) para calcular la capacidad calorífica de la mezcla, y el cambio de la entalpia de reacción en función de la temperatura (3.15).

Finalmente, las temperaturas de la mezcla reaccionante y la de la corriente de vapor sobrecalentado son obtenidas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Condiciones de operación

Se desarrolló el modelo cinético; así como los balances de masa y energía para las reacciones FT, los datos de operación se obtuvieron de la literatura (G. Chabot y col., 2015). Se tomaron distintas relaciones molares (H_2/CO), desde 1 hasta 3 (G. Chabot y col., 2015; G. Jiménez-García y R. Maya-Yescas, 2015) en incrementos 0.5, considerando como reactivo limitante al H_2 . Se simuló en Matlab® el reactor de lecho empacado (PBR) usando el modelo dado por las ecuaciones (4-11) y los parámetros reportados en la Tabla 4.1.

Tabla 4. 1 Parámetros y valores para las condiciones de entrada de un PBR para la SFT.

Parámetro	Valor
P_0	2 Mpa
T_0	298.15 K
$\theta_{H_2/CO}$	1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0
T_{vap}	503.15 K

Se obtuvieron perfiles de temperatura en el reactor y la temperatura de vapor de calentamiento (sección 4.2) del intercambiador, las conversiones de los reactivos (sección 4.3), los flujos molares de productos (sección 4.4), la composición molar de H_2 y H_2O (sección 4.5) y el rendimiento global para cada producto (sección 4.6).

4.2 Perfil de temperatura

En la Figura 4.1 se muestran los perfiles de temperatura en el reactor para las diferentes relaciones molares de alimentación H_2/CO . Los perfiles comienzan a la temperatura de entrada del reactor (293.15 K), luego incrementan rápidamente por el calentamiento del vapor y después siguen aumentando lentamente por el calor de la reacción. El perfil para la relación molar $H_2/CO = 1$ presenta un cambio de temperatura abrupto hasta 652 K, que luego disminuye rápidamente hasta 597 K, subiendo lentamente después a lo largo del reactor. Para la simulación de las relaciones molares H_2/CO de 1.5, 2, 2.5 y 3, se observa un rápido incremento donde para $H_2/CO = 1.5$ se alcanza una temperatura de 531 K y para $H_2/CO = 3$ 452 K; en todos los casos la temperatura incrementa lentamente a lo largo del reactor. En la Figura 4.1, se

puede notar que, conforme aumenta relación molar H_2/CO , la temperatura de la corriente de salida del reactor es menor.

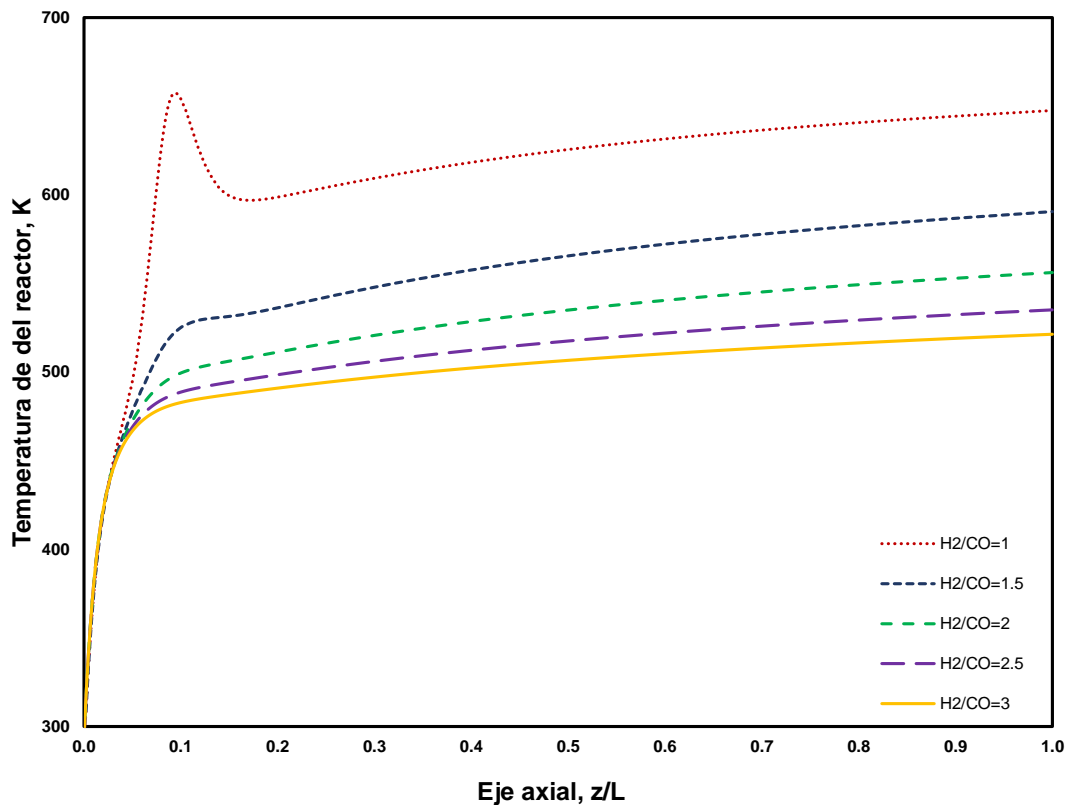


Figura 4.1 Perfil de temperatura en el reactor de SFT con distintas relaciones de alimentación.

Los perfiles de temperatura del vapor sobrecalentado (Figura 4.2) en el intercambiador de calor para las diferentes relaciones molares H_2/CO , comienzan a la temperatura de entrada del intercambiador que es de 503.15 K, después se observa que la temperatura disminuye debido a la cesión de calor hacia el reactor con el fin de que inicien las reacciones FT, enseguida debido al calor generado por las reacciones se observa un incremento de temperatura en la corriente de calor.

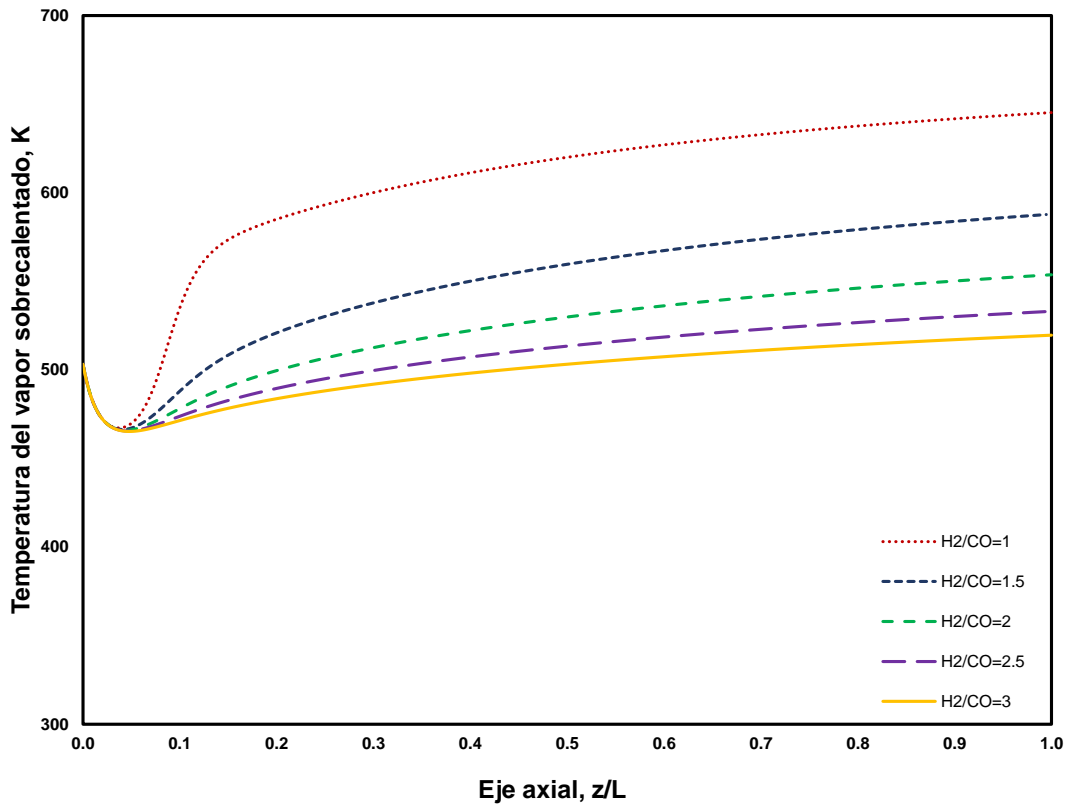


Figura 4.2 Perfil de temperatura en la corriente de vapor sobrecalentado a distintas relaciones de alimentación.

Avanzando la reacción, las temperaturas del reactor y del vapor se igualan; ese equilibrio térmico provoca que el vapor sobrecalentado cambie su función de calentar a enfriar la corriente de salida de productos.

4.3 Análisis de conversiones

En la Figura 4.3 se muestran los perfiles de conversión de reactivos; se observa que la conversión de H_2 y CO para las relaciones molares H_2/CO de 1 y 1.5 es significativamente mayor que el resto de las relaciones H_2/CO , por lo que se esperaría que para estas dos relaciones molares el rendimiento de productos sea mayor.

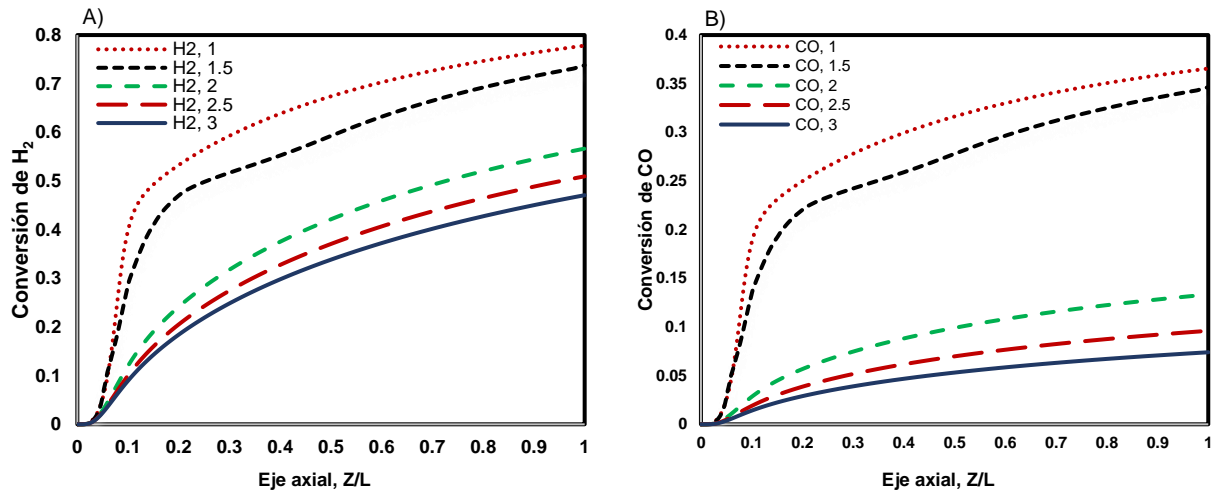
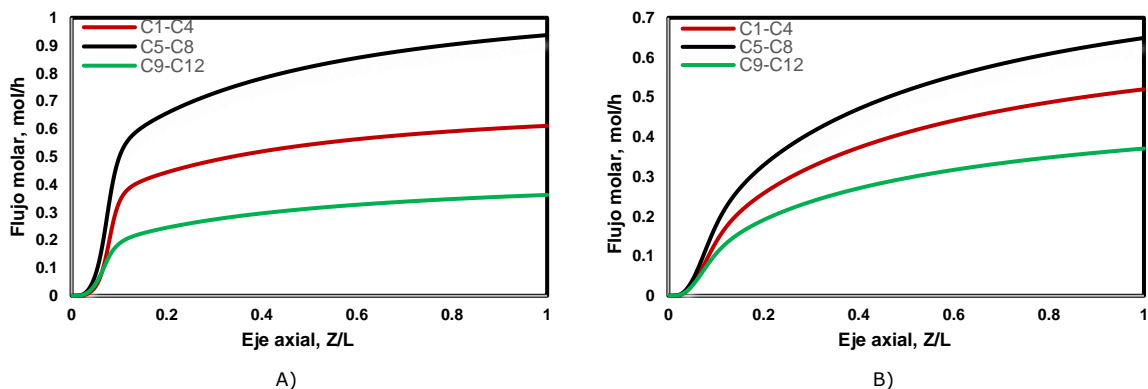


Figura 4.3 Conversión del A) H_2 y B) CO a diferentes relaciones de alimentación.

4.4 Perfiles de flujos molares

En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de flujo de n -Parafinas en cohortes de C_1-C_4 , C_5-C_8 y C_9-C_{12} , la tendencia de todos los flujos de los cohortes es creciente conforme aumenta la longitud del reactor. Al inicio de la reacción el rendimiento a productos es lento ya que la corriente reactiva está fría, al incrementar la temperatura debido al intercambiador de calor el rendimiento incrementa rápidamente (Figura 4.4) donde la reacción avanza lentamente a lo largo del reactor.



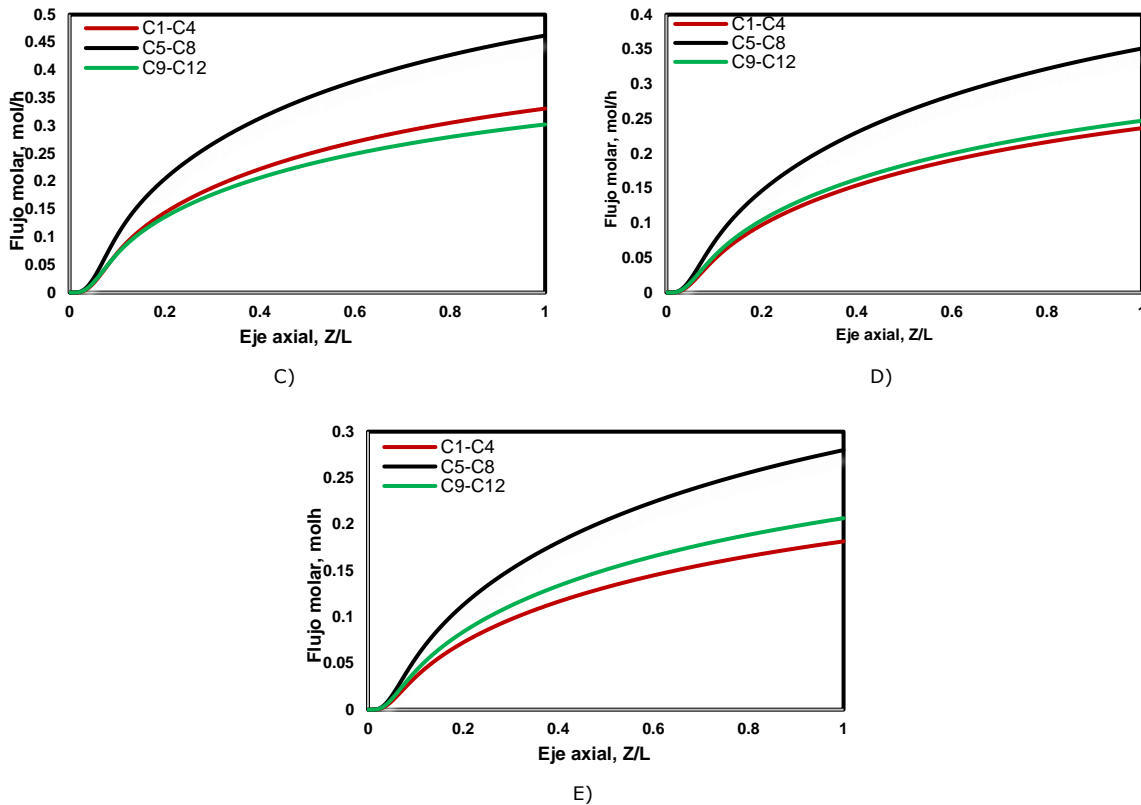


Figura 4. 4 Flujo molar de *n*-Parafinas. A) $H_2/CO=1.0$, B) $H_2/CO = 1.5$, C) $H_2/CO=2.0$, D) $H_2/CO=2.5$, E) $H_2/CO = 3.0$

Es de resaltarse que las relaciones (H_2/CO) pequeñas presentan rendimientos más grandes de productos de los tres cortes más ligeros; y que la formación de hidrocarburos de cadena larga (C_9-C_{12}) se favorece por relaciones (H_2/CO) mayores. Este incremento en la formación de hidrocarburos de cadena larga no afecta a la producción de hidrocarburos de cadena mediana (C_5-C_8), sin embargo, si compete con la producción de hidrocarburos de cadena corta (C_1-C_4).

La Figura 4.5 muestra los perfiles de flujo de 1-Olefinas en los cohortes (C_2-C_4), (C_5-C_8) y (C_9-C_{12}). La tendencia de todos los cohortes es creciente conforme aumenta la longitud del reactor debido al aumento de temperatura. Nótese que la distribución de productos de las 1-Olefinas (Figura 4.5) no tiene el mismo comportamiento que las *n*-Parafinas (Figura 4.4), en el caso de las olefinas la competencia entre la formación de los 3 cohortes de hidrocarburos no es modificada significativamente por la relación de H_2/CO .

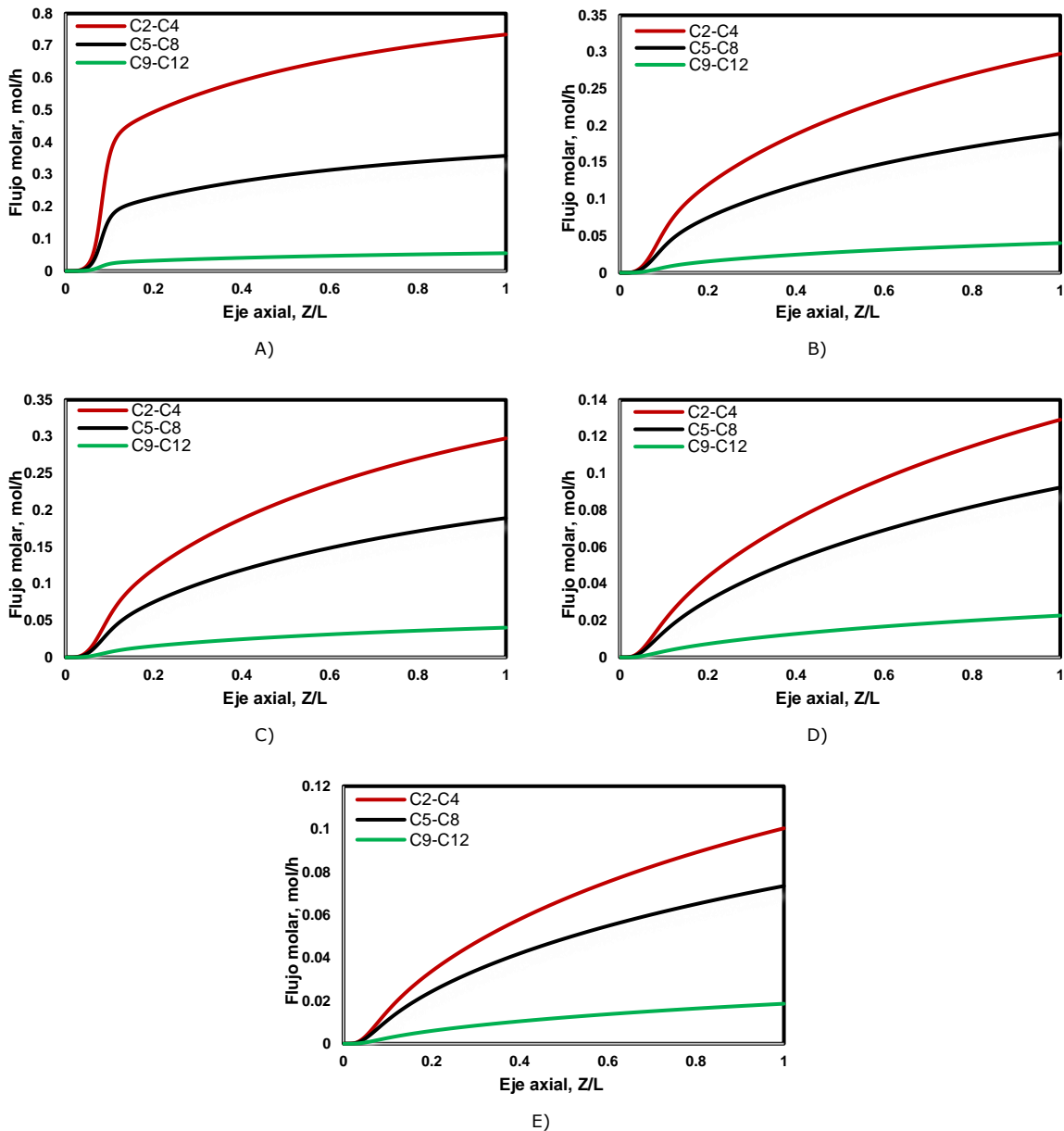


Figura 4.5 Flujo molar de 1-Olefinas. A) $H_2/CO=1.0$, B) $H_2/CO=1.5$, C) $H_2/CO=2.0$, D) $H_2/CO=2.5$, E) $H_2/CO=3.0$

4.5 Análisis de rendimientos

En la Figura 4.6 se muestra el rendimiento del metano, etano y etileno, el cual en todos los casos es muy bajo. Sin embargo, el rendimiento de estos productos de cadena corta es beneficiado por las relaciones molares pequeñas.

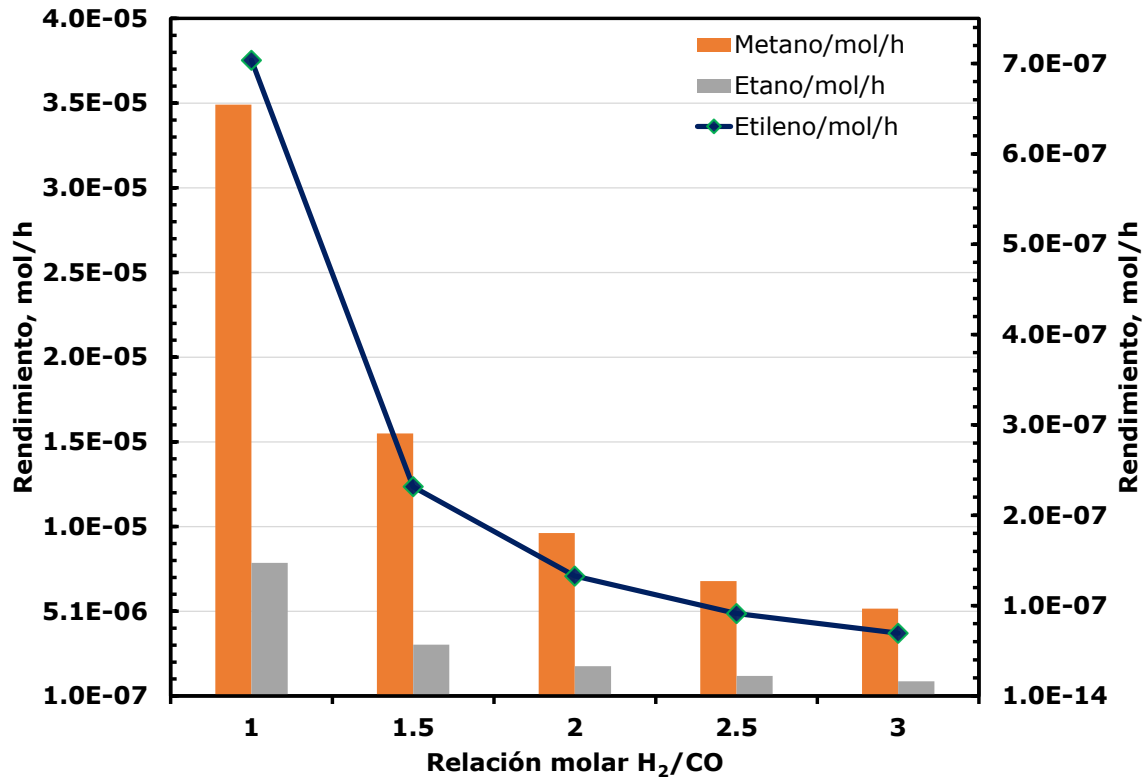


Figura 4.6 Rendimiento de Metano, Etano y Etileno

En la Figura 4.7 se muestra el rendimiento de Propano, Butano, Pentano, Propileno, Buteno y Penteno; el rendimiento de estos productos en todos los casos es muy bajo. Sin embargo, el rendimiento de estos productos de cadena media se ve favorecido por las relaciones molares pequeñas.

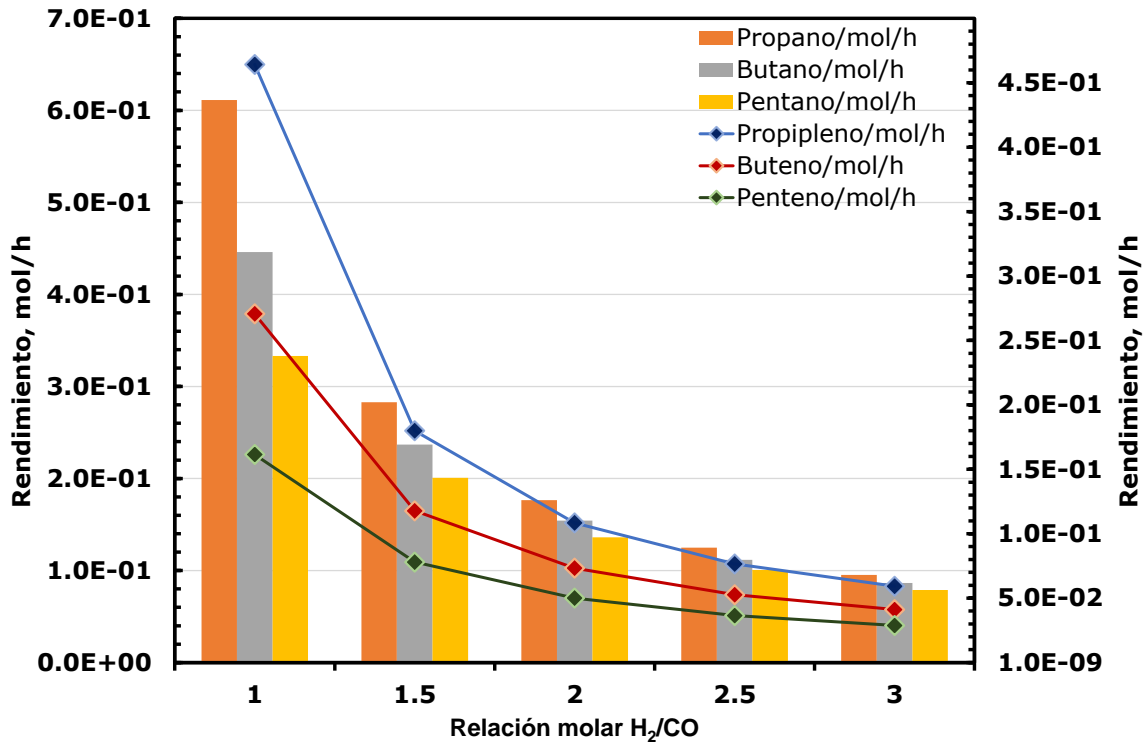


Figura 4.7 Rendimiento de Propano, Butano, Pentano, Propileno, Buteno y Penteno.

En la Figura 4.8 se muestra el rendimiento de Hexano, Heptano, Octano, Nonano, Decano, Undecano, Dodecano, Hexeno, Hepteno, Octeno, Noneno, Deceno, Undeceno y Dodeceno. El rendimiento de estos productos al igual que en los casos anteriores es bajo, donde el rendimiento de productos de cadena mediana y larga se ve favorecido por las relaciones molares H_2/CO pequeñas.

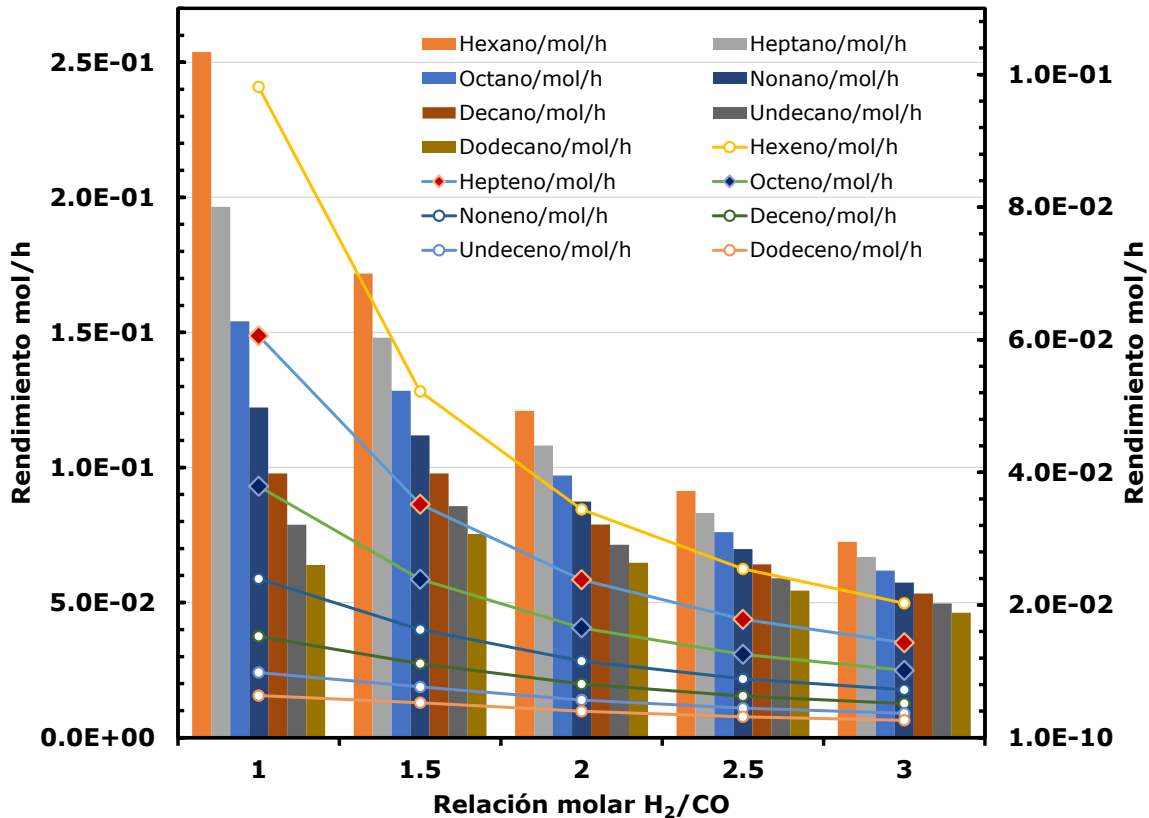


Figura 4.8 Rendimiento de Hexano, Heptano, Octano, Nonano, Decano, Undecano, Dodecano, Hexeno, Hepteno, Octeno, Noneno, Deceno, Undeceno y Dodeceno.

4.6 Fracciones molares

En la Figura 4.9 se muestra el perfil de la fracción molar de H_2 . En todos los casos el perfil de la concentración disminuye conforme al longitud del reactor aumenta, al inicio la concentración del H_2 disminuye lentamente por que la corriente de reactivos está a una temperatura baja, luego la corriente se calienta debido al vapor y la velocidad reacción aumenta agotando rápidamente el H_2 y provocando la posterior ralentización de la reacción.

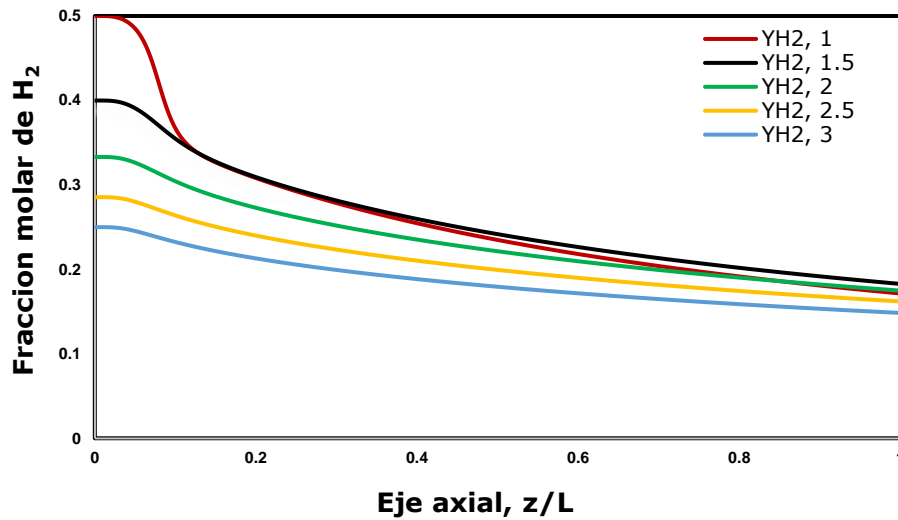


Figura 4.9 Fracción molar de H₂.

Cabe resaltar que si la relación molar H₂/CO es mayor entonces la cantidad de H₂ que entra al reactor es menor, así que los perfiles de concentración de H₂ para relaciones mayores H₂/CO se superponen a los perfiles que corresponden a relaciones menores.

En la Figura 4.10 se muestra el perfil de fracción molar del H₂O producida. En todos los casos el perfil de concentración del H₂O incrementa, conforme la longitud del reactor aumenta, al inicio la concentración de H₂O incrementa lentamente por que la corriente de reactivos está a una temperatura baja, luego la corriente reactiva se calienta debido al vapor, la reacción avanza y da paso a la formación de H₂O. En todos los casos la cantidad de agua que se forma es muy grande, ya que la cinética usada para la simulación solo considera la formación de moléculas de H₂O para separar los átomos de Oxígeno y de Carbono (Tabla 3.2).

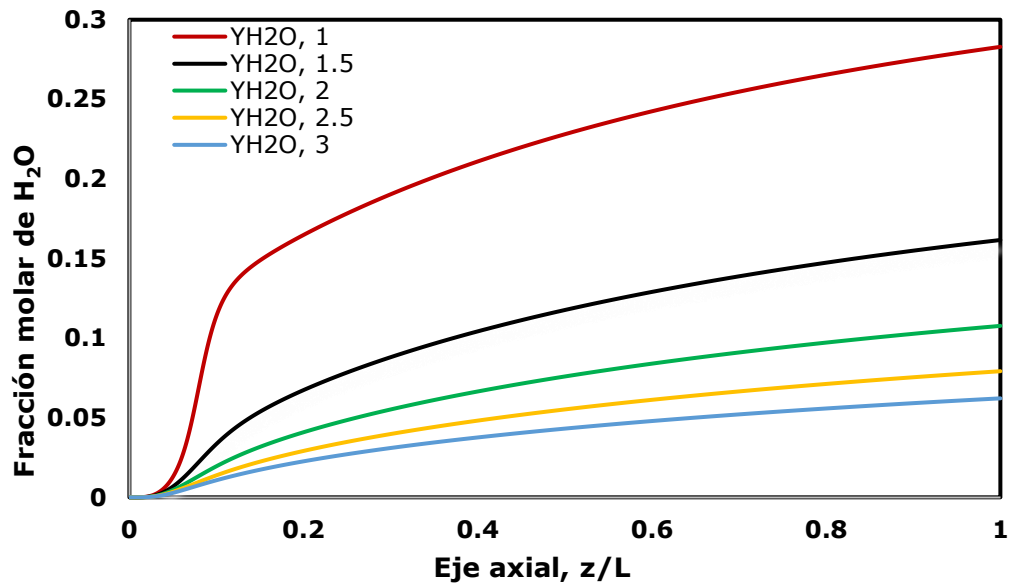


Figura 4.10 Fracción molar de H₂O.

Cabe señalar que, si la relación H₂/CO es mayor, entonces la fracción molar del H₂O será menor ya que hay mucho CO en exceso, así que los perfiles de concentración de H₂O para relaciones menores H₂/CO se superponen a los perfiles que corresponden a relaciones mayores.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El modelo para la Síntesis de Fischer-Tropsch sobre catalizadores de Cobalto a partir de gas de síntesis parte de un análisis cinético, donde se introdujo el concepto de evento simple. La simulación desarrollada considera un análisis termodinámico que toma en cuenta mecánica estadística (Ec. 3.14) para evaluar el cambio de entalpía (ΔH_r^0) de las reacciones involucradas en la SFT y realizar así un balance de energía más preciso.

Por lo anterior, y de acuerdo con los casos descritos en la sección 4.1 y las condiciones de operación establecidas (Tabla 4.1), es en el caso I donde se obtiene la mejor selectividad a productos.

El comportamiento de la temperatura, tanto del reactor como de la corriente de vapor sobrecalentado en el caso I, es determinante para que la distribución de productos sea la deseada. La principal ventaja de esta simulación es que la temperatura inicial de la corriente reactiva (293.15 K) es significativamente baja, por lo que conllevaría a menores costos de operación.

Aunque el proceso es altamente exotérmico, las temperaturas de salida del reactor, obtenidas en los diferentes casos, se encuentran en el intervalo de 521 K a 647 K, lo que demuestra que se puede obtener buena selectividad sin llegar a altas temperaturas, en las cuales no se podría garantizar la distribución de hidrocarburos deseada y aumentaría la probabilidad de formación de ceras que, para términos económicos, no serían viables puesto que se tienen que remover.

Dentro de los casos simulados, conforme se va variando la relación de alimentación (CO/H_2), la conversión de H_2 y CO va decayendo, teniendo el H_2 y CO su mayor conversión cuando la relación molar es cercana a 1.

La SFT suele clasificarse bajo dos regímenes de temperatura; a baja temperatura y a alta temperatura. El modelo desarrollado predice buena conversión a bajas temperaturas de operación, siendo un instrumento útil para el diseño de reactores de Síntesis Fischer-Tropsch.

5.2 Recomendaciones para trabajo a futuro

1. Desarrollar controles retroalimentados para la Síntesis Fischer-Tropsch, con el objetivo de buscar buena estabilidad en el proceso con la mayor rentabilidad posible.
2. El diseño del reactor en el presente trabajo parte del análisis unidimensional, por lo que el desarrollo de un estudio bidimensional del reactor para la Síntesis Fischer-Tropsch es el siguiente paso para mejorar la precisión.
3. Realizar el análisis de caída de presión y evaluar el efecto que tiene sobre las presiones parciales de los reactivos, a diversas condiciones de operación.
4. Hacer el análisis de fenómenos de transporte tomando en cuenta el fenómeno de reacción-difusión intra-partícula catalítica.
5. Seguir incorporando la información de catalizadores mejorados desarrollados recientemente, ya que persiguen mejorar la selectividad, que sin duda es un objetivo relevante para la implementación del proceso a nivel industrial.

Referencias Bibliográficas

ANONYMOUS

n.d. A Mathematical modeling of catalytic mili-fixed bed reactor for FTS-Chabot & Guilet.pdf.

ARIS, RUTHERFORD

1989 The Progress of the Reaction in Time. *Elementary Chemical Reactor Analysis*: 84–112. doi: 10.1016/b978-0-409-90221-1.50011-6.

BENOIT, JEREMIAH, DEREK PERRY and KANCHAN MONDAL

2017 Fischer-Tropsch Synthesis in supercritical Co₂ – Inhibition of Co₂ selectivity for enhanced hydrocarbon production. *Fuel*, 209 (March): 383–393. doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.012.

CHEN, WEI, IVO A.W. FILOT, ROBERT PESTMAN, *et al.*

2017 Mechanism of Cobalt-Catalyzed CO Hydrogenation: 2. Fischer-Tropsch Synthesis. *ACS Catalysis*, 7 (12): 8061–8071. doi: 10.1021/acscatal.7b02758.

DÍAZ-TRUJILLO, LUIS A., GILBERTO TOLEDO-CHÁVEZ, GLADYS JIMÉNEZ-GARCÍA, *et al.*

2018 Modelling Laboratory Fischer-Tropsch Synthesis Using Cobalt Catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16 (11): 1–19. doi: 10.1515/ijcre-2017-0219.

DOMALSKI, EUGENE S and ELIZABETH D HEARING

1988 Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 1 de October: 1637–1678. doi: 10.1063/1.555814.

GARCÍA, ANTONIO, JAVIER MONSALVE-SERRANO, D. VILLALTA, *et al.*

2019 Potential of e-Fischer Tropsch diesel and oxymethyl-ether (OMEx) as fuels for the dual-mode dual-fuel concept. *Applied Energy*, 253 (July): 113622. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113622.

GUETTEL, ROBERT and THOMAS TUREK

2009 Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: A simulation study. *Chemical Engineering Science*, 64 (5): 955–964. doi: 10.1016/j.ces.2008.10.059.

HE, NAIEN, YANYAN HU, CORNELIUS M. MASUKU, *et al.*

2019 110th Anniversary: Fischer-Tropsch Synthesis for Multiphase Product Recovery through Reactive Distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58 (29): 13249–13259. doi: 10.1021/acs.iecr.9b02352 [RESEARCH-ARTICLE].

HUVE, JOFFREY

2018 Highly selective , active and stable Fischer-Tropsch catalyst using entrapped iron nanoparticles in silicalite-1 Joffrey Huve To cite this version: HAL Id: tel-01721319 Highly selective , active and stable Fischer-Tropsch catalyst using entrapped iron n.

JAGER, B. and R. ESPINOZA

1995 Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, 23 (1): 17–28. doi: 10.1016/0920-5861(94)00136-P.

KUIPERS, E. W., I. H. VINKENBURG and H. OOSTERBEEK

1995 Chain length dependence of α -Olefin readsorption in fischer-tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*. doi: 10.1006/jcat.1995.1068.

LOZANO-BLANCO, GISELA, JORIS W. THYBAUT, KARINE SURLA, *et al.*

2008 Single-event microkinetic model for fischer-tropsch synthesis on iron-based catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (16): 5879–5891. doi: 10.1021/ie071587u.

NAVAS-ANGUITA, ZAIRA, PEDRO L. CRUZ, MARIO MARTÍN-GAMBOA, *et al.*

2019 Simulation and life cycle assessment of synthetic fuels produced via biogas dry reforming and Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*, 235 (September 2017): 1492–1500. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.147.

NEKHAMKINA, OLGA and MOSHE SHEINTUCH

2019 Cross-flow reactor design for Fischer Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 372 (April): 277–293. doi: 10.1016/j.cej.2019.04.060.

SAEIDI, SAMRAND, MASOUD TALEBI AMIRI, NOR AISHAH SAIDINA AMIN, *et al.*

2014 Progress in reactors for higherature fischer-tropsch process: Determination place of intensifier reactor perspective. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. doi: 10.1515/ijcre-2014-0045.

TODIC, BRANISLAV, MILOS MANDIC, NIKOLA NIKACEVIC, *et al.*

2018 Effects of process and design parameters on heat management in fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35 (4): 875–889. doi: 10.1007/s11814-017-0335-3.

TOLEDO-CHÁVEZ, GILBERTO

2018 *OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS POR EL PROCESO FISCHER-TROPSCH UTILIZANDO GAS DE SÍNTESIS PROVENIENTE DE GASIFICACIÓN DE ASERRÍN DE PINO*. 2018. Morelia.

ANEXOS

Anexo A. Datos termodinámicos para el balance de energía en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Datos obtenidos del análisis de cambio de entalpía para las reacciones de Fischer-Tropsch de n-parafinas

n-parafinas			
#C			▲ Hr°+∫ΔCp dT
	▲ Hr° / kJ/mol	∫ΔCp dT / kJ/mol	▲ H ref / kJ/mol
1	-205.82186	-8.263261208	-214.0851212
2	-346.42372	-13.90028917	-360.3240092
3	-498.58558	-18.86451907	-517.4500991
4	-650.99744	-23.35753626	-674.3549763
5	-803.2693	-28.41495698	-831.684257
6	-954.75116	-33.25989417	-988.0110542
7	-1106.76302	-38.08050339	-1144.843523
8	-1259.16488	-42.91025294	-1302.075133
9	-1410.45674	-47.74656644	-1458.203306
10	-1562.4786	-52.56174984	-1615.04035
11	-1714.75046	-57.3724373	-1772.122897
12	-1866.34232	-62.18379596	-1928.526116
13	-2018.69418	-67.00748921	-2085.701669
14	-2170.66604	-100.6757945	-2271.341835
15	-2322.6379	-76.60883101	-2399.246731
16	-2474.99976	-81.47334436	-2556.473104
17	-2626.58162	-86.2629105	-2712.84453

Datos obtenidos del análisis de cambio de entalpía para las reacciones de Fischer-Tropsch de 1-olefinas

1-olefinas			
#C	$\Delta H_r^\circ /$	$\int \Delta C_p dT /$	$\Delta H_r^\circ + \int \Delta C_p dT$
	kJ/mol	kJ/mol	$\Delta H _{ref} /$
			kJ/mol
2	-210.09372	-10.44336038	-220.5370804
3	-374.19558	-15.87257976	-390.0681598
4	-525.74744	-20.74267797	-546.490118
5	-677.8093	-25.46401304	-703.273313
6	-829.81116	-30.30921896	-860.120379
7	-981.91302	-35.14306816	-1017.056088
8	-1134.01488	-40.144196	-1174.159076
9	-1286.828	-45.85777764	-1332.685778
10	-1439.588	-51.50149345	-1491.089493
11	-1592.348	-56.79141579	-1649.139416
12	-1745.108	-62.15093016	-1807.25893
13	-1897.868	-67.66669126	-1965.534691
14	-2050.628	-73.38034125	-2124.008341
15	-2203.388	-79.33569328	-2282.723693
16	-2356.148	-85.57714874	-2441.725149
17	-2508.908	-92.14731799	-2601.055318