



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Obtención de combustible sintético a partir de los residuos de hidrocarburos generados en la Armada mediante el proceso de Fischer-Tropsch

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: AF D. Pablo Gallardo Delgado

DIRECTORA: Dra. Dña. Lorena González Gil

CURSO ACADÉMICO: 2025-2026

UniversidadeVigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Obtención de combustible sintético a partir de los residuos de hidrocarburos generados en la Armada mediante el proceso de Fischer-Tropsch

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

En un contexto geopolítico cambiante, la Armada debe seguir siendo una fuerza eficiente por lo que es imprescindible aprovechar al máximo los recursos de los que dispone. Como resultado de la operatividad de sus unidades, en la Armada se generan toneladas de residuos de hidrocarburos de diversa clase y condición, cuya gestión se encuentra externalizada. El presente trabajo pretende cambiar el enfoque actual, tornando los desechos en recurso. Concretamente, se busca fin de obtener combustible sintético compatible con las unidades de la Armada a partir de sus residuos de hidrocarburos.

Para ello, se caracterizan muestras de residuos tomadas en unidades e instalaciones de depósito de la Armada, se estima el volumen generado y se realiza una simulación en el *software* DWSIM de un proceso que contempla la obtención de gas de síntesis y su transformación, mediante la síntesis de Fischer-Tropsch, en Diésel Parafínico Sintético (SPD).

Los resultados demuestran que la transformación es viable. En las condiciones simuladas se estima una producción anual de 560 toneladas de SPD a partir de 730 toneladas de residuos. Adquirir esta capacidad contribuiría a la libertad de acción de las Fuerzas Armadas.

PALABRAS CLAVE

Fischer-Tropsch, Gasificación, Residuos de hidrocarburos, Combustible sintético, DWSIM.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Dña. Lorena González Gil, por su guía y, sobre todo, su paciencia.

Al Dr. D. Sergio Rojas Muñoz, del *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica* del CSIC, por su dedicación y entrega al desarrollo científico.

A D. Carlos Gaiteiro González del *Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial* y a Dña. Fátima Miriam Sánchez Sánchez del *Laboratorio de Fluidos del Arsenal de Ferrol*.

A la Dra. Dña. María Mercedes del Coro Fernández Feal, de *LABCOM*.

A todos los marinos y civiles al servicio de la Armada que, yendo más allá de lo preciso de su deber, han resultado un apoyo inestimable para la realización de este trabajo.

CF D. Pedro Monteagudo Mengual, CC D. Francisco Javier Muñoz Artieda, CC D. José Costal Camiña, TN D. David Pedro González-Llanos Navarro, AN D. Bruno Losada Rodríguez, AN D. Javier Gómez Díaz, C1º José Luis Ucha Rodríguez, C1º Emilio Carballo Pardo, Mro Walter Sánchez Amor, Mro. Alejandro Fraga Trujillo, Mro Juan Vera Muñoz, José Carlos García Delgado, Rubén Huertas San Millán, Elena García Pita.

Al claustro de profesores del Colegio *Santa María del Pilar*, en especial a los profesores de ciencias, pues *si he visto más lejos, es porque estoy sentado sobre los hombros de gigantes*.

CONTENIDO

1	Introducción y objetivos	1
1.1	Motivación	1
1.2	Introducción	2
1.3	Objetivos	2
2	Estado del Arte	3
2.1	Hidrocarburos en servicio en los buques de la Armada	3
2.1.1	Composición química de los hidrocarburos	3
2.1.2	Combustibles en la Armada	5
2.1.3	Lubricantes y fluidos hidráulicos	9
2.2	Residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada	13
2.3	Gestión y trazabilidad de los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada	14
2.3.1	Servicio de aguas aceitosas de una fragata F-100	14
2.3.2	Sistema de tratamiento de las aguas oleosas procedentes de los buques del ARFER en la Estación Naval de la Graña, Vispón.	18
2.3.3	Procedimiento de gestión del aceite sucio	21
2.4	Aprovechamiento de los residuos de hidrocarburos: selección del proceso óptimo para la Armada	22
2.5	Obtención de combustible sintético mediante Fischer-Tropsch	25
2.5.1	El proceso Fischer-Tropsch	25
2.5.2	El gas de síntesis	26
2.5.3	Obtención del gas de síntesis	27
2.5.4	Aplicaciones del gas de síntesis	28
2.5.5	Reacciones en la síntesis Fischer-Tropsch	28
2.5.6	Reactores de la síntesis FT	30
2.5.7	Catalizadores	32
2.5.8	Productos obtenidos a partir del proceso FT	33
2.6	Gasificación de aceite usado	34
2.7	Requisitos de calidad estándar de la OTAN para combustibles sintetizados mediante Fischer-Tropsch	36
2.7.1	Combustible naval sintético	36
2.7.2	Diésel Sintético Parafínico (SPD) obtenido mediante Fischer-Tropsch	37
2.7.3	Combustible de aviación sintético grado JP-5	38
3	Desarrollo Experimental	40
3.1	Recogida de muestras	40

3.1.1 Aguas oleosas en el Vispón	40
3.1.2 Aceite sucio de la fragata Méndez Núñez	41
3.1.3 Aguas de sentina oleosas del BAC Cantabria	42
3.2 Caracterización de las muestras de residuos de hidrocarburos	43
3.2.1 Ensayos de viscosidad dinámica y densidad	43
3.2.2 Análisis de la humedad de las muestras	44
3.2.3 Análisis elemental C, H, N y S	45
3.2.4 Análisis de la presencia de metales y otros elementos	45
3.3 Cuantificación de la generación de residuos de hidrocarburos en los buques de la Armada	46
4 Desarrollo e Implementación del Proceso en DWSIM	47
4.1 Modelado del proceso para su implementación en DWSIM	47
4.1.1 Introducción al software DWSIM	47
4.1.2 Objetivos de la simulación	47
4.1.3 Limitaciones de la simulación	48
4.1.4 Modelo termodinámico: ecuación de estado Peng-Robinson de 1978	49
4.1.5 Modelado de componentes químicos	51
4.2 Descripción general del proceso y del diagrama de la simulación	52
4.2.1 Nomenclatura	52
4.2.2 Esquema conceptual del proceso	52
4.2.3 Arquitectura del proceso	53
4.3 Sección 100: gasificación de residuos	55
4.3.1 S-100: alimentación de residuos de hidrocarburos	55
4.3.2 S-106: vapor de agua del proceso	55
4.3.3 S-112: alimentación O ₂ para la gasificación	57
4.3.4 Secuencia de gasificación	57
4.3.5 R-101: Reacciones de conversión en el gasificador	57
4.4 Sección 200: línea A de gas de síntesis	59
4.4.1 R-201: reactor del desplazamiento de agua (WGS)	59
4.4.2 ABS-201: absorbedor de CO ₂ con MDEA	59
4.5 Sección 300: acondicionamiento y línea B de gas de síntesis. Alimentación de syngas al proceso	61
4.5.1 R-301: reactor del desplazamiento de agua inverso (RWGS)	61
4.5.2 V-301: separador de syngas, H ₂ O y CO ₂	61
4.5.3 S-307: residuos	61
4.6 Sección 400: reformado con vapor de hidrocarburos ligeros, obtención y gestión de H ₂	61
4.6.1 MX-401: alimentación del reformador	62
4.6.2 R-401: reformador con vapor	62

4.6.3 V-401: separador de productos del reformado	64
4.6.4 V-402: aprovechamiento de los residuos	64
4.6.5 S-404: corriente de H ₂ puro	64
4.7 Sección 500: síntesis de Fischer-Tropsch de baja temperatura	64
4.7.1 R-501: reactor Fischer-Tropsch de lecho catalítico de Co	64
4.7.2 Idealización de la distribución ASF de productos Fischer-Tropsch	66
4.7.3 Cálculo de la fracción en peso mediante la distribución ASF	67
4.7.4 Separación de hidrocarburos sintéticos de productos no deseados	70
4.8 Sección 600: destilación fraccionada de productos obtenidos en la síntesis Fischer-Tropsch	70
4.8.1 CSCOL-1: columna de destilación fraccionada 1	71
4.8.2 CSCOL-2: columna de destilación fraccionada 2	71
4.8.3 V-601: separador de nafta	71
4.8.4 Aprovechamiento de las fracciones ligeras de hidrocarburos	71
4.9 Sección 700: hidrocrackeo del crudo sintético	72
4.9.1 R-701: hidrocrackeo catalítico del syncrudo	72
4.9.2 CSCOL 3: columna de destilación fraccionada 3	72
4.10 Sección 800: producto final	74
5 Resultados	75
5.1 Características de los residuos de hidrocarburos generados en buques de la Armada	75
5.1.1 Viscosidad dinámica y densidad de las muestras	75
5.1.2 Determinación de la humedad de las muestras	78
5.1.3 Análisis elemental C, H, N y S	80
5.1.4 Análisis de presencia de metales y otros elementos	81
5.2 Estimación de generación anual de residuos de hidrocarburos en los buques de la Armada	84
5.2.1 Descripción de los códigos LER	84
5.2.2 Datos recabados	84
5.2.3 Estimación de la cantidad de residuos de hidrocarburos sin agua	85
5.3 Resultados de la simulación del proceso en DWSIM	86
5.3.1 Condiciones de operación de la planta	86
5.3.2 Eficiencia en la gasificación de los residuos	86
5.3.3 Selectividad a diésel del proceso Fischer-Tropsch simulado	87
5.4 Balance energético de la simulación	88
5.4.1 Balance energético por secciones	88
5.4.2 Balance energético de los productos	89
5.5 Estudio económico de la implementación del proceso	89
5.5.1 Estimación de coste de instalación y de operación de una planta Gas-to-liquid	89

5.5.2 Estimación del coste de recogida de residuos	91
5.5.3 Amortización	92
6 Conclusiones y líneas futuras	93
6.1 Conclusiones	93
6.1.1 Caracterización de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada y su capacidad de ser transformados en SPD.	93
6.1.2 Simulación del proceso Fischer-Tropsch en DWSIM	93
6.1.3 Viabilidad técnica y económica	94
6.1.4 Consideraciones personales	94
6.2 Líneas futuras	95
7 Bibliografía	96
Anexo I: Reflexiones Éticas y Sociales	100
Anexo II: Impacto Ambiental	101
Anexo III: diagrama completo de la simulación del proceso en DWSIM	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1.- Tipos de hidrocarburos, elaboración propia a partir de [8].....	3
Figura 2-2.- Diagrama del servicio de aceitosas de una F-100. DDGG2 y propulsión 2. Tomado de [16].	15
Figura 2-3.- Diagrama del servicio de aceitosas de una F-100. DDGG1, propulsión 1 y auxiliares 3. Tomado de [16]......	16
Figura 2-4.- Diagrama del separador de sentinas <i>FACET CPS-B-MKIII</i> de las fragatas <i>F-100</i> , tomado de [16].	18
Figura 2-5.- Planta de tratamiento de aguas oleosas in situ de DETEGASA, Ferrol, imagen tomada de [16]	19
Figura 2-6.- Plano RTR-7798-F02E, DETEGASA.	20
Figura 2-7.- Esquema del reactor microFTL de la empresa Velocys, folleto de Velocys [27]	25
Figura 2-8.- Diagrama de flujo de la Síntesis de Fischer-Tropsch, elaboración propia a partir de [2], [3], [24]-[31]	25
Figura 2-9.- Diagrama de flujo del proceso Fischer Tropsch, elaboración propia a partir de [2], [3], [24]- [31]	26
Figura 2-10.- Compuestos derivados del gas de síntesis, elaboración propia a partir de [8].....	28
Figura 2-11.- Formación de los hidrocarburos en la SFT [33]	29
Figura 2-12.- Distribución de los productos en peso, en función de la probabilidad de crecimiento [30].	30
Figura 2-13.- Reactor de múltiples tubos con lecho fijo para la síntesis FT, [31].....	31
Figura 2-14.- Reactores de lecho fluidizado para la síntesis FT [31]	31
Figura 2-15.- Reformado catalítico de aceites minerales usados WLO con vapor, tomado de [36]	35
Figura 3-1 Tanque 16 de las instalaciones del Vispón, Ferrol, imagen propia.....	41
Figura 3-2.- Muestra de aguas oleosas del tanque 16 del Vispón, imagen propia.....	41
Figura 3-3.- Muestra de aceite sucio de la F-104, imagen propia.....	42
Figura 3-4.- Agua de sentina oleosa del buque <i>Cantabria</i> , imagen propia.	42
Figura 3-5.- Viscosímetro de Stabinger SVM, tomado de [39].	44
Figura 4-1.- Diagrama de bloques general de la simulación, elaboración propia.....	53
Figura 4-2.- Parte del diagrama correspondiente a la gasificación, DWSIM, elaboración propia.	54
Figura 4-3.- Parte del diagrama correspondiente a FT, fraccionamiento y destilación y procesos secundarios, DWSIM, elaboración propia.	55
Figura 4-4.- Diagrama correspondiente a la Sección 100, DWSIM, elaboración propia.	56
Figura 4-5.- Diagrama correspondiente a las secciones 200 y 300, DWSIM, elaboración propia.	60
Figura 4-6.- Diagrama correspondiente a la Sección 400, DWSIM, elaboración propia.	63
Figura 4-7.- Diagrama correspondiente a la Sección 500, DWSIM, elaboración propia.	65
Figura 4-8.- Fracción en peso de hidrocarburos en función de α , tomado de [57].....	67
Figura 4-9.- Diagrama correspondiente a la Sección 600, DWSIM, elaboración propia.	70

Figura 4-10.- Diagrama correspondiente a la Sección 700, DWSIM, elaboración propia.	73
Figura 4-11.- Diagrama correspondiente a la Sección 800, DWSIM, elaboración propia.	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Tipos de combustible en servicio en los buques y aeronaves de la Armada [6].	5
Tabla 2-2.- Normativa asociada a los combustibles en servicio en buques y aeronaves de la Armada[6].	6
Tabla 2-3.- Características físicas del F-76, tomado de [10].	6
Tabla 2-4.- Características químicas del F-76, tomado de [10].	7
Tabla 2-5.- Características fisicoquímicas del Gasóleo B, tomado de [9].	7
Tabla 2-6.- Características fisicoquímicas del DMA, tomado de [11].	8
Tabla 2-7.- Características fisicoquímicas del combustible para turbinas de aviación JP-5, tomado de [12].	8
Tabla 2-8.- Aceites lubricantes en servicio, elaboración propia a partir de [5].	9
Tabla 2-9.- Características del aceite lubricante usado en cárter de motores diésel navales, tomado de [5].	10
Tabla 2-10.- Características del aceite lubricante usado en las turbinas de gas, tomado de [5].	11
Tabla 2-11 .- Características del aceite lubricante usado para engranajes reductores, tomado de [5].	11
Tabla 2-12.- Fluidos hidráulicos normas ISO 6743-4 y DIN 51524, tomado de [5], [13], [14].	12
Tabla 2-13.- Características de los fluidos hidráulicos usados de código nacional, tomado de [5].	12
Tabla 2-14.- Características de los fluidos hidráulicos usados de código OTAN, tomado de [5].	13
Tabla 2-15.- Requisitos para buques no petroleros del convenio MARPOL, Anexo I [15].	17
Tabla 2-16.- Comparativa entre métodos de valoración energética, elaborado a partir de [23]-[26].	23
Tabla 2-17.- Secciones de la <i>AFLP-I385</i> , tomado de [7].	37
Tabla 2-18.- Características fisicoquímicas del Diésel Sintético Parafínico, tomado de [7].	38
Tabla 2-19.- Características de la mezcla JP-5 con 50% en volumen de FT-SPK, tomado de [12].	39
Tabla 4-1.- Componentes modelados en la simulación en DWSIM, elaboración propia.	51
Tabla 4-2.- Prefijos de identificación de equipos en el diagrama del proceso, elaboración propia.	52
Tabla 4-3.- Tabla 4 3.- Secciones del proceso en DWSIM, elaboración propia.	53
Tabla 4-4.- Leyenda de los componentes de la Sección 100, DWSIM, elaboración propia.	56
Tabla 4-5.- Reacciones de conversión de la gasificación, DWSIM, elaboración propia.	58
Tabla 4-6.- Leyenda de los componentes de las secciones 200 y 300, DWSIM, elaboración propia.	60
Tabla 4-7.- Reacciones de conversión en el reformado con vapor, DWSIM, elaboración propia.	62
Tabla 4-8.- Leyenda de los componentes de la Sección 400, DWSIM, elaboración propia.	63
Tabla 4-9.-Leyenda de los componentes de la Sección 500, DWSIM, elaboración propia.	65
Tabla 4-10.- Condiciones de entrada del syngas en el LTFT, DWSIM, elaboración propia a partir de [30], [31], [54]-[56].	66
Tabla 4-11.- Modelización de hidrocarburos de la síntesis de Fischer-Tropsch en DWSIM, elaboración propia.	66

Tabla 4-12.- Relación entre el número de carbonos n y la fracción en masa para $\alpha = 0,90$, distribución ASF, elaboración propia.	68
Tabla 4-13.- Reacciones de síntesis y conversiones implementadas en la simulación, DWSIM, elaboración propia.	69
Tabla 4-14.- Relación entre la fracción en peso ASF y la conversión necesaria para lograrlo en DWSIM, elaboración propia.	69
Tabla 4-15.- Leyenda de los componentes de la Sección 600, DWSIM, elaboración propia.	70
Tabla 4-16.- Diferencias en los puntos de ebullición entre la nafta y el diésel, tomado de [59].	71
Tabla 4-17.- Reacciones simuladas de hidro craqueo del syncrudo, DWSIM, elaboración propia.	72
Tabla 4-18.- Leyenda de los componentes de la Sección 700, DWSIM, elaboración propia.	73
Tabla 4-19.- Leyenda de los componentes de la Sección 800, DWSIM, elaboración propia.	74
Tabla 5-1.- Viscosidad dinámica y densidad en función de la temperatura de las aguas oleosas del Vispón. Elaboración propia.	75
Tabla 5-2 Viscosidad dinámica y densidad en función de la temperatura del aceite sucio de la F-104. Elaboración propia.	76
Tabla 5-3 Viscosidad dinámica y densidad en función de la temperatura de las aguas de sentina oleosas del <i>Cantabria</i> . Elaboración propia.	76
Tabla 5-4.- Margen de viscosidad de aceites lubricantes y fluidos hidráulicos, elaboración propia a partir de [5]	77
Tabla 5-5.- Resultados de humedad en las muestras, INTA, elaboración propia.	78
Tabla 5-6.- Discrepancias en los resultados de humedad de las muestras, elaboración propia.	78
Tabla 5-7.- Determinación de la humedad de la muestra de aguas oleosas del Vispón, elaboración propia.	79
Tabla 5-8.- Determinación de la humedad de la muestra de aguas oleosas de sentina del <i>Cantabria</i> , elaboración propia.	79
Tabla 5-9.- Resultados del análisis elemental C, H, N y S. Elaboración propia.	80
Tabla 5-10.- Relación molar H/C de las muestras, elaboración propia.	80
Tabla 5-11.- Resultados del análisis de la presencia de metales y de otros elementos, CATCI, elaboración propia.	82
Tabla 5-12.- Resultado del análisis de presencia de metales, INTA, elaboración propia.	83
Tabla 5-13.- Generación de residuos de hidrocarburos en las diferentes bases de la Armada, elaboración propia.	84
Tabla 5-14.- Estimación de la generación de hidrocarburos sin agua, elaboración propia.	85
Tabla 5-15.- Producción anual estimada de SPD, elaboración propia.	87
Tabla 5-16.- Balance energético de la simulación, elaboración propia.	88
Tabla 5-17.- Comparativa entre PCI del SPD y el fuel oil pesado.	89
Tabla 5-18.- Categorías de plantas GTL, capacidad y CAPEX estimado, elaboración propia a partir de [68]-[72].	89
Tabla 5-19.- Estimación de los costes de la planta en dólares, elaboración propia a partir de [68]-[73].	90

Tabla 5-20.- Estimación de los costes de la planta en euros, elaboración propia a partir de [68]-[73].	90
Tabla 5-21.- Estimación del coste anual de retirada de residuos de hidrocarburos.	91
Tabla 5-22.- Estimación del tiempo de amortización de una planta Micro-GTL, elaboración propia. ..	92

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Motivación

El jefe del Estado Mayor de la Armada, almirante general Antonio Piñeiro Sánchez, señala en las *Líneas Generales de la Armada 2025* cuál va a ser la derrota que la institución debe tomar de cara a las próximas décadas, habida cuenta del viraje a la inestabilidad del contexto geopolítico reinante, donde hacer frente al combate de alta intensidad contra una fuerza de capacidades similares a la nuestra, se torna en una posibilidad creíble [1]:

“No podemos perder de vista que la razón de ser de la Armada es la existencia de una Flota lo más eficaz posible, y toda incorporación de tecnología deberá estudiarse bajo ese prisma [1].”

Con sus Líneas Generales, el AJEMA plasma en papel el cambio de paradigma en el orden internacional. En el intervalo de tiempo entre la caída de la Unión Soviética en 1991 hasta hace menos de un lustro, el orden internacional basado en reglas y el modelo de cooperación y *bona fide* entre naciones ha devenido y vive sus horas más bajas. La ofensiva estadounidense e israelí sobre Irán a finales de febrero de 2026, el corte de parte del suministro petrolífero y su consecuente incremento de precio recuerdan, una vez más, la dependencia estratégica de occidente, España incluida, de largas líneas de suministro que conectan con potencias extranjeras.

En el orden internacional próximo, España debe estar preparada para librar una guerra de alta intensidad, en solitario o junto a sus aliados, siendo un escenario cada día más creíble. Uno de los problemas puede ser el suministro de combustible, ya que la Armada funciona sobre diésel, cuya disponibilidad y precio impactan directamente en la libertad de acción de nuestras unidades, puesto que no disponemos de explotaciones petrolíferas nacionales de las que extraer este recurso estratégico.

No obstante, la producción de combustibles sintéticos puede ayudar a paliar los problemas derivados de disponibilidad de derivados del crudo o de su aumento de precio. Contar con la capacidad de producir este tipo de combustibles redundaría en la eficiencia de las Fuerzas Armadas y, en este caso, de la Armada. Aunque sustituir completamente la demanda de combustible por uno sintetizado no es viable a corto plazo, quizás sí que lo sea reaprovechar los residuos de hidrocarburos generados en la Flota para producir un diésel compatible con las unidades de superficie o las aeronaves.

Además, producir combustibles sintéticos a partir de residuos de hidrocarburos redundaría en la economía circular, permitiendo obtener un producto de alto valor añadido a partir de residuos y, además, refuerza el compromiso de la Armada con la defensa del medio ambiente.

1.2 Introducción

Franz Fischer y Hans Tropsch, químicos alemanes, desarrollaron entre 1920 y 1925 la licuefacción indirecta del carbón, en el *Instituto de Investigación del Carbón* en Mülheim an der Ruhr, Alemania [2]. Desde finales del siglo XIX, los combustibles derivados del petróleo fueron paulatinamente interviniendo con más peso en la industria y en la sociedad. El entonces Imperio alemán no disponía de explotaciones petrolíferas, pero sí de grandes reservas de carbón como las célebres cuencas mineras del Ruhr. Habida cuenta de la transición energética desde el carbón mineral sólido a los combustibles líquidos derivados del crudo, como en la propulsión marítima o en los vehículos terrestres, se desarrollaron líneas de investigación en Alemania para tratar de transformar el recurso minero en combustible líquido [3]. Partieron sobre la base del químico alemán Friedrich Bergius que, entre los años 1910 a 1925 obtuvo un líquido similar al petróleo empleando la licuefacción directa del carbón, haciendo reaccionar éste con hidrógeno gas a 200 bares y 400 °C. Además, BASF patentó en 1923 la hidrogenación catalítica del CO, donde se obtenían hidrocarburos como el CH₄. La síntesis de Fischer-Tropsch es una licuefacción indirecta, pues consta de dos fases claramente diferenciadas [3]:

- i. Obtención de CO e H₂ – gas de síntesis – a partir de la reacción entre el carbón sólido y vapor de agua.
- ii. Licuefacción y obtención de hidrocarburos líquidos.

Fischer y Tropsch obtuvieron por esta vía combustible sintético a caballo entre 1925 y 1926 por medio de la reducción catalítica del monóxido de carbono a 1 bar de presión y una temperatura de entre 250 y 300 °C empleando un catalizador de cobalto y hierro [4].

Los agitados acontecimientos geopolíticos de principios del siglo XX, manifestados en la Primera y la Segunda Guerras Mundiales, hicieron necesario alimentar la maquinaria bélica de hidrocarburos a una nación como la alemana, con lo cual, se aceleró en gran medida la producción de combustible sintético. Para 1942, Alemania mantenía operativas 12 plantas de licuefacción directa y 9 de síntesis Fischer-Tropsch [3]. Desde que se inventó hasta que se comercializó, el proceso fue optimizándose para reducir los costes de producción y aumentar su eficiencia, realizando modificaciones sobre el reactor y el catalizador. La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) ha sido ampliamente utilizada, por ejemplo, en la República Sudafricana y la empresa Sasol o la planta que en 2011 Shell y Qatar Petroleum construyeron con una capacidad de producción de 140.000 barriles diarios [3]. La síntesis FT se emplea también en la industria petrolífera para aprovechar el metano que se extrae de las bolsas de crudo, así como su posible explotación para producir combustibles sintéticos de manera sostenible.

1.3 Objetivos

Con el fin de evaluar la viabilidad de transformar los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada en un combustible sintético compatible con las unidades, el presente TFG persigue los siguientes objetivos:

- i. Caracterizar los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada.
- ii. Determinar si los residuos pueden ser empleados para generar gas de síntesis de calidad suficiente para obtener *Diésel Parafínico Sintético (SPD)* mediante la síntesis de *Fischer-Tropsch*.
- iii. Diseñar y ejecutar una simulación del proceso completo de transformación de los residuos de hidrocarburos en gas de síntesis y éste en combustible sintético a partir de *Fischer-Tropsch*.
- iv. Estimar la viabilidad técnica y económica del proceso.

El objetivo final es plantear un nuevo enfoque para la gestión de residuos, que redunde en la eficiencia y en la operatividad de la Armada, así como en la posible adquisición de una capacidad que correctamente escalada puede contribuir a garantizar la libertad de acción de las FAS

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Hidrocarburos en servicio en los buques de la Armada

Con el fin de seleccionar el método más adecuado para poder transformar los residuos de hidrocarburos en combustible sintético, *conditio sine qua non* es identificar los hidrocarburos empleados en la Armada – combustibles, aceites y lubricantes – y conocer sus propiedades fisicoquímicas. Se parte de la ventaja que supone tener todos los fluidos estandarizados y sometidos a un marco normativo. Para la elaboración del presente apartado, se tomará en consideración la normativa nacional e internacional para combustibles, aceites y lubricantes de uso militar. De manera general, pero no exclusiva, se emplearán las normas e instrucciones emitidas por la Jefatura de Apoyo Logístico de la Armada [5], [6] así como los acuerdos de estandarización – *STANAG* – de la OTAN [7].

2.1.1 Composición química de los hidrocarburos

De acuerdo con *Química Aplicada a la Ingeniería* [8] los hidrocarburos son los compuestos más sencillos de la Química Orgánica, ya que están formados por átomos de carbono y de hidrógeno. Los hidrocarburos se ramifican en dos tipos, en función de su estructura, los hidrocarburos de cadena abierta y los cíclicos, como se muestra en la Figura 2-1.

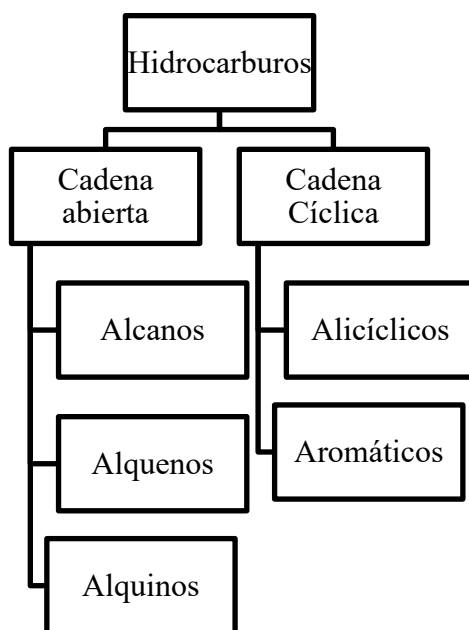
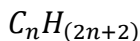


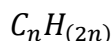
Figura 2-1.- Tipos de hidrocarburos, elaboración propia a partir de [8].

Los alcanos, alquenos y alquinos son conocidos como parafinas, olefinas y compuestos acetilénicos respectivamente, mientras que los hidrocarburos alicíclicos son conocidos como naftenos. Siguiendo el orden, a continuación, se describen de manera sucinta cada uno de ellos:

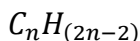
- i. *Alcanos, parafinas*: los átomos de carbono están enlazados a la mayor cantidad de átomos de hidrógeno posible, es decir, se encuentra saturado de hidrógeno, por lo que se les conoce como hidrocarburos saturados. La fórmula general para describir estos compuestos es:



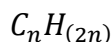
- ii. *Alquenos, olefinas*: son hidrocarburos insaturados, ya que los átomos de carbono no se encuentran enlazados totalmente como átomos de hidrógeno, debido al doble enlace carbono-carbono. De manera general, un alqueno es:



- iii. *Alquinos, acetilénicos*: son hidrocarburos también insaturados, como los alquenos, pero presentan un triple enlace carbono-carbono, su fórmula es coincidente con la de los dienos y la de los cicloalquenos:



- iv. *Alicíclicos, naftenos*: las cadenas de hidrocarburos se cierran sobre sí mismas componiendo ciclos, siendo los naftenos compuestos saturados e isómeros de las olefinas, de fórmula:



- v. *Compuestos aromáticos*: junto con las olefinas son pilar de la industria petroquímica; son compuestos cíclicos planos, insaturados, monocíclicos, bicíclicos, policíclicos, aislados o condensados. El benceno sería un ejemplo de compuesto aromático.

Los compuestos comercialmente conocidos como gasolina o diésel son parafinas. De hecho, Caselles Pomares *et al.* [8] describen como parafinas de mayor interés a los siguientes compuestos: metano, etano, propano, éter de petróleo, nafta, aceites de parafina, parafina, gasolinas, gasóleo y los lubricantes. A continuación, se desarrollan los de interés para el presente trabajo: la parafina en general, el gasóleo y los lubricantes [5].

- i. *Parafina*: es un sólido formado por mezcla de cadenas de $C_{22} - C_{35}$, aunque existen parafinas más pesadas compuestas por cadenas de $C_{30} - C_{75}$ con parafinas ramificadas y naftenos que se emplean como bases viscosas de los aceites lubricantes.
- ii. *Gasóleo*: es la fracción petrolífera formada por cadenas de $C_{15} - C_{25}$ que se emplea como combustible en motores de encendido por compresión, es decir, motores Diésel y en combustible de calderas de calefacción. De acuerdo con el Real Decreto 61/2006 de 31 de enero [9], por el que se regulan las especificaciones de los combustibles en España, se comercializan 3 tipos de gasóleo distintos:
 - a. *Gasóleo A*: combustible de automoción.
 - b. *Gasóleo B*: combustible agrícola o marítimo.
 - c. *Gasóleo C*: combustible de calefacción.

Para controlar la inflamación del diésel en los motores, existe el índice de cetano, que puede tomar un valor entero entre 0 y 100. El índice mide la relación entre dos parafinas: cetano C_{16} y α -metil naftaleno. Un índice de cetano muy alto puede producir combustiones incompletas mientras que un índice de cetano bajo genera cantidades de diésel sin quemarse en las paredes de los cilindros, que acumuladas y bajo condiciones de presión y temperatura pueden provocar el *diesel knocking*, una detonación.

- iii. *Lubricantes*: son cadenas de hidrocarburos $C_{25} - C_{70}$ característicos por su untuosidad y su viscosidad. Deben ser químicamente estables y resistentes a la degradación y a la oxidación. Contienen aditivos para mejorar sus propiedades, tales como para disminuir su punto de cristalización o mejorar su viscosidad, o conferirle efectos detergentes o antiespumantes.

2.1.2 Combustibles en la Armada

En la Armada se suministran dos tipos de combustible:

- i. *Combustible naval*: su propósito es transformar su energía química en térmica por medio de la combustión y ésta, a su vez, en energía mecánica. Sus consumidores son los motores de combustión interna de los buques; motores diésel o turbinas cuya finalidad es la propulsión o la generación eléctrica.
- ii. *Combustible de aviación*: su propósito es análogo al del naval, pero con las características necesarias para operar aeronaves militares. La mayoría de los buques de la Flota, al disponer de capacidad aérea, almacenan combustible para turbinas de aviación grado JP-5 [5].

La norma de referencia para este menester es la *IPSOS 12016* [6] del almirante jefe del Apoyo Logístico. En la Tabla 2-1 se muestran los combustibles disponibles tanto para buques como aeronaves, su designación y nomenclatura OTAN asociada. La norma en sí misma es una guía para la realización del control de calidad de los combustibles en servicio por el servicio que corresponda. Para ello, identifica todos los tipos de combustibles que se pueden encontrar, para después hacer referencia a la normativa particular nacional e internacional que regula ese tipo concreto de combustible.

Plataforma	Designación	Nomenclatura OTAN	Consideraciones
	DFM ¹	F-76	La calidad mínima exigible está definida en el STANAG-1385. No puede contener trazadores o marcadores. Se suministra en las bases y buques logísticos de la OTAN.
Buques	Gasóleo B	TF-04	Es el combustible suministrado en los puertos civiles españoles y contiene trazador fiscal.
	DMA ²		Suministrado por los puertos civiles extranjeros y es estandarizado por la norma ISO 8217-2012. La Armada, en la medida de lo posible, exige obtenerlo con la menor cantidad de azufre posible.
	JP-5	F-44	La calidad mínima exigible está definida en el STANAG 3747. Se puede almacenar en buques.
Aeronaves	JP-8	F-34	Solo para aeronaves desplegadas desde tierra, punto de inflamación que el F-44. F-34 es F-35 con aditivos contra el hielo FSII e inhibidores de corrosión.
	JET A-1	F-35	Suministrado en aeropuertos civiles.

Tabla 2-1 Tipos de combustible en servicio en los buques y aeronaves de la Armada [6].

¹ Diesel Fuel Marine.

² Diesel Marítimo Destilado tipo A.

Los seis combustibles presentados en la Tabla 2-1 son el punto de partida para conocer un poco más en profundidad las características que estos tienen. En la Tabla 2-2 se asocia cada combustible con la normativa que aplica de conformidad con lo establecido en la *IPSOS 12016* [6] que es reglamentaria en la Armada.

Plataforma	Designación	Nomenclatura OTAN	Normativa
Buques	DFM	F-76	MIL DTL-16884
	Gasóleo B	TF-04	RD 61/2006 de 31 de enero
	DMA		ISO 8217-2012
Aeronaves	JP-5	F-44	MIL-DTL-5624
	JP-8	F-34	MIL-DTL-83133
	JET A-1	F-35	

Tabla 2-2.- Normativa asociada a los combustibles en servicio en buques y aeronaves de la Armada[6].

Se deben tener en cuenta varias consideraciones:

- Uno de los principios de la alianza atlántica es el de la estandarización, para que las fuerzas armadas de todos los países miembros sean lo más interoperables entre sí, y se simplifique la cadena logística.
- Las normas del tipo MIL-XXX-XXX son las reglamentarias en las fuerzas armadas de los Estados Unidos de América.
- Los *Standardization Agreements – STANAGS* –son acuerdos por los que los miembros de la OTAN pactan un estándar concreto, por ejemplo, la calidad mínima exigible que deberá tener el combustible que se suministra en la OTAN. En este menester, la *AFLP-1385* [7] es la publicación de referencia en la alianza y establece los criterios mínimos de calidad del F-76.
- Muchos de los *STANAGS* son la elevación al carácter de reglamentario en toda la alianza de las normas estadounidenses, aunque no todos. Por ello, la *AFLP-1385* [7] no tiene diferencias significativas con la MIL-DTL-16884 [10].

A continuación, en la Tabla 2-3 y en la Tabla 2-4 se presentan las características fisicoquímicas más importantes del combustible F-76 de acuerdo con lo establecido en la norma MIL-DTL-16884R [10]. El F-76 debe ser combustible destilado de hidrocarburos refinados y contener solamente los aditivos autorizados por la norma. La norma contempla que el F-76 puede ser tanto un derivado de materiales convencionales, es decir, aquellos que provienen de la industria petroquímica convencional (p.ej., crudo y sus variantes), como también puede provenir de materiales sintetizados o ser una mezcla de los dos.

Características físicas F-76	Mínimo	Máximo
Densidad a 15°C (kg/m ³)	800	876
Punto de inflamación (°C)	60	-
Partículas (mg/l)	-	10
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	1,700	4,300

Tabla 2-3.- Características físicas del F-76, tomado de [10].

Características químicas F-76	Mínimo	Máximo
Acidez (mg KOH/g)	-	0,30
Cenizas (% en masa)	-	0,010
Aromáticos (% en masa)	8,1	-
Hidrógeno (% en masa)	12,50	-
Punto de escurrimiento (°C)	-	-6
Número de cetano	42	-
Índice de cetano	43	-
Azufre (% en masa)	-	15
Calcio (mg/kg)	-	1
Plomo (mg/kg)	-	0,5
Sodio y potasio (mg/kg)	-	1
Vanadio	-	0,5
Lubricidad a 60°C (micrómetros)	-	460

Tabla 2-4.- Características químicas del F-76, tomado de [10].

El Gasóleo B que se suministra en los puertos del territorio nacional cumple con las especificaciones del *Real Decreto 61/2006 de 31 de enero* [9]. En la Tabla 2-5 se han extraído las características más relevantes.

Características Gasóleo B	Mínimo	Máximo
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	2	4,5
Densidad a 15°C (kg/m ³)	820	880
Cenizas (% en masa)	-	0,010
Punto de inflamación (°C)	60	-
Contenido en agua (mg/kg)	-	200
Número de cetano	49	-
Índice de cetano	46	-
Azufre (mg/kg)	-	1000

Tabla 2-5.- Características fisicoquímicas del Gasóleo B, tomado de [9].

En cuanto al DMA, es el combustible que se suministra en puertos civiles extranjeros, donde no aplica ni la normativa del Reino de España ni de la OTAN, sino que se rige por el estándar ISO 8217-2012 [11]. En la Tabla 2-6 se recogen las características mínimas reseñables que debe cumplir el DMA.

Características DMA	Mínimo	Máximo
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	2	6
Densidad a 15°C (kg/m ³)	-	890
Cenizas (% en masa)	-	0,010
Punto de inflamación (°C)	60	-
Contenido en agua (mg/kg)	-	200
Índice de cetano	40	-
Azufre (% en masa)	-	1,50

Tabla 2-6.- Características fisicoquímicas del DMA, tomado de [11].

El JP-5, denominado en la OTAN F-44, es el combustible para turbinas de aviación. La normativa de referencia es la MIL-DTL-5624X [12] actualizada al 12 de febrero de 2024. El combustible de aviación no deja de ser una mezcla compleja de hidrocarburos debido a su delicado desempeño, por lo tanto, la normativa obliga a que debe ser enteramente un combustible destilado de hidrocarburos refinados, o también puede ser derivado de síntesis, pero en unos casos muy tasados y con requisitos particulares. En la Tabla 2-7 se agrupan las principales características del combustible para turbinas de aviación JP-5.

Características JP-5	Mínimo	Máximo
Acidez (mg KOH/g)	-	0,015
Aromáticos (% en volumen)	-	25
Azufre (% en masa)	-	0,20
Azufre, mercaptano ³ (% en masa)	-	0,002
Residuos (% en volumen)	-	1,5
Punto de inflamación (°C)	60	-
Densidad a 15°C (kg/l)	0,788	0,845
Punto de congelación (°C)	-	-46
Viscosidad a -20°C (mm ² /s)	-	7,0
Poder calorífico neto de combustión (MJ/kg)	42,6	-
Hidrógeno (% en masa)	13,4	-

Tabla 2-7.- Características fisicoquímicas del combustible para turbinas de aviación JP-5, tomado de [12].

Tanto el JP-8 como el JET-A1 son combustibles de uso exclusivo para aeronaves que operan desde tierra, de acuerdo con la *IPSOS 12016* [6] debido a su bajo punto de inflamación. No se abordarán en este trabajo al no estar permitido su embarque, no son susceptibles de convertirse en residuos a bordo.

³ El mercaptano es un compuesto azufrado que olor desagradable que se emplea precisamente para olorizar compuestos inodoros y advertir de su presencia

Por último, existen además dos circunstancias por las cuales se puede mezclar JP-5 con DFM, Gasóleo B o DMA previa autorización de la autoridad competente:

- i. El combustible almacenado se degrada y pierde paulatinamente sus propiedades con el paso del tiempo, afecta tanto al JP-5 como al DFM y por ello el destino del Cargo de los buques y las Unidades Aéreas Embarcadas realizan controles de calidad *in situ*.
- ii. El buque ha tenido que petrolear en puerto fuera de base, en el extranjero – por ejemplo, en Yibuti – o con un buque logístico y el combustible suministrado es un Gasóleo B o un DMA con propiedades aceptables pero inferiores al DFM (F-76 OTAN).

En estos casos, si la situación lo permite, se puede enriquecer el DFM, DMA o el Gasóleo B con JP-5 para mejorar la mezcla. Esta es una situación no deseada, pero es posible.

2.1.3 Lubricantes y fluidos hidráulicos

Los lubricantes y fluidos hidráulicos son hidrocarburos parafínicos compuestos por cadenas de C_{25} – C_{70} que contienen los aditivos necesarios para garantizar su funcionalidad [8] como se ha detallado en el apartado 2.1.1. La *Norma Permanente de Sostentimiento 02/2021, NPSOS 22021*, [5] es el documento que establece los controles de calidad que se deben realizar a estos fluidos en servicio en los buques de la Armada. De manera análoga a la *IPSOS 12016* [6] de combustibles, la norma realiza un compendio de todos los aceites lubricantes, fluidos hidráulicos y grasas en servicio, referencia los estándares OTAN vigentes y establece los controles de calidad a realizar a distintos niveles. La diferencia entre un aceite lubricante y un fluido hidráulico no reside en su composición, sino en su cometido.

Los aceites lubricantes disminuyen el coeficiente de fricción entre dos superficies en deslizamiento, contribuyen a la refrigeración de un sistema, a la estanqueidad, etcétera. En el caso de los motores térmicos el lubricante adecuado mantenido en condiciones óptimas de funcionamiento permite obtener el rendimiento máximo del motor y su durabilidad. En la Tabla 2-8 se muestran los principales lubricantes en servicio en los buques de la Armada.

Aceite lubricante	Normativa	Grado ⁴	Características
O-278	MIL-PRF-9000 / STANAG 4596	40W	Destinado a motores diésel navales, se emplea también en engranajes reductores y cojinetes de buques sin turbina de gas.
O-1236	MIL-PRF-2104	15W40	Motores de encendido por compresión. Recomendados determinados motores de unidades de la Armada.
O-156	MIL-PRF-23699	5 cSt, clase STD	Lubricante para turbinas de aviación, muy sensible a la humedad. Ataca al caucho natural, neoprenos, elastómeros de base de silicona, pinturas y determinados plásticos. Empleado en la turbina de gas LM2500.
O-250	MIL-PRF-17331	-	Lubricante para engranajes reductores en buques con turbina de gas. Se emplea como fluido hidráulico para control del paso de la hélice en algunas unidades.

Tabla 2-8.- Aceites lubricantes en servicio, elaboración propia a partir de [5].

Para realizar el control de calidad, en la *NPSOS 22021* [5] se distinguen tres estados en los que se puede encontrar el producto adquirido, en relación con fluidos hidráulicos y lubricantes:

⁴ El grado del lubricante es un indicativo de la viscosidad que posee a diferentes temperaturas.

- i. *Productos nuevos*: aquellos adquiridos en fase de recepción, o aquellos recibidos y almacenados en sus recipientes originales sin que se haya alcanzado la fecha de caducidad.
- ii. *Productos almacenados*: aquellos que se encuentran estibados en sus recipientes originales, en tierra o a bordo de los buques y que han alcanzado la fecha de caducidad establecida por el fabricante.
- iii. *Productos usados*: se encuentran en servicio en buques o unidades de la Armada.

En las ulteriores tablas en las que se reseñan las características más importantes de los aceites lubricantes se corresponderán a las del aceite usado al ser de interés en el presente trabajo. En la Tabla 2-9 se relacionan los límites admisibles del aceite lubricante usado en el cárter de los motores diésel navales:

Aceite lubricante usado en cárter de motores diésel navales		Mínimo	Máximo
TBN ⁵ (mg KOH/g)		50% del valor del aceite nuevo	-
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	O-278	110	220
	O-1236	65	140
Viscosidad cinemática a 100°C (mm ² /s)	O-278	10,5	19
	O-1236	10,5	19
Punto de inflamación (°C)	O-278	190	-
	O-1236	200	-
Contaminación por agua (% en volumen)		-	0,2
Contaminación por combustible ⁶ (% en volumen)		-	5
Insolubles totales (% en masa)		-	1,3
Sedimentos ⁷		42,6	-

Tabla 2-9.- Características del aceite lubricante usado en cárter de motores diésel navales, tomado de [5].

⁵ Total Base Number, capacidad alcalina.

⁶ En los laboratorios de los arsenales se realiza el ensayo CDNSWC FDM.

⁷ Los sedimentos son las partículas consecuencia del desgaste del motor.

Para el aceite lubricante empleado en las turbinas de gas, la Tabla 2-10 recopila los límites permitidos en la condición de usado.

Aceite lubricante usado en turbinas de gas O-156	Mínimo	Máximo
TAN ⁸ (mg KOH/g)	-	Valor aceite nuevo + 2,5
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	20	35
Punto de inflamación (°C)	225	-
Contaminación por agua (% en volumen)	-	0,12
Sedimentos por filtración a 1,2 UM (mg/l)	-	15

Tabla 2-10.- Características del aceite lubricante usado en las turbinas de gas, tomado de [5].

El último tipo de lubricante a mencionar es el que se emplea en los engranajes reductores. En la Tabla 2-11 se exponen los requisitos de calidad mínimos del aceite lubricante usado en este cometido.

Aceite lubricante usado para engranajes reductores	Tipo	Mínimo	Máximo
TAN (mg KOH/g)	O-278	Valor del aceite nuevo	-
	O-250	0,5	-
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	O-278	220	110
	O-250	105	70
Punto de inflamación (°C)	O-278	-	190-
	O-250	-	204
Contaminación por agua (% en volumen)	O-278	0,2	-
	O-250	0,2	-
Espumosisidad 24°C (ml)	O-278	450/10	-
	O-250	450/10	-

Tabla 2-11 .- Características del aceite lubricante usado para engranajes reductores, tomado de [5].

Los fluidos hidráulicos sirven para transmitir de manera instantánea energía mecánica. A bordo de los buques existen multitud de circuitos hidráulicos para realizar varios menesteres: ascensores, pescantes, maquinaria de gobierno del buque, unidades de potencia hidráulica, etcétera. De conformidad con la *NPSOS 22021* [5], las normas que se emplearán para definir estos fluidos son los estándares *ISO 6743* [13] y *DIN 51524* [14]. En la Tabla 2-12 se reseñan los que están en servicio a bordo de los buques de la Armada.

⁸ Total Acid Number, medida de la cantidad de compuestos ácidos.

Norma	Designación	Características
ISO 6743-4	ISO-L-HH	Lubricante mineral sin inhibidores de corrosión
	ISO-L-HL	Aceite mineral inhibido con anticorrosivo y antioxidantes
	ISO-L-HM	HL con aditivos contra el desgaste
	ISO-L-HR	HL con alto índice de viscosidad
	ISO-L-HV	HM con aditivo para mejorar el índice de viscosidad
	ISO-L-HG	HM resistente al choque
	ISO-L-HS	Lubricantes sintéticos
DIN 51524	HL	Lubricante con aditivos anticorrosivos y antioxidantes
	HLP	Lubricante con aditivos anticorrosivos, antioxidantes y contra el desgaste
	HVLP	Lubricante con aditivos anticorrosivos, antioxidantes, contra el desgaste y que, además mejoran el índice de viscosidad

Tabla 2-12.- Fluidos hidráulicos normas ISO 6743-4 y DIN 51524, tomado de [5], [13], [14].

En función del código que tengan los fluidos, se pueden clasificar en código nacional y en código OTAN, pero solamente a efectos normativa y especificaciones técnicas que la *NPSOS 22021* [5] establece que deben cumplir.

- i. *Fluidos hidráulicos código OTAN:* H-572, H-573, H-575, H-576 y H-579.
- ii. *Fluidos hidráulicos código nacional:* TH-23, TH-24, TH-32, TH-33 y TH-100

A continuación, en la Tabla 2-13 se enumeran las características que deben tener los fluidos hidráulicos usados en servicio de código nacional.

Características	Fluido hidráulico usado código nacional				
	H-572	H-573	H-575	H-576	H-579
Punto de inflamación mínimo (°C)	183	163	104	-	-
Punto de combustión mínimo (°C)	-	-	113	-	-
Contenido en agua máximo (% en volumen)	0,1	0,1	0,1	0,1	40-51,1
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	41	28	23	41-51	30-50
TAN máximo (mg KOH/g)	0,5	0,5	0,5	-	-
Partículas sólidas máximo (mg/100 ml)	8	8	8	8	-

Tabla 2-13.- Características de los fluidos hidráulicos usados de código nacional, tomado de [5].

Análogamente, en la Tabla 14 se muestran las de los fluidos hidráulicos con código OTAN.

Características	Fluido hidráulico usado código OTAN				
	TH-23	TH-24	TH-32	TH-33	TH-100
Punto de inflamación mínimo (°C)	185	180	175	180	205
Contenido en agua máximo (% en volumen)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	28	28	19	41	61
Partículas sólidas máximo (mg/100 ml)	8	8	8	8	8

Tabla 2-14.- Características de los fluidos hidráulicos usados de código OTAN, tomado de [5]

2.2 Residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada

Este apartado tiene por objeto describir la trazabilidad de los residuos de hidrocarburos – combustibles, aceites y lubricantes – desde que son generados a bordo, desembarcados y depositados en instalaciones terrestres para su posterior retirada por empresas autorizadas. Además, se describe de manera sucinta los procesos de tratamiento que pudieren recibir en cada una de las etapas y los equipos que intervienen.

En primer lugar, los residuos de hidrocarburos se pueden clasificar en:

- i. *Aguas de sentina oleosas*: de acuerdo con el *convenio MARPOL 73/78* y sus sucesivas enmiendas, se entiende como *mezcla oleosa*:

“cualquier mezcla que contenga hidrocarburos” [15].

- ii. *Aceite sucio*: es aquel lubricante o fluido hidráulico que ha perdido sus propiedades para actuar como tal, de acuerdo con el manual de operación del equipo que lo consume, del fabricante, o de las normas particulares de la Armada para determinar mediante controles de calidad estandarizados que es inservible [5].

Las aguas de sentina oleosas se generan en los buques debido a las posibles pérdidas que puedan existir a consecuencia de su operación. La sentina es la parte más baja del barco donde por gravedad se acumularían todos los fluidos derramados dentro del buque. En los buques modernos la sentina cobra especial sentido en los espacios de máquinas, ya que las pérdidas de todos los equipos en funcionamiento se acumulan en ella. El convenio MARPOL 73/78 [12] hace referencia a esta, pues ahí acaban mezclados hidrocarburos con agua, entre otros, que es necesario desalojar del buque. Los hidrocarburos que, en el caso de la Armada, son susceptibles de acabar derramados en la sentina son los descritos en el apartado 2.1. Todos los actores que intervienen en el movimiento y consumo de hidrocarburos se enfrentan a un riesgo aleatorio pero inevitable de sufrir pérdidas, que se acentúan más habida cuenta que muchos mantenimientos se tienen que realizar con el buque en navegación.

El aceite sucio es el producto de la pérdida de las antes mencionadas capacidades lubricantes, generalmente por que el fabricante de un equipo, véase un motor diésel, establece que a determinadas horas de funcionamiento se debe sustituir. Hipotéticamente, si un motor diésel-generator de una fragata tiene 150 litros y el fabricante establece que se debe cambiar cada 1000 horas de funcionamiento – aproximadamente 41 días sin interrupción – se debe disponer de aceite limpio para sustituir a éste, y un tanque donde almacenar el aceite sucio. Teniendo en cuenta que, por ejemplo, en una F-100 hay en total dos turbinas de gas, dos motores propulsores – uno de cada por eje – y cuatro generadores diésel, la cantidad de aceite sucio generado a bordo es muy considerable.

2.3 Gestión y trazabilidad de los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada

En los siguientes apartados se detallará cómo se genera el residuo de hidrocarburos a bordo de una fragata clase *Álvaro de Bazán (F-100)*, cómo estos son gestionados a bordo, descargados en el Arsenal de Ferrol y recogidos por empresas autorizadas. Se ha elegido esa plataforma como ejemplo representativo, no obstante, el procedimiento es análogo en el resto de las unidades de la Flota, pudiendo existir diferencias operativas, que atienden, por ejemplo, a sistemas de separación de fabricantes distintos, más modernos o vetustos. Sin embargo, el resultado es el mismo, el almacenamiento y la descarga con todas las garantías de los residuos de hidrocarburos, de acuerdo con la normativa vigente. Del mismo modo, se ha seleccionado el Arsenal de Ferrol al ser puerto base de las fragatas *F-100* y, por lo tanto, el gestor de segundo escalón de los residuos, aunque sus procedimientos son análogos al resto de arsenales, al estar normalizada la gestión a nivel Armada.

2.3.1 Servicio de aguas aceitosas de una fragata *F-100*

El servicio de aceitosas es la columna vertebral de la gestión y almacenamiento de residuos de hidrocarburos en un buque, en este caso que sirve de ejemplo, de una fragata clase *Álvaro de Bazán*. Físicamente es un entramado de conducciones que recorren los espacios de a bordo donde exista la necesidad de desalojar cualquier tipo de hidrocarburo y almacenarlo con seguridad a la espera de ser descargado. De cara a facilitar la interpretación del circuito, la Figura 2-2 y la Figura 2-3 corresponden al diagrama de todo el servicio de aceitosas de una fragata *F-100* [16]. Elementos para considerar:

- i. *Aguas contaminadas*: es agua proveniente de equipos de máquinas, como la planta de agua refrigerada, condensaciones de equipos, agua de refrigeración de las inyectoras de los motores, etcétera. En la Figura 2-2, localizadas en el compartimento de propulsión nº2 hay dos grupos de bombas, la de aguas aceitosas y lodos; y la de aguas contaminadas que están interconectadas. Esto se debe a la necesidad de disponer de redundancia de equipos, es decir, que en caso de emergencia se puede realizar un baipás entre las bombas para usar una si la otra se encuentra inoperativa.
- ii. *Tanques de aguas aceitosas*: en estos se acumulan las mezclas oleosas que pueden provenir directamente de las bandejas de recogida previstas, como purgas o filtros de combustible y, además, del separador de sentinas si el efluente no cumple con *MARPOL* y contiene más de 15 ppm de hidrocarburos.
- iii. *Tanques de aceite sucio de turbinas*: recogen el aceite que no cumple con los criterios mínimos de calidad vistos en el apartado 2.1.3 para la turbina de gas LM2500. Se almacenan ahí a la espera de ser descargados o bien depurados en los *módulos de depuradoras* y conducidos a los *tanques de lodos*.
- iv. *Tanques de lodos*: aceite sucio, no debe contener fase acuosa. Este puede provenir de los *módulos de depuración* de los *tanques de aceite sucio de turbinas* o del resto del servicio de oleosas a través del separador, siempre y cuando la separación haya tenido éxito y se descargue un efluente de menos de 15 ppm de hidrocarburos.
- v. *Servicio de achique*: esto es, formalmente, la aspiración de la sentina conducida al separador, donde puede terminar o en el tanque de oleosas si no cumple para descargar al mar, o separado y la fase aceitosa en el tanque de lodos.

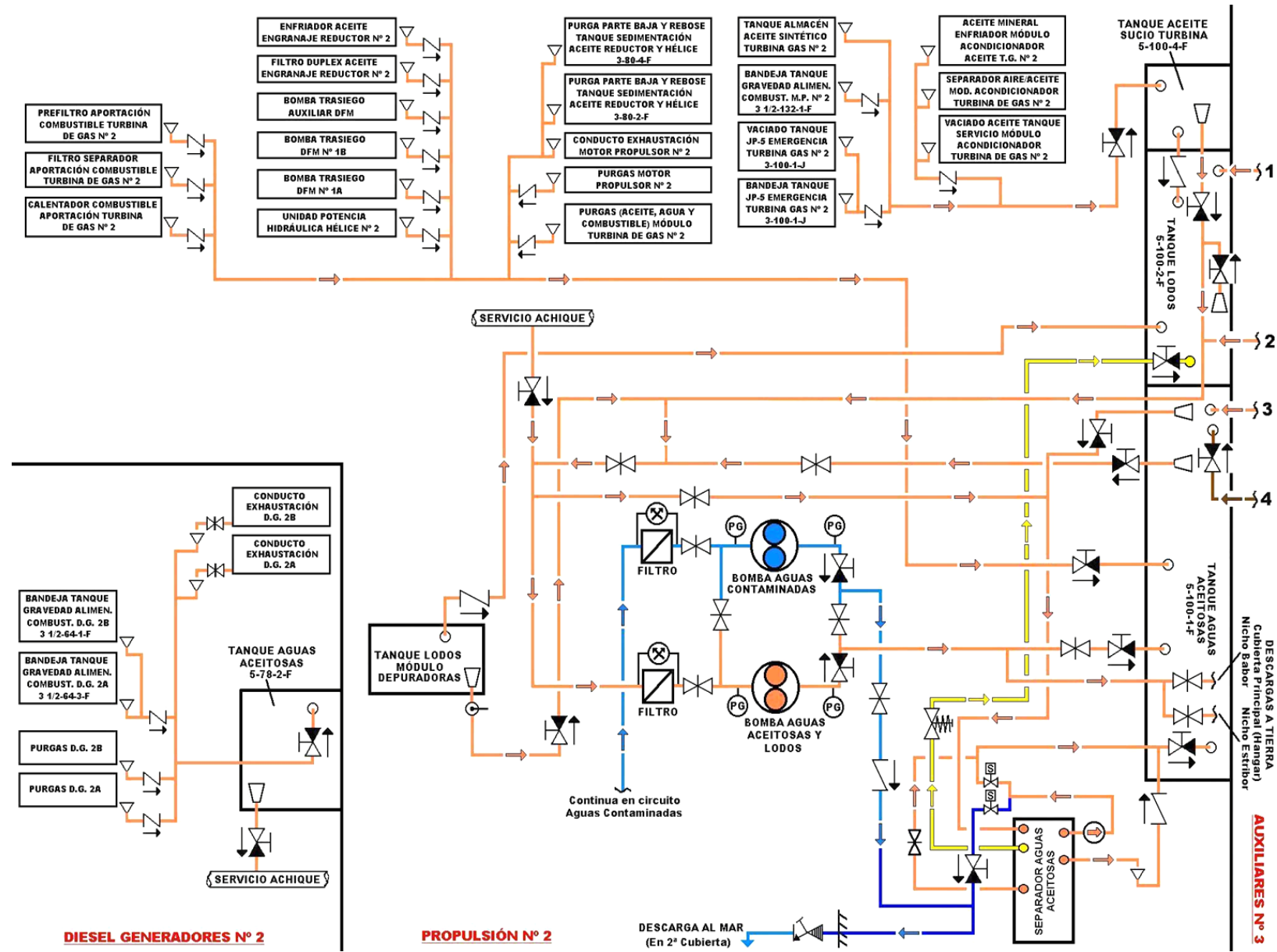


Figura 2-2.- Diagrama del servicio de aceitosas de una F-100. DDGG2 y propulsión 2. Tomado de [16].

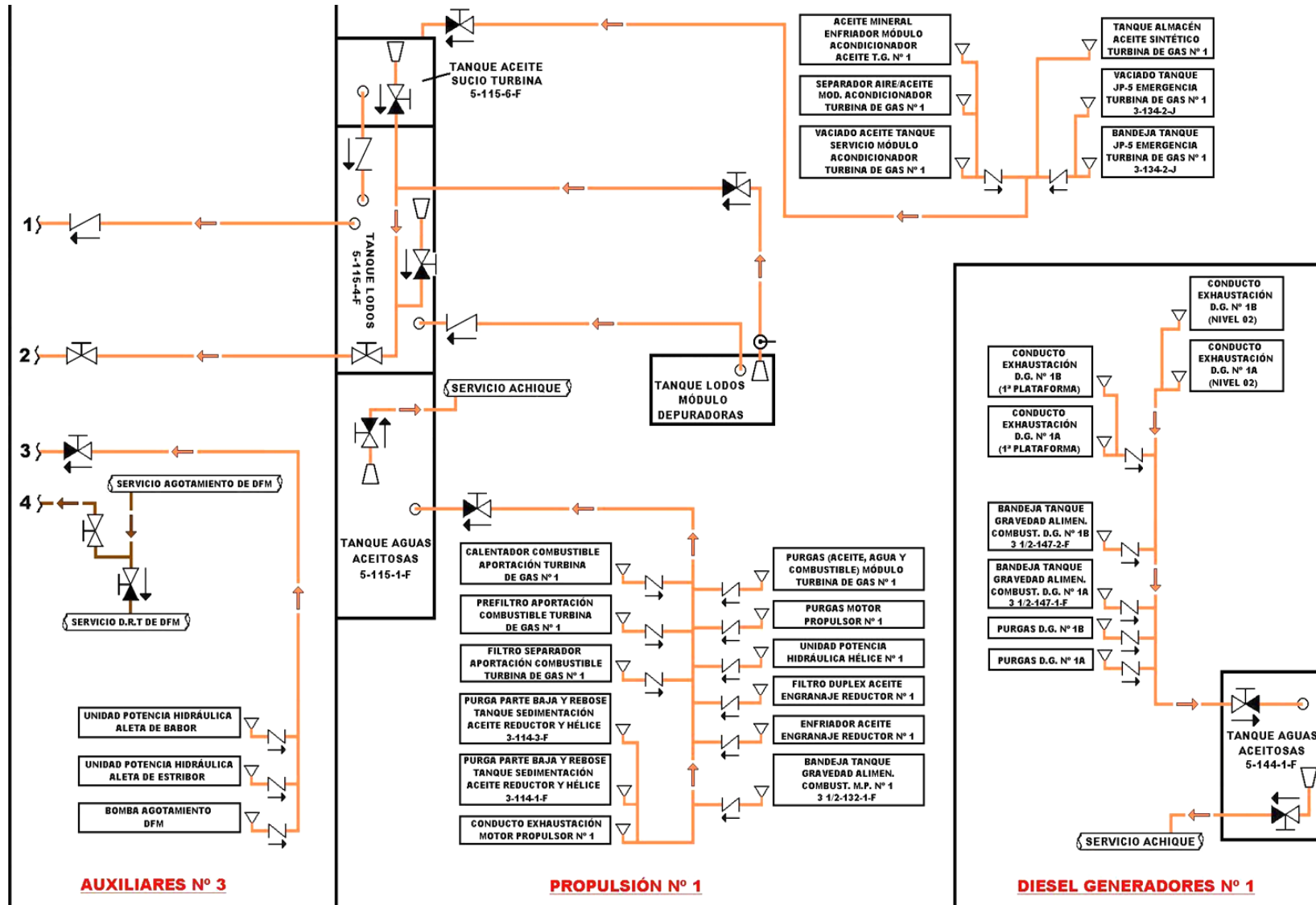


Figura 2-3.- Diagrama del servicio de aceitosas de una F-100. DDGG1, propulsión 1 y auxiliares 3. Tomado de [16].

Es importante recalcar que la *sentina* no se llena principalmente de hidrocarburos, sino de agua dulce y salada. Pérdidas, descargas y vertidos provocan el llenado de la sentina hasta un nivel en el que es necesario desalojar el líquido. De acuerdo con la *Regla 16* del *Anexo I* del convenio *MARPOL 73/78* [15] los buques no pueden arrojar las aguas acumuladas en la sentina a discreción, pues existe un evidente riesgo de contaminación del mar por hidrocarburos. Por ello, en la Tabla 2-15 se presentan los requisitos que deben disponer las naves para gestionar esta situación en función de su *arqueo bruto*.

Arqueo bruto	Requerimientos del Anexo I de MARPOL
< 400 toneladas	Instalaciones para garantizar la retención a bordo de residuos y su descarga en puerto de manera segura
≥ 400 toneladas	Equipo filtrador de hidrocarburos que debe garantizar una descarga al mar con un contenido menor a 15 ppm, tanques de residuos o fangos con capacidad suficiente de almacenamiento y disponer de una conexión universal a tierra para descarga
≥ 10000 toneladas	El equipo filtrador de hidrocarburos irá provisto de un dispositivo de alarma y detención automática de la descarga si el efluente excede las 15 ppm

Tabla 2-15.- Requisitos para buques no petroleros del convenio MARPOL, Anexo I [15].

El *equipo filtrador de hidrocarburos* al que se refiere la normativa es lo que se conoce como *separador de sentinas*, y debe estar presente en cualquier buque con un arqueo bruto superior a las 400 toneladas. Existen varios modelos en servicio en los buques, cuyo funcionamiento y tecnología puede diferir entre sí en función de, por ejemplo, la clase de barco. No obstante, su finalidad es la misma, separar los hidrocarburos del agua que se verterá al mar. Además, los buques de gran tamaño deben contar con un *sistema de vigilancia y control de descargas de hidrocarburos* para garantizar que no se vierte al mar un efluente con más de 15 ppm de hidrocarburos.

Actualmente, el corazón del servicio de aceitosas en una fragata *F-100* es el separador de sentinas *FACET CPS-B-MK III*. La Figura 2-4 corresponde al diagrama de funcionamiento interno. El separador recibe la mezcla oleosa impulsada por el grupo de bombas de aguas aceitosas mencionadas anteriormente y éstas pueden proceder tanto de los tanques de almacenamiento de aceitosas del buque, cuanto del colector de achique de la sentina. La mezcla oleosa es conducida a un separador de placas para dividir las fases, si cumple con *MARPOL*, la fase oleosa será bombeada al tanque de lodos. Si no, será recirculada al tanque de oleosas. El separador está conectado al circuito de contraincendios para permitir su limpieza. Comparte descarga al mar con las aguas contaminadas, pero solamente se abrirá si el efluente cumple con los criterios, que son permanentemente revisados por un monitor.

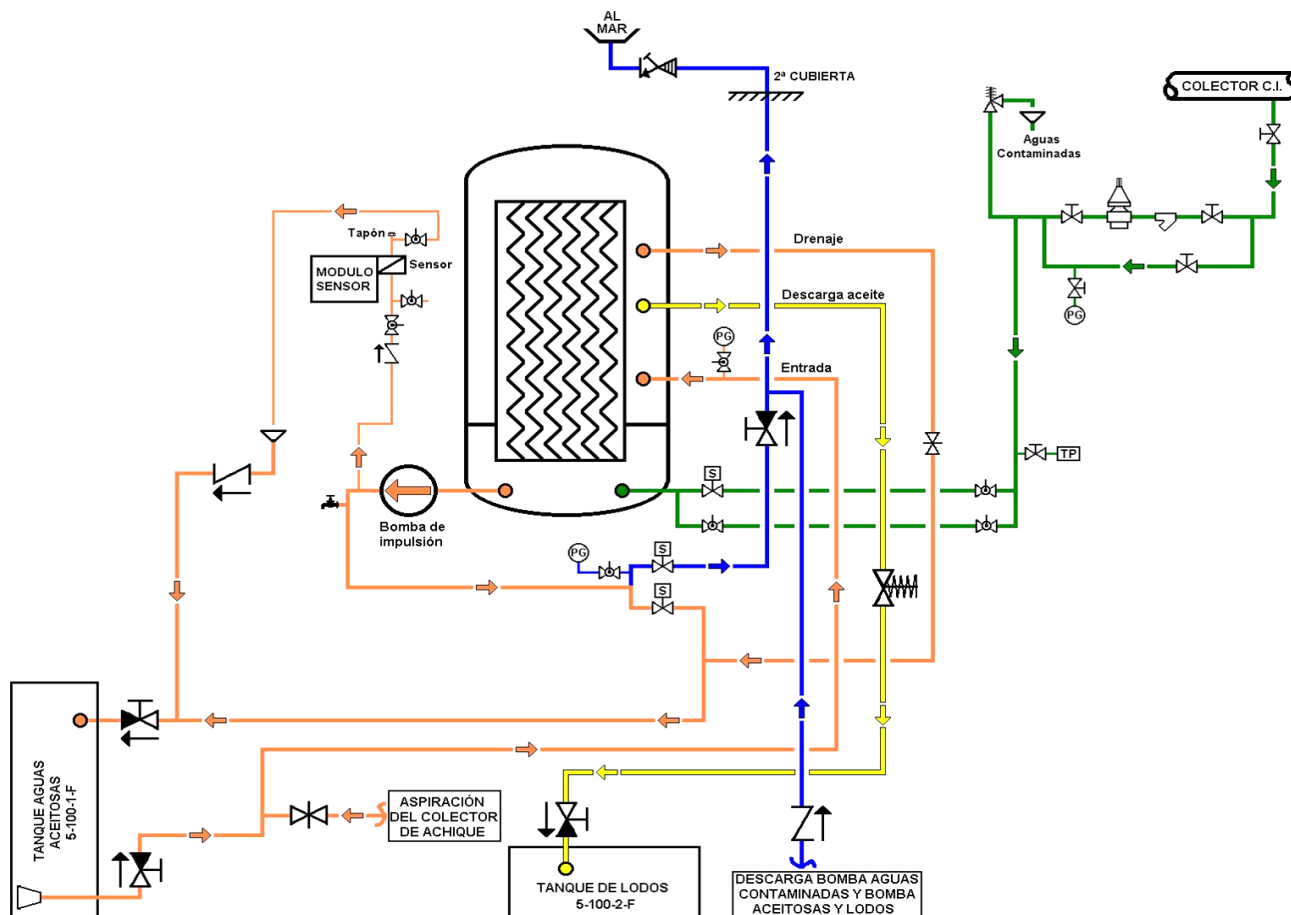


Figura 2-4.- Diagrama del separador de sentinas *FACET CPS-B-MKIII* de las fragatas *F-100*, tomado de [16].

2.3.2 Sistema de tratamiento de las aguas oleosas procedentes de los buques del ARFER en la Estación Naval de la Graña, Vispón.

El Real Decreto 1381/2002 incorpora al ordenamiento nacional la Directiva 2000/59/CE del Parlamento Europeo y del Consejo con fecha de 27 de noviembre del 2000 sobre instalaciones portuarias receptoras de desechos generados por buques y residuos de carga. El Ministerio de Defensa no es ajeno al deber de protección del medio ambiente y, a pesar de estar exento de cumplir con la normativa vigente en determinados aspectos, tomó acción de manera decidida al dotar al servicio de combustibles del Vispón – y a todos los Arsenal de la Armada – de la capacidad de recogida y de tratamiento *in situ* de aguas oleosas.

La empresa *DESARROLLOS TÉCNICAS INDUSTRIALES DE GALICIA, SA – DETEGASA*— instaló en torno al año 2008 una planta que cuenta con la capacidad de recoger las aguas oleosas de los buques de la Armada y someterlas a un proceso de separación por mor de acumular los hidrocarburos y verter el agua a la Ría de Ferrol con menos de 15 ppm. La propia empresa estima que se genera, en un informe con fecha 4 de junio de 2018, en torno a las 1000 toneladas de residuo anuales, donde la mayor cantidad es agua. Las instalaciones están provistas de un separador de fases por adsorción de agua-hidrocarburos. Estos hidrocarburos son acumulados a la espera de que una empresa autorizada los recoja para aprovecharlos energéticamente. La Figura 2-5 corresponde a una imagen tomada de la planta de tratamiento de oleosas en el Vispón, Estación Naval de la Graña, Ferrol.



Figura 2-5.- Planta de tratamiento de aguas oleosas in situ de DETEGASA, Ferrol, imagen tomada de [16]

En la Figura 2-6 se muestra el diagrama de funcionamiento de la planta en su conjunto. Con referencia a dicho plano, y en líneas generales, la gabarra Y-422 de la Armada descarga en (A) las aguas oleosas procedentes de los buques, donde son impulsadas por un grupo de bombas al tanque de aguas oleosas (1). Éste dispone de un serpentín interno que es alimentado con agua caliente, proveniente de la unidad de recuperación de calor (8) que es alimentada térmicamente por la unidad de tratamiento térmico (7).

Para alimentar la unidad de tratamiento térmico, se debe tener en cuenta que el Vispón es un almacén militar de combustible, que dispone de su propio sistema anticontaminación, que recoge las pérdidas que puedan originarse en los tanques o en las bombas de trasiego del complejo. A modo de símil, es una instalación terrestre que dispone de su propia sentina – llamado *skimmer* – y su propio separador, para filtrar el agua de lluvia. El vertido de una instalación que almacena DFM de calidad OTAN, es diésel limpio, con lo cual se aprovecha este residuo para alimentar la unidad. No obstante, si el vertido fuere insuficiente, la planta también puede emplear como fuente de combustible sus propios hidrocarburos acumulados en el tanque de lodos (2).

El serpentín tiene como finalidad calentar los residuos para facilitar la separación por fases en el tanque de aguas oleosas y disminuir la viscosidad de los lodos del tanque (2) para poder ser trasegados con facilidad por las bombas. La clave de la planta es el Separador Delta OWSA de dos etapas (5) de filtrado, la primera por filtro coalescente que atrae el aceite y repele el agua y la segunda por filtros de adsorción. El separador dispone de la capacidad de monitorear el efluente a la salida de la primera fase y, si cumple con una concentración a 15 ppm, omite la segunda por mor de alargar todo lo posible la vida de los filtros de adsorción. Esta segunda fase es un postratamiento para hidrocarburos emulsionados, requisito de la OMI de obligado cumplimiento desde diciembre de 2005. Los residuos se acumulan en el tanque de lodos (2) conectado a una toma para camiones cisterna (H) para que sean retirados por una empresa autorizada que los aprovechará energéticamente.

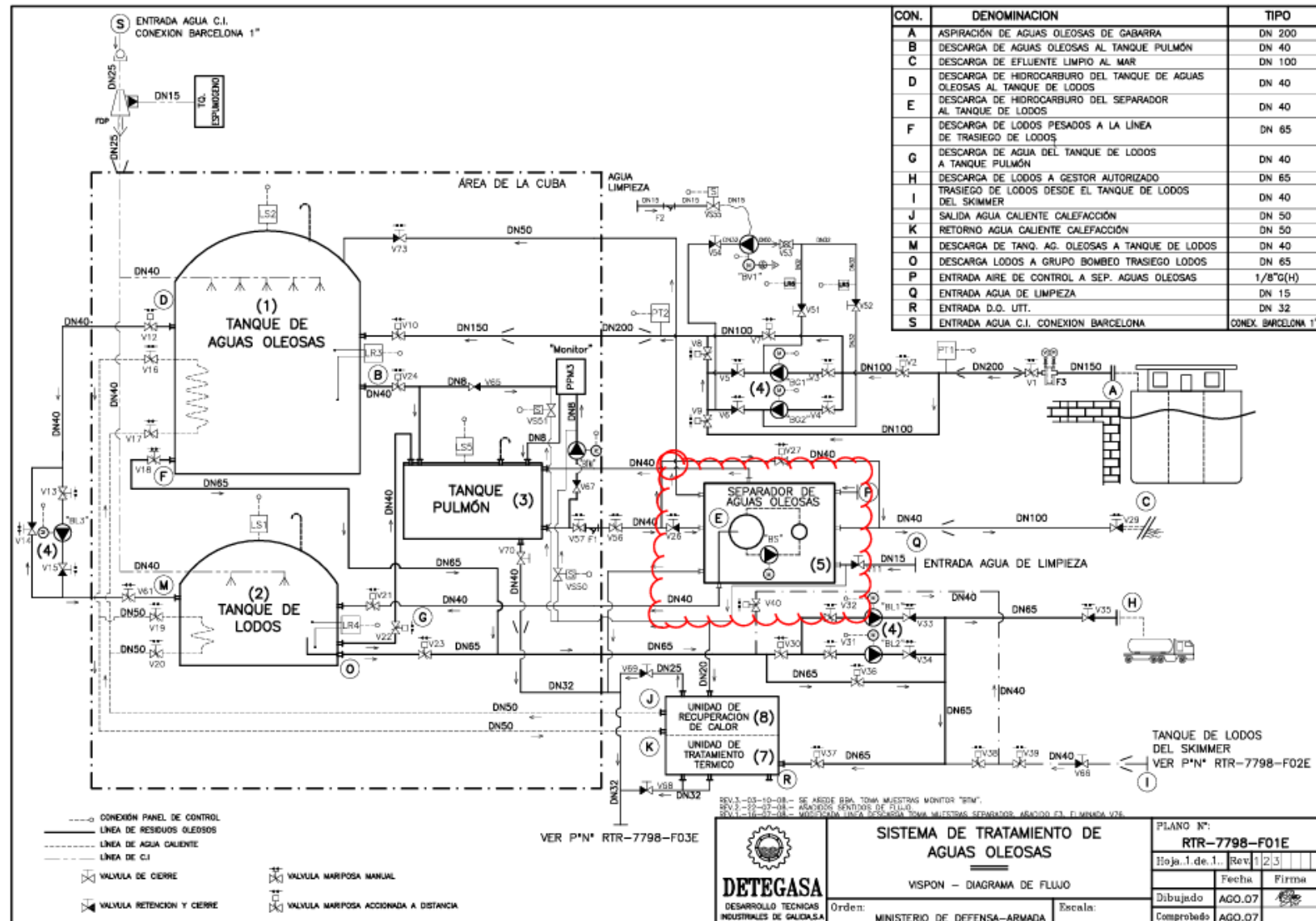


Figura 2-6.- Plano RTR-7798-F02E, DETEGASA.

2.3.3 Procedimiento de gestión del aceite sucio

La Armada tiene descentralizada la gestión de los residuos en los departamentos de Medio Ambiente de sus Arsenales, para garantizar el cumplimiento de la normativa vigente en materia de seguridad medioambiental. El procedimiento descrito a continuación es extrapolable a todos los Arsenales.

Del Arsenal de Ferrol dependen numerosas unidades que están basadas en esa localidad, incluyendo tanto las del propio Arsenal como también las de la Estación Naval de la Graña. Además, no solamente los buques generan residuos de hidrocarburos, también unidades terrestres como el Vispón y otras como pueden ser cocinas – aceite usado de cocina – talleres y depósitos, entre otros. El departamento de Medio Ambiente, dependiente del Ramo de Plataforma, es el encargado de garantizar el correcto depósito y retirada de los residuos de toda índole.

En el caso del aceite sucio, es descargado de los tanques homónimos de los buques y son almacenados en tanques del Arsenal, a la espera de que una empresa autorizada, en este caso la *UTE PMA-CONTECO*, conocida como *Sociedad Gallega de Residuos Industriales S.A.—SOGARISA* – adjudicataria del contrato de Armada para tal menester. Esta empresa es un referente a nivel autonómico y nacional y en la oferta que publica para su contratación establece:

“II.- Que la actividad del CTRIG⁹ se basa en la valorización y eliminación de residuos peligrosos y no peligrosos (...)” [17]

Paralelamente al depósito y recogida de los residuos, el Laboratorio de Fluidos del Arsenal de Ferrol es el responsable del control de calidad de productos empleados en los buques e instalaciones de las unidades acantonadas en la localidad, resaltando de entre ellos los combustibles y lubricantes en servicio. Los residuos que se generan en el propio laboratorio también son recogidos y gestionados por *SOGARISA*. En el laboratorio se realizan ensayos y análisis para determinar la utilidad de los lubricantes y fluidos hidráulicos, calificándolos como ÚTIL o INÚTIL con el apoyo de laboratorios adjudicatarios, especialmente en el *Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial*, enmarcado en el programa *PAESA-BÉTICA*. El *INTA* realiza análisis Espectrométrico de las muestras remitidas buscando trazas de metales, a saber: Fe, Ag, Al, Cr, Cu, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, B, Mo, V y Zn. Esto contribuye a elaborar un análisis desgaste de los motores y de los propios fluidos [5].

SOGARISA caracteriza todos los fluidos que recibe para determinar el método más apropiado de valorización y eliminación de los residuos industriales:

“3º.- A cada SDA¹⁰ se deberá acompañar una analítica, caracterización básica y/o muestra representativa del residuo (...). Los análisis físico-químicos de caracterización de cada muestra pre-aceptación de residuo enviada por parte de la USUARIA a la PRINCIPAL para su aceptación, tendrán el coste que en cada momento se encuentre ofertado por la PRINCIPAL, de lo que se informará a la USUARIA con carácter previo.” [17]

Esta información resultará de interés, pues los análisis internos que realicen pueden ser de utilidad para contrastar anteriores análisis realizados de cara a determinar la forma óptima de aprovechamiento del residuo en el proceso que se determine.

⁹ El Centro de Tratamiento de Residuos Industriales de Galicia, en el Concello de As Somozas en La Coruña constituye las instalaciones donde *SOGARISA* desempeña sus actividades.

¹⁰ Solicitud de Admisión de Residuos.

2.4 Aprovechamiento de los residuos de hidrocarburos: selección del proceso óptimo para la Armada

SIGAUS es el sistema de gestión de aceites industriales usados en España, sosteniendo una red de más de 160 empresas que se especializan en recogida, análisis y tratamiento del residuo. Además, de acuerdo con la legislación medioambiental vigente, se encargan de la valorización de todo el aceite usado que recuperan [18]. Destacan tres formas de aprovechar el aceite usado:

- i. *Regeneración*: se extraen los aceites base del residuo para la fabricación de nuevos lubricantes.
- ii. *Valorización energética*: los aceites que no pueden ser regenerados se aprovechan energéticamente, como *fuel óleo* para la industria.
- iii. *Reciclado*: se emplea para producir otros materiales como betún asfáltico con múltiples usos industriales.

Para la Armada una de las formas de aprovechamiento de los residuos de hidrocarburos es la transformación en un combustible compatible con los motores y turbinas de sus buques y aeronaves, con lo que se explorarán los métodos de valorización energética:

- i. *Pirólisis*: es la descomposición térmica anaeróbica de hidrocarburos pesados en aceite pirolítico, que debe someterse a un tratamiento de destilación o enriquecimiento para alcanzar un combustible equiparable al diésel [19].
- ii. *Hidrotratamiento*: el residuo es tratado con hidrógeno en condiciones de alta presión, de 50-100 bar y temperatura en torno de los 300-400 °C en presencia de catalizadores en los que se eliminan las impurezas y se consigue la saturación de los hidrocarburos. [20], [21] Se obtiene un diésel renovable de alta calidad.
- iii. *Síntesis de Fischer-Tropsch (FT)*: se trata de la hidrogenación catalítica del monóxido de carbono proveniente de gas de síntesis obtenido a partir de residuos orgánicos. Los residuos de hidrocarburos deben ser gasificados en unas condiciones determinadas para obtener gas de síntesis, esto es, CO e H₂. Después, se somete a un proceso de síntesis catalítica en reactores donde se produce la licuefacción. El producto de la síntesis es un crudo sintético que, al ser destilado como el convencional, se obtienen diversos productos. El resultado óptimo es un diésel de muy alta calidad. [22]

La opción tradicional ha sido emplear los residuos de hidrocarburos como fuel óleo pesado, que sirve como fuente de energía a industrias pesadas como las cementeras, aunque ciertamente es mucho más barato pues el residuo no necesita demasiado tratamiento. Esta opción, aunque sustituye al carbón en determinadas industrias, o puede ser fuente energética en determinadas calderas, motores de buques – especiales, desde luego no en buques de la Armada – o en generadores, sin embargo, es mucho más contaminante que su transformación en un combustible sintético o en productos químicos aprovechables. Mediante la síntesis de Fischer-Tropsch y el hidrotratamiento se obtiene diésel puro, más en el primero que en el segundo y, además en ambos se obtiene una cantidad inferior a 1 ppm de azufre y son bajos en compuestos aromáticos, reduciendo los efectos nocivos de manera muy notable, virtualmente no contaminantes [19], [21], [22].

A continuación, en la Tabla 2-16 se realiza una comparativa exhaustiva entre las diferentes opciones de transformación de los residuos en combustible sintético, excluyendo su valorización directa o incineración como fuel óleo pesado, ya que no es una opción viable de aprovechamiento energético en la Armada. La comparativa se realizará en cuanto a sus ventajas y desventajas más destacables:

Proceso	Ventajas	Desventajas	Impacto Ambiental	Madurez Industrial	Calidad y pureza	Escalabilidad
Pirólisis	Tecnología simple, bajo coste y buena eficiencia energética.	Necesita de procesos ulteriores relativamente complejos para obtener un biodiésel de calidad aceptable.	Bajo GWP ¹¹ , es alto en toxicidad y en contaminación COV y Nox [23]	En desarrollo comercial, plantas piloto operativas[23].	Diésel con índice de cetano entre 40-50. Contenido en azufre variable. Necesario refinamiento.	Plantas pequeñas[23].
Hidrotratamiento	Alta pureza y rendimiento, integrable con refinerías. Es efectivo para eliminar impurezas[24]	Requiere suministro externo de hidrógeno y un tratamiento previo para eliminar metales. Alto consumo energético[24]	Bajo en GHG ¹² y reduce emisiones de gases contaminantes. Depende de hidrógeno verde para ser totalmente sostenible[24]	Tecnología madura e implementada para generar diésel renovable[24]	Diésel con un índice de Cetano entre 50-60. Menos de 10 ppm de azufre[25]	Implementable a gran escala, se puede combinar con la industria existente[24]
Síntesis de Fischer-Tropsch	Muy alta pureza y calidad, genera una combustión limpia. No depende del residuo en sí mismo, sino del syngas obtenido de éste[23]-[26][25]	Es complejo, requiere un proceso previo sólido de gasificación. Sensible a impurezas que desactiven el catalizador[23]	GWP alto, pero muy bajo en GHG y en toxicidad[23]	Muy madura, empleada industrialmente. Desarrollo de producción a partir de residuos como biomasa [23][25]	Es muy limpio, contiene menos de 1 ppm de azufre muy bajo en aromáticos. Índice de cetano entre 70-90[25]	Plantas grandes y posibilidad de diseño modular para plantas de tamaño mediano[26]

Tabla 2-16.- Comparativa entre métodos de valoración energética, elaborado a partir de [23]-[26]

¹¹ Greenhouse Gases.

¹² Global Warming Potential.

A la vista de las características expuestas en la Tabla 2-16, la síntesis de Fischer-Tropsch resulta en la más adecuada para gestionar el aceite sucio y las aguas oleosas de sentina producidas en la Armada, atendiendo a los siguientes criterios:

- i. El diésel que se obtendría del proceso es de muy alta calidad, con un índice de cetano que virtualmente lo convertiría incluso en un aditivo para mejorar la mezcla de los combustibles existentes. La calidad del compuesto obtenido es muy superior a la de los otros dos procesos mencionados.
- ii. El combustible sintético depende exclusivamente del gas de síntesis generado a partir de los residuos de hidrocarburos, y no necesita de una fuente externa de hidrógeno como sucede en el caso del hidrotratamiento. Además, no requiere de ningún tratamiento o enriquecimiento posterior como sucede en el caso de pirólisis.
- iii. La síntesis de Fischer-Tropsch es una tecnología muy madura e industrialmente probada.
- iv. Se genera un diésel muy limpio, con menos de 1 ppm de azufre y prácticamente sin aromáticos, lo que lo convierte en un combustible no contaminante en comparación con el diésel refinado del petróleo. Este combustible cumple con los requisitos más restrictivos del convenio *MARPOL* [15].
- v. En el caso de pirólisis se generan mayores residuos a gestionar, además de que el diésel es de una calidad pobre, contaminante y se genera contaminación fotoquímica.
- vi. Es muy probable que con los cientos de toneladas anuales que se generan de residuos, la hipotética instalación de plantas FT en los puertos base de la Armada pudiesen operar en continuo sin problema de abastecimiento.
- vii. Es probable que, con el dinero ahorrado en los contratos de retirada de residuos de esta índole, sumado a la cantidad de diésel producido que es diésel no adquirido junto, a los costes de mantenimiento y operación de las plantas, el proceso pudiese ser rentable – y resultar en la amortización total de la inversión a medio plazo – puesto que no busca vender el producto y obtener beneficio.
- viii. Adquirir la capacidad de producir combustible sintético a partir de residuos de hidrocarburos aumenta a su nivel la autonomía estratégica.

Para sustentar la hipótesis de la viabilidad, existen empresas que comercializan reactores de Fischer-Tropsch modulares. En el marco de la búsqueda de un *Sustainable Aviation Fuel*, es decir, un combustible de aviación que no provenga del refinado del crudo, la empresa *Velocys* fabrica el reactor *microFTL*, Figura 2-7, que busca generar combustibles de alta calidad compatibles con los motores de las aeronaves. Según la empresa, sus combustibles [27]:

- i. Reducen en un 80% las emisiones de dióxido de carbono durante su ciclo de vida.
- ii. Son compatibles con todos los motores de aviación y pueden emplear las instalaciones existentes de repostaje y de conducción del combustible.
- iii. Crean energía a partir del gas de síntesis obtenido de los desechos, la biomasa y el dióxido de carbono capturado de la atmósfera.

Se trata de una innovación puntera y sostenible, además de rentable. Su reactor se basa en el funcionamiento *syngas-to-liquid* y puede ser configurado modularmente. La empresa *Velocys* ha realizado demostraciones y tiene plantas comerciales que operan y generan queroseno sintético.

Flow schematic

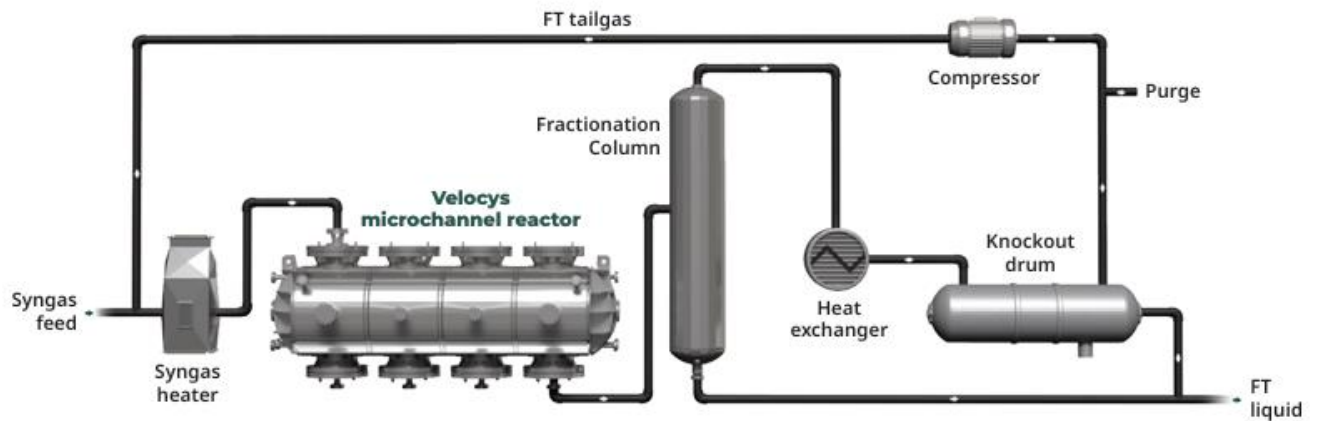


Figura 2-7.- Esquema del reactor microFTL de la empresa Velocys, folleto de Velocys [27]

Con todo ello, si del aceite sucio y las aguas de sentina oleosas pudiera extraerse un gas de síntesis lo suficientemente rico, la instalación y operación de plantas no solamente sería posible, sino que quizás fuera deseable para que la Armada pudiese aprovechar totalmente sus residuos y transformarlos en una fuente de energía sostenible, limpia, y de alta calidad. En los siguientes apartados se desarrollará de forma detallada la síntesis de Fischer-Tropsch.

2.5 Obtención de combustible sintético mediante Fischer-Tropsch

2.5.1 El proceso Fischer-Tropsch

Se debe distinguir la síntesis de Fischer-Tropsch del proceso completo de obtención de un producto determinado. La síntesis FT se acota únicamente a lo que sucede dentro de un reactor, con una entrada de gas de síntesis puro y una salida de productos de hidrocarburos sintetizados, como se ejemplifica en el diagrama de la Figura 2-8.

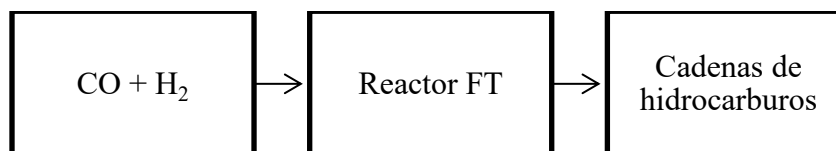


Figura 2-8.- Diagrama de flujo de la Síntesis de Fischer-Tropsch, elaboración propia a partir de [2], [3], [24]-[31]

El proceso de Fischer-Tropsch comprende la totalidad de las transformaciones de la fuente de sustancia de carbono hasta la obtención del producto deseado: gasolina, diésel, SAF¹³, o cualquier hidrocarburo sintetizable. No obstante, el principal escollo no reside tanto en la síntesis en sí misma, industrialmente muy probada, sino en la obtención del gas de síntesis puro que debe introducirse. El gas de síntesis no debe contener más que monóxido de carbono e hidrógeno, pues cualquier contenido por mínimo que sea de compuestos no deseados como el azufre, entre otros, podrían provocar la desactivación completa del catalizador, de acuerdo con lo mencionado en el apartado 2.5.5.

La necesidad de los productos derivados del crudo de la industria y del sector energético ha impulsado proyectos, inversiones y líneas de investigación en todo el planeta para hallar un método no solamente viable, sino rentable, sostenible y escalable para producir hidrocarburos. Por ello existen numerosas líneas de investigación, publicaciones, tesis doctorales, proyectos y empresas; esforzándose obtener syngas a partir de todo tipo de residuos: biomasa, residuos de azucarera, transformación de *biogás* en gas de síntesis, residuos de hidrocarburos de cocina e industriales e, incluso, la captura de

¹³ Sustainable Aviation Fuel

dióxido de carbono de la atmósfera. En el diagrama de la Figura 2-9 se ejemplifica el proceso FT completo.

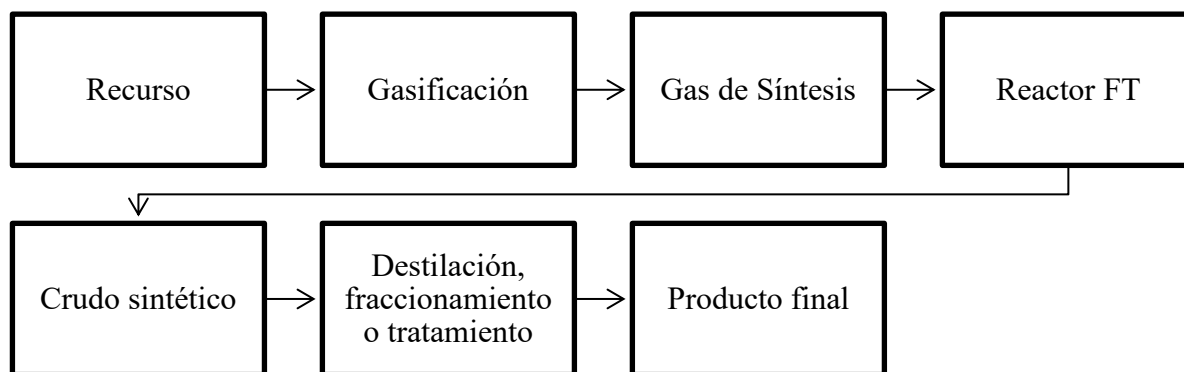
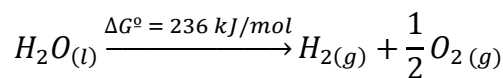


Figura 2-9.- Diagrama de flujo del proceso Fischer Tropsch, elaboración propia a partir de [2], [3], [24]-[31]

El crecimiento de las cadenas de hidrocarburos está gobernado por la distribución *Anderson-Schulz-Flory*, que en función de las condiciones de operación del reactor permitirá ajustar los productos por fracciones másicas, desde hidrocarburos ligeros hasta crudo sintético [2], [3], [24]-[31].

2.5.2 El gas de síntesis

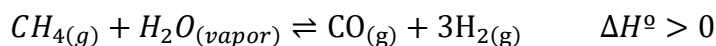
Según se describe en el libro *Química Aplicada a la Ingeniería* de la UNED, (Caselles Pomares, Gómez Antón *et al.*) todos los métodos de síntesis industrial del hidrógeno requieren la disociación del agua [8]:



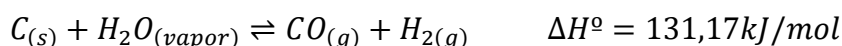
Nótese que la energía necesaria para obtener el hidrógeno gas es la misma, pero de signo contrario, que la *energía libre de formación* del agua. Luego, la energía mínima necesaria para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno es de 236 kJ/mol. Este proceso es en sí mismo una industria completa, pues el hidrógeno es muy demandado, por ejemplo, para obtener amoníaco mediante el proceso de Haber-Bosch. Caselles Pomares *et al.* [8] distinguen dos métodos para obtener hidrógeno gas y en ambos aparece el *gas de síntesis* o *syngas*:

- i. *Reformado del gas natural y de las fracciones ligeras del petróleo con vapor de agua.*
- ii. *Gasificación del carbón con vapor de agua.*

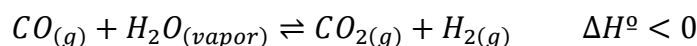
En el primero, aparece a consecuencia de la reacción entre el metano – componente mayoritario del gas natural – y el vapor de agua en presencia de un catalizador níquel-cobalto y unos 800 grados Celsius de temperatura:



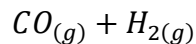
En el segundo, la reacción es similar a la anterior solo que el proceso emplea carbón haciendo pasar sobre éste una corriente de vapor de agua a 1500 grados Celsius y una presión de entre 3-4 MPa:



A continuación, se reseña una reacción secundaria que aparece en ambos procesos anteriormente mencionados, y que será una pieza clave más adelante en la síntesis de Fischer-Tropsch: la *WGSR* o *water gas shift reaction*. En el primer proceso descrito ocurre debido a la oxidación del catalizador al reaccionar con el monóxido de carbono, obteniendo como productos dióxido de carbono e hidrógeno, lo que hace aumentar la cantidad de este último gas en el balance general.



Por lo tanto, se define el gas de síntesis como:



2.5.3 Obtención del gas de síntesis

Atendiendo al compuesto que se tome como base para obtener el gas de síntesis, el proceso se puede clasificar en [32]:

- i. *Reformado*: se obtiene el syngas mediante la reacción de hidrocarburos ligeros y gases con vapor o con CO_2 entre los 700 y los 1000°C.
- ii. *Gasificación*: el proceso requiere romper térmicamente enlaces de hidrocarburos pesados en estado líquido o sólido, para lo que se realiza en presencia de vapor y/o O_2 entre 800 y 1400°C.

En el apartado 2.5.2 se ha enumerado como ejemplo el reformado del gas natural en la industria de obtención del hidrógeno. Existen yacimientos de petróleo en los que se encuentran bolsas de gas natural precediendo al crudo y, debido a la imposibilidad o la prohibición de quemar ese gas en su ascenso, se emplea este reformado para luego obtener combustible líquido mediante FTS¹⁴ [31] y así rentabilizarlo.

En la actualidad, se emplean múltiples procesos para obtener *syngas*, y muchos de ellos involucran recursos no renovables. Sin embargo, se están desarrollando líneas de estudio muy competitivas como la posibilidad de extraerlo a partir del *reformado de metano con dióxido de carbono*, siendo ese metano el extraído de la producción de *biogás*. También, como forma de reducir la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera, se investiga la posibilidad de reformarlo, junto al vapor de agua, mediante procesos termoquímicos y electroquímicos, que resultarían en la producción de *syngas* [33], [34]. Otros estudios apuntan a la posibilidad de producirlo a partir de biomasa [3] y a partir de aceite usado [35].

¹⁴ Fischer-Tropsch Synthesis.

2.5.4 Aplicaciones del gas de síntesis

Del gas de síntesis pueden obtenerse multitud de derivados, como muestra la Figura 2-10, donde se ha resaltado en **negrita** la obtención de hidrocarburos a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch, debido a ser relevante en el presente trabajo.

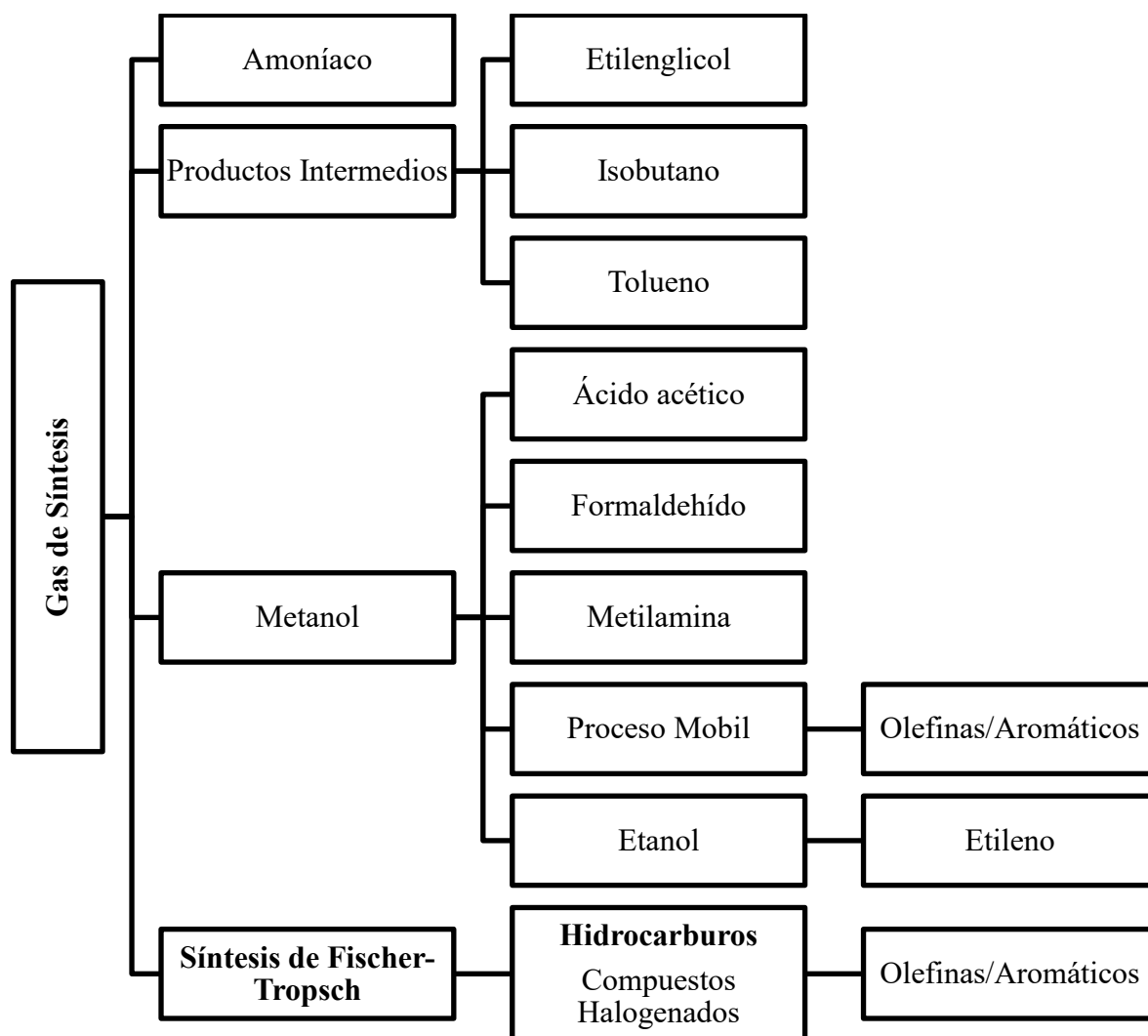
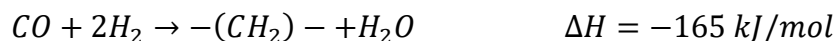


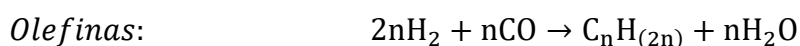
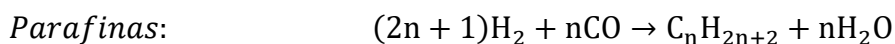
Figura 2-10.- Compuestos derivados del gas de síntesis, elaboración propia a partir de [8].

2.5.5 Reacciones en la síntesis Fischer-Tropsch

De acuerdo con la tesis doctoral de doña Ane Egaña Agote “*Síntesis de Fischer-Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa*” [3], la síntesis FT parte del gas de síntesis y, mediante una reacción de polimerización exotérmica se obtiene agua e hidrocarburos lineales.



Los hidrocarburos resultantes son mayoritariamente parafinas y olefinas:



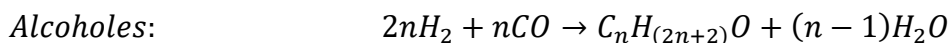
También se produce metano, indeseado, que puede ser reaprovechado para producir gas de síntesis y someterlo de nuevo a la síntesis FT:



La reacción *WGS* – *water gas shift* – que se ha descrito anteriormente es de importancia, ya que, en función de la configuración de la síntesis, esto es: el tipo de reactor, el catalizador, la presión y las temperaturas seleccionadas; puede contribuir en mayor o en menor medida con la SFT [31]. La existencia de esta reacción ajusta la relación de monóxido de carbono e hidrógeno, aunque produce dióxido de carbono de manera no deseada. El dióxido de carbono generado puede, en función de la configuración antes mencionada, aprovecharse mediante la *reverse WGS* para generar más productos que alimenten la SFT.



Existen, además, reacciones secundarias que producen hidrocarburos oxigenados, que son minoritarias:



Y la reacción de Boudouard:



Como expone Egaña en su tesis, no existe un mecanismo aceptado como el estándar para la ruptura del enlace del monóxido de carbono para formar los hidrocarburos [3]. A continuación, se enumera el escenario más apoyado entre la comunidad científica, y se muestra un diagrama en la Figura 2-11.

- El monóxido de carbono y el hidrógeno se disocian en sus especies atómicas en la superficie del catalizador.
- El oxígeno se combina con el hidrógeno para formar agua.
- El carbono se junta con el hidrógeno y se generan especies intermedias de la forma CH_x . Esto también puede suceder por la disociación del monóxido de carbono asistida por el hidrógeno, donde se formaría la especie intermedia HCO , con la posterior disociación del enlace CO .
- Las especies intermedias CH_x van formando las cadenas de monómeros, los polímeros, en su recorrido por la superficie del catalizador, se forman los hidrocarburos de cadena larga y se separan de éste.

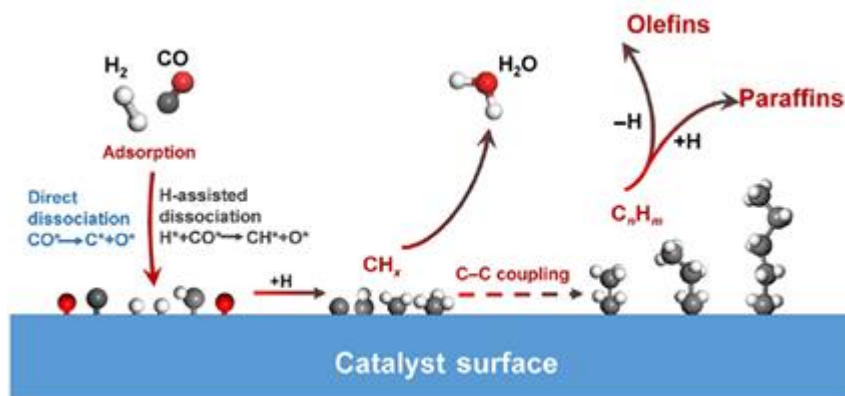


Figura 2-11.- Formación de los hidrocarburos en la SFT [33]

La selectividad de la reacción se modela mediante la distribución *Anderson-Schulz-Flory*, que idealmente¹⁵ se define mediante la ecuación:

$$\frac{W_n}{n} = \alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2$$

¹⁵ Es ideal en tanto, en cuanto no tiene en consideración las reacciones secundarias o los productos no deseados.

W_n representa la fracción en peso de cada hidrocarburo, que posee n carbonos y α es la probabilidad de crecimiento de la cadena:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t}$$

Donde r_p es la velocidad de propagación de la cadena y r_t es la velocidad de terminación de la cadena. Al conocerse el valor de α se puede determinar la distribución de los hidrocarburos que se obtienen por la SFT, como se muestra representado en la Figura 14.

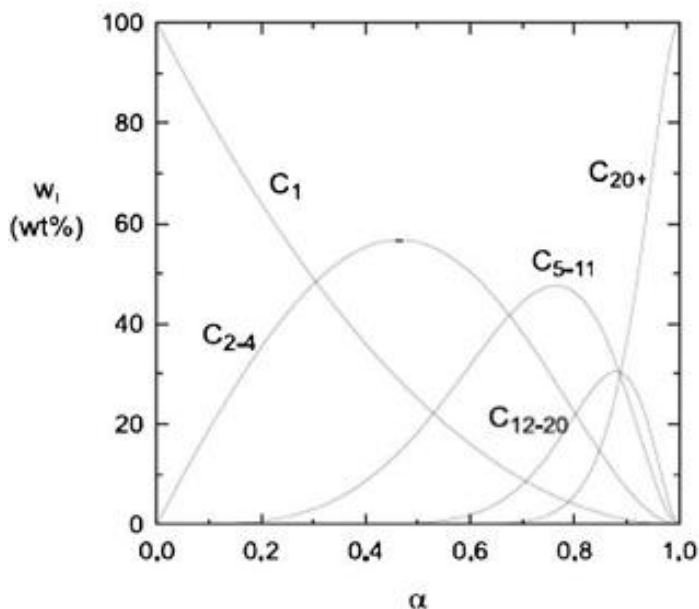


Figura 2-12.- Distribución de los productos en peso, en función de la probabilidad de crecimiento [30].

Se debe mencionar que la distribución difiere con los datos experimentales y, por lo tanto, también lo hacen los parámetros anteriormente descritos. Sin embargo, debido a que la síntesis de Fischer-Tropsch es conocida, probada y optimizada, ulteriores análisis químico-matemáticos desbordan el objeto del presente trabajo.

2.5.6 Reactores de la síntesis FT

Destacan dos formas de operar en la síntesis de Fischer-Tropsch [31]:

- i. *HTFT (High-Temperature Fischer Tropsch)*: el proceso de alta temperatura, de entre 300 y 350 °C, donde intervienen catalizadores de hierro y se emplea para la producción de gasolina u olefinas ligeras.
- ii. *LTFT (Low-Temperature Fischer Tropsch)*: el proceso de baja temperatura, de entre 200 y 240 °C, con catalizador de hierro o de cobalto y que es adecuado para producir hidrocarburos pesados.

Ambos métodos son extremadamente exotérmicos, con lo que retirar el calor del reactor se convierte en un elemento estratégico para evitar que la desactivación del catalizador se acelere debido a la sinterización o la incrustación de residuos sobre la superficie de éste. Además, no retirar el calor debidamente generaría una cantidad muy alta de metano de manera no deseada [31]. El intercambio de calor se optimiza al hacer pasar el gas de síntesis a una elevada velocidad por tubos estrechos que contienen partículas del catalizador – lo que se conoce como un reactor de múltiples tubos con lecho fijo, Figura 2-14–, o bien empleando un reactor de lecho catalítico fluidizado, Figura 2-14.

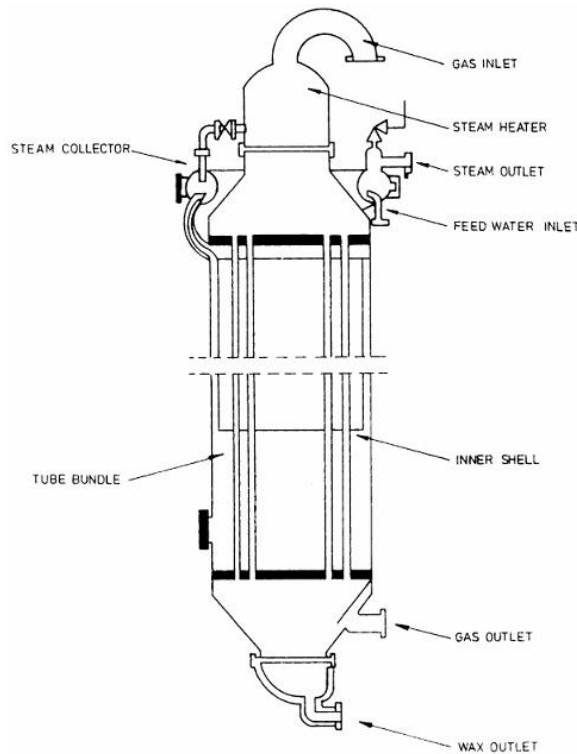


Figura 2-13.- Reactor de múltiples tubos con lecho fijo para la síntesis FT, [31]

En el proceso *HTFT* se emplean reactores de lecho fluidizado: los *circulating fluidised beds* (*CFB*), Figura 2-14 (A), y los *fixed fluidised bed* (*FFB*), Figura 2-14 (B), ambos reactores operan con dos fases, el gas de síntesis y el catalizador sólido. Las lecciones aprendidas en el ámbito industrial de uno de los gigantes de la producción de combustibles mediante FT; la empresa sudafricana Sasol, después de operar y optimizar los reactores *CFB* decidieron sustituirlos por los *FFB*. En “*The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*” Mark E. Dry *et al.* destacan [31] las ventajas que los reactores *FFB* presentan sobre los de tipo *CFB*:

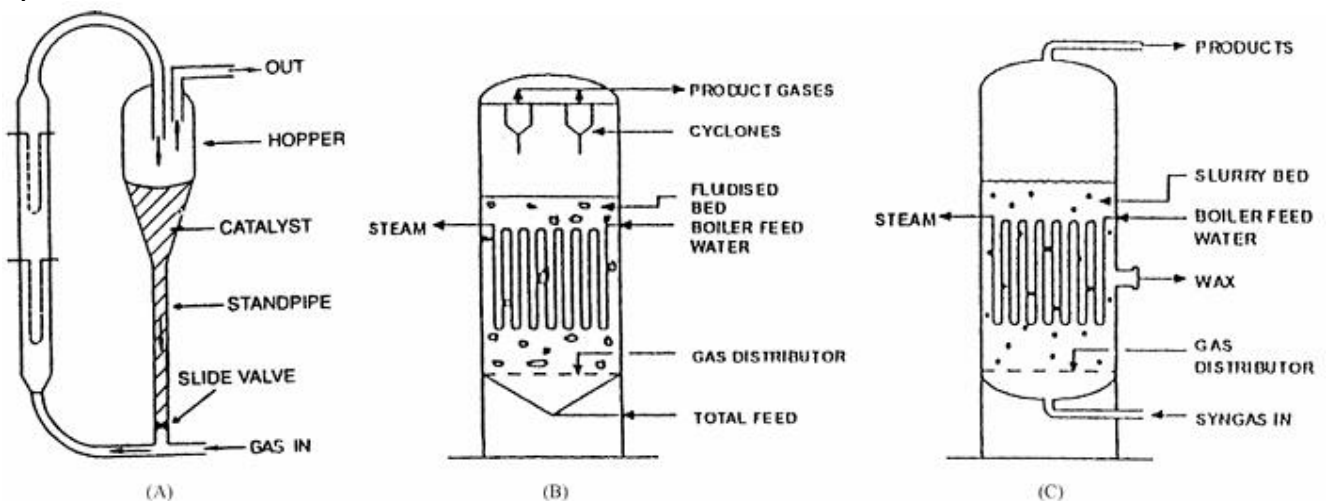


Figura 2-14.- Reactores de lecho fluidizado para la síntesis FT [31]

- i. Los reactores *FFB* son más económicos y compactos para la misma capacidad de producción que los *CFB*.
- ii. Tolera una presión mayor, de hasta 4MPa y considerando que los reactores *FFB* tiene una zona de reacción más ancha, se pueden instalar más serpentines de refrigeración, aumentando su capacidad total. La producción se puede optimizar aumentando el caudal del flujo de gas entrante o aumentando la presión.

- iii. El catalizador interviene completamente.
- iv. Debido al aumento de la densidad aparente del lecho¹⁶, las deposiciones de carbón afectan en menor medida en los reactores *FFB* y conlleva a una menor desactivación y consumo de catalizador.
- v. Debido a su geometría, el tiempo de funcionamiento entre inspecciones es mayor, debido a que le afecta menos la abrasión producida por el proceso.

En el proceso *LTFT* los reactores operan con tres fases diferenciadas: el gas de síntesis, el catalizador sólido y s y parafinas producidas por la síntesis, en estado líquido. En el reactor de múltiples tubos de la Figura 15, que es alimentado desde arriba, la cera producida se decanta hacia abajo y sale del lecho catalítico. En el otro tipo de reactor, el de la Figura 3 (C), conocido como reactor de lecho de lodos de alta capacidad, la cera producida se almacena dentro y necesita ser bombeada fuera constantemente. De la misma forma, Mark E. Dry *et al.* [31] destacan las ventajas del reactor de lodos frente a los reactores de múltiples tubos:

- i. Un tren de reactores de lecho de lodos es considerablemente más económico que un sistema de múltiples tubos.
- ii. La presión sobre el reactor es mucho menor, lo que incurre en un menor coste de compresión de gas.
- iii. Consume menor cantidad de catalizador.
- iv. Es posible añadir y retirar catalizador en funcionamiento, lo que se traduce en mayor tiempo de funcionamiento sin parar.

Los reactores de lecho fluidizado tienen una desventaja muy considerable, si entra algún compuesto como sulfuro de hidrógeno, se producirá una desactivación total del catalizador por envenenamiento, mientras que en los reactores de lecho fijo la contaminación será superficial en el catalizador, permitiendo que el resto del lecho permanezca prácticamente intacto.

2.5.7 Catalizadores

De acuerdo con Egaña y con Mark E. Dry *et al.* [3], [31] los metales que permiten la actividad en la síntesis de Fischer-Tropsch con viabilidad comercial son: el níquel, el hierro, el cobalto y el rutenio. La viabilidad se basa en el coste y en la disponibilidad del metal.

Si el coste relativo del hierro se fijase en 1 unidad monetaria, el coste del níquel sería de 250, el del cobalto de 1.000 y el del rutenio de 50.000. El níquel provoca la obtención de una cantidad de metano elevada, evento indeseado [31]. El rutenio, por su parte, además de excesivamente caro para ser aplicado de forma industrial, es un metal muy raro y extremadamente escaso en la corteza terrestre, luego su disponibilidad es muy limitada.

- i. Con respecto a la selectividad del metano, es decir, a la proporción de este gas indeseado generado en la síntesis, se pueden ordenar de mayor a menor selectividad los catalizadores de la siguiente forma [3]: $\text{Ni} > \text{Ru} > \text{Co} > \text{Fe}$.
- ii. La producción de olefinas, de la misma forma, es superior en presencia de hierro: $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$.

En las plantas de FTS a nivel industrial, se emplea hierro y cobalto en función de los productos deseados y del tipo de síntesis anteriormente descritas, variando si se trata de una *High-Temperature Fischer Tropsch* o de una *Low-Temperature Fischer Tropsch*.

¹⁶ La *bulk density* o densidad aparente del lecho es la relación entre la masa total de las partículas del catalizador dividida por el volumen que éstas ocupan empaquetadas y depositadas en un recipiente.

A pesar de que el hierro es más barato que el cobalto, usando el primero como catalizador se obtiene como producto un menor porcentaje de parafinas y mayor cantidad de productos oxigenados, como los alcoholes. Sucede de manera inversa empleando cobalto como catalizador.

Atendiendo a la intervención de la *WGSR* [3], tiene mayor actividad cuando el hierro actúa como catalizador que cuando lo hace el cobalto.

- i. Cuando en el gas de síntesis la relación entre el monóxido de carbono y el hidrógeno es menor de dos, se emplea el hierro para favorecer la *WGSR*.
- ii. Cuando la relación es 2, se emplea cobalto.

Atendiendo al producto deseado, y tomando como punto de partida los dos tipos de FTS que existen, se dan dos casuísticas diferenciadas:

- i. En la *HTFT* se emplea hierro como catalizador y el producto obtenido son gasolinas y olefinas. Como este catalizador contribuye a la actividad de la *WGSR*, lo ideal es que la relación H_2/CO esté próxima a 1.
- ii. En la *LTFT* tanto el hierro como el cobalto pueden ser empleados como catalizador, aunque este último permite mayor actividad y selectividad, dando como productos hidrocarburos de cadena larga.

2.5.8 Productos obtenidos a partir del proceso FT

Ajustando las características del proceso, se pueden obtener una variedad de productos, a destacar la gasolina, el diésel, el keroseno u otros compuestos químicos. De acuerdo con Mark E. Dry *et al.* [31] se enumeran los principales productos y sus características:

- i. *Gasolina*: para obtener este producto es necesario emplear el proceso *HTFT* con reactores de alta capacidad *FFB* con catalizador de hierro y sobre los 340 grados Celsius. Según Mark E. Dry *et al.* [31] la destilación directa de gasolina sin ulteriores transformaciones es del cuarenta por ciento, tratándose de una gasolina de bajo octanaje habida cuenta de su bajo contenido en aromáticos. Otro veinte por ciento de la producción son olefinas ligeras como el buteno y el propeno, que pueden ser oligomerizadas¹⁷ en gasolina, necesario para aumentar el pobre octanaje de la gasolina destilada directamente. La complejidad del tratamiento de los productos para enriquecer la mezcla provoca que esta opción, la de producir gasolina, sea mucho menos atractiva que la del diésel.
- ii. *Diésel*: para producir este compuesto se emplea el proceso *LTFT* con reactores de lecho de lodos de alta capacidad empleando cobalto como catalizador y ajustado para optimizar la producción de la cera, o crudo sintético. Las características que situaban en desventaja la producción de la gasolina, como la baja cantidad de aromáticos mencionada anteriormente, supone una ventaja para la producción de un diésel de alto contenido en cetano. En el reactor se obtiene un diésel destilado directamente que se cuenta como aproximadamente el veinte por ciento de los productos y, después del hidrotratamiento¹⁸ su número en cetano es de 70¹⁹. Además, se obtiene una cera o un crudo sintético más pesado que el diésel, que se

¹⁷ La oligomerización es un proceso químico por el cual se unen diversos monómeros para formar una molécula más grande de decenas o cientos de monómeros. En este aspecto se diferencia de los polímeros, que están formados por cadenas de cientos o miles de monómeros.

¹⁸ El hidrotratamiento del diésel es un proceso catalítico por el que se purifica y se incrementa la calidad de éste. Su principal objetivo es eliminar impurezas presentes como los compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno, metales u olefinas y aromáticos.

¹⁹ El número de cetano o índice de cetano mide la calidad de la ignición de un diésel, siendo mayor cuanto más fácilmente se encienda, resultando en un menor retraso respecto de la inyección.

cuenta entre un cuarenta y cinco y un cincuenta por ciento y que debe ser sometido a hidrocrackeo²⁰ para aumentar la cantidad de diésel.

- iii. *Productos Químicos*: mediante el proceso *HTFT* y los reactores de lecho fluidizado se pueden obtener una cantidad considerable de compuestos químicos en la forma de α -olefinas y se pueden reformar para obtener una variedad amplia de productos. Por ejemplo, el etileno puede ser transformado en polietileno o en cloruro de polivinilo.

Debido a que el diésel es el combustible empleado en los buques de la Armada, principalmente en su forma de DFM, en las subsiguientes líneas se va a profundizar más en las características del obtenido por FT, de acuerdo con el objeto del presente trabajo.

Siguiendo el artículo de Mark E. Dry *et al.* [31] la mezcla entre el diésel que se destila directamente, después del hidrotratamiento, y el que se extrae del hidrocrackeo de los productos pesados resultan en un diésel de alta calidad, que virtualmente no contiene compuestos aromáticos. La mezcla final, por lo tanto, es un diésel con un índice de cetano del entorno de 70. Una forma de ratificar la alta calidad de este producto es comparar este índice con el mínimo exigido en el estándar de calidad de la OTAN para el combustible F-76 (DFM), que establece que el índice de cetano mínimo es de 46 [7]. Con todo ello, la mezcla obtenida mediante FTS, hipotéticamente, proveniente de gasificar residuos de hidrocarburos de los buques, podría no solamente servir como combustible en sí mismo, sino como aditivo para enriquecer la mezcla de aquellos disponibles de una calidad inferior.

Por último, habida cuenta que el hidrocrackeo permite transformar todos los compuestos pesados hasta su consumo total, los productos obtenidos mediante FT se separan aproximadamente en los siguientes porcentajes [31]:

- i. 80% del total es un diésel de alta calidad.
- ii. 15% de nafta.
- iii. 5% de mezcla de gases ligeros.

2.6 Gasificación de aceite usado

Dado que la síntesis de Fischer-Tropsch en sí misma emplea como reactivo gas de síntesis, la cuestión capitular es la fuente y el medio de obtención de este gas, como se ha reseñado en el apartado 2.5.3. La búsqueda de formas sostenibles de producción de combustibles que sean neutros para el medio ambiente desarrolla líneas de investigación competitivas acerca de cómo, aprovechando residuos o fuentes sostenibles de carbono se pueden obtener combustibles sintéticos. En el caso de la Armada, y por ende del presente trabajo, la fuente de carbono e hidrógeno principal a ser aprovechada son los residuos de hidrocarburos generados en la propia institución y que podrían ser empleados para producir un combustible sintético a consumir, cerrando un círculo de aprovechamiento del recurso adquirido. No obstante, en los párrafos ulteriores se exploran líneas de investigación más parecidas a gasificar – para obtener gas de síntesis – el aceite lubricante sucio de los buques de la Armada en conjunción con la parte aprovechable de las aguas de sentina oleosas, como los lubricantes civiles usados en la industria automovilística, entre otros.

El aceite mineral usado contiene cerca de un 84% en peso de carbono y un 13% en peso de hidrógeno, lo que le confiere y un Poder Calorífico Inferior de aproximadamente 42 mega julios por kilogramo, muy superior a la biomasa. Existe una literatura escasa en cuanto a su gasificación para obtener gas de síntesis, debido a que la valorización energética directa es el método de aprovechamiento tradicional cuando no puede ser ni regenerado ni reciclado, como se ha expuesto en el apartado 2.4. No obstante, el proceso de transformación termoquímica de los WLO²¹ en gas de síntesis permite, por

²⁰ El hidrocrackeo del crudo es un proceso catalítico más severo que el hidrotratamiento que transforma fracciones pesadas de hidrocarburos en diésel de alta calidad, combustible de aviación, nafta, etcétera. Combina la ruptura de enlaces carbono-carbono y la hidrogenación.

²¹ Waste Lubricating Oil, aceite lubricante usado.

ejemplo, mediante FT la producción de combustibles limpios u otros compuestos demandados industrialmente [35]-[37]

Su composición también es una desventaja de cara a su gasificación, pues la base de los aceites lubricantes son hidrocarburos de cadena larga y existe presencia de metales como el zinc, el molibdeno, el hierro o el plomo, entre otros, que pueden encontrarse en la composición del aceite nuevo sin usar, o que se deben al desgaste de las máquinas y motores en que son empleados. El uso bajo las condiciones de funcionamiento de los aparatos crea variaciones en la composición, junto con la contaminación de agua o de otros hidrocarburos [35], [36].

Durante la gasificación se deben eliminar todos los componentes no deseados, como los contaminantes o los metales, éstos pueden ser capturados y separados del aceite y retenidos en un residuo sólido o en forma de cenizas. Las cenizas y el *char*²² pueden ser aprovechados industrialmente, el primero puede ser empleado como fertilizante y el segundo como materia prima de materiales de construcción. Si el *char* generado tuviere aún capacidad calorífica también podría aprovecharse para elevar la temperatura del proceso. El azufre, por su parte, junto a otros minerales que pueden encontrarse presentes como el potasio o el fósforo tienen alto valor agronómico. [35]-[37].

J. Nisamaneenate *et al.* [36] gasifican aceite mineral usado empujando el reformado catalítico con vapor para obtener como producto gas de síntesis de alta calidad. Para ello, emplean un microrreactor de lecho fijo y a presión atmosférica, como muestra la Figura 2-15.

- Se precalienta una mezcla de agua y WLO a 300 °C en un horno, lo que favorece la evaporación previa a la entrada en el reactor.
- En el reactor, la temperatura se eleva a 800 °C, donde tanto el aceite como el vapor entran en contacto con catalizadores.
- A la salida los productos son conducidos por un condensador y un filtro de carbón activado cuya misión es extraer las impurezas.

Emplearon catalizadores de níquel y hierro – como en los reactores FT, apartado 2.5.7, gracias a su capacidad para romper los enlaces carbono-carbono y favorecer la aparición de la WGSR – insertados en soportes minerales de dolomita y olivino. La dolomita asistió en la captura de dióxido de carbono durante el proceso y provocó el incremento en pureza del hidrógeno, mientras que, el olivino por su parte demostró su eficacia a la hora de retirar los alquitranes generados, conocidos como *tar*²³.

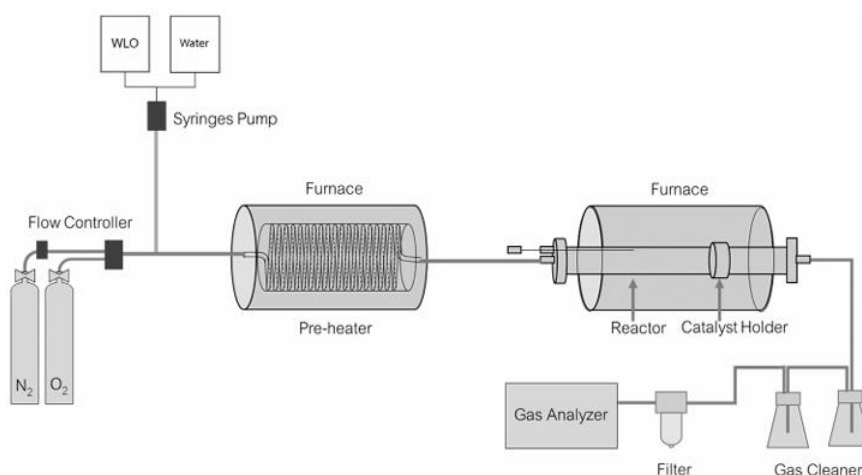


Figura 2-15.- Reformado catalítico de aceites minerales usados WLO con vapor, tomado de [36]

²² El *char* es un material sólido rico en carbono obtenido como residuo en la descomposición térmica de una sustancia orgánica.

²³ El *tar* es un residuo alquitranado derivado de la destilación de materia orgánica.

En su tesis doctoral, doña Ana María Sánchez Hernández desarrolla la gasificación de aceite usado de motor Repsol 5W40TDI con 15.000 kilómetros de uso, destacando la técnica de gasificación con agua en estado supercrítico²⁴ [35]. El ASC – Agua supercrítica – tiene unas propiedades que confieren ventajas para el reformado de hidrocarburos pesados y complejos comparados con la gasificación tradicional del reformado con vapor:

- i. El ASC elimina limitaciones de transferencia de masa, disuelve los gases y los compuestos orgánicos.
- ii. No es necesario el empleo de catalizadores, pues el ASC actúa como reactivo y como precursor catalítico, permitiendo que las transformaciones mantengan una cinética similar al empleo de catalizadores tradicionales con la ventaja de evitar su desactivación completa por contaminación de residuos como el azufre o los metales que están presentes en los WLO.
- iii. Reduce la formación de *char*.
- iv. Este proceso favorece el enriquecimiento de hidrógeno al producirse a partir del que hay presente en la propia estructura molecular del ASC. El rendimiento en hidrógeno es, por lo tanto, superior a las técnicas convencionales de gasificación.

Para obtener gas de síntesis por medio de la gasificación mediante ASC, de acuerdo con Sánchez Hernández, se debe emplear la gasificación a alta temperatura, de 750 grados Celsius [35]. Entre sus resultados con muestras reales de WLO, se obtiene en un tiempo de 1,87 minutos, 750 grados Celsius y 250 bares de presión:

- i. Un 62,5% de carbono gasificado.
- ii. 0,024 mol de hidrógeno por gramo de WLO.
- iii. 0,03 mol de metano por gramo de WLO.
- iv. Un potencial de recuperación energética del 74% del potencial energético interno del WLO.

2.7 Requisitos de calidad estándar de la OTAN para combustibles sintetizados mediante Fischer-Tropsch

Este apartado tiene por objeto definir cuáles son los estándares de calidad que un combustible sintético, derivado de todas las pérdidas aprovechables de hidrocarburos, debe cumplir para satisfacer los requerimientos que la OTAN y la Armada exigen. Para los combustibles navales se tomará como referencia la publicación aliada *AFLP-1385* [7] y para los de aviación la norma estadounidense *MIL-DTL-5624X* [12]. Ambos documentos reconocen la posibilidad de emplear combustibles sintéticos, bien para enriquecer una mezcla con derivados del crudo, o bien para ser empleados por sí mismos.

2.7.1 Combustible naval sintético

Con respecto a los combustibles navales, la Tabla 2-17 presenta las secciones en las que se divide la *AFLP-1385* [7] con todos los tipos de combustible contemplados para ser empleados a bordo de buques de guerra de la alianza. Las cuatro secciones descritas estandarizan el suministro de combustible en la OTAN, de manera que se pueda identificar el origen y tipo de combustible en base a su denominación.

²⁴ El agua a presiones superiores a 221 bares y 374 °C de temperatura alcanza el estado supercrítico por el cual sus propiedades son las del agua en los tres estados: sólido, líquido y gas.

Sección <i>AFLP-1385</i>	Combustible OTAN	Origen de los componentes base del combustible
SECTION 2	F-75	Diésel destilado exclusivamente del crudo
SECTION 3	F-76	Diésel destilado del crudo o mezcla entre hidrocarburos destilados del crudo y combustibles sintéticos aprobados
SECTION 4A	Diésel Sintético Parafínico (SPD)	Diésel sintético aprobado y derivado de biomasa, carbón o gas natural
SECTION 4B	Iso-Parafinas Sintéticas (SIP)	Farneseno ²⁵ producido a partir de azúcares fermentados

Tabla 2-17.- Secciones de la *AFLP-1385*, tomado de [7].

De acuerdo con la guía [7], salvo el F-75 que es la denominación del combustible que se destila exclusivamente del crudo, el resto pueden contener combustible sintético mezclado con el destilado del crudo, como es el F-76, o pueden ser totalmente sintéticos como el SPD o las SIP. El F-76 admite tres composiciones [7]:

- i. Destilado únicamente del crudo.
- ii. Mezcla al 50% máximo de Diésel Sintético Parafínico (SPD) derivado de *Fischer-Tropsch* o Diésel renovable hidro-procesado (HRD) y destilado del crudo.
- iii. Mezcla al 20% máximo de Iso-Parafinas Sintéticas (SIP) derivadas de azúcares fermentados hidro-procesados y destilado del crudo.

Las características que debe cumplir son las mismas que se exponen en el apartado 2.1.2 en la Tabla 2-3 y en la Tabla 2-4.

2.7.2 Diésel Sintético Parafínico (SPD) obtenido mediante Fischer-Tropsch

La Sección 4A de la *AFLP-1385* [7] establece que los componentes base exclusivos para este combustible, es decir, el 100% de la composición, es combustible sintético derivado de biomasa, carbón o gas natural y que haya sido obtenido por medio de *Fischer-Tropsch* o de Diésel renovable hidro-procesado (HRD) y que sean aprobados. En este caso, por combustibles sintéticos aprobados se entiende [7]:

- i. Aquellos derivados del hidro-procesamiento de grasas animales, aceite vegetal o aceite de triglicéridos de algas (HRD).
- ii. Aquellos derivados del gas de síntesis sometidos al proceso *Fischer-Tropsch* (SPD).
- iii. Mezcla de los dos anteriores siempre y cuando cumpla con los estándares establecidos.

La ventaja la síntesis de *Fischer-Tropsch* es que el gas de síntesis no discrimina su origen, es decir, no importa de dónde sea extraído el *syngas*, pues no deja de ser una síntesis catalítica de hidrocarburos a partir de éste, con su posterior procesamiento para obtener el producto deseado. Por ello, aunque la publicación cita explícitamente biomasa, carbón y gas natural, los residuos de hidrocarburos estarían también autorizados en tanto, en cuanto, producen el mismo gas de síntesis que estos. El punto *ii*, por tanto, ampara la producción de combustible sintético a partir de residuos de hidrocarburos mediante el proceso *Fischer-Tropsch*. En la Tabla 2-18 se presentan las características que debe cumplir el SPD.

²⁵ El *farneseno* es un sesquiterpeno que se produce por técnicas biotecnológicas, como la fermentación de azúcares por medio de microorganismos modificados y que es un precursor de biocombustibles avanzados. Cuando se hidrogena se transforma en *farnesano*, un hidrocarburo que compatible con motores de combustión interna.

Características SPD	Mínimo	Máximo
Densidad a 15°C (kg/m ³)	770	805
Residuo de carbono, Ramsbottom, en el 10% de los residuos (% en masa)	-	0,20
Punto de enturbiamiento (°C)	-	-1
Punto de inflamación (°C)	60	-
Número de cetano derivado	42	80
Azufre (mg/kg)	-	15
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	1.700	4.300
Acidez (mg KOH/g)	-	0,08
Aromáticos (% en masa)	-	0,5
Poder calorífico (MJ/kg)	43,5	-
Hidrógeno (% en masa)	14,5	-
Humedad total (mg/kg)	-	100
Metales (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V y Zn) (mg/kg)	-	0,1 por cada elemento

Tabla 2-18.- Características fisicoquímicas del Diésel Sintético Parafínico, tomado de [7].

2.7.3 Combustible de aviación sintético grado JP-5

A diferencia del combustible naval, la norma *MIL-DTL-5624X* [12] no autoriza a emplear un combustible de aviación totalmente sintético, sino que desgrana el contenido máximo de queroseno sintético máximo que el JP-5 puede contener, habida cuenta de todos los métodos y materiales posibles del que se puede obtener. En este apartado se desarrollarán únicamente los métodos de obtención que impliquen el proceso *Fischer-Tropsch*.

- Hidrocarburos derivados del syngas por medio del proceso de Fischer-Tropsch con materiales convencionales*: estos son los que se derivan de la industria petroquímica, por ejemplo, del reformado del metano, y su contenido no puede ser superior al 5%. La técnica de obtención debe ser el procesamiento conjunto del crudo y el crudo sintético por medio de técnicas como el hidrocrackeo o el fraccionamiento, entre otros. El combustible resultante está limitado al 5% en volumen del citado procesamiento conjunto de queroseno sintético.
- Queroseno Sintético Parafínico hidro-procesado por medio de Fischer-Tropsch (FT-SPK)*: en este caso es queroseno producido íntegramente por el proceso FT a partir de *syngas* y el JP-5 resultante puede tener como máximo un 50% en volumen de queroseno sintético.

En el caso del aprovechamiento de los residuos de hidrocarburos, el punto dos es el único viable para poder generar JP-5 con un 50% en volumen de queroseno sintético. Además de las características definidas en el apartado 2.1.2, se establecen otros criterios a mayores. La reúne algunas de las características más importantes que debe cumplir.

Características JP-5, 50% en vol. De FT-SPK	Mínimo	Máximo
Aromáticos (% en volumen)	8,0	-
Volatilidad (Temperatura de destilación en °C)	15 (T50-T10) 40 (T90-T10)	-
Viscosidad a -40°C (mm ² /s)	-	12
Número de cetano derivado	40	-

Tabla 2-19.- Características de la mezcla JP-5 con 50% en volumen de FT-SPK, tomado de [12].

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Recogida de muestras

Habida cuenta de la gestión y la trazabilidad analizados en el apartado 2.3, las muestras a recoger deben ser representativas de todos los residuos de hidrocarburos que se generan a bordo de los buques de la Armada. Por lo tanto, como las aguas oleosas y el aceite sucio se descargan independientemente y son gestionados en tierra en puntos distintos y de formas distintas, se ha establecido como necesario y más conveniente la toma de muestras en tres lugares diferenciados:

- i. *Instalaciones del Vispón*: tal y como se desarrolla en el apartado 2.3.2, todas las aguas oleosas de los buques basados en el Arsenal de Ferrol acaban en el Vispón. Como se mezclan todas las aguas procedentes de plataformas distintas, la muestra es representativa de todo el Arsenal y, por consiguiente, de toda la Armada.
- ii. *Aceite sucio de la fragata Méndez Núñez (F-104)*: de manera general, se pueden distinguir dos tipos de plataformas en la Armada, las que emplean turbina de gas para propulsión o generación eléctrica, estas son, las fragatas series *F-80* y *F-100* y el portaaviones *LHD Juan Carlos I*; y el resto de los buques que no operan turbina de gas. Para que la muestra sea lo más representativa posible, es necesario que contenga restos de aceite lubricante de la turbina.
- iii. *Agua de la sentina del Cantabria*: los buques de aprovisionamiento almacenan grandes cantidades de combustible naval y de aviación para suministrarlos en la mar. Se ha determinado que en este tipo de buques la presencia de estos en las sentinas puede ser más significativo que en el resto, con lo cual se ha decidido tomar una muestra directamente de las aguas oleosas del *Cantabria*.

3.1.1 Aguas oleosas en el Vispón

La planta DETEGASA de separación de aguas oleosas, descrita en el apartado 2.3.2 se encuentra parada *sine die* debido a unos análisis que se realizaron en la descarga de agua en un emisario en la ría de Ferrol, que si bien cumplía escrupulosamente con el convenio *MARPOL 73/78* [15] sobre vertido de hidrocarburos, no lo hacía en vertidos fecales. Además, la chimenea de la unidad de tratamiento térmico no cumple con una serie de requisitos establecidos por la Xunta de Galicia, con lo que tampoco se puede operar.

Cuando la planta estuvo en operación, se registraron separaciones muy eficaces de agua e hidrocarburos, descargándose a la ría un efluente cercano a 8 ppm de estos. No obstante, es cierto que el separador no está concebido para tratar aguas residuales, y la contaminación de fecales se debe, con total seguridad, a pérdidas por mantenimientos de las plantas TAR de los buques.

Actualmente, las aguas oleosas provenientes de los buques se almacenan en el tanque 16 del Vispón, donde también se recogen las pérdidas de DFM (F-76) que se producen en las mismas instalaciones. Para recoger las muestras, con la asistencia de los marineros Walter Sánchez y Alejandro Fraga se accedió al techo del tanque y se extrajo una garrafa de 20 litros de la zona más superficial, para maximizar la cantidad de hidrocarburos. En la Figura 3-1 se observa el tanque 16 en una imagen tomada el día de autos.



Figura 3-1 Tanque 16 de las instalaciones del Vispón, Ferrol, imagen propia.

Como se puede observar en la Figura 3-2, la muestra posee un aspecto marrón oscuro, tiene un fuerte olor a aceite con unas notas muy características de diesel. Sorprende la poca viscosidad a temperatura ambiente del fluido, lo que puede indicar un alto contenido en combustible o que se encuentra emulsionado con agua.

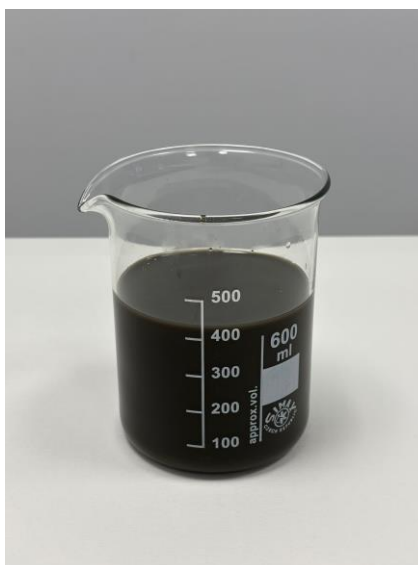


Figura 3-2.- Muestra de aguas oleosas del tanque 16 del Vispón, imagen propia.

3.1.2 Aceite sucio de la fragata Méndez Núñez

A bordo, en Ferrol, con el buen hacer del cabo primero Emilio Carballo y del marinero Juan Vera se llenó una garrafa de 20 litros de aceite sucio proveniente del tanque de lodos de la cámara de propulsión 1. En un principio se aprovechó la tubería del presostato de la bomba de trasiego del aceite sucio, siendo descartado al poco tiempo, habida cuenta de que la viscosidad del aceite sucio a temperatura ambiente hacía imposible levantar un caudal aceptable. Entonces se procedió a abrir la tapa de registro del tanque y a tomar la muestra *manu militari*.

En la Figura 3-3 se puede observar que se trata de un fluido negro azabache. A simple vista resalta que es extremadamente viscoso a temperatura ambiente, con un olor característico carente de notas a diesel. Tiene una capacidad extraordinaria de adherirse a las superficies, muy especialmente a las paredes de los recipientes que lo contiene. Las características observadas infieren que no existe agua emulsionada y que la humedad del compuesto debe ser muy baja e incluso, nula.



Figura 3-3.- Muestra de aceite sucio de la F-104, imagen propia.

3.1.3 Aguas de sentina oleosas del BAC Cantabria

Tras la recogida de las muestras del Vispón, surgió la duda razonable de que pudieran encontrarse excesivamente contaminadas por DFM (F-76) de las pérdidas de las instalaciones. Por ello, de cara a contrastar con otra muestra de características similares, se decidió llenar una garrafa de 20 litros de aguas oleosas de sentina del *Cantabria*. El alférez de navío Bruno Losada hizo entrega de la citada garrafa, exponiendo que se había llenado con los residuos de varios puntos del buque donde existen aguas de sentina oleosas. La Figura 3-4 permite inmediatamente al observador percatarse de las dos fases claramente diferenciadas: agua/hidrocarburo.



Figura 3-4.- Agua de sentina oleosa del buque *Cantabria*, imagen propia.

Esta diferencia permite inferir que la fase de hidrocarburos tendrá un bajo o muy bajo contenido en humedad, ya que ésta tenderá a decantar en el fondo. En cuanto a su aspecto, destaca la carencia de turbidez del agua y el parecido razonable a la vista que la fase de hidrocarburos comparte con el aceite sucio extraído de la fragata. Se aprecia una viscosidad también elevada, junto a su capacidad de adherencia, y el mismo olor característico, aunque, con unas marcadas notas a diesel.

3.2 Caracterización de las muestras de residuos de hidrocarburos

Como se ha desarrollado en el apartado 2.5.5, la síntesis Fischer-Tropsch en sí misma solamente requiere gas de síntesis a una presión y temperatura determinadas, y la selectividad de los productos obtenidos dependerá de la relación H/C, del tipo de reactor y del catalizador empleado. Por lo tanto, el factor realmente limitante para llevar a cabo la síntesis FT es la calidad y cantidad del gas de síntesis que se pueda obtener del recurso seleccionado, en este caso, los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada.

Por lo tanto, la gasificación de los residuos es el elemento más importante del proceso de Fischer-Tropsch, debiéndose optimizar para conseguir la mayor cantidad de gas de síntesis posible y mantener la relación H/C adecuada para el producto deseado. Además, se debe prestar atención a compuestos presentes en el residuo que pueden afectar a la eficiencia del reformado, como lo son los metales que se pueden depositar. También se debe eliminar todo aquello que, aun no afectando en la gasificación, sí pueda afectar al reactor FT, como es el caso del azufre que lleva a la desactivación completa del catalizador.

Los residuos de hidrocarburos que se generan a bordo de los buques de la Armada pueden contener trazas de muchos compuestos y elementos que se deben tener en cuenta para asegurar su correcto tratamiento. El residuo en sí mismo se puede definir como la mezcla de hidrocarburos que se han empleado para labores muy distintas, desde pérdidas de combustible hasta aceites sucios que necesitan ser retirados. El caso del lubricante usado es el más representativo, ya que por una parte pueden contener aditivos distintos entre sí en función del equipo en que son empleados, así como pueden experimentar cambios en su composición química debido a su operación, por ejemplo, pueden contener trazas metálicas del interior de los motores navales y las turbinas de gas.

Es por ello por lo que la caracterización completa y detallada de las muestras es necesaria para determinar la manera en la que va a ser empleado para producir gas de síntesis y, después, combustible sintético a partir de la síntesis FT y sus procesos ulteriores. De cara a contrastar con las características de los aceites lubricantes y combustibles en servicio, se determinará la viscosidad cinemática y la densidad, apartado 3.2.1 En el apartado 3.2.3 se tratará el método de caracterización de compuestos elementales C, H, N y S, seguido por el apartado 3.2.4 en el que se analizará la presencia de trazas metálicas y otros compuestos relevantes.

3.2.1 Ensayos de viscosidad dinámica y densidad

Estas propiedades físicas de las muestras se determinaron en el *Laboratorio de Caracterización de Materiales* del CUD en la Escuela Naval Militar, por medio del *Kinetic Viscometer SVM 1101* de la marca *Antono Paar*. Este equipo permite determinar la viscosidad dinámica o cinemática, así como la densidad, gravedad específica y grados *API* [38], [39]. Para ello se basa en el principio de *Couette* modificado por *Stabinger*, quien da nombre al viscosímetro. En él, se fuerza a la muestra a fluir por un tubo cilíndrico en rotación a velocidad constante, junto a un rotor magnético hueco, cuya velocidad de rotación depende directamente de la viscosidad dinámica del fluido introducido, como ejemplifica la Figura 3-5. La densidad se determina, a la vez, por medio de una celda oscilante que se encuentra integrada. El equipo calcula la viscosidad cinemática de acuerdo con la expresión:

$$v = \frac{\eta}{\rho}$$

Donde ν representa la viscosidad cinemática expresada en mm^2/s , siendo el cociente entre la viscosidad dinámica η y la densidad ρ . Huelga decir que la viscosidad cinemática es la resistencia de un fluido a fluir por acción de la gravedad.

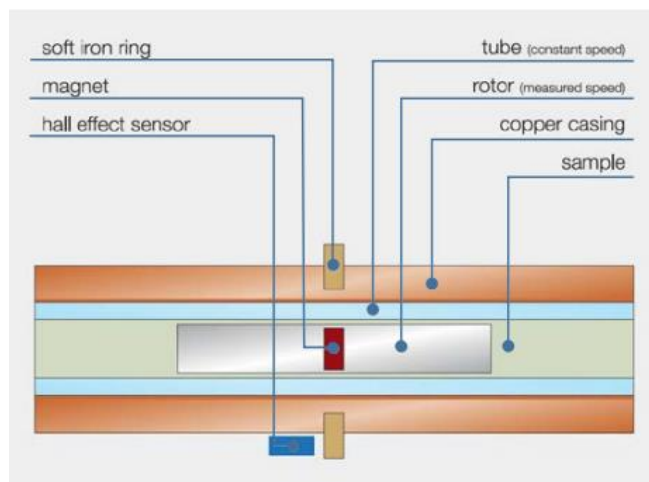


Figura 3-5.- Viscosímetro de Stabinger SVM, tomado de [39].

Por otra parte, el *Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial* al que se le remiten también parte de las muestras tomadas de acuerdo con lo expuesto en el apartado 3.2.4, realiza ensayos complementarios entre los que se incluye la viscosidad cinemática a 40 y/o 100°C. Para ello emplean un viscosímetro automático, de acuerdo con el procedimiento PAE-RPT-7451-007-INTA.

3.2.2 Análisis de la humedad de las muestras

La determinación de la humedad se realizó en el *Laboratorio de Química* del CUD en la Escuela Naval Militar. Para ello se tomaron varios crisoles y se calentaron durante varias horas a 105°C para garantizar la eliminación de la humedad residual en ellos. Acto seguido, se pesaron en una balanza de precisión y se anotó el peso del crisol vacío y seco. Posteriormente se añadió una cantidad determinada de muestra a cada uno de ellos, registrándose el peso del crisol con la muestra seleccionada. A partir de ahí, se introdujeron en un horno a 105°C constantes durante 8 horas y se procedió a medir de nuevo su peso, obteniendo como resultado el peso total del crisol y muestra con el agua evaporada. La resta entre estos valores y su división por el peso de la muestra tomada tiene por resultado el porcentaje de humedad en el residuo seleccionado.

De la misma forma que en el apartado anterior y de conformidad con lo expuesto en el apartado 3.2.4, el *INTA* realiza ensayos complementarios a las muestras remitidas, donde también se incluye la determinación de la humedad. Para ello, emplean la técnica *Karl Fischer* siguiendo el procedimiento PAE-PRO-7451-017-INTA.

Karl Fischer consiste en provocar la reacción selectiva del H_2O con I_2 y SO_2 en presencia de un alcohol y de una base orgánica, respectivamente podrían ser metanol e imidazol. La estequiometría de la reacción está ajustada de tal manera que un mol de I_2 reacciona exactamente con un mol de H_2O , lo cual permite cuantificar la humedad de la muestra de manera precisa [40].

3.2.3 *Análisis elemental C, H, N y S*

Para determinar el contenido elemental se remitieron muestras a la *Universidad de Vigo*, donde fueron sometidas a un analizador elemental CHNS *Flash Smart* de *Thermo Scientific* perteneciente al *Servicio de Seguridad Alimentaria y Desarrollo Sostenible* del *CACTI* de la citada universidad [41].

El analizador convierte todos los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en la muestra en productos de combustión, mediante la oxidación completa e instantánea utilizando como mecanismo una combustión *flash*. Los gases producidos son transportados por He, que actúa de gas portador, a un horno de reducción y, de éste, a una columna cromatográfica donde los elementos son separados. Para caracterizar los componentes se emplea un detector de conductividad térmica, que emite una señal que es proporcional a la concentración de cada uno de los elementos a analizar.

Las muestras se pesan en una micro balanza analítica *Metler Toledo MX5* empleando cápsulas de estaño como recipiente. Las cápsulas se introducen en un muestreador con una purga de He constante, de donde se desprende al reactor de combustión, un tubo de cuarzo a temperatura constante de 1015°C. El flujo de He en un momento dado se enriquece con O₂ puro lo que provoca una combustión violenta conocida como *combustión flash dinámica* elevándose la temperatura a 1800°C, con la ulterior oxidación de todos los elementos presentes, incluso los más refractarios.

- i. Los gases producidos en la combustión *flash* son SnO₂, N₂+N_xO_y, CO₂, H₂O y SO₂+SO₃.
- ii. Tras la combustión, el gas portador conduce los productos a través de una capa de cobre.
- iii. A lo largo de la capa de cobre tiene lugar la reducción de los gases de combustión a N₂, CO₂, H₂O y SO₂ y la eliminación del exceso de O₂.

Los gases reducidos son introducidos en la columna cromatográfica que se encuentra en el interior de un horno a 80°C de temperatura, separándose entre sí. La identificación, en este punto, se realiza mediante el detector de conductividad térmica.

3.2.4 *Análisis de la presencia de metales y otros elementos*

De la misma forma que con el análisis elemental, este análisis de metales y otros elementos de las muestras de residuos de hidrocarburos se realizó en el *CACTI* de la Universidad de la *Universidad de Vigo*. Para ello, se empleó el *Rigaku NEX GC II* y la técnica de análisis *EDXRF*. Esta técnica se corresponde con la *Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía* [42].

Cuando la muestra es sometida a la irradiación de los Rayos X, los fotones emitidos expulsan electrones de capas internas de los elementos, por medio del fenómeno fotoeléctrico, lo que resulta en el vaciado de capas electrónicas. Los electrones de las capas externas tienden a llenar esos espacios internos emitiendo fotones cuya energía es característica para cada elemento, lo que se conoce como fluorescencia, con lo que midiendo la energía e intensidad de los fotones emitidos por los electrones en el salto de capa se puede identificar el elemento.

La Armada tiene establecida una colaboración con el *Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA)*, enmarcado en el programa *PAESA*, por el cual se le remiten muestras de aceites lubricantes para ser sometidos a un control de calidad que requiere de unos medios ajenos a la propia Armada. Estos análisis, en el caso del aceite usado, miden la presencia de metales para dar cuenta del desgaste que pueden estar sufriendo los equipos en los que son usados. Se remitieron las muestras de forma paralela al *INTA* de cara a contrastar las remitidas a la *Universidad de Vigo*.

El método de análisis de concentración de metales se realiza mediante *Espectrometría de Emisión Atómica*, por medio del sistema *Rotrodo*, de acuerdo con lo establecido en el procedimiento PAE-RPT-7451-024-INTA. Se acompaña una extracción de partículas metálicas en filtros de conformidad con el procedimiento PAE-PRO-7451-007-INTA, que incluye:

- i. Inspección visual.
- ii. Digitalización de imagen mediante estereomicroscopio.
- iii. *Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo*, conocido como *ICP* de acuerdo con el procedimiento PAE-PRO-7451-016-INTA.

3.3 Cuantificación de la generación de residuos de hidrocarburos en los buques de la Armada

En el apartado 2.3 se describió de manera sucinta la trazabilidad de la gestión de los residuos de hidrocarburos que se generan a bordo de los buques de la Armada, tomando por ejemplo aquellos que están basados en Ferrol y dependen del Arsenal Militar de esta localidad, debido a la descentralización de la responsabilidad en esta materia. Los departamentos de Medio Ambiente de los arsenales son los encargados de garantizar el correcto tratamiento de los residuos, a su nivel. Es decir, monitorizan y supervisan su descarga y almacenamiento con seguridad, así como su recogida por parte de la empresa adjudicataria del contrato oportuno para su gestión. Para poder obtener datos sobre la generación de estos residuos, se estableció contacto con todos los departamentos de Medio Ambiente de los arsenales de la Armada para recabar los datos necesarios para realizar una estimación lo más eficaz posible sobre el volumen de aceite sucio y aguas de sentina oleosas que pueden ser desechados en un año.

4 DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO EN DWSIM

4.1 Modelado del proceso para su implementación en DWSIM

4.1.1 Introducción al software DWSIM

DWSIM es un software de código abierto que permite a los estudiantes de ingeniería y a los ingenieros en ejercicio modelar procesos químicos estacionarios y dinámicos, con una gama muy amplia de modelos termodinámicos. Este es el entorno empleado, por ejemplo, en la asignatura de Tecnología Medioambiental del grado en Ingeniería Mecánica impartido por el CUD en Marín y ha sido seleccionado, entre otras razones, por su disponibilidad en el Centro y sus capacidades similares a softwares de pago específicos en la materia, como Aspen Plus.

Sus modelos termodinámicos son rigurosos, como *Peng-Robinson*, *Soave-Redlich-Kwong* y *UNIFAC*, entre otros. Dispone de la capacidad de emular múltiples procesos mediante operaciones unitarias como reactores de conversión, de equilibrio, de Gibbs, columnas de destilación, bombas, compresores, etcétera. Es compatible con el entorno de programación *Python* y ofrece herramientas de cálculo tales como balances de energía y de materia, eficiencias o la transmisión de calor

4.1.2 Objetivos de la simulación

La industria que emana de la síntesis de Fischer-Tropsch es madura y, a su vez, compleja. Para llevar a cabo un proyecto de desarrollo e instalación de una planta que emplee el proceso FT es necesario realizar análisis y estudios multidisciplinarios, siempre sometidos a consideraciones materiales, ingenieriles y económicas. Es por ello por lo que existen multitud de plantas FT, cada una de ellas dimensionada para gasificar una fuente de carbono concreta y obtener una gama de productos determinados, que variarán en función de la demanda de éstos en el mercado. Muchas de las industrias que emplean la síntesis de FT no se limitan a operar un tipo de reactor concreto, un catalizador concreto o a seleccionar un producto determinado, sino que su *modus operandi* es la flexibilidad, donde pueden coexistir múltiples formas de aplicar FT y cientos de productos. Optimizar una planta de estas características requiere un estudio ingenieril propio.

En el caso del presente Trabajo de Fin de Grado, tanto la fuente de carbono de la que extraer el gas de síntesis como la selectividad del producto deseado están claros: residuos de hidrocarburos generados en los buques de la Armada y diésel sintético. No obstante, debido a la mencionada complejidad del diseño de una planta real de gasificación y de síntesis de Fischer-Tropsch, la mejor forma de realizar una primera aproximación es la simulación del proceso, tomando en cuenta las consideraciones e idealizaciones que sean necesarias, y valorar los resultados para aceptar o descartar un estudio profundo y multidisciplinar.

En los apartados subsiguientes se va a detallar el diseño conceptual de un proceso de Fischer-Tropsch ideal, modelado en base a la literatura existente de cada uno de los mecanismos que intervendrían hipotéticamente en la producción de Diésel Sintético Parafínico

El diseño no se corresponde con el diagrama de una planta real de Fischer-Tropsch, ni constituye una solución industrial definitiva o comercial, sino que se enmarca en un estudio conceptual para servir como una herramienta más, entre otras, para determinar un posible cambio en la política de gestión de la propia Armada. Dado que es una idea original, ajustada a los hipotéticos requisitos de la Armada, los puntos de partida que se han tenido en cuenta para desarrollar la simulación son los siguientes:

- i. El producto final deseado es Diésel Sintético Parafínico destinado a enriquecer la mezcla como aditivo del F-76 almacenado en los depósitos de la Armada.
- ii. Se considera el empleo de la estimación de todos los residuos de hidrocarburos generados en un año como fuente de alimentación en una sola planta, para realizar un balance global de la capacidad de obtención de combustible sintético.
- iii. El proceso se diseña con el objetivo de producir la menor cantidad de residuos posibles, el reciclaje de todos los subproductos no deseados en la medida de lo posible y la independencia de fuentes externas de materia.
- iv. La eficiencia energética.
- v. La máxima producción posible del producto final deseado.

Se ha seleccionado como proceso para la síntesis de Fischer-Tropsch el *Low Temperature Fischer-Tropsch* en un reactor de lecho fluidizado simulado a 220°C de temperatura y 20 bar de presión, y que emplea cobalto como catalizador, debido a su alta selectividad a parafinas de cadena larga, de acuerdo con lo desarrollado en el punto 2.5.6.

4.1.3 Limitaciones de la simulación

Al tratarse de un simulador gratuito, posee ciertas limitaciones a la hora de simular el proceso de *Fischer-Tropsch*, habida cuenta de que DWSIM no es un programa especializado en realizar este proceso con exactitud, no obstante, sí puede simularlo de manera sólida siempre y cuando se modele correctamente el comportamiento. A continuación se enumeran una serie de limitaciones identificadas y la forma de abordarlas:

- i. El software DWSIM no dispone de un modelo concreto de un gasificador de lecho arrastrado, con lo que se ha tenido que simular definiendo manualmente las reacciones que se producirían en el reactor de conversión del software. De la misma forma, la conversión de los reactivos se ha fijado manualmente, tratando de emular la realidad lo máximo posible; con lo que no es posible reproducir con rigor la cinética real de la gasificación de los residuos, sometida a aspectos como el comportamiento del lecho o la distribución de las temperaturas del interior.
- ii. Como se expuso en el apartado 2.5.5, los hidrocarburos sintetizados mediante Fischer-Tropsch responden a la distribución estadística *Anderson-Schulz-Flory* dependiente del parámetro α de crecimiento de la cadena. Se comentó, en el mismo apartado, que esa distribución estadística era una idealización y que la experiencia adquirida en la implementación y en el estudio de la síntesis hacía necesario introducir una serie de correcciones experimentales. DWSIM no dispone de la capacidad de modelar en su entorno nativo la distribución ASF, así como introducir las correcciones pertinentes. Para distribuir los productos se ha asignado un factor de conversión a cada reacción de transformación del syngas en cadenas de hidrocarburos. Los factores de conversión son secuenciales y la suma de todos ellos se aproxima al factor α . Esta simplificación omite ciertos aspectos de la

- selectividad del catalizador, así como los efectos de la presión parcial y la temperatura dentro del reactor.
- iii. Los separadores de componentes *CS* de DWSIM necesitan la asignación manual del porcentaje de recuperación de cada componente introducido, con lo que se idealiza el comportamiento de los equipos reales, como el absorbedor tipo MDEA. Las eficiencias son constantes, sin considerar el equilibrio entre fases o las cinéticas propias de la absorción de los componentes.
 - iv. DWSIM realiza el cálculo de los procesos de manera secuencial, siguiendo la corriente de alimentación a su paso por todas las transformaciones introducidos. Cuando existe una cantidad considerable de corrientes y equipos que dependen uno de otros, o cuando se necesita recircular una corriente a un proceso anterior se producen fallos constantes en la convergencia del cálculo. Las corrientes de reciclaje deben modelarse con *Recycle Blocks* para que el simulador considere la realimentación y no caiga en un bloque infinito de cálculo al considerar esa corriente como una fuente de materia más y no una fuente secundaria del propio proceso. No es una limitación en sí misma, pero se han tenido que modelar las recirculaciones para facilitar la comprensión por parte del software, que por ejemplo no permite recircular mezclas líquido-vapor o realimentaciones directas a mezcladores de componentes.
 - v. Las columnas de destilación para el fraccionamiento de los hidrocarburos que son productos de la síntesis FT se modela en la interfaz CAPE-OPEN, incluida en DWSIM, con ChemSep. La convergencia de estos elementos es extremadamente dependiente del método de cálculo seleccionado, las condiciones de alimentación, el número de platos o las especificaciones del producto. En mezclas de hidrocarburos se ha requerido de ajustes iterativos de las condiciones de operación hasta obtener la convergencia en el cálculo.
 - vi. La simulación considera el proceso en estado estacionario y no las condiciones que tendría en arranque, parada o mantenimiento. Aunque es cierto que es posible modelarlo, no es una característica estándar del simulador y desborda el objetivo de la propia simulación y del presente trabajo.
 - vii. Existen incompatibilidades entre componentes de la biblioteca que DWSIM emplea como base de datos para introducir en la simulación. Por ejemplo, la consideración del C en estado sólido impedía la convergencia de las columnas de destilación, por lo que se ha tenido que prescindir de éste recurriendo a reacciones intermedias. Además, algunos productos minoritarios de la síntesis FT como los alcoholes o las olefinas ligeras no están disponibles, con lo que se han empleado únicamente las parafinas, alcanos de cadena abierta, que son el producto mayoritario.

4.1.4 Modelo termodinámico: ecuación de estado Peng-Robinson de 1978

En DWSIM se debe seleccionar un modelo termodinámico global para la convergencia de la simulación y debe ser adecuado para simular las propiedades y el comportamiento de todos los elementos y componentes que intervienen, en este caso, en la síntesis de Fischer-Tropsch y en la gasificación de los residuos. Las corrientes que se deben simular tienen características variadas, donde hay presentes hidrocarburos, gases y mezclas líquido-vapor en entornos de presión y temperaturas diferentes. La forma en la que el programa interpreta los estados de las mezclas y de las reacciones, además de su comportamiento bajo determinadas condiciones es fundamental para garantizar la fiabilidad de los cálculos. Se ha seleccionado como modelo termodinámico global la ecuación de estado de *Peng-Robinson* de 1978, con un cálculo basado en la entalpía de exceso. La elección de este modelo se justifica habida cuenta de que es habitual en la industria petroquímica y específicamente para el modelado de síntesis de gas y procesos *Gas-to-Liquids*. *PR-78* es preciso en cálculos de equilibrio líquido-vapor y es compatible con la interfaz CAPE-OPEN y disponible en ChemSep para modelar el fraccionamiento de

hidrocarburos en las columnas de destilación. Este modelo termodinámico no está exento de limitaciones, ya que está diseñado para hidrocarburos y sustancias apolares, con lo cual la aparición de alcoholes o aminas puede afectar a la precisión de manera sustancial [43]-[45]. *Peng-Robinson 78* es una ecuación de estado que se deriva de la ecuación de *van de Waals* con las correcciones necesarias para ajustarse a las propiedades que poseen los hidrocarburos y las sustancias no polares:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

Donde P es la presión absoluta del sistema en el punto considerado, T es la temperatura absoluta del sistema en el punto considerado, V_m es el volumen molar que ocupa un mol de la mezcla en las condiciones del sistema, $a(T)$ es el parámetro de atracción intermolecular²⁶ y b es el parámetro del volumen excluido²⁷. El parámetro de atracción $a(T)$ se calcula mediante la expresión:

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T)$$

Siendo 0,45724 un número adimensional²⁸, T_c la temperatura crítica del componente puro, P_c la presión crítica del componente puro y $\alpha(T)$ la función de temperatura de *Peng-Robinson*. El parámetro de volumen excluido está definido por:

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

0,07780 es otro número adimensional análogo al anterior, obtenido de la imposición de considerar las condiciones críticas de un fluido puro. La función de temperatura directamente proporcional al parámetro de atracción se expresa como:

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

Siendo T_r la temperatura reducida²⁹ y el parámetro κ es adimensional y específico para cada sustancia. Este parámetro corresponde a la forma de la curva de vapor y controla la velocidad a la que $\alpha(T)$ aumenta al disminuir la temperatura. κ depende del factor acéntrico ω , es decir, un factor que desde el punto de vista termodinámico indica lo amorfa o no esférica que es una molécula, comparado con el comportamiento que tienen gases nobles cuyas moléculas son simétricas y carecen de cargas parciales.

A los gases nobles se les asigna $\omega = 0$, ya que su comportamiento termodinámico se asemeja a una esfera y puede ser modelado mediante ecuaciones sencillas, mientras que, en las grandes cadenas de compuestos, con geometrías asimétricas y elevadas superficies de contacto entre moléculas, las fuerzas intermoleculares provocan una disminución más rápida de la presión de vapor que en una esfera perfecta. El parámetro ω mide la desviación en el comportamiento termodinámico, en este caso el aumento en la velocidad de disminución de la presión de vapor de una sustancia, con respecto a una esfera hipotética. En *PR-78* κ puede expresarse de dos formas en función del valor del factor acéntrico, a saber:

$$\text{Si } \omega \leq 0,49: \quad \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$\text{Si } \omega > 0,49: \quad \kappa = 0,379642 + 1,48503\omega + 0,016666\omega^3$$

²⁶ Representa la fuerza de atracción entre moléculas, depende de la temperatura.

²⁷ Es el volumen que ocupan las moléculas en sí mismas, independiente de la temperatura.

²⁸ Número adimensional obtenido al imponer que la ecuación se ajuste exactamente a las propiedades críticas de un fluido puro.

²⁹ Coeficiente adimensional que toma el valor de 1,0 en el punto crítico, menores a 1,0 en fase líquida y mayores en fase vapor supercrítico.

En este caso la expresión del parámetro de la curva de vapor correspondiente a $\omega > 0,49$ es de gran importancia por que modela el comportamiento de los hidrocarburos pesados. Esto cobra especial relevancia atendiendo, por ejemplo, al *n-butano* (C_3) que es una cadena corta y su factor acéntrico es aproximadamente 0,200, mientras que el *n-tetracosano* (C_{24}) es una cadena larga y su factor acéntrico es aproximadamente de 1,032. Para simular con precisión el comportamiento termodinámico de un proceso que contenga ambos compuestos, es necesario emplear un modelo que sea capaz de describirlo, como es el caso de *PR-78*.

4.1.5 Modelado de componentes químicos

En la Tabla 4-1 se muestran todos los compuestos seleccionados en la biblioteca de componentes de DWSIM para la simulación del proceso. La selección de los compuestos que intervienen es, en sí misma, una modelización ideal tanto de la gasificación como de la síntesis de Fischer-Tropsch, en esta última se manifiesta en la realidad como una distribución continua de cientos de compuestos: alcanos, alquenos, productos oxigenados y compuestos aromáticos, entre otros. Aunque el proceso de FT permite, en función de su configuración, una alta selectividad, la aparición de pequeñas e incluso ínfimas fracciones de productos no deseados es inevitable, pero no puede ser reproducida de manera rigurosa sin un modelo específico de Fischer-Tropsch o de gasificación. Por ello se ha optado por seleccionar los componentes mayoritarios que actúan en todos los procesos.

Componente	Fórmula	Cometido
Hidrógeno	H_2	Reactivo de la síntesis FT e hidrocrqueo. Producto del reformado.
Oxígeno	O_2	Producto y agente oxidante.
Agua	H_2O	Subproducto y vapor de proceso.
Dióxido de carbono	CO_2	Subproducto WGS y reactivo en RWGS
Monóxido de carbono	CO	Reactivo principal en la síntesis FT, producto de gasificación y de RWGS
Metano	CH_4	Subproducto de gasificación y de FT
N-butano	C_4H_{10}	Representa a los hidrocarburos ligeros C3-C5
N-heptano	C_7H_{16}	Representa a la nafta C6-C8
N-decano	$C_{10}H_{22}$	Representación de diésel ligero C9-C11
N-dodecano	$C_{12}H_{26}$	Representa al diésel medio C11-C14
Naftaleno	$C_{10}H_8$	Fracción aromática de los residuos de hidrocarburos
N-heptadecano	$C_{17}H_{36}$	Representa al diésel pesado C15-C20
N-eicosano	$C_{20}H_{42}$	Representa a las ceras C19-C22
N-tetracosano	$C_{24}H_{50}$	Representa al crudo sintético C20+

Tabla 4-1.- Componentes modelados en la simulación en DWSIM, elaboración propia.

4.2 Descripción general del proceso y del diagrama de la simulación

4.2.1 Nomenclatura

De conformidad con lo dispuesto en las normas *ISO 10628* [46] e *ANSI/ISA-5.1* [46] se han identificado las corrientes y los equipos del diagrama de la simulación, así como los símbolos e identificadores de instrumentación y control, atendiendo a los criterios que establecen, con el fin de estandarizar la nomenclatura del diagrama, lo que permite dotarlo de rigor técnico y de trazabilidad. Los equipos y las corrientes se identifican mediante un código alfanumérico que encuadran el elemento dentro de una subdivisión del proceso, llamada sección y definida en el apartado 4.2.3, e identifican su tipología. En la Tabla 4-2 se recogen los prefijos empleados para identificar el tipo de componente, mientras que la numeración identifica su situación dentro del diagrama.

Prefijo	Equipo
R	Reactor
E	Intercambiador de calor
V	Recipiente/separador flash
T	Columna de destilación
K	Compresor
P	Bomba
F	Horno
MX	Mezclador
SPL	Divisor de corriente
PCV	Válvula de control de presión
ABS	Absorbedor
PSA	Adsorción por oscilación de presión
TK	Tanque de almacenamiento
RCY	Corriente de reciclaje/realimentación
B	Caldera

Tabla 4-2.- Prefijos de identificación de equipos en el diagrama del proceso, elaboración propia.

Los prefijos empleados para identificar el tipo de equipo responden a la convención habitual en ingeniería de proceso, adoptada industrialmente, aunque no recogida en ninguna norma con carácter prescriptivo. No obstante, la estructura del diagrama, el seccionamiento y la identificación de los elementos siguiendo el sentido del flujo de corriente responde a los principios de organización de diagramas contenidos en la norma *ISO 10628* [46].

4.2.2 Esquema conceptual del proceso

La simulación puede dividirse en tres grandes bloques de procesos diferenciados entre sí, como esquematiza la Figura 4-1. Cada bloque se desarrolla independientemente para ajustar los productos de salida a las condiciones necesarias para pasar al siguiente, de tal forma que de la gasificación de los residuos se obtiene el gas de síntesis en las condiciones necesarias para ser introducido en el reactor

Fischer-Tropsch y los productos obtenidos son tratados para poder ser destilados correctamente, de cara a garantizar la mayor selectividad a diésel posible.

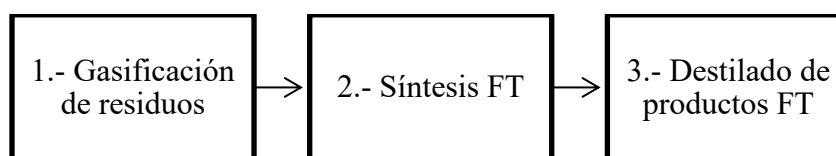


Figura 4-1.- Diagrama de bloques general de la simulación, elaboración propia.

4.2.3 Arquitectura del proceso

La simulación del proceso cuenta con más de 50 elementos que simulan equipos, recirculaciones y alimentaciones entre bloques conceptuales. Debido a ello, es necesario dividir el proceso en secciones, reseñadas en la Tabla 4-3, cuya estructura se basa en las normas *ISO 10628* [46] e *ANSI/ISA-5.1* [47] por mor de garantizar la organización, la identificación y la trazabilidad de todo el diagrama. Para determinar qué elementos componen una sección, se han seguido los siguientes criterios:

- i. *Proceso*: cada sección se corresponde con una transformación diferenciada, como el reciclaje de productos no deseados de la gasificación o la síntesis Fischer-Tropsch.
- ii. *Continuidad de corriente*: los equipos de una sección están conectados entre sí por medio de un circuito continuado que puede ser tanto en serie como en circuito cerrado.
- iii. *Operación*: equipos que trabajan a presiones y temperaturas similares.

Sección	Proceso
100	Gasificación de residuos
200	Línea A de gas de síntesis
300	Acondicionamiento y línea B de gas de síntesis
400	Reformado con vapor y gestión del H ₂
500	Síntesis de Fischer-Tropsch de baja temperatura
600	Destilación fraccionada de productos FT
700	Hidro craqueo del crudo sintético
800	Producto final

Tabla 4-3.- Tabla 4 3.- Secciones del proceso en DWSIM, elaboración propia.

En el Anexo III: diagrama completo de la simulación del proceso en DWSIM se encuentra el diagrama completo o *flowsheet* de DWSIM correspondiente al proceso de transformación de los residuos en Diésel Sintético Parafínico. La parte izquierda, Figura 4-2 , comprende todas las secciones que rodean a la gasificación de los residuos de hidrocarburos. Los residuos entran en la simulación por la parte izquierda, en lo que se corresponde con la alimentación S-100 (Sección 100, 4.3). La secuencia en este bloque es la siguiente:

- i. Los residuos de hidrocarburos se almacenan en TK-101 a la espera de ser conducidos al tratamiento previo a la gasificación (Sección 100, 4.3)
- ii. La mezcla entra en el proceso de gasificación (Sección 200, 4.4) donde los productos resultantes serán separados y tratados. El syngas limpio que sale de este proceso se conoce como línea A o syngas principal.

- iii. Tanto los residuos no gasificados como los productos no deseados son recirculados (Sección 300, 4.5). Los productos no deseados se transforman mediante procesos secundarios en syngas, que corresponderá a la línea B o syngas secundario.
- iv. Las líneas A y B de syngas se mezclan para ajustar la relación H_2/CO . Esta es la alimentación del bloque donde tiene lugar la síntesis de Fischer-Tropsch, que comienza en S-501 (Sección 500, 4.7). La ventaja de modelar dos líneas de gas de síntesis independientes entre sí es la de disponer más variables que poder ajustar para garantizar que el gas entre en la ratio H_2/CO a la síntesis se encuentra en las condiciones óptimas de funcionamiento.

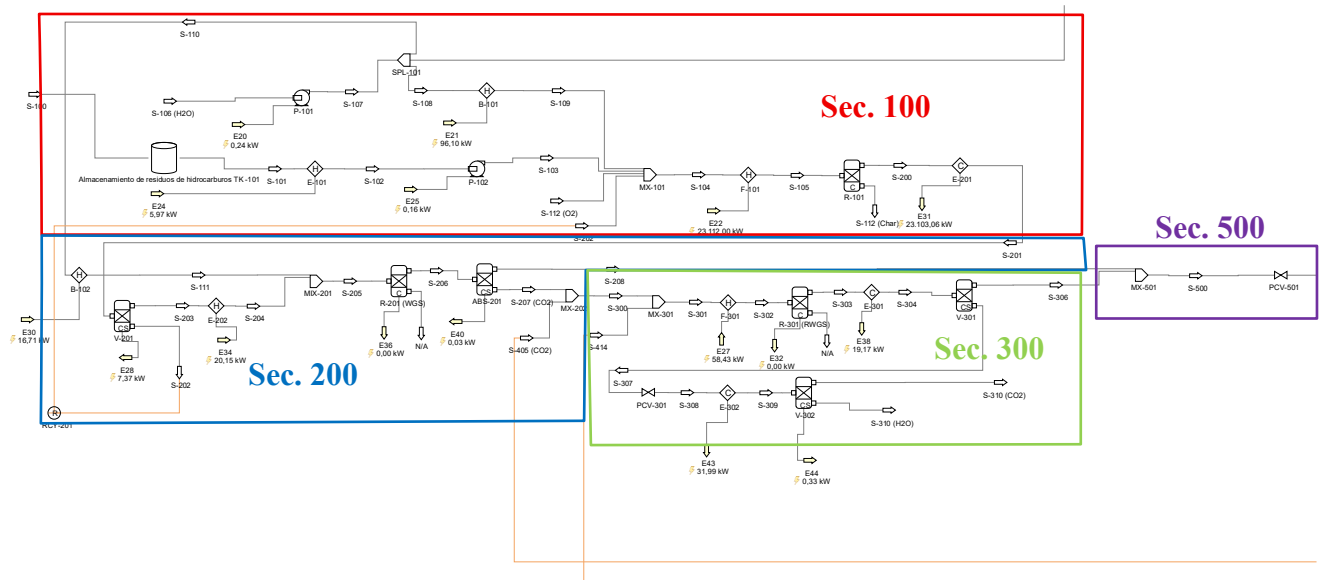


Figura 4-2.- Parte del diagrama correspondiente a la gasificación, DWSIM, elaboración propia.

La parte derecha, Figura 4-3, engloba todo lo relativo a la síntesis de Fischer-Tropsch y el tratamiento de sus productos, tanto para obtener el combustible, cuanto para ser aprovechado en otros procesos. Su alimentación es la corriente S-500 (Sección 500, 4.7) y, de la misma forma, va de izquierda a derecha. La secuencia en este bloque es la siguiente:

- i. Alimentación de syngas, acondicionamiento y entrada en el reactor Fischer-Tropsch (Sección 500, 4.7).
- ii. Separación de los productos por fases. Descarte de agua (Sección 500, 4.7).
- iii. Alimentación de la primera columna de destilado, obtención de hidrocarburos ligeros y una mezcla de pesados y crudo sintético (Sección 600, 4.8).
- iv. Simultáneamente: en la parte superior del diagrama los hidrocarburos ligeros se mezclan con el excedente de H_2 que han salido del reactor FT y vapor para ser reformados en H_2 (Sección 400, 4.6). En la parte inferior los hidrocarburos pesados se introducen en una segunda columna de destilación, donde se obtienen naftas que se emplearán en conjunción con los hidrocarburos ligeros de la primera columna en la obtención de H_2 mediante el reformado.
- v. El crudo sintético es conducido aguas abajo a tratamiento por H_2 para romper las cadenas y producir más diésel (Sección 700, 4.9). Ese hidrógeno proviene del reformador (Sección 400, 4.6). El resultante se fracciona en una tercera columna y se recircula constantemente el crudo no craqueado.
- vi. El diésel aquí obtenido se mezcla con el de la salida de la segunda columna para ser almacenado y distribuido, es el producto final (Sección 800, 4.10).

Tanto en la parte de gasificación como en esta se reaprovechan los productos no deseados en la medida de lo posible para ser reintroducidos continuamente en el sistema. Parte del H_2 producido en el

reformado de los hidrocarburos ligeros interviene activamente en la transformación de los productos no deseados de la línea A en más syngas de la línea B.

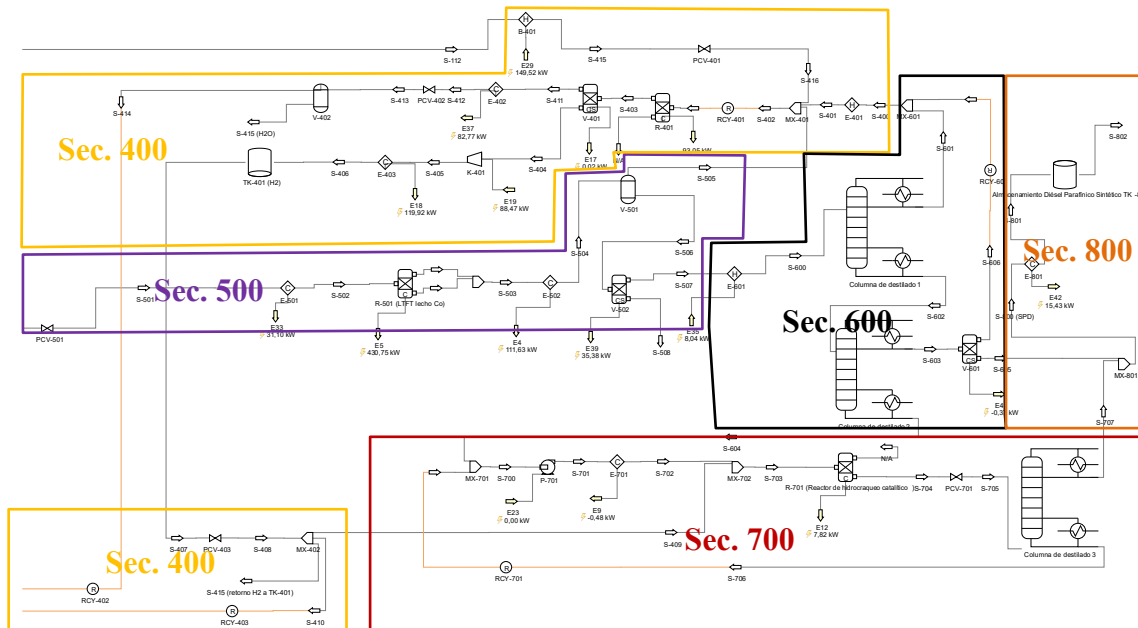


Figura 4-3.- Parte del diagrama correspondiente a FT, fraccionamiento y destilación y procesos secundarios, DWSIM, elaboración propia.

4.3 Sección 100: gasificación de residuos.

Este es el inicio de todo el proceso, para facilitar su interpretación se muestra ampliado en la Figura 4-4 junto con la leyenda de la Tabla 4-4. Esta sección comienza con las alimentaciones de residuos de hidrocarburos en estado líquido (S-100), agua (S-106) y oxígeno (S-112). Cuenta con la realimentación S-202 (Sección 200, 4.4), que retorna los reactivos sin gasificar y otros productos al mezclador para volver a ser sometidos a gasificación.

4.3.1 S-100: alimentación de residuos de hidrocarburos

La corriente S-100 representa la alimentación general de los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada, tratados previamente para garantizar la inexistencia de sólidos y de agua. Para garantizar la continuidad del proceso se acumularían en el TK-101 de 1000 m³ de capacidad. Se considera que los hidrocarburos que salen del tanque lo hacen a temperatura ambiente (25°C) y a presión atmosférica (1,01325 bar). Para disminuir su viscosidad se calientan a 100°C en el intercambiador de calor E-101 y se eleva su presión hasta los 25 bar con la bomba P-102. La corriente S-103 transporta los residuos de hidrocarburos en fase líquida a 100°C y 25 bar hacia el mezclador MX-101.

4.3.2 S-106: vapor de agua del proceso

El proceso completo requiere vapor de agua en 3 puntos diferentes: en la gasificación de la presente Sección 100, en el reformado de los hidrocarburos ligeros con vapor para obtener H₂ (Sección 400, 4.6) y en el tratamiento de los productos de la gasificación (Sección 200, 4.4). La corriente S-106 es la alimentación general de agua, considerada a presión atmosférica y elevada a 25 bar mediante la bomba P-101.

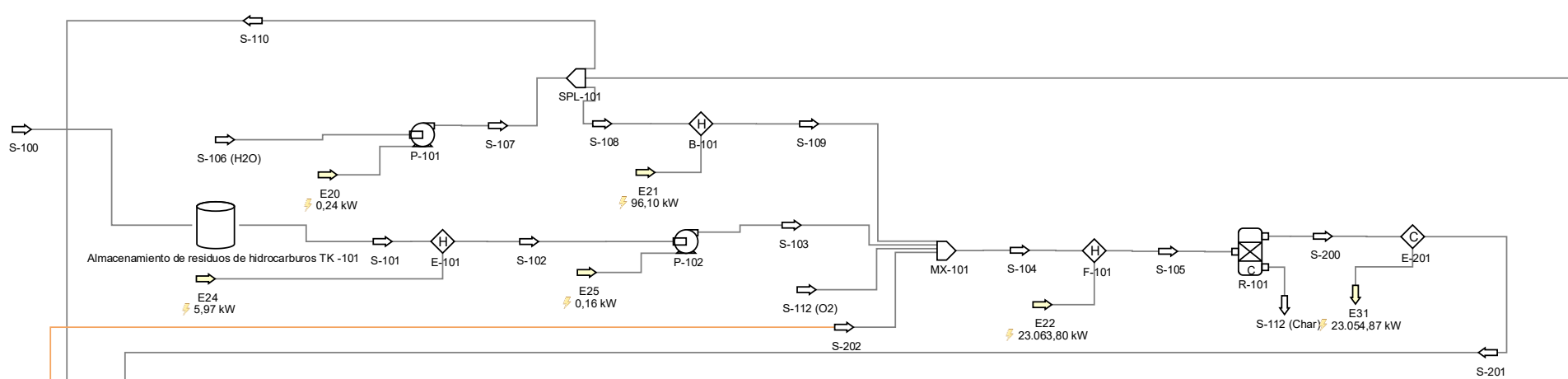


Figura 4-4.- Diagrama correspondiente a la Sección 100, DWSIM, elaboración propia.

Leyenda de la Sección 100

S-100	Alimentación de residuos	S-112	Corriente de O ₂
TK-101	Almacenamiento de residuos	MX-101	Mezclador gasificador
E-101	Calentador de residuos	F-101	Horno gasificador
P-101	Bomba de agua	R-101	Reactor de conversión gasificador
SPL-101	Distribución de agua	S-112	Residuos gasificador
B-101	Caldera de vapor de proceso	S-202	Reciclaje de productos (Sección 200)
P-102	Bomba de residuos		

Tabla 4-4.- Leyenda de los componentes de la Sección 100, DWSIM, elaboración propia.

En el SPL-101 se separan las corrientes de agua en estado líquido a 25 bares y, para esta sección, la corriente S-108 es la alimentación de agua. En la caldera B-101 se vaporiza el agua elevándose su temperatura hasta los 300°C. En el mezclador MX-101 entra vapor de agua a 25 bar y 300°C.

4.3.3 S-112: alimentación O₂ para la gasificación

Para que sucedan correctamente las reacciones de combustión en el gasificador, se considera la alimentación de O₂ gas puro a 25 bar al MX-101. Este O₂ se obtendría de la atmósfera mediante el proceso pertinente de separación del resto de los gases, especialmente del N₂ y otros que pueden ser arrastrados por todo el proceso, e inducir la generación de productos o comportamientos del catalizador no deseados.

4.3.4 Secuencia de gasificación

En este mezclador MX-101 se juntan todas las corrientes anteriores, además de la corriente de reciclaje S-202 (Sección 200; 4.4) para alimentar el gasificador (R-101). La corriente S-104 de salida del mezclador se considera la alimentación del gasificador. Para simular el proceso de gasificación se han empleado dos elementos separados que en la realidad podrían ser el mismo:

- i. En el horno F-101 se eleva la temperatura de la mezcla hasta los 1200°C provocando la gasificación de todos los reactivos.
- ii. En el reactor de conversión (RCONV, en DWSIM) R-101 se simulan las reacciones de combustión que sucederían en este proceso.

La corriente S-200 representa la corriente de salida de los productos de gasificación y es el punto de inicio de la siguiente sección. La corriente S-112 representa la corriente de retirada de los residuos de Char que se podrían depositar en el gasificador. Debido a que se considera un gasificador de lecho arrastrado a una presión de 25 bares y a 1200°C de temperatura, con un tiempo de permanencia de los reactivos de pocos segundos, la conversión del C se encuentra entre el 98% y el 99,5%

4.3.5 R-101: Reacciones de conversión en el gasificador

Los residuos de hidrocarburos se han modelado como mezcla en un 70% de n-tetracosano (C₂₄) y de un 30% de n-heptadecano (C₁₇). Las reacciones de combustión se introducen manualmente y suceden de manera secuencial siguiendo un orden estipulado, consumiendo cada una de ellas el reactivo siguiendo un factor de conversión de igual forma seleccionado. Mientras que el reactor de Gibbs, también disponible, converge calculando el equilibrio termodinámico de las reacciones seleccionadas, el reactor de conversión RCONV permite imponer conversiones fijas e independientes para cada reacción. La ventaja de esto último es la capacidad de seleccionar el resultado en base a literatura o experimentación probada, sin quedar sujeto a las limitaciones cinéticas o de transferencia de materia del modelo seleccionado.

El modelado tradicional de la gasificación se realizaba mediante dos etapas: pirólisis seguida de gasificación. La pirólisis supone la generación de carbono en estado sólido, conocido como char, como especie intermedia entre otras. Introducir carbono en estado sólido en la simulación provocaba que la interfaz CAPE-OPEN y su modelo de cálculo ChemSep no fuesen capaces de procesarlo para realizar el fraccionamiento de los hidrocarburos obtenidos en la síntesis FT. Como sustitución se ha supuesto que se produce la oxidación parcial de los residuos de hidrocarburos, seguido del reformado con vapor. La secuencia impone que primero se produzca la oxidación parcial y, acto seguido, el reformado. De tal forma las reacciones se ajustan al reactivo, en este caso el O₂, remanente de la anterior. Es importante aclarar que los factores de conversión son individuales y que la reacción siguiente empleará el factor de conversión sobre los reactivos remanentes de la anterior. El resultado global es el mismo, y además se ha justificado en la literatura existente sobre gasificación, que establece que a alta temperatura y presión el tiempo de permanencia de los reactivos en el gasificador es bajo y se obtienen porcentajes de conversión del C de entre el 98% y el 99,5% [48]. Por lo tanto, la generación de char como residuo

sólido puede ser despreciada, aunque se tenga en cuenta como residuo a generar. Por lo tanto, se han introducido las siguientes reacciones, presentadas en la Tabla 4-5.

Orden	Nombre	Reacción	Reactivo limitante	Conversión
1	Oxidación parcial del n-tetracosano	$C_{24}H_{50} + 12O_2 \xrightarrow{\Delta} 24CO + 25H_2$	$C_{24}H_{50}$	75%
2	Reformado con vapor del n-tetracosano	$C_{24}H_{50} + 24H_2O \xrightarrow{\Delta} 24CO + 49H_2$	$C_{24}H_{50}$	99%
3	Oxidación parcial del n-heptadecano	$C_{17}H_{36} + 8,5O_2 \xrightarrow{\Delta} 17CO + 18H_2$	$C_{17}H_{36}$	35%
4	Reformado con vapor del n-heptadecano	$C_{17}H_{36} + 17H_2O \xrightarrow{\Delta} 17CO + 35H_2$	$C_{17}H_{36}$	99%
5	Desplazamiento de agua (WGS)	$H_2O + CO \xrightarrow{\Delta} H_2 + CO_2$	CO	5%
6	Desplazamiento de agua inverso (RWGS)	$H_2 + CO_2 \xrightarrow{\Delta} H_2O + CO$	CO_2	15%
7	Metanación	$CO + 3H_2 \xrightarrow{\Delta} CH_4 + H_2O$	CO	5%
8	Reformado con vapor del metano	$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\Delta} CO + 3H_2$	CH_4	70%

Tabla 4-5.- Reacciones de conversión de la gasificación, DWSIM, elaboración propia.

Los porcentajes de conversión son una idealización del proceso y están establecidos para consumir todos los reactivos, en este caso el O_2 , y la fracción de hidrocarburos restantes se transforma mediante el reformado con vapor. WGS y RWGS se hacen presentes para ajustar la producción de CO, cuestión que se modelaría en la realidad ajustando la cantidad de vapor de agua en el proceso. RWGS se ve favorecida por la temperatura del reactor. El metano es un producto no deseado y en la industria de FT se ajustan las condiciones para que se produzca el menor posible, e incluso se recircula para ser consumido. A pesar de ello, como no se puede despreciar, se ha modelado al igual que su reformado. Si hubiese presencia de SOX, deben ser eliminados en este punto. [36], [48]-[50]

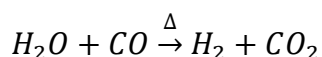
4.4 Sección 200: línea A de gas de síntesis

En la Figura 4-5 se muestra la parte del diagrama correspondiente a las secciones 200 y 300, junto con su leyenda en la Tabla 4-6. Del gasificador R-101 sale una mezcla de gases producto de la gasificación e hidrocarburos en fase vapor excedente. En el intercambiador de calor E-201 se procede al enfriamiento a 200°C para forzar la licuefacción de los hidrocarburos que no han combustionado. La mezcla líquido-vapor pasa por un separador Flash, V-201, separando las fases. Los hidrocarburos líquidos salen por la corriente S-202 para seguir la línea de reciclaje RCY-201 y ser reintroducidos en el proceso de gasificación a través del mezclador MX-101 (Sección 100, 4.3).

La fase gaseosa se calienta a 300°C en E-202 y procede a mezclarse con vapor de agua procedente de la distribución de agua (Sección 100, 4.3), generado en la caldera de vapor de proceso B-102. Esto sucede en el mezclador MX-201, de la corriente de salida pasa al reactor R-201 donde se favorecerá la reacción de desplazamiento de agua.

4.4.1 R-201: reactor del desplazamiento de agua (WGS)

Con la finalidad de elevar la ratio H_2/CO de los gases procedentes del separador se recurre a un reactor que fuerza la reacción del desplazamiento de agua gracias a la adición previa del vapor. La reacción de desplazamiento de agua:



El aumento de la ratio H_2/CO sucede a costa de elevar la concentración de CO_2 , cuestión que se subsanará posteriormente con reactores de desplazamiento de agua inverso (Sección 300, 4.5) y la adición de H_2 procedente del reformado de hidrocarburos ligeros con vapor (Sección 400, 4.6). El reactor opera a 25 bar y 300°C.

4.4.2 ABS-201: absorbedor de CO_2 con MDEA

El separador de componentes de DWSIM ABS-201 idealiza el comportamiento de un separador de absorción selectiva de CO_2 con metildietanoamina, MDEA. Esto permite eliminar el CO_2 del gas de síntesis para ser reaprovechado. Del separador sale la corriente S-207 que es rica en CO_2 para dirigirse a su aprovechamiento. Por la corriente S-208 fluye el syngas con una ratio H_2/CO ajustado, virtualmente libre de CO_2 y probablemente con trazas de CH_4 , en lo que se conoce como la línea A de gas de síntesis

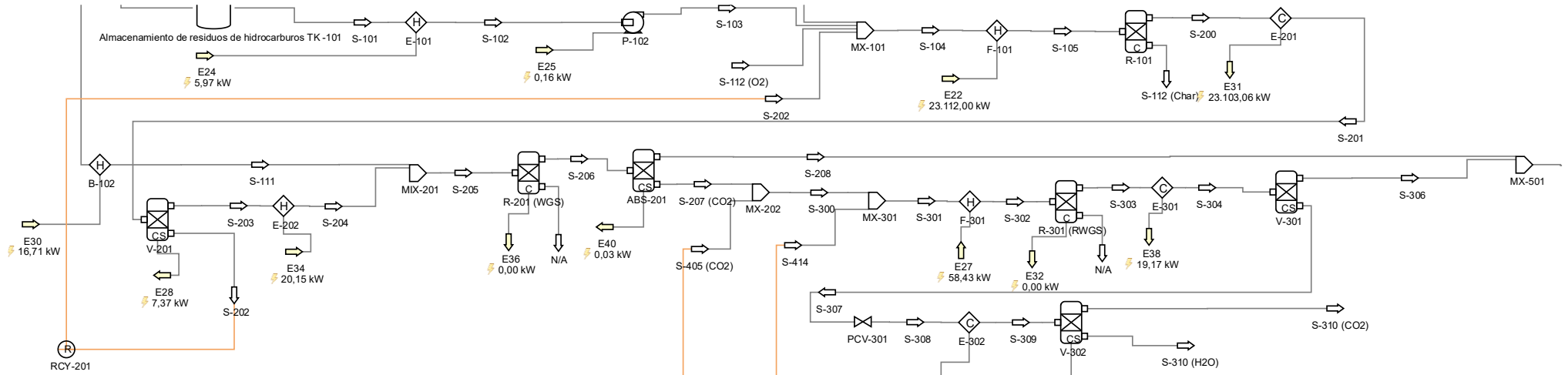


Figura 4-5.- Diagrama correspondiente a las secciones 200 y 300, DWSIM, elaboración propia.

Leyenda de las secciones 200 y 300

E-201	Enfriador productos del gasificador	S-405	Reciclaje de CO ₂ reformador (Sección 400)
V-201	Separador Flash	MX-202	Mezclador CO ₂
E-202	Calentador de gases	S-414	Corriente de H ₂ reformador (Sección 400)
B-102	Caldera de vapor de proceso (Sección 100)	MX-301	Reactor RWGS
MX-201	Mezclador gases-vapor	E-301	Enfriador de productos RWGS
R-201	Reactor WGS	V-301	Separador MDEA
ABS-201	Separador MDEA	S-306	Línea B syngas
S-208	Línea A syngas	E-302	Condensador de agua
MX-202	Mezclador CO ₂	V-302	Separador agua-gas

Tabla 4-6.- Leyenda de los componentes de las secciones 200 y 300, DWSIM, elaboración propia.

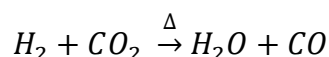
4.5 Sección 300: acondicionamiento y línea B de gas de síntesis. Alimentación de syngas al proceso

El CO₂ que sale del separador ABS-201 llega al MX-202 donde se mezcla con CO₂ proveniente del reformado con vapor de la Sección 400, 4.6, para ser conducido al MX-301 donde se le añade parte del H₂ generado en el reformado. La mezcla de gases se calienta a 700°C en F-301 para ser introducido en el reactor R-301 que favorecerá la reacción inversa de desplazamiento de agua, RWGS.

Las líneas A (Sección 200, 4.4) y B de gas de síntesis convergerán en el MX-501 (Sección 500, 4.7) para formar la alimentación S-500 de gas de síntesis que a lo largo de su sección correspondiente será adaptada a los requerimientos del reactor LTFT. Además, la línea B de syngas es en sí misma una optimización del proceso, ya que para transformar los gases residuo de la gasificación principal y del reformado con vapor (Sección 400, 4.6) junto con los excedentes de H₂ producidos para elevar la cantidad de gas de síntesis disponible para su licuefacción catalítica en hidrocarburos sintéticos. Esto redundará en la reducción de la cantidad de CO₂ producido, que junto con una correcta técnica de captura y separación en V-301, se disminuye notablemente la cantidad de gases expulsados a la atmósfera.

4.5.1 R-301: reactor del desplazamiento de agua inverso (RWGS)

Este es el componente principal del aumento de producción de syngas ya que, gracias a la reacción inversa de desplazamiento de agua se logra aumentar la cantidad de CO disponible, a costa de consumir H₂ obtenido del reformado de hidrocarburos ligeros de la síntesis FT. El reactor opera a 25 bar y a 700°C. La reacción inversa del desplazamiento de agua se expresa:



4.5.2 V-301: separador de syngas, H₂O y CO₂

Este separador es ideal, existen múltiples opciones industriales para realizar la separación, no obstante, podría ser un separador flash o un knock-out drum en serie con un separador MDEA. La corriente de salida S-306 es la línea B de syngas, mientras que los residuos, esencialmente H₂O y CO₂ salen por la corriente S-307 para ser reutilizados.

4.5.3 S-307: residuos

Del separador la corriente de residuos está compuesta en su mayoría de H₂O y trazas del CO₂ que el separador MDEA idealizado dentro de una serie de procesos representados por el V-301 no fuese capaz de capturar. Esta mezcla se enfría a temperatura ambiente y se expande, de manera que el agua se separa físicamente del gas en el V-302.

4.6 Sección 400: reformado con vapor de hidrocarburos ligeros, obtención y gestión de H₂

El H₂ es un elemento estratégico en el proceso modelado, ya que se requiere tanto para contribuir a la RWGS y acondicionar el syngas que alimenta el proceso (Sección 500, 4.7), cuanto para someter el crudo sintético a hidrocraqueo catalítico para romper las cadenas largas y pesadas de hidrocarburos de cara a aumentar la cantidad de SPD producido, elevando la selectividad del proceso.

Debido a la importancia de esta sección, de cuyo funcionamiento dependen las secciones 200, 300 y 700, se ha optado por anteponerla a la síntesis de Fischer-Tropsch (sección 500). En la industria todos los productos son aprovechables, de manera que las fracciones ligeras de hidrocarburos como el gas o la nafta son recogidos e igualmente comercializados, aunque la selectividad del proceso sea mayoritariamente a parafinas pesadas. Generalmente, como en la industria FT uno de los recursos más empleados es el metano de las bolsas de crudo, que se genere metano en la síntesis se puede considerar un fracaso, por lo que se ajusta mucho para que las fracciones de este gas sean muy minoritarias, aunque bien es cierto que puede obtenerse otros productos ligeros como el n-butano, y olefinas o naftas.

En este caso hipotético, la Armada no buscaría comercializar los productos del proceso, sino aprovecharlos energéticamente, *ergo* todas las fracciones que no sean diésel o de las que se pueda extraer diésel no son de interés, habida cuenta de que no son consumidos en la institución. Por ello, con el fin de aprovechar todos los productos sintetizados, los gases, las naftas y olefinas ligeras serán reformadas con vapor para producir el H_2 necesario en las secciones antes mencionadas.

Este punto es diferencial con la industria convencional de Fischer-Tropsch, ya que todos estos procesos de reutilización están diseñados específicamente para cumplir los requisitos virtuales de la Armada y pueden diferir de la industria convencional. En la Figura 4-6 se muestra el diagrama de la Sección 400 junto a la Tabla 4-8 que es su respectiva leyenda.

4.6.1 MX-401: alimentación del reformador

Los reactivos para el reformado con vapor son las fases ligeras del fraccionamiento de los productos de FT (Sección 600, 4.8), junto con vapor de agua que viene del colector de distribución (Sección 100, 4.3) tras su paso por la caldera B-401. Además, suponiendo que el CO es el reactivo limitante de la síntesis de FT y que se consume totalmente, resulta que el hidrógeno es el único producto de la síntesis que a 20 bar y 60°C se encuentra en fase gaseosa, luego se conduciría al reformador. Estos tres reactivos se corresponden a las corrientes S-401, S-416 y S-505.

4.6.2 R-401: reformador con vapor

La mezcla de reactivos entra en el reformador en estado gaseoso a 720°C y 5 bar, que se ha modelado como un reactor de conversión en DWSIM en las mismas condiciones que el resto de la simulación, donde se han tenido que implementar las reacciones y las conversiones manualmente. Las condiciones del reformado serían ajustadas, como así lo están en la simulación, para producir la mayor cantidad de H_2 posible. Las reacciones consideradas en su interior son:

- i. Reformado del n-butano.
- ii. Reformado del n-heptano.
- iii. Reformado del metano (si hubiere alguna fracción significativa).
- iv. Reacción del desplazamiento de agua WGS.

Los hidrocarburos que proceden de la columna de destilación 2 (Sección 600, 4.8) lo hacen en un inicio en estado líquido. Con el objetivo de homogeneizar la mezcla de combustible, la corriente S-400 pasa por el calentador E-401 que eleva la temperatura hasta los 800°C, imponiendo la gasificación de todos los combustibles. En la Tabla 4-7 se detallan las reacciones consideradas en el reformador, la secuencia en la que suceden, el reactivo limitante y el factor de conversión seleccionado.

Orden	Reacción	Reactivo limitante	Conversión
1	$C_4H_{10} + 8H_2O \xrightarrow{\Delta} 4CO_2 + 13H_2$	C_4H_{10}	99%
2	$C_7H_{16} + 14H_2O \xrightarrow{\Delta} 7CO_2 + 22H_2$	C_7H_{16}	99%
3	$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\Delta} 1CO + 3H_2$	CH_4	70%
4	$H_2O + CO \xrightarrow{\Delta} H_2 + CO_2$	CO	99%

Tabla 4-7.- Reacciones de conversión en el reformado con vapor, DWSIM, elaboración propia.

Los factores de conversión seleccionados se justifican en la consideración del consumo total del combustible introducido [32], [51]-[53].

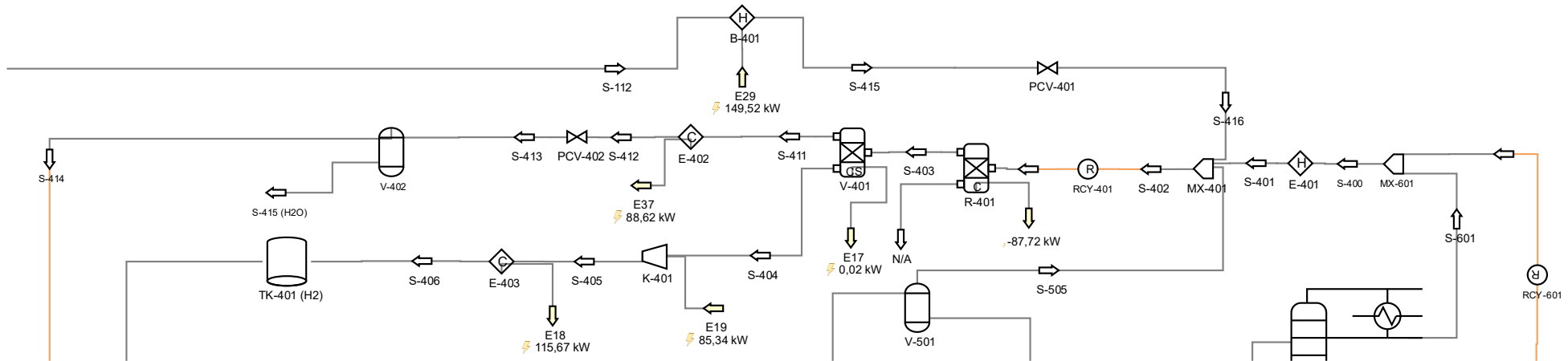


Figura 4-6.- Diagrama correspondiente a la Sección 400, DWSIM, elaboración propia.

Legenda de la Sección 400

E-401	Calentador de hidrocarburos	S-414	Reciclaje de CO ₂ (Sección 300)
MX-401	Mezclador de reactivos del reformador	K-401	Compresor de H ₂
B-401	Caldera de vapor de proceso	E-403	Enfriador de H ₂
PCV-401	Válvula de expansión	TK-401	Almacenamiento de H ₂
R-401	Reformador con vapor	PCV-403	Válvula de expansión (Sección 700)
V-401	Separador de H ₂	MX-402	Distribuidor de H ₂ de proceso (Sección 700)
E-402	Condensador de agua	S-409	Corriente de H ₂ hidrocraqueo (Sección 700)
PCV-402	Válvula de expansión	S-410	Corriente de H ₂ a RWGS (Sección 300)
V-402	Separador fases líquido-gas	S-415	Retorno de H ₂ a TK-401 (Sección 700)

Tabla 4-8.- Legenda de los componentes de la Sección 400, DWSIM, elaboración propia

4.6.3 V-401: separador de productos del reformado

El separador V-401 representa una unidad PSA, *Pressure Swing Adsorption*, que separa el hidrógeno del resto de los gases mediante lechos de zeolita o carbón activado que adsorben selectivamente las impurezas a alta presión, permitiendo la recuperación del 99,9% del H_2 [53]. Los lechos se regeneran mediante despresurización, donde se liberan los componentes que previamente han sido adsorbidos y constituyen la corriente de cola.

4.6.4 V-402: aprovechamiento de los residuos

En el enfriador E-402 los productos no deseados del reformador, en estado gaseoso, se enfrían a 25°C para ser expandidos en la válvula PCV-402 para forzar la condensación del agua. En el separador V-402 la fase líquida de agua es descartada por la corriente S-415, mientras que por la corriente S-414 circulan los productos gaseosos no deseados. En estos productos mayoritariamente hay CO_2 , que será reciclado por RCY-402 hasta el mezclador MX-202 (Sección 200, 4.4) para juntarse con el CO_2 del gasificador (R-101; Sección 100, 4.3) para ser transformado en gas de síntesis vía RWGS, para mayor eficiencia del proceso.

4.6.5 S-404: corriente de H_2 puro

El hidrógeno gas se comprime en el compresor K-401, y se enfría en E-403 para ser almacenado en el tanque pulmón TK-401 a 55 bar, de donde será distribuido a los distintos consumidores del proceso. Aguas abajo, en la zona de la Sección 700, 4.9, el gas se expandirá a presión atmosférica y se distribuirá a través del MX-402. La corriente S-409 será la que alimente de hidrógeno el hidrocraqueo catalítico, mientras que la corriente S-410 será la que alimente de H_2 la RWGS de la Sección 300. Se ha considerado también la corriente S-415 que es el retorno del excedente de H_2 al tanque TK-401.

4.7 Sección 500: síntesis de Fischer-Tropsch de baja temperatura

La Figura 4-7 corresponde al diagrama de la Sección 500, junto con la Tabla 4-9 que corresponde a su leyenda. Esta sección constituye el corazón de todo el proceso, alrededor de la cual se ha diseñado la simulación para satisfacer las hipotéticas necesidades de la Armada de producir un combustible sintético a partir de los residuos de hidrocarburos.

4.7.1 R-501: reactor Fischer-Tropsch de lecho catalítico de Co

El reactor de conversión R-501 es el que modela en la simulación en DWSIM un reactor de lecho catalítico de cobalto (Co), para la síntesis de Fischer-Tropsch de baja temperatura. Se ha seleccionado este tipo de operación específicamente habida cuenta de lo descrito acerca de los reactores FT en el apartado 2.5.6 atendiendo a las siguientes consideraciones:

- i. Este modo de operación presenta una alta selectividad hacia parafinas lineales de cadena larga, por lo tanto a diésel.
- ii. La reacción de desplazamiento de agua, WGS, tiene muy poca actividad, con lo que se minimiza la producción de CO_2 .

El gas de síntesis introducido debe ajustarse a unas condiciones de presión y temperatura, además de una ratio H_2/CO determinadas para el tipo de reactor y catalizador [30], [31], [54]-[56]. En la Tabla 4-10 se muestran las condiciones de operación teóricas para el LTFT con catalizador de Co junto a las implementadas en la simulación.

OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLE SINTÉTICO A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE HIDROCARBUROS GENERADOS EN LA ARMADA MEDIANTE EL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH

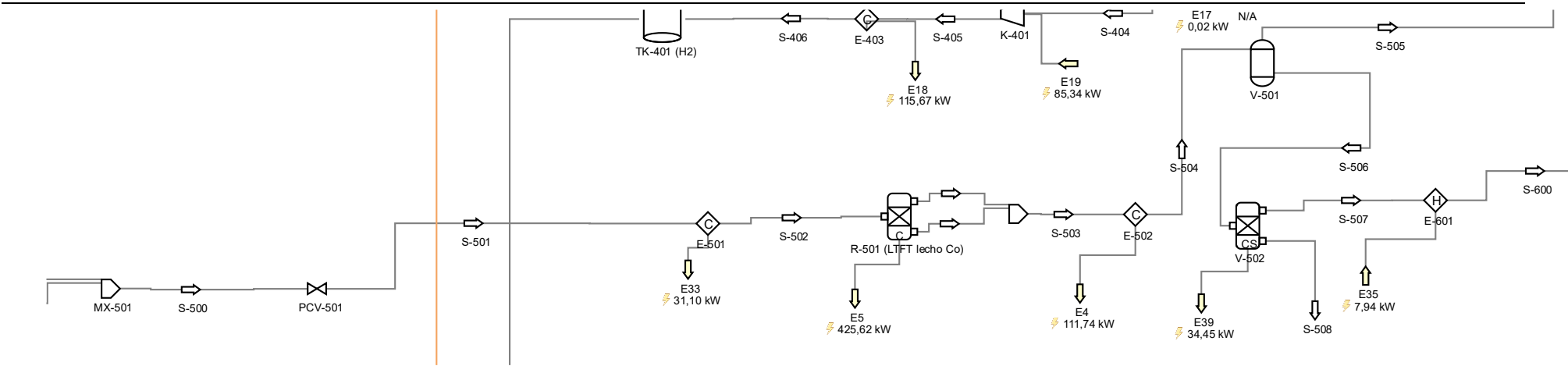


Figura 4-7.- Diagrama correspondiente a la Sección 500, DWSIM, elaboración propia.

Leyenda de la Sección 500

PCV-501	Válvula de expansión	V-501	Separador de fases líquido-gas
E-501	Calentador de syngas	S-505	Corriente de H ₂ en exceso
R-501	Reactor Fischer-Tropsch de baja temperatura, lecho catalítico de cobalto	V-502	Separador agua-hidrocarburos
E-502	Enfriador de productos FT	S-506	Purga de agua
		S-507	Corriente de hidrocarburos sintéticos

Tabla 4-9.-Leyenda de los componentes de la Sección 500, DWSIM, elaboración propia.

Condición	LTFT de Co teórico	R-501
Presión (bar)	20-40	20
Temperatura (°C)	200-240	220
Ratio H ₂ /CO	2,0-2,20	2,1974

Tabla 4-10.- Condiciones de entrada del syngas en el LTFT, DWSIM, elaboración propia a partir de [30], [31], [54]-[56].

Mientras que la presión y la temperatura se han modelado ajustando las condiciones físicas de la corriente de entrada S-502 gracias a la válvula de expansión PCV-501 y al enfriador E-501, la ratio H₂/CO es un resultado de la convergencia del cálculo del propio simulador. A la hora de configurar el reactor y comprobar que la distribución de productos era correcta, se supuso una entrada con syngas en ratio 2,20 sin ningún tipo de traza y con una base de cálculo de 1000 kmol/h. Cuando todos los bloques fueron unificados, las corrientes de reciclaje de residuos e hidrógeno disponible para convertirlos en syngas a través de la RWGS, produjeron la convergencia en una ratio de 2,1974. Esta nueva ratio se ha admitido como válida, sin realizar ulteriores ajustes de los reactores de conversión de la línea B de syngas ya que cae en el intervalo teórico de este modo de operación.

4.7.2 Idealización de la distribución ASF de productos Fischer-Tropsch

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 2.5.5, en un reactor Fischer-Tropsch el crecimiento de las cadenas y la distribución de los productos está gobernada, idealmente, por la distribución *Anderson-Schulz-Flory*:

$$\frac{W_n}{n} = \alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2$$

Donde el parámetro α describe la probabilidad de crecimiento de la cadena, y depende de la temperatura, presión, relación H₂/CO y del catalizador se suele situar comprendido entre los valores 0,85 y 0,95 para el proceso LTFT con catalizador de cobalto, favoreciendo el crecimiento de syncrudo, respecto de los hidrocarburos ligeros [56].

Debido a la carencia de un modelo específico para Fischer-Tropsch en DWSIM y la ausencia de un reactor FT dentro del *software* y *por mor* de respetar al máximo posible la distribución ASF teórica, la distribución de los productos se ha aproximado mediante la consideración de cinco alcanos de cadena abierta que sean representativos de todas las fracciones de hidrocarburos a obtener de la síntesis. Para el módulo específico de la síntesis de Fischer-Tropsch, se consideran los citados alcanos que se enumeran en la Tabla 4-11 como productos de la síntesis en el reactor.

Hidrocarburo	Fórmula	Fracción de hidrocarburos representada
N-butano	$n - C_4H_{10}$	GLP y gases ligeros (C ₁ -C ₅)
N-heptano	$n - C_7H_{16}$	Naftas(C ₆ -C ₉)
N-dodecano	$n - C_{12}H_{26}$	Diésel ligero (C ₁₀ -C ₁₄)
N-heptadecano	$n - C_{17}H_{36}$	Diésel Pesado (C ₁₅ -C ₂₀)
N-tetracosano	$n - C_{24}H_{50}$	Crudo sintético (C ₂₁ +)

Tabla 4-11.- Modelización de hidrocarburos de la síntesis de Fischer-Tropsch en DWSIM, elaboración propia.

En la Figura 4-8 están representadas las curvas definidas por la distribución ASF, en el eje de ordenadas W_n representa la fracción en peso de las fracciones de hidrocarburos en los productos, y el eje de abscisas la probabilidad de crecimiento α . La mayor selectividad a diésel de la síntesis, siguiendo la distribución ASF de la gráfica (b), se obtiene para $\alpha = 0,85$. No obstante, también crece la proporción de hidrocarburos ligeros y metano a obtener como productos, cuestión que en esta simulación es no deseada. Por lo tanto, se ha optado por definir la probabilidad de crecimiento de la cadena como $\alpha = 0,90$, puesto que aunque se obtiene menor fracción peso de diésel directamente, también conlleva una muy baja selectividad a metano e hidrocarburos ligeros. Además, aumenta la fracción en peso del crudo sintético, que tras ser sometido a hidrocrqueo aumenta considerablemente la selectividad a diésel.

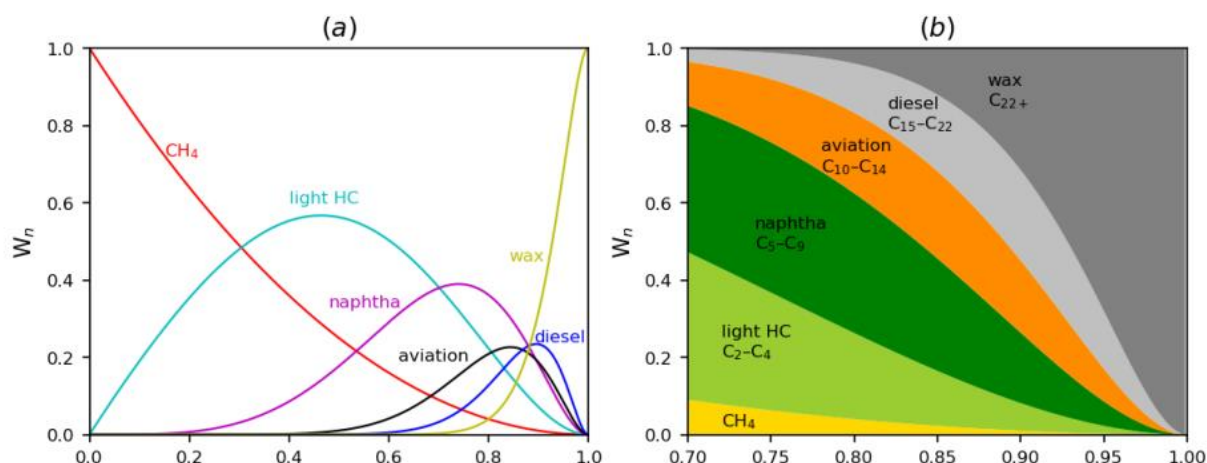


Figura 4-8.- Fracción en peso de hidrocarburos en función de α , tomado de [57].

No obstante, en la simulación se han adoptado las siguientes consideraciones:

- Todos los productos son parafinas, es decir, alcanos lineales. Se omiten las fracciones minoritarias de alquenos y oxigenados debido a que, según lo reseñado en el apartado 2.5.6 el catalizador de cobalto en LTFT conduce a una alta selectividad a parafinas y menor hacia olefinas y oxigenados, en comparación el catalizador de hierro.
- Cada fracción de hidrocarburos queda representada por un compuesto intermedio de la misma, asumiendo la diferencia real existente en cuanto a propiedades termodinámicas de hidrocarburos dentro de una misma fracción. Esta simplificación tiene por objetivo facilitar el cálculo de las reacciones en el *solver* del programa.
- No se considera la distribución de isómeros, aunque los alcanos presentan puntos de ebullición distintos a los hidrocarburos lineales.
- La selectividad a metano depende en el proceso real de la temperatura y de la presión, en esta simulación se modela con una conversión fija, que no tiene en cuenta variaciones de temperatura y de presión que alterasen la citada selectividad.

4.7.3 Cálculo de la fracción en peso mediante la distribución ASF

La distribución ASF asigna una fracción en peso W_n a cada hidrocarburo de n carbonos, luego la fracción en peso total o la representación de cada grupo concreto de hidrocarburos será la suma de los W_n de cada hidrocarburo presente en el rango considerado de n carbonos, tales como los gases, la nafta, el diésel, etcétera. Para calcular la fracción en peso total que debe tener cada grupo de hidrocarburos, lo que se traducirá en DWSIM en la fracción en masa que cada compuesto representativo deberá tener respecto del total de los hidrocarburos sintetizados, se debe resolver primero la ecuación que relaciona todas las variables de la distribución ASF:

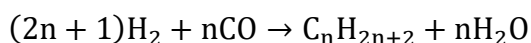
$$W_n = n \cdot \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2$$

Donde W_n es la fracción en peso del hidrocarburo de n carbonos con una probabilidad de crecimiento α determinada. Para la simulación, se ha resuelto para un rango de hidrocarburos de 0 a 40 carbonos y una probabilidad de crecimiento de $\alpha = 0,90$, donde el resultado discreto de cada uno de ellos se presenta en la Tabla 4-12.

n	W_n	n	W_n	n	W_n	n	W_n
1	0,01	11	0,0383	21	0,0255	31	0,0131
2	0,018	12	0,0376	22	0,0240	32	0,0122
3	0,0243	13	0,0367	23	0,0226	33	0,0113
4	0,0291	14	0,0355	24	0,0212	34	0,0105
5	0,0328	15	0,0343	25	0,0199	35	0,0097
6	0,0354	16	0,0329	26	0,0186	36	0,0090
7	0,0372	17	0,0315	27	0,0174	37	0,0083
8	0,0382	18	0,0300	28	0,0162	38	0,0077
9	0,0387	19	0,0285	29	0,0151	39	0,0071
10	0,0387	20	0,0270	30	0,0141	40	0,0065

Tabla 4-12.- Relación entre el número de carbonos n y la fracción en masa para $\alpha = 0,90$, distribución ASF, elaboración propia.

Hasta el compuesto de 40 carbonos, la fracción en peso acumulada es de un 92,61% del total. El porcentaje restante se corresponde a los compuestos de 41 carbonos en adelante, cuya fracción en peso va disminuyendo continuamente. Al llegar a 100 carbonos la fracción en peso total acumulada es del 99,97%, con lo que ese 7,36% de diferencia se asignará directamente al syncrudo sintetizado en el reactor Fischer-Tropsch. Considerando la fórmula general de la síntesis de las parafinas en el reactor, de acuerdo con lo descrito en 2.5.5:



En la Tabla 4-13 se presenta la fracción seleccionada, el hidrocarburo modelado como representante de ésta, su reacción de síntesis y el porcentaje de fracción en peso de acuerdo con los cálculos de la distribución ASF:

Síntesis	Compuesto representativo	Reacción de síntesis	W_n
Ligeros (C_1 - C_5)	N-butano	$4CO + 9H_2 \xrightarrow{\Delta} C_4H_{10} + 4H_2O$	11,42%
Nafta (C_6 - C_9)	N-heptano	$7CO + 15H_2 \xrightarrow{\Delta} C_7H_{16} + 7H_2O$	14,96%
Diésel ligero (C_{10} - C_{14})	N-dodecano	$12CO + 25H_2 \xrightarrow{\Delta} C_{12}H_{26} + 12H_2O$	18,70%
Diésel pesado (C_{15} - C_{20})	N-heptadecano	$17CO + 35H_2 \xrightarrow{\Delta} C_{17}H_{36} + 17H_2O$	18,43%
Syncrudo (C_{21+})	N-tetracosano	$24CO + 49H_2 \xrightarrow{\Delta} C_{24}H_{50} + 24H_2O$	36,44%

Tabla 4-13.- Reacciones de síntesis y conversiones implementadas en la simulación, DWSIM, elaboración propia.

Para modelar las fracciones másicas calculadas con la distribución ASF de cada grupo de hidrocarburos y, habida cuenta de que el programa carece de capacidad nativa de asignar esta distribución a los productos en el reactor R-501, se ha recurrido a iterar los factores de conversión de cada una de las reacciones de síntesis de los compuestos representativos hasta obtener en los productos la fracción másica correspondiente a la distribución ASF: En la Tabla 4-14 se relaciona cada W_n con la conversión asignada a la reacción de síntesis para poder cumplir con la distribución ASF.

Orden	Síntesis	Compuesto representativo	W_n	Conversión
1	Ligeros	N-butano	11,42%	2%
2	Nafta	N-heptano	14,96%	8%
3	Diésel ligero	N-dodecano	18,70%	15%
4	Diésel pesado	N-heptadecano	18,43%	30%
5	Syncrudo	N-tetracosano	36,44%	100%

Tabla 4-14.- Relación entre la fracción en peso ASF y la conversión necesaria para lograrlo en DWSIM, elaboración propia.

El *solver* de DWSIM va a calcular las reacciones en base al orden que se ha seleccionado, a la conversión y al reactivo limitante. A partir de ahí, para cada reacción va a calcular los productos en base al reactivo limitante que sobra después de que la reacción anterior haya sucedido, luego solamente se aplicará la conversión sobre el total del CO entrante en la primera reacción, la síntesis de los ligeros. El resto de las conversiones se aplicarán sobre el CO sobrante, hasta llegar a la última. Para facilitar los cálculos, se ha considerado que todo el CO se consume en la síntesis FT, que es a lo que va a tender la industria, por lo que el último factor de conversión es el 100% del reactivo limitante restante después de las 4 reacciones anteriores.

4.7.4 Separación de hidrocarburos sintéticos de productos no deseados

Del reactor FT salen todos los productos idealmente a 220°C y 20 bar (S-503) por lo que se necesita condensar el vapor de agua y proceder a la licuefacción de los hidrocarburos. En el enfriador E-502 la temperatura disminuye a 25°C, que a una presión de 20 bares provoca que mayoritariamente el H₂ se encuentre en estado gaseoso. La corriente, entonces, atraviesa el separador V-501 donde los gases salen por la corriente S-505 directo a ser aprovechado en el reformado con vapor para obtener el H₂ de proceso. La fase líquida se conduce al separador V-502 que emula cualquier equipo industrial que separe agua de hidrocarburos, como un equipo con filtros de adsorción. La corriente S-507 es la que porta los hidrocarburos sintéticos fruto de la síntesis de Fischer-Tropsch, listos para ser tratados.

4.8 Sección 600: destilación fraccionada de productos obtenidos en la síntesis Fischer-Tropsch

Dado que los productos de la síntesis FT se encuentran mezclados, hace falta separarlos de forma análoga a la industria petroquímica donde, mediante destilación fraccionada se extraen los distintos hidrocarburos. La Figura 4-9 corresponde al diagrama de la Sección 600, junto a la Tabla 4-15, su leyenda.

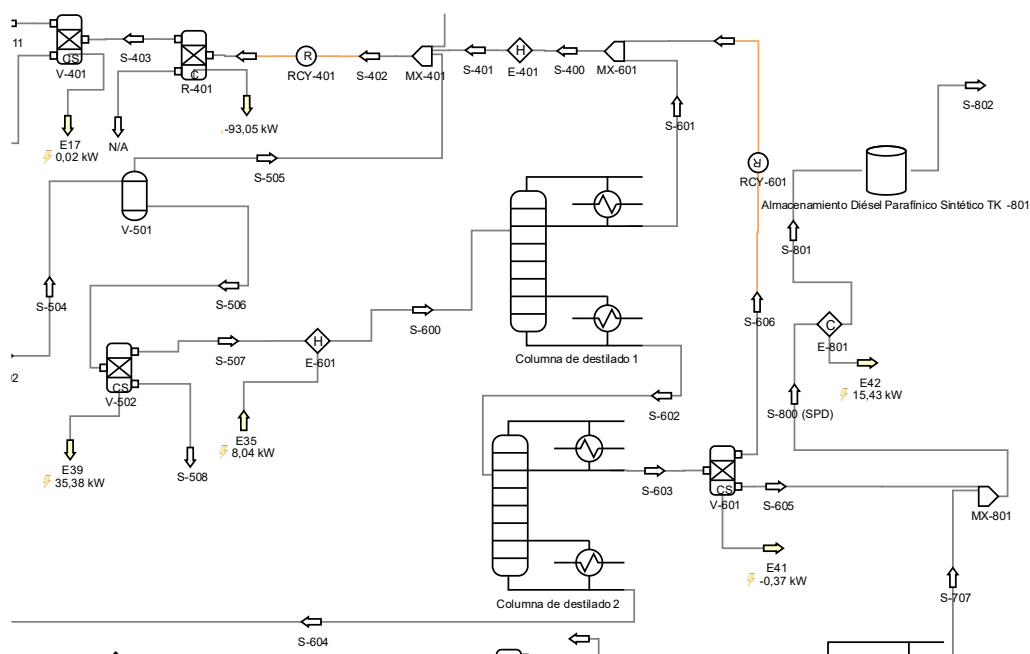


Figura 4-9.- Diagrama correspondiente a la Sección 600, DWSIM, elaboración propia.

Leyenda de la Sección 600

CSCOL-1	Columna de destilación fraccionada 1	S-603	Destilado de nafta y diésel
CSCOL-2	Columna de destilación fraccionada 2	S-604	Corriente de fondo 2, syncrudo
S-600	Alimentación productos FT	V-601	Torre de fraccionamiento de nafta
S-601	Destilado de ligeros	S-605	Corriente de nafta
S-602	Corriente de fondo 1	MX-601	Mezclador de ligeros y nafta

Tabla 4-15.- Leyenda de los componentes de la Sección 600, DWSIM, elaboración propia.

4.8.1 CSCOL-1: columna de destilación fraccionada 1

El calentador E-601 eleva la temperatura de la mezcla de hidrocarburos (S-507) hasta los 150°C, continuando a 20 bar de presión, teniendo estas características la corriente S-600 que es la entrada a la primera columna de destilación CSCOL-1.

En DWSIM la columna es una ChemSep Column configurada como columna de equilibrio de destilación simple. La columna se ha modelado con 20 etapas o platos, numeradas en orden creciente de arriba abajo, estando conectada la alimentación S-600 en el plato número 5, de cara a favorecer la separación de los productos más ligeros. El condensador y el *reboiler* operan en modo total y en modo parcial, para extraer ambas corrientes en estado líquido.

La presión de operación cae a 5 bar de forma constante a lo largo de toda la columna, y se ha fijado un ratio de reflujo de valor 5,0 que garantiza que los componentes más pesados que el n-butano no ascienden al destilado. Para los productos del fondo se ha fijado una fracción de 0,85 que impone que el 85% en flujo másico de los productos son retirados por esta vía.

El resultado es la corriente S-601, o corriente de destilado 1, donde se extraen los productos más ligeros, el n-butano y el n-heptano, mientras que por la corriente S-602 o corriente de fondo 1 salen los productos pesados en una mezcla de diésel, syncrudo y minoritariamente nafta al segundo destilado.

4.8.2 CSCOL-2: columna de destilación fraccionada 2

Esta columna de destilado se ha modelado en las mismas condiciones que la Columna de destilado 1, con la diferencia de que la alimentación se realiza por el plato 10, a mitad de las etapas, lo que permite el equilibrio, ya que la mezcla que entra por la corriente S-602 tiene una diferencia de volatilidad mucho menor que en la primera. En la entrada de la columna se acondiciona la mezcla a 301°C, y la separación se produce a presión constante de 5 bar. La diferencia en la volatilidad en estas condiciones, junto con un ratio de reflujo de 4,0 y una recuperación del 72% de la alimentación garantiza la separación entre una mezcla de la nafta remanente y una gran cantidad de diésel y el syncrudo que sale por el fondo. La corriente S-604 es mayoritariamente syncrudo que va a ser conducido al hidrocrqueo (Sección 700, 4.9).

4.8.3 V-601: separador de nafta

Como la nafta no sería, en la hipótesis asumida, un producto útil y tampoco mayoritario, se va a separar y a reaprovechar junto a los productos ligeros para ser reformado con vapor y obtener el H₂ necesario en otras secciones. Este proceso se ha simulado con un separador ideal, el V-601, que imita una torre de fraccionamiento de nafta o *nafta splitter*, [58] que se fundamente en la separación por la diferencia entre los puntos de ebullición de las fracciones a separar. En la Tabla 4-16 se reseña la diferencia entre los puntos de ebullición de ambas fracciones que permite una separación virtualmente completa.

Fracción	Rango	Punto de ebullición
Nafta	(C ₆ -C ₉)	36-150°C
Diésel	(C ₁₀ -C ₂₀)	150-370°C

Tabla 4-16.- Diferencias en los puntos de ebullición entre la nafta y el diésel, tomado de [59].

4.8.4 Aprovechamiento de las fracciones ligeras de hidrocarburos

Habida cuenta de la necesidad de tratar el syncrudo obtenido para producir más diésel mediante hidrocrqueo catalítico (Sección 700, 4.9), las fracciones ligeras destiladas en la columna 1 junto a la nafta separada en V-601 servirán para alimentar el reformador con vapor (Sección 400, 4.6) de cara a producir el hidrógeno necesario. Las corrientes S-601 y S-606 correspondientes a las fracciones antes mencionadas se juntan en mezclador MX-601 para este menester.

4.9 Sección 700: hidrocrackeo del crudo sintético

El objetivo del hidrocrackeo catalítico, del syncrudo es elevar la selectividad a diésel del proceso, rompiendo las largas y pesadas cadenas de hidrocarburos que lo forman en especies más ligeras [58], [60]-[62]. La corriente S-700 conduce syncrudo proveniente del fondo de la Columna de Destilado 2 (Sección 600, 4.8) y el retorno del propio reactor de hidrocrackeo de aquel crudo no craqueado, que es reintroducido continuamente en el sistema, S-706. La mezcla de ambas corrientes de syncrudo se produce en MX-701.

La bomba P-701 eleva la presión del syncrudo a 55 bar y se calienta para reducir su viscosidad en el calentador E-701 a 480°C. En estas condiciones, la corriente S-702 se mezcla con la corriente S-409 de H₂ proveniente del distribuidor de hidrógeno MX-402 que, a su vez, es el producto del reformado con vapor de las fracciones ligeras de la síntesis Fischer-Tropsch (Sección 400, 4.6). La mezcla entra en el reactor de hidrocrackeo catalítico R-701 donde se producirán las reacciones.

4.9.1 R-701: hidrocrackeo catalítico del syncrudo

La mezcla entra siendo el H₂ el reactivo limitante a efectos de la simulación, ya que CAPE-OPEN no converge la Columna de destilado 3 al entrar hidrógeno gas. Las reacciones que simulan el craqueo del syncrudo con H₂ son las definidas en la Tabla 4-17, junto a la conversión seleccionada y se ha considerado el consumo total de H₂ en el proceso, aunque en las reacciones el reactivo limitante o componente usado para la base de cálculo sea el syncrudo.

Orden	Reacción	Reactivo limitante	Conversión
1	$C_{24}H_{50} + H_2 \xrightarrow{\Delta} 2C_{12}H_{26}$	$C_{24}H_{50}$	78%
2	$C_{17}H_{36} + H_2 \xrightarrow{\Delta} C_{10}H_{22} + C_7H_{16}$	$C_{17}H_{36}$	35%

Tabla 4-17.- Reacciones simuladas de hidrocrackeo del syncrudo, DWSIM, elaboración propia.

El syncrudo considerado en la simulación es el n-tetracosano ($C_{24}H_{50}$), no obstante, una fracción pequeña pero considerable de n-heptadecano ($C_{17}H_{36}$) se ha considerado que sale por el fondo de la Columna de Destilado 2 (Sección 600, 4.8). Se ha considerado como producto de la reacción del n-tetracosano el n-dodecano ($C_{12}H_{26}$), que es diésel ligero, y como producto de la reacción del n-heptadecano se ha simulado una fracción de nafta (C_7H_{16}) y una especie secundaria simulada *ad hoc* que es el n-decano ($C_{10}H_{22}$). En la realidad este proceso se llevaría a cabo en dos etapas consecutivas, en presencia de un catalizador:

- La zeolita o alúmina empleadas como catalizador, gracias a su acción ácida, se convertirían en precursoras de la ruptura de los enlaces C-C del syncrudo obteniendo como resultado los carbocationes o iones *carbenio*, formándose fragmentos de otras cadenas más cortas.
- La hidrogenación de estos fragmentos de cadenas largas, para constituir parafinas estables, se produce también en el catalizador, pero en la parte metálica de éste, bien sea una aleación de metales como Ni-Mo o Ni-W o un metal solitario como el Pd.

La selectividad de este proceso responde al equilibrio de ambas etapas [31], [58], [60]-[62].

4.9.2 CSCOL 3: columna de destilación fraccionada 3

Los productos del hidrocrackeo (S-704) se expanden en la válvula PCV-701 que ajusta su presión, para ser introducidos en la columna de destilado 3, configurada en ChemSep como *simple distillation*, de 15 platos y que trabaja a presión atmosférica. La alimentación de la columna se introduce en el plato número 8, y se ha configurado con un ratio de reflujo de 5 y una recuperación del 95% de la fracción másica en el fondo.

OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLE SINTÉTICO A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE HIDROCARBUROS GENERADOS EN LA ARMADA MEDIANTE EL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH

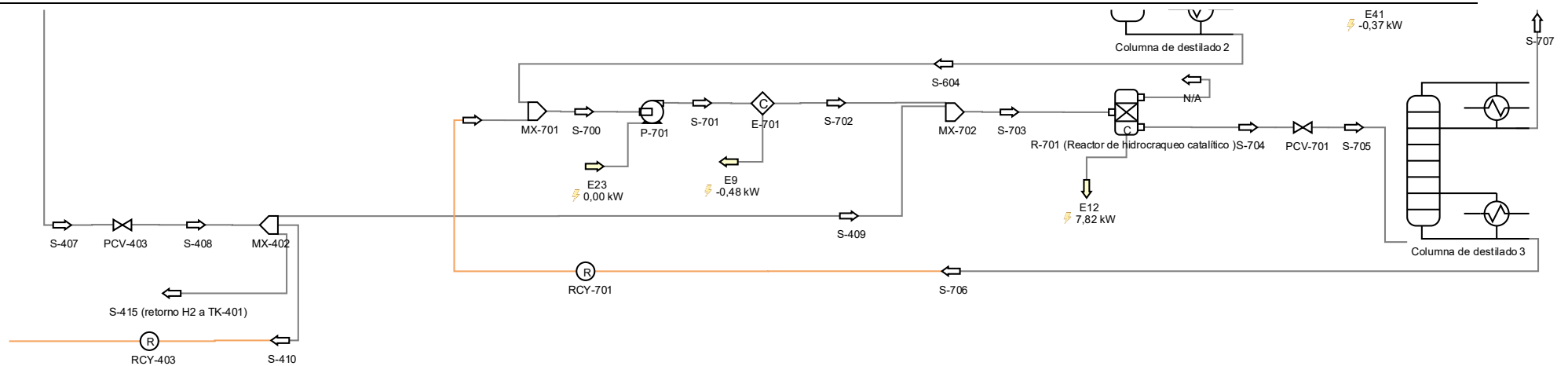


Figura 4-10.- Diagrama correspondiente a la Sección 700, DWSIM, elaboración propia.

Leyenda de la Sección 700

MX-701	Mezclador de syncrudo	CSCOL-3	Columna de destilación fraccionada 3
P-701	Bomba de syncrudo	S-707	Corriente de Diésel Sintético Parafinico, hidrocraqueado
E-701	Calentador de syncrudo	S-706	Retorno de syncrudo no craqueado
MX-702	Mezclador syncrudo y H ₂	MX-402	Distribución de H ₂ (Sección 400)
R-701	Reactor de hidrocrackeo catalítico	S-409	Alimentación de H ₂ al hidrocrackeo (Sección 400)
PCV-701	Válvula de expansión	S-410	Alimentación de H ₂ a RWGS (secciones 300 y 400)

Tabla 4-18.- Leyenda de los componentes de la Sección 700, DWSIM, elaboración propia.

La corriente S-707 se corresponde al destilado, y por ella se extraen los productos ligeros, mayoritariamente diésel, n-dodecano, y trazas minoritarias de otras fracciones entre las que se encuentra el n-decano como especie secundaria del craqueo y el n-heptano. Debido a que no se consume todo el syncrudo en el hidro craqueo, n-tetracosano, el excedente se recupera por la corriente S-706 del fondo y se recircula a través de al corriente de reciclaje RCY-701 para mezclarse en MX-701 para ser reintroducido en el proceso.

4.10 Sección 800: producto final

Las fracciones de diésel obtenidas en las Columna de destilado 2 (Sección 600, 4.8) y en la Columna de Destilado 3son el producto final, se juntan en el MX-801 y son llevados a temperatura ambiente en el enfriador E-801 para ser almacenado en el tanque TK-801. El producto final se correspondería con el Diésel Sintético Parafínico apto para ser consumido (S-802), bien de forma directa, o como aditivo para la mejora de la mezcla del F-76 almacenado.

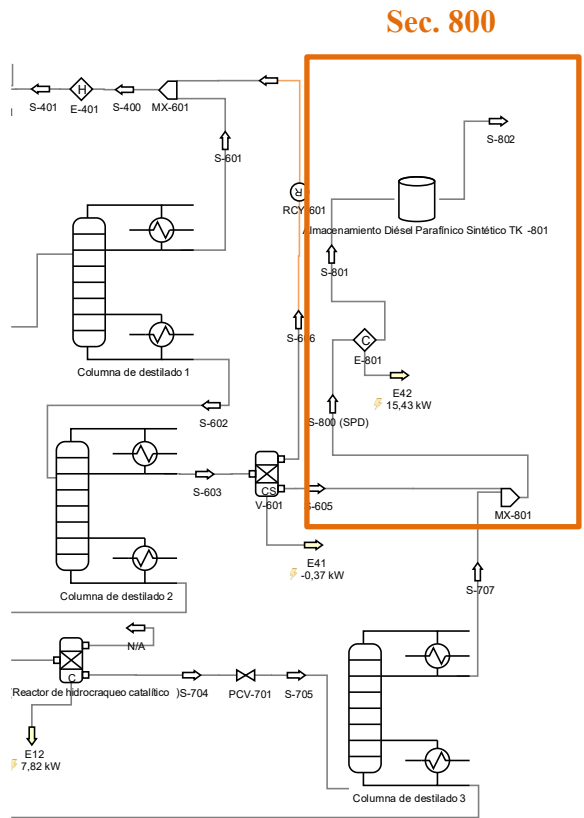


Figura 4-11.- Diagrama correspondiente a la Sección 800, DWSIM, elaboración propia.

Leyenda de la Sección 800

MX-801	Mezclador de SPD
E-801	Enfriador de SPD
TK-801	Almacenamiento de SPD
S-802	Alimentación de SPD final

Tabla 4-19.-Leyenda de los componentes de la Sección 800, DWSIM, elaboración propia.

5 RESULTADOS

5.1 Características de los residuos de hidrocarburos generados en buques de la Armada

5.1.1 Viscosidad dinámica y densidad de las muestras

El equipo *Kinetic Viscometer SVM 1101* facilita el resultado de la viscosidad dinámica, de la densidad y del grado API. Para este trabajo son relevantes los dos primeros, ya que el grado API mide cuán ligero es el hidrocarburo con respecto a la densidad del agua. No obstante, durante la realización de los ensayos el equipo no fue capaz de determinar las propiedades a cierta temperatura en algunas muestras y, en el caso del agua de sentina oleosa en su fase de hidrocarburos no fue capaz de realizar el ensayo a ningún rango de temperatura razonable, probablemente ser mezcla de varios tipos distintos de hidrocarburos, o bien por contener una cantidad elevada de humedad. Sin embargo, dado que el *INTA* dentro del programa *PAESA* realiza ensayos complementarios como el de la viscosidad a 40 y a 100°C, se mostrarán a modo de información ampliatoria y comparativa. De acuerdo con el ensayo expuesto en el apartado 3.2.1, en la Tabla 5-1 se muestran los resultados para la muestra de aguas oleosas del Vispón.

Aguas oleosas del Vispón			
Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad cinemática (cSt ³⁰ , mm ² /s)
20	6,3515	0,85392	7,438
40	3,6330	0,83998	4,325
60	2,3279	0,82621	2,819
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial			
40	-	-	<14
100	-	-	<3

Tabla 5-1.- Viscosidad dinámica y densidad en función de la temperatura de las aguas oleosas del Vispón.
Elaboración propia.

³⁰ Centistoke es una unidad de medida estándar para la viscosidad cinemática en CGS, y equivale a 1 mm²/s.

A partir de los 60°C el equipo *Kinetic Viscometer SVM 1101* no era capaz de llevar a cabo el ensayo con precisión al no poder estabilizar la muestra. Los ensayos realizados por el *INTA* confirman los realizados en el Laboratorio de Química del CUD. Las aguas oleosas del Vispón son poco viscosas, con lo cual es perfectamente plausible que los equipos no logren determinar estas propiedades físicas bajo determinadas condiciones con precisión. En la Tabla 5-2 se muestran los resultados para la muestra de aceite sucio de la F-104. Es la muestra visiblemente más viscosa de las recogidas. Nótese también la rápida disminución de la viscosidad con respecto al aumento de la temperatura, cuestión que confirma el *INTA* donde sus ensayos caen exactamente en los bordes de los realizados en el CUD.

Aceite sucio de la F-104

Laboratorio de Química del CUD			
Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad cinemática (cSt, mm ² /s)
60	41,265	0,87358	47,236
80	20,078	0,86056	23,331
90	14,817	0,85438	17,3424
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial			
40	-	-	114,2
100	-	-	12,8

Tabla 5-2 Viscosidad dinámica y densidad en función de la temperatura del aceite sucio de la F-104. Elaboración propia.

En el caso de las aguas de sentina oleosas de *Cantabria* no se obtuvieron resultados en el Laboratorio del CUD, pues el equipo no era capaz de estabilizar la muestra. El dato del que se dispone es el de los análisis ampliatorios que realiza en *INTA*, donde solamente pudieron determinar la viscosidad dinámica a 40°C. La Tabla 5-3 contiene el único dato disponible a tal efecto.

Aguas de sentina oleosas de Cantabria

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial			
Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad cinemática (cSt, mm ² /s)
40	-	-	183,5

Tabla 5-3 Viscosidad dinámica y densidad en función de la temperatura de las aguas de sentina oleosas del Cantabria. Elaboración propia.

Los resultados de los ensayos de viscosidad realizados a las muestras realizadas indican que una hipotética mezcla de residuos de hidrocarburos necesitaría de tratamiento para homogeneizarlos, de tal forma que se convirtiesen en un fluido homogéneo y manejable en lo que respecta a su viscosidad. A la vista de los resultados obtenidos, los fluidos más viscosos experimentan una disminución considerable de esta característica con el aumento de la temperatura. Por ello, de cara a ser introducidos en el proceso de gasificación se debe seleccionar una temperatura de operación lo suficientemente elevada como para trasegar el fluido, pero no como para llevar al punto de ebullición de alguno de los componentes. Una temperatura óptima de operación podría situarse entre los 80 y los 120°C.

Comparando los resultados obtenidos con los límites de viscosidad de combustibles y lubricantes [5], [7], [12] del Estado del Arte, apartados 2.1.2 y 2.1.3, se puede asemejar la muestra a uno de ellos. Los límites de los lubricantes usados de la bibliografía son un margen de control de calidad, es decir, si se pasasen de esos valores habría que retirarlos y sustituirlos. No obstante, los tanques de los que proceden son mezcla de hidrocarburos de distintos tipos y esto, junto a su degradación, puede alterar sus propiedades físicas considerablemente. En la Tabla 5-4 se reintroducen los límites de control de calidad de los aceites lubricantes y fluidos hidráulicos.

Margen de viscosidad aceites lubricantes y fluidos hidráulicos usados a 40°C

Tipo	Mín. (cSt, mm ² /s)	Máx. (cSt, mm ² /s)
O-156	20	35
O-278	110	220
O-250	70	105
H-572	41	41
H-573	28	28
H-575	23	23
H-576	41	51
H-579	30	50

Tabla 5-4.- Margen de viscosidad de aceites lubricantes y fluidos hidráulicos, elaboración propia a partir de [5]

Los aceites lubricantes y fluidos hidráulicos se verán degradados

- i. La muestra de aguas oleosas extraída del Vispón presenta una densidad a 20°C de 853,92 kg/m³ y una viscosidad cinemática de 4,325 mm²/s. Comparando esos valores con los disponibles sobre las características de los hidrocarburos; en base solamente a la viscosidad entran en el rango del F-76 (apartado 2.1.2). Este combustible presenta una densidad a 15°C de entre 800-880 kg/m³ y una viscosidad cinemática de entre 1,700-4,300 mm²/s a 40°C. Que el componente mayoritario sea F-76 tiene sentido, habida cuenta del olor muy pronunciado a diésel, junto al testimonio del personal del Vispón acerca de la acumulación en el tanque 16 de las pérdidas de combustible de las instalaciones.
- ii. El aceite sucio de la *F-104* presenta una viscosidad cinemática a 40°C de 114,2 mm²/s lo que puede corresponderse tanto con O-278 como con O-250 por proximidad, que son aceite lubricante usado para engranajes reductores. Tiene sentido dado su viscosidad.
- iii. En el caso de las aguas de sentina oleosa del Cantabria, su viscosidad entra de lleno en el límite del O-278. Tiene sentido dado su viscosidad, aunque la notas a diésel en su olor sugieren que puede contenerlo de igual forma.

No obstante, dado que los lugares de los que se han extraído las muestras contienen mezclas heterogéneas y de composición aleatoria, no es posible determinar con exactitud la composición de esta forma.

5.1.2 Determinación de la humedad de las muestras

En la Tabla 5-5 se reseñan los resultados de humedad que forman parte de los análisis complementarios que realiza *INTA* sobre las muestras remitidas, en el marco del programa PAESA, mediante la técnica *Karl Fischer* siguiendo el procedimiento interno PAE-PRO-7451-017-INTA.

Humedad en las muestras, técnica de Karl Fischer

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial		
Oleosas del Vispón	Aceite sucio F-104	Sentina del Cantabria
0,79%	1,07%	9,84%

Tabla 5-5.- Resultados de humedad en las muestras, INTA, elaboración propia.

En la Tabla 5-7 y en la Tabla 5-8 aparecen los resultados de los ensayos realizados en el laboratorio del CUD. La técnica empleada, como se ha expuesto en el apartado 3.2.2 se basa en la volatilidad del agua, aprovechando su punto de ebullición en condiciones normales de 100°C. No hay resultados del aceite sucio, pues no se han podido determinar diferencias de peso significativa entre los pasos aplicados, lo que indica que la cantidad de agua y de otros compuestos orgánicos volátiles es muy bajo, cuestión confirmada por el ensayo del *INTA*.

Al comparar los resultados, las muestras de aceite sucio y de agua de sentina presentan valores similares entre técnicas empleadas, mientras que en el caso de las aguas oleosas del Vispón la diferencia es mayor. Probablemente esto se debe a que el método llevado a cabo en el *CUD*, al elevar la temperatura de la muestra a 105°C durante 8 horas no solamente retire agua, sino también otras sustancias volátiles presentes. En la Tabla 5-6 destaca la diferencia considerable entre resultados.

Discrepancias en los resultados de humedad

Técnica	Oleosas del Vispón	Aceite sucio F-104	Sentina del Cantabria
Evaporación (<i>CUD</i>)	29,80%	N/A	5,05%
<i>Karl Fischer</i> (<i>INTA</i>)	0,97%	1,07%	9,84%

Tabla 5-6.- Discrepancias en los resultados de humedad de las muestras, elaboración propia.

En el caso de la sentina del *Cantabria* sucede al contrario, pero no es exagerado. Puede deberse a un error experimental o de precisión de los instrumentos del laboratorio del *CUD* o bien a las propias características de la muestra, es decir, que al ser una mezcla inmiscible agua-hidrocarburos, se haya ido un porcentaje mayor de humedad a la muestra remitida al *INTA*. En cualquier caso y, dado que éstos emplean una técnica de determinación de agua por valorización de esta, se tendrán en cuenta sus resultados.

Aguas oleosas del Vispón

Laboratorio de Química del CUD						
Muestra	Crisol + 5mL de muestra (g)	Masa de la muestra húmeda (g)	Crisol seco (g)	Muestra seca (g)	Agua (g)	Humedad (%)
1	14,1871	3,9407	12,9773	2,7309	1,2098	30,70
2	14,6151	4,3111	13,3532	3,0492	1,2619	29,27
3	15,2435	4,276	13,9842	3,0167	1,2593	29,45
		Media				29,80

Tabla 5-7.- Determinación de la humedad de la muestra de aguas oleosas del Vispón, elaboración propia.

Aguas oleosas de sentina del Cantabria: fase de hidrocarburos

Laboratorio de Química del CUD						
Muestra	Crisol + 5mL de muestra (g)	Masa de la muestra húmeda (g)	Crisol seco (g)	Muestra seca (g)	Agua (g)	Humedad (%)
1	18,1067	3,4797	17,9552	3,3282	0,1515	4,35
2	18,6126	3,6935	18,3774	3,4583	0,2352	6,37
3	15,3005	4,3345	15,1078	4,1418	0,1927	4,44
		Media				5,05

Tabla 5-8.-Determinación de la humedad de la muestra de aguas oleosas de sentina del Cantabria, elaboración propia.

5.1.3 Análisis elemental C, H, N y S

El análisis elemental de las muestras se realizó por duplicado y no presenta ninguna como se muestra a continuación en la Tabla 5-9.

Análisis elemental C, H, N y S

CACTI, Universidad de Vigo

Oleosas del Vispón				
Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
1	83,85	13,57	<0,08	<0,30
2	84,07	13,97	<0,08	<0,30
Media	83,96	13,77	<0,08	<0,30
Aceite sucio de la F-104				
1	82,17	13,96	<0,08	<0,30
2	81,68	13,46	<0,08	<0,30
Media	81,92	13,71	<0,08	<0,30
Aguas oleosas del Cantabria				
1	83,48	13,53	<0,08	<0,30
2	83,33	13,54	<0,08	<0,30
Media	83,40	13,53	<0,08	<0,30

Tabla 5-9.- Resultados del análisis elemental C, H, N y S. Elaboración propia.

La cantidad de azufre presente en las muestras es muy baja, lo cual influye directamente en la síntesis de Fischer-Tropsch, pues al reactor no puede entrar ningún elemento o compuesto que lleve a la desactivación del catalizador. Aunque estos compuestos serían retirados en la fase de gasificación, que su porcentaje sea mínimo implica que se generarán pocos residuos de estos elementos.

Habida cuenta de la cantidad de hidrocarburos de diferentes cadenas que pueden verse involucrados en la mezcla de los residuos, se puede inferir la composición de éstos analizando la relación H/C presente en las muestras. Atendiendo a la masa atómica del H y del C, en la Tabla 5-10 aparece la relación molar que posee cada una de las muestras consideradas.

$$H/C = \frac{\%H}{\%C} \cdot \frac{m_C}{m_H}$$

Relación H/C

Oleosas del Vispón	Aceite sucio F-104	Sentina del Cantabria
1,968	2,008	1,947

Tabla 5-10.- Relación molar H/C de las muestras, elaboración propia.

En comparación con la literatura disponible acerca de la gasificación de la biomasa [3], [32], [35] y otras sustancias con potencial para ser gasificadas para el proceso FT, la relación H/C de las muestras recogidas es rica en hidrógeno, lo que supone que para alcanzar una ratio de H_2/CO de 2,2 no se necesitaría de una elevada actividad de WGS, WGSR y de H_2 . Dada su elevada relación H/C, se puede extraer que la inmensa mayoría de los hidrocarburos presentes en la muestra son hidrocarburos pesados, tales como aceite mineral, es decir, lubricante.

5.1.4 Análisis de presencia de metales y otros elementos

En la Tabla 5-11 aparecen los resultados del análisis de la presencia de 25 elementos en las tres muestras remitidas realizados en el *CACTI* de la *Universidad de Vigo* y, a continuación, en la Tabla 5-12 se muestra el resultado del análisis realizado en el *INTA* de los metales objetivos en el programa *PAESA*. Ambos laboratorio remiten sus resultados en unidades equivalentes a partes por millón, no obstante, el *CACTI* proporciona información acerca del límite de detección (LD) de su equipo. Los resultados tienen una diferencia de unas decenas de ppm, lo cual es perfectamente atribuible a la sensibilidad de los equipos., es decir, a su precisión. No obstante, hay diferencias llamativas en los siguientes casos:

- i. *Mg*: el *CACTI* detecta 115 ppm en las oleosas del Vispón mientras que el *INTA* detecta 9,79 ppm.
- ii. *Zn*: el *INTA* detecta del orden de 6000 ppm más en la muestra de las oleosas del Cantabria que el *CACTI*.
- iii. *NA*: el *CACTI* detecta del orden de 3000 ppm más en las muestras de aceite sucio de la *F-104*.

La disparidad en la detección puede deberse a los siguientes factores:

- i. Al tratarse de una mezcla de hidrocarburos con metales en forma de dispersión coloidal, incluso emulsiones de sustancias, es posible que las muestras remitidas a los distintos laboratorios diverjan entre sí por no encontrarse el fluido en las mismas condiciones en la una muestra remitida que en otra. Entre otros factores, el almacenamiento prolongado y la diferencia temporal de la remisión pueden afectar a la dispersión. Aunque se haya intentado homogeneizar la muestra antes de extraer la cantidad a remitir, es posible que no haya sido suficiente para garantizar que fuesen iguales.
- ii. Ambos laboratorios han realizado ensayos por medio de técnicas distintas, y tanto el tratamiento previo de las muestras cuanto el desarrollo de estos ha podido influir en la divergencia de resultados.
- iii. La precisión de los equipos, están midiendo a razón de partes por millón.
- iv. Pueden deberse a error humano o experimental, o a contaminaciones externas dentro del proceso, por ejemplo, suciedad.

No obstante, aunque la presencia de metales y de otros elementos es relativamente baja, debe tenerse en cuenta que afecta en la gasificación en tanto, en cuanto, pueden acabar oxidándose, consumiendo oxígeno y afectando a la conversión, y se depositan en forma de cenizas. Independientemente de la forma en la que éstos influyan, el gas de síntesis debe llegar puro al reactor, evitando contener otras especies, sobre todo aquellas que pueden provocar la desactivación del catalizador. Por ello deben capturarse todos los compuestos no deseados, especialmente el S.

Análisis de metales y otros elementos

CACTI, Universidad de Vigo				
Elemento (µg/g)	Oleosas del Vispón	Aguas de sentina Cantabria	Aceite sucio F-104	LD ³¹
Na	<LD	<LD	3107	378
Mg	115	169	120	29
Al	60	68	59	5,4
Si	75	42	44	1,4
P	89	788	1121	1,5
S	2513	11282	9311	0,23
Cl	70,2	557	142	0,34
K	<LD	71,4	94,5	2,99
Ca	136	3234	4243	1,53
Ti	1,37	1,31	<LD	0,57
V	0,37	<LD	<LD	0,31
Cr	0,52	0,88	1,03	0,27
Mn	<LD	4,33	1,74	1,13
Fe	29	400	29	0,74
Ni	16,6	19,0	17,8	0,34
Cu	7,2	90,9	10,0	0,43
Zn	107	1041	1284	0,22
Br	0,66	2,5	0,69	0,12
Sr	<LD	0,74	0,60	0,18
Mo	<LD	<LD	<LD	2,42
Ag	2,45	2,84	1,89	0,22
Sn	<LD	8,1	18,0	1,12
Te	16,2	17,5	71,4	2,89
Hf	24,2	<LD	35,6	1,21
Pb	<LD	31	0,40	0,35

Tabla 5-11.- Resultados del análisis de la presencia de metales y de otros elementos, CATCI, elaboración propia.

³¹ Límite inferior de detección del equipo.

Análisis de metales y otros elementos

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial

Elemento (mg/kg)	Oleosas del Vispón	Aguas de sentina Cantabria	Aceite sucio F-104
Al	1,67	2,94	1,22
Fe	12,8	361	19,2
Cr	-	0,46	0,57
Ag	-	-	-
Cu	0,78	76,3	4,65
Sn	-	4,28	0,32
Mg	9,79	196	137
Pb	0,75	28,6	13,0
Ni	0,28	1,61	0,23
Si	2,17	16,3	4,60
Ti	-	-	-
Mo	-	-	-
Mn	0,41	1,85	0,13
V	0,53	4,37	2,55
Zn	81,4	7008	949
Na	26,3	357	69,3
B	0,17	1,81	4,32
K	2,03	96,2	83,0
Cd	-	-	-

Tabla 5-12.- Resultado del análisis de presencia de metales, INTA, elaboración propia.

5.2 Estimación de generación anual de residuos de hidrocarburos en los buques de la Armada

5.2.1 Descripción de los códigos LER

Los residuos se clasifican de acuerdo con la *Lista Europea de Residuos* [63], establecida mediante la *Decisión 2000/532/CE* de la Comisión Europea, en vigor bajo modificaciones. Los que al presente trabajo respectan son los contenidos dentro del *Capítulo 13; Residuos de aceites y combustibles líquidos*. Los códigos empleados se corresponden a los siguientes residuos:

- i. 130205*: Aceites minerales no clorados de motor, transmisión y lubricantes. Puede contener trazas de agua por condensación o contaminación, pero no en fase acuosa.
- ii. 130402*: Aceites de sentina de muelles, mezcla agua-hidrocarburo.
- iii. 130502*: Fangos de separadores agua/hidrocarburos. Agua con hidrocarburos disueltos o emulsionados.
- iv. 130701*: residuos de fuel oil y gasóleo.
- v. 130703*: otros combustibles, predominantemente hidrocarburos.
- vi. 130708*: otros combustibles, mezclas de base hidrocarburos.

5.2.2 Datos recabados

De los contactos establecidos con los departamentos encargados de Medio Ambiente de la Armada, se han obtenido datos de la generación de residuos de hidrocarburos por código LER en el año 2025 y, en el caso del Arsenal de la Palmas, del año 2024, que se reseñan en la Tabla 5-13. No se ha podido realizar una estadística exhaustiva debido a la carencia de datos de años anteriores en algunos arsenales.

Residuos de hidrocarburos (kg)

Código LER	Ferrol	Rota	Carraca	Cartagena	Las Palmas	Total
130205	-	-	29.010	70.070	-	99.080
130402	-	-	-	738.230	301.000	1.039.230
130502	60.380	7.078	-	-	-	67.458
130507	1.700.000	1.813.732	141.310	-	-	3.655.042
130701	-	26.508	940	-	-	27.448
130703	-	342.010	-	-	-	342.010
130708	-	-	-	198.517	-	198.517
Total Zona	2.060.380	2.189.328	171.260	1.006.817	301.000	
Total residuos (kg)						5.428.785

Tabla 5-13.- Generación de residuos de hidrocarburos en las diferentes bases de la Armada, elaboración propia.

En el caso del dato del código LER 130402 de Ferrol el dato proporcionado ha sido el contrato de 80 camiones anuales de 25.000 litros, aplicando una densidad media de 0,85 dado que se trata del vaciado del tanque 16 del Vispón. En Ferrol y Rota se encuentra estacionada la mayor parte de la Flota y todos los buques de gran porte: portaaviones, buques anfíbios, fragatas, petroleros, etcétera. Seguido de

Cartagena donde tienen base los cazaminas, otros patrulleros, buques científicos y los submarinos. En Carraca y en Las Palmas se encuentran buques de menor porte.

5.2.3 Estimación de la cantidad de residuos de hidrocarburos sin agua

Los códigos LER 130402, 130502 y 130507 pueden contener fracciones muy significativas de agua, y no se dispone de datos precisos acerca del contenido exacto, habida cuenta de que es una empresa autorizada la que se encarga de gestionarlo y, además, la cantidad de agua es variable. Por ello, para que la estimación de producción de combustible sintético sea creíble y realista, el contenido en hidrocarburos debe estimarse de manera muy conservadora, pues si el contenido real fuese superior, redundaría en beneficio del proceso.

- i. Para los códigos LER 130402 y 130507, al tratarse de aguas de sentina, se va a considerar un 2% de contenido en hidrocarburos. Esta información en los residuos de este tipo en la Armada es desconocida, en la literatura consulta se habla de hasta 1,29% de contenido [64]. No obstante, considerando que no todos los separadores de sentinas operan con la misma eficacia, las pérdidas de combustible de las instalaciones en las que están las plantas recogen las aguas oleosas como el Vispón, así como los datos que no se han podido recabar de residuos de hidrocarburos generados, se estima del lado de la seguridad un 0,71% más de contenido de hidrocarburos en este residuo.
- ii. Para el código LER 130502 que corresponde a fangos de separador, se va a considerar un 30% de hidrocarburos.
- iii. Para los códigos LER 130205 y 130701 se va a considerar un 5% de agua.
- iv. Para los códigos LER 130703 y 130708 se va a considerar un 10% de agua.

Estos porcentajes aplicados se basan tanto en la humedad determinada en los ensayos realizados, cuanto en los contactos establecidos con los departamentos de Medio Ambiente como del Vispón. Son las horquillas más conservadoras para no sobreestimar la generación de hidrocarburos. Tras aplicar estos porcentajes, la cantidad de hidrocarburos quedaría como aparece en la Tabla 5-14.

Estimación de hidrocarburos sin agua

Código LER	Hidrocarburos (kg)
130205	94.424
130402	60.785
130502	20.237
130507	39.101
130701	26.076
130703	307.809
130708	178.665
Total (kg)	727.097

Tabla 5-14.- Estimación de la generación de hidrocarburos sin agua, elaboración propia.

A la fecha de la redacción del presente trabajo, queda pendiente la obtención de los residuos con código LER 13025 que son los correspondientes a aceite sucio, de Ferrol, Rota y Las Palmas, Tabla 5-13 Los dos primeros constituyen los mayores puertos base de la Armada, donde se encuentran acantonados los buques de mayor entidad y la cantidad de residuo de este tipo generado entre los dos puede alcanzar los 150.000 kg. Para que el cálculo sea lo más conservador posible, se van a omitir estos y otros datos de residuos que a la fecha, no están disponibles.

5.3 Resultados de la simulación del proceso en DWSIM

5.3.1 Condiciones de operación de la planta

La simulación se ha llevado a cabo considerando que todos los residuos de hidrocarburos generados en un año serían sometidos al proceso de transformación en Diésel Sintético Parafínico en una única hipotética planta, para simplificar los cálculos las condiciones en las que operaría son de un proceso de síntesis FT real.

Teniendo en cuenta que el tiempo en el que se generan los residuos estimados en un año son variables, es decir, que no existe una generación diaria, mensual o trimestral constante, se considera que la supuesta planta operará 5500 horas, aproximadamente 8 meses al año.

Los 4 meses restantes son el tiempo estimado, a vuela pluma, para realizar los mantenimientos, limpiezas y acondicionamientos necesarios de la hipotética planta, junto con el tiempo necesario para acumular los recursos suficientes como para poder llevar la planta a estado estacionario y no detener su operación por falta de residuos.

Por lo tanto, el flujo másico de residuos que entra en la planta es de 132 kg/h. Junto a éstos, se introducen 38 kg/h de O₂ y 265 kg/h de agua. Estas corrientes de entrada, que se corresponden con S-100, S-112 y S-106 (Sección 100, 4.3) respectivamente, son la base de cálculo de todo el proceso.

5.3.2 Eficiencia en la gasificación de los residuos

Considerando, de manera conservadora, 727.097 kg de hidrocarburos, el resultado de los procesos de gasificación de dichos residuos, secciones 100, 200 y 300; se produce syngas a razón de 287,059 kg/h, que fluye por la corriente S-500 (Sección 500, 4.7) con una ratio H₂/CO de 2,1974.

Teniendo en cuenta la corriente de entrada de hidrocarburos al sistema, S-100 (Sección 100, 4.3), el reaprovechamiento de hidrocarburos sin gasificar, el CO₂ también aprovechado tanto del gasificador como del reformador en el RWGS y el syngas producido que sale para alimentar el reactor FT por S-500 (Sección 500, 4.7), la eficiencia en la gasificación del carbono es:

$$\eta_C = \frac{\dot{m}_{(C,S-500)}}{\dot{m}_{(C,S-100)}} = \frac{105,5 \text{ kg/h}}{112,2 \text{ kg/h}} = 0,940 \rightarrow 94,0\%$$

Siendo $\dot{m}_{(C,S-100)}$ el flujo másico de C que entra en el proceso como residuos y $\dot{m}_{(C,S-500)}$ el flujo de C que pasa de la gasificación al reactor. La diferencia entre ambos es el CO₂ emitido a la atmósfera fluye a razón de 41,34 kg/h, sin considerar atrapamiento por filtros MDEA adicionales. Esto supone que un 6% del C alimentado no logra ser aprovechado bajo las condiciones modeladas. Este modelo es muy eficiente dado que opera en condiciones ideales, sin tener en cuenta pérdidas, o generación de Char y de Tar, que aunque minoritarios, harían disminuir la eficiencia. Existe una literatura escasa acerca de la gasificación de este tipo de residuos y, aunque la eficiencia es alta, no es excesivamente más alta que en resultados experimentales, donde se ha alcanzado eficiencias de, por ejemplo, un 88,15% a partir de residuos de aceite lubricante usado [36].

5.3.3 Selectividad a diésel del proceso Fischer-Tropsch simulado

Por la corriente S-802 (Sección 800, 4.10) sale un flujo másico de 101,61 kg/h de Diésel Sintético Paraafínico (SPD), idealizado como una mezcla de n-dodecano y n-heptadecano. Atendiendo a la cantidad de syngas que alimenta el reactor FT a través de S-500 (Sección 500, 4.7) se obtiene el rendimiento másico del syngas a diésel.

$$\eta_{syngas \text{ a SPD}} = \frac{\dot{m}_{(SPD, S-802)}}{\dot{m}_{(syngas, S-500)}} = \frac{101,61 \text{ kg}_{(SPD)}/h}{287,06 \text{ kg}_{(syngas)}/h} = 0,3539 \frac{\text{kg}_{(SPD)}/h}{\text{kg}_{(syngas)}/h} \rightarrow 35,39\%$$

Es decir, por cada kilogramo de syngas producido a partir de la gasificación, se obtendrían en las condiciones simuladas 353,9 gramos de SPD. No obstante, este dato aunque significativo no es tan relevante, debido a que es evidente que se necesitan orlar decenas de carbonos del syngas para producir una molécula de diésel. La eficiencia del carbono medida entre el contenido en el SPD de la corriente de producto final y del syngas alimentado, revela cuál es la selectividad a diésel del proceso simulado.

$$\eta_{(C, syngas \text{ a SPD})} = \frac{\dot{m}_{(C, S-802)}}{\dot{m}_{(C, S-500)}} = \frac{86,02 \text{ kg}_{(C, SPD)}/h}{105,67 \text{ kg}_{(C, syngas)}/h} = 0,8140 \rightarrow 81,40\%$$

Este dato es el característico de las plantas de FT, como en la planta Sasol/Shell en la que la selectividad a diésel es superior al 80% [31], [55]. Este dato confirma que los resultados son plausibles, ya que existen plantas reales que obtienen una selectividad a diésel en este entorno. No obstante, esto no se debe a la selectividad del reactor a diésel, sino del proceso entero, es decir, teniendo en cuenta el hidrocrackeo catalítico del syncrudo. Además, las condiciones simuladas son ideales, con lo cual no es descartable que el proceso real instalado tuviese una eficiencia menor, aunque existe literatura que lo respalde.

De los resultados de la simulación, donde se han modelado las condiciones similares a un reactor real y a un proceso de *Fischer-Tropsch* con una selectividad a diésel gobernada por una distribución de ASF con una probabilidad de crecimiento de la cadena de 0,90 y de un tratamiento posterior del syncrudo, se puede extraer una producción estimada de SPD: corriente S-802 (Sección 800, 4.10) tiene un flujo másico de SPD de 101,625 kg/h. Tomando en consideración las horas de funcionamiento seleccionadas para la estimación conservadora anual de residuos de hidrocarburos de 727.097 kg, se obtendría idealmente la cantidad de producto reseñada en la Tabla 5-15 y considerando una densidad media del SPD de 780 kg/m³ [65].

Estimación de producción de SPD

Residuos de hidrocarburos (kg)	727.097
Tiempo de operación continuada (h)	5500
Flujo de residuos (kg/h)	132,0
Flujo de SPD (kg/h)	101,6
Producción anual estimada de SPD (kg/año)	559.782
SPD estimado anual (l/año)	717.669

Tabla 5-15.- Producción anual estimada de SPD, elaboración propia.

Debido a que los productos que componen el Diésel Sintético Paraafínico son modelados por el n-heptadecano, el n-dodecano y el n-decano – este último como subproducto del craqueo – no se puede obtener un índice de cetano coherente con la realidad. Sin embargo, el índice de cetano habitual en el proceso LTFT con Co de catalizador suele ser >85 [66].

5.4 Balance energético de la simulación

5.4.1 Balance energético por secciones

DWSIM permite hacer un balance global de la energía generada y consumida por los equipos y corrientes considerados en el *flowsheet* de la simulación. Se han realizado los cálculos de generación y consumo de energía y en la Tabla 5-16 se muestran los resultados obtenidos por secciones. Los valores positivos corresponden a energía generada y los negativos a la consumida.

Balance energético del proceso en DWSIM			
Sección	Genera (kW)	Consume (kW)	Balance (kW)
100	0	-23.891	-23.891
200	+23.531	-20	+23.510
300	+34	-37	-3
400	+185	-255	-70
500	+576	0	+576
600	+17	-33	-16
700	+13	-7	+6
800	+13	0	+13
Balance total			+124

Tabla 5-16.- Balance energético de la simulación, elaboración propia.

En términos energéticos, el proceso es autosuficiente. Las reacciones de síntesis que ocurren en el reactor FT son exotérmicas, y generan mucho calor. La literatura consultada sobre el proceso expone la necesidad ingenieril de retirar correctamente el calor, para no alterar la cinética de las reacciones [2], [3], [31]. Además se debe tener en cuenta que se queman hidrocarburos tanto en el proceso de gasificación como de reformado, por los cuales se obtiene energía térmica.

No obstante, el proceso es ideal y no se han considerado eficiencias en los equipos del proceso, pérdidas de calor en las conducciones y otras pérdidas energéticas considerables. Aunque el proceso sea autosuficiente desde el punto de vista de la energía generada y de la consumida, el aprovechamiento de la generada dependerá de la capacidad ingenieril de utilizar el calor para producir energía eléctrica o térmica para alimentar los consumidores, cuestión que no es baladí.

En caso de que las cuestiones expuestas en el párrafo anterior produjesen la necesidad de consumir energía externa, las corrientes de hidrocarburos ligeros que no son productos de interés también podrían ser empleadas para generar energía eléctrica o térmica, además de ser reformados para producir hidrógeno. Además, el proceso simulado podría ser optimizado para aprovechar las corrientes térmicas *por mor* de disminuir el consumo energético de equipos.

5.4.2 Balance energético de los productos

Considerando el *Poder Calorífico Inferior* de los residuos de hidrocarburos empleados como fuel oil pesado, y del SPD producido mediante FT, se tiene:

- i. PCI de los residuos de hidrocarburos empleados como fuel oil pesado: aprox. 40 MJ/kg [67].
- ii. PCI del SPD: aprox. 44 MJ/kg [50].

Considerando una densidad media del SPD de 0,780 kg/l y del fuel oil 0,850 extraído de la caracterización, la Tabla 5-17 contiene la diferencia en términos de poder calorífico de ambos compuestos empleados como combustible.

Comparativa energética entre residuos y SPD		
Combustible	PCI (MJ/kg)	PCI (MJ/l)
Fuel oil pesado	40,0	34,0
SPD	44	34,39
Diferencia (respecto a fuel oil)	+4,0	+0,39

Tabla 5-17.- Comparativa entre PCI del SPD y el fuel oil pesado.

Debido a la diferencia de densidad, la diferencia de PCI en litros no es excesiva, aunque es a favor del SPD como combustible. No obstante, el fuel oil pesado no puede ser empleado en la Armada como combustible, está exclusivamente destinado a la industria y bajo controles medioambientales exhaustivos.

5.5 Estudio económico de la implementación del proceso

5.5.1 Estimación de coste de instalación y de operación de una planta Gas-to-liquid

Se comparan los resultados obtenidos con plantas *Gas-to-liquid* existentes, la literatura clasifica las plantas *GTL-FT* en función de su capacidad productiva. En la Tabla 5-18 se relacionan las categorías existentes de plantas GTL con su capacidad y su *CAPEX*³² estimado [68]-[72].

Categoría	Capacidad	Planta tipo	CAPEX
Micro-GTL	5-100 bpd ³³	Greyrock M-50 (Texas)	80.000-100.000 \$/bpd
Mini-GTL	100-1.000 bpd	EFT 500 bpd (diseño modular)	50.000-80.000 \$/bpd
Small-GTL	1.000-15.000 bpd	Juniper GTL 1.100 bpd (Westlake, Louisiana)	30.000-60.000 \$/bpd
Large GTL	>15.000 bpd	Shell Pearl 140.000 bpd (Qatar)	15.000-25.000 \$/bpd

Tabla 5-18.- Categorías de plantas GTL, capacidad y CAPEX estimado, elaboración propia a partir de [68]-[72].

³² *Capital expenditure*, o *CAPEX* es la inversión en bienes de capital, en este caso la instalación de la planta y todos sus gastos complementarios que no sean relativos a la operación.

³³ Un barril de petróleo estadounidense tiene 42 galones o 158,987 l de capacidad.

La estimación de producción de *SPD* del proceso en el apartado 5.3.3 revela una producción anual de 717.669 l anuales. Teniendo en cuenta el volumen de un barril de la industria petroquímica:

$$\text{Producción anual} = \frac{717.669 \text{ l/año}}{158,987 \text{ l/barril}} = 4514 \text{ bpa (barriles por año)}$$

Una de la suposiciones de partida es que la planta operaría 5500 horas al año, luego:

$$\text{Producción diaria} = \frac{4514 \text{ bpa}}{230 \text{ días/año}} \approx 20 \text{ bpd (barriles diarios)}$$

Con una producción estimada de 20 bpd de *SPD*, la transformación de residuos requeriría una planta *Micro-GTL*. De cara a realizar una estimación económica, se van a tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- i. Los valores de *OPEX* (costes de operación estimados) serán del 5%, 6% y 7% del *CAPEX* y se aplican durante el tiempo de operación considerado [73]. Estos valores se corresponden, respectivamente, a los escenarios de favorable, medio y desfavorable.
- ii. Se van a realizar tres escenarios con los costes estimados a partir de la literatura disponible sobre el *CAPEX* de las *Micro-GTL*, correspondientes a las situaciones favorable, media y desfavorable.

En la Tabla 5-19 se estiman los costes mencionados en dólares.

Escenario	CAPEX (\$/bpd)	CAPEX total	OPEX (\$/año)
Favorable	60.000	1.200.000	60.000
Medio	80.000	1.600.000	96.000
Desfavorable	100.000	2.000.000	140.000

Tabla 5-19.- Estimación de los costes de la planta en dólares, elaboración propia a partir de [68]-[73].

Considerando un cambio euro/dólar de 1,1306, siendo la media del año 2025, en la Tabla 5-20 se estiman los costes en euros.

Escenario	CAPEX (euros/bpd)	CAPEX total	OPEX (euros/año)	Coste año 1 (euros)
Favorable	53.069,17	1.061.383,34	53.069,17	1.114.452,51
Medio	70.758,88	1.415.177,8	84.910,66	1.500.088,46
Desfavorable	88.448,61	1.768.972,23	123.828,05	1.892.800,28

Tabla 5-20.- Estimación de los costes de la planta en euros, elaboración propia a partir de [68]-[73].

5.5.2 Estimación del coste de recogida de residuos

Habida cuenta de los contactos establecidos con los departamentos de Medio Ambiente de los distintos arsenales y bases de la Armada y, con los datos disponibles a la fecha, se constata la diferencia de precios de retirada de residuos en las distintas zonas geográficas. En el Arsenal de las Palmas la retirada de los aceites usados cuesta 0,06 euros/kg, mientras que para los mismos en el Arsenal de Cartagena el montante asciende a 0,94 euros/kg. Lo mismo sucede con los residuos que contienen agua, en el Arsenal de la Palmas el coste de retirada es de 0,074 euros/kg mientras que en Ferrol se encuentra en el intervalo de entre 0,07 y 0,10 euros/tonelada. Debido a la diferencias entre precios por zona geográfica y la ausencia de datos complementarios más específicos, de manera conservadora se considera:

- i. Una media nacional de precio de retirada de los residuos con LER 130502, 130205, 130701, 130703 y 130708 de 0,70 euros/kg. Estos se corresponden a los residuos donde la fracción predominante es aceite sucio y otros hidrocarburos.
- ii. Una media nacional de 0,075 euros/kg euros/tonelada para la retirada de residuos con LER 130402 y 130507 que son los que representan las aguas oleosas.

Considerando los datos recabados de hidrocarburos, que de por sí son conservadores, el montante final por año estimado de retirada de residuos se presenta en la Tabla 5-21. Estos resultados son una estimación muy general, debido a la carencia de datos sobre los contratos en lugares como Cádiz o Ferrol.

Coste estimado de la retirada de residuos		
Código LER	Total LER (kg)	Coste (euros)
130205	99.080	69.356
130402	1.039.230	77.942,25
130502	67.458	47.220,6
130507	3.655.042	274.128,15
130701	27.448	19.213,6
130703	342.010	239.407
130708	198.517	138.961,9
Coste total estimado (euros)		886.229,5

Tabla 5-21.- Estimación del coste anual de retirada de residuos de hidrocarburos.

La cantidad de residuos de hidrocarburos generados en un año puede variar, habida cuenta de que no se dispone de una estadística fidedigna sobre los mismos, además de carecer de la cantidad generada en 2025 de algunos residuos por estar todavía el recuento pendiente de ser realizado. No obstante, las consideraciones asumidas caen por el lado conservador, con lo cual 886.229,5 euros sería un punto de partida para realizar análisis ulteriores.

5.5.3 Amortización

Dado que la Armada no vendería el producto generado, sino que sería destinado a consumo propio de sus unidades, se puede calcular la amortización en base al ahorro en gestión de residuos, añadido al ahorro que supondría no adquirir el volumen de combustible que se estaría produciendo. Teniendo en cuenta que el gasto estimado en gestión de hidrocarburos es de 886.229,5 euros, que la producción estimada de SPD es de 717,669 l anuales y, que la Armada adquirió en el año 2025 el litro de F-76 a 0,53³⁴ euros.

$$\text{Ahorro: } 886.229,5 \frac{\text{euros}}{\text{año}} + 717,669 \frac{\text{litros SPD}}{\text{año}} \cdot 0,53 \frac{\text{euros}}{\text{litro F-76}} = 1.266.594 \frac{\text{euros}}{\text{año}}$$

Teniendo en cuenta los escenarios planteados, en la Tabla 5-22 se calculan los plazos de amortización estimados correspondientes a la instalación de una única planta *Micro-GTL*.

Escenario	Coste total (año 1, euros)	Ahorro anual (euros)	Amortización (años)
Favorable	1.114.452,51	1.266.594	< 1 año
Medio	1.500.088,46	1.266.594	1,25 años
Desfavorable	1.892.800,28	1.266.594	1,60 años

Tabla 5-22.- Estimación del tiempo de amortización de una planta Micro-GTL, elaboración propia.

No obstante, el coste de amortización se ve directamente afectado por la volatilidad de la cotización del barril de petróleo. A la fecha de la redacción del presente trabajo, la ofensiva estadounidense e israelí sobre Irán a finales de febrero de 2026 produjo un aumento significativo de los precios del crudo. Como los precios disponibles son del año 2025, no se refleja el impacto de la restricción petrolífera. No obstante, cuanto mayor es el precio del barril de crudo, mayor ahorro supone la instalación de esta tecnología a la Armada y, por consiguiente, más rentable es.

Por último, el presente estudio económico ha sido elaborado en base a las estimaciones de generación de residuos de hidrocarburos, cuanto de la estimación del SPD producido anualmente. Con toda probabilidad los costes de amortización se incrementarían debido a variaciones en el coste de instalación y de operación, que necesitarían un estudio concienzudo con las necesidades de la Armada a la vista.

³⁴ Coste facilitado por la JAL, correspondiente al F-76 almacenado en los arsenales y que es de consumo en las unidades de la Armada, en el año 2025.

6 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

6.1 Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo, se pueden sacar conclusiones tanto de la caracterización de los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada, cuanto de la simulación realizada en DWSIM.

6.1.1 Caracterización de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada y su capacidad de ser transformados en SPD.

Los residuos de hidrocarburos que la Armada genera son una mezcla heterogénea de aceite sucio y de aguas oleosas de sentina, donde la fase acuosa en estas últimas es la fase dominante. Su relación C/H los convierte en muy apropiados para su aprovechamiento como combustible parafínico sintético previa síntesis de *Fischer-Tropsch* y procesos ulteriores de tratamiento.

No obstante, aunque la presencia de compuestos peligrosos para FT y potencialmente contaminantes como es el azufre es bajo, no es desdeñable. Tampoco lo son los contenidos en metales y otros elementos, lo que conduce inevitablemente a la necesidad de diseñar un proceso de ajuste o de adaptación de estos residuos para ser gasificados, donde los compuestos contaminantes sean eliminados y tratados con seguridad.

6.1.2 Simulación del proceso Fischer-Tropsch en DWSIM

La simulación realizada en *DWSIM* demuestra que la transformación de los residuos de hidrocarburos generados a bordo de los buques de la Armada a Diésel Sintético Parafínico es técnicamente viable; mediante la gasificación y posterior síntesis de *Fischer-Tropsch*. El diseño considerado integra varios procesos complementarios, tales como el reformado de las fracciones ligeras, cuanto el hidro craqueo catalítico del syncrudo.

Aunque los resultados pueden ser aceptables, habida cuenta de que se ha modelado siguiendo la literatura sobre el proceso, no constituyen una predicción real sino más bien una estimación. Esto se debe a que el programa tiene limitaciones y carencias, siendo necesario un *software* mucho más especializado para poder realizar un estudio más preciso en todo lo que rodea al comportamiento de los elementos que intervienen. La desactivación progresiva del catalizador, las pérdidas de energía, las eficiencias de los equipos o la formación de subproductos, entre otros, son factores que esta simulación no tiene en cuenta.

6.1.3 Viabilidad técnica y económica

La selectividad a diésel obtenida en la simulación de un 81,40% sitúa al proceso de *Fischer-Tropsch* como una alternativa idónea para aprovechar los residuos de hidrocarburos en la Armada. Además, el hecho de que existan plantas en funcionamiento y soluciones comerciales, la implementación técnica es viable.

No obstante, aunque el estudio económico es favorable a la adopción de este sistema, no deja de ser una estimación aproximada en base a la literatura existente sobre plantas en funcionamiento. La diferencia sustancial es que la Armada no buscaría una planta comercial FT, sino que buscaría una planta adaptada a sus necesidades. Aunque es indiscutible que, por el volumen de producción estimado, la planta deberá ser *Micro-GTL* y modular, los costes derivados de la instalación y de la operación no pueden considerarse correctamente hasta que se proyecte junto a las empresas que comercializan reactores FT modulares y compactos, realizándose un estudio económico de entidad sobre la cantidad de plantas a instalar, su coste de mantenimiento y de operación, etcétera.

Otra opción en este sentido podría ser subcontratar empresas de las que se conoce que empleen este proceso en España, tales como Repsol o Moeve para que produzcan en sus instalaciones el SPD a partir de los residuos de la Armada a un precio competitivo y eliminando a los intermediarios que recogen estos residuos para este menester.

6.1.4 Consideraciones personales

Desde el punto de vista de la autonomía estratégica de España y de sus Fuerzas Armadas, la rentabilidad quizás no sea el *modus operandi* que se deba seguir, puesto que la defensa nacional no cotiza a un precio de mercado. En este sentido, es posible que producir combustible sintético a partir de los residuos de la Armada para obtener 560 toneladas no sea demasiado, pero redundaría en la citada autonomía estratégica. La deriva geopolítica que el mundo está tomando a la fecha amenaza con problemas de suministro de crudo y de sus derivados, elevando los costes de los barriles a precios prohibitivos y, que aún con ello, las Fuerzas Armadas no pueden permitirse dejar de operar. Por ende, invertir en este proceso para transformar los residuos de hidrocarburos de la Armada en combustible sintético quizás sea algo excesivo, pero invertir en una capacidad de producción de combustible sintético a nivel Ministerio de Defensa no es baladí.

Como se ha expuesto en el presente trabajo, la síntesis de *Fischer-Tropsch* necesita de gas de síntesis y de determinados ajustes en la selectividad de sus productos. La fuente de alimentación, el syngas, puede proceder de innumerables fuentes de carbono tales como: la biomasa, el aceite usado, restos industriales, biogás, capturas de CO₂ e, incluso, en caso de conflicto podrían aprovecharse las cuencas carboníferas españolas, si el recurso es compatible, para producir el gas de síntesis necesario para alimentar la demanda de combustible de las Fuerzas Armadas.

Existen casos de conflictos pretéritos en los que la falta de combustible constituyó una de las causas más acuciantes de la pérdida de la libertad de acción de ejércitos enteros. Por lo tanto, invertir e implementar una red de producción de combustible sintético a nivel nacional para garantizar la operatividad de las Fuerzas Armadas e, incluso, de elementos de la población civil en caso de corte de suministro debería tenerse en cuenta.

Este trabajo, como primer punto de aproximación, demuestra la viabilidad técnica de emplear el proceso de *Fischer-Tropsch* para aprovechar residuos y generar combustible compatible con los medios navales, lo que aumentaría la eficiencia y la eficacia de la Armada y, además, puede humildemente suponer un ladrillo más en el muro de la autonomía estratégica y, por ende, de la defensa nacional.

6.2 Líneas futuras

A tenor de lo realizado en el presente trabajo, y en base a las conclusiones alcanzadas, se proponen las siguientes líneas futuras:

- i. Gasificación experimental de residuos de hidrocarburos de los buques de la Armada para producir gas de síntesis.
- ii. Modificación de las plantas de aguas oleosas de la Armada en plantas Micro-GTL centradas en el proceso de *Fischer-Tropsch*.
- iii. Elaboración de un sistema nacional de producción de combustible sintético basado en el proceso de *Fischer-Tropsch* en el ámbito de la Defensa.
- iv. Aprovechamiento de las aguas residuales, biomasa y residuos de hidrocarburos de localidades cercanas a los arsenales para producir combustible sintético a partir del proceso *Fischer-Tropsch*.
- v. Identificación y propuesta de corrección de los fallos en separadores de sentina de los buques de la Armada.
- vi. Eliminación de la contaminación biológica de las aguas de sentina acumuladas en las Plantas de Tratamiento de Oleosas de la Armada.
- vii. Cuantificación de las pérdidas de hidrocarburos en los buques de la Armada.
- viii. Contaminación de las aguas de sentina oleosas por aguas residuales provenientes de las plantas TAR en los espacios de máquinas.

Estos temas propuestos buscan atajar los problemas identificados en las unidades e instalaciones recorridas durante la elaboración del trabajo, así como seguir profundizando en la producción de combustible sintético mediante el proceso de *Fischer-Tropsch*.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Armada, "LGenerales2025".
- [2] Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada. Ciclo de conferencias 2010-2011 "05 Proceso Fischer-Tropsch".
- [3] Ane Egaña Agote "Síntesis de Fischer-Tropsch con gas de síntesis a partir de biomasa". F. Fischer and H. Tropsch, "Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege," *German Patent, DRP*, vol. 484337, 1926.
- [4] Armada, "Norma permanente de sostenimiento NÚM. 02/2021, de 3 de noviembre, del Almirante Jefe de Apoyo Logístico de la Armada, por la que se establece el control de calidad de los lubricantes, fluidos hidráulicos y grasas en servicio en los buques de la Armada".
- [5] Armada, "Instrucción permanente de mantenimiento NÚM. 1/16 de 20 de mayo del Almirante Jefe del Apoyo Logístico, por la que se establece el control de calidad de los combustibles empleados en los buques y aeronaves de la Armada".
- [6] North Atlantic Treaty Organization, "Guide Specification (Minimum Quality Standards) for naval distillate fuels (F-75 and F-76)." *AFLP-1385*, 2020.
- [7] M. J. CASELLES POMARES *et al*, *Química Aplicada a La Ingeniería*. 2025.
- [8] "Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes".
- [9] US NAVY, "MIL-DTL-16884R DETAIL SPECIFICATION F-76." 2025.
- [10] "ISO 8217 2012 FUEL STANDARD FOR MARINE DISTILLATE FUELS MARINE DISTILLATE FUELS Limit Parameter DMX DMA DMZ DMB".
- [11] US NAVY, "MIL-DT-5624X DETAIL SPECIFICATION JP-5." 2024.
- [12] UNE-EN ISO 6743-4 noviembre 2015: "Lubricantes, aceites industriales y productos relacionados (clase L) Clasificación Parte 4: Familia H (Sistemas hidráulicos)".
- [13] Deutsches Institut für Normung, "DIN 51524".
- [14] "Convenio MARPOL Refundido 2002".
- [15] Armada, "Capítulo 9 2 Separador Oleosas FFG F100 2015".
- [16] SOGARISA, "CONTRATO -CONDICIONES GENERALES DE LA OFERTA," 2024.
- [17] SIGAUS. Available: <https://www.siga.us/>. Última consulta: febrero 2026.
- [18] C. Wongkhorsub and N. Chindaprasert, "A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine," *EPE*, vol. 05, (04), pp. 350, 2013. DOI: 10.4236/epe.2013.54b068.
- [19] J. Bacha *et al*, "diesel-fuel-tech-review".
- [20] A. Amin, "Review of diesel production from renewable resources: Catalysis, process kinetics and technologies" *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 10, (4), pp. 821–839, 2019. Available:
- [21]

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090447919300905>. DOI: 10.1016/j.asej.2019.08.001.
- [22] J. Jenčík *et al*, "Advanced Biofuels Based on Fischer–Tropsch Synthesis for Applications in Diesel Engines" *Materials*, vol. 14, (11), 2021. DOI: 10.3390/ma14113077.
- B. E. Rogachuk and J. A. Okolie, "Comparative assessment of pyrolysis and Gasification-Fischer Tropsch for sustainable aviation fuel production from waste tires" *Energy Conversion and Management*, vol. 302, pp. 118110, 2024. Available:
- [23] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890424000517>. DOI: 10.1016/j.enconman.2024.118110.
- [24] O. R. Calderon *et al*, "Sustainable Aviation Fuel State-of-Industry Report: Hydroprocessed Esters and Fatty Acids Pathway".
- [25] H. Yuan *et al*, "Effects of Chemical Compositions and Cetane Number of Fischer–Tropsch Fuels on Diesel Engine Performance," *Energies*, vol. 15, (11), 2022. DOI: 10.3390/en15114047.
- [26] S. Bezergianni and A. Dimitriadis, "Comparison between different types of renewable diesel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pp. 110, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.042.
- [27] Velocys, "Fischer-Tropsch-SAF-microFTL-brochure-2".
- L. Ou *et al*, "Techno-economic Analysis and Life-Cycle Analysis of Renewable Diesel Fuels Produced with Waste Feedstocks" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 10, (1), pp. 382–393, 2022. Available: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06561>. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c06561.
- [28] X. Li *et al*, "Greenhouse Gas Emissions, Energy Efficiency, and Cost of Synthetic Fuel Production Using Electrochemical CO₂ Conversion and the Fischer–Tropsch Process" *Energy Fuels*, vol. 30, (7), pp. 5980–5989, 2016. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00665>. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00665.
- [29] O. O. James *et al*, "Reflections on the chemistry of the Fischer–Tropsch synthesis," *Rsc Advances*, vol. 2, (19), pp. 7347–7366, 2012.
- [30] M. E. Dry, "The Fischer-Tropsch process: 1950-2000".
- [31] K. Aasberg-Petersen *et al*, "Synthesis gas production for FT synthesis" *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 152, pp. 258–405, 2004.
- [32] W. Zhou *et al*, "New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels" *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, (12), pp. 3193–3228, 2019.
- [33] B. Kumar *et al*, "Tunable, light-assisted co-generation of CO and H₂ from CO₂ and H₂O by Re (bipy-tbu) (CO)₃ Cl and p-Si in non-aqueous medium" *Chemical Communications*, vol. 48, (2), pp. 272–274, 2012.
- [34] A. M^a *et al*, "Gasificación de aceites usados de motor con vapor y agua supercrítica".
- [35] J. Nisamaneenatte *et al*, "Enhanced syngas production from waste lubricant oil reforming with transition metal catalysts" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 172, 2023. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106013.
- [36] F. De *et al*, "Valorización energética de aceites lubricantes usados como alternativa de combustible para industrias localizadas en el Cantón Quevedo, año 2016".
- [37] Anton Paar wiki. Available: <https://wiki.anton-paar.com/en/svm-viscometertm/>. Última consulta: marzo 2026.
- [38] Anton Paar. *VSM 3000*, Anton Paar. Available:
- [39] https://assets.w3.tue.nl/w/fileadmin/content/faculteiten/st/Onderzoek/Onderzoeksgroepen/Membrane_Materials_Processes/Facilities/Density_viscometer_Anton_Paar_SVM3000_.pdf.
- [40] K. Schöffski and D. Strohm, "Karl Fischer Moisture Determination" *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*, 2006.
- [41] CACTI Universidad de Vigo "Procedimiento de medida en microanalizador CHNS".

- [42] Rigaku. *What Is EDXRF Spectroscopy?* Available: <https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/edxrf/technique>. Última consulta: marzo 2026.
- [43] P. C. Nwankwo, "A New Equation of State of State for Better Liquid Density Prediction of Natural Gas Systems" 2015.
- [44] J. O. Valderrama, C. A. Faúndez and J. F. Díaz-Valdés, "Equation of state dependency of thermodynamic consistency methods. Application to solubility data of gases in ionic liquids" *Fluid Phase Equilib.*, vol. 449, pp. 76–82, 2017.
- [45] D. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state" *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, (1), pp. 59–64, 1976.
- [46] ISO, "ISO 10628-1:2014" Available: <https://www.iso.org/standard/51840.html>.
- [47] ANSI, "ANSI/ISA 5.1 2024".
- [48] K. Qin *et al*, "High-temperature entrained flow gasification of biomass" *Fuel*, vol. 93, pp. 589–600, 2012.
- [49] C. Higman, "Gasification" in *Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems* 2008.
- [50] R. Luque and J. Speight, *Gasification for Synthetic Fuel Production: Fundamentals, Processes and Applications*. 2014.
- [51] J. Xu and G. F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics," *AIChE J.*, vol. 35, (1), pp. 88–96, 1989.
- [52] J. R. Rostrup-Nielsen, "Fuels and energy for the future: the role of catalysis" *Catalysis Reviews*, vol. 46, (3-4), pp. 247–270, 2004.
- [53] M. Luberti and H. Ahn, "Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification" *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, (20), pp. 10911–10933, 2022.
- [54] E. Iglesia, "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts" *Applied Catalysis A: General*, vol. 161, (1-2), pp. 59–78, 1997.
- [55] S. T. Sie, M. Senden and H. Van Wechem, "Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS)" *Catalysis Today*, vol. 8, (3), pp. 371–394, 1991.
- [56] W. Chen *et al*, "Mechanism of Cobalt-Catalyzed CO Hydrogenation: 2. Fischer–Tropsch Synthesis," *ACS Catal.*, vol. 7, (12), pp. 8061, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b02758.
- [57] ETIP B, "Factsheet_FT_R1,".
- [58] J. H. Gary *et al*, *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 2007.
- [59] International Agency for Research on Cancer, "Occupational exposures in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels" 1989.
- [60] D. Leckel, "Diesel production from Fischer–Tropsch: the past, the present, and new concepts" *Energy Fuels*, vol. 23, (5), pp. 2342–2358, 2009.
- [61] V. Calemme *et al*, "Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties," *Catalysis Today*, vol. 149, (1-2), pp. 40–46, 2010.
- [62] J. Weitkamp, "Catalytic hydrocracking—mechanisms and versatility of the process" *ChemCatChem*, vol. 4, (3), pp. 292–306, 2012.
- [63] L. C. Europea, "98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (Texto pertinente a efectos del EEE) (2014/955/UE)".
- [64] C. Geiling *et al*, "Topic of discussion: bilgewater characterization. Environmental and Natural Resources Program Manual, OPNAVINST 5090.1B, Department of the Navy" 1994.
- [65] A. R. Maund, D. L. Smith and K. H. Lawson, "Blending for Density Specifications using Fischer-Tropsch Diesel Fuel, 2008".
- [66] M. J. Murphy, J. D. Taylor and R. L. McCormick, "Compendium of experimental cetane number data" 2004.
- [67] J. A. Botas *et al*, "Recycling of used lubricating oil: Evaluation of environmental and energy performance by LCA" *Resour. Conserv. Recycling*, vol. 125, pp. 315–323, 2017. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917301891>. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.07.010.

- [68] Y. Ganjkanlou, E. Boymans and B. Vreugdenhil, "Minireview: Intensified Low-Temperature Fischer–Tropsch Reactors for Sustainable Fuel Production" *Fuels*, vol. 6, (2), 2025. DOI: 10.3390/fuels6020024.
- [69] World Bank, "MINI-GTL TECHNOLOGY BULLETIN" 2020.
- [70] G. R. S. Santos *et al*, "Techno-economic assessment of Fischer-Tropsch synthesis and direct methane-to-methanol processes in modular GTL reactors" *Catalysis Today*, vol. 371, pp. 93–112, 2021.
- [71] E. Brancaccio, "GTL: Small scale and modular technologies for gas to liquid industry," *Rome, Italy: Oil & Gas Portal, no.Serintel Srl*, 2018.
- [72] D. Braide *et al*, "Gas to liquids (GTL) microrefinery technologies: A review and perspective on socio-economic implications" *Fuel*, vol. 375, 2024. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132385.
- [73] F. T. Al-Saadoon, "Economics of GTL plants" in - *SPE Hydrocarbon Economics and Evaluation Symposium*, 2005, Available: <https://doi.org/10.2118/94380-MS>. DOI: 10.2118/94380-MS.
- [74] A. Abdelaal *et al*, "Innovative pathways for the valorization of biomass gasification char: A systematic review" *Energies*, vol. 16, (10), pp. 4175, 2023.
- [75] X. Zeng *et al*, "Recent progress in tar removal by char and the applications: A comprehensive analysis" *Carbon Resources Conversion*, vol. 3, pp. 1–18, 2020.
- [76] V. Hansen *et al*, "Gasification biochar as a valuable by-product for carbon sequestration and soil amendment" *Biomass Bioenergy*, vol. 72, pp. 300–308, 2015.

ANEXO I: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La dependencia energética de potencias extranjeras en esta materia es un problema de carácter estratégico que genera un debate intenso en los países europeos. Durante el último medio siglo, Alemania, primera potencia europea, ha experimentado un crecimiento económico basado en una industria alimentada por gas muy barato suministrado directamente vía gaseoducto desde Rusia. El resto de los países, con una producción muy exigua de petróleo, han dependido de las largas líneas de suministro y de rutas marítimas para abastecerse.

Con las políticas de protección del medioambiente, la energía procedente del carbón se ha ido extinguiendo, pasando a depender del ciclo combinado de gas y de las centrales nucleares. Estas últimas han estado plagadas de controversia y no se han desarrollado ampliamente, excepto en Francia. A pesar de que las energías renovables, como el caso de España donde cobran especial relevancia, suponen una fuente de energía autóctona, la dependencia del exterior en cuanto a combustibles fósiles sigue siendo acuciante.

La crisis sanitaria desencadenada por la pandemia de coronavirus en el año 2020, junto con la invasión rusa de Ucrania en 2022 y la reciente ofensiva sobre Irán por parte de los Estados Unidos e Israel en 2026 han provocado la visualización inmediata en la conciencia colectiva de las potencias europeas del elefante rosa en la habitación, que es la extrema dependencia en muchos aspectos, especialmente el energético, del exterior.

Apostar por una producción de combustibles sintéticos, limpios y compatibles con los motores de combustión interna es necesario, y aunque a gran escala no tiene por qué ser rentable comparado con el precio del barril de crudo y de sus derivados, en una situación de corte de suministro puede tornarse en una alternativa deseable para que la economía y la industria continúe en funcionamiento. Si las líneas de investigación existentes acerca de emplear esta – *Fischer-Tropsch* – y otras tecnologías para producir combustibles continúan y prosperan, la independencia del exterior en algún momento puede garantizarse, o al menos reducirse en un porcentaje muy considerable.

Los esfuerzos de, entre otros, el *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica* del *Centro Superior de Investigaciones Científicas* de España

ANEXO II: IMPACTO AMBIENTAL

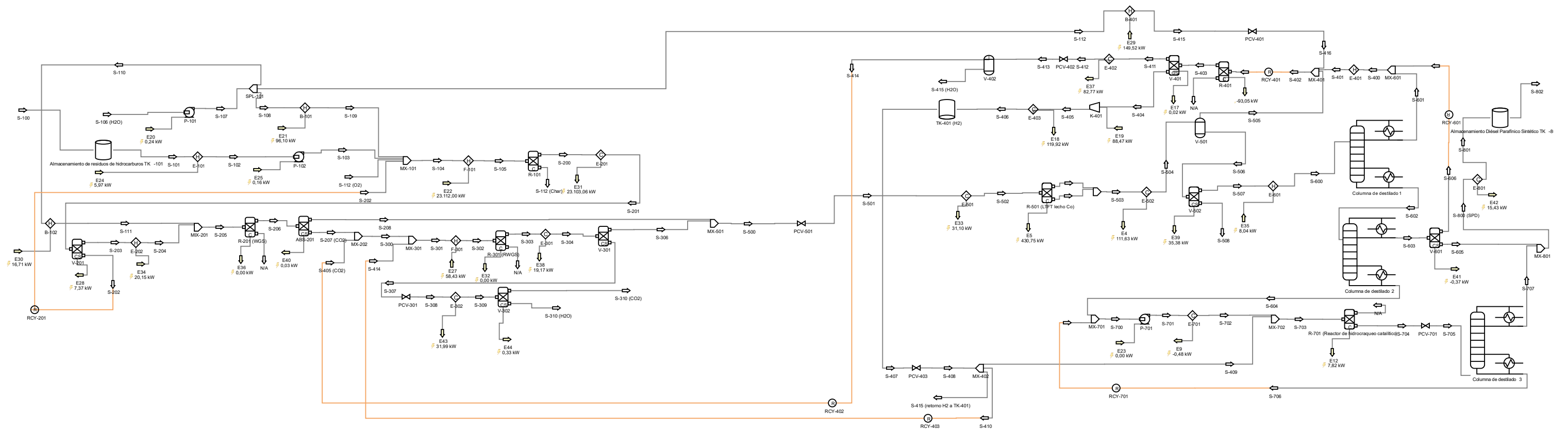
El combustible derivado de la síntesis de *Fischer-Tropsch* es más limpio que el convencional extraído del crudo, entre otras cuestiones porque es virtualmente libre de compuestos aromáticos, de azufre y de otros contaminantes. En gran medida esta cuestión se debe al propio proceso de obtención, habida cuenta de que muchos de los potenciales contaminantes de los derivados del crudo, que también están presentes en los residuos de hidrocarburos generados en la Armada, deben ser eliminados durante el proceso de gasificación. Compuestos como el azufre provocan la desactivación de los catalizadores del reactor *Fischer-Tropsch*.

El CO₂ emitido por la corriente de purga del proceso S-310 (Sección 300, 4.5) es la principal emisión del proceso simulado y se corresponde aproximadamente con el 10% del carbono de entrada, descontando la posible captura con filtros MDEA. El 90% del carbono restante se transforma en un combustible útil, compatible con los motores de combustión interna convencionales. Las diferencias, por lo tanto, entre someter los residuos a *Fischer-Tropsch* con respecto a la valorización energética convencional, es decir, la incineración, son claras:

- i. El producto obtenido es un combustible útil y de alto valor añadido, compatible con los motores diésel y con un alto índice de cetano. El CO₂ que se produce durante su obtención y combustión, junto con la purga existente del proceso, es el mismo que se hubiese emitido en la valorización tradicional de los residuos, salvo que sin contaminantes.
- ii. Los potenciales contaminantes son capturados y retirados con seguridad en el proceso de gasificación. Incluso considerando la generación de Char en el proceso, existe literatura acerca del potencial ecológico que puede tener este residuo, como lo es en la industria agropecuaria. El Tar, por su parte, puede ser reformado y reintroducido en el sistema, usando el propio Char como catalizador. El azufre en la industria FT se suele emplear para obtener ácido sulfúrico y otros elementos comerciales, contribuyendo a la economía circular y evitando que se disemine en forma de lluvia ácida.

Esta tecnología, *Fischer-Tropsch*, comenzó como una forma de licuefacción indirecta del carbón a principios del siglo XX. Hoy en día, *por mor* de dejar de depender de la industria extractiva del petróleo y sus contaminantes; la síntesis de *Fischer-Tropsch* vuelve a la palestra con el objetivo de producir hidrocarburos limpios de múltiples fuentes ecológicas y renovables, a saber: algas, residuos, *biogás* e incluso capturando CO₂ de la atmósfera [28], [29], [35], [37], [74]-[76].

ANEXO III: DIAGRAMA COMPLETO DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO EN DWSIM



Leyenda del diagrama completo de la simulación del Proceso en DWSIM

S-100	Alimentación de residuos	E-201	Enfriador productos del gasificador	E-301	Enfriador de productos RWGS	V-402	Separador fases líquido-gas	E-502	Enfriador de productos FT	V-601	Torre de fraccionamiento de nafta
TK-101	Almacenamiento de residuos	V-201	Separador Flash	V-301	Separador MDEA	S-414	Reciclaje de CO ₂	V-501	Separador de fases líquido-gas	S-605	Corriente de nafta
E-101	Calentador de residuos	E-202	Calentador de gases	S-306	Línea B syngas	K-401	Compresor de H ₂	S-505	Corriente de H ₂ en exceso	MX-601	Mezclador de ligeros y nafta
P-101	Bomba de agua	B-102	Caldera de vapor de proceso	E-302	Condensador de agua	E-403	Enfriador de H ₂	V-502	Separador agua-hidrocarburos	MX-701	Mezclador de syncrudo
SPL-101	Distribución de agua	MX-201	Mezclador gases-vapor	V-302	Separador agua-gas	TK-401	Almacenamiento de H ₂	S-506	Purga de agua	P-701	Bomba de syncrudo
B-101	Caldera de vapor de proceso	R-201	Reactor WGS	E-401	Calentador de hidrocarburos	PCV-403	Válvula de expansión	S-507	Corriente de hidrocarburos sintéticos	E-701	Calentador de syncrudo
P-102	Bomba de residuos	ABS-201	Separador MDEA	MX-401	Mezclador de reactivos del reformador	MX-402	Distribuidor de H ₂ de proceso	CSCOL-1	Columna de destilación fraccionada 1	MX-702	Mezclador syncrudo y H ₂
S-112	Corriente de O ₂	S-208	Línea A syngas	B-401	Caldera de vapor de proceso	S-409	Corriente de H ₂ hidrocrqueo	CSCOL-2	Columna de destilación fraccionada 2	R-701	Reactor de hidrocrqueo catalítico
MX-101	Mezclador gasificador	MX-202	Mezclador CO ₂	PCV-401	Válvula de expansión	S-410	Corriente de H ₂ a RWGS	S-600	Alimentación productos FT	PCV-701	Válvula de expansión
F-101	Horno gasificador	S-405	Reciclaje de CO ₂ reformador	R-401	Reformador con vapor	S-415	Retorno de H ₂ a TK-401	S-601	Destilado de ligeros	CSCOL-3	Columna de destilación fraccionada 3
R-101	Reactor de conversión gasificador	MX-202	Mezclador CO ₂	V-401	Separador de H ₂	PCV-501	Válvula de expansión	S-602	Corriente de fondo 1	S-707	Corriente de Diésel Sintético Parafínico, hidrocrqueado
S-112	Residuos gasificador	S-414	Corriente de H ₂ reformador	E-402	Condensador de agua	E-501	Calentador de syngas	S-603	Destilado de nafta y diésel	S-706	Retorno de syncrudo no craqueado
S-202	Reciclaje de productos	MX-301	Reactor RWGS	PCV-402	Válvula de expansión	R-501	Reactor <i>LTFT</i> Cat. Co	S-604	Corriente de fondo 2, syncrudo	MX-402	Distribución de H ₂
S-409	Alimentación de H ₂ al hidrocrqueo (Sección 400)	S-410	Alimentación de H ₂ a RWGS	MX-801	Mezclador de SPD	E-801	Enfriador de SPD	TK-801	Almacenamiento de SPD	S-802	Alimentación de SPD final