

EVALUACIÓN DE LA SOSTENIBILIDAD ENERGÉTICA DE LA GENERACIÓN DE COMBUSTIBLE DE AVIACIÓN POR ELECTRORREDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO CON FISCHER-TROPSCH

Autor: Ing. Tomás Menéndez Tutor: Dr. Jordi Guilera Sala Curso académico: 2022-2023

> Máster en Energías Renovables y Sostenibilidad Energética



# ABSTRACT

Global warming scenario due to greenhouse gases (GHG) emissions confronts the world with the challenge of limiting fossil fuels usage without deteriorating life quality. While transport is one of the main GHG emissions contributors, aviation is responsible of almost the 14 % of it (almost 4 % of all CO<sub>2</sub> emissions). In this scenario it is mandatory to find sustainable alternatives.

While road transport is rapidly improving different technologies to achieve decarbonization goals with alternatives as electric motors and even hydrogen, aircrafts are not ready to use these kinds of technologies due to development limitations such as weight and limited flight distances.

Hence, Sustainable Aviation Fuels (SAF) emerge as a feasible solution to achieve decarbonization goals that the EU must accomplish following their leadership role adopted since the Paris Agreement in 2015, with the objective to maintain temperature raise below 2 °C from preindustrial levels. Therefore, GHG emissions must be reduced achieving the "Net Zero Emissions by 2050 Scenario".

This document gives a brief approach to the SAF state of the art whereas its main purpose is to propose a novel route to produce SAF from carbon capture, comparing its efficiency with the current production routes from different feedstocks while achieving net zero  $CO_2$  emissions.

Several ways have been evaluated for SAF production from carbon capture as  $CO_2$  and  $H_2O$  electrolysis to produce syngas and sequential Fischer-Tropsch and hydrocracking. Nevertheless, co-electrolysis with a hybrid Fischer-Tropsch and hydrocracking unit has emerged as the most efficient alternative for it whilst it still has room for improvement. In both cases working in a single unit has improved the efficiency while it reduces costs and gives more flexibility to the process. Co-electrolysis can reach efficiencies of 82 % while hybrid Fischer-Tropsch and hydrocracking unit enhances its efficiency in a 5 % in comparison with the sequential alternative (reaching a 72 %) while its by-products (short-chain hydrocrarbons) and heat can be used to achieve higher global efficiencies.

Various metrics have been assessed to compare the novel route with the current approved production methods. Specifically, energy efficiency from the grid reaches a 79 % showing its technical viability. Although other SAF routes have higher efficiency there must be several feasible solutions to face future SAF demands.

Even though energy efficiency from the grid is competitive it must be considered that  $CO_2$  emissions will only be reduced if  $H_2$  is produced with renewable sources. While the usage of photovoltaic energy and wind power will decrease the global efficiency due to their current average efficiencies it still has room for improvement. Therefore, a lower efficiency is compensated with net zero  $CO_2$  emissions which is the aim of SAF production.

# RESUMEN

El escenario de calentamiento global debido a las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) enfrenta al mundo al reto de limitar el uso de los combustibles fósiles sin disminuir la calidad de vida. Mientras el transporte es uno de los principales contribuyentes de las emisiones de GEI, la aviación es responsable de casi el 14 % de esta (aproximadamente un 4 % del total de las emisiones de CO<sub>2</sub>). En esta coyuntura, es menester encontrar alternativas sostenibles.

Mientras que el transporte terrestre presenta rápidas mejoras para lograr los objetivos de descarbonización, como el uso de motores eléctricos o incluso el hidrógeno, la aviación no puede sacar provecho de las mismas debido a limitaciones técnicas como el peso de las baterías o las limitadas distancias que pueden realizar los vuelos.

Por lo tanto, los combustibles de aviación sintéticos (SAF) surgen como una solución factible para lograr los objetivos de descarbonización que la UE debe cumplir bajo su rol protagonista asumido desde el Acuerdo de París en 2015, con el objetivo de mantener el aumento de temperaturas por debajo de los 2 °C respecto a los valores preindustriales. En consecuencia, las emisiones de GEI deben ser reducidas alcanzando la neutralidad de las emisiones de carbono para el 2050.

Este documento da un breve panorama del estado del arte de los SAF, mientras que su objetivo principal es proponer un método novedoso para su producción a partir de captura de carbono, comparando su eficiencia con los métodos de producción actuales a partir de distintas materias primas, mientras se logran emisiones netas nulas de CO<sub>2</sub>.

Distintas rutas han sido evaluadas para la producción de SAF a partir de la captura de carbono, como la electrorreducción de  $CO_2$  y de  $H_2O$  para producir gas de síntesis, seguido de un proceso secuencial de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo. Sin embargo, un sistema de coelectrólisis seguido de un proceso unificado de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo en un solo reactor resultó la alternativa más eficiente, aun teniendo lugar para mejoras. En ambos casos, el hecho de trabajar con una sola unidad elevó las eficiencias, redujo los costos y dotó de mayor flexibilidad al sistema. La coelectrólisis puede alcanzar eficiencias de hasta el 82 %, mientras que el reactor de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo presenta una mejora del 5 % respecto a la alternativa secuencial (alcanzando una eficiencia del 72 %). Además, los subproductos de esta última etapa como los hidrocarburos de cadena corta y el calor liberado durante la misma pueden ser utilizados para mejorar la eficiencia global del proceso.

Distintas métricas han sido evaluadas para comparar esta nueva ruta de producción con las ya aprobadas. En particular, la eficiencia energética de red alcanza un 79 %, lo que demuestra su viabilidad técnica. Si bien otros métodos de producción poseen eficiencias más elevadas, se requiere de distintas alternativas para alcanzar las futuras demandas de SAF.

Si bien la eficiencia energética de red resulta competitiva, para lograr una reducción de las emisiones de  $CO_2$ , el H<sub>2</sub> utilizado debe producirse con fuentes de energía renovables. Aunque la utilización de energía solar fotovoltaica y de energía eólica disminuye la eficiencia global del proceso debido a sus eficiencias medias actuales, aún existe la posibilidad de mejoras. Por lo tanto, esta disminución de la eficiencia se ve compensada con emisiones netas de  $CO_2$  nulas, lo cual es el objetivo de la producción de SAF.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN1
1.1 ¿Qué es el Jet Fuel?1
1.2 Clasificaciones del Jet Fuel 1
1.3 ¿Qué son los SAF?2
1.4 Escenarios de descarbonización4
1.5 Certificaciones
1.6 Tecnologías de síntesis de combustibles6
1.7 Métodos existentes y en desarrollo7
1.8 Casos prácticos10
1.9 Tipos de materia prima y sus rendimientos11
1.10 Producción a partir de CO <sub>2</sub> 14
2. OBJETIVO 15
3. METODOLOGÍA15
3.1 Descripción del proceso15
3.2 Diagrama de bloques
3.3 Métricas
4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS
4.1 Selección de los procesos más convenientes20
4.2 Balances de materia y energía22
4.3 Métricas del proceso24
4.4 Diagrama de flujo26
4.4 Diagrama de flujo265. CONCLUSIONES27



# 1. INTRODUCCIÓN

El sector de la aviación es un contribuyente importante respecto a las emisiones carbonosas generadas (3,8 % del total de las emisiones de CO<sub>2</sub>) que tienen como consecuencia el aumento de la temperatura a nivel global y la contaminación del aire. Esto se debe a que combustionan un combustible derivado del petróleo, llamado Jet Fuel.

En consonancia con los objetivos de descarbonización propuestos a nivel global a partir del Acuerdo de París (el cual es fundamental para lograr la concreción de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas, en particular del Objetivo 7: "Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos" y del Objetivo 13: "Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos") y, en este caso en particular, a las metas propuestas por la Unión Europea (y, en consecuencia, los Planes Nacionales adoptados por sus Estados miembros), es menester que el sector de la aviación disminuya sus emisiones.

### 1.1 ¿Qué es el Jet Fuel?

El Jet Fuel es un combustible compuesto principalmente por keroseno<sup>1</sup>, un producto de la destilación del petróleo, con una posterior hidrodesulfuración. Es una mezcla de parafinas lineales, parafinas ramificadas, naftenos y aromáticos. La longitud de cadena principal suele ser de  $C_9-C_{17}^2$ . Es el combustible de aviación utilizado en las aeronaves que poseen turbinas de gas. Este requiere buenas características de combustión y un alto contenido energético (PC de *43*, *1-46*, 2 MJ/kg)<sup>3</sup>. Una de las características fundamentales es poseer un bajo punto de congelamiento para mantenerse fácilmente en fase líquida.

### 1.2 Clasificaciones del Jet Fuel

Existen distintos tipos de Jet Fuel, obedeciendo a los requerimientos del mismo. Las variaciones estarán dadas a partir de su composición química, determinada por su estructura molecular. Esto, dependerá de la materia prima y del proceso de refinado. Más allá de las diferentes nomenclaturas o las variaciones en las especificaciones, todos deben estar aprobados por la ASTM (Organización Internacional de Estándares), cumpliendo con las especificaciones D1655. Podemos observar los distintos tipos de Jet Fuel en la Tabla 1.



Tipo	Composición química	Inflamabilidad	Punto de congelación	Utilización
Jet A-1	Keroseno. Cadenas C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	38 °C	-47 °C	Funcional para la mayoría de las turbinas. El más utilizado a nivel global
Jet A	Keroseno. Cadenas C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	38 °C	<i>-40</i> °C	Utilizado en EE. UU.
Jet B	Mezcla de keroseno y gasolina (30-70 %). Cadenas C5-C15	Mayor, lo que dificulta su manejo	-60 °C	Su utilización se limita a climas muy fríos, donde es relevante su punto de congelación inferior
TS-1	Keroseno. Cadenas C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> . Equivalente al Jet A-1	28 °C	-50 °C	Utilizado en la Federación Rusa y en los países pertenecientes a la CIS (Comunidad de Estados Independientes)

Tabla 1. Ti	pos de	Jet F	Fuel <sup>4</sup> .
-------------	--------	-------	---------------------

A diferencia de otros medios de transporte, la aviación presenta ciertas limitaciones a la hora de lograr alcanzar los objetivos propuestos para la descarbonización. La posibilidad de usar baterías<sup>5 6</sup>, por ejemplo, se limita a vuelos cortos. Las tecnologías actuales de las baterías aumentan significativamente el peso, lo que requiere un consumo hasta 4 veces mayor de energía. Por otra parte, no solo se trata de la tecnología del avión en sí misma, sino de la infraestructura que debe rodear al sistema para que ello sea verdaderamente sostenible. Por ejemplo, la producción de energía a partir de fuentes renovables in situ. En cuanto al hidrógeno<sup>7</sup>, los desafíos son similares a los del transporte terrestre: la poca producción de hidrógeno verde, ya que, si se produce a partir de gas natural, no se cumple con los objetivos de descarbonización; los costos que esta supone y la gran demanda energética que requiere su almacenamiento. Sin embargo, a pesar de no ser tan factibles a corto plazo como los SAF, ambas tecnologías se encuentran bajo investigación, de cara a formar parte de la solución.

### 1.3 ¿Qué son los SAF?

En 2017 en la Unión Europea, las emisiones debido a la aviación representaban un 3,8 % del total de las emisiones de CO<sub>2</sub>, es decir, un 13,9 % de las emisiones debidas al transporte. Esto ubica al sector aeronáutico en segundo lugar, detrás del transporte terrestre. En vistas de cumplir con los objetivos de descarbonización propuestos por la UE para 2030 (lograr una reducción del 55 % de las emisiones de gases de efecto invernadero) y para 2050 (lograr la neutralidad de emisiones), es fundamental encontrar una alternativa viable para este sector.<sup>8</sup>

En este marco es donde se encuentran los Sustainable Aviation Fuels (SAF<sup>9</sup>), combustibles de aviación no convencionales provenientes de fuentes renovables (recursos biológicos), de residuos o a partir de  $CO_2$ , que cumplen con criterios de sostenibilidad (no compiten con cultivos para alimentos, no utilizan agua necesaria para



consumo, ni son responsables de degradación forestal) y que cumplen con requerimientos y certificaciones técnicas. Si bien en palabras de Willie Walsh, Director de la IATA (Asociación Internacional de Transporte Aéreo), en 2022 <<El coste actual se encuentra entre dos y tres veces más que el del combustible obtenido a partir de combustibles fósiles (los cuales representan en promedio un 27 % de los costes de la aviación).>> <sup>10</sup>, los análisis realizados por la ICAO (Organización de Aviación Civil Internacional) demuestran que los SAF tienen el mayor potencial de reducción de emisiones en el sector de la aviación. Por otra parte, los precios varían según el precio del petróleo, de las distintas materias primas para obtener los SAF y de los procesos utilizados. Por ejemplo, en 2020 el precio promedio por litro de Jet Fuel era de USD 0,5, mientras que el de los SAF era de USD 1,1. En cambio, en mayo del 2022 el costo era de USD 2,6 para los SAF, más de 3 veces que el precio promedio de los Jet Fuels<sup>11</sup>. El problema de los SAF son los costos actuales, la porción sobre los costos totales que representa el combustible y los ajustados márgenes de ganancia de las aerolíneas.

Los objetivos del ICAO respecto a los SAF se encuentran alineados con los objetivos de emisiones carbonosas nulas para el año 2050. En la misma sintonía, la IATA estima que los SAF podrían contribuir en un 65 % en la reducción de emisiones de la aviación para el objetivo del 2050 (como puede observarse en la Figura 1).



Figura 1. Contribución de los SAF para la descarbonización<sup>12</sup>.

Para ello, la producción deberá aumentar significativamente (como puede observarse en la Figura 2). Según estimaciones<sup>13</sup>, la producción de SAF debería duplicar la producción total de biocombustibles en 2019. Es decir, debería aumentar unas 1800 veces la producción de SAF a partir de biomasa para alcanzar la demanda necesaria, teniendo en cuenta el aumento de uso de tierras que ello implica. En consecuencia, existen posturas de mirada más holística, que contemplan la reducción del transporte aéreo y de la demanda energética para la aviación, además de la inclusión de combustibles sintéticos obtenidos a partir de Fischer-Tropsch o metanol obtenido a partir de la captura de CO<sub>2</sub>.



Figura 2. Producción de SAF esperada hasta  $2050^{14}$ .

#### 1.4 Escenarios de descarbonización

La ICAO plantea escenarios hipotéticos más o menos ambiciosos y factibles<sup>15</sup>. A partir de dichas hipótesis estima las potenciales emisiones en millones de toneladas de  $CO_2$  equivalente y de que fuente provendrán las mismas. Cabe recordar que, dependiendo de que tipo de fuente provengan, estas contribuirán o no al proceso de descarbonización.

Los escenarios planteados son tres:

- 1) IS1: Alta factibilidad y poca ambición. Está basada en la expectativa en el momento en el que se realizó el informe (2021).
- IS2: Media factibilidad y ambición intermedia. Contempla un avance más acelerado de las tecnologías, mejoras en las eficiencias y mayor disponibilidad de combustibles que no contribuyan a las emisiones carbonosas.
- 3) IS3: Baja factibilidad y gran ambición. Requiere cambios legislativos y de infraestructura.

Todas estas hipótesis parten de una base ISO, que se refiere a las tecnologías del 2018 (tecnología que queda "congelada"). Los escenarios pueden visualizarse en la Figura 3.





Figura 3. Escenarios de potenciales emisiones según ICAO<sup>16</sup>.

Como puede observarse en la Figura 3, aun en el escenario de menor esfuerzo, las emisiones se reducen respecto a las que habría con la tecnología "congelada" en 2018. A pesar de ello, con un esfuerzo más significativo, los niveles de emisiones residuales se mantendrían aproximadamente constantes luego del 2050, lo que supone una reducción aún más significativa. En el escenario más ambicioso, las emisiones residuales decrecerían a partir del 2025.

Por otra parte, cada una de estas hipótesis se puede aplicar para distintos niveles de tráfico aéreo. Como puede apreciarse en la Figura 4, cuanto más ambicioso sea el escenario, se vuelve menos relevante el nivel de tráfico.



Figura 4. Escenarios dependiendo del nivel de tráfico aéreo según ICAO<sup>17</sup>.

#### **1.5 Certificaciones**

La ICAO da certificaciones ISCC (Certificación de Carbón y Sostenibilidad Internacional) a los distintos SAF a través de CORSIA (Plan de Compensación y Reducción de Carbono para la Aviación Internacional), de manera de asegurarse que estos cumplen con determinados criterios fundamentales. Para que los SAF sean certificables deben cumplir con los siguientes criterios básicos:



Criterios				
Debe generar menos emisiones carbonosas a lo largo	No debe estar hecho a partir de biomasa obtenida de			
de su ciclo de vida: Debe lograr, como mínimo, una	tierras que sirvan de sumideros para las emisiones			
reducción del 10% en comparación con un Jet Fuel	carbonosas			

Figura 5. Criterios de los SAF para ser certificables<sup>18</sup>.

A partir del 1 de enero del 2024 también deberán cumplir con los siguientes criterios:



Figura 6. Criterios de los SAF para ser certificables desde 2024<sup>19</sup>.

De esta manera, se asegura que los combustibles no solo contribuyan con los objetivos de descarbonización, sino que en verdad cumplan de manera holística criterios de sostenibilidad. Las empresas de aviación que no cumplan con las regulaciones impuestas por ICAO serán sancionadas.

#### 1.6 Tecnologías de síntesis de combustibles

Los combustibles no solo pueden obtenerse a partir del destilado de petróleo, sino que existen rutas alternativas que permiten mediante una serie de procesos generarlos a partir de diversas fuentes. Los principales procesos implicados que se tratarán en este trabajo son, alfabéticamente:

**Fischer-Tropsch**: Es un proceso químico catalizado en el que los gases de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno, provenientes del reformado de gas natural o de la gasificación de carbón o biomasa) son convertidos en varias formas de hidrocarburos líquidos. Dependiendo del catalizador utilizado y de la materia prima, variará el gas de síntesis obtenido y por lo tanto el hidrocarburo final (el largo de la cadena). El resultado no es un producto con propiedades similares a las de un hidrocarburo, sino que es un hidrocarburo en sí mismo. Este proceso se lo suele llamar XTL (X to liquid), pudiendo ser BTL (biomass to liquid). El BTL tiene una performance superior a los hidrocarburos convencionales. Se realiza en condiciones de *150-300* °C y *10-20* atmósferas (*1013,25-2026,5* kPa) para favorecer la formación de



hidrocarburos de cadena larga. En el caso de los SAF, aplica para cualquier tipo de materia prima, variando los rendimientos.

**Hidrólisis**: Proceso de rotura de una cadena a partir de agua. Un ejemplo es la ruptura del almidón (presente en cultivos como el maíz) para la obtención de azúcares simples (como la sacarosa, presente en la caña de azúcar), a partir de los cuales se pueden obtener biocombustibles.

**Hidroprocesado**: Tratamiento de una materia prima con hidrógeno, generalmente en presencia de un catalizador. Existen distintos tipos de hidroprocesados para la eliminación de distintas impurezas. En el caso de los SAF se lo aplica a aceites vegetales, grasas animales, residuos grasos y aceites de algas. Dentro del mismo, se puede diferenciar:

- Hidrocraqueo: Es el proceso por el cual se produce la rotura de cadenas de hidrocarburos para obtener cadenas más cortas. Dicha rotura se produce mediante la adición de hidrógeno. Se separan hidrógenos, alquenos y fracciones de diesel. Este puede realizarse en presencia de un catalizador en un reactor de lecho fluidizado (fluid catalytic cracking). Se utilizan para las fracciones de crudo más pesadas (destilación al vacío).
- **Hidrotratamiento**: Proceso de hidrodesulfuración, donde se quitan las porciones sulfurosas de la materia prima de la cual se parte.

**Transesterificación**: Es el proceso por el cual se transforma un triglicérido (tres ácidos grasos y un éster derivado del glicerol), a lo largo de distintas etapas, en ésteres metílicos y, como principal subproducto, glicerol (un *10* % de la masa total). En una primera etapa, se hace reaccionar el triglicérido con metanol (en exceso, para favorecer la reacción) en un reactor, pasando de triglicéridos a diglicéridos. Luego, se pasa a un monoglicérido. Finalmente, se pasa a glicerol. Por cada parte de triglicérido se requieren tres de metanol (pero, como se dijo que se debe estar en exceso, se aplican seis partes). Al finalizar la reacción se tendrán los ésteres metílicos (biodiesel), glicerol, exceso de metanol y el catalizador utilizado.

#### 1.7 Métodos existentes y en desarrollo

Hasta el mes de abril de 2023, la ASTM reconocía la existencia y había aprobado 9 procesos para la obtención de SAF factibles de mezclarse con los Jet Fuels tradicionales. Estos son producidos por diversas empresas, mencionadas en la Tabla 2.



Nomenclatura ASTM	Materia prima	Procesos	Mezcla	Empresas
D7566	Biomasa (residuos forestales, pasto, RSU)	FT e hidroprocesado	Hasta 50 %	Shell, Syntroleum, Fulcrum, Sasol
D7566	Aceites vegetales, grasas y aceites reciclados	Hidroprocesado de ésteres y ácidos grasos (HEFA)	Hasta 50 %	Shell, World Energy, Skynrg
D7566	Biomasa usada para la producción de azúcar	Hidroprocesado de azúcares fermentados	Hasta 10 %	Total energies, Amyris
D7566	Gas natural, biomasa	Alquilación de aromáticos ligeros de fuentes ajenas al petróleo	Hasta 50 %	Shell, Sasol
D7566	Biomasa de la producción de etanol e isobutanol	Alcohol to jet (ATJ)	Hasta 50 %	Skynrg, Gevo, LanzaTech
D7566	Triglicéridos	Hidrotermólisis catalítica	Hasta 50 %	Chevron, ARA
D7566	Algas	HEFA de hidrocarburos	Hasta 10 %	IHI
D1655	Ácidos grasos, grasas coprocesadas con petróleo	Co-HEFA en una refinería de petróleo convencional	Hasta 5 %	_
D1655	Hidrocarburos provenientes de FT coprocesados con petróleo	FT + hidroprocesado de hidrocarburos en una refinería de petróleo convencional	Hasta 5 %	Fulcrum

<u>Tabla 2</u>. Métodos existentes y aprobados por la ASTM a abril del  $2023^{20}$ .

Como puede observarse, la nomenclatura se repite para distintos procesos. Dicha nomenclatura se refiere a las especificaciones que cumple el combustible. Tanto D1655 como D7566 definen las propiedades mínimas requeridas por los Jet Fuels A y A-1 y los aditivos permitidos. Es decir, la nomenclatura permite describir la calidad del combustible.

En la Tabla 2 se puede observar que, en su mayoría, a las materias primas se las puede clasificar en tres grandes grupos: residuos de biomasa, aceites y reconversión de hidrocarburos. De todas formas, se pueden utilizar otro tipo de residuos o directamente biomasa.

Un caso para destacar es el de la utilización de la biomasa usada para la producción de azúcar, ya que como se mencionó previamente, para los SAF ser tales, deben cumplir con ciertos criterios de sostenibilidad, como no competir con cultivos para alimentos (esto incluye no utilizar tierras que podrían utilizarse para otros cultivos). Sin embargo, la caña



de azúcar presenta una gran variedad de beneficios que la vuelven una fuente a considerar a la hora de la producción de biocombustibles<sup>21</sup>. En primer lugar, es prácticamente sustentable desde el punto de vista energético, ya que a partir de la quema de sus residuos (bagazo), se genera energía térmica que se convierte en energía eléctrica para sostener la producción. Por otra parte, en lo que refiere a la producción de biocombustibles, es mucho menos costosa, tiene un mayor rendimiento y reduce significativamente más las emisiones de  $CO_2$  que otras fuentes (como la remolacha azucarera o el maíz). Respecto a los procesos, los más utilizados son Fischer-Tropsch y distintas variaciones de hidroprocesado.

Además de los ya certificados, a marzo del 2022 se encontraban en desarrollo 5 nuevos métodos bajo la nomenclatura ASTM D7566 y tres bajo la D1655 a la espera de aprobación. Estos se enumeran en la Tabla 3.

Nomenclatura ASTM	Materia prima	Procesos	Empresas
D7566	Azúcares	Síntesis aromática de keroseno (SAK). A partir del reformado catalítico de azúcares	Virent
D7566	Lignocelulosa	Hidropirólisis e hidroconversión integradas (IH2)	Shell
D7566	Alcohol	ATJ a partir de la producción bioquímica de isobuteno	Global Bioenergies
D7566	Mezcla de alcoholes	ATJ	Swedish biofuel
D7566	Lípidos	HEFA a partir del procesado catalítico de lípidos	Indian CSIR
D1655	-	Potencial incremento de la restricción actual del 5 % en volumen para coprocesados	-
D1655	Neumáticos reutilizados	Evaluación del coprocesado de aceites pirolíticos	
D1655	Partidas de Jet Fuel fuera de especificaciones conteniendo SAF y biomasa	Evaluación de coprocesado de biomasa hidroprocesada y partidas de Jet Fuel fuera de especificaciones conteniendo SAF	

Tabla 3. Métodos en desarrollo a marzo del 2022 a la espera de aprobación<sup>22</sup>.

En este caso, si bien se siguen utilizando fuentes de biomasa, aceites e hidrocarburos, los procesos utilizados experimentan más allá de Fischer-Tropsch e hidroprocesado (se



incorporan procesos de transformación de alcoholes, coprocesados y procesos catalíticos).

#### 1.8 Casos prácticos

Existen ejemplos concretos que buscaron demostrar la viabilidad de rutas innovadoras y otros que aplican los métodos existentes para la producción de SAF.

**4Refinery**<sup>23</sup>: Fue un proyecto financiado por la UE (€ 5.965.474) desarrollado entre 2017 y 2021 principalmente por SINTEF y con la participación de Repsol, que buscaba transformar biomasa económica (residuos forestales, eucalipto y paja) en biocombustibles avanzados a escala de laboratorio a partir de rutas de producción novedosas como la licuefacción hidrotérmica (con una recuperación del calor del *60* %) junto con una pirólisis rápida a partir de procesos intermedios y tecnologías de coprocesado. A su vez, buscaba integrar procesos, revalorizando productos al utilizarlos en procesos ya existentes en las refinerías. Durante el proyecto se evaluaron distintas variables para mejorar la eficiencia: remoción de cenizas, utilización de catalizadores económicos (solo uno mostraba resultados prometedores, pero no toleraba las temperaturas de trabajo) y fraccionamiento del bio-oil. Los resultados más alentadores se obtuvieron con coalimentación de líquidos pirolíticos estabilizados de residuos forestales en un proceso de FCC.

**Rewofuel** (Residual soft wood fuel)<sup>24</sup>: Fue un proyecto financiado por la UE (que aportó  $\in$  13.856.301,84, siendo el coste total de  $\in$  19.791.556,55) desarrollado entre 2018 y 2022, coordinado por Global Bioenergies y con la participación de Repsol, para demostrar la viabilidad técnica, medioambiental y socioeconómica de transformar residuos vegetales en biocombustibles mediante hidrólisis. Estos biocombustibles se obtienen a partir de bioisobuteno proveniente de la fermentación de los residuos vegetales (además de subproductos como lignina y biogás).

Más allá de los proyectos competitivos antes mencionados, Repsol ha puesto en marcha un Plan Estratégico 2021-2025 en el cual ha decidido ser pionero en la producción de SAF en España a partir de distintos proyectos de cara a los objetivos de cero emisiones netas para el 2050.

**Puertollano**<sup>25</sup>: En Ciudad Real, Castilla-La Mancha, Repsol produjo por primera vez SAF en España. En este caso, lo realizó a partir de biomasa, produciendo un lote de 7000 toneladas de combustible de aviación con un componente "bio" inferior al 5 %.

**Tarragona**<sup>26</sup>: En Cataluña, Repsol produjo su segundo lote de SAF de *10000* toneladas con un contenido "bio" inferior al 5 % a partir de biomasa.

**Petronor**<sup>27</sup>: En Bilbao, Repsol posee un complejo industrial en el cual adapta sus procesos y utiliza residuos para producir SAF. En 2021 produjo su primer lote de SAF, el cual consta de *5300* toneladas. Por otra parte, se encuentra en desarrollo la utilización de hidrógeno verde obtenido mediante electrolizadores y  $CO_2$  capturado principalmente de los procesos propios de la refinería para la producción de SAF<sup>28</sup>.





Figura 7. Proceso productivo en Petronor<sup>29</sup>.

**Cartagena**<sup>30</sup>: En la Región de Murcia, Repsol lleva adelante la construcción de una planta de biocombustibles avanzados con un potencial de producción de 250000 toneladas de biocombustibles a partir de residuos de la industria agroalimentaria y WCO (waste cooking oil), los cuales llegan por vía marítima con una proyección de 2000000 de toneladas de cara al 2030. Esto permitiría reducir unas 900000 toneladas de CO<sub>2</sub> anuales. Al igual que en Petronor, se busca transformar los procesos de la refinería actual para poder utilizar H<sub>2</sub> verde y CO<sub>2</sub> capturado.



Figura 8. Instalaciones del Complejo Industrial de Cartagena<sup>31</sup>.

### 1.9 Tipos de materia prima y sus rendimientos

A partir de resultados empíricos, se puede estimar el rendimiento conociendo que materia prima se utiliza y bajo que método de conversión. En todos los casos que se mencionan aceites se trata de residuos. Esto puede apreciarse en la Tabla 4.



Materia prima	Proceso	Rendimiento de SAF
Residuos alimenticios,	Hidroprocesado	47,46 %
aceites de cocina, grasas		
de pollos		
Parafinas hidrotratadas	Hidrocraqueo/Hidroisomerización	54 % (con una
provenientes de aceites		selectividad isomérica
de cocina		del 67 %. Principal
		componente: alcanos
		de cadena C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> )
Aceites de cocina con	Craqueo catalítico e	Hasta 60 %
alta viscosidad	hidrogenación/aromatización	
Aceite de cocina	Craqueo catalítico, aromatización e	29,5 % (± 1,9 %). En
	hidrogenación	hidrocarburos líquidos
		76 % (± 1 %)
Restos de comida, lodos	Licuefacción hidrotérmica e	65 %
de aguas residuales,	hidrotratamiento	
mezcla de restos de		
comida y grasas		
Aceite de cocina	Hidrogenación catalítica. Reactor de	En hidrocarburos
	lecho fluidizado fijo con un 20 % de	líquidos 82,1 %, con
	contenido de agua. Catalizador de	una selectividad por
	NiMO a 3 MPa y una relación	craqueo del 37,3 <sup>°</sup> %
	hidrógeno/aceite de 500 ml/ml	•
	Hidrogenación catalítica. Reactor de	52 %. En
	lecho fluidizado continuo.	hidrocarburos líquidos
	Catalizador de carbón activado. 2	72 %
	bar (200 kPa)	
Aceite de cocina	Hidrocraqueo catalítico	49 %. Cadena de C <sub>8</sub> -
	1	C <sub>16</sub> .
Aceite de cocina	Hidrodesoxigenación catalítica	Principalmente
pretratado con enzimas		alcanos lineales y
•		ramificados. Con
		hidrodesoxigenación
		se obtiene un
		rendimiento del 97 %
Aceite de cocina y	Pirólisis y mejora del rendimiento	24-38 %
aceites ácidos		
Aceite de algodón	Micro pirólisis catalítica y mejora	61,94 %. Cadenas C <sub>8</sub> -
-	del rendimiento	C <sub>16</sub>
Residuos de agricultura	Pirólisis e hidrogenación catalítica	Hidrocarburos varios
y aceite de freír		
Residuos	Licuefacción térmica y destilación	23 %
lignocelulósicos,	fraccionada	
residuos plásticos y de		
papel, residuos		
forestales y residuos de		
polietileno		
Residuos plásticos	Licuefacción térmica y destilación	Cadenas C <sub>10</sub> -C <sub>27</sub> . Se
(HDPE, LDPE, PP, PS)	fraccionada	requiere craqueo
Residuos plásticos (PE,	Pirólisis catalítica y destilación	80 %
PP, PS, PET)	fraccionada	

UNIVERSITAT DE BARCELONA

Residuos plásticos LDPE	Pirólisis catalítica Hidrocraqueo catalítico	En hidrocarburos líquidos 90 %. Componentes principales: cadenas C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> y aromáticos monocíclicos 85,9 %
Residuos plásticos (PE, PP) y biomasa de agricultura Abeto de Douglas y	Cogasificación y FT. Síntesis y mejora del rendimiento Copirólisis catalítica	En biocombustibles 13,06 % con una distribución másica de SAF de 41,8 % Rendimiento de bio-oil
residuos plásticos (LDPE)		del 54 %
Mascarillas COVID	Pirólisis y copirólisis con residuos de alimentos	18,4 %
Residuos plásticos (LDPE y residuos diarios)	Pirólisis catalítica y mejora del rendimiento	Fracción de alcanos C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> 71,8 % y aromáticos 28,2 %
Papel reciclado	Hidrólisis enzimática o ácida seguida de conversión catalítica y mejora del rendimiento	2,38 barriles por tonelada

A partir de la tabla anterior se puede apreciar que para la producción de SAF, los procesos más convenientes para las principales materias primas son:

- Aceites de cocina (WCO): Craqueo catalítico e hidrogenación o aromatización con un rendimiento de hasta el 60 %.
- Residuos de comida: Licuefacción hidrotérmica e hidrotratamiento con un rendimiento del 65 %.
- Residuos plásticos: Hidrocraqueo catalítico con un rendimiento del 85,9 %. Suelen usar procesos térmicos.
- Aceites de cocina pretratados con enzimas: Hidrodesoxigenación catalítica con un rendimiento del 97 %.

Por lo tanto, exceptuando las arriba mencionadas, las demás materias primas actualmente son más adecuadas para la producción de otras fracciones de hidrocarburos. Sin embargo, esto no quita la posibilidad de aumentar las eficiencias a partir de diversos métodos (como variación en las condiciones de trabajo o la utilización de distintos catalizadores) y mejorar la selectividad en la producción hacia los SAF.

El principal desafío para la producción de SAF bajo estos mecanismos es la disponibilidad de materias primas, los altos costos productivos y la falta de políticas de incentivo<sup>33</sup>.

En consecuencia, como se mencionó previamente, la solución no vendrá a partir de una única metodología, sino que se deben contemplar varias alternativas.

Una de ellas es la producción de SAF a partir de CO<sub>2</sub>.



### 1.10 Producción a partir de CO<sub>2</sub>

Las tecnologías más relevantes para convertir CO<sub>2</sub> en hidrocarburos son las siguientes<sup>34 35</sup>:

1) Reacción de RWGS<sup>36</sup>: Proceso endotérmico que produce CO y  $H_2O$  a partir de  $CO_2$  e  $H_2$ . A partir de una hidrogenación de este CO, se obtiene un gas de síntesis.

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O(1)$$

Se deberán utilizar catalizadores para evitar la metanación del CO<sub>2</sub>.

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O(2)$$

- Producción de metanol: Se realiza una hidrogenación catalítica. Una vez obtenido el metanol a partir de catalizadores de zeolitas, existen diversos métodos para obtener los hidrocarburos.
- Metanación: Como se mencionó en "Reacción de RWGS", una posible reacción es la generación de metano a partir de CO<sub>2</sub>. Con este puede realizarse el proceso de Steam Reforming para obtener gas de síntesis.

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 (2)  
 $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO + 3H_2$  (3)

Este proceso resulta menos conveniente que RWGS, ya que, en lugar de realizar una hidrogenación del CO, se debe realizar una nueva reacción endotérmica.

- 4) Conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub><sup>37</sup>: En procesos análogos a los de la fotosíntesis se pueden obtener diversos productos a partir de la absorción lumínica de semiconductores.
- 5) Electrorreducción: A partir de energía eléctrica el  $CO_2$  capturado puede transformarse en CO mediante una electrólisis. Al añadirle  $H_2$  se obtiene el gas de síntesis.
- 6) Coelectrólisis (electrorreducción): Se electrolizan CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en un mismo electrolizador obteniendo un gas de síntesis, oxígeno y una fracción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O sin reaccionar. Algunas de sus ventajas son que el electrolito es reciclable, que la energía requerida puede provenir de fuentes renovables y que no requiere de una fuente adicional de H<sub>2</sub>.

Como se puede observar, exceptuando el proceso de conversión fotocatalítica, los diversos métodos para obtener SAF requieren el uso de H<sub>2</sub>. La baja eficiencia y los altos costes actuales de la conversión fotocatalítica descartan momentáneamente su conveniencia<sup>38</sup>.

Los dos factores primordiales para tener en cuenta a la hora de producir SAF a partir de  $CO_2$ son que tanto la fuente de energía como la del H<sub>2</sub> sean renovables. En consecuencia, es conveniente obtener el H<sub>2</sub> a partir de la electrorreducción del agua por medio de energías renovables. La ventaja que poseen los métodos de electrorreducción es que el H<sub>2</sub> no se utiliza para formar CO, CH<sub>4</sub> o CH<sub>3</sub>OH, sino que este se mezcla con el CO obteniendo así un gas de síntesis. En consecuencia, se considera a los métodos de electrorreducción como los más convenientes para la producción de SAF a partir de CO<sub>2</sub>.



# 2. OBJETIVO

El objetivo central del trabajo es identificar y evaluar la eficiencia del proceso novedoso de producción de SAF (a partir de la electrorreducción de  $CO_2$  y  $H_2O$  seguido de un proceso termocatalítico de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo) y su comparación respecto a las rutas actuales y en estudio, con el fin de comprobar la factibilidad del desarrollo e implementación del mismo como una alternativa superadora o competitiva desde el punto de vista del rendimiento global del proceso y el potencial ahorro de emisiones de  $CO_2$  equivalente.

# 3. METODOLOGÍA

La metodología que se llevará adelante para el desarrollo del objetivo es el planeamiento del proceso, seguido del análisis detallado de cada una de las etapas junto con la compatibilización de las mismas, de manera de lograr que el proceso sea lo más eficiente posible.

Para valorar dicha eficiencia se tendrá en cuenta el rendimiento energético, el ahorro de las emisiones de  $CO_2$  equivalente y la relación entre las materias primas y el producto obtenido.

### 3.1 Descripción del proceso

El proceso global se compone principalmente por los siguientes procesos individuales:

#### - Electrorreducción:

En sintonía con lo mencionado en el apartado "Producción a partir de  $CO_2$ ", se considera este proceso como el más conveniente para la producción del gas de síntesis desde el punto de vista energético y económico<sup>39</sup>. Se utiliza energía eléctrica a partir de dos electrodos y la aplicación de un voltaje. El cátodo y el ánodo se encuentran separados por un electrolito. Para todos los casos, se supone la utilización de electrolizadores de óxido sólido (SOEC)<sup>40</sup>.

Si bien las tecnologías de electrolizadores alcalinos y PEM están más desarrolladas, las SOEC permiten obtener un mejor rendimiento, menores costes de inversión y operativos y una mejor eficiencia energética (pudiendo disminuir el consumo en hasta un 40 % si se le inserta calor de otro proceso<sup>41</sup>).

Sin embargo, un reto que deben sortear, además del desarrollo, es que trabajan en un rango de temperaturas superior (650-1000 °C<sup>42</sup>). Si bien esto puede resultar contraproducente para la durabilidad de ciertos materiales, posee la ventaja de trabajar con vapor de agua, lo que eleva la eficiencia energética como se mencionó anteriormente. Por otra parte, como se verá en el proceso de Fischer-Tropsch, este es altamente exotérmico, por lo que el calor residual del mismo puede utilizarse como una fuente de energía para el electrolizador<sup>43</sup>.

Electrorreducción de CO<sub>2</sub><sup>44</sup>: El CO<sub>2</sub> se reduce en el cátodo, formando CO y O<sup>2-</sup>. Los iones O<sup>2-</sup> atraviesan la membrana y liberan O<sub>2</sub> en el ánodo. El resultado variará en función de, por ejemplo, la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial estándar de reducción (E°) a pH=7. Para un E=-0,52 V se producirán las siguientes reacciones:



En el cátodo:

$$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2-}(4)$$

En el ánodo:

$$0^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}0_2 + 2e^- (5)$$

Siendo el  $O^{2-}$  el ion que se transporta.

El CO resultante de la electrorreducción junto con hidrógeno formarán gas de síntesis. Aquí se presentan dos retos: la fuente del hidrógeno y la fuente de energía (alta) para el proceso de electrorreducción.

• **Electrorreducción del agua**: El hidrógeno necesario para obtener el gas de síntesis provendrá de la electrolización del H<sub>2</sub>O en un proceso análogo al de la electrorreducción de CO<sub>2</sub>.

La reacción que se producirá en el cátodo es:

$$H_20 + 2e^- \rightarrow 0^{2-} + H_2(6)$$

Y en el ánodo:

$$0^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^- (5)$$

Los dos procesos de electrorreducción mencionados permiten obtener un combustible de aviación que reduce las emisiones, ya que el hidrógeno y la energía se obtendrán a partir de fuentes renovables. A su vez, el  $CO_2$  podrá obtenerse por medio de captura de carbono.

 Coelectrólisis: Si bien el proceso podría funcionar con la electrorreducción del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O por separado, estos dos procesos pueden realizarse en un mismo electrolizador, tratándose así de una coelectrólisis. Esta consiste en utilizar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para obtener gas de síntesis, oxígeno y una fracción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O sin reaccionar. Sucederán las siguientes reacciones:

En el cátodo:

$$H_20 + 2e^- \rightarrow 0^{2-} + H_2$$
 (6)  
 $CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + 0^{2-}$  (4)

En el ánodo:

$$0^{2-} \to \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \, (5)$$

Uno de los retos a superar es obtener el ratio de  $H_2/CO$  adecuado para la longitud de cadena que se busca obtener durante el proceso de Fischer-Tropsch. Esto puede modificarse según el potencial eléctrico que se le aplique al electrolizador.

Es importante mencionar que ya existen dispositivos de coelectrólisis a partir de  $SOEC^{45}$  con eficiencias que alcanzan el 80 %.



Una de las ventajas de la coelectrólisis es la mayor facilidad de operación y la disminución de sus costos, ya que se trabaja con una sola unidad.

Fischer-Tropsch: Como se mencionó en el apartado "Procesos principales", es un proceso termoquímico en el cual se utiliza un catalizador donde el gas de síntesis de la etapa anterior es convertido en diversos hidrocarburos. En este caso, el hidrocarburo de interés será de la cadena C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>, aunque a pesar de los esfuerzos por tener cierta selectividad, indefectiblemente se producirán otros hidrocarburos, algunos de cadena larga<sup>46</sup>. Los de cadena corta deberán aprovecharse (por ejemplo, para cogeneración de energía) y reinsertarse en el proceso, mientras que los de cadena larga deberán fraccionarse. Por otra parte, cabe destacar que es un proceso altamente exotérmico (-*158* kJ/mol CO convertido<sup>47</sup>), por lo que dicho calor no debe desperdiciarse.

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_n H_{(2n+2)} + nH_2 O (n = 1,2,3,...)(7)$$
  
$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2 O (n = 2,3,...)(8)$$

A partir de la distribución de Anderson-Schulz-Flory (Figura 9), se puede observar que la fracción de interés ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ) se ve favorecida cuando la probabilidad de crecimiento de cadena es algo inferior al valor de 0,9. La misma es inversamente proporcional a la temperatura (la ideal será de 210 °C a 20 bar, es decir a 2000 kPa) y al ratio H<sub>2</sub>/CO (el cual debe mantenerse algo por encima de 2)<sup>48</sup>. En consecuencia, se realizará un proceso de Fischer-Tropsch de baja temperatura para minimizar la formación de hidrocarburos de cadena corta, ya que estos no los podemos fraccionar como los de cadena más larga que la deseada. Otro factor para tener en cuenta es el tipo de catalizador que se utiliza. Los catalizadores de cobalto, por ejemplo, favorecen la producción de hidrocarburos de cadena larga, a diferencia de los de hierro que favorecen la producción de metano. El ratio H<sub>2</sub>/CO, como se mencionó durante la coelectrólisis, se seleccionará a partir del potencial eléctrico aplicado a la SOEC.



Figura 9. Distribución de Anderson-Schulz-Flory<sup>49</sup>.



Hidrocraqueo: Nuevamente, es un proceso cuyo funcionamiento se explicó anteriormente en el apartado "Procesos principales". A partir de la adición de hidrógeno se produce la ruptura de cadenas largas de hidrocarburos. Para la producción de keroseno se deben emplear altas presiones (35-200 bar, es decir 3500-20000 kPa) y temperaturas (260-425 °C). La reacción general del hidrocraqueo para las parafinas obtenidas es la siguiente:

$$x C_n H_{(2n+2)} + x H_2 \to x C_{(n-m)} H_{(2(n-m)+2)} + x C_m H_{(2m+2)}$$
(9)

Si bien estos procesos funcionan por separado, existe la posibilidad de la compatibilización de los mismos de manera de mejorar la performance del proceso global. Del proceso de Fischer-Tropsch se obtendrá la fracción de interés (keroseno), cadenas de hidrocarburos cortas (que se utilizarán para generar energía y alimentar el sistema) y cadenas más largas (que se romperán a partir del hidrocraqueo).

#### **O**<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O Q HC cadena corta H<sub>2</sub>O Gas de Fischer Energía síntesis Tropsch Captura de HC CO<sub>2</sub> $CO_{21}$ CO<sub>2</sub> cadena larga Hidro CO<sub>2</sub> Ŏ2 craqueo

#### 3.2 Diagrama de bloques

Figura 10. Diagrama de bloques del proceso.

### 3.3 Métricas

Para determinar la factibilidad del proceso se evaluarán distintos indicadores a partir del producto deseado: una tonelada de SAF. Como los SAF se tratan de una mezcla de parafinas del rango C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>, para estos cálculos se utilizará C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> por tratarse de un valor medio. Se hará hincapié en:

 Eficiencia de la energía eléctrica de la red: A partir del producto deseado se tienen en cuenta las distintas eficiencias de cada etapa hasta la energía de red proporcionada. Con el fin de disminuir el uso de esta y aumentar la eficiencia, se tendrán en cuenta tanto el calor liberado durante el proceso de Fischer-Tropsch como la energía producida a partir de la cogeneración. Por lo tanto, se establecerá la relación entre la



energía generada por una tonelada de SAF (outlet) y la energía de red necesaria para producirla (inlet):

$$Ratio \ E \ Red = \frac{Energía \ SAF}{Energía \ de \ red} \ (10)$$

- Eficiencia energética global del proceso: A diferencia de la métrica anterior, se evaluará el rendimiento en función de la energía renovable (aquella que se obtiene a partir de fuentes naturales) necesaria (inlet) para obtener los MJ producidos por una tonelada de SAF (outlet).

$$Ratio E \ global = \frac{Energía \ SAF}{Energía \ renovable} \ (11)$$

Ahorro de emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente: Al provenir de fuentes renovables, las emisiones netas de CO<sub>2</sub> equivalente son nulas, ya que, si bien durante la combustión se generan emisiones, el combustible se produce con CO<sub>2</sub> capturado como materia prima. Por lo tanto, el ahorro será el CO<sub>2</sub> equivalente que se emitiría con el Jet Fuel convencional (en particular el A1 por ser el más utilizado)

Ahorro 
$$CO_2 eq = Emisiones CO_2 eq JF A1 (12)$$

Uso del agua: A los valores obtenidos de energía y de las emisiones evitadas se le añade que cantidad de agua se requiere (inlet) para obtener una tonelada de SAF (outlet). De esta manera, se obtiene el valor de la materia prima restante para el proceso (requiriéndose CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y energía). Nuevamente, se realizarán los cálculos para la longitud de cadena C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> a partir del número de moles de H<sub>2</sub>O y su masa molar.

$$Uso H_2 O = moles H_2 O x masa molar (13)$$

Más allá de los cálculos de las métricas, se tuvo en cuenta la longitud de cadena antes mencionada determinando cual es el producto que se desea obtener de la etapa de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo. Como se mencionó previamente, según la distribución de Anderson-Schulz-Flory, para el hidrocarburo de interés se requerirá una determinada relación de  $H_2/CO$ . Esta puede ajustarse a partir del potencial aplicado en la electrólisis.

En consecuencia, este procedimiento permitirá conocer la cantidad de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y energía necesaria para el resultado deseado, permitiendo establecer relaciones entre estos, así como la disminución de las emisiones de  $CO_2$  equivalente.

# 4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Partiendo de la base de cómo se realizará el proceso global (electrorreducción, Fischer-Tropsch e hidrocraqueo), se determinarán cuáles son las alternativas más convenientes para los procesos individuales intervinientes. Esta elección se realizará a partir de la comparación entre las distintas opciones.

Una vez definido esto, se presentará el diagrama de bloques final y se realizarán los cálculos de las métricas definidas en la sección anterior.

# UNIVERSITAT DE BARCELONA

## 4.1 Selección de los procesos más convenientes

En este apartado se definen las alternativas más convenientes de los procesos seleccionados. Estos son:

- Electrorreducción de CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O o coelectrólisis:

La coelectrólisis, como se mencionó en el apartado anterior, es la combinación de la electrorreducción del  $CO_2$  y del  $H_2O$ . Para ambos casos, y extrapolándolo a la coelectrólisis, la entalpía del proceso es casi constante, ya que al aumentar la demanda de calor disminuye la demanda de energía eléctrica. El consumo energético de la coelectrólisis es ligeramente inferior que el de las electrorreducciones por separado, como puede observarse en la Figura 11.



Figura 11. Demanda energética de los procesos de electror reducción $^{50}$ .

Además, en la actualidad existen equipos que realizan la coelectrólisis en un solo paso, no solo aumentando la eficiencia del proceso sino también disminuyendo los costos de inversión y operativos por operar en una sola unidad, a la vez que dota de flexibilidad al proceso. Esto se verá favorecido al utilizar el calor residual del proceso de Fischer-Tropsch, pudiendo alcanzar una eficiencia del 82 % para el ratio  $H_2/CO$  igual a  $2^{51}$ .

- Fischer-Tropsch e hidrocraqueo secuencial o en un solo reactor:

Durante "Descripción del proceso" se mencionó que es posible realizar los procesos en un solo reactor, pudiendo apreciarse con claridad en la Figura 12 las variaciones de la eficiencia. La selectividad (eficiencia) es mayor al trabajar con un solo reactor que al hacerlo de manera secuencial. Para el caso secuencial se utiliza un catalizador en serie de platino y zeolitas (Fischer-Tropsch) y de cobalto o renio y alúmina (hidrocraqueo), mientras que para el caso de un solo reactor no se los coloca en serie,



sino mezclados en iguales cantidades. En ambos casos, los catalizadores se encuentran diluidos con alfa-alúmina inerte $^{52}$ .



Figura 12. Selectividad FT e hidrocraqueo en conjunto respecto a dos unidades secuenciales <sup>53</sup>.

Con los datos de la figura, se estima que para una conversión de CO del  $36\pm1$  % (el CO no convertido se recircula) se obtiene una selectividad del  $34\pm2$  % para el rango C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> y del  $38\pm2$  % para el rango C<sub>21+</sub>. En cambio, bajo la metodología secuencial, la mayor selectividad se produce para la misma conversión de CO con selectividades algo inferiores ( $28\pm2$  % y  $29\pm2$  % respectivamente). En consecuencia, la eficiencia (selectividad) será cercana al  $72\pm4$  % para el sistema conjunto y cercana al  $67\pm4$  % para el sistema secuencial.

Tabla 5. Comparación de FT e HC secuencial y en un único reactor.

Conversión CO 36±1 %	Secuencial	Único reactor
Selectividad C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> %	28±2 %	34±2 %
Selectividad C <sub>21+</sub> %	29±2 %	38±2 %
Selectividad total	67±4 %	72±4 %

Esta configuración híbrida produce un hidrocraqueo inmediato en el reactor, evitando la acumulación de ceras en el lecho y la necesidad de añadir  $H_2$  por separado.

Para los demás hidrocarburos se supone el peor de los escenarios, donde los hidrocarburos del rango menor a  $C_{10}$  se valorizan energéticamente, generando un proceso de cogeneración de energía y disminuyendo la energía de red necesaria.



Según la distribución de Anderson-Schulz-Flory, la mayoría pertenecen al rango  $C_5$ - $C_{11}$  y una fracción menor a  $C_2$ - $C_4$ . Por lo tanto, para calcular la energía generada a partir de la combustión, se toma un valor medio de  $C_7$ .

#### 4.2 Balances de materia y energía

En primer lugar, a partir de la tonelada de SAF objetivo y su poder calorífico medio (44,65 MJ/kg), se determina cual será la energía que podrá generarse (44650 MJ).

Para establecer la cantidad de moles que hay en la tonelada de SAF objetivo, siendo que la longitud de cadena de los SAF es de C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>, se establece como objetivo la cadena  $C_{13}H_{28}$ , cuya masa molar es de *184* g/mol.

Las reacciones que tienen lugar en la unidad de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo serán:

$$nCO + (2n+1)H_2 \to C_n H_{(2n+2)} + nH_2 O (n = 1,2,3,...)(7)$$
  
$$x C_n H_{(2n+2)} + x H_2 \to x C_{(n-m)} H_{(2(n-m)+2)} + x C_m H_{(2m+2)} (9)$$

Por lo tanto, a partir de la reacción (7), se conoce la cantidad de moles de CO,  $H_2$  y  $H_2O$ . Los resultados son los siguientes:

	$C_{13}H_{28}$	СО	$H_2$	H <sub>2</sub> O
Masa molar (g/mol)	184	28	2	18
Moles por cada mol de $C_{13}H_{28}$	1	13	27	13
Moles	5435	70655	146745	70655
Masa (kg)	1000,04	1978,34	293,49	1271,79

Tabla 6. Estequiometría de Fischer-Tropsch.

Es a partir de esta estequiometría que se obtuvo el ratio  $H_2/CO$  al que debe trabajar el reactor de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo. La relación es de 2,08, acorde a lo requerido para la maximización de la obtención de la longitud de cadena deseada según la distribución de Anderson-Schulz-Flory, como se explicó en "Descripción del proceso" (trabajando a 210 °C y 20 bar, es decir a 2000 kPa). Este ratio se seleccionará en el coelectrolizador, siendo además el valor que maximiza el rendimiento del equipo. Otro valor modificaría la probabilidad de crecimiento de la longitud de cadena y por lo tanto el rendimiento del proceso.

Conociendo la energía que se obtendrá de los SAF objetivo y la selectividad (equivalente al rendimiento) del 72 % (es decir, un 72 % de los productos tendrán la longitud de cadena deseada, mientras que el 28 % restante serán de una longitud menor) para la unidad de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo, se conoce que en esta unidad deberán producirse *62014* MJ:

$$E FT + HC = \frac{Energia SAF}{0.72} = 62014 MJ(14)$$

Como se mencionó antes del cálculo, esta selectividad permite conocer que cantidad de hidrocarburos son de cadena inferior e igual a  $C_{10}$  o superiores. El número de moles de hidrocarburos iguales o mayores a  $C_{10}$  deberá ser *5435* mol, de manera de asegurarse que se cumple con el objetivo deseado. En consecuencia, el proceso conjunto de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo deberá generar una cantidad superior de moles.

moles 
$$FT + HC = \frac{moles C_{13}H_{28}}{0,72} = 7548,61 \ mol = 7549 \ mol \ (15)$$



Por lo tanto, los moles de hidrocarburos inferiores a  $C_{10}$  son la diferencia entre ambos (2114 mol). Estos se utilizarán para cogeneración de energía, disminuyendo así el consumo de energía de red y aumentando la eficiencia del proceso. Según la distribución de Anderson-Schulz-Flory, para la probabilidad de crecimiento de cadena cercana a 0,9, la mayoría de los hidrocarburos fuera del rango  $C_{12}$ - $C_{20}$  serán del rango  $C_5$ - $C_{11}$  y  $C_{20+}$ , mientras que una fracción minoritaria de estos pertenecerán a  $C_1$  y a  $C_2$ - $C_4$ . Una aproximación porcentual puede apreciarse en la Tabla 7.

Tabla 7. Productos estimados del proceso de Fischer-Tropsch a 210 °C, 2000 kPa y H<sub>2</sub>/CO=2,08.

α≈0,9	$C_1$	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C5-C11	C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>20+</sub>
%	1	8	28	31	32

Tomando como valor medio la cadena C<sub>7</sub> (cuyo poder calorífico es de 46 MJ/kg y su masa molar es de 0, 1 kg/mol<sup>54</sup>), se calcula el aporte energético que se obtendría al valorizarla energéticamente durante el proceso de cogeneración. Esto permitiría disminuir el consumo de la energía de red, aumentando así su eficiencia.

El aporte energético de la cogeneración de los moles de hidrocarburos inferiores a  $C_{10}$  (2114 mol) será de 9724 MJ:

E Cogeneración = 
$$46 \frac{MJ}{kg} 0,1 \frac{kg}{mol} 2114 mol = 9724 MJ (16)$$

A esta energía de cogeneración de la fracción no deseada se le debe añadir el calor liberado por el proceso de Fischer-Tropsch. Como se mencionó, este es de -158 kJ/mol por cada mol de CO convertido. La fracción de CO no convertida se recirculará.

Al igual que en el caso de la cogeneración, el calor liberado se utilizará para disminuir la energía de red requerida. Al contar con 70655 mol de CO, el calor liberado será de 11163 MJ:

$$Q FT + HC = 158 \frac{kJ}{mol} \frac{1 MJ}{1000 kJ}$$
 70655 mol = 11163 MJ (17)

Previo a determinar la energía de red necesaria, es imperioso calcular la energía que deberá entregar el proceso de coelectrólisis (teniendo en cuenta una eficiencia del 80 %) a la etapa de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo:

$$E Coelectrólisis = \frac{E FT + HC}{0.8} = 77517 MJ (18)$$

Por lo tanto, para obtener la energía liberada por una tonelada de SAF, la energía necesaria proporcionada por la red será la energía de la coelectrólisis (que es en función de su eficiencia y de la energía del proceso de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo, que también posee su eficiencia), el aporte energético del calor liberado por el proceso de Fischer-Tropsch y la energía entregada por el proceso de cogeneración.

Entonces:

$$E Red = E Coelectrólisis - Q FT + HC - E Cogeneración = 56630 MJ (19)$$



## 4.3 Métricas del proceso

Con los balances realizados en el apartado anterior se pueden obtener las métricas del proceso.

- Eficiencia de la energía eléctrica de la red:

Ratio E Red = 
$$\frac{44650}{56630} \frac{MJ}{MJ} = 0,79 (10)$$

Es decir, el rendimiento será del 79 %. Si lo comparamos con los rendimientos más altos para las distintas materias primas vistas en la Tabla 4 en "Tipos de materia prima y sus rendimientos", es claro que se trata de una metodología competitiva. En la Tabla 8 se comparan los procesos que dotan de mayor rendimiento a cada materia prima con el proceso que se evalúa en el trabajo.

Materia prima	Proceso	Rendimiento de los SAF	
Aceites de cocina con	Craqueo catalítico e	Hasta 60 %	
alta viscosidad	hidrogenación/aromatización		
Restos de comida, lodos	Licuefacción hidrotérmica e	65 %	
de aguas residuales,	hidrotratamiento		
mezcla de restos de			
comida y grasas			
$CO_2$	Coelectrólisis y FT+HC en un	79 %	
	solo reactor		
Residuos plásticos	Hidrocraqueo catalítico	85,9 %	
LDPE			
Aceites de cocina	Hidrodesoxigenación catalítica	97 %	
pretratados con enzimas			

Tabla 8. Comparación de rendimientos.

Si bien otros métodos poseen rendimientos superiores, la solución no se realiza por una sola vía. Además de poseer un rendimiento competente, cabe destacar el ahorro de las emisiones producto de la captura de  $CO_2$  que se calculará más adelante.

#### - Eficiencia energética global del proceso:

Para calcular la eficiencia energética global se debe seleccionar que tipo de energía renovable se utilizará. Se realizará el cálculo con el aporte de energía solar fotovoltaica y con energía eólica, ya que son tecnologías factibles de utilización en una potencial planta de producción de SAF.

Actualmente, el rendimiento promedio de la energía solar fotovoltaica se encuentra en el  $20 \%^{55}$ , mientras que para la energía eólica es de un  $45 \%^{56}$ .

$$\begin{aligned} &Ratio \ E \ global = \frac{44650}{\frac{56630}{0,2}} \frac{MJ}{MJ} = 0,16\ (11) \\ &Ratio \ E \ global = \frac{44650}{\frac{56630}{0,45}} \frac{MJ}{MJ} = 0,35\ (11) \end{aligned}$$



Por lo tanto, utilizando energía solar fotovoltaica el rendimiento será del 16 % y utilizando energía eólica se obtendrá un rendimiento del 35 %. La selección de una tecnología por sobre la otra dependerá, además del rendimiento, de la escala de producción y de los costos.

De todas formas, en ambos casos es notable la significativa disminución en el rendimiento debido a las eficiencias de la fuentes de energía renovable. Sin embargo, es menester que la energía sea provista de esta manera, con el objetivo de disminuir las emisiones carbonosas como se explica a continuación.

#### - Ahorro de emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente:

En consonancia con lo arriba mencionado, además de la eficiencia energética, otra variable fundamental para tener en cuenta es la disminución de las emisiones de  $CO_2$  equivalente, que es el propósito de los SAF. Para dicho cálculo se debe contemplar que el ahorro es equivalente a las emisiones que habría generado un Jet Fuel tradicional, ya que los SAF producen emisiones, pero se las considera netas por provenir del  $CO_2$  capturado para realizar la coelectrólisis.

Con el objetivo de determinar las emisiones que se habrían generado, estas se calculan a partir del combustible Jet-A1 por ser el más utilizado. Este posee una densidad de  $0.8 \text{ kg/l}^{57}$  y un factor de emisión de 2,54 kg CO<sub>2</sub> equivalente por litro<sup>58</sup>. Por lo tanto, para una tonelada de Jet-A1, las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente serían de:

$$CO_2 \ eq \ Jet - A1 = \frac{1000 \ kg}{0.8 \ \frac{kg}{l}} \ 2.54 \ \frac{kg \ CO_2 \ eq}{l} \frac{1}{1000 \ kg \ SAF} = 3.17 \ \frac{kg \ CO_2 \ eq}{kg \ SAF} \ (20)$$

Para demostrar que dicho resultado es congruente, el  $CO_2$  capturado necesario para producir una tonelada de  $C_{13}H_{28}$  debe ser equivalente a las emisiones ahorradas. El resultado no será exacto, ya que se trabaja con la longitud de cadena mencionada y los SAF son una mezcla de parafinas. El valor se obtiene a partir del número de moles utilizados en la coelectrólisis. Por medio de la ecuación (4), se sabe que la relación de  $CO_2$  y CO es igual a 1.

$$CO_2 + 2e^- \to CO + O^{2-}$$
 (4)

Así, el CO<sub>2</sub> capturado dependerá del número de moles y su peso molecular:

$$CO_2 \ capturado = 70655 \ mol \ 44 \ \frac{g}{mol} = 3108,82 \ kg \ CO_2 \ eq = 3,11 \ \frac{kg \ CO_2 \ eq}{kg \ SAF}$$
(21)

Como puede observarse, a pesar de realizar los cálculos a partir de una parafina en particular, el resultado resulta congruente.

Como se mencionó, el ahorro de emisiones es equivalente a las que se generarían al utilizar un Jet Fuel convencional:

Ahorro 
$$CO_2eq = CO_2eq JFA1 = 3, 17 \frac{kg CO_2 eq}{kg SAF}$$
 (12)

Es decir que, por cada kilogramo de SAF utilizado, se evita la emisión de 3,17 kg de CO<sub>2</sub> equivalente que generaría un kilogramo de Jet-A1.



#### - Uso del agua:

Conociendo la energía necesaria y la cantidad de  $CO_2$  que se debe capturar para realizar la electrólisis, a partir de la ecuación (6) se determinará la cantidad de  $H_2O$  utilizada como materia prima.

$$H_2 0 + 2e^- \rightarrow 0^{2-} + H_2$$
 (6)

Como se puede observar, el número de moles de  $H_2O$  es proporcional al de  $H_2$  (misma cantidad que en la reacción de Fischer-Tropsch). Entonces:

Uso 
$$H_20 = 146745 \ mol \ 18 \ \frac{g}{mol} = 2641 \ kg \ (13)$$

Teniendo en cuenta que la densidad del agua es de *I* kg/l, para cada kilogramo de SAF se utilizarán aproximadamente 2,6 litros de agua, frente a los 2,89 l/kg que requiere el keroseno<sup>59</sup>.

### 4.4 Diagrama de flujo



Figura 13. Diagrama de flujo.

En la Figura 13 se puede sintetizar el proceso descripto a lo largo del trabajo. A partir de fuentes renovables se generará energía para alimentar al equipo de coelectrólisis. En cuanto a las materias primas que este equipo requiere, se utilizarán  $CO_2$  capturado y H<sub>2</sub>O. Una parte de estos elementos no reaccionarán en el equipo y serán recirculados para finalmente utilizarse. En el electrolizador, el movimiento de cargas se dará por medio del ion  $O^{2-}$ , liberando  $O_2$  y produciendo gas de síntesis.

Este gas de síntesis, como se ha calculado, tendrá una relación de  $H_2/CO$  de 2,08, favoreciendo la formación de las cadenas de interés en un reactor unificado de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo.

De dicho reactor, se obtendrán los siguientes outlets:

- Calor (Q), que por medio de un intercambiador de calor aportará energía al proceso, reduciendo la cantidad de energía que se debe producir, aumentando la eficiencia.
- Hidrocarburos ligeros, que mediante un proceso de cogeneración también aportarán energía al proceso, aumentando la eficiencia.



- Hidrocarburos pesados, que se romperán de manera inmediata en el reactor, formando hidrocarburos con la longitud de cadena de interés (los SAF).
- Los SAF.

En la Tabla 9, se puede observar un resumen de los inlets y outlets arriba descriptos, obtenidos a partir de las métricas. La energía de red necesaria para producir los SAF no es significativamente elevada debido a la eficiencia que presenta el proceso. Sin embargo, para lograr la descarbonización (a partir del CO<sub>2</sub> utilizado como materia prima junto con el agua), se deberán utilizar energías renovables, lo que disminuye la eficiencia (se puede observar en la cantidad significativamente mayor de MJ necesarios).

	SAF	Energía de red (inlet)	Energías renovables (inlet)	CO <sub>2</sub> (inlet)	H <sub>2</sub> O (inlet)
kg	1000	-	-	3109	2641
MJ	44650	56630	i) 283150 ii) 125844	-	-

Tabla 9. Balances de materia y energía.

Para energías renovables se tiene en cuenta si la fuente de energía es solar fotovoltaica (i) o eólica (ii).

# 5. CONCLUSIONES

A lo largo del trabajo se desarrolló un marco teórico para contextualizar la situación actual de los SAF, de manera de evaluar la eficiencia del proceso novedoso de producción planteado como objetivo y comprobar su viabilidad como alternativa competitiva.

En base a la bibliografía analizada, se tuvieron en cuenta diversas rutas para la producción de los SAF a partir de  $CO_2$  debido a los bajos rendimientos generalizados de las diversas materias primas estudiadas y sus respectivos procesos. A partir de la importancia de contar con una producción de H<sub>2</sub> generado con energías renovables mediante electrólisis y a la conveniencia de utilizar dicho H<sub>2</sub> para formar un gas de síntesis, se determinó que la alternativa más prometedora partiendo de  $CO_2$  como materia prima es el camino de la electrorreducción. Una vez obtenido el gas de síntesis, el paso siguiente es el proceso termocatalítico de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo.

Habiendo determinado que el proceso más conveniente era electrorreducción seguido de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo, se evaluó si era más conveniente la realización de dichos procesos de manera secuencial o de manera conjunta. Al comparar las distintas eficiencias se pudo concluir que, en ambos casos, resulta más conveniente trabajar en una sola unidad. Esto no solo se debe a un aumento en la eficiencia, sino a una mayor facilidad de operación, flexibilidad y disminución de costes.

En el caso de la coelectrólisis se pueden alcanzar eficiencias de hasta un 82 % gracias a la provisión del calor excedente del proceso de Fischer-Tropsch y, para la unidad de este último con hidrocraqueo en un solo reactor, se alcanzan eficiencias de un  $72\pm4$  % (alrededor de un 5 % más que en el proceso secuencial).

A partir del cálculo de las distintas métricas consideradas como relevantes se determinó la competitividad del método en comparación con las demás alternativas actuales.



En concreto, se pudo establecer que el rendimiento energético para la producción de una determinada cantidad de SAF (en este caso una tonelada) a partir de la energía de red es del 79 %. Si se lo compara con los rendimientos más elevados para las diversas materias primas, la producción a partir de  $CO_2$  con el método seleccionado solo se ubica por debajo del hidrocraqueo catalítico de residuos plásticos y de hidrodesoxigenación catalítica de aceites de cocina pretratados con enzimas. Este rendimiento es alto en parte por el aporte de la cogeneración producida a partir de los hidrocarburos de cadena menor a  $C_{10}$ . Si bien al valorizarlos energéticamente (se los combustiona) las emisiones netas son nulas debido a que provienen del  $CO_2$  capturado y de H<sub>2</sub> generado con energías renovables, la mayoría de estas podrían aprovecharse para otras utilidades en detrimento del rendimiento del proceso.

Sin embargo, el objetivo principal, más allá de resultar competitivo desde el punto de vista de la eficiencia, es que las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente de los SAF sean nulas, de manera de contribuir con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas y los compromisos asumidos por la Unión Europea a partir del Acuerdo de París. Para ello, la fuente de energía para producir el H<sub>2</sub> (verde) deberá ser una fuente renovable (al igual que la fuente del CO, que es el CO<sub>2</sub> capturado y energía). Al contemplar esto, el rendimiento energético disminuye significativamente hasta un 16 % si se utiliza energía solar fotovoltaica y a un 35 % si se utiliza energía eólica. Por lo tanto, es importante destacar que se deben utilizar energías renovables con la mayor eficiencia de conversión a energía eléctrica posible. Afortunadamente, a partir de las economías de escala y la trayectoria tecnológica, estas eficiencias incrementarán y los costes disminuirán. De todas formas, si bien con las eficiencias actuales disminuye la eficiencia global del proceso, esto no quita el ahorro de las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente, que es el fundamento por el cual se busca producir SAF. También cabe destacar que este método produce una disminución del 10 % respecto al uso del agua que conlleva el Jet Fuel tradicional.

Por lo tanto, a partir de lo desarrollado, se puede determinar que el proceso novedoso que realiza en simultáneo procesos ya conocidos (tanto los de electrorreducción como los de Fischer-Tropsch e hidrocraqueo) es una ruta alternativa viable y competitiva para producir SAF que cumplan los requerimientos de calidad necesarios, alcanzando altas eficiencias, disminuyendo las emisiones y teniendo un horizonte de mejoras disponibles a partir del desarrollo tecnológico. Esto de ninguna manera anula otro tipo de procesos de producción de SAF ya que, como se mencionó durante el trabajo, se proyecta que la demanda de los mismos aumente significativamente. Esto solo se podrá lograr complementando los distintos procesos productivos.



# BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. (2016). *Keroseno*. https://www.insst.es/documents/94886/289981/DLEP+106.pdf/cbece20a-5939-4582ae8c-95cfe3bc0204?version=1.0&t=1528396217148
- <sup>2</sup> Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. (2016). Keroseno. https://www.insst.es/documents/94886/289981/DLEP+106.pdf/cbece20a-5939-4582ae8c-95cfe3bc0204?version=1.0&t=1528396217148
- <sup>3</sup> Annamalai, Kalyan; Ishwar Kanwar Puri (2006). *Combustion Science and Engineering*.
- <sup>4</sup> Shell. *Jet fuel grades*. https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/civil-jet-fuel-grades.html [Consulta: 12 de marzo de 2023]
- <sup>5</sup> Hao Huang, I. F. S. F. (2015). Challenges in More Electric Aircraft (MEA). https://tec.ieee.org/newsletter/july-august-2015/challenges-in-more-electric-aircraft-mea [Consulta: 5 de abril de 2023]
- <sup>6</sup> Schwab, A., Thomas, A., Bennett, J., Robertson, E., & Cary, S. (2018). *Electrification of Aircraft: Challenges, Barriers, and Potential Impacts.* https://www.nrel.gov/docs/fy22osti/80220.pdf.
- <sup>7</sup> AIRBUS. *Exploring hydrogen. The impact, challenges and options.*
- <sup>8</sup> Unión Europea. (2017). Combustibles de aviación. https://climate.ec.europa.eu/euaction/transport-emissions/reducing-emissions-aviation\_en [Consulta: 24 de marzo de 2023]
- <sup>9</sup> International Air Transport Association. What is SAF?
- <sup>10</sup> CNBC. (2022, February 11). Sustainable Aviation fuel costs more but consumers will be willing to pay, IATA chief says. https://www.cnbc.com/2022/02/11/sustainable-aviationfuel-costs-more-but-consumers-willing-to-pay-iata.html
- <sup>11</sup> JetAFuel; Simpleflying [en línea]: Precio diario Jet Fuel. https://jet-a1-fuel.com/; https://simpleflying.com/saf-cost-competitive-jet-fuel/?newsletter [Consulta: 5 de abril de 2023]
- <sup>12</sup> International Air Transport Association. (2022). Net Zero 2050. www.iata.org/flynetzero
- <sup>13</sup> Bergero, C., Gosnell, G., Gielen, D., Kang, S., Bazilian, M., & Davis, S. J. (2023). Pathways to net-zero emissions from aviation. *Nature Sustainability*. https://doi.org/10.1038/s41893-022-01046-9
- <sup>14</sup> International Air Transport Association. (2022). Net Zero 2050. www.iata.org/flynetzero
- <sup>15</sup> International Civil Aviation Organization. (2022). Informe de factibilidad de un objetivo ambicioso a largo plazo (LTAG) de reducción de las emisiones de CO2 de la aviación civil internacional.
- <sup>16</sup> International Civil Aviation Organization. (2022). Informe de factibilidad de un objetivo ambicioso a largo plazo (LTAG) de reducción de las emisiones de CO2 de la aviación civil internacional.

- <sup>17</sup> International Civil Aviation Organization. (2022). Informe de factibilidad de un objetivo ambicioso a largo plazo (LTAG) de reducción de las emisiones de CO2 de la aviación civil internacional.
- <sup>18</sup> International Civil Aviation Organization. (2022). Sustainability Criteria for CORSIA Eligible Fuels.
- <sup>19</sup> International Civil Aviation Organization. (2022). *Sustainability Criteria for CORSIA Eligible Fuels*.
- <sup>20</sup> International Civil Aviation Organization. (2021). Process SAF aprobados por ASTM. https://www.icao.int/environmental-protection/GFAAF/Pages/Conversionprocesses.aspx [Consulta: 21 de mayo de 2023]
- <sup>21</sup> Manochio, C., Andrade, B. R., Rodriguez, R. P., & Moraes, B. S. (2017). Ethanol from biomass: A comparative overview. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 80, pp. 743–755). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.063
- <sup>22</sup> Csonka, S., Caafi, (, & Lewis, K. C. (2022). New Sustainable Aviation Fuels (SAF) technology pathways under development. https://www.caafi.org/default.aspx
- <sup>23</sup> Unión Europea. (2021). 4Refinery Upgraded scenarios FOR integration of biofuel value chains into REFINERY processes. https://cordis.europa.eu/project/id/727531/results
- <sup>24</sup> Unión Europea. (2022). REWOFUEL REsidual soft WOod conversion to high characteristics drop-in bioFUELs. https://cordis.europa.eu/project/id/792104
- <sup>25</sup> REPSOL. (2020). *REPSOL (Puertollano) produce por primera vez en España biocombustible para aviones.*
- <sup>26</sup> Repsol. (2021). *Repsol produce en Tarragona biocombustible para aviones*. www.repsol.com
- <sup>27</sup> Repsol. (2021). *Repsol (Petronor)*. www.repsol.com
- <sup>28</sup> REPSOL. (2023). El Gobierno vasco aporta 30 millones al primer proyecto de hidrógeno de Petronor.
- <sup>29</sup> REPSOL. (2023). El Gobierno vasco aporta 30 millones al primer proyecto de hidrógeno de Petronor.
- <sup>30</sup> Repsol. (2022). *Repsol inicia las obras de construcción de la primera planta de biocombustibles avanzados de España en su refinería de Cartagena.* www.repsol.com
- <sup>31</sup> Repsol. *Repsol (instalaciones Cartagena).* https://cartagena.repsol.es/sobrecomplejo/nuestras-instalaciones [Consulta: 12 de marzo de 2023]
- <sup>32</sup> Emmanouilidou, E., Mitkidou, S., Agapiou, A., & Kokkinos, N. C. (2023). Solid waste biomass as a potential feedstock for producing sustainable aviation fuel: A systematic review. *Renewable Energy*, 206, 897–907. https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.113
- <sup>33</sup> Emmanouilidou, E., Mitkidou, S., Agapiou, A., & Kokkinos, N. C. (2023). Solid waste biomass as a potential feedstock for producing sustainable aviation fuel: A systematic review. *Renewable Energy*, 206, 897–907. https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.113

- <sup>34</sup> Garba, M. D., Usman, M., Khan, S., Shehzad, F., Galadima, A., Ehsan, M. F., Ghanem, A. S., & Humayun, M. (2021). CO<sub>2</sub> towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 2). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104756
- <sup>35</sup> Okoye-Chine, C. G., Otun, K., Shiba, N., Rashama, C., Ugwu, S. N., Onyeaka, H., & Okeke, C. T. (2022). Conversion of carbon dioxide into fuels - A review. In *Journal of CO*<sub>2</sub> *Utilization* (Vol. 62). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102099
- <sup>36</sup> Zhang, Q., Bown, M., Pastor-Pérez, L., Duyar, M. S., & Reina, T. R. (2022). CO<sub>2</sub> Conversion via Reverse Water Gas Shift Reaction Using Fully Selective Mo-P Multicomponent Catalysts. Industrial and Engineering Chemistry Research, 61(34), 12857–12865. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00305
- <sup>37</sup> Acosta Zepeda, A., (2018). Conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a productos de valor agregado usando materiales amino nanoestructurados metal-orgánicos (NH2-Nano-MOFs). Tésis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma Metropólitana de Azcapotzalco.
- <sup>38</sup> Okoye-Chine, C. G., Otun, K., Shiba, N., Rashama, C., Ugwu, S. N., Onyeaka, H., & Okeke, C. T. (2022). Conversion of carbon dioxide into fuels A review. In *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* (Vol. 62). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102099
- <sup>39</sup> Graves, C., Ebbesen, S. D., Mogensen, M., & Lackner, K. S. (2011). Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with renewable or nuclear energy. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Issue 1, pp. 1–23). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.014
- <sup>40</sup> Hernández Rodríguez, E. M., (2018). Solid Oxide Electrolysis Cells electrodes based on mesoporous materials. Tésis de Doctorado en Programa de Nanociencias. Universitat de Barcelona.
- <sup>41</sup> Roy, S., & Ethakota, M. (2022). Solid oxide electrolysis cell (SOEC): Potential technology for low-cost green H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> Tech. https://h2-tech.com/articles/2022/q4-2022/special-focusfuture-of-hydrogen-energy/solid-oxide-electrolysis-cell-soec-potential-technology-forlow-cost-green-h-sub-2-sub/
- <sup>42</sup> International Energy Agency. (2019). The Future of Hydrogen Report for the G20.
- <sup>43</sup> Meurer, A., & Kern, J. (2021). Fischer-tropsch synthesis as the key for decentralized sustainable kerosene production. *Energies*, 14(7). https://doi.org/10.3390/en14071836
- <sup>44</sup> Merino García, I. (2015). Electrorreducción de dióxido de carbono en fase gas para la producción de hidrocarburos. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos. Universidad de Cantabria.
- <sup>45</sup> Sunfire. (2019). Sunfire puts first Co-electrolysis into operation and starts scaling. www.sunfire.de
- <sup>46</sup> Kirsch, H., Lochmahr, N., Staudt, C., Pfeifer, P., & Dittmeyer, R. (2020). Production of CO<sub>2</sub>neutral liquid fuels by integrating Fischer-Tropsch synthesis and hydrocracking in a single micro-structured reactor: Performance evaluation of different configurations by



factorial design experiments. In *Chemical Engineering Journal*, 393. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124553

- <sup>47</sup> Luis, J., Castillo, E., & Guerrero Ruiz, A. (2017). *Fischer-Tropsch synthesis over carbon*supported Ru-based catalysts.
- <sup>48</sup> Rouxhet, A. (2022). *Modelling and kinetic study of a Fischer-Tropsch reactor for the synthesis of e-kerosene*. https://lib.uliege.be
- <sup>49</sup> Rouxhet, A. (2022). *Modelling and kinetic study of a Fischer-Tropsch reactor for the synthesis of e-kerosene*. https://lib.uliege.be
- <sup>50</sup> Hernández Rodríguez, E. M., (2018). Solid Oxide Electrolysis Cells electrodes based on mesoporous materials. Tésis de Doctorado en Programa de Nanociencias. Universitat de Barcelona.
- <sup>51</sup> Sunfire. (2021). Sunfire factsheet SynLink SOEC.
- <sup>52</sup> Kirsch, H., Lochmahr, N., Staudt, C., Pfeifer, P., & Dittmeyer, R. (2020). Production of CO<sub>2</sub>neutral liquid fuels by integrating Fischer-Tropsch synthesis and hydrocracking in a single micro-structured reactor: Performance evaluation of different configurations by factorial design experiments. In *Chemical Engineering Journal*, 393. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124553
- <sup>53</sup> Kirsch, H., Lochmahr, N., Staudt, C., Pfeifer, P., & Dittmeyer, R. (2020). Production of CO<sub>2</sub>neutral liquid fuels by integrating Fischer-Tropsch synthesis and hydrocracking in a single micro-structured reactor: Performance evaluation of different configurations by factorial design experiments. In *Chemical Engineering Journal*, 393. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124553
- <sup>54</sup> Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. (2019). *Reglamento de seguridad contra incendios en los establecimientos industriales*.
- <sup>55</sup> Enel. (2023). Eficiencia de los paneles solares. https://corporate.enelx.com/es/question-andanswers/are-solar-panels-energy-efficient [Consulta: 6 de junio de 2023]
- <sup>56</sup> Enel. (2023). *Energía eólica*. https://www.enelgreenpower.com/es/learning-hub/energiasrenovables/energia-eolica/ventajas-energia-eolica [Consulta: 17 de junio de 2023]
- <sup>57</sup> Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. (2019). *Reglamento de seguridad contra incendios en los establecimientos industriales*.
- <sup>58</sup> Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2023). Factores de emisión.
- <sup>59</sup> Bosman, R. (2016). Water footprint of widely used construction materials: Steel, cement and glass.