



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Diseño y estudio económico de un proceso de producción de Metanol verde utilizando ProMax

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Savich Kurlenya, Mikita

Tutor/a: Cardona Navarrete, Salvador Cayetano

Cotutor/a: López Pérez, Maria Fernanda

Cotutor/a externo: PEREA MARIN, RAIMON

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

Resumen

En este trabajo de fin de grado se presenta el diseño de una planta de síntesis de metanol verde usando el programa Promax, un software especializado en la simulación y optimización de procesos químicos. El metanol es un compuesto orgánico que se obtiene a partir de la transformación de gas natural o de otras fuentes de carbono e hidrógeno y que tiene numerosas aplicaciones industriales. El trabajo también presenta una revisión bibliográfica sobre los procesos convencionales de síntesis de metanol, las tecnologías de electrólisis para la obtención de hidrógeno verde y la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, sus desafíos y oportunidades en el escenario actual.

El diseño se fundamenta en los criterios de la sostenibilidad, en la reducción del impacto ambiental y en el aprovechamiento óptimo de los recursos. Para ello, se evalúan las distintas alternativas tecnológicas existentes para la producción de metanol, así como los aspectos económicos que influyen en su viabilidad, realizando una estimación de los costes de capital y los costes operativos asociados a la planta.

Palabras clave: Diseño de procesos; Metanol verde; ProMax; Estudio económico; Hidrógeno; Dióxido de carbono.

Resum

En aquest treball de fi de grau es presenta el disseny d'una planta de síntesi de metanol verd usant el programa Promax, un programari especialitzat en la simulació i optimització de processos químics. El metanol és un compost orgànic que s'obté a partir de la transformació de gas natural o d'altres fonts de carboni i hidrogen i que té nombroses aplicacions industrials. El treball també presenta una revisió bibliogràfica sobre els processos convencionals de síntesis de metanol, les tecnologies d'electròlisis per a l'obtenció d'hidrogen verd i la captura i emmagatzematge de diòxid de carboni, els seus desafiaments i oportunitats en l'escenari actual.

El disseny es fonamenta en els criteris de la sostenibilitat, en la reducció de l'impacte ambiental i en l'aprofitament òptim dels recursos. Per a això, s'avaluen les diferents alternatives tecnològiques existents per a la producció de metanol, així com els aspectes econòmics que influeixen en la seua viabilitat, realitzant una estimació dels costos de capital i els costos operatius associats a la planta.

Paraules clau: Disseny de processos; Metanol verd; ProMax; Estudi econòmic; Hidrogen; Diòxid de carboni.

Abstract

This final degree project presents the design of a green methanol synthesis plant using Promax, a software programme specialised in the simulation and optimisation of chemical processes. Methanol is an organic compound obtained from the transformation of natural gas or other carbon and hydrogen sources and has numerous industrial applications. The paper also presents a literature review on conventional methanol synthesis processes, electrolysis technologies for obtaining green hydrogen and carbon dioxide capture and storage, their challenges and opportunities in the current scenario.

The design is based on the criteria of sustainability, reduction of environmental impact and optimal use of resources. To this end, the different existing technological alternatives for methanol production are evaluated, as well as the economic aspects that influence their viability, estimating the capital and operating costs associated with the plant.

Keywords: *Process design; Green Methanol; ProMax; Feasibility study; Hydrogen; Carbon Dioxide.*

Índice general

Resumen	I
Índice general	III
Índice de figuras	V
Índice de tablas	VI
1. Introducción	1
1.1. El metanol	1
1.2. Antecedentes históricos	4
1.3. Escenario actual	6
2. Objetivos	11
2.1. Objetivo académico	11
2.2. Objetivos técnicos	11
3. Producción industrial de metanol	12
3.1. Reacciones en la síntesis de metanol	12
3.2. Cinética química y equilibrio de las reacciones	15
3.3. Metanol a partir de gas natural	19
3.4. Metanol a partir de fuentes de biomasa	21
3.5. Metanol a partir de la hidrogenación catalítica del dióxido de carbono	23
3.6. Captura y almacenamiento para la producción de dióxido de carbono verde	25
3.7. Electrólisis para la producción de hidrógeno verde	29
3.8. Descripción de la síntesis de metanol	33
3.9. Purificación en la obtención de metanol	36
4. Revisión de los procesos convencionales en la producción de metanol	39
4.1. Introducción a los procesos productivos	39
4.2. Catalizadores	39
4.3. Proceso BASF de altas presiones	43
4.4. Proceso ICI de bajas presiones	44
4.5. Proceso Lurgi de bajas presiones	46

5. Diseño en ProMax	48
5.1. Alimentación del proceso	50
5.2. Diseño del lazo de síntesis	50
5.3. Recirculación complementaria al lazo de síntesis	59
5.4. Proceso de purificación	61
5.5. Resultado de la producción propuesta	63
6. Estudio económico	64
6.1. Costes de capital	64
6.2. Costes de operación	70
6.3. Cálculo de los costes de ejecución	73
6.4. Análisis de rentabilidad	74
7. Conclusiones	76
Bibliografía	78

Índice de figuras

1.1. Molécula de metanol. Elaboración propia	1
1.2. Demanda por regiones. Fuente [6]	3
1.3. Demanda de metanol. Fuente [5]	4
1.4. Evolución en las medidas contra el cambio climático. [9]	7
1.5. Impacto de la temperatura. Fuente [9]	8
1.6. Categorización los colores del proceso de producción según el origen de las materias primas. Fuente [5]	10
3.1. Modelos cinéticos propuestos en la bibliografía a lo largo de los años. Fuente [13]	17
3.2. Proceso de absorción y desorción con MEA. Fuente [19].	27
3.3. Diagrama de una planta de producción de hidrógeno verde mediante tecnología de electrólisis alcalina. Fuente [21].	30
3.4. Esquema de operación de una celda PEM. Fuente [22].	32
3.5. Esquema de un reactor tipo adiabático alternativo tipo extinción. Fuente [23].	35
3.6. Esquema de un reactor tipo isotérmico. Fuente [23].	35
4.1. Mecanismo A. Fuente [16]	44
4.2. Mecanismo B. Fuente [16]	44
4.3. Diagrama del proceso ICI. Fuente [23]	46
4.4. Diagrama del proceso Lurgi. Fuente [23]	47
5.1. Diagrama de flujo del proceso simplificado.	48
5.2. Diagrama del proceso.	49
5.3. Diagrama de la zona de alimentación del proceso	50
5.4. Simulación del reactor ensayo I.	54
5.5. Resultados comparativos de simulación en ProMax con la fuente [14]. Los colores corresponden a cada compuesto	55
5.6. Simulación del reactor ensayo II.	56
5.7. Resultados comparativos de simulación en ProMax con la fuente [26].	57
5.8. Lazo de síntesis diseñado.	58
5.9. Diseño del lazo de separación y recirculación.	59
5.10. Diseño de la columna de destilación en ProMax	62
6.1. Diagrama de flujo de caja.	75

Índice de tablas

3.1. Resumen del proceso de pirólisis. Fuente [17]	22
3.2. Reacciones de reducción en la segunda sección del proceso de gasificación. Extraído de [17]	23
3.3. Emisiones de CO_2 relacionadas con la energía (millones de toneladas). Fuente [19].	25
4.1. Formas por la que se puede desactivar un catalizador. Fuente [12]	40
4.2. Composición de catalizadores para la síntesis de metanol según distintos fabricantes. Fuente [23].	42
5.1. Corrientes simuladas en ProMax. Zona de alimentación	51
5.2. Configuración de la estequiometría de la reacción de hidrogenación del CO_2 (3.2)	52
5.3. Configuración de la estequiometría de la reacción WGS (3.3)	52
5.4. Parámetros cinéticos de las reacciones de síntesis. Fuente [14]	53
5.5. Parámetros del término de adsorción. Fuente [14]	53
5.6. Configuración de los órdenes y la constantes A de adsorción	53
5.7. Constantes de equilibrio introducidas en ProMax. Calculadas a partir de [14]	54
5.8. Especificaciones para la configuración comparativa con el estudio Vanden Bussche y Froment [14].	54
5.9. Datos de la corriente de entrada	55
5.10. Especificaciones del reactor del ensayo II.	56
5.11. Composiciones de la corriente de entrada del ensayo II.	56
5.12. Resultados obtenidos con ProMax. Composiciones y flujos del lazo de síntesis.	58
5.13. Resultados de las composiciones y flujos del lazo de recirculación.	60
5.14. Resultados de las composiciones y flujos del lazo de separadores flash.	61
5.15. Comparación en la especificación de parámetros de diseño de la torre de destilación.	62
5.16. Resultados obtenidos en ProMax. Composiciones y flujos de la purificación.	63
6.1. Formulas para el cálculo del factor del modulo simple según equipo. Fuente [28].	68
6.2. Configuraciones de los equipos del proceso	69
6.3. Resultados obtenidos para los costes de inversión de capital	69
6.4. Add caption	70
6.5. Variables consideradas en el cálculo de los coste de operación	72
6.6. Resumen de costes de equipos auxiliares	73
6.7. Resumen de los costes de operación anuales y el beneficio en \$/año	73

1 Introducción

1.1 El metanol

El metanol, también conocido como alcohol metílico, es un compuesto químico que pertenece al grupo de los alcoholes, siendo considerado el más simple de ellos. A lo largo de la historia se le han atribuido otros nombres como alcohol de madera, espíritu de madera, carbinol, hidróxido de metano y monóxido de metano. A temperatura ambiente este se presenta como un líquido incoloro de baja densidad, inflamable e insípido, con una viscosidad mínima y un sutil aroma frutal detectable a partir de los 2 ppm [1]. Es importante tener en cuenta que este alcohol primario es altamente inflamable y tóxico. Concentraciones elevadas pueden ocasionar síntomas como dolores de cabeza, falta de coordinación, dolor abdominal y náuseas, entre otros [2].

La estructura química es muy similar a la del agua. Se diferencia en el ángulo de enlace ya que el metanol tiene un ángulo de enlace $C - O - H$ es de $109,5^\circ$, ligeramente mayor que en el agua de $104,5^\circ$, esto se debe al grupo metilo, debido a que ocupa un mayor volumen que el átomo de hidrógeno. El metanol y el agua tienen propiedades similares porque ambos tienen grupos hidroxilo que pueden formar enlaces de hidrógeno. El metanol forma puentes de hidrógeno con el agua y por tanto es capaz de disolverse en todas las proporciones en este disolvente, soluble en él. Además es capaz de mezclarse de la misma forma con otros disolventes orgánicos.

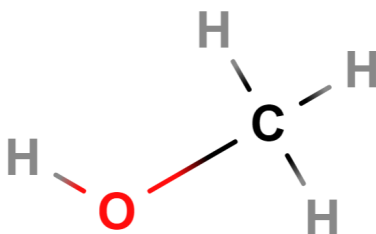


Figura 1.1: Molécula de metanol. Elaboración propia

Compuesto por cuatro átomos de hidrógeno, un átomo de oxígeno y uno de carbono, el metanol es el más simple de los compuestos orgánicos conocidos como alcoholes. El átomo de carbono central del compuesto forma cuatro enlaces, tres de los cuales se encuentran unidos a átomos de hidrógeno y uno a un grupo hidroxilo. Los átomos de carbono establecen una hibridación del tipo sp^3 y poseen una geometría del enlace en forma de tetraedro con un ángulo de enlace de $109,5^\circ$. Por el contrario, el oxígeno forma un enlace σ que se forma por hibridación de orbitales atómicos y contiene dos pares de electrones solitarios, por lo que existe una desviación en su ángulo de enlace causada por la fuerza repulsiva entre los pares de enlaces. Esto reduce el ángulo hasta los $104,5^\circ$. Así, el carbono tiene un ángulo de enlace de $109,5^\circ$ con los tres átomos de hidrógeno y un ángulo de enlace de $104,5^\circ$ con el grupo hidroxilo. Esta estructura proporciona la proporción más alta de hidrógeno a carbono de cualquier combustible líquido.

Las moléculas de metanol son del tipo polar, la polaridad de cualquier compuesto depende del momento dipolar neto del compuesto. En este caso, los átomos de carbono y oxígeno son átomos electronegativos. El oxígeno resulta ser más electronegativo que el carbono y el hidrógeno en el compuesto. Existe una diferencia de cargas eléctricas entre los átomos de la molécula de metanol. El oxígeno tiene más densidad de electrones debido a sus dos pares de electrones solitarios lo cual provoca un dipolo neto que apunta hacia el átomo de oxígeno. Además de las cargas eléctricas, la molécula también es asimétrica, lo que anula la posibilidad de no polaridad, ya que el momento dipolo-dipolo se ve anulado. Por tanto debido a la estructura asimétrica y a la distribución de cargas eléctricas resultante en un extremo negativo del momento dipolar eléctrico neto hacia el átomo de oxígeno, el metanol es una molécula polar [3].

Las uniones entre moléculas de metanol en el espacio se ven atraídas entre sí a través de puentes de hidrógeno. Estas uniones se establecen gracias a los pares de electrones libres en el átomo de oxígeno siendo esta la zona de la molécula hidrófila y la que ofrece a este alcohol primario una alta solubilidad con compuesto polares, especialmente otros alcoholes.

Con un punto de fusión de $-97,16^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $64,7^\circ\text{C}$, se trata de un líquido volátil cuando se encuentra a una temperatura y una presión atmosférica. Su estado de agregación en fase líquida es una característica que destaca por su peculiaridad ya que posee un peso molecular de 32 g mol^{-1} parecido al etano, el cual en condiciones normales, al contrario que el metanol, es un gas. Esta característica y otras ofrecen una serie de atributos favorables: su facilidad de manejo, almacenamiento, transporte, la existencia de una infraestructura industrial preparada, menores emisiones contaminantes en la combustión, mayor tasa de utilización estequiométrica de CO_2 en comparación con el metano y la aparición de tecnologías de celdas de combustible de metanol que aumentan su potencial de utilización de cara al marco presente y futuro [4].

Este compuesto químico es uno de los productos químicos más producidos a nivel mundial. El consumo mundial de metanol ha superado los 40 millones de toneladas anuales solo en Asia y cerca de los 100 millones de toneladas a nivel mundial[5]. El metanol es uno de los 4 principales productos químicos utilizados a nivel mundial. Cerca del 85% de su producción está destinada a su uso en industria química como materia prima básica en la síntesis de otras especies.

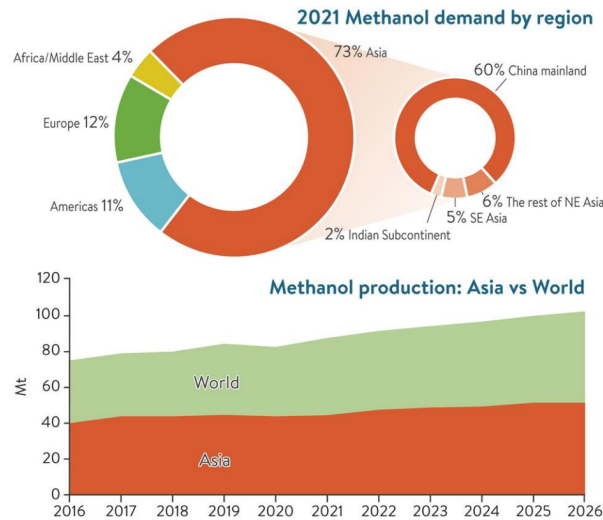


Figura 1.2: Demanda por regiones. Fuente [6]

El uso del metanol se extiende tanto como disolvente industrial y como materia prima para la producción de distintos compuestos químicos. El formaldehído es el principal químico que más metanol requiere para su producción. Para 2011 el mercado internacional demandó un 32 % del metanol para su síntesis. Actualmente esta cifra está entorno al 25 %. Otros usos del metanol como materia prima para la producción química son el ácido acético, dimetiltereftalato, metacrilato de metilo, metilaminas y halogenuros de metilo.

Cuando se trata del uso del metanol en el sector del combustible y sus aplicaciones, este resulta especialmente relevante abarcando un 31 % de su producción. Se usa una cantidad significativa de metanol próxima al 11 % para la producción de éter butílico terciario de metilo (MTBE), un aditivo que se usa en síntesis de gasolina de combustión más limpia.

Las aplicaciones están extendidas en una variedad de otros productos químicos intermedios. Los derivados se utilizan en la fabricación de innumerables productos que se encuentran presentes en distintos ámbitos cotidianos, entre ellos: resinas, adhesivos, pinturas, cosméticos, tintas, espumas, siliconas, botellas de plástico, poliéster, solventes. El metanol también se emplea como anticongelante en vehículos, combustible de bombonas de camping-gas, disolvente de tintas, tintes, resinas y adhesivos. Puede ser añadido al etanol para hacer que éste no sea apto para el consumo humano ya que el metanol resulta altamente tóxico.

El metanol también es un recurso energético utilizado en los sectores marino, automotriz y eléctrico y un recurso de energía renovable emergente como un portador potencial de hidrógeno para muchas aplicaciones futuras de celdas de combustible. El metanol es un combustible biodegradable de combustión limpia. Cada vez más, las ventajas ambientales y económicas del metanol lo convierten en un combustible alternativo atractivo para impulsar vehículos y barcos, cocinar alimentos y calentar hogares. Otros usos del metanol incluyen la desnitrificación de aguas residuales, transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel y generación de electricidad.

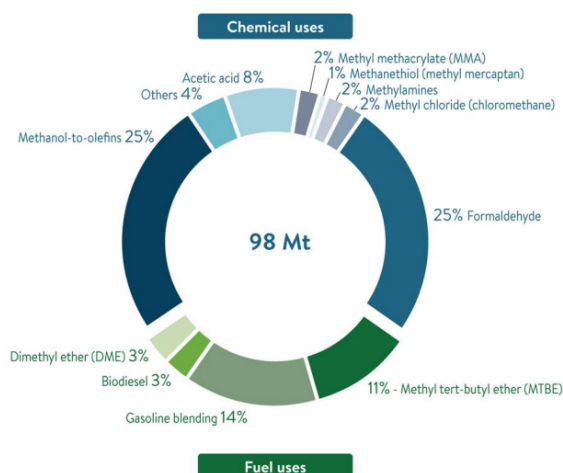


Figura 1.3: Demanda de metanol. Fuente [5]

1.2 Antecedentes históricos

El metanol ha sido un compuesto de interés para la humanidad desde hace tiempo. Los antiguos egipcios lo usaron ya en los procesos de embalsamamiento como parte de una mezcla de diversos productos que incluían cinamomo, ceras fundidas o el natrón, un carbonato y también sulfatos con el objetivo de que se desecara completamente el tejido. Líquidos de embalsamamientos modernos contienen una mezcla de formaldehído, glutaraldehído, metanol y otros disolventes. El contenido de formaldehído generalmente varía del 5 al 37 % y el contenido de metanol puede variar del 9 al 56 %. Los egipcios obtenían el metanol mediante la técnica de pirólisis de la madera.

El metanol puro se aisló por primera vez en 1661 por el científico y pionero de la experimentación química Sir Robert Boyle (1627-1691) [7], quien lo obtuvo a través de la destilación de madera de boj. Llamó a este nuevo compuesto como *adiaphorus spiritus lignorum*, más tarde llegó a ser conocido como el espíritu piroxilico. Este realizó una purificación a partir del extracto del ácido piroleñoso o vinagre de madera, por reacción con agua de cal (una suspensión acuosa de hidróxido de calcio). Sin embargo, no se comercializó durante los siguientes dos siglos. La composición exacta del vinagre de madera permaneció desconocida y no quedó registro histórico del uso del metanol ni en la industria ni en otros campos hasta el siglo XIX, cuando los investigadores Justus von Liebig (1803–1873) y Jean Baptiste André Dumas (1800–1884) en 1834 identificaron de forma independiente por primera vez la identidad química y molecular de la molécula de metanol, siendo el primero de ellos quien definía de forma correcta el compuesto como CH_3OH [8]. Ellos también se les atribuye la introducción de la palabra metileno en la química orgánica, formada a partir de la palabra griega *methy* "vinoz hylē" "madera" (grupo de árboles). La intención era que el alcohol metílico significara «alcohol preparado a partir de madera», pero debido a una mal interpretación de la lengua griega y un orden erróneo de las palabras debido a la influencia del idioma francés se usó mal la palabra "madera". El término "metilo" fue introducido alrededor de 1840 por abreviatura de metileno, y después fue utilizado para describir el alcohol metílico; expresión que la Conferencia Internacional sobre Nomenclatura Química redujo a metanol en 1892.

Desde 1835 hasta 1923 fueron varios los investigadores que trataron de sintetizar el metanol lográndose en 1857 por el químico Marcellin Berthelot vía destilación seca de la madera. Daban así inicio los primeros métodos de producción de metanol basados en la destilación destructiva de la madera. Durante esta etapa al metanol se lo conoció como “espíritu de la madera” o “alcohol de madera” refiriéndose a este método de síntesis.

Un desarrollo fundamental en la síntesis de metanol proviene de los estudios del químico francés Paul Sabatier, quien aisló el metanol sintético por primera vez en 1905. Encontró una forma de hidrogenar una gran variedad de grupos funcionales por catálisis a base de metales, y entre los numerosos compuestos que él estudió, se encuentra el catalizador a base de níquel, el cual le permitió obtener alcohol metílico por hidrogenación del monóxido de carbono.

Posteriormente en Alemania en el año 1913, Alwin Mittasch y sus colaboradores investigaban como mejorar el proceso de síntesis del amoníaco. Obtuvieron metanol a partir de gas de síntesis en presencia de catalizador óxido de hierro, compuestos orgánicos de interés. Lo cual supuso un paso decisivo para la producción a gran escala. En 1923 los Alwin Mittasch y Matthias Pier, trabajaban para la empresa BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) y desarrollaron un medio para convertir el gas de síntesis en metanol. La patente fue presentada el 12 de enero de 1926 (referencia no. 1569775). Este proceso sería denominado proceso BASF para la síntesis de metanol y partía de una alimentación basada en monóxido de carbono e hidrógeno y requería un catalizador de óxido de cromo y manganeso, además de elevadas presiones que iban desde 50 hasta 220 atm y temperaturas entre 320-450°C. Hacia 1927 daba inicio la producción de metanol en Estados Unidos, de la mano de la Corporación Comercial de Solventes (CSC) y DuPont Corporation. El proceso llevado en CSC incluye la producción de CO_2 y posteriormente la hidrogenación a metanol a 300 atmósferas empleando catalizadores de óxido de metal. El proceso de DuPont utiliza carbón para producir el gas de síntesis.

La producción moderna de metanol es más eficiente y se utilizan catalizadores capaces de funcionar a presiones más bajas. A finales del 1960 se desarrollaron las tecnologías para la síntesis de metanol a baja presión (LPM). En 1966 Imperial Chemical Industries (ICI), actualmente propiedad de Johnson Matthey, introdujo el catalizador de Cu/ZnO poniendo fin a las tecnologías de síntesis en altas presiones. Estos nuevos catalizadores eran funcionales en rangos de 250-300°C y presiones de 50-100 atm. Su uso fue posible gracias a las mejoras tanto en la síntesis como la purificación, sin embargo, estos nuevos materiales catalíticos de óxido de cobre y zinc eran altamente susceptibles al envenenamiento por compuestos sulfurados y a la desactivación a altas temperaturas, lo cual generó la necesidad de realizar un riguroso control de los reactores para la producción. Gradualmente el proceso ICI para bajas presiones evolucionó hacia el uso de catalizadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ estos extendían su vida útil hasta los 4 años.

La producción industrial de metanol actual todavía se basa en estos principios. Sin embargo, la capacidad de las plantas a gran escala ha aumentado a más de 5000 t/d. Según [5] en el mundo hay más de 340 plantas de metanol operativas siendo la planta convencional de Ningxia Baofeng Energy Group en China la planta con la mayor capacidad de producción de 6600 t/d. Por otro lado, los denominados procesos verdes de producción

en la actualidad suponen una menor parte del mercado, con tamaños típicos de 100000 toneladas al año.

El uso de metanol como combustible de automoción recibió atención durante las crisis del petróleo de la década de 1970 debido a su disponibilidad, bajo coste, y los beneficios medioambientales. A mediados de la década de 1990, más de 20000 vehículos de combustible flexible (VCF) capaces de funcionar con metanol o gasolina, se vendieron en Estados Unidos. Además, durante gran parte de la década de 1980 y principios de 1990, los combustibles de gasolina que se vendían en Europa se mezclaban con pequeños porcentajes de metanol. Los fabricantes de automóviles dejaron de construir VCFs a metanol a finales de los años 1990, cambiando su atención a los vehículos propulsados por etanol. Aunque el programa de VCF a metanol fue un éxito técnico, el aumento del precio del metanol a mediados y finales de la década de 1990 durante un período de caída en precios de la gasolina disminuyó el interés en el metanol como combustible.

Sobre esta base, muchas implementaciones se llevaron a cabo a lo largo del tiempo y nuevas plantas industriales se adaptaron a las singulares necesidades de producción, como las plantas basadas en los procesos Lurgi, Haldor-Topsøe y Linde. Debido a la creciente producción industrial de metanol, comenzó a utilizarse en varios campos. En 1973, un embargo petrolero proclamado por la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) en los EE.UU. y los Países Bajos provocó un mayor interés en el metanol como un nuevo combustible alternativo para automóviles, debido a su disponibilidad, bajo coste, y los beneficios medioambientales. Pero mientras estos estudios han continuado, la Ley de Aire Limpio de EE.UU. fue aprobada en 1990. Esta establece regulaciones para la calidad del aire. La ley se centra en la reducción de la contaminación del aire y establece estándares para las emisiones de contaminantes del aire. Esta sancionó las emisiones de monóxido de carbono, que es uno de los productos de la combustión del metanol. Durante la década de 1990, hoy el consumo global de alcohol metílico es de aproximadamente 92 Mt/año [figura 1.3](#) y desde 1975 la producción ha crecido alrededor del 1433 %.

1.3 Escenario actual

El cambio climático representa una amenaza impostergable y con efectos potencialmente irreversibles para la sociedad y el planeta. Conscientes de ello a lo largo del siglo pasado y este se han hecho esfuerzo por limitar y controlar los efectos negativos [figura 1.4](#), en diciembre de 2015 la mayoría de los países del mundo adoptaron el Acuerdo de París, cuyo principal objetivo comprende los esfuerzos para limitar el aumento de la temperatura global a 1,5°C [9] con respecto a los niveles preindustriales y las trayectorias correspondientes que deberían seguir las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero.

En el decenio de 2006-2015, la actividad humana había provocado un calentamiento del planeta de 0,87°C ($\pm 0,12$ °C) en comparación con la era preindustrial (1850-1900). Esto es principalmente debido al aumento de la cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera provocado por la actividad humana. Los gases de efectos invernadero (GEI) primarios en la atmósfera terrestre son el vapor de agua, el dióxido de carbono, el óxido nítrico, el metano y el ozono. Asimismo, la atmósfera contiene cierto número de gases de

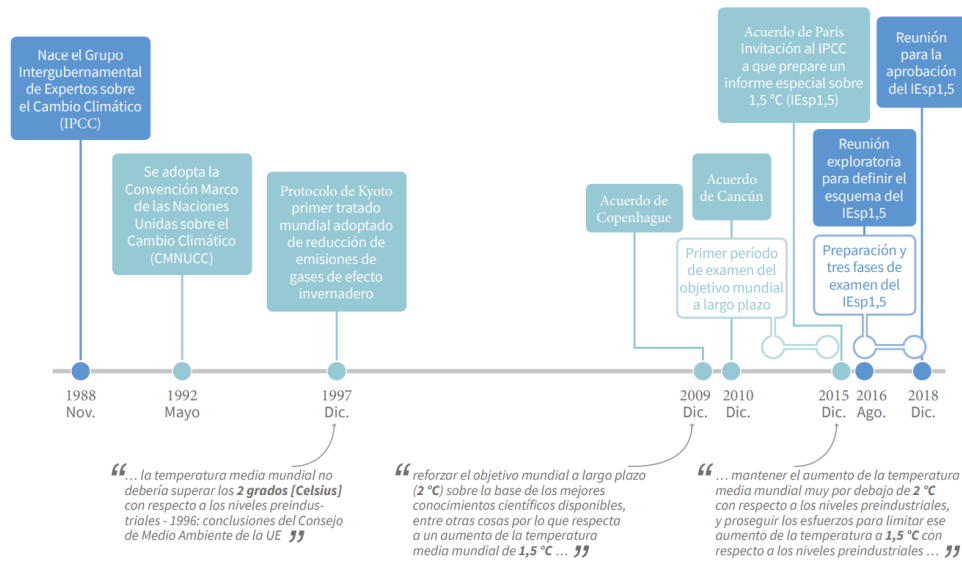


Figura 1.4: Evolución en las medidas contra el cambio climático. [9]

efecto invernadero enteramente antropógeno, como los halocarbonos u otras sustancias que contienen cloro y bromo, contemplados en el Protocolo de Montreal. Además del CO_2 , el N_2O y el CH_4 , el Protocolo de Kyoto contempla los gases de efecto invernadero: hexafluoruro de azufre (SF_6), los hidrofluorocarbonos (HFC) y los perfluorocarbonos (PFC). En conjunto estos gases han establecido que la tasa actual de cambio de la temperatura global sea de $0,2^\circ C (\pm 0,1^\circ C)$ por decenio, el calentamiento provocado por la actividad humana llegó al $1^\circ C$ en 2017 y, si continuara a ese ritmo, está previsto que se alcanzarán los $1,5^\circ C$ entre 2030 y 2052.

Los impactos del cambio climático se manifiestan en todos los continentes y también en los océanos. Un calentamiento medio de $1,5^\circ C$ en el planeta haría aumentar la frecuencia y duración de las olas de calor marinas como se puede ver en la figura 1.5.

Además implicaría la expansión térmica del océano haciendo que el nivel del mar se eleve para 2100, se prevé que el aumento del nivel medio global del mar sea aproximadamente 0,1 m, incluso si el aumento en la temperatura global se limitara a $1,5^\circ C$. Otro efecto es la acidificación del océano, proceso mediante el cual el CO_2 remanente se disuelve en el océano y aumenta su acidez. Existen evidencias sustanciales de que el calentamiento antropógeno, debido a la actividad humana, ha conducido a un aumento en la frecuencia, intensidad y cantidad de episodios de precipitaciones intensas a escala mundial, así como a un aumento en el riesgo de sequía en la región del Mediterráneo. Sin embargo, las temperaturas no cambian al mismo ritmo en todas regiones: el calentamiento es más acentuado en los continentes y es particularmente intenso en el Ártico en la estación fría y en las regiones de latitudes medias en la estación cálida. Ello es debido al derretimiento de la nieve y el hielo, lo que reduce la reflectividad de la radiación solar en la superficie, o la desecación del suelo, que provoca un menor enfriamiento por evaporación en el interior de los continentes. [9]

El cambio climático tiene un efecto multiplicador sobre la pobreza, lo que significa que, según las previsiones, los impactos harán que las personas con menos recursos lo sean aún

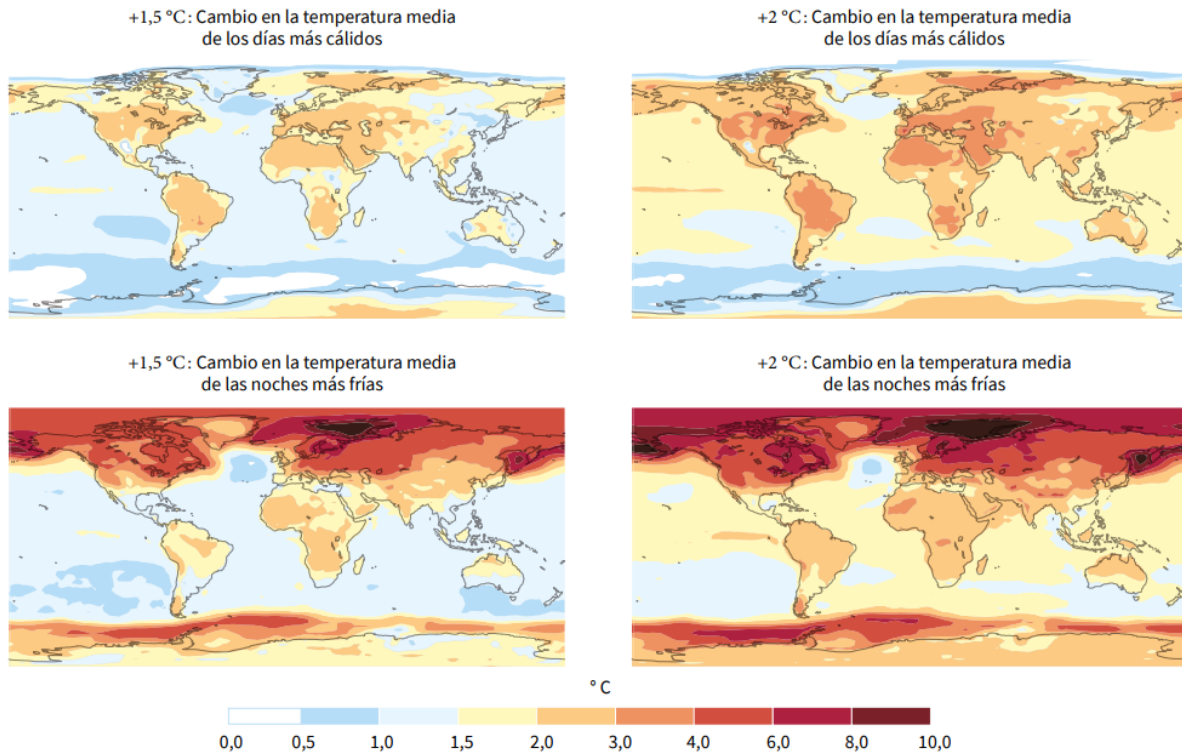


Figura 1.5: Impacto de la temperatura. Fuente [9]

más y aumente el número total de personas que vivan en estado de pobreza. El aumento de 0,5 °C experimentado en los últimos 50 años ha contribuido a cambios en la distribución de las especies vegetales y animales, disminuciones en el rendimiento de los cultivos y mayor frecuencia de los incendios.

Limitar el calentamiento a 1,5°C implicaría alcanzar emisiones mundiales de CO_2 cero netas aproximadamente en 2050 e importantes reducciones paralelas en las emisiones de otros forzadores climáticos distintos, en particular el metano. Para lograr este objetivo es necesario adoptar estrategias de mitigación y tratamiento de dióxido de carbono que se caracterizarán por disminuciones en la demanda energética, la descarbonización de la electricidad y otros combustibles, la electrificación del uso final de la energía, importantes reducciones en las emisiones agrícolas y alguna forma de remoción de dióxido de carbono con almacenamiento de carbono en la tierra o su secuestro en reservorios geológicos. Cuanto más baja sea la demanda energética y la demanda de bienes de consumo asociados a un uso intensivo de la tierra y altas emisiones de gases de efecto invernadero, más fácil será limitar el calentamiento.

La descarbonización es el proceso de reducción de emisiones de carbono, principalmente dióxido de carbono (CO_2), a la atmósfera. Tiene como objetivo atenuar el cambio climático y evitar sus consecuencias más catastróficas. Estas emisiones provienen principalmente de la electricidad, la industria y el transporte. Aunque el CO_2 es el factor dominante del calentamiento a largo plazo, en los sectores de la energía y el transporte la reducción de los denominados forzadores climáticos de vida corta del calentamiento, como el metano, óxido nitroso (N_2O) y el carbono negro, y en la agricultura, algunas fuentes de carbono negro o los hidrofluorocarbonos, a corto plazo puede contribuir considerablemente a limi-

tar el calentamiento con respecto a los niveles preindustriales. Se espera una reducción del 35 % del metano de aquí a 2050 con respecto a los niveles de 2010. Las reducciones del carbono negro y el metano tendrían importantes beneficios, entre otros una mejoría de la salud gracias a la menor contaminación atmosférica. Las disminuciones de los forzadores climáticos de vida corta están limitadas por la viabilidad económica y social. En la medida en que los mencionados forzadores generalmente se emiten en combinación con CO_2 , lograr las transiciones energéticas, terrestres y urbanas necesarias para limitar el calentamiento a $1,5^\circ C$ haría que se redujeran enormemente las emisiones de esos forzadores del calentamiento.

La transición ecológica es el proceso de transformación social cuyo objetivo es hacer frente a la crisis climática y medioambiental y adquirir un modelo de desarrollo sostenible [10]. La noción de transición ecológica surge a través de las investigaciones sobre innovación sistémica y sociotécnica en la evolución de los modelos energéticos. Esta transición se caracteriza por ser un hito común en las políticas de la Unión Europea, y es un objetivo marcado dentro de las agendas institucionales en el marco 2030 de energía y clima siendo el objetivo 55 ("Fit for 55") parte importante del programa Next Generation EU para el futuro de los países de la Unión Europea [11].

Los objetivos principales de la transición ecológica son:

- Mitigar el cambio climático y adaptarse al mismo
- Hacer uso de los recursos naturales de manera sostenible
- Promover la optimización de los recursos y la minimización de los residuos generados por la implementación de una economía circular sólida
- Reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero
- Incrementar el buen uso de los recursos naturales
- Ayudar a las empresas a cumplir con los objetivos medioambientales sin obviar la vinculación al desarrollo rural y la preservación de los servicios ecosistémicos esenciales para el bienestar y la salud humanas como el agua, el suelo, los bosques, los océanos, el paisaje, la cultura y la biodiversidad.

En el marco de la transición energética se pueden situar los denominados objetivos de desarrollo sostenible como un conjunto de objetivos y metas establecidos por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) para erradicar la pobreza, proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos. El metanol verde es aquel combustible que se puede producir a partir de fuentes de energía renovables en el proceso. La industrialización de procesos productivos basados en metanol verde esta en línea con el objetivo de Objetivo 9: Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación. El metanol verde es sinónimo de metanol renovable y limpio. Este compuesto químico se encuentra en el escenario de la transición hacia la descarbonización tanto como alternativa sostenible al proceso convencional y en del sector de transporte marítimo como un combustible limpio al ofrecer un balance de CO_2 neutro al combinarlo

con hidrógeno verde. Se espera que el metanol verde pueda reducir las emisiones de CO_2 hasta en un 95 %, las de NO_x hasta en un 80 % y eliminar por completo las emisiones de SO_x y de partículas en suspensión.

En la [figura 1.6](#) aparecen los grados de sostenibilidad del proceso productivo y el potencial a la contribución a la descarbonización el metanol se clasifica en: metanol verde, metanol azul y metanol gris.

Metanol gris: Obtenido a través de la síntesis química a partir del metano presente en el gas natural (o en algunos casos, como en China, todavía del carbón). Es el más barato (100-500) \$ por tonelada y abundante, pero también el más contaminante, ya que emite grandes cantidades de dióxido de carbono No se le asocia con ningún tipo de grado de sostenibilidad.

Metanol azul: También se obtiene por síntesis derivada del gas natural, pero incluye como parte del proceso la captura y almacenamiento del carbono generado durante su producción, convirtiéndolo en un producto menos contaminante. De esta forma, se reduce la huella de carbono del combustible, pero se incrementa su costo y su complejidad técnica. Además, sigue siendo necesario utilizar fuentes fósiles para su producción.

Metanol verde: Producido a partir de fuentes de energía renovables en el proceso sin emisión de gases nocivos a la atmósfera. Incluye procesos de obtención de hidrógeno verde como la electrólisis del agua y métodos de captura de carbono. Así, el metanol verde es clasificado como renovable y limpio. Sin embargo, también es el más caro llegando hasta los 2400 \$ por tonelada. También es el más escaso, ya que requiere de tecnologías avanzadas y de una mayor inversión en infraestructura y desarrollo.

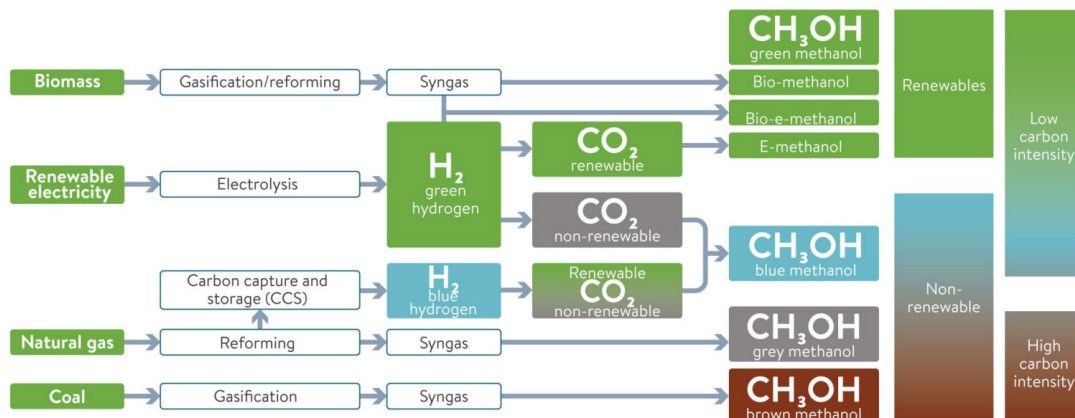


Figura 1.6: Categorización los colores del proceso de producción según el origen de las materias primas. Fuente [5]

2 Objetivos

2.1 Objetivo académico

En este trabajo de fin de grado se pretende poner en práctica los conocimientos y criterios adquiridos en el grado de Ingeniería Química en la aplicación y el manejo de herramientas y programas que permitan presentar la elaboración de un proyecto en el ámbito de la química básica de transformación la producción del metanol verde.

2.2 Objetivos técnicos

Los objetivos técnicos en el marco de trabajo realizado se dirigen al diseño de una planta de metanol verde y a la implementación de este en el software ProMax.

- Realizar una revisión de los procesos y la producción industrial del metanol.
- Reflejar en el contexto actual la alternativa seleccionada al proceso convencional de producción que justifique proceso en el marco de los ODS:

Objetivo 9: Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación.

Objetivo 12: Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.

Objetivo 13: Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.

- Diseñar el proceso de producción del metanol verde. Para ello se llevará a cabo la selección y el diseño del proceso, estudio de la cinética de reacción, selección de las condiciones de operación.
- Llevar a cabo un estudio de la viabilidad del proyecto. Se hará uso de Capcost, una herramienta de cálculo que permite la evaluación de los costes de capital y ejecución.

3 Producción industrial de metanol

En este apartado se exponen aquellos aspectos relacionados con la química de las reacciones de metanol, los distintos tipos de enfoques para afrontar el diseño tomando de criterio las fuentes de materia prima para la obtención del gas de síntesis, así también las alternativas seleccionadas para garantizar la sostenibilidad de la producción.

3.1 Reacciones en la síntesis de metanol

En esta sección se describen las reacciones químicas y los factores que incluyen en la velocidad de reacción y el rendimiento que tienen lugar en los procesos de síntesis de metanol.

3.1.1 *Reacción de hidrogenación de monóxido de carbono*

La hidrogenación catalítica del CO es una reacción química que convierte monóxido de carbono e hidrógeno en metanol.



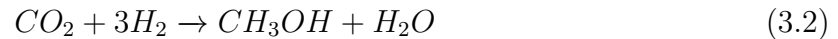
La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa y requiere de un catalizador para acelerar la velocidad de reacción. La relación de entrada entre el CO y el H_2 puede variar dependiendo del proceso y las condiciones específicas. Los factores que afectan la velocidad y rendimiento de la reacción son la temperatura, presión, relación molar entre los gases de alimentación, tipo y cantidad de catalizador utilizado, tiempo de residencia y flujo volumétrico. La temperatura es un factor crítico ya que afecta tanto la velocidad como el equilibrio termodinámico de la reacción. A temperaturas más altas, se favorece la formación de metanol pero también aumenta la desactivación del catalizador. La presión también influye en la velocidad y equilibrio termodinámico.

El tipo y cantidad de catalizador utilizado son factores importantes ya que determinan tanto la actividad como selectividad del proceso. Los catalizadores más comunes son a

base de óxidos de cobre, óxido de zinc y alúmina, y se utilizan en forma de gránulos o pellets.

3.1.2 *Reacción de hidrogenación de dióxido de carbono*

A través de la hidrogenación del dióxido de carbono también es posible obtener metanol según la siguiente reacción:



Esta reacción para la formación de metanol es un proceso químico que implica la combinación de dióxido de carbono e hidrógeno y ofrece como productos metanol y agua. Esta reacción se lleva a cabo en fase gaseosa y en presencia de catalizador. La reacción también puede llevarse a cabo en fase líquida, donde el CO_2 se disuelve en agua y se hidrogena en presencia de un catalizador. Sin embargo en fase líquida presenta importantes desventajas asociadas a la formación de subproductos no deseados.

La temperatura y la presión son factores críticos que afectan a la velocidad y el rendimiento de la reacción. La reacción de hidrogenación es exotérmica. En general los procesos industriales requieren temperaturas en el rango de 200-300°C para lograr una tasa razonable de conversión de CO_2 a metanol. Por otro lado, la presión se requieren presiones en el rango de 20-50 bar para optimizar la conversión.

El proceso presenta varias ventajas derivadas de la molécula de CO_2 . En primer lugar, es una molécula no inflamable, no tóxica y no corrosiva, lo que hace que su manejo sea seguro y fácil de transportar en fase líquida. Además, tiene otra ventaja y es la valorización de residuos al utilizar el dióxido de carbono como materia prima, se puede reducir la cantidad de CO_2 que se emite a la atmósfera y, al mismo tiempo, valorizar este subproducto. Esto se debe a que el CO_2 se puede obtener como subproducto de procesos industriales como la generación de energía, la producción de acero y la fabricación de cemento y ser tratado mediante sistemas de captación y almacenamiento de carbono.

La hidrogenación de CO_2 también presenta algunas desventajas, como el alto costo, ya que esta hidrogenación es un proceso que requiere una gran cantidad de energía. Además su eficiencia es baja: La hidrogenación de CO_2 a metanol tiene una eficiencia energética relativamente baja, debido la propia molécula de CO_2 , la cual es muy estable y poco reactiva ($\Delta G_0 = -400$ kJ/mol) lo que significa que se requiere una gran cantidad de energía para producir una pequeña cantidad de metanol.

Por otra parte, para que el proceso sea verde en términos de sostenibilidad la obtención de H_2 es una parte fundamental del proceso, ya que su fuente puede determinar la sostenibilidad del mismo. Así pues el proceso convencional mediante el reformado al vapor queda descartado ya que no es una fuente renovable. Por esta razón, las investigaciones y las tendencias marcadas en los escenarios a futuro buscan encontrar una fuente renovable y eficiente de hidrógeno. La descomposición del agua mediante electrólisis es una de las

alternativas más estudiadas, ya que el agua es un recurso ilimitado y no genera residuos derivados del proceso.

El uso de fuentes de energía renovable, como la fotovoltaica, la eólica o mareomotriz están enlazadas a la electrólisis del agua para que esta sea una opción viable como una fuente de energía renovable y limpia. Todas estas opciones se estudian como posibles soluciones ya que aseguran la sostenibilidad del proceso. Sin embargo, estas fuentes de energía tienen una dependencia directa de las condiciones climáticas. Por lo tanto, se hace necesaria la investigación en nuevas tecnologías para el almacenamiento de energía y el aprovechamiento de estas fuentes renovables en todas las condiciones climáticas.

3.1.3 Reacción de desplazamiento del gas de agua

La reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) de sus siglas en inglés (Water-Gas Shift) es una reacción reversible moderadamente exotérmica que involucra la conversión de monóxido de carbono y agua en hidrógeno y dióxido de carbono. Se utiliza en varios procesos de la industria química para ajustar la relación de hidrógeno y dióxido de carbono en mezclas de gases en la producción de hidrógeno, en la producción de gasolina, amoníaco y otros productos químicos.



Es una reacción de equilibrio y exotérmica que está catalizada y tiene lugar en fase gaseosa. Se pueden usar varios tipos de catalizadores, como óxidos de cobre, cinc, etc. Involucra a los productos y reactivos de la síntesis del metanol. La reacción WGS ayuda a equilibrar la proporción de hidrógeno y dióxido de carbono en el gas de síntesis, lo que es importante para la producción de metanol. En cuanto a la estequiometría de la reacción es 1:1 de monóxido de carbono y agua, en términos de relación de entrada, la relación CO/H_2O debe ser ajustada para maximizar el rendimiento de metanol.

Una forma muy habitual de caracterizar el gas de síntesis es a través del número estequiométrico S .

$$S = \frac{molH_2 - molCO_2}{molCO + molCO_2} \quad (3.4)$$

La velocidad de la reacción y el rendimiento con los que se de esta reacción dependen de factores como, la temperatura, la presión y la composición del gas de alimentación. Esta reacción esta termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas y es una reacción limitada por equilibrio a temperaturas más altas. Se necesitan superar las limitaciones relacionadas con bajas conversiones de CO en el rango 250–350°C. La temperatura es un factor importante, ya que al ser una reacción exotérmica y de equilibrio, aun a mayor temperatura puede aumentar la velocidad de la reacción. Sin embargo, a temperaturas muy altas, la reacción se volverá reversible, lo que reducirá el rendimiento.

La presión también es un factor importante en la reacción WGS, ya que la presión puede afectar la composición del gas de alimentación y, por lo tanto, la velocidad y rendimiento de la reacción. Al aumentar la presión se favorece la formación de productos (hidrógeno y dióxido de carbono), aumentando la velocidad. La reacción se vuelve más rápida y la conversión de monóxido de carbono y agua en hidrógeno y dióxido de carbono puede ser más completa. Sin embargo, las altas presiones aumentan el coste del proceso y también se produce un aumento en la energía libre de Gibbs, lo que hace que la reacción sea menos espontánea y requiera más energía para alcanzar la misma conversión. Por otro lado cuando la presión es baja, la reacción WGS está limitada por la cantidad de gas presente en el reactor. Esto significa que la velocidad de la reacción puede ser más lenta debido a que hay menos moléculas que colisionan entre sí y reaccionan. Además, la baja presión también favorece la formación de CO en lugar de CO_2 , lo que puede afectar la eficiencia de la reacción. La presión óptima para la producción de metanol es típicamente de alrededor de 10-30 bar.

3.2 Cinética química y equilibrio de las reacciones

Diversos autores han estudiado la cinética de reacción de la síntesis de metanol. Los estudios realizados varían en cuanto a las condiciones de reacción (temperatura y presión), materia prima y catalizadores. Algunos modelos se establecen en función de la síntesis de CO y H_2 , mientras que otros tienen en cuenta el CO_2 como reactivo central de la alimentación para la síntesis.

Aunque la síntesis de metanol ha sido un proceso comercial desde 1923 y a pesar de las continuas mejoras en materia de reactores, tecnologías y catalizadores para reducir las ineficiencias y disipaciones de energía, el mecanismo y la cinética siguen sin estar claramente definidos a día de hoy. La síntesis de metanol es un proceso complejo que involucra múltiples subprocesos, tecnologías avanzadas de catálisis y reactores. Aunque se han realizado muchas investigaciones sobre la cinética y los mecanismos de reacción de la síntesis de metanol, todavía no hay un consenso debido a la complejidad del proceso. Esto sucede debido a que la síntesis de metanol puede seguir diferentes vías y fenómenos que pueden ocurrir dependiendo de las condiciones del proceso, por ejemplo, la síntesis de metanol puede ocurrir a través de la hidrogenación de CO o CO_2 [7]. Las interacciones entre los reactivos y los sitios activos del catalizador no están claras y la ruta cinética no está unívocamente definida. Además, la actividad y selectividad del catalizador empleado pueden verse afectadas por factores como la temperatura, la presión y la composición del gas de síntesis. Estos factores pueden influir en el rendimiento y la eficiencia del proceso de síntesis de metanol. Por lo tanto, es difícil encontrar un único mecanismo válido para este sistema de reacción. Sin embargo, la opinión predominante entre los investigadores es que el metanol se produce principalmente a través de la hidrogenación de CO_2 como señalan los autores Skrzypek et al. 1995, Coteron y Hayhurst 1994, Vanden Bussche y Froment 1996. Šetinc señala que el papel de CO está ligado a eliminar el oxígeno absorbido de la superficie del catalizador, lo que resulta en una reacción entre CO_2 y H_2 . [12]

La influencia del contenido de CO_2 en la cinética de reacción también se ha discutido de forma controvertida desde la década de 1980. Algunos autores encuentran un máximo para

la velocidad de reacción para contenidos entre el 2 % y 5 %, mientras que otros apuntan un aumento constante de la tasa ligado al aumento del contenido de CO_2 . Por lo tanto aún no está claro si la formación de metanol continúa vía hidrogenación de CO o hidrogenación de CO_2 . Sin embargo, la mayoría de las publicaciones afirman que la hidrogenación del CO_2 es intrínsecamente más rápida. Las principales líneas en el mecanismo de conversión de una alimentación de $CO/CO_2/H_2$ en metanol sobre un catalizador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ahora están bien establecidas y se han propuesto un gran número de ecuaciones cinéticas.

Existen diferentes tipos de modelos cinéticos propuestos para la producción de metanol. Algunos de estos modelos asumen que el proceso se puede describir mediante una reacción global, estos se basan en la hipótesis de que la reacción de formación de metanol es reversible y sigue una cinética de primer orden con respecto al hidrógeno y al monóxido de carbono. Estos modelos son útiles para realizar cálculos rápidos y estimar el rendimiento del reactor, pero no tienen en cuenta los mecanismos intermedios que ocurren durante la reacción.

Modelos más desarrollados y usados en la industria consideran varias reacciones elementales para describir los pasos individuales que se dan en la superficie del catalizador. Se basan en el análisis detallado de los mecanismos moleculares que ocurren en la superficie del catalizador durante la reacción de formación de metanol. Estos modelos consideran distintos pasos elementales: la adsorción del hidrógeno y del dióxido de carbono, la formación del complejo activado, la desorción del metanol, la desorción del dióxido de carbono, la migración y la transformación de las especies involucradas.

Estos modelos permiten analizar el efecto de las variables del reactor sobre la selectividad y la conversión de los reactivos, así como identificar los posibles intermediarios y subproductos que se forman. En general, estos estudios han proporcionado información valiosa sobre la cinética y los mecanismos de reacción de la síntesis de metanol.

3.2.1 Modelo cinético de Vanden Bussche y Froment

Los primeros modelos cinéticos para la síntesis de metanol sobre un catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ asumían que el CO era la fuente de carbono principal para dar metanol y no tenían en cuenta la influencia del CO_2 en la alimentación. Estos modelos destacaban por su naturaleza correlativa. Por otro lado, Andrew propuso en la década de los años 80 un modelo basado en una ecuación tipo ley de potencias adicional para el CO_2 para explicar la aparición de un máximo en la conversión del carbono a metanol al agregar CO_2 a la alimentación de CO/H_2 . Sin embargo, este modelo también tenía limitaciones mecanicistas. Graaf derivó un modelo cinético considerando tanto CO y la hidrogenación de CO_2 y la reacción de cambio de gas de agua WGS. Usaron las ecuaciones cinéticas de pasos elementales de cada reacción y terminaron con 48 posibles esquemas de reacción. Mediante discriminación estadística seleccionaron las ecuaciones para su modelo cinético que aparecen en la [figura 3.1](#).

El modelo propuesto por Vanden Bussche y Froment presentado en 1996 se basa en fundamentos mecanicistas sólidos y describe con precisión el comportamiento del catalizador fuera de la ventana experimental original.

Authors	Catalyst	Temp. (K)	Press. (bar)	Reaction(s)	Kinetic rate equations
Klier et al. (1982)	CuO–ZnO	498–523	75	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $A_{red} + CO_2 \rightleftharpoons A_{ox} + CO$ redox reaction (3) is at equilibrium	$r_1 = k_1 \left[1 + \frac{1}{K_{redox}} \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right]^{-3} \frac{K_{CO} K_{H_2}^2 (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_1^{\text{eq}})}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2}}$ $r_2 = k_2 \left(P_{CO_2} - \frac{1}{K_2^{\text{eq}}} \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \right)$
Graaf et al. (1988a)	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ Haldor Topsoe Mk 101	483–518	15–50	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} (a_{CO} a_{H_2}^{3/2} - a_{CH_3OH} / a_{H_2}^{1/2} K_1^{\text{eq}})}{(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{CO_2} a_{CO_2}) a_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_1^{1/2}) a_{H_2O}}$ $r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} (a_{CO_2} a_{H_2}^3 - a_{H_2O} a_{CO} / K_2^{\text{eq}})}{(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{CO_2} a_{CO_2}) a_{H_2}^2 + (K_{H_2O} / K_1^{1/2}) a_{H_2O}}$ $r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} (a_{CO_2} a_{H_2}^{3/2} - a_{CH_3OH} a_{H_2O} / a_{H_2}^{1/2} K_3^{\text{eq}})}{(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{CO_2} a_{CO_2}) a_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_1^{1/2}) a_{H_2O}}$
McNeil et al. (1989)	BASF S3-85	483–518	28.9–43.8	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	$r_1 = \frac{k_1 K_{CH} K_{H_2}^2 K_1^{\text{eq}} K_{CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_1^{\text{eq}})}{1 + K_{CH} K_{H_2}^{3/2} K_{CO} P_{CO}^{1/2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2}}$ $r_2 = \frac{k_2 K_{CH} K_{H_2} K_1 K_{CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / (P_{H_2}^2 K_2^{\text{eq}}))}{1 + K_{CH} K_{H_2}^{3/2} K_{CO} P_{CO}^{1/2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2}}$
Skrzypek et al. (1991)	CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ Commercial Blasiak's catalyst	460–500	30–90	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$r_1 = k_1 K_{H_2}^2 K_{CO_2} \left[\frac{P_{CO_2} P_{CO_2} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_1^{\text{eq}} P_{H_2}}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO})^2} \right]$ $r_2 = k_2 K_{H_2} K_{CO_2} \left[\frac{P_{H_2} P_{CO_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_2^{\text{eq}}}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO})^2} \right]$
Coteron and Hayhurst (1994)	Cu ₇₀ Zn ₃₀ and Cu ₇₀ Zr ₃₀	473–523	10	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $H_2 + CO + CO_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	$r_1 = \frac{k_{11} K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO} K_{H_2}^{3/2} K_{CH} P_{CO}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}}$ $r_2 = \frac{k_{12} K_{CO_2} K_{H_2} K_{H_2CO} P_{CO_2} P_{H_2}}{1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CO_2} K_{H_2}^{1/2} K_{H_2CO} P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{CO_2} P_{CO_2}}{K_{CO} P_{CO}}}$
Bussche and Froment (1996a)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ catalyst	180–280 °C	15–51	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$r_{MeOH} = K_5' a_{CO} K_3' K_4 K_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_1} \frac{P_{H_2O} P_{MeOH}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}} \right) \beta^3$ $r_{RWGS} = K_1' P_{CO_2} \left(1 - \frac{1}{K_3} \frac{P_{H_2O} P_{MeOH}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}} \right) \beta$ <p>Where, $\beta = \frac{1}{1 + \left[\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \right]}$</p>
Chiavassa et al. (2009)	Ga ₂ O ₃ –Pd/Silica	508–538	10–40	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$r_{MeOH} = \frac{K_5' P_{CO_2} \alpha^2}{D^2} [1 - (P_{MeOH} P_{H_2O} / P_{H_2}^3 P_{CO_2} K_R) (\alpha / \alpha_{eq})^6]$ $r_{RWGS} = \frac{K_1' P_{CO_2} \alpha}{D} [1 - (P_{MeOH} P_{H_2O} / P_{H_2}^3 P_{CO_2} K_R) (\alpha / \alpha_{eq})^2]$ <p>Where, $D = 1 + \sum_{i=1}^8 g_i(\alpha)$; and, $\alpha = [H_2^+]/[*]$</p>
Lim et al. (2009)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	503–553	50	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ $2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O$	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^{3/2} K_{CHCO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{MeOH} / K_{PA}) / P_{H_2}^{5/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$ $r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2}^{3/2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB}) / P_{H_2}^{5/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$ $r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2} K_{CHCO_2} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{MeOH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^2}{(1 + K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$

Figura 3.1: Modelos cinéticos propuestos en la bibliografía a lo largo de los años. Fuente [13]

El modelo de Vanden Bussche y Froment, es uno de los modelos más importantes y utilizados a nivel industrial para la síntesis de metanol. Esto es debido a factores como validación experimental en plantas piloto y plantas industriales de síntesis de metanol. A la flexibilidad y aplicabilidad, ya que se puede adaptar para simular diferentes tipos de reactores utilizados en la síntesis de metanol, como reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado.

Este modelo supone que la síntesis de metanol se produce mediante la hidrogenación catalítica de CO_2 según la ecuación (3.2), por otro lado CO_2 vuelve a formarse a través de la reacción de cambio de agua (3.3). De esta forma, el agua es un producto que se genera en la reacción de síntesis y, por otro lado, se consume durante la reacción WGS.

Las ecuaciones originales del modelo de Vanden Bussche y Froment [14] son las siguientes:

$$r_{CO_2 \rightarrow MeOH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{P_{MeOH} P_{H_2O}}{K_{eqCO_2} P_{H_2}^3 P_{CO_2}} \right)}{\left(1 + K_1 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{K_2} P_{H_2}^{0,5} + K_3 P_{H_2O} \right)^3} \quad (3.5)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_2 P_{CO_2} - \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eqWGS} P_{H_2} P_{CO_2}} \right)}{1 + K_1 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{K_2} P_{H_2}^{0,5} + K_3 P_{H_2O}} \quad (3.6)$$

Estas ecuaciones cinéticas describen la tasa de reacción global en función de las presiones parciales de los reactantes y los productos. Esta ecuación se establece en términos de una serie de parámetros cinéticos que dependen del tipo y la actividad del catalizador. Las constantes cinéticas están expresadas según la ecuación de velocidad de Arrhenius (3.7) donde A y B hacen referencia al factor de frecuencia y a la energía de activación respectivamente y T es la temperatura. Las presiones parciales de los gases implicados se expresan en bar mientras que la velocidad de reacción en $mol \cdot (kg_{cat} \cdot s)^{-1}$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{R \cdot T}\right) \quad (3.7)$$

Es importante tener en cuenta el equilibrio en la hidrogenación catalítica de síntesis del proceso porque la reacción es reversible y por lo tanto, en lo que se refiere a la conversión y a la selectividad el equilibrio entre los reactantes y los productos es un factor clave que afecta en la reacción. Un aumento en la temperatura o una disminución en la presión puede desplazar el equilibrio hacia los productos, lo que aumentaría la conversión del gas de síntesis a metanol. Por lo tanto, al tener estos factores en el modelo cinético, se puede predecir con precisión cómo cambiará la conversión. En el modelo propuesto por [14], se tiene en cuenta el equilibrio mediante la inclusión de las ecuaciones de equilibrio termodinámico (3.8) y (3.9) que fueron introducidas por el investigador Graaf y describen la relación entre las concentraciones de los reactantes y los productos en función de la temperatura. La ecuación de equilibrio termodinámico para la reacción de hidrogenación del dióxido de carbono es la siguiente:

$$\log_{10} K_{eq_1} = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (3.8)$$

Mientras que la ecuación de equilibrio de la reacción de cambio de agua es viene dada por la expresión:

$$\log_{10} K_{eq_2} = \frac{-2073}{T} + 2,029 \quad (3.9)$$

3.2.2 Modelo LHHW para la descripción de la catálisis heterogénea

El modelo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) [15], es un modelo cinético utilizado para describir la cinética de las reacciones heterogéneas catalíticas. Explica las concentraciones superficiales de las especies que participan en la reacción basándose en la isoterma de adsorción de Langmuir. Este modelo se basa en la hipótesis de que la reacción ocurre en dos etapas: la adsorción de los reactantes en la superficie del catalizador y su posterior reacción para formar productos. Una vez que los reactantes están adsorbidos en la superficie, pueden reaccionar entre sí para formar productos. El modelo asume que los sitios activos del catalizador están ocupados por una sola molécula a la vez, lo que significa que solo puede ocurrir una reacción a la vez en cada sitio activo. Además, el modelo asume que las moléculas adsorbidas pueden interactuar entre sí y con el catalizador para formar especies intermedias antes de desorber o reaccionar para formar productos.

Este modelo de adsorción ha sido ampliamente utilizado para describir una variedad de procesos catalíticos, incluyendo la hidrogenación del $CO/CO_2/H_2$ a metanol. Sin embargo, este modelo tiene algunas limitaciones, como su incapacidad para describir adecuadamente las reacciones secundarias y los efectos de difusión dentro del catalizador.

3.3 Metanol a partir de gas natural

La producción industrial de metanol engloba todas aquellas operaciones, equipos y estrategias relacionadas con la conversión de gas natural o gas de síntesis a metanol. Esta producción tiene al proceso catalítico de transformación química como núcleo de operaciones. En la práctica se lleva a cabo fundamentalmente en dos etapas básicas, la primera consiste en formación del gas de síntesis, que conlleva la transformación de varias materias primas para el sustento del proceso y la segunda es la síntesis química del compuesto y las operaciones de purificación. En lo referido a la primera etapa se contempla el uso de distintas fuentes de materias primarias para el proceso de reformado del gas como aquellas que utilizan carbono, como el gas natural y el carbón, las relacionadas al tratamiento de la biomasa a través del proceso de gasificación mediante oxidación parcial en un gasificador de oxígeno para producir gas de síntesis, y por último aquellas que son capaces de obtener gas de síntesis a través del proceso de hidrogenación catalítica del CO_2 .

En la actualidad el 90% del metanol producido en la industria se produce mediante el proceso convencional catalítico a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Este se lleva

a cabo a partir de combustibles fósiles (gas natural y carbón). Una vez el gas natural es mezclado con vapor y es llevado a una alta temperatura en presencia de un catalizador, este se transforma en gas de síntesis para la segunda etapa. Además es necesario el correcto acondicionamiento del flujo de alimentación para garantizar la máxima conversión y extender el tiempo de vida útil del catalizador, por ello es necesario incluir una etapa de depuración de compuestos sulfurados.

La mezcla específica gas de síntesis requerida para en los procesos ICI y Lurgi de conversión a metanol que aparecen en las [sección 4.4](#) y [sección 4.5](#), se obtiene en la etapa inicial del proceso y es el denominado reformado con vapor. Esta etapa comprende principalmente mediante reformado con vapor (SR) y reformado autotérmico (ATR) de gas natural.

3.3.1 Reformado con vapor

El reformado con vapor es un proceso clave en la producción industrial de metanol. El proceso consiste en mezclar gas natural con vapor de agua y calentarlo para producir una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. La reacción de reformado con vapor se lleva a cabo a una temperatura de 800-900°C y una presión de 25 bar para producir un gas rico en dióxido de carbono e hidrógeno y en menor cantidad, de monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se utiliza como materia prima para la producción de metanol en un proceso catalítico.



3.3.2 Reformado autotérmico

El reformado autotérmico o ATR de sus siglas en inglés es un proceso utilizado en la producción de metanol que tiene lugar en un reactor que contiene un catalizador y se alimenta con una mezcla de gas natural o gas de síntesis y oxígeno.



Se trata de un proceso exotérmico, lo que significa que libera calor. Este calor se utiliza para mantener la temperatura del reactor y proporcionar energía térmica para otros procesos de la planta. La energía térmica liberada en la reacción se puede recuperar como vapor de alta presión, que se utilizará parcialmente para alimentar el precalentador y el postcalentador. Además, la optimización general del proceso da como resultado un consumo de energía de aproximadamente 7,1-7,2 Gcal por tonelada de metanol producido. Por lo tanto, la energía liberada por el ATR se puede utilizar para alimentar equipos como precalentadores y recalentadores en plantas de metanol. El reformado autotérmico tiene la ventaja sobre el reformado con vapor o el reformado con aire de producir menos CO_2 y además es más eficiente energéticamente. Sin embargo, también tiene la desventaja de la necesidad de usar oxígeno puro como reactivo, lo cual resulta en un coste adicional que puede resultar significativo.

3.3.3 Oxidación parcial

También es posible obtener el gas de síntesis mediante la oxidación parcial de metano u otros compuestos a base de carbono, como el carbón, el petróleo pesado o el biogás. En este proceso, el gas natural se mezcla con una corriente de aire y se somete a una reacción de oxidación parcial en presencia de un catalizador de platino o paladio. Esta reacción genera gas de síntesis (H_2 y CO) cuya posterior reacción de hidrogenación es la responsable de la producción de metanol.



La oxidación parcial tiene algunas ventajas sobre el reformado con vapor en la producción de metanol. En primer lugar, la oxidación parcial requiere un menor coste energético en comparación con el reformado con vapor, lo que la convierte en una alternativa más económica y de menor gasto energético. Además, la oxidación parcial no requiere de la eliminación de impurezas como el azufre, lo que simplifica el proceso. Por otro lado, el reformado con vapor produce una mezcla de gases de mayor concentración en dióxido de carbono, lo que resulta ser un problema en términos de emisiones de gases de efecto invernadero. En cambio, la oxidación parcial produce una mezcla de gases de síntesis rica en hidrógeno y monóxido de carbono, lo que es más adecuado para la producción de metanol.

Durante la oxidación catalítica, el monóxido de carbono se forma para inferir la formación de metanol y ácido fórmico. La oxidación parcial es un proceso inicial para transformar materia prima cruda en componentes con mayor valor cuyo objetivo es lograr un proceso directo, económico y con bajo gasto energético para la producción de metanol.

Durante estas etapas iniciales se produce la diferenciación en el proceso en función del tipo de alimentación. En el caso de que la alimentación sea de gas natural y no se lleve a cabo la oxidación parcial, es necesario incluir una etapa adicional de purificación para desulfurar antes de llevar la alimentación al reactor de síntesis. Por el contrario si se realiza aproximadamente la mitad de la corriente de alimentación pasa al primer reactor, el cual está alimentado con vapor de agua a media presión. Dentro del reactor se produce la oxidación parcial del gas natural. De esta manera se obtiene H_2 , CO y CO_2 y un 20 % de CH_4 residual.

3.4 Metanol a partir de fuentes de biomasa

El uso de biomasa representa otra ruta para la producción de metanol. Hoy en día, las nuevas investigaciones industriales intentan resolver el triple problema de la demanda energética, la gestión de residuos y las emisiones de gases de efectos invernaderos. La biomasa se refiere a cualquier material orgánico de origen vegetal o animal que puede ser utilizado como fuente de energía. Esto incluye una amplia gama de materiales, como cultivos energéticos, residuos agrícolas, residuos forestales, residuos de alimentos y subproductos de la industria forestal y agrícola. [16]

La biomasa utilizada en la producción de metanol que sea de origen vegetal, implica un ciclo de carbono neutro. Esto es así ya que durante su crecimiento, las plantas absorben dióxido de carbono de la atmósfera a través de la fotosíntesis. Cuando la biomasa se convierte en metanol a través de un proceso industrializado, se libera CO_2 nuevamente a la atmósfera. Sin embargo, este CO_2 es considerado neutral en términos de emisiones de gases de efecto invernadero, ya que el carbono liberado es igual al carbono previamente absorbido por las plantas durante su crecimiento. Por otro lado, los combustibles fósiles liberan carbono almacenado en la Tierra durante millones de años, lo que contribuye al aumento neto de CO_2 en la atmósfera.

La composición química de la biomasa varía según su tipo y origen. Por ejemplo, la biomasa lignocelulósica, que incluye principalmente residuos forestales y agrícolas, contiene celulosa, hemicelulosa y lignina. Por otro lado, la biomasa de origen animal y los residuos de alimentos contienen principalmente compuestos orgánicos como grasas, proteínas y carbohidratos.

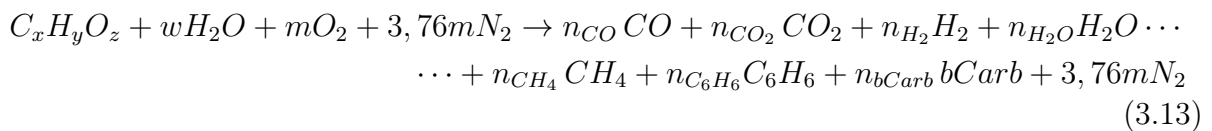
Para producir metanol a partir de biomasa, se emplean varios procesos, entre ellos la gasificación, la hidrólisis y la fermentación. En el proceso de gasificación, inicia con una pirólisis, esta una técnica se utiliza para descomponer la biomasa en ausencia de oxígeno a altas temperaturas (entre 400 y 700 °C). Durante la pirólisis, la biomasa se descompone en un gas rico en monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, así como en un líquido, el bio-aceite que se separa de la materia prima gas de pirólisis en un separador al disminuir la temperatura a 150 °C y un sólido llamado carbón vegetal o biocarbón. El biocarbón se alimenta al gasificador como materia prima para producir gas de síntesis adicional que luego se combina con el gas de pirólisis sin procesar. [17].

Tabla 3.1: Resumen del proceso de pirólisis. Fuente [17]

Pirólisis	Temperatura, °C
$BM \rightarrow n_{gas} gas + n_{bOil} bOil + n_{bCarb} bCarb$	400-700°C

En la [tabla 3.1](#) BM hace referencia al cuadal de biomasa que entra al proceso, $bOil$ al bio-aceite, $bCarb$ y es el bio-carbón resultado de la pirólisis a alta temperatura

En proceso de gasificación se emplea el biocarbón para la producción la mezcla de gases de síntesis del metanol. La primera sección del gasificador representa la zona del reactor donde ocurren las reacciones de pirólisis y oxidación (3.13).



En esta sección del gasificador, se alcanza el equilibrio termodinámico debido a la alta velocidad de reacción. En la segunda sección del equipo se enfoca específicamente en la gasificación del bio-carbón. La biomasa se somete a altas temperaturas en presencia de un agente oxidante, como vapor de agua o aire sucediéndose las reacciones de la [tabla 3.2](#). Esto produce un gas de síntesis compuesto principalmente por monóxido de carbono e

hidrógeno. El gas de síntesis resultante se puede utilizar directamente como un biocombustible, pero también puede ser convertido en metanol mediante un proceso catalítico, donde se utilizan catalizadores específicos para promover la reacción de conversión. En cuanto a las condiciones de operación, se establece que la primera sección del reactor opera a una temperatura de 850°C, mientras que la segunda sección opera a una temperatura de 727°C. Además, se introduce oxígeno continuamente en el reactor de gasificación desde una unidad de separación de aire hasta alcanzar una conversión de bio-carbón del 98 %.

En relación con la formación de alquitrán como parte del bio-aceite, se asume un rendimiento del 2 % en peso de alquitrán. Este parámetro es relevante debido a que el alquitrán es un subproducto no deseado en el proceso de gasificación y se busca minimizar su formación.

Tabla 3.2: Reacciones de reducción en la segunda sección del proceso de gasificación. Extraído de [17]

Reacciones de reducción	
Oxidación de carbón	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$
Reacción Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
Reacción WGS	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
Reacción metano	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

La producción de metanol a partir de biomasa tiene ventajas potenciales, ya que el metanol es un combustible versátil y se puede utilizar en diversas aplicaciones, como la generación de electricidad, la producción de productos químicos y como combustible para vehículos. Además, el uso de biomasa como materia prima puede contribuir a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y ayudar a diversificar las fuentes de energía, disminuyendo la dependencia de los combustibles fósiles.

3.5 Metanol a partir de la hidrogenación catalítica del dióxido de carbono

Es posible lograr la síntesis de metanol a partir de CO_2 mediante la reducción directa de CO_2 y H_2 . Esta reacción es más eficiente que las rutas a través de la hidrogenación de monóxido de carbono. El proceso de transformación química consiste fundamentalmente en la reacción entre dióxido de carbono con el hidrógeno en presencia de un catalizador, para obtener metanol y agua como productos.

La importancia radica en que es una alternativa más eficiente y sostenible que el proceso convencional de obtención de metanol, ofrece un mejor aprovechamiento del dióxido de carbono como recurso y permite mitigar su efecto negativo en términos medioambientales, reduce la dependencia de los combustibles fósiles y fomenta el uso de energías renovables, produce metanol con mayor pureza y rendimiento, requiere condiciones de operación de menor gasto energético y mayor seguridad.

Este proceso tiene varias ventajas desde el punto de vista tanto ambiental como económico, ya que emplea el CO_2 residual de otros procesos de la industria y resulta ser más atractivo que la transformación a partir de CO , ya que se trata de uno de los gases de efecto invernadero más significativos y objetivo prioritario en las agendas de transición energética.[16] En esta concepción, el CO_2 puede ser capturado de cualquier fuente natural o industrial, de las actividades humanas o del aire mediante absorción, y transformado químicamente en metanol, utilizando únicamente recursos renovables. Lo cual es apropiado a la hora de presentar alternativas enfocadas al Objetivo 13 de los ODS: Acción por el clima para acelerar la descarbonización [18].

El empleo de dióxido de carbono como materia prima para el proceso de síntesis resulta económica, abundante, no tóxico, no corrosivo y no inflamable y, por lo tanto, seguro de usar. Puede ser fácilmente almacenado y transportado en forma líquida bajo presión moderada y procesado en plantas de conversión de gas de síntesis existentes sin ninguna modificación significativa. En cuanto al hidrógeno, éste puede provenir de la disociación del agua mediante la electrólisis, utilizando también una fuente renovable de electricidad eólica, solar, mareomotriz, etc. lo que mejora la sostenibilidad del proceso y reduce la huella de carbono.

Sin embargo, la hidrogenación catalítica del CO_2 también presenta una serie de desafíos, como es la baja actividad y selectividad de los catalizadores disponibles, requiere un suministro constante y abundante de hidrógeno, hecho que puede resultar costoso o difícil de obtener. El hidrógeno es un gas que presenta importantes complicaciones a la hora de su transporte y almacenamiento. Esta ruta además requiere del desarrollo e implementación de nuevos catalizadores que sean capaces de activar el CO_2 . Convertir un mol de CO_2 en metanol requiere un aporte de energía de alrededor de 228 kJ [16]. Los enlaces carbono-oxígeno son muy fuertes y se requiere mucha energía para romperlos. Por esta razón, para convertir el CO_2 en metanol se requiere un buen sistema catalítico. Por otro lado existen algunos desafíos técnicos como la separación y purificación del metanol del agua y del CO residual. La ventaja que ofrece el proceso convencional [sección 4.4](#) es la de ser un proceso más maduro y establecido que la hidrogenación catalítica, ya que se lleva implementando desde hace décadas en la industria petroquímica.

La síntesis de metanol a partir del CO_2 (3.2) se realiza típicamente en conjunto con la reacción WGS (o WGS inversa) (3.3).

La reducción directa de CO_2 y H_2 para producir metanol puede resultar ser más eficiente que las rutas a través del CO , esto es debido a que el proceso de conversión de CO_2 en metanol es exotérmico. En las rutas a través del monóxido de carbono, parte del calor generado por la reacción es empleado para convertir el CO en CO_2 , lo que reduce la cantidad de calor disponible para producir metanol. Por tanto mediante hidrogenación de CO el proceso requiere una mayor cantidad de energía y produce menos metanol por unidad de tiempo.

La comparación entre la hidrogenación catalítica del CO_2 y los procesos convencionales ofrece varios puntos de inflexión, como el tipo y la fuente de dióxido de carbono y de hidrógeno, el tipo y la preparación de los catalizadores, las condiciones de reacción y el análisis del ciclo de vida. La tendencia de la industria hacia uno u otro tipo de proceso

depende también de las condiciones del mercado y de las políticas ambientales. Actualmente, existe un creciente interés por desarrollar e implementar procesos basados en la hidrogenación catalítica del CO_2 , debido a su potencial para producir metanol renovable y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, estos procesos todavía requieren una mayor optimización y escalado para ser realmente competitivos con los procesos basados en el reformado con vapor, que siguen siendo los más utilizados a nivel comercial. Por lo tanto, se espera que en el futuro se sigan investigando y mejorando ambos tipos de procesos, buscando soluciones innovadoras que combinen las ventajas de cada uno.

3.6 Captura y almacenamiento para la producción de dióxido de carbono verde

El suministro de energía es una necesidad fundamental en la sociedad moderna. En un escenario de crecimiento actual se prevé que la demanda de energía experimentará un aumento significativo en los próximos 40 años. En los últimos dos siglos, las emisiones de dióxido de carbono han aumentado a una tasa de 24.000 millones de toneladas por año como se puede observar en la [tabla 3.3](#) y los escenarios pronostican un aumento de la tendencia. [19]

Tabla 3.3: Emisiones de CO_2 relacionadas con la energía (millones de toneladas). Fuente [19].

Sectores	OCDE		Economías transit.		Países des.		Global	
	2002	2030	2002	2030	2002	2030	2002	2030
Sector eléctrico	4793	6191	1270	1639	3354	8941	9417	16771
Industria	1723	1949	400	618	1954	3000	4076	5567
Transporte	3384	4856	285	531	1245	3353	4914	8739
Residencial	1801	1950	378	538	1068	1930	3248	4417
Otro	745	888	11	176	605	1142	1924	2720
Total	12446	15833	2444	3501	8226	18365	23579	38214

En las últimas décadas la concentración atmosférica de CO_2 ha aumentado de 290 a 380 ppm. La reducción de este gas de efecto invernadero como se menciona en la [sección 1.3](#) es el principal objetivo medioambiental a nivel mundial para estabilizar o reducir la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero. Las opciones tecnológicas para reducir las emisiones netas de CO_2 a la atmósfera incluyen:

- Reducir el consumo de energía, aumentando la eficiencia de la conversión de los procesos.
- Transitar a combustibles de origen no fósil.
- Aumentar el uso de fuentes de energía renovables o energía nuclear
- Incentivar la capacidad de absorción biológica en bosques y suelos

- Capturar y almacenar CO_2 química o físicamente el dióxido de carbono residual de procesos productivos (CAC).

La captura y almacenamiento del dióxido de carbono o CAC de sus siglas en inglés (carbon capture and storage) es una estrategia provisional en cuanto al tránsito a combustibles sin dependencias fósiles pero resulta atractiva a largo plazo para la reutilización del dióxido de carbono y su explotación en procesos industriales o almacenamiento.

La idea de esta tecnología consiste en capturar el CO_2 de fuentes de emisión, como plantas de energía o industrias, y almacenarlo de manera segura a largo plazo en lugares geológicos adecuados.

3.6.1 Tipos de tecnologías de captura de carbono

El proceso de CAC se divide en tres etapas principales:

Captura: Gestión y tratamiento del dióxido de carbono generado en procesos industriales antes de su liberación a la atmósfera. Existen diferentes métodos de captura.

- Captura pre-combustión: Involucra la separación del dióxido de carbono del combustible fósil antes de quemarlo. Con el objetivo de evitar emisiones a la atmósfera. El proceso se basa en la descomposición del combustible fósil en H_2 y CO_2 , utilizando calor y vapor de agua.
- Captura directa del aire (Proceso Oxyfuel): Se utiliza oxígeno puro en lugar de aire para la combustión, lo que produce un gas de escape rico en CO_2 que se puede capturar. Esta técnica permite reducir las emisiones de CO_2 de fuentes difusas o difíciles de descarbonizar. Esta tecnología tiene el potencial de contribuir a la neutralidad de carbono y a la eliminación de emisiones, pero todavía se encuentra en una fase temprana de desarrollo y requiere de inversión e investigación.
- Captura post-combustión: Este proceso emplea un solvente que absorbe el CO_2 producto de los gases de combustión. El solvente suele ser una amina la cual se regenera después de liberar el CO_2 en una cámara separada, donde se puede comprimir y transportar para su almacenamiento o uso.

Estos procesos pueden implicar el uso de diferentes tecnologías, como absorción con solventes químicos, adsorción o membranas.

Transporte: Una vez que el CO_2 es capturado, se transporta desde la fuente de emisión hasta el lugar de almacenamiento o uso. Esto puede implicar el uso de tuberías, barcos o camiones especializados para el transporte seguro y eficiente del CO_2 .

Almacenamiento: El CO_2 capturado se inyecta en formaciones geológicas adecuadas para su almacenamiento seguro y permanente. Estas formaciones pueden incluir yacimientos de petróleo o gas agotados, capas de roca porosa o acuíferos salinos profundos.

3.6.2 Captura de dióxido de carbono mediante absorción con metilamina

De entre las técnicas de captura la postcombustión es la más desarrollada en la actualidad. En principio, se puede aplicar a grandes centrales eléctricas, hornos de cemento, calderas y hornos industriales u otros procesos productores de CO_2 .

La separación de gases por absorción se basa en la transferencia de materia entre un gas (en este caso, CO_2) y una fase líquida, el absorbente o disolvente. Las fases líquida y gaseosa se ponen en contacto y, en función de la solubilidad de los componentes del gas de alimentación, las especies gaseosas se absorben selectivamente en el disolvente líquido, mientras que los componentes restantes del gas de alimentación pasan a través del absorbente y se liberan o almacenan. Como último paso, tras la absorción, el disolvente, rico en CO_2 , se regenera mediante la aplicación de calor o presión. El CO_2 capturado se separa del absorbente y se recoge, mientras que el absorbente pobre se recicla.

La separación del dióxido de carbono por absorción se puede lograr por métodos físicos, químicos e híbridos. En la absorción física, el CO_2 se absorbe en un disolvente. En la absorción química, el CO_2 reacciona con el absorbente, creando compuestos débilmente unidos, los carbamatos en el caso de solventes de amina. Los sistemas híbridos combinan los atributos de absorción física y química. Una diferencia importante entre la absorción química y física es que la solubilidad de un gas objetivo en solventes físicos aumenta linealmente con la presión parcial del gas objetivo.

La tecnología de depuración de aminas se ha establecido durante más de 60 años en las industrias química y petrolera, para la eliminación de H_2S y CO_2 de las corrientes de gas. El proceso por lo general consiste en las siguientes operaciones, el gas de combustión procedente de industrias se enfría y se trata para reducir los niveles de partículas y otras impurezas presentes. Posteriormente, el proceso de lavado con metilamina MEA ilustrado en la [figura 3.2](#) propiamente dicho se lleva a cabo de la siguiente manera:

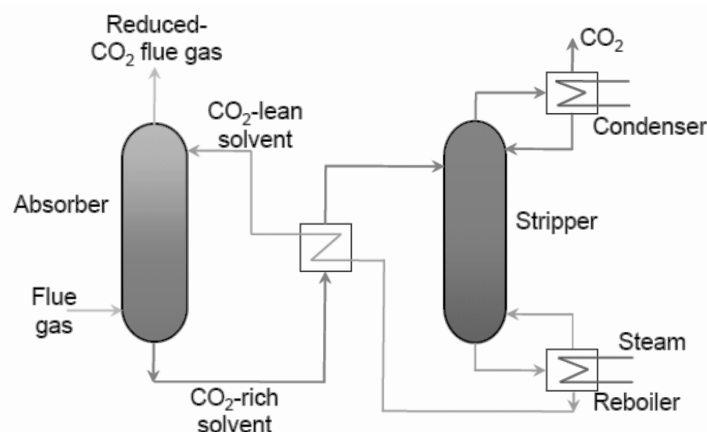
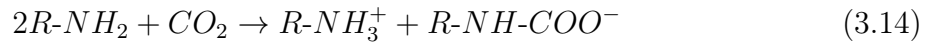


Figura 3.2: Proceso de absorción y desorción con MEA. Fuente [19].

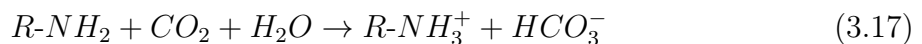
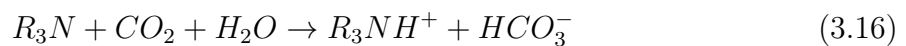
1. Una solución acuosa de alcanolamina, MEA se pone en contacto en una columna absorbente con gas o gases de combustión de procesos de combustión que contengan CO_2 .

2. La amina básica reacciona con los vapores ácidos de CO_2 para formar una sal disuelta. El gas purificado abandona el absorbedor por la parte inferior.
3. La solución de amina rica en CO_2 se regenera en una columna de separación (desorbedor), donde se reduce la presión y se aumenta la temperatura a aproximadamente $120^\circ C$ para liberar el CO_2 y producir una corriente de gas concentrada.
4. La solución pobre se enfría y se devuelve al absorbedor para que se repita el proceso en un circuito cerrado.

El disolvente más utilizado es la monoetanolamina (*MEA*), $HO-CH_2-CH_2-NH_2$, una amina primaria ($R-NH_2$). Tanto las aminas primarias como las secundarias ($R-NH-R'$) reaccionan con el CO_2 para formar los llamados carbamatos según las siguientes reacciones:



Las aminas estéricamente impedidas son un sustituto voluminoso que se puede unir al átomo de nitrógeno de la molécula de amina. Esta configuración molecular juega un papel importante en el desempeño del proceso, al afectar la capacidad de absorción y la temperatura de desorción. En el caso de la eliminación de CO_2 , la capacidad del disolvente se puede mejorar mucho si una de las reacciones intermedias, como la reacción de formación de carbamato, se puede ralentizar proporcionando un impedimento estérico al CO_2 que reacciona. Las aminas terciarias (R_3N) y las aminas estéricamente impedidas reaccionan con el CO_2 de acuerdo con las siguientes reacciones:



La tecnología CAC tiene como objetivo principal reducir las emisiones de CO_2 . Al capturar y almacenar el CO_2 , se evita que se libere a la atmósfera, donde contribuiría al efecto invernadero y al calentamiento global. Sin embargo, la CAC también plantea desafíos y consideraciones, como la selección adecuada de los sitios de almacenamiento, la seguridad y la monitorización a largo plazo. Es importante destacar que la CAC se considera una tecnología complementaria y temporal en la transición hacia fuentes de energía más limpias y bajas en carbono, ya que no aborda directamente la necesidad de reducir las emisiones en la fuente y no es una solución única para enfrentar el cambio climático.

La síntesis de metanol a partir de CO_2 capturado mediante esta tecnología e hidrógeno verde proporciona una forma más sostenible de producir metanol, al reducir las emisiones

asociadas con su producción y es una valiosa oportunidad para la descarbonización de la industria y el sector económico de los procesos relacionado con el metanol. [20].

3.7 Electrólisis para la producción de hidrógeno verde

En un contexto donde el proceso de reformado de metano con vapor deja de tener interés industrial, la electrólisis surge como una alternativa que permite obtener hidrógeno a partir de agua mediante la aplicación de una corriente eléctrica. El hidrógeno es un combustible limpio y renovable que puede utilizarse para producir metanol, un compuesto químico con múltiples aplicaciones industriales. Actualmente, existen diferentes tipos de tecnologías de electrólisis que se diferencian por el tipo de electrolito que utilizan y las condiciones de operación que requieren. Entre ellas, se pueden destacar la electrólisis alcalina y la electrólisis de membrana polimérica.

La electrólisis alcalina del agua es la tecnología más desarrollada y comercial. Consiste en sumergir dos electrodos en una solución alcalina que conduce iones OH^- y separarlos por un diafragma. Esta tecnología es simple y barata, pero tiene algunas limitaciones. Por otro lado la electrólisis de membrana de intercambio de protones, o membrana polimérica electrolítica (PEM) es una tecnología más moderna y eficiente. Utiliza una membrana polimérica sólida que conduce iones H^+ . Esta tecnología permite obtener un hidrógeno muy puro y presurizado directamente en el sistema.

Ambas tecnologías tienen ventajas e inconvenientes para la producción sostenible de hidrógeno para el proceso de metanol. Según algunos estudios, la electrólisis PEM tiene una mayor eficiencia energética que la electrólisis alcalina, pero también un mayor consumo de agua y un mayor impacto ambiental. Por tanto, la elección de una u otra tecnología dependerá de las condiciones específicas de cada caso, como la disponibilidad de recursos, la demanda de hidrógeno y el precio de la electricidad.

3.7.1 *Electrólisis del agua alcalina*

La electrólisis del agua es un método para obtener hidrógeno, un combustible limpio y versátil, a partir de la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica. Existen diferentes tipos de tecnologías de electrólisis del agua, entre las que destaca la electrólisis avanzada con electrolito alcalino, conocida como AWE por sus siglas en inglés (Alkaline Water Electrolysis). Esta tecnología representa una innovación revolucionaria en el campo de la generación y almacenamiento de energía, ya que mejora la eficiencia y reduce los costos del proceso electroquímico.

La electrólisis alcalina del agua es un proceso que utiliza una solución de hidróxido de potasio como electrolito y produce una corriente eléctrica para producir una reacción química no espontánea en una celda electrolítica. Convencionalmente emplea dos electrodos sumergidos en agua, separados por una membrana o un separador poroso para evitar la mezcla de los gases producidos. Los electrodos permiten la conducción de la corriente eléctrica y facilitan la reacción electroquímica de descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno. La tecnología AWE hace uso de membranas de intercambio aniónico, que permi-

ten el transporte selectivo de iones hidroxilo desde el ánodo al cátodo, donde se produce el hidrógeno. El diafragma es una membrana porosa que permite el paso de los iones pero evita el contacto entre los productos de la electrólisis. De esta forma, se evita la reacción inversa. Además, se utilizan catalizadores eficientes y capas difusoras de gas innovadoras, que facilitan la transferencia de masa y carga entre los electrodos y el electrolito. Estos componentes se integran en un ensamblaje de membrana-electrodo, que constituye el núcleo de la celda de electrólisis. [21]

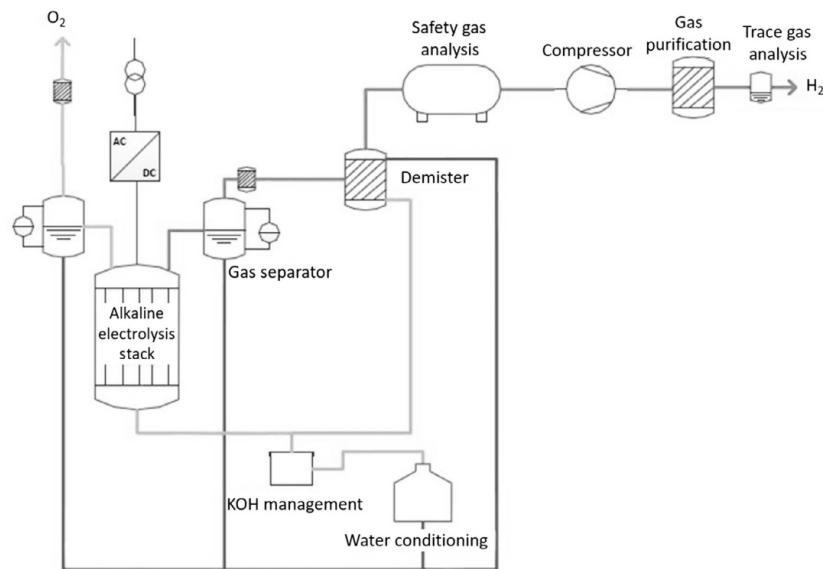


Figura 3.3: Diagrama de una planta de producción de hidrógeno verde mediante tecnología de electrólisis alcalina. Fuente [21].

La tecnología AWE ofrece varias ventajas respecto a otras tecnologías de electrólisis del agua, como la electrólisis con electrolito sólido (SOEC) o la electrólisis con membrana de intercambio de protones (PEM) como:

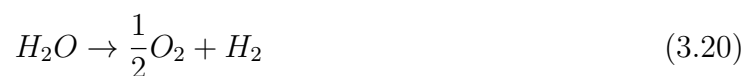
- Los catalizadores son más baratos, ya que no se requieren metales nobles lo que abarata los costos de producción y evita problemas de escasez y sostenibilidad.
- Mayor durabilidad, debido a un electrolito intercambiable.
- Mayor flexibilidad en la elección del electrolito, ya que se pueden usar bases fuertes como KOH o $NaOH$.

Estas ventajas hacen que la electrólisis alcalina sea una opción atractiva para la producción de hidrógeno a partir de energías renovables.

3.7.2 *Electrólisis de membrana polimérica*

La tecnología de membranas de intercambio de protones, PEM por sus siglas en inglés, es una de los tipos de tecnologías de electrólisis más estudiados. Se trata de un proceso que precisa de electricidad para descomponer un compuesto químico en especies más elementales. En el caso de la electrólisis del agua, se utiliza para separar el agua en sus elementos atómicos.

En la electrólisis del agua con PEM, una membrana de intercambio de protones se coloca entre los electrodos del electrolizador como aparece en la [figura 3.4](#). La membrana es un conductor iónico polimérico selectivo que permite el paso de iones de hidrógeno. Los polímeros más comunes utilizados en la fabricación de las membranas PEM son los polímeros de ácido perfluorosulfónico (*PFSA*). El material más común de esta familia es el denominado Nafion™, una marca comercial propiedad de la empresa Chemours. El Nafion se compone de una estructura de polímero con grupos sulfónicos ($-SO_3H$) que proporcionan la conductividad iónica necesaria para el intercambio de protones. Además de los polímeros de ácido perfluorosulfónico, se están investigando y desarrollando otros tipos de polímeros y membranas para aplicaciones de PEM. Algunos ejemplos incluyen polímeros basados en polieterétercetona (*PEEK*) y poli(bencimidazol) (*PBI*), que ofrecen ventajas potenciales en términos de temperatura de operación, estabilidad y costos. Este tipo de configuración permite una separación eficiente de los productos de la electrólisis. En el ánodo, el agua se oxida para dar oxígeno gaseoso y protones según la reacción (3.18). Los protones solvatados luego migran hacia el cátodo y los electrones pasan a través del circuito externo. En el cátodo, los protones provenientes del ánodo se reducen al ganar electrones provenientes del circuito externo lo cual resulta en la formación de moléculas de hidrógeno gaseoso. [22].



El diagrama esquemático y el principio de funcionamiento de una celda de electrólisis de agua PEM se muestran en la [figura 3.4](#). Se aplica una corriente para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos, de acuerdo con la reacción (3.20).

En comparación con la electrólisis alcalina del agua cuya conversión oscila entre 2-4%, la tecnología tipo PEM tiene la ventaja de tener una mayor eficiencia energética, una mayor densidad de corriente, un menor volumen y peso, una mayor pureza del hidrógeno producido y una mejor adaptación a las fluctuaciones de la energía renovable. Estas características permiten una eficiencia y velocidad de reacción superiores en comparación con otros tipos de electrolizadores. Además, las PEM son más seguras ya que no requieren el uso de álcalis o ácidos corrosivos.

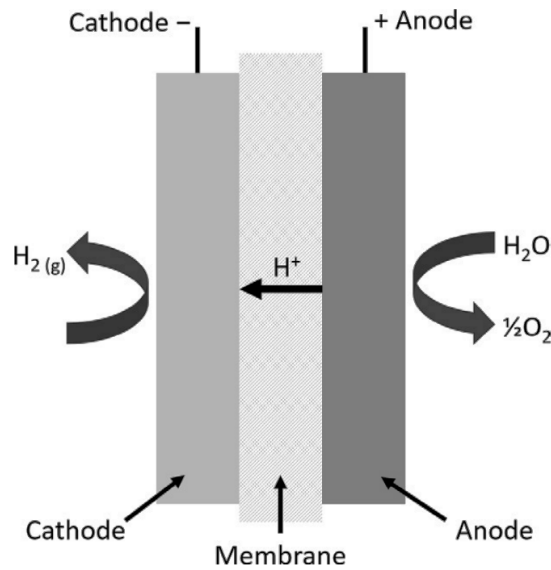


Figura 3.4: Esquema de operación de una celda PEM. Fuente [22].

3.7.3 Comparativa de las tecnologías de electrólisis

La electrólisis del agua es un proceso que permite obtener hidrógeno y oxígeno a partir de la electricidad y el agua. Existen dos tipos principales de electrólisis del agua: la electrólisis alcalina y la electrólisis de membrana de intercambio de protones. Ambas tienen ventajas y desventajas que se pueden comparar según diferentes criterios.

La AWE emplea una solución de hidróxido de potasio como electrolito y separador entre los electrodos, tiene la ventaja de que los materiales son más baratos y abundantes que la PEM, basados en níquel para los electrodos. La PEM requiere metales nobles como el platino y el iridio para los electrodos y una membrana especializada que es más cara. Por otra parte, la tecnología AWE tiene el desafío de la degradación de los materiales por la corrosión, la formación de burbujas, la contaminación del electrolito y la pérdida de actividad catalítica mientras que la electrólisis de membrana polimérica presenta el desafío de la estabilidad a largo plazo de la membrana, la reducción del uso de metales nobles y la mejora del rendimiento a altas temperaturas. Por otro lado, la electrólisis alcalina del agua es una tecnología madura y comercial que se ha utilizada para producir hidrógeno a mayor escala mientras que PEM es una tecnología emergente y prometedora que se está desarrollando para aplicaciones más pequeñas. La electrólisis alcalina puede operar a presiones moderadas (hasta 30 bar), mientras que la PEM puede alcanzar presiones más altas (hasta 100 bar) sin necesidad de compresión externa. La alcalina tiene una eficiencia energética menor que la PEM, debido a las mayores pérdidas óhmicas y por sobrepotenciales asociados. La PEM tiene una mayor densidad de corriente que la AWE, lo que permite reducir el tamaño y el peso del electrolizador. Por otro lado, la tecnología AWE tiene un gran potencial para integrarse con fuentes de energía renovable, como la solar o la eólica y así utilizar esta electricidad para alimentar la electrólisis del agua, que se puede almacenar el exceso de energía en forma de hidrógeno, que puede ser utilizado posteriormente como combustible en diversas aplicaciones, como en la producción del gas

de síntesis para la producción industrial de metanol. De esta forma, se contribuye a la transición hacia un sistema energético más sostenible y descarbonizado.

3.8 Descripción de la síntesis de metanol

Una vez se han obtenido el gas de síntesis en la captura de carbono y el proceso de electrólisis proceso continua en la conversión del gas de síntesis en metanol crudo. Las condiciones de operación son de una presión que puede variar desde 50 a 100 bares y una temperaturas de 200 a 300 °C. Inicialmente el gas de síntesis es presurizado y además precalentado. A continuación se alimenta al reactor principal de síntesis de metanol junto con el gas de recirculación del proceso. El reactor Lurgi es un reactor tubular, cuyos tubos están llenos de catalizador, estos precisan de un sistema de refrigeración exterior por agua en ebullición ya que la reacción es exotérmica. La temperatura de reacción se mantiene así entre 240-270 °C. Una buena cantidad de calor de reacción se transmite al agua en ebullición obteniéndose de 1 a 1,4 kg. de vapor por kg. de metanol.

3.8.1 Reactores en la síntesis del metanol

Desde su implementación en 1923, los procesos para la síntesis de metanol han experimentado mejoras continuas. Los avances se reflejan principalmente en la reducción de los costes de inversión, que representan una parte significativa del coste total de producción. Los investigadores y la industria han dedicado esfuerzos a la investigación de catalizadores y al diseño de reactores para optimizar la producción y lograr una síntesis más eficiente. Estos enfoques han permitido alcanzar resultados prometedores y se espera que impulsen aún más el desarrollo de tecnologías sostenibles para la producción de metanol. [23]

Para producir metanol a escala industrial se requieren reactores químicos que permitan la transformación de los compuestos de síntesis en condiciones controladas de temperatura y presión. Se siguen los tres principios subyacentes al diseño: [24]

- La eliminación efectiva del calor debido a la naturaleza exotérmica de la síntesis metanol reacciones de síntesis
- La conversión de un solo paso para mejorar la selectividad y rendimiento del proceso
- La reducción de la caída de presión y flexibilidad ya que la reducción del número de piezas de equipo supondría una mejor economía del proceso

Los reactores químicos se clasifican según diferentes criterios, como la fase en la que se encuentran los reactivos, el grado de mezclado que se logra, la forma de operación, entre otros. Según la fase, se distinguen los reactores de reacciones homogéneas, en los que todos los reactivos están en la misma fase generalmente gaseosa o líquida, y los reactores de reacciones heterogéneas, en los que hay al menos dos fases diferentes, sólido-gas o sólido-líquido. Según el grado de mezclado, se pueden diferenciar reactores de mezcla perfecta, estos son aquellos en los que se asume que la concentración y la temperatura son uniformes en todo el volumen del reactor. Por otro lado los reactores de flujo de pistón

son aquellos en los que se considera que no hay mezcla transversal uniforme y que el fluido avanza como un pistón y la concentración varía a lo largo de su longitud. Según la forma de operación, se pueden distinguir los reactores discontinuos, en los que se carga una cantidad fija de reactivos y se deja reaccionar hasta obtener el producto deseado, los reactores continuos, en los que hay un flujo constante de entrada y salida de reactivos y productos, y los reactores semicontinuos, que combinan características de ambos tipos. [25]

En lo referido al diseño y al tipo de reactores en la industria de metanol se tienen en cuenta aspectos como el perfil de temperatura, las condiciones de operación así como el tratamiento de la transferencia de calor. La síntesis de metanol es exotérmica y está limitada por el equilibrio. Esto implica que, para cada valor de conversión, se establece una temperatura que maximiza la velocidad de reacción. La eliminación de calor es un paso importante por lo que el control de la temperatura es punto clave. Un alto flujo de calor conduce a un menor número de tubos necesarios, a hornos más pequeños, y por lo tanto costes de capital más reducidos. Debido a esto las estrategias en el diseño debe seguir el perfil de temperatura ideal para maximizar la producción. [23] En la mayor parte de la producción de metanol en la actualidad el diseño está enfocado hacia reactores de fase gaseosa, en los que tiene lugar la reacción catalítica gas sólido de dos fases. Sin embargo recientemente, se ha introducido en el mercado una nueva tecnología trifásica gas-sólido-líquido. La reacción se lleva a cabo con el catalizador sólido suspendido en un medio líquido cuya ventaja principal es más eficiente eliminación el calor de reacción. En consecuencia, la temperatura de reacción en este tipo de reactor se puede controlar más fácilmente que en un reactor ordinario y tiene una conversión de paso único más alta.

3.8.2 Reactores adiabáticos

Típicamente las operaciones descritas en la [sección 4.4](#) están desarrolladas para tecnologías de reactor utilizadas ampliamente en entornos comerciales y se dividen en dos grandes categorías: los reactores de lecho múltiple y convertidores de lecho individuales. Estos a su vez se pueden configurar para ser empleados como reactores del tipo adiabáticos y reactores isotérmicos o cuasi-isotérmicos. [23]

Los reactores adiabáticos son aquellos en los que se asume que no hay transferencia significativa de calor entre el sistema y su entorno. La temperatura del sistema aumenta debido al calor generado por la propia reacción química. Para solventar la problemática de la temperatura típicamente el reactor se dividen en una serie de lechos fijos en serie con intercambiadores de calor a la salida de cada uno de ellos. Este enfriamiento indirecto mantiene la temperatura cerca de la trayectoria de la curva de velocidad de reacción máxima (cuando la concentración de metanol se representa frente a la temperatura) [figura 3.5](#). El reactor adiabático ofrecen una serie de ventajas, como una alta eficiencia energética y la capacidad de producir grandes cantidades de metanol a baja presión. Además, el tamaño del reactor puede ser ajustado para satisfacer las necesidades específicas del proceso, lo que también contribuye a su mayor eficiencia energética. Sin embargo, el reactor adiabático también tiene algunas desventajas. Por ejemplo, puede ser difícil controlar la temperatura dentro del sistema debido a la falta de transferencia de calor con el entorno. Además, si se produce un fallo en el sistema, puede ser difícil detener la reacción

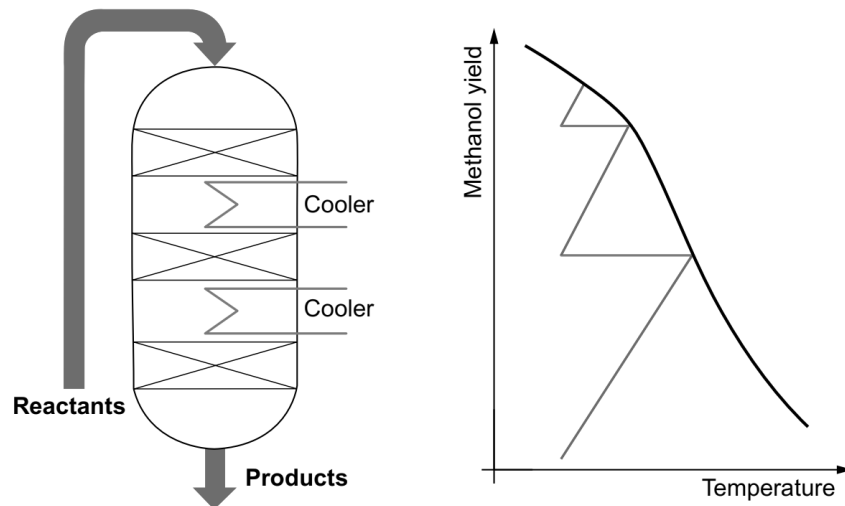


Figura 3.5: Esquema de un reactor tipo adiabático alternativo tipo extinción. Fuente [23].

química debido a la alta velocidad del flujo. Este tipo de reactores adiabáticos precisan de un sistema de refrigeración ya sea enfriamiento entre etapas provistos de sistemas de enfriamiento rápido con gas de síntesis o intercambiadores de calor para el manejo de la transferencia de este. [26] y [23]

3.8.3 Reactores cuasi-isotérmicos

Por otro lado la configuración más extendida en la industria del metanol es la cuasi-isotérmica operada en fase gaseosa. Este tipo de diseño de reactor presenta una serie de tubos, por ejemplo helicoidales como es el caso del reactor isotérmico de Linde que permite hasta un 50 % más de carga de catalizador por unidad de volumen del reactor.

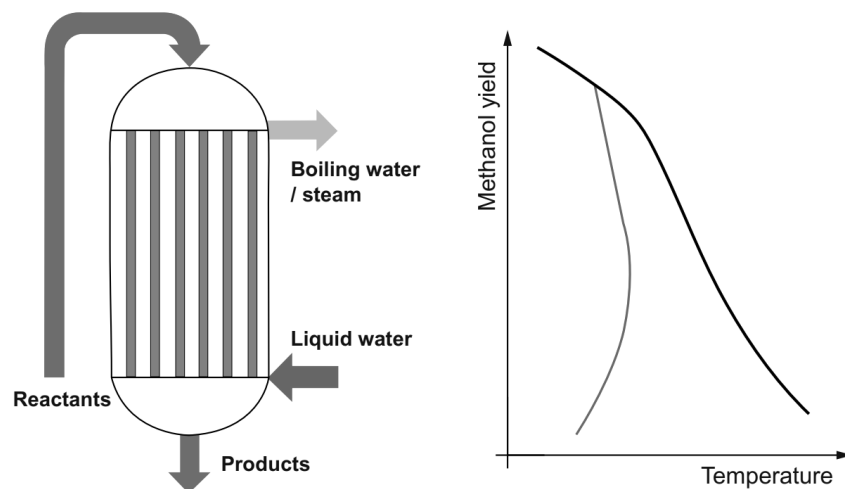


Figura 3.6: Esquema de un reactor tipo isotérmico. Fuente [23].

El reactor convencional cuasi-isotérmico de metanol o también conocido como reactor del proceso Lurgi se asemeja a un intercambiador de calor en el sentido de que dispone de una estructura tipo intercambiador de calor de carcasa y tubos en una orientación vertical. El catalizador se dispone en el interior de los tubos y descansa sobre un lecho de material

inerte. El flujo gaseoso de alimentación fresco se calienta debido a la reacción exotérmica a lo largo de los tubos y el producto de síntesis del reactor se refrigera mediante un flujo de agua que fluye en el lado de la carcasa. Se genera vapor por el calor de la reacción lo que supone un aumento de la temperatura, este debe ser extraído del sistema para mantener perfiles de temperatura óptimos. La operación en condiciones isotérmicas permite lograr mejores rendimientos con bajas tasas del flujo de recirculación por ello es imprescindible lograr un control preciso de la temperatura de reacción y control de la presión de vapor.

3.9 Purificación en la obtención de metanol

La destilación usualmente suele ser la operación más económica a la hora de separar mezclas de componentes. Tras la fase de reacción es necesario purificar el efluente del reactor hasta alcanzar la pureza deseada. La mezcla líquida es calentada para separar los componentes y el gas resultante es enfriado y condensado para obtener el metanol puro.

El metanol en estado gaseoso que abandona el reactor debe ser purificado. Para ello inicialmente pasa por un intercambiador de calor que reduce su temperatura. A continuación se separa luego por medio de separadores tipo flash, de los cuales salen gases que se acondicionan (temperatura y presión adecuadas) y se recirculan de nuevo al lazo de síntesis ya que son corrientes ricas en hidrógeno y dióxido de carbono. El metanol en estado gaseoso junto con fracciones de cetonas, aldehídos, parte del gas de síntesis y otros productos secundarios de reacción continúan el proceso y se alimentan una o varias columnas de destilación alimentada con vapor de agua a baja presión. El objetivo es obtener en la salida de destilado de la torre de rectificación una corriente de elevada pureza de metanol en condiciones normalizadas.

3.9.1 Metodología Fenske-Underwood-Gilliland para el cálculo de parámetros de la columna de destilación

El método Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) es un método de diseño aproximado que se utiliza en la ingeniería química para el diseño de columnas de destilación. Este método combina la ecuación de Fenske para el cálculo del número mínimo de pisos, el método de Underwood para el cálculo del reflujo mínimo y para relacionar el número de pisos teóricos y la razón de reflujo se utiliza el método de Gilliland.

Para llevar a cabo esta método se precisa del cálculo de la volatilidad relativa ($\alpha_{LK,HK}$) entre dos especies, el componente clave es la fracción el liviana (light key, LK) y el otro componente de la mezcla binaria es el componente pesado, (heavy key, HK). Esta se puede simplificar bajo condiciones de idealidad, la relación entre presiones de vapor o la relación entre fracciones en el líquido y el vapor de cada uno de sus componentes como aparece en la expresión (3.21)

$$\alpha_{LK,HK} = \frac{P_{LK}^*}{P_{HK}^*} = \frac{y_{LK} / x_{LK}}{y_{HK} / x_{HK}} \quad (3.21)$$

Una vez que se seleccionan los componentes clave, sus concentraciones en las fracciones de destilado y fondo y la volatilidad relativa, $\alpha_{LK,HK}$ se procede a calcular el número mínimo de etapas de equilibrio mediante la ecuación de Fenske (3.22). incluido hervidor, necesarios en la columna de destilación. [27]

Ecuación de Fenske-Underwood:

$$N_{min,teorico} = \frac{\ln \left(\frac{\overbrace{x_D}^{destilado}}{1 - x_D} \cdot \frac{\underbrace{x_W}_{fondo}}{1 - x_w} \right)}{\ln \alpha_{LK,HK}} \quad (3.22)$$

Esta expresión está bajo ciertas condiciones de idealidad

- Se considera una eficiencia de etapa del 100 %.
- Se asume un reflujo total en la columna lo que implica que todo el producto obtenido por la cabeza de la columna se somete a reflujo de regreso a la columna.

Para corregir estas condiciones es común realizar una serie de correcciones. Se establece una eficiencia del plato real del 75 % [27] y un factor de corrección de entre 1,2 y 1,5 para la corrección de la relación de reflujo para la operación con una relación de reflujo finita (real) a partir de la condición de reflujo total.[28] Por lo tanto, estas correcciones podrían hacerse de la siguiente manera:

$$N_{min,reales} = \frac{1,5}{0,75} \cdot N_{min,teorico} \quad (3.23)$$

El reflujo mínimo se basa en las especificaciones dadas para el grado de separación entre los componentes clave. Hay que tener en cuenta que esta condición de reflujo mínimo en la práctica es imposible, debido a que correspondería a una columna con un número infinito de etapas de equilibrio, sin embargo representa una condición límite muy útil para el cálculo de la columna.

La ecuación que determina el reflujo mínimo en esta metodología es la denominada ecuación de Underwood. (3.24). Para un caso general en el que el se tiene como volumen control aplicado a la cabeza de la columna y a la zona de pinzamiento, siendo esta zona la región de la columna de destilación donde la composición del líquido y del vapor son iguales:

$$\frac{L_\infty}{D} = \frac{(x_{LK,D}/x_{LK,\infty}) - (\alpha_{LK,HK})_\infty \cdot (x_{HK,D}/x_{HK,\infty})}{(\alpha_{LK,HK})_\infty - 1} \quad (3.24)$$

Esta ecuación esta dada en términos de relaciones entre las fracciones del líquido liviano en el destilado y la volatilidad relativa. Por otro lado si selecciona un volumen de control

que tenga en cuenta la alimentación a la columna esta expresión se puede expresar del siguiente modo:

$$\frac{(L_{\infty})_{min}}{F} = \frac{(L_F/F) ((D x_{LK,D})/(L_F x_{LK,F}) - (\alpha_{LK,HK})_F (D x_{HK,D}/L_F x_{HK,F}))}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1} \quad (3.25)$$

Por otra parte según [28] en diseño de columnas de destilación cálculo del reflujo mínimo se puede realizar también según las condiciones de entrada de la corriente de alimentación. Reflujo mínimo cuando el alimento está en el punto de burbuja es:

$$R_{min} = \frac{F}{D} \cdot \frac{1}{\alpha - 1} \quad (3.26)$$

Mientras que reflujo mínimo cuando el alimento está en el punto de rocío resulta ser:

$$R_{min} = \left(\frac{F}{D} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) - 1 \quad (3.27)$$

La ecuación de Kirkbride [29] es una expresión empírica que permite obtener la etapa de alimentación óptima suponiendo distribución ideal de los componentes en toda la torre de destilación.

$$\frac{N_{rectificacion}}{N_{agotamiento}} = \left[\left(\frac{x_{F,HK}}{x_{F,LK}} \right) \left(\frac{x_{W,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \left(\frac{W}{D} \right) \right]^{0,206} \quad (3.28)$$

4 Revisión de los procesos convencionales en la producción de metanol

4.1 Introducción a los procesos productivos

A lo largo del siglo XX, la industria del metanol creció exponencialmente. Tradicionalmente, los procesos y reactores diseñados para la producción de metanol deben poder soportar altas temperaturas y presiones para convertir los reactivos en metanol. Algunos puntos clave del diseño son el tamaño del reactor, que debe ser suficiente para garantizar una buena transferencia de calor y masa entre los reactivos y el catalizador, así como la selección de este último. También destaca la importancia de controlar con precisión las condiciones de funcionamiento del reactor, como la temperatura, la presión y el caudal. Ante los requisitos cada vez más estrictos de un mercado cada vez más globalizado y la mejora continua de los procesos de síntesis más eficientes, se deben manejar grandes volúmenes de gases y líquidos y los procesos deben ser lo suficientemente robustos para soportar el desgaste por uso continuo. El diseño e investigación se encuentran íntimamente ligados hacia la mejora continua y mejora del rendimiento del reactor en la producción de metanol y condiciones de operación a temperaturas más bajas.

4.2 Catalizadores

Las reacciones heterogéneas catalizadas como las que se llevan en la síntesis del metanol pueden ocurrir en la interfase gas/sólido o líquido/sólido. Para que se den tiene que producirse la difusión y adsorción de las sustancias reactivas a la superficie del catalizador y a través de los poros siendo estas las etapas previas que preceden a la etapa de reacción química, seguidas por la desorción y difusión de los productos a la fase global. En la difusión interna, las sustancias reactivas se transportan a los poros del catalizador, donde se produce la adsorción en los sitios activos. La reacción química tiene lugar en estos sitios, y una vez

ha tenido lugar los productos se separan a través de la desorción y luego se difunden hacia el exterior. [12].

La estructura del catalizador es crucial para su uso eficiente. La forma y el tamaño influyen en el flujo de fluido a través del lecho del catalizador. Para lograr una alta actividad y selectividad, es importante que el catalizador tenga los componentes químicos adecuados y un gran área superficial. Para lograr una operación estable, se pueden agregar componentes adicionales al catalizador. Los catalizadores generalmente constan de tres componentes: el soporte, los componentes activos y los promotores. Los sitios activos están vinculados a la sucesión de las reacciones químicas, el soporte proporciona la base sobre la cual se colocan los componentes activos, y éste debe tener un área superficial adecuada para una distribución uniforme y evitar la sinterización no deseada. El soporte no debe tener actividad catalítica. Los promotores son sustancias que mejoran o inhiben la actividad catalítica, y se añaden en pequeñas cantidades para obtener las propiedades deseadas de actividad, selectividad y estabilidad.

La preparación adecuada de los catalizadores es esencial, ya que de ellos depende el rendimiento en los procesos catalíticos. Los métodos más comunes de preparación son la impregnación y la precipitación. En el método de impregnación, el catalizador se fabrica en formas pequeñas cilíndricas, como gránulos, anillos o esfera y se sumerge en una solución que contiene los compuestos activos necesarios. Por otro lado, los catalizadores precipitados se obtienen mediante la rápida mezcla de soluciones concentradas de sales metálicas, lo que produce precipitados con una gran área superficial. Estos precipitados se someten a filtración, lavado, secado y calentamiento para obtener los óxidos adecuados como fase activa.

Por último otro factor determinante en el uso de catalizadores es la desactivación de estos, se refiere a la disminución de su actividad catalítica, y puede ser causada por diferentes factores.

Tabla 4.1: Formas por la que se puede desactivar un catalizador. Fuente [12]

Desactivación de catalizadores	
Causa	Principio
Envenenamiento	Interacción desfavorable con la superficie de catalizador
Ensuciamiento	Interacción desfavorable con reactantes
Sinterización	Aglomeración de partículas

Los tipos de desactivación más comunes que se hace referencia en la [tabla 4.1](#) son los siguientes:

Envenenamiento: Este fenómeno ocurre cuando impurezas o compuestos no deseados se adhieren a la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos. Estas impurezas pueden provenir de los reactivos utilizados en el proceso o pueden estar presentes en el entorno de reacción. Al adherirse al catalizador, impiden que los reactivos se acerquen y se adsorban correctamente en los sitios activos, lo que reduce la eficiencia del catalizador. El envenenamiento puede ser reversible o irreversible, dependiendo

de la naturaleza de las impurezas y la capacidad del catalizador para limpiarse o regenerarse.

Ensuciamiento: Esta forma de desactivación se produce debido a interacciones desfavorables entre el catalizador y los reactivos o productos presentes en la reacción. Puede haber reacciones secundarias no deseadas entre el catalizador y los compuestos reactivos, lo que genera especies químicas que se adhieren a la superficie catalítica. Estas especies pueden formar una capa de material no activo que cubre los sitios activos, disminuyendo así la actividad catalítica. El ensuciamiento puede ser causado por depósitos de carbono, depósitos de coque, productos de reacción no deseados, entre otros.

Sinterización: Este mecanismo de desactivación es especialmente relevante para los catalizadores metálicos soportados. La sinterización implica que las partículas de metal activo presentes en el catalizador se aglomeren y formen partículas más grandes a medida que se someten a condiciones de temperatura y presión elevadas durante la reacción. Este proceso conduce a la disminución de la disponibilidad de los sitios activos, ya que las partículas más grandes tienen una menor superficie específica y una menor capacidad para interactuar con los reactivos. La sinterización es una de las principales causas de pérdida de actividad catalítica a lo largo del tiempo de uso.

Es importante tener en cuenta que estos tipos de desactivación pueden ocurrir de manera simultánea o combinada en un catalizador, y su impacto puede depender de factores como la naturaleza del catalizador, las condiciones de reacción y el tipo de reactivos utilizados. Para mantener la eficiencia y prolongar la vida útil de los catalizadores, es importante tomar medidas para prevenir, minimizar o revertir estos procesos de desactivación. Esto puede implicar la optimización de las condiciones de reacción, la regeneración o limpieza del catalizador y la selección adecuada de materiales y técnicas de preparación.

4.2.1 Catalizadores basados en cobre y zinc

El primer catalizador utilizado para la producción de metanol a partir del gas de síntesis fue ZnO/Cr_2O_3 . Fue comercializado por BASF y utilizado en alta presión y temperatura. Las mejoras en la purificación de la alimentación de síntesis de metanol especialmente la eliminación de azufre llevaron a una mejora importante en los catalizadores esto fue así gracias a avances en el uso de catalizadores de Cu/ZnO . Este catalizador tiene una alta actividad y la síntesis se puede operar a la presión y temperatura más bajas. Hoy en día, existen catalizadores que permiten la obtención de metanol prácticamente puro a partir de gas de síntesis a bajas presiones (<100 atm) como el catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ visto en la Ecuación 4.4, en el cual el Cu reducido es la fase activa del catalizador, mientras Al_2O_3 y ZnO cumplen funciones como soporte y estabilizador de las partículas de cobre metálico. El uso de este tipo de catalizador está ampliamente extendido en la industria y además está ampliamente estudiado en la literatura [tabla 4.2](#). Varios de los modelos cinéticos de síntesis de metanol se basan en los experimentos realizados con catalizadores comerciales de $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Además se ha estudiado el mecanismo de adsorción de sustancias sobre el catalizador. [12] El catalizador basado en cobre, óxido de zinc y alúmina resulta ser muy activo para aquellas alimentaciones ricas en CO pero pierde algo de actividad

con respecto a una alimentación rica en CO_2 . Esta pérdida de actividad se debe al agua, que se produce junto con el metanol en la hidrogenación de CO_2 . El agua puede competir con el dióxido de carbono y el hidrógeno por los sitios activos del catalizador, reduciendo así la cantidad de hidrógeno disponible para la reacción de hidrogenación. Esto puede disminuir la velocidad de reacción y afectar la selectividad hacia la formación de metanol. El agua también puede causar la corrosión o desactivación del catalizador debido a la formación de especies indeseables. Por ejemplo, en presencia de agua, se pueden formar carbonatos que se depositan en la superficie del catalizador, obstruyendo los sitios activos y disminuyendo su actividad catalítica.

Tabla 4.2: Composición de catalizadores para la síntesis de metanol según distintos fabricantes. Fuente [23].

Fabricante	Cu, % peso	Zn, % peso	Al, % peso	Otros
IFP	45–70	15–35	4–20	Zr-2–18
Synetix, antes ICI	20–35	15–50	4–20	Mg
BASF	38,5	48,8	12,9	
Shell	71	24	12	
Sud Chemie	65	22	31	
DuPont	50	19	17	
United Catalysts	62	21	17	
Haldor Topsoe	>55	21–25	8–10	
Mitsubishi Gas C.C.	63,6	33,4	3	
Casale	30	50	3	Cr(16)
Lonza	40	20		Zr(40)
AIST, RITE	45,2	27,1	4,5	Zr(22,6) Si(0,6)
YKK Corp.	76,3	11	12	

Para solucionar o mitigar estos problemas causados por el agua, se pueden aplicar diversas estrategias:

- Secado del alimentador de gas: Antes de introducir el gas de alimentación (que contiene CO_2 , hidrógeno y posiblemente agua) al reactor de hidrogenación, se puede pasar a través de un sistema de secado para eliminar el agua presente.
- Mejora de la estabilidad del catalizador: Se pueden diseñar catalizadores más estables en presencia de agua, mediante la incorporación de componentes que sean menos sensibles a la corrosión o que tengan una mayor resistencia a la formación de especies indeseables. Esto puede implicar el desarrollo de catalizadores con recubrimientos protectores o la modificación de su estructura para hacerlos más robustos frente a la presencia de agua.
- Uso de co-catalizadores o promotores: Se pueden agregar para ayudar a mejorar la actividad y selectividad del catalizador en presencia de agua. Estos compuestos

pueden facilitar la adsorción y activación del CO_2 y el hidrógeno, contrarrestando los efectos negativos del agua en la reacción.

- Control de las condiciones de reacción: Ajustar las condiciones de reacción, como la temperatura y la presión, puede ayudar a mitigar los efectos negativos del agua en el catalizador. Por ejemplo, operar a temperaturas más altas puede favorecer la desorción de agua y reducir su impacto en la actividad catalítica.

En la literatura científica, los autores presentan diversas propuestas parte de los óxidos de basados en zinc, también se han estudiado catalizadores a basados en otros elementos. La adición de CoO no supuso una mejora significativa en la actividad del catalizador, mientras que SiO_2 sí parece tener influencia en la actividad de los catalizadores a base de Cu, mostrando este un aumento en la actividad catalítica para la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono. El circonio es otro material de soporte que ha demostrado aplicabilidad en catalizadores con cobre. La actividad del catalizador depende de la fase en la que se encuentre el ZrO_2 se encuentre. El Cu/ZnO con soporte de circonio muestra una alta actividad y selectividad hacia CO y CO_2 , especialmente CO_2 . Experimentos realizados con el catalizador para distintas cargas de circonio, demuestra que un aumento en la carga de Zr aumenta la tasa de síntesis de metanol. A alta temperatura, el catalizador de Cu/ZnO se desactiva rápidamente en la síntesis de metanol. Por ello se han estudiado catalizadores de paladio soportados y se ha demostrado que son más estables en los experimentos. El Pd soportado por CeO_2 mostró una alta actividad y una larga vida útil para la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono.

4.3 Proceso BASF de altas presiones

El proceso BASF desarrollado por la empresa alemana BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) se basa en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono y se caracteriza por la operación a alta presión, aproximadamente 250-350 bar y alta temperatura, entre 320-450°C. Este proceso fue el punto de partida para la producción industrial de metanol y ha sido la tecnología dominante durante más de 45 años. Fue exportado a otros países e introducido en 1927 por DuPont y Commercial Solvents Corporation de los Estados Unidos. [16]

Para hacer posible este proceso de manera factible es necesario el uso de catalizadores. Inicialmente se intentó sintetizar metanol a partir de gases residuales derivados de la síntesis de amoníaco siendo utilizado el mismo catalizador a base de hierro para ambas síntesis. Sin embargo, esta reacción sobre el catalizador hierro ofrece además diferentes subproductos de los cuales el metanol es el menos favorecido termodinámicamente.

Además el rendimiento resulta ser muy bajo debido a los contaminantes en los gases reactivos, como el cloro, el sulfuro de hidrógeno, el metano y otros hidrocarburos. Esto conlleva la desactivación del catalizador de hierro y la reacción entre el monóxido de carbono y el hierro, que pueden formar complejos penta-coordinados [12]. Para solucionar esta problemática se han estudiado una gran variedad de óxidos y metales como catalizadores siendo

los que dieron mejores resultados en estas condiciones de reacción fueron ZnO/Cr_2O_3 y ZnO/CuO .

El proceso precisa de monóxido de carbono e hidrógeno como alimentación para la síntesis de metanol. Estos gases se pueden obtener a partir de una variedad de fuentes, como gas natural, carbón o biomasa. El monóxido de carbono y el hidrógeno se mezclan en una proporción específica ya que se debe controlar la relación molar entre monóxido de carbono e hidrógeno para obtener una alta conversión y selectividad a metanol. Las reacciones químicas tienen lugar en el reactor donde se establece un tiempo de residencia corto entre 1-2 segundos, lo cual impide que se alcance el equilibrio. La tasa de conversión que se logra en este tipo de proceso es del 12 % al 15 % para pasos únicos por el reactor.

Hay dos posibles mecanismos por los cuales el catalizador utilizado en el proceso BASF adsorbe CO . En el mecanismo A, el CO se adsorbe directamente en los sitios activos de la superficie del catalizador. Estas regiones del catalizador corresponden a los grupos de iones de zinc con vacantes de oxígeno, y la interacción entre el oxígeno adsorbido del CO y las vacantes deficientes en electrones en este grupo permite la activación del enlace CO . En el mecanismo B, están involucrados tanto el CO como los grupos hidroxilo en la superficie del catalizador. En este mecanismo, el primer paso implica la inserción de monóxido de carbono para formar un intermedio de reacción; la hidrogenación y deshidratación posteriores conducen a la formación de metanol a través de un metóxido intermedio.

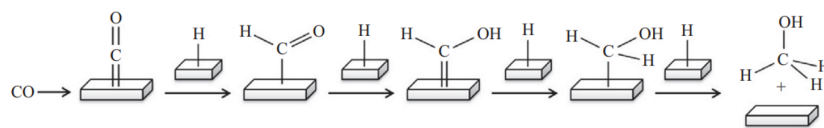


Figura 4.1: Mecanismo A. Fuente [16]

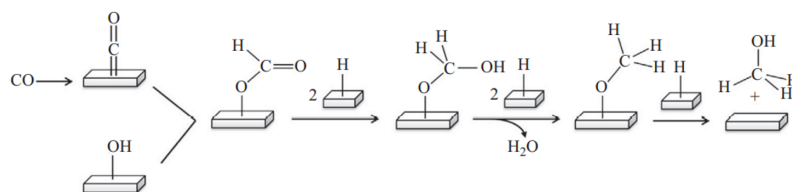


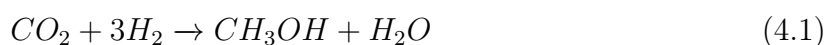
Figura 4.2: Mecanismo B. Fuente [16]

4.4 Proceso ICI de bajas presiones

En la década de 1960, el método de alta presión de BASF fue superado por un método de baja presión desarrollado por la británica ICI (Imperial Chemical Industries). Las condiciones de operación se llevan a cabo a una presión entre 35 y 54 bar y a temperaturas entre $200^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$. En 2002 Johnson Matthey adquirió ICI y para el año 2003 el 60 % del metanol producido a nivel mundial era mediante este proceso, mientras que el 30 % restante correspondía al proceso Lurgi. [16]

Este método implica una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo en un reactor catalítico. La reacción principal de la síntesis del metanol es mediante la hidrogenación

catalítica del monóxido de carbono, esta se da a partir de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno en presencia del catalizador. La ecuación química para esta reacción es la siguiente:



El catalizador empleado es mezcla de óxidos cobre, óxido zinc y alumina ($Cu/ZnO/Al_2O_3$), este resulta ser más activo y selectivo que los catalizadores utilizados en el proceso BASF de alta presión. Destaca la adición de la alumina (Al_2O_3), aumenta la estabilidad del catalizador Cu/ZnO e inhibe la formación térmica de cristales de cobre. La vacante de oxígeno en la red de ZnO es responsable de una mejor adsorción y transformación de CO y CO_2 , agregando que esta presencia mejora la dispersión de cobre en el soporte. El catalizador actúa como una disolución de óxidos de los cuales el oxígeno se une con el gas natural para formar metanol. Gracias a esta mejora en la implementación del catalizador, las condiciones de operación se llevan a cabo a una presión entre 35 y 54 bar y a temperaturas entre 200°C y 300°C. Además de este catalizador, el proceso ICI también utiliza procesos avanzados de purificación de gases de síntesis para permitir el uso de gases libres de azufre y cloro. Estos avances permiten una mayor eficiencia en la producción de metanol y una reducción en los costes asociados con la eliminación del azufre y el cloro.

4.4.1 Etapas del proceso ICI

El proceso se puede dividir en dos etapas diferenciadas, la primera de la [figura 4.3](#) es la encargada de la formación del gas de síntesis mediante el reformado del gas natural y la segunda la conversión del gas de síntesis. Este aspecto es algo común en el diseño de plantas comerciales de síntesis de metanol, ya que la inversión de capital necesaria para la fabricación del gas de síntesis suele ser mayor que para la síntesis del metanol. Por lo tanto, la rentabilidad de una planta depende en gran medida de su capacidad para integrar eficientemente la energía entre las unidades involucradas en estas dos etapas. Los aspectos económicos del proceso global dependen en gran medida de la recuperación de calor y la gestión de integración energética, así como de la recirculación adecuada y eficiente del gas no convertido, al mismo tiempo tratando de maximizar la vida útil del catalizador.

El reactor utilizado para la síntesis de metanol por el método ICI de bajas presiones es un reactor adiabático, puede ser de lecho fijo o de carcasa y tubos. Este tipo de reactor tiene un lecho fijo de catalizador donde tienen lugar las reacciones químicas y este es adiabático, lo que significa que no existe transferencia de calor entre el reactor y su entorno. El gas de síntesis se introduce en el reactor por el fondo del lecho sólido, mientras que el metanol resultante es extraído por la parte superior. También es necesario un sistema de recirculación para maximizar la conversión de gas de síntesis. El gas crudo, una vez sucede el enfriamiento y la compresión, se recicla nuevamente al reactor para aumentar la conversión. Además, este tipo de proceso emplea intercambiadores de calor para recuperar parte del calor generado durante las reacciones químicas y calentar los gases antes de que ingresen al reactor. La eliminación de calor se ve facilitada por la inyección de gas frío.

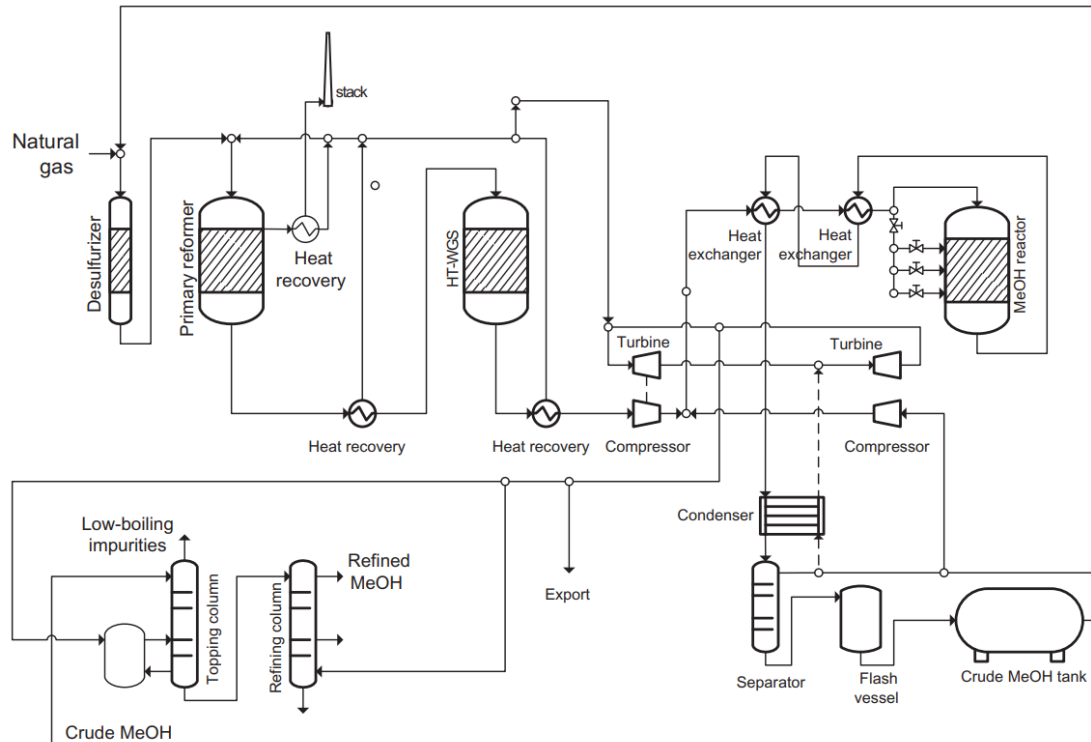


Figura 4.3: Diagrama del proceso ICI. Fuente [23]

4.5 Proceso Lurgi de bajas presiones

El proceso Lurgi es otro método de bajas presiones empleado en la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis. Este proceso fue desarrollado por la compañía alemana Lurgi (Lurgi Ol-Gas-Chemie GmbH), y ha sido ampliamente utilizado en todo el mundo suponiendo junto al proceso ICI el estándar en la industria.

La alimentación al sistema utiliza gas natural desulfurado, este reacciona con vapor y se convierte parcialmente en gas de síntesis. Además en una unidad de reformado autotérmico, se agrega oxígeno al gas de síntesis para completar la conversión de metano y lograr la mezcla final de gas de síntesis. Este proceso precisa de oxígeno el cual es aportado para generar calor exotérmico por oxidación parcial de gas natural de sacrificio con el fin de proporcionar el necesario calor endotérmico para la posterior reacción de reformado.

En el proceso Lurgi que se puede observar en la figura 4.4 se realiza la síntesis de metanol bajo condiciones casi isotérmicas típicamente en un reactor tubular refrigerado por agua, el catalizador se coloca en tubos rodeados de agua hirviendo, también cabe la posibilidad de utilizar un reactor de lecho fluidizado, que es diferente del reactor de lecho fijo adiabático utilizado en el proceso ICI. En un reactor de lecho fluidizado, el catalizador se suspende en un flujo continuo de gas, lo que permite una mayor transferencia de calor y masa entre el catalizador y los gases.

Al igual que el proceso ICI, el proceso Lurgi utiliza un sistema avanzado de recirculación para maximizar la conversión del gas de síntesis en metanol. El gas no convertido se

recircula al reactor después de ser enfriado y comprimido para aumentar la conversión. Además, el proceso también utiliza intercambiadores de calor para recuperar parte del calor generado durante la reacción química y precalentar los gases antes de ingresar al reactor.

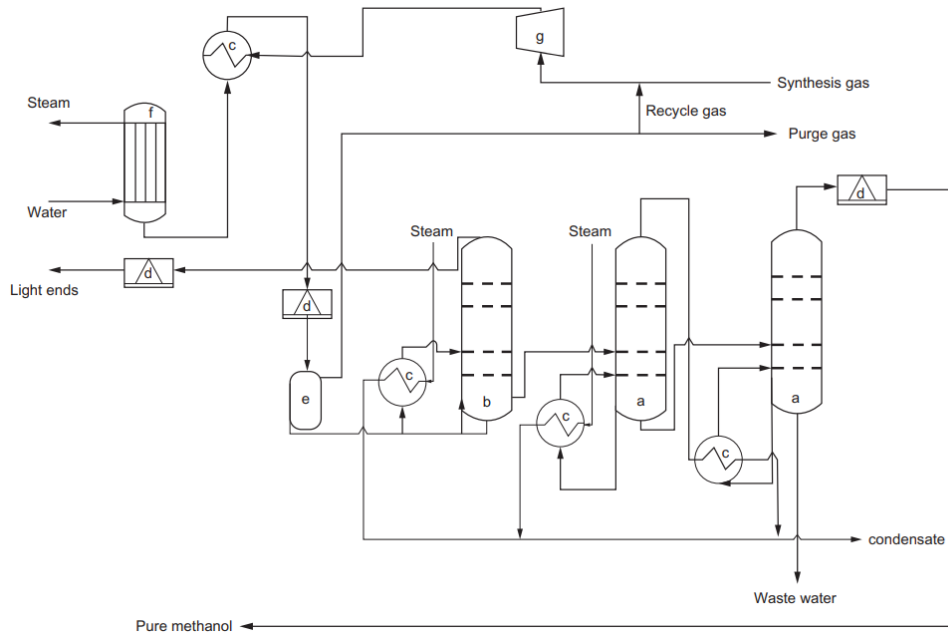


Figura 4.4: Diagrama del proceso Lurgi. Fuente [23]

5 Diseño en ProMax

La revisión a los procesos industriales convencionales vistos en el [Capítulo 3](#) y [Capítulo 4](#) ha ofrecido un escenario suficiente para afrontar el diseño de la planta de metanol verde. En la [figura 5.1](#) se muestra el diagrama de bloques simplificado del proceso alternativo. La sostenibilidad e interés actual encuentran el foco en desarrollar sistemas de electrolisis de agua para la obtención de hidrógeno verde, la captura de dióxido de carbono y la síntesis química vía hidrogenación del CO_2 . De esta forma se estaría cumpliendo con el ODS 9.2 "Promover una industrialización inclusiva y sostenible y, de aquí a 2030, aumentar significativamente la contribución de la industria al empleo y al producto interno bruto, de acuerdo con las circunstancias nacionales, y duplicar esa contribución en los países menos adelantados" [18].

En el marco del proyecto que se ha realizado en ProMax el diseño llevado a cabo abarca la síntesis química y la purificación del metanol que aparece a continuación en la [figura 5.2](#). Se fija como objetivo lograr simular una producción de 100000 toneladas anual de metanol con el motivo de simular condiciones de operación y capacidad de producción realista en el escenario actual en el mundo.

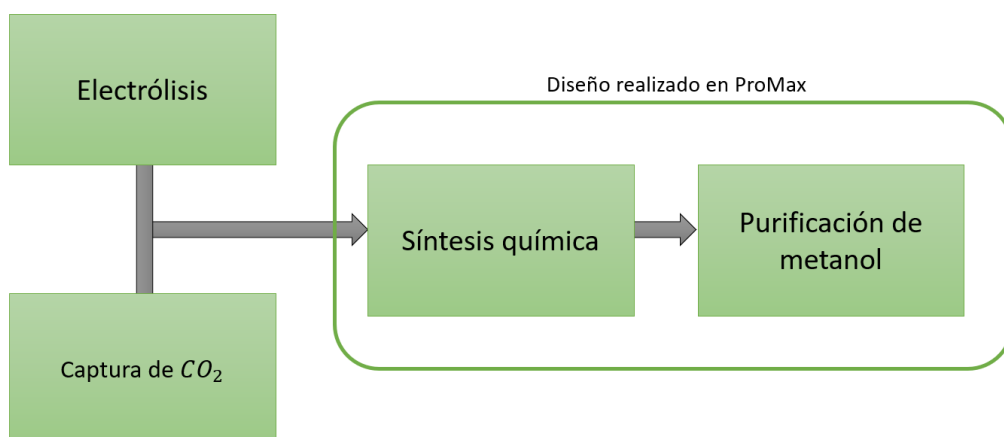


Figura 5.1: Diagrama de flujo del proceso simplificado.

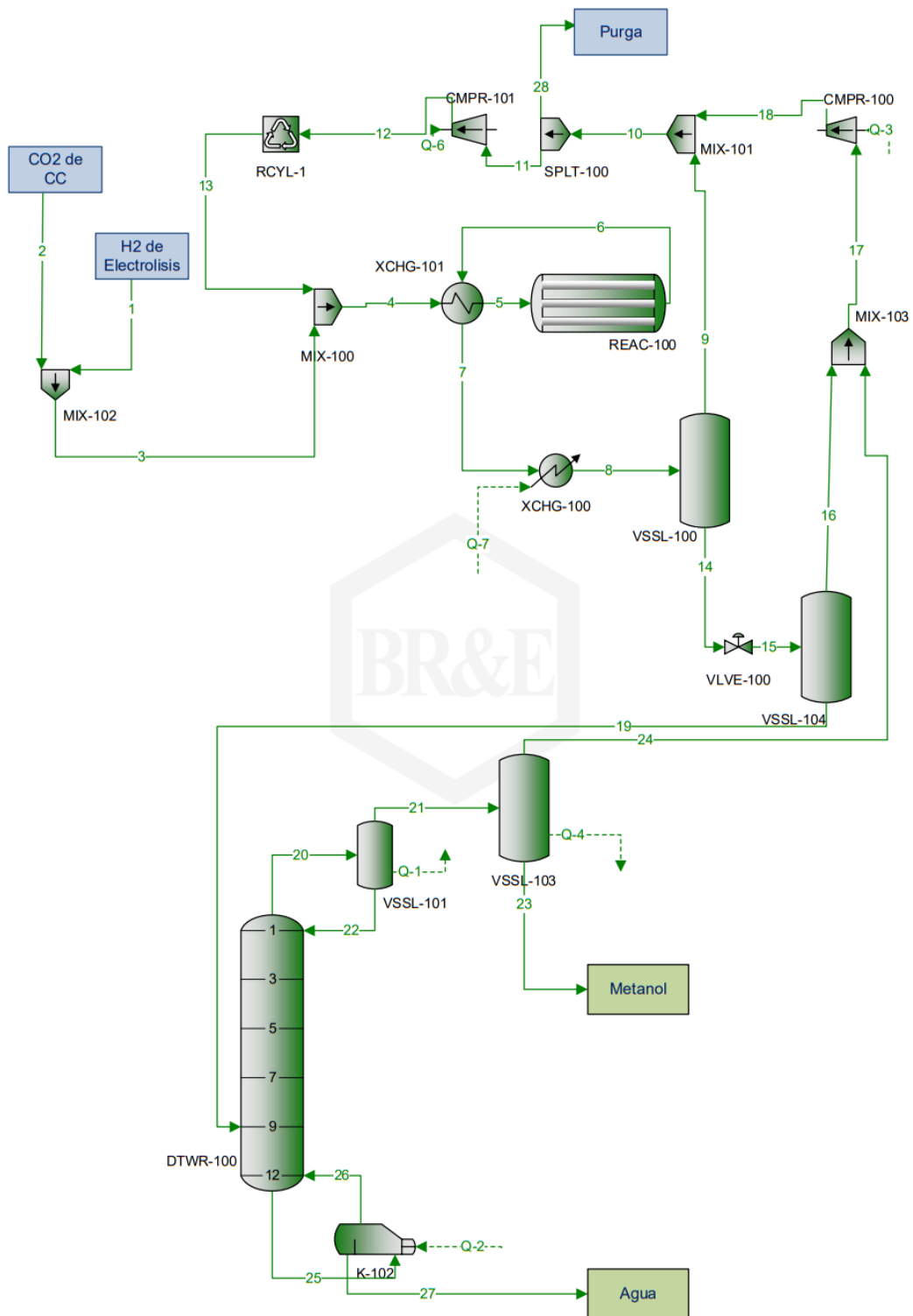


Figura 5.2: Diagrama del proceso.

5.1 Alimentación del proceso

Se establece como condiciones de partida para la implementación y desarrollo del diseño que la alimentación al proceso se realiza tomando corrientes idealmente puras en CO_2 e H_2 provenientes de procesos de captura de dióxido de carbono por absorción con metilamina y electrólisis alcalina del agua respectivamente. Estas corrientes son de 16600 y 2300 kg/h respectivamente y la razón de esto es que se ha realizado una optimización a través de simulaciones iterativas para obtener un flujo másico en la salida del proceso de 103230 toneladas anuales. En la [figura 5.3](#) aparecen destacadas las entradas al proceso (corriente 1 y 2). Las condiciones de entrada establecidas han sido seleccionadas tomando de referencia [\[20\]](#). En la [tabla 5.1](#) se presentan los valores calculados y destacados en negrita aquellos que se han proporcionado para poder realizar la simulación.

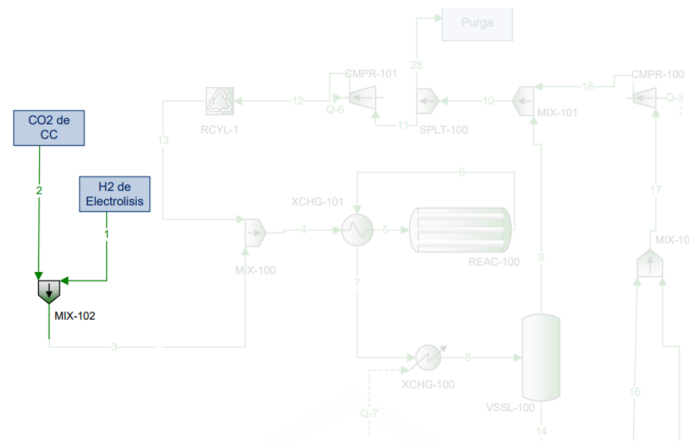


Figura 5.3: Diagrama de la zona de alimentación del proceso

5.2 Diseño del lazo de síntesis

El reactor es el equipo en el que tiene lugar la síntesis del metanol. El proceso seleccionado precisa de dos reacciones para producirse: la hidrogenación del CO_2 (3.2) y la reacción WGS (3.3). Para implementar estas reacciones en ProMax es necesario establecer el modelo cinético y realizar la configuración del set de reacciones.

La ecuación (5.1) describe la estructura general de reacciones químicas que se dan en presencia de un catalizador heterogéneo según el modelo LHHW visto en la [subsección 3.2.2](#), el cual es una aproximación utilizada en la cinética química para describir las reacciones heterogéneas en superficies sólidas. Este modelo se basa en la idea de que las reacciones químicas ocurren en la interfaz entre un reactante gaseoso y una superficie sólida catalítica como se describe en la [subsección 3.2.2](#).

$$r = \textit{kinetic term} \cdot \frac{\textit{driving force term}}{\textit{adsorption term}} \quad (5.1)$$

En esta expresión general, el "kinetic term" se expresa mediante la ecuación (3.7). Donde R ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) es la constante universal de los gases y $T(K)$ es la temperatura de reacción.

Tabla 5.1: Corrientes simuladas en ProMax. Zona de alimentación

Corrientes de proceso		1	2	3
Propiedad	Unidades			
Temperatura	°C	306.00	144.00	243.98
Presión	bar	65.00	65.00	65.00
Fracción vapor	%	100.00	100.00	100.00
Flujo molar	kmol/h	1140.94	377.19	1518.13
Flujo másico	kg/h	2300.00	16600.00	18900.00
Fracción molar, %				
Hidrógeno		100.00	0.00	75.15
Metanol		0.00	0.00	0.00
Agua		0.00	0.00	0.00
Monóxido de carbono		0.00	0.00	0.00
Dióxido de carbono		0.00	100.00	24.85
Flujo molar , kmol/h				
Hidrógeno		1140.94	0.00	1140.94
Metanol		0.00	0.00	0.00
Agua		0.00	0.00	0.00
Monóxido de carbono		0.00	0.00	0.00
Dióxido de carbono		0.00	377.19	377.19

”Driving force term” está asociado con el equilibrio químico de la reacción. El ”adsorption term” está relacionado con las velocidades de adsorción y desorción de los compuestos sobre los catalizadores. Así las velocidades de las reacciones (5.3) y (5.4) se expresan en ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Las reacciones seleccionadas para llevar a cabo la implementación son las mencionadas en la sección 3.2 del modelo cinético de Vanden Bussche y Froment (3.5) y (3.6) expresan la velocidad de reacción y requieren ser reformuladas para ser introducidas según los requerimientos del software de simulación utilizado. Se debe distinguir claramente en el numerador la parte correspondiente a la reacción directa de la reacción indirecta, la cual está configurada según la siguiente expresión.

$$r = \frac{k_f \prod_i C_i^{\alpha_i} - k_r \prod_j C_j^{\beta_j}}{\left(A + \sum_m K_m \prod_n C_n^{\theta_{m,n}}\right)^k} \quad (5.2)$$

Donde

- k_f y k_r son las constantes cinéticas de la reacción directa e inversa.
- $C_i^{\alpha_i}$ y $C_j^{\beta_j}$ son las concentraciones de reactivos elevadas a los coeficientes estequiométricos en la reacción directa e inversa .

- $C_n^{\theta_{m,n}}$ es la concentración de las especies involucradas elevados a los coeficientes estequiométricos en el termino de adsorción.
- K_m son las constantes de adsorción de cada uno de las especies involucradas.
- k y A es el orden y la constante respectivamente del "Adsorption term"

ProMax requiere de la reformulación de las ecuaciones originales de Vanden Bussche y Froment para ser introducidas en el software. Las expresiones finales que han sido introducidas en ProMax son las siguientes:

$$r_{CO_2 \rightarrow MeOH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{k_1}{K_{eqCO_2}} P_{MeOH} P_{H_2O} P_{H_2}^{-2}}{\left(1 + K_1 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{K_2} P_{H_2}^{0,5} + K_3 P_{H_2O}\right)^3} \quad (5.3)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_2 P_{CO_2} - \frac{k_2}{K_{eqWGS}} P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1}}{1 + K_1 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{K_2} P_{H_2}^{0,5} + K_3 P_{H_2O}} \quad (5.4)$$

El procedimiento para la implementación de las cinéticas de reacción en ProMax requiere de estas expresiones además de la estequiometría de ambas que se agrega al set de reacciones (Set rxn MeOH). Se indica según la ecuación (5.2) los coeficientes de la expresión que hacen referencia a la reacción directa e indirecta. Los coeficiente de equilibrio se calculan como la resta de ambos. En las [tabla 5.2](#) y [tabla 5.3](#) se recogen los datos introducidos en este apartado.

Tabla 5.2: Configuración de la estequiometría de la reacción de hidrogenación del CO_2 (3.2)

Componente	Estequiometría	Directa	Inversa
Dióxido de carbono	-1	1	0
Hidrógeno	-3	1	-2
Metanol	1	0	1
Agua	1	0	1

Tabla 5.3: Configuración de la estequiometria de la reacción WGS (3.3)

Componente	Estequiometría	Directa	Inversa
Dióxido de carbono	-1	1	0
Monóxido de carbono	1	0	1
Hidrógeno	-1	0	-1
Agua	1	0	1

A continuación, se procede a la introducción de los parámetros cinéticos que se recogen en la [tabla 5.4](#). Donde A y B hacen referencia al factor de frecuencia y la energía de

activación respectivamente para ambas reacciones. Estos parámetros corresponden a la expresión cinética del tipo Arrhenius de la forma:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{R \cdot T}\right) \quad (5.5)$$

Tabla 5.4: Parámetros cinéticos de las reacciones de síntesis. Fuente [14]

Reacción	Parámetro	A	B	unidades
$r_{CO_2 \rightarrow MeOH}$	k_1	1,07	-36696	J/mol
r_{WGS}	k_2	$1,22 \cdot 10^{10}$	94765	J/mol

Para completar todos los términos de diseño referentes a la cinética química de la reacción se introducen los coeficientes de la adsorción como aparecen en la [tabla 5.5](#).

Tabla 5.5: Parámetros del término de adsorción. Fuente [14]

Parámetro	A	B	unidades
K_1	3453,38	-	J/mol
$\sqrt{K_2}$	4,99	-17197	J/mol
K_3	$6,62 \cdot 10^{-11}$	-124119	J/mol

Donde A y B de nuevo hacen referencia a sus respectivos parámetros de la ecuación Arrhenius. Estos valores son comunes en ambas ya que hacen referencia al tipo de catalizador. Además se configura los ordenes y los valores de la constante de adsorción, siendo los siguientes.

Tabla 5.6: Configuración de los órdenes y la constantes A de adsorción

Reacción	Orden	Constante A
$r_{CO_2 \rightarrow MeOH}$	3	1
r_{WGS}	1	1

Finalmente para completar la configuración del set de reacciones se añaden en el apartado "Equilibrium Equation", los coeficientes referentes a las expresiones de equilibrio ecuaciones (3.8) y (3.9). ProMax solicita esta información en términos de logaritmo natural, por ello es necesario hacer un cambio de base logarítmica aplicando una de las propiedades de estos. Los coeficientes introducidos se presentan en la [tabla 5.7](#).

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (5.6)$$

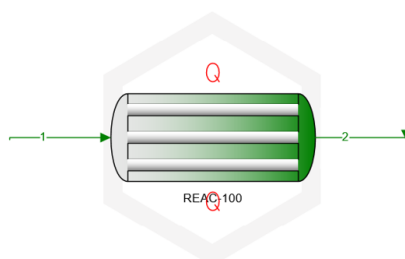
Donde los coeficientes A y B son los necesarios para describir el equilibrio en la (5.6) y C, D y E valen cero.

Tabla 5.7: Constantes de equilibrio introducidas en ProMax. Calculadas a partir de [14]

Reacción	A	B
$r_{CO_2 \rightarrow MeOH}$	-24,389	7059,7
r_{WGS}	4,6719	-4773,3

5.2.1 Ensayos de comprobación del modelo cinético

Una vez se ha configurado el set de reacciones se procede a la configuración del reactor y a la comprobación de la predictibilidad de los resultados mediante la comparativa con resultados bibliográficos de plantas y estudios del reactor. El primer realizado en este apartado es el de un reactor tipo flujo pistón [figura 5.4](#) ya que este tipo de equipo es adecuado para la simulación de la síntesis debido que es una reacción en fase gas y además una distribución uniforme del flujo, un tiempo de residencia constante y una mayor eficiencia en la conversión. Inicialmente se procede la implementación y simulación del reactor según las especificaciones del modelo [14], se trata de un reactor de laboratorio cuyos parámetros se recogen en la [tabla 5.8](#).

**Figura 5.4:** Simulación del reactor ensayo I.**Tabla 5.8:** Especificaciones para la configuración comparativa con el estudio Vanden Bussche y Froment [14].

Número de tubos	1
Longitud de reactor, m	0,15
Díámetro de tubo, mm	16
Densidad del catalizador, kg m^{-3}	1175
Díámetro de partícula, mm	0,5
Fracción no ocupada por el catalizador	28 %

También es necesario establecer en ProMax los datos las composiciones molares de la corriente de entrada recogidos en la [tabla 5.9](#). Siendo la corriente de entrada de $0,10 \text{ kg h}^{-1}$, a un temperatura de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 50 bar siendo estos los establecidos por los autores originales .

Los resultados de la simulación realizada se expresan en la [figura 5.5](#) donde se puede apreciar el perfil de concentración de los componentes de interés a lo largo del reactor. El perfil simulado predice un valor para la concentración de metanol en estado estacionario de 2,3 % mientras que el valor del estudio realizado fue de 2,4 %. Los resultados obtenidos

Tabla 5.9: Datos de la corriente de entrada

Componente	Fracción molar, %
CH_3OH	0
CO	4
CO_2	3
N_2	11
H_2	82

reflejan que la simulación es satisfactoria no obstante para corroborar con mayor grado de certeza la correcta implementación del reactor se ha realizado un segundo ensayo usando las especificaciones establecidas en la bibliografía [26].

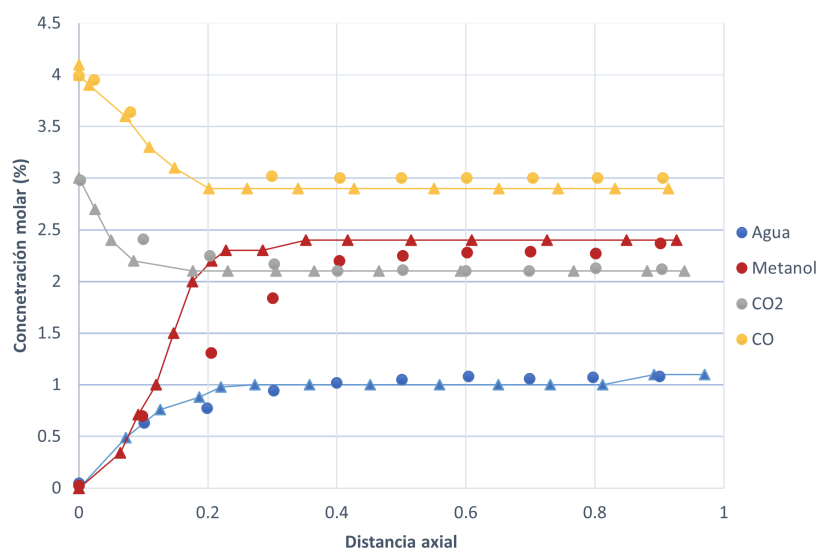


Figura 5.5: Resultados comparativos de simulación en ProMax con la fuente [14]. Los colores corresponden a cada compuesto

Los resultados obtenidos con ProMax en la figura 5.5 se indican con círculos mientras que las líneas hacen referencia a los datos originales presentados por los autores. Se ha usado ScanIt, un software para la extracción de datos de gráficas en bibliografía para realizar esta comparación, los triángulos indican los puntos seleccionados del artículo original.

El segundo ensayo figura 5.6 realizado simula las condiciones de operación recogidas en la tabla 5.11 y especificaciones de un reactor de la tabla 5.10 de una mayor escala y con el objetivo simular un escenario industrial. La entrada al reactor del segundo viene caracterizada por una corriente de alimento de $57\,282,8\text{ kg h}^{-1}$, una temperatura de 225°C y una presión de $69,7\text{ bar}$. La caída de presión se configura para el calculo interno dentro de los parámetros del reactor según la ecuación de Ergun y es de 3 bar .

Dado que este escenario procesa caudales de materia mucho mayores que en el ensayo anterior es importante tener en cuenta las implicaciones de que la reacción sea exotérmica.

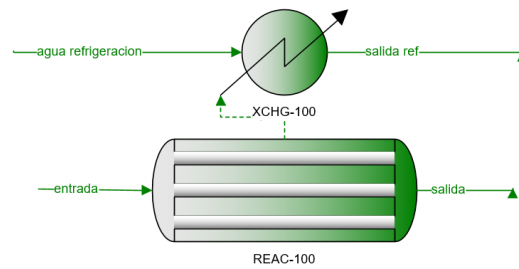


Figura 5.6: Simulación del reactor ensayo II.

Tabla 5.10: Especificaciones del reactor del ensayo II.

Número de tubos	1620
Longitud de reactor, m	7
Diámetro de tubo, mm	40
Densidad del catalizador, kg m^{-3}	1190
Diámetro de partícula, mm	5,4
Fracción no ocupada por el catalizador	28 %

Debido a ello se incorpora un intercambiador de calor cuyo papel es el de refrigerar los tubos del reactor con el fin de que la operación se mantenga en un rango de temperaturas óptimo. Mediante un calculador tipo solver en ProMax se establece el cálculo del coeficiente global de transmisión de calor por unidad de área longitudinal.

$$\text{Solver } UA = \left(\frac{UA_{obj}}{168,78} \right) - 1 \quad (5.7)$$

Donde la variable UA_{Obj} hace referencia al valor de la celda correspondiente en el sistema de ProMax y esta se divide entre 168,71 que es el valor resultante del parámetro estudiado teniendo en cuenta la geometría del reactor y los datos proporcionados por la fuente [26].

Tabla 5.11: Composiciones de la corriente de entrada del ensayo II.

Componente	Fracción molar, %
CH_4	4,31
CH_3OH	0,38
H_2O	0,09
CO	6,11
CO_2	8,59
N_2	4,60
H_2	75,91

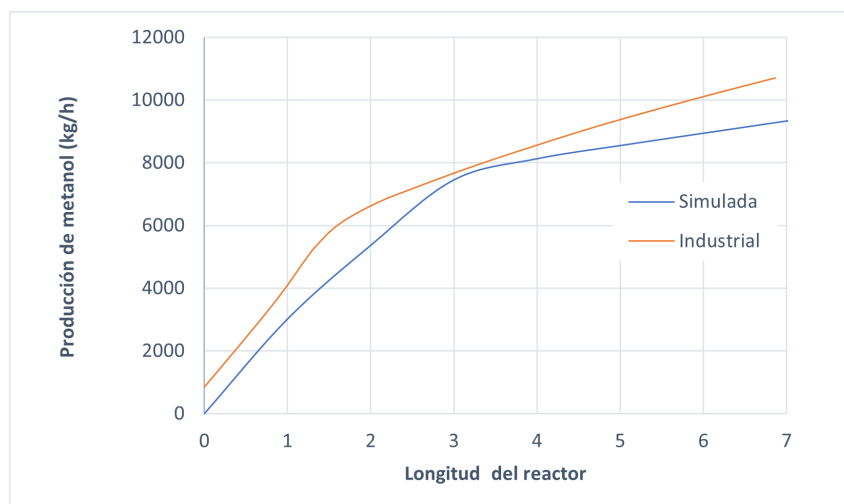


Figura 5.7: Resultados comparativos de simulación en ProMax con la fuente [26].

La comparativa llevada a cabo en la [figura 5.7](#) señala que la implementación del reactor industrial basada en las referencias [30] y recogida también en [26] es semejante llegándose a obtener un caudal metanol de $10\,489\text{ kg h}^{-1}$. Este ensayo permite continuar con el diseño de la planta con la certeza de que el reactor se simule de forma adecuada.

5.2.2 Diseño del lazo de síntesis

La realización del diseño de la planta propuesta en la [figura 5.8](#) para llevar a cabo la síntesis de metanol se ha optado configurar un reactor tubular REAC-100 con las mismas especificaciones del ensayo II, en este caso se han incrementado el número de tubos hasta los 4500 debido a que se contempla la recirculación de parte del flujo. La alimentación al reactor se realiza a una temperatura de $228\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya que es la que maximiza la producción de metanol según [30] y supone un flujo de entrada al reactor es $139\,437\text{ kg h}^{-1}$ debido a que es el resultante de la mezcla de la corriente recirculada y la alimentación al proceso para satisfacer el objetivo de producción. La presión de entrada al reactor es de 65 bar siendo está adecuada para la producción presiones bajas como se ha visto en la [sección 4.4](#). La corriente 6 es la salida del REAC-100. Esta corriente es la entrada al intercambiador de calor XCHG-101 siendo equipo un intercambiador de calor de flujo cruzado, la razón de está disposición es con el fin de aprovechar el calor de la corriente 6 que se encuentra a $286\text{ }^{\circ}\text{C}$ para adecuar la corriente 5 a las condiciones de entrada al reactor.

Para llevar a cabo un diseño completo del lazo de síntesis es importante considerar la recirculación (corriente 13) que se mezcla a las corrientes dadas en el bloque de mezcla MIX-100. Esto resulta imprescindible para en el diseño siendo el objetivo de su implementación la mejora de la conversión de metanol en el reactor. Sin la recirculación la conversión alcanzada es del 2,3% como ocurría en los ensayos I y II. La mezcla entre la corriente de alimentación (corriente 3) y la recirculación supone que la fracción molar de metanol en el proceso se eleve hasta 4,38% suponiendo que la conversión alcanzada sea del 3,4%. La [tabla 5.12](#) se presentan las composiciones y propiedades de todas las corrientes involucradas en el lazo de síntesis. En **negrita** se resaltan los datos que ha sido

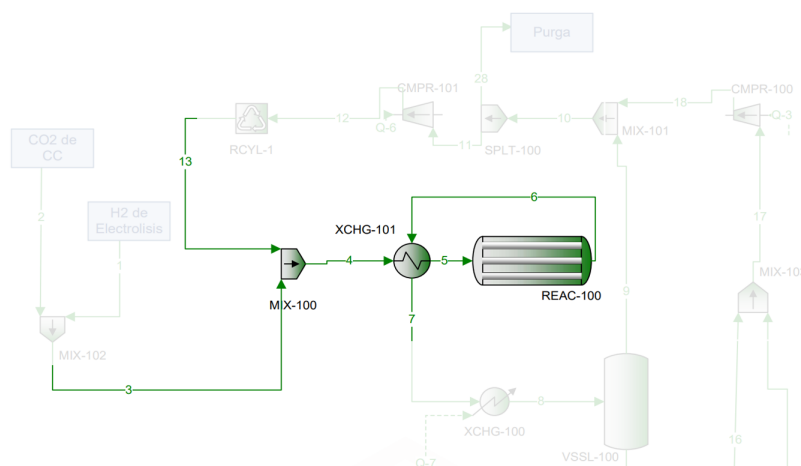


Figura 5.8: Lazo de síntesis diseñado.

necesario proporcionar a ProMax mientras que el resto son el resultado de los cálculos realizados por el simulador.

Tabla 5.12: Resultados obtenidos con ProMax. Composiciones y flujos del lazo de síntesis.

Corrientes de proceso		3	4	5	6	7	13
Propiedad	Unidades						
Temperatura	°C	243.98	91.71	228.00	286.89	147.19	68.80
Presión	bar	65.00	65.00	65.00	62.00	62.00	65.00
Fracción vapor	%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Flujo molar	kmol/h	1518.13	11907.99	11907.99	11167.35	11167.35	10389.86
Flujo másico	kg/h	18900	139437	139437	139437	139437	120537
Fracción molar, %							
Hidrógeno		75.15	74.11	74.11	69.05	69.05	73.96
Metanol		0.00	1.01	1.01	4.39	4.39	1.15
Agua		0.00	0.24	0.24	3.60	3.60	0.28
Monóxido de carbono		0.00	6.21	6.21	6.65	6.65	7.12
Dióxido de carbono		24.85	18.43	18.43	16.31	16.31	17.49
Flujo molar , kmol/h							
Hidrógeno		1140.94	8825.13	8825.13	7711.61	7711.61	7684.19
Metanol		0.00	119.74	119.74	490.06	490.06	119.74
Agua		0.00	29.14	29.14	402.02	402.02	29.14
Monóxido de carbono		0.00	739.87	739.87	742.43	742.43	739.87
Dióxido de carbono		377.19	2194.11	2194.11	1821.23	1821.23	1816.92

A continuación, en la [tabla 5.13](#) y la [tabla 5.14](#) se presentan los resultados obtenidos de la simulación llevada a cabo en esta parte del proceso.

Tabla 5.13: Resultados de las composiciones y flujos del lazo de recirculación.

Corrientes de proceso		8	9	10	11	12
Propiedad	Unidades					
Temperatura	°C	62.19	62.19	62.95	62.95	68.68
Presión	bar	62.00	62.00	62.00	62.00	65.00
Fracción vapor	%	93.22	100.00	100.00	100.00	100.00
Flujo molar	kmol/h	11167	10410	10422	10402	10402
Flujo másico	kg/h	139437	120405	120809	120567	120567
Fracción molar, %						
Hidrógeno		69.05	74.06	73.99	73.99	73.99
Metanol		4.39	1.12	1.14	1.14	1.14
Agua		3.60	0.27	0.28	0.28	0.28
Monóxido de carbono		6.65	7.13	7.12	7.12	7.12
Dióxido de carbono		16.31	17.43	17.47	17.47	17.47
Flujo molar , kmol/h						
Hidrógeno		7711.61	7709.67	7711.60	7696.18	7696.18
Metanol		490.06	116.21	119.34	119.10	119.10
Agua		402.02	28.21	29.05	28.99	28.99
Monóxido de carbono		742.43	742.08	742.43	740.94	740.94
Dióxido de carbono		1821.23	1814.29	1820.53	1816.89	1816.89

Tabla 5.14: Resultados de las composiciones y flujos del lazo de separadores flash.

Corrientes de proceso		14	15	16	17	18	24
Propiedad	Unidades						
Temperatura	°C	62.19	61.45	61.45	61.10	491.19	30.00
Presión	bar	62.00	2.00	2.00	1.71	65.00	1.71
Fracción vapor	%	0.00	1.65	100.00	100.00	100.00	100.00
Flujo molar	kmol/h	756.89	756.89	12.48	12.50	12.50	0.02
Flujo másico	kg/h	19032.14	19032.14	403.04	403.78	403.78	0.75
Fracción molar, %							
Hidrógeno		0.26	0.26	15.48	15.49	15.49	20.10
Metanol		49.39	49.39	25.08	25.06	25.06	13.26
Agua		49.39	49.39	6.76	6.74	6.74	0.05
Monóxido de carbono		0.05	0.05	2.80	2.80	2.80	3.17
Dióxido de carbono		0.92	0.92	49.88	49.91	49.91	63.42
Flujo molar , kmol/h							
Hidrógeno		1.94	1.94	1.93	1.94	1.94	0.00
Metanol		373.85	373.85	3.13	3.13	3.13	0.00
Agua		373.82	373.82	0.84	0.84	0.84	0.00
Monóxido de carbono		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.00
Dióxido de carbono		6.93	6.93	6.22	6.24	6.24	0.01

5.4 Proceso de purificación

La última parte del diseño de la planta de metanol verde es la purificación. Este objetivo se consigue mediante la implementación de una torre de destilación, DTWR-100. En la [sección 3.9](#) se habían abordado las configuraciones típicas de torres de destilación en procesos convencionales de producción de metanol, a diferencia de estos en el diseño final llevado a cabo solo se precisa una torre de 12 etapas y 19,8 m de altura con un condensador parcial y hervidor. La razón de ello es que los procesos convencionales derivan del reformado con vapor y fuentes de suministros basadas en gases naturales por lo que la presencia de compuestos como cetonas, aldehídos y éteres y ello conlleva a la necesidad de una torre de destilación adicional sin embargo el diseño llevado a cabo es una alternativa al proceso convencional que no necesita de reformado con vapor de gas natural por lo que no se ha considerado los compuestos antes citados en el seno del flujo.

Para llevar a cabo esta simulación con mayor grado de certeza se lleva a cabo un estudio inicial de las etapas teóricas necesarias y el reflujo mínimo haciendo uso de las expresiones de [subsección 3.9.1](#). El número de etapas necesarias aplicando al proceso las ecuaciones de la metodología Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) expuesto en la [subsección 3.9.1](#) es de 10 etapas. Finalmente se ha optado por aumentar el número de etapas para mejorar la pureza del metanol obtenido. La alimentación se ha seleccionado en la etapa 9 después de haber realizado ensayos a distintas etapas siendo esta la que ha ofrecido mejor resultado. A continuación se han tomado en cuenta los criterios heurísticos presentados en [28] para el diseño de columnas de destilación. Siguiendo estos principios se ha optado por un

diámetro de 2 m que ha permitido mantener la fracción de inundación en las etapas en porcentajes que ha permitido hacer que el sistema converja. La relación entre grado de idealidad y realidad se seleccionado en 3 y el factor de sistema en 0,9. El tipo bandeja es un tamiz un con tamaño de orificio de 1,27 cm, una altura de rebosadero de 5 cm y un espaciado entre platos de 55 cm.

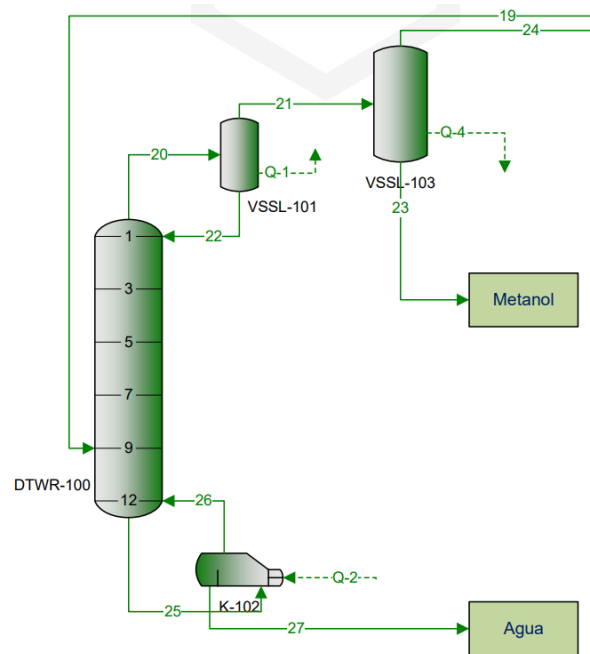


Figura 5.10: Diseño de la columna de destilación en ProMax

Las condiciones de la corriente de alimentación de la torre DTWR-100 calculadas en ProMax fueron un caudal másico de $18\,629\text{ kg h}^{-1}$, una temperatura de $60,2^{\circ}\text{C}$ y presión de operación de 1,5 bar. En la [tabla 5.15](#) es presentan los valores de los parámetros calculados mediante la metodología Fenske-Underwood-Gilliland y los seleccionados en el diseño final de ProMax a partir de estos primeros, los cuales cumplen con el objetivo de 100000 toneladas de metanol al año.

Tabla 5.15: Comparación en la especificación de parámetros de diseño de la torre de destilación.

Parámetro	FUG [27]	ProMax
Temperatura, C	60	60
Presión, bar	1,5	1,5
Fracción molar metanol	0,49	0,49
N min teórico	3,5	
N min real	10	12
Reflujo mínimo	0,15-0,9	1,3

En la [tabla 5.16](#) se presentan los resultados obtenidos en ProMax en las corrientes del volumen de control de la torre de destilación.

Tabla 5.16: Resultados obtenidos en ProMax. Composiciones y flujos de la purificación.

Corrientes de proceso	19	20	21	22	23	24	25	26
Propiedad								
Temperatura	60.27	69.44	69.10	69.10	30.00	30.00	105.98	126.98
Presión	1.50	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	2.61	2.61
Fracción vapor	0.00	100.00	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	100.00
Flujo molar	742.3	848.5	368.9	479.6	368.9	0.0	1153.7	780.3
Flujo másico	18563	27012	11785	15227	11784	1	21549	14771
Fracción molar, %								
Hidrógeno	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.24	0.00	0.00
Metanol	49.74	98.44	99.08	97.94	99.09	18.72	4.73	6.52
Agua	50.19	1.51	0.79	2.06	0.79	0.04	95.27	93.48
Monóxido de carbono	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.88	0.00	0.00
Dióxido de carbono	0.06	0.06	0.13	0.00	0.13	60.11	0.00	0.00
Flujo molar, kmol/h								
Hidrógeno	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Metanol	369.20	835.18	365.51	469.67	365.51	0.00	54.57	50.88
Agua	372.57	12.79	2.90	9.89	2.90	0.00	1099.09	729.42
Monóxido de carbono	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dióxido de carbono	0.47	0.47	0.47	0.00	0.46	0.01	0.00	0.00

5.5 Resultado de la producción propuesta

Los resultados obtenidos finalmente en la [tabla 5.16](#) indican que la planta de síntesis de metanol verde puede producir 365,51 kmol/h o lo que es lo mismo 103230 toneladas anuales de metanol con una fracción molar del 99,09 %.

6 Estudio económico

6.1 Costes de capital

El coste de capital se refiere a todos aquellos los costes asociados con la construcción de una nueva planta o modificaciones a una planta de fabricación de productos químicos existente. Estos costes de capital incluyen: la adquisición de terrenos, la construcción de edificios y estructuras, la instalación de equipos y maquinaria de los procesos productivos, la implementación de sistemas de tuberías y servicios públicos, así como la instalación de instrumentación y sistemas eléctricos.

El coste de capital es un aspecto clave a la hora de evaluar la viabilidad financiera y económica de un proyecto en la industria química. Es fundamental realizar estimaciones precisas y realistas de los costes de capital para evaluar la rentabilidad y el retorno de la inversión potencial. Estas estimaciones se basan en diversos factores como el tamaño y la complejidad del proyecto, los precios y disponibilidad de equipos y materiales, así como los requerimientos técnicos y regulatorios específicos.

Existen cinco clasificaciones generalmente aceptadas de estimaciones de costes de capital a la hora de realizar un estudio de viabilidad, el rango de precisión asociado con cada clase de estimación varía en función del nivel de complejidad y detalle de los cálculos realizados. Estas clasificaciones se utilizan con el fin de indicar el grado de detalle y certeza de las estimaciones de costes de capital. A medida que se avanza de una clasificación a otra, se espera que las estimaciones sean más precisas y concretas.

Estimación del orden de magnitud: Se basa en datos de costes obtenidos de proyectos similares previamente construidos. El objetivo principal de este enfoque es realizar una estimación aproximada del coste de capital requerido para llevar a cabo un proceso completo. Este método proporciona una visión general del alcance y la viabilidad económica de un proyecto, y ayuda a evaluar su rentabilidad potencial. Es importante utilizar estos datos como una guía inicial y ajustarlos según las circunstancias y características particulares del proyecto en cuestión.

Estimación de estudio: Es la estimación basada en una lista de los principales equipos del proceso se utilizan para calcular el coste de capital estimado ponderando en función de los equipos principales. Se puede recopilar información de proyectos previos similares y obtener datos sobre los costes de los equipos principales utilizados en esas plantas. Estos datos se utilizan como referencia y pueden estar sujetas a variaciones dependiendo de las condiciones específicas del nuevo proyecto como el tamaño, la ubicación geográfica, las regulaciones locales entre otros. [28]

Estimación de diseño preliminar: Implica un enfoque más detallado. Lo que supone realiza un dimensionamiento más preciso de los equipos principales, estimar los requerimientos de tuberías, instrumentación y requisitos eléctricos, entre otros. Se busca obtener una comprensión más precisa de los costes y requisitos técnicos del proyecto ello requiere realizar cálculos más detallados y tener en cuenta los factores específicos del proceso, como la capacidad de producción. Tales estimaciones proporcionan una base sólida para el diseño preliminar del proceso. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las estimaciones de diseño preliminar todavía tienen un grado de incertidumbre y pueden estar sujetas a ajustes y modificaciones a medida que se avanza en el proceso de diseño y se obtienen más detalles sobre los requisitos del proyecto.

Estimación definitiva: Se realiza cuando se han obtenido especificaciones preliminares completas para todos los equipos y detalladas para todos los componentes y requisitos del proyecto. Esto permite tener una estimación precisa y confiable de los costes de capital involucrados en la construcción y puesta en marcha del proyecto. Además de los elementos internos, la estimación definitiva también toma en cuenta los costes asociados con elementos externos como infraestructuras externas, permisos, transporte de equipos y materiales. Sin embargo, incluso en esta etapa avanzada del proceso de diseño, las estimaciones pueden estar sujetas a ajustes a medida que se obtienen más detalles y se lleva a cabo un análisis más exhaustivo del proyecto.

Estimación detallada: Implica realizar una ingeniería completa del proceso, así como de todos los servicios y elementos externos relacionados. En este tipo de estimación, se lleva a cabo un análisis exhaustivo y completo de todos los aspectos del proyecto, y se obtienen cotizaciones de proveedores para los elementos costosos. Al final de un presupuesto detallado, la planta está lista para pasar a la etapa de construcción.

Para la estimación de costes de una planta química, una estimación detallada suele tener una precisión de $+6\%$ a -4% . Esto significa que al hacer tal estimación, el verdadero coste de construir la planta probablemente estaría en el rango de 6% más alto y 4% más bajo que el precio estimado. Según [28] el coste de la estimación está en el rango de 10 a 100 veces el de la estimación del orden de magnitud.

En el estudio llevado a cabo en este trabajo de fin de grado se ha optado por realizar una estimación de orden de magnitud y de estudio. El diseño de la planta en ProMax permite realizar un análisis de los costes de los equipos implicados, los gastos generales, costes de manufactura y con ello determinar la viabilidad económica.

6.1.1 Estimaciones de orden de magnitud

La estimación del coste de capital de una planta química se calcula si se conocen los costes asociados con el equipo principal de la planta. Cuando no se dispone de datos de costes para el tamaño particular de la capacidad operativa involucrada. Se pueden obtener resultados utilizando una relación logarítmica, si se conoce el coste de una unidad dada a una capacidad, el coste de una unidad similar con un número determinado de veces la capacidad de la primera. La relación simple más común entre el coste de compra y un atributo del equipo relacionado con las unidades de capacidad viene dada por la ecuación (6.1).

$$\frac{C_a}{C_b} = \left(\frac{A_a}{A_b} \right)^n \quad (6.1)$$

Donde A es el atributo de coste del equipo y C es el coste de compra. El subíndice a se refiere al equipo con el atributo y b a los equipos. El atributo de coste de equipo es un parámetro utilizado para establecer una correlación entre los costes de capital y los equipos necesarios en un proyecto. Este atributo se refiere principalmente a la capacidad del equipo, que se utiliza con mayor frecuencia como un indicador para describir e identificar el coste asociado. La capacidad del equipo se refiere a la cantidad de producto o servicio que un equipo puede producir o entregar en un período determinado.

6.1.2 El efecto del tiempo

El efecto del tiempo sobre el coste del equipo es un factor importante que se debe considerar al estimar los costes de capital de un proyecto. El coste del equipo se refiere al valor actual de los bienes que se necesitan para realizar el proyecto. El tiempo afecta el coste del equipo de dos maneras principales: por la inflación y por la depreciación.

La inflación: Es el aumento general de los precios de los bienes y servicios con el tiempo.

La inflación reduce el poder adquisitivo del dinero y hace que el coste del equipo sea más alto en el futuro que en el presente.

La depreciación: Es la pérdida de valor de los bienes por el uso, el desgaste o la obsolescencia. La depreciación reduce el valor del equipo con el tiempo y hace que el coste del equipo sea más bajo en el futuro que en el presente.

Una estimación de los costes de capital que sirve para actualizar el coste del equipo es a partir del índice llamado CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), que refleja la variación de los precios de los materiales y equipos utilizados en la industria química. La fórmula que relaciona el CEPCI con el coste de un equipo es la siguiente:

$$C_2 = C_1 \cdot \frac{I_2}{I_1} \quad (6.2)$$

Donde C_2 hace referencia al coste actualizado y C_1 al coste base. Los parámetros I_2 e I_1 son los valores del CEPCI para cada momento. El CEPCI se publica mensualmente por la revista Chemical Engineering. El valor del índice CEPCI a Febrero de 2023 es 800,6 [31]. Esta metodología se emplea para estimar el coste actual de un equipo a partir del coste base, que es el coste histórico o conocido del equipo en una fecha determinada. El CEPCI actual es el valor del índice en el año en que se quiere actualizar el coste, y el CEPCI base es el valor del índice en el año en que se conoce el coste base. El CEPCI se enlaza con otros parámetros, como el factor de Lang, el factor de Marshall y Swift y el factor de Guthrie. Estos factores son coeficientes que permiten estimar el coste total de una planta a partir del coste del equipo. El CEPCI se usa para actualizar el coste del equipo antes de aplicar estos factores. Es por ello que el software Capcost [32] empleado para la estimación precisa de este índice. Capcost es recurso online del investigador [28] que permite llevar a cabo el estudio económico de plantas químicas estudiar su viabilidad.

6.1.3 Método Lang

Mediante el método de Lang se puede realizar una estimación preliminar más precisa del coste de inversión referente al inmovilizado de la planta. Idealmente se procede a su estimación una vez se ha elaborado el diagrama de flujo y se han dimensionado los equipos principales de la planta de metanol. Este método permite estimar un orden de magnitud del coste de capital de una planta industrial. El coste del inmovilizado establece la relación entre el coste total de los equipos adquiridos y el coste total del capital fijo de la planta mediante la siguiente ecuación:

$$FCI = F_{Lang} \sum C_{BM} \quad (6.3)$$

Donde FCI es el coste estimado del inmovilizado, F_{Lang} es el factor de Lang y C_{BM} son los costes asociados a cada equipo.

Este método utiliza el denominado factor llamado "factor Lang" el cual permite estimar el coste de capital fijo de una planta industrial. [33] Este factor se deriva a partir de datos históricos de costes para procesos similares y se utiliza para relacionar el coste total del equipo comprado con el coste total del capital fijo. Originalmente, Lang propuso los siguientes valores para el factor, basados en la economía de la década de 1940:

- $F_{Lang} = 3.10$ para plantas que procesan sólidos
- $F_{Lang} = 4.74$ para plantas que procesan fluidos
- $F_{Lang} = 3.63$ para plantas que procesan mezclas fluido-sólido

Dada la naturaleza del proyecto abordado el valor del factor de Lang seleccionado es de 4,74. Es importante tener en cuenta que este método proporciona solo una estimación aproximada del coste del proyecto y no tiene en cuenta muchos factores importantes que pueden afectar a los costes reales. Por lo tanto, se recomienda utilizar este método solo como una herramienta inicial para estimar los costes y no como una fuente definitiva.

6.1.4 Método de costes de módulos simples

Generalmente una de las estimaciones de costes de capital más adecuada es la técnica de coste de módulos simples de equipo. Esta técnica conocida como método Guthrie. La idea es relacionar los costes de compra del equipo evaluado para una algunas condiciones básicas (1 atm de presión operativa y material de fabricación en acero al carbono). Las desviaciones de estas condiciones básicas se manejan usando factores ponderadores que dependen del tipo de equipo, la presión de operación y el tipo de material.

El coste del módulo simple (C_{BM}) tiene en cuenta los costes directos e indirectos del inmovilizado asociados a cada equipo, y se describe de forma general según la ecuación (6.4).

$$C_{BM} = C_p^0 \cdot F_{BM} \quad (6.4)$$

Donde

- C_p^0 es el coste de compra para las condiciones base en las que el equipo está fabricado en material más común, generalmente acero al carbono y que opera a presión atmosférica.
- F_{BM} es un factor para tener en cuenta los elementos de cada equipo diferente, los materiales específicos de construcción y la presión operativa.

Los factores de ponderación y ecuaciones necesarias para el cálculo de los módulos de coste de cada equipo son distintos, y se recogen en la [tabla 6.1](#). Estas expresiones están extraídas del Apéndice A de [28] así también se encuentran integradas en Capcost donde se ha llevado el presupuesto de inversión para la construcción e instalación de la planta.

Tabla 6.1: Formulas para el cálculo del factor del modulo simple según equipo. Fuente [28].

Equipo	Fórmula
Intercambiadores de calor, recipientes y bombas	$C_{BM} = C_p^0(B_1 + B_2F_pF_M)$
Compresores y soplantes	$C_{BM} = C_p^0F_{BM}$
Evaporadores y vaporizadores	$C_{BM} = C_p^0F_{BM}F_p$
Ventiladores con motores eléctricos	$C_{BM} = C_p^0F_{BM}F_p$
Hornos de llamas	$C_{BM} = C_p^0F_{BM}F_pF_T$
Columnas de relleno	$C_{BM} = C_p^0F_{BM}$

Donde B_1 y B_2 son constantes que ponderan intercambiadores, separadores y bombas en función de las características del equipo como su forma, orientación o tipo. Los valores de estos parámetros oscilan entre 1,3 y 2,25 del mismo modo F_p y F_T . La aplicación de estas ecuaciones para cada uno de los equipos configurados según [tabla 6.2](#) proporciona los costes de inversión del inmovilizado presentados en la [tabla 6.3](#). El coste total de la inversión calculado aplicando el método de Lang se estima en 6976800 de euros.

Tabla 6.2: Configuraciones de los equipos del proceso

Compresores	Tipo	Potencia, kW	Material	ΔP , barg
COMP-100	Centrifugal	521	CS	63
COMP-101	Rotary	89	CS	3
Intercambiadores				
XCHG-100	Floating Head	1	CS / CS	0
XCHG-101	Floating Head	1	CS / CS	0
K-102	Kettle Reboiler	4	SS / CS	0
Reactores		Volumen		
REAC-10	Jacketed NA	14,25		3
Columnas		Altura, m		
DTWR-101	12 SS Sieve Trays	19,8	SS	1
Separadores		L/H, m		
VSSL-100	Vertical	1	CS	65
VSSL-101	Vertical	1	CS	2
VSSL-103	Vertical	1	CS	2
VSSL-104	Vertical	1	CS	2

Tabla 6.3: Resultados obtenidos para los costes de inversión de capital

Compresores	Coste de equipo	Módulo C_{BM}	Coste base	Modulo base
COMP-100	680000	1860000	680000	1860000
COMP-101	92700	223000	92700	223000
Intercambiadores				
XCHG-100	40700	134000	40700	134000
XCHG-101	40700	134000	40700	134000
K-102	187000	479000	103000	340000
Reactores				
REAC-100	72000	288000	72000	288000
Columnas				
DTWR-100	438000	886000	141000	418000
Separadores				
VSSL-100	43900	92800	5700	23200
VSSL-101	5700	23200	5700	23200
VSSL-103	5700	23200	5700	23200
VSSL-104	5700	23200	5700	23200

6.2 Costes de operación

6.2.1 Coste de materia prima

Los **costes de materias primas** (C_{RM}) de sus siglas en inglés cost of raw materials, se refieren a los gastos asociados a la adquisición de los materiales necesarios para la producción de bienes o servicios. Estos costes pueden incluir el precio de compra de las materias primas, los gastos de transporte, almacenamiento y manipulación, así como cualquier otro coste directamente relacionado con la obtención de los materiales necesarios para la producción. El control y gestión adecuada de los C_{RM} es fundamental para asegurar la rentabilidad y eficiencia en la producción de una empresa.

A la hora de estimar los costes de las materias relacionadas al diseño hay que tener en consideración los objetivo de desarrollo de un proceso verde marcados para cumplir con los ODS 13 (Acción por el clima) y en mayor medida ODS 9 (Industria sostenible). Es por ello que tanto el hidrógeno como el dióxido de carbono al provenir de procesos sostenibles tienen un precio más elevado que sus equivalentes de origen gris.

- Precio de adquisición de hidrógeno verde proveniente de electrólisis: 5 \$/kg [34]. Lo que supone 4,59 €/kg dada la cotización actual del euro.
- Precio de adquisición del dióxido de carbono proveniente de métodos de captura y almacenamiento de carbono: 0,1 \$/kg o 0,91 €/kg
- Precio de venta del metanol verde: 0,8 - 2,4 \$/kg o 1,37 €/kg según datos del Methanol Institute [5].

Tabla 6.4: Add caption

Material Name	Precio, \$/kg	Flujo másico, kg/h	Coste anual
Hidrógeno	5	2300	100740000
Dióxido de carbono	0,1	16600	14506560
Metanol	1.5	11880	156103200
Agua	0,036	6755	2130257

6.2.2 Costes de mano de obra

Los **costes de mano de obra** (C_{OL}) de sus siglas en inglés cost of operating labor, son los gastos relacionados con la contratación y empleo de trabajadores para llevar a cabo tareas de producción o prestación de servicios. Estos costes incluyen los salarios, bonificaciones y prestaciones sociales de los empleados directamente involucrados en el proceso de producción. También pueden incluir costes adicionales como los seguros de accidentes laborales, así como los beneficios adicionales que se les otorgan, como seguros de salud, contribuciones a planes de jubilación, comisiones, entre otros.

El control y la gestión eficiente de los C_{OL} es importante para las empresas. Por ello se tiene que optimizar la productividad y la eficiencia de los trabajadores, asegurarse de que se asignen los recursos adecuados, implementar políticas de remuneración justas y mantener un buen ambiente laboral para retener y motivar al personal. La gestión adecuada de los costes de mano de obra contribuye a la rentabilidad y competitividad de la empresa.

Para llevar a cabo la estimación de los costes asociados a la mano de obra en esta sección se seguirá la metodología propuesta por [28]. Para ello se estimará el número de operadores necesarios por turno, la mano de obra operativa y los costes laborales asociados.

Los costes laborales se determinan como el producto de la mano de obra operativa necesaria por el salario promedio de un operador. Los operadores de plantas químicas están relativamente bien pagados, y según los datos de la Oficina de Estadísticas Laborales (Bureau of Labor Statistics, BLS) [35] proporciona datos oficiales sobre el empleo, los salarios y las estadísticas laborales en los Estados Unidos establecen que un operador de planta de plantas de gas tiene un salario de 47,17 \$/h. Este valor sirve de referencia aunque excede los sueldos de operadores de planta si esta se lleva a cabo en España donde el sueldo promedio es de 21739,23 € al mes [36]. Considerando que la planta que ubicará en la provincia de Alicante en las cercanías de la industria cementera siendo esta la fuente de CO_2 del proceso.

La metodología para el cálculo de este coste que se aplica en Capcost es la siguiente:

$$C_{OL} = N_{OP} \cdot Sal \quad (6.5)$$

En donde

- N_{OP} es número de operadores necesarios para proporcionar el número de turnos requeridos
- Sal es el salario promedio por hora de un operador en una planta de fabricación de productos químicos

Para determinar el número de operadores por año necesarios es necesario estimar el número de operadores necesarios por turno de producción.

$$N_{OP} = N_{OL} \cdot turnos \quad (6.6)$$

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (6.7)$$

El número de operadores necesarios, N_{OL} , para ejecutar una unidad de proceso por turno se calcula según la ecuación (6.7). Un solo operador trabajará en un horario de 3 turnos operativos diarios de 8 horas cada uno. Una planta química normalmente opera las 24 horas al día lo que resulta en 1095 turnos operativos al año. La ley laboral establece que cada empleado trabajará 49 semanas al año lo que supone que un trabajador hará 245

turnos al año. El número de operadores necesarios para proporcionar este número de turnos es: $(1095 \text{ turnos}/\text{anual})/(245 \text{ turnos de operador}/\text{anual})$ resultando en 5 operadores. Estos datos viene recogidos en la [tabla 6.5](#)

Donde

- N_{OL} número de operadores por turno
- P se refiere al número de operaciones de procesamiento que implican el manejo de partículas sólidas, por ejemplo, traslado y reparto, ajuste del tamaño de partículas y separación de partículas.
- N_{np} se refiere a la cantidad de etapas de tratamiento sin partículas que abarcan compresión, calentamiento y enfriamiento, mezcla y reacción.

Tabla 6.5: Variables consideradas en el cálculo de los coste de operación

Semana laborables al año	49
Turnos operativos al año	1095
Turnos realizados por operario al año	245
Número de operarios por turno	5
Salario	21739,23
Costes de mano de obra	273000

6.2.3 Coste de servicios auxiliares

El **coste de los servicios auxiliares** (C_{UT}) de sus siglas en inglés cost of utilities, se refiere a aquellos costes asociados con la operación y mantenimiento de equipos y sistemas que son necesarios para el funcionamiento del proceso químico, pero que no están directamente involucrados en la producción del producto final. Estos servicios auxiliares incluyen el suministro de energía eléctrica, agua, vapor, aire comprimido y otros servicios similares.

El precio de la electricidad en España según [37] es de 209,69 €/MWh, haciendo la conversión a €/GJ se obtiene el valor proporcionado a Capcost para el cálculo de los servicios auxiliares.

$$209,69 \text{ eur}/MWh \cdot \frac{1 \text{ MWh}}{0,0036 \text{ GJ}} = 58,25 \text{ eur}/GJ \quad (6.8)$$

El coste de los servicios auxiliares se presentan en la [tabla 6.6](#). Para obtenerlos ser específica si el equipo realizar labores de calentamiento o enfriamiento y además se tiene que seleccionar los rangos de temperatura y presión de operación. En este proceso las caídas de presión en los intercambiador son nulas por lo que se selecciona la opción de "Low-Pressure Stream". Los equipos relevantes son los relacionados principalmente a los

intercambiadores de calor y al hervidor de la torre de destilación ya que el resto no están disponible para la configuración de manera predefinida pues se incluyen dentro del modulo de coste simple. En total estos costes auxiliares ascienden a 2.580.000 \$ anuales lo que equivale a 2.368.440 € actualmente.

Tabla 6.6: Resumen de costes de equipos auxiliares

Equipo	Energía, MJ/h	Coste anual
XCGH-100	53047	943000
XCGH-101	59382	1056000
K-102	32399	576000

6.2.4 Coste tratamiento de residuos

Los costes de tratamiento de residuos (C_{WT}) de sus siglas en inglés cost of waste treatment también tienen que ser considerados. En este proceso industrial no se genera ningún residuo que sea peligroso. El único residuo producido en el diseño establecido es agua con una cantidad de metanol menor al 1%. Considerando la reutilización de este agua en el proceso de producción de hidrógeno mediante electrólisis se estiman unos costes asociados en mínimos por lo que no se consideran en el presupuesto de ejecución.

6.3 Cálculo de los costes de ejecución

En la [tabla 6.7](#) se presenta el resumen de los gastos necesarios para la operación de la planta.

Tabla 6.7: Resumen de los costes de operación anuales y el beneficio en \$/año

Beneficio por ventas	156.103.200
Costes de materias primas (C_{RM})	115.246.560
Cost servicios auxiliares(C_{UT})	2.580.000
Waste Treatment Costs (C_{WT})	0
Cost of Operating Labor(C_{OL})	273.000

6.3.1 Cálculos de los costes de ejecución

Los costes de ejecución o operación son aquellos que tienen relación con la operación diaria. Aplicando la metodología descrita en [28] la ecuación que permite estimar este coste es (6.9) dando un resultado de 147.048.149 \$ o 134.990.200 € al año.

$$COM = 0,180 C_{BM} + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{OL} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (6.9)$$

6.4 Análisis de rentabilidad

Con el fin de valorar la viabilidad económica y financiera del diseño planteado se lleva a cabo el análisis de rentabilidad mediante un análisis de flujo de caja. Se ha establecido que la vida del proyecto comprenderá de un total de 13 años de los cuales los tres primeros se dedicarán a la construcción de la planta, instalaciones y equipos. La inversión del capital fijo se reparte en el intervalo de construcción de forma que el primer año se inyecta un 40 % del capital fijo de inversión, los dos siguientes un 30 % y 30 %. El valor de la tasa de interés es del 10 % anual. Se destina un total de 760.000\$ o 725.220 € para otros tipos de gastos como gastos de catalizador u otros. Este valor es el 10 % del coste de inversión de capital fijo tal como recomienda el autor Richard Turton [28].

6.4.1 Criterios de rentabilidad

Los criterios de rentabilidad son empleados para estimar la viabilidad de un proyecto son los siguientes:

Tiempo de recuperación: Es el tiempo necesario tras la puesta en marcha de la planta necesario para recuperar la inversión de capital fijo. En este caso a supuesto un periodo de 9 años, desde el momento en el que se pone en marcha la planta en el tercer año hasta el año número 12.

Valor anual neto (VAN): Se trata del valor neto acumulado del proyecto al final de su vida. Para los criterios que utilizan efectivo o valor monetario, es difícil comparar proyectos con diferentes inversiones de capital fijo

Aquellos proyectos con VAN superiores a 1 son potencialmente rentables, mientras que aquellos con ratios inferiores a 1 la unidad no pueden ser rentable. En este estudio el valor de VAN alcanzo al final de la vida del proyecto es de 6.903.360 €.

Tasa Interna de Retorno (TIR): Este criterio mide la rentabilidad de la inversión como un rendimiento efectivo anual, se calcula estableciendo los flujos de beneficios y pérdidas que tendrá una inversión teniendo en cuenta los flujos de efectivo generados a lo largo del tiempo.

$$TIR = \frac{\text{Beneficio anual medio neto}}{\text{Capital fijo de inversion}} \quad (6.10)$$

La tasa interna de retorno del proyecto obtenida ha sido del 14,65 %

Por último en la [figura 6.1](#) se presenta el diagrama de flujo de caja del proyecto que muestra gráficamente las salidas y entradas de capital a lo largo del tiempo. En el año 0 y en los tres años posteriores, los flujos son negativos porque se invierte capital en la compra del terreno y en los costes de capital del inmovilizado, que se distribuyen de forma decreciente en esos años. A partir del tercer año, el proyecto empieza a generar ingresos por la producción, pero no es hasta el duodécimo año que se alcanza el punto de equilibrio, es decir, cuando se recupera la inversión inicial.

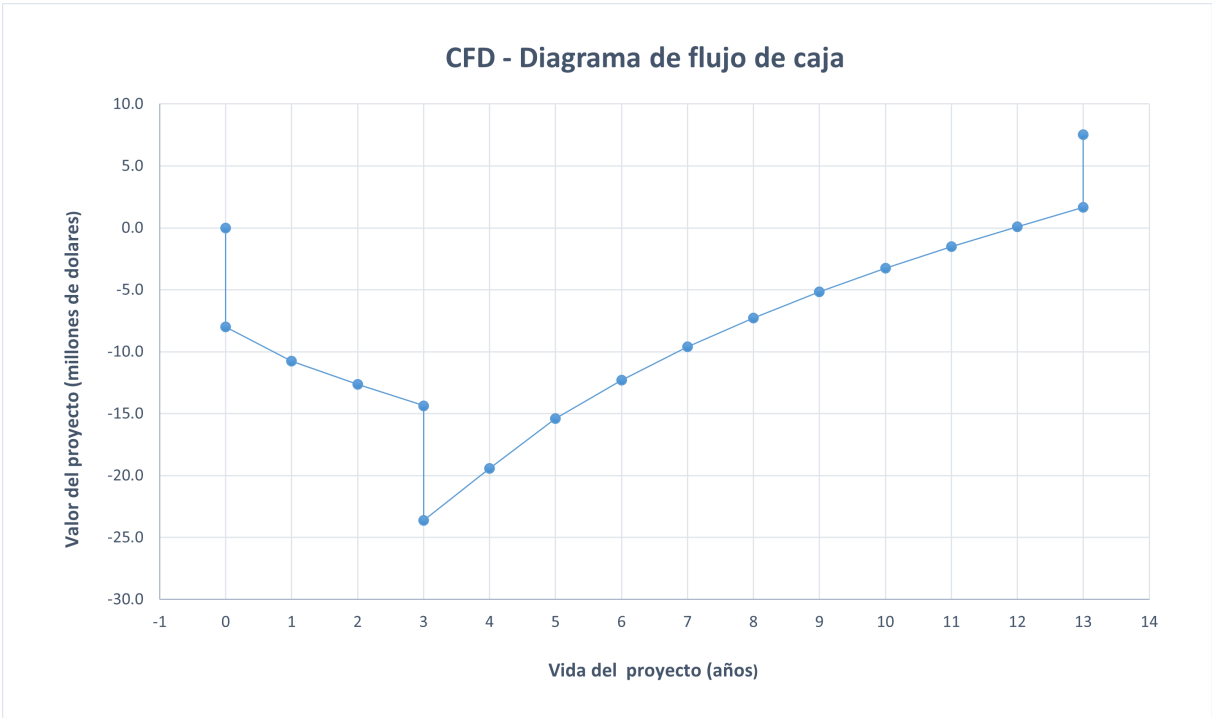


Figura 6.1: Diagrama de flujo de caja.

7 Conclusiones

En este documento se ha presentado el diseño y la simulación de una planta de síntesis de metanol verde. La revisión de los procesos convencionales (ICI y Lurgi) ha ofrecido un punto de partida para el proceso alternativo. Se ha seleccionado la electrólisis alcalina del agua frente a la electrólisis de membrana polimérica como alternativa al reformado con vapor para la formación del gas de síntesis y debido fundamentalmente a que es un proceso más establecido en la actualidad. Asimismo dada la evidencia bibliográfica por emplear llevar a cabo la reacción de hidrogenación del dióxido de carbono para dar metanol, se ha seleccionado la técnica de captura de carbono con metilamina en la postcombustión de los gases residuales de centras cementeras en la provincia de Alicante.

Se ha utilizado el software ProMax 6.0 para modelar el proceso de síntesis y purificación de metanol verde. Se han analizado los efectos de diferentes variables operativas en particular el número de tubos del reactor finalmente seleccionado ha sido de 4500 con una longitud de reactor de 7 metros. Los ensayos realizados han servido para definir el reactor implementado en la configuración diseño final. En cuanto a la etapa de purificación se ha empleado el método de Fenske-Underwood-Gilliland para aproximar la columna de destilación del proceso a una propuesta que pudiera ser optimizada. El número de etapas de la columna de platos presentado han sido de 12 etapas con un reflujo de 1,3 y una altura de 19,8 m. También se han empleado criterios heurísticos presentados en el manual de Analysis Synthesis and Design of Chemical Processes del autor Richard Turton para complementar el diseño de la columna.

Los resultados obtenidos ofrecen un caudal de producto de metanol verde de 103230 toneladas anuales con una fracción molar de metanol de 99,09 %. Este resultado es plausible con la capacidad de producción de plantas de metanol sostenible que se ha podido revisar en bibliografía.

En el capítulo del estudio económico se realizado una estimación definida como de estudio en el trabajo. Se han presentado los costes de inversión y ejecución de la planta. El proyecto tiene una vida de 13 años desde el momento inicial, el tiempo de recuperación son 9 años y ofrece una tasa de retorno del 14,65 %, al final de la vida del proyecto el VAN obtenido ha sido de 6.903.360 €.

Este proyecto ha abordado principalmente los objetivos de desarrollo sostenible 9 y 13 ya que la propuesta diseño abordada está orientada a una producción sostenible en un contexto actual de transición energética y descarbonización, que pretender modernizar la infraestructura y reconvertir las industrias, utilizando los recursos con mayor eficacia como es el caso del aprovechamiento del dióxido de carbono y promoviendo la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente como la electrólisis alcalina del agua para la producción de hidrógeno verde.

Bibliografía

- [1] IMPCA. “About methanol.” (2022), dirección: <https://www.impca.eu/IMPCA/Methanol> (visitado 02-11-2022) (vid. pág. 1).
- [2] “Propiedades fisico-quimicas del metanol.” (2022), dirección: <https://quimica.laguia2000.com/quimica-organica/metanol> (visitado 05-11-2022) (vid. pág. 1).
- [3] W.-H. Cheng, *Methanol production and use*. CRC Press, 1994 (vid. pág. 2).
- [4] “Propiedades fisico-quimicas del metanol.” (2022), dirección: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Metanol.html> (visitado 06-11-2022) (vid. pág. 2).
- [5] “Instituto de metanol org.” (2023), dirección: <https://www.methanol.org/> (visitado 03-01-2023) (vid. págs. 2, 4, 5, 10, 70).
- [6] “Demanda metanol Asia.” (2022), dirección: <https://global.ihs.com/standards.cfm?publisher=IHS> (visitado 25-12-2022) (vid. pág. 3).
- [7] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen et al., “Methanol,” *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry*, 2000 (vid. págs. 4, 15).
- [8] S. Lee, “Methanol synthesis technology,” 1989 (vid. pág. 4).
- [9] “Informe IPCC.” (2022), dirección: <https://www.ipcc.ch/> (visitado 31-12-2022) (vid. págs. 6-8).
- [10] “Que es la transicion energetica.” (2023), dirección: <https://fundacionaquae.org/glosario/transicion-ecologica/> (visitado 30-12-2022) (vid. pág. 9).
- [11] “Objetivo 55.” (2023), dirección: <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> (visitado 02-01-2023) (vid. pág. 9).

- [12] O. Mäyrä y K. Leiviskä, “Modeling in methanol synthesis,” en *Methanol*, Elsevier, 2018, págs. 475-492 (vid. págs. 15, 40, 41, 43).
- [13] A. Riaz, G. Zahedi y J. J. Klemeš, “A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 57, págs. 19-37, 2013 (vid. pág. 17).
- [14] K. V. Bussche y G. F. Froment, “A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst,” *Journal of catalysis*, vol. 161, n.º 1, págs. 1-10, 1996 (vid. págs. 18, 53-55).
- [15] A. Villarreal y R. Cuevas-Garcia, “Obtention and analysis of chemical kinetic expressions. I. Obtaining kinetic data and criteria to avoid mass and energy transfer problems with heterogeneous catalysts,” *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, vol. 14, n.º 26, 2021 (vid. pág. 19).
- [16] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile y A. Basile, “Methanol production and applications: an overview,” *Methanol*, págs. 3-28, 2018 (vid. págs. 21, 24, 43, 44).
- [17] K. Im-orb y A. Arpornwichanop, “Process and sustainability analyses of the integrated biomass pyrolysis, gasification, and methanol synthesis process for methanol production,” *Energy*, vol. 193, págs. 116-788, 2020 (vid. págs. 22, 23).
- [18] “ODS industria.” (2023), dirección: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (visitado 24-06-2023) (vid. págs. 24, 48).
- [19] E. C. R. Academy. “Tecnologías de captura de carbono en la industria cementera.” (2023), dirección: <https://ecra-online.org/research/ccs/> (visitado 24-05-2023) (vid. págs. 25, 27).
- [20] P. Battaglia, G. Buffo, D. Ferrero, M. Santarelli y A. Lanzini, “Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 44, pág. 101 407, 2021 (vid. págs. 29, 50).
- [21] A. S. Ansar, A. S. Gago, F. Razmjooei, R. Reissner, Z. Xu y K. A. Friedrich, “Alkaline electrolysis—status and prospects,” *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, págs. 165-198, 2022 (vid. pág. 30).
- [22] M. S. Thomassen, A. H. Reksten, A. O. Barnett, T. Khoza y K. Ayers, “PEM water electrolysis,” en *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, 2022, págs. 199-228 (vid. págs. 31, 32).

- [23] V. Palma, E. Meloni, C. Ruocco, M. Martino y A. Ricca, “State of the art of conventional reactors for methanol production,” *Methanol*, págs. 29-51, 2018 (vid. págs. 33-35, 42, 46, 47).
- [24] S. Mbatha, R. C. Everson, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, A. Lanzini y W. Brilman, “Power-to-methanol process: a review of electrolysis, methanol catalysts, kinetics, reactor designs and modelling, process integration, optimisation, and techno-economics,” *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 5, n.º 14, págs. 3490-3569, 2021 (vid. pág. 33).
- [25] H. S. Fogler, *Essentials of Chemical Reaction Engineering: Essenti Chemica Reactio Engi*. Pearson Education, 2010 (vid. pág. 34).
- [26] F. Bisotti, M. Fedeli, K. Prifti, A. Galeazzi, A. Dell’Angelo y F. Manenti, “Impact of kinetic models on methanol synthesis reactor predictions: in silico assessment and comparison with industrial data,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 61, n.º 5, págs. 2206-2226, 2022 (vid. págs. 35, 55-57).
- [27] “Ecuaciones del método Fenske-Underwood.” (2023), dirección: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/fractionation-light-ends-unit-leu> (visitado 01-06-2023) (vid. págs. 37, 62).
- [28] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting y J. A. Shaeiwitz, *Analysis, synthesis and design of chemical processes*. Pearson Education, 2008, págs. 229-262 (vid. págs. 37, 38, 61, 65, 67, 68, 71, 73, 74).
- [29] “FUG alimentacion.” (2023), dirección: https://diq.ua.es/metaprox/41_mtodo_de_fenskeunderwoodgilliland_fug.html (visitado 28-05-2023) (vid. pág. 38).
- [30] L. Chen, Q. Jiang, Z. Song y D. Posarac, “Optimization of methanol yield from a Lurgi reactor,” *Chemical engineering & technology*, vol. 34, n.º 5, págs. 817-822, 2011 (vid. pág. 57).
- [31] “Valor del índice CEPCI en 2023.” (2023), dirección: <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> (visitado 25-05-2023) (vid. pág. 67).
- [32] “Capcost de Richard Turton.” (2023), dirección: <https://richardturton.faculty.wvu.edu/publications/analysis-synthesis-and-design-of-chemical-processes-5th-edition> (visitado 06-07-2023) (vid. pág. 67).
- [33] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West et al., *Plant design and economics for chemical engineers*. McGraw-Hill New York, 2003, vol. 4 (vid. pág. 67).
- [34] “Precio del hidrogeno verde en España.” (2023), dirección: <https://legalix4u.es/economia/cuanto-cuesta-1-kg-de-hidrogeno-verde/> (visitado 06-07-2023) (vid. pág. 70).

- [35] “Oficina de estadísticas laborales, sueldo operador de planta.” (2023), dirección: <https://www.bls.gov/oes/current/oes518092.htm> (visitado 18-05-2023) (vid. pág. 71).
- [36] “Sueldo operario de industria quimica en España.” (2023), dirección: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2021-12038 (visitado 06-07-2023) (vid. pág. 71).
- [37] “Precio electricidad en España para industria.” (2023), dirección: <https://www.energias-renovables.com/panorama/la-electricidad-sera-en-espana-un-30-20230102> (visitado 06-07-2023) (vid. pág. 72).