



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**SIMULACIÓN Y DISEÑO DEL PROCESO DE
SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE
CO₂ BIOGÉNICO E H₂ VERDE**

por

Sergio Pérez Tomás

Oviedo, Julio de 2025

RESUMEN

Este Trabajo fin de máster se centra en el diseño de una planta de síntesis de metanol para la producción de metanol verde, utilizando hidrógeno verde (H_2) y dióxido de carbono (CO_2) biogénico. El hidrógeno verde se obtiene mediante la electrólisis del agua empleando electricidad de origen renovable. El dióxido de carbono se compra a proveedores que suministren dióxido de carbono biogénico. El objetivo principal es desarrollar un proceso eficiente y sostenible para la síntesis de metanol, un combustible alternativo con bajo impacto ambiental y una importante molécula plataforma que se puede utilizar para fabricar otros productos, como polímeros, resinas, disolventes, anticongelantes, etc.

El diseño del proceso incluye un pre-tratamiento destinado a la eliminación de oxígeno, que se presenta como contaminante del hidrógeno producido, especialmente durante las fases de puesta en marcha, parada y envejecimiento del sistema de electrólisis. Este paso es crucial para evitar reacciones secundarias no deseadas, en el reactor de síntesis, riesgo explosivo y para la mejora de la eficiencia del proceso. En esta unidad de pre-tratamiento, el oxígeno residual reacciona con el hidrógeno para formar agua, que no presenta riesgos y se separa aguas abajo por condensación.

Adicionalmente, se realizará un estudio de optimización sobre los parámetros de diseño del reactor de síntesis para evaluar el rendimiento de la reacción y optimizar la producción de metanol.

El proceso incluye unidades de separación, condensación y destilación. Para la purificación del metanol, asegurando un producto final con una pureza del 99,9%.

El estudio abarca el diseño teórico del proceso y su simulación, en el programa Aspen HYSYS, en el que se realizará detalladamente la cinética heterogénea de la reacción, el análisis económico de la planta, y el impacto ambiental que tiene la planta.

Los resultados obtenidos demuestran el potencial del uso de hidrógeno verde y CO_2 biogénico en la producción de metanol, contribuyendo a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y promoviendo el desarrollo de tecnologías sostenibles.

EXECUTIVE SUMMARY

The master's thesis focuses on the design of a methanol synthesis plant to produce green methanol, using green hydrogen (H_2) and biogenic carbon dioxide (CO_2). The green hydrogen is obtained by electrolysis of water using electricity from renewable sources. The carbon dioxide is purchased from suppliers that provide biogenic carbon dioxide. The main objective is to develop an efficient and sustainable process for the synthesis of methanol, an alternative fuel with low environmental impact and an important platform molecule that can be used to manufacture other products, such as polymers, resins, solvents, antifreeze, etc.

The process design includes a pre-treatment aimed at removing oxygen, which is present as a contaminant of the hydrogen produced, especially during the start-up, shut-down and ageing phases of the electrolysis system. This step is crucial to avoid unwanted side reactions in the synthesis reactor, explosive risk and to improve the efficiency of the process. In this pre-treatment unit, residual oxygen reacts with hydrogen to form water, which is safe and is separated downstream by condensation.

In addition, an optimisation study on the design parameters of the synthesis reactor will be performed to evaluate the reaction performance and optimise the production of methanol.

The process includes separation, condensation and distillation units. For the purification of methanol, ensuring a final product with a purity of 99,9%.

The study covers the theoretical design of the process and its simulation, in the Aspen HYSYS programme, in which the heterogeneous kinetics of the reaction will be carried out in detail, the economic analysis of the plant and the environmental impact it has.

The results obtained demonstrate the potential of using green hydrogen and biogenic CO_2 in the production of methanol, contributing to the reduction of greenhouse gas emissions and promoting the development of sustainable technologies.

ÍNDICE

1. OBJETO.	7
2. CONSIDERACIONES BÁSICAS.	9
2.1. Mercado del metanol verde.	10
2.2. Materias primas: CO ₂	11
2.3. Materias primas: H ₂	12
2.4. Desafíos Sociopolíticos.	16
2.5. Síntesis de metanol convencional.	18
3. MATERIALES Y MÉTODOS	22
3.1. Base de Cálculo.	23
3.2. Cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno.	23
3.3. Cinética de la reacción de síntesis de metanol.	24
3.4. Modelo del reactor.	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
4.1. Consideraciones iniciales.	29
4.1.1. Operaciones de pretratamiento.	29
4.1.2. Selección de condiciones de operación.	29
4.1.3. Tipos de reactores.	31
4.2. Proceso con reactor multitubular.	32
4.2.1 Diagrama de flujo de proceso.	33
4.3. Simulación en HYSYS.	34
4.4. Dimensionado del reactor.	35
4.5. Optimización del reactor multitubular.	43
4.6. Columna de destilación.	47
4.7. Integración energética.	50
4.8. Evaluación económica.	53
4.9. Análisis huella de carbono.	55
5. CONCLUSIONES	58
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
7. ANEXOS	66
7.1. Lista de Símbolos.	67
7.2. Cálculo de la eficiencia del catalizador.	68
7.3. Dimensionamiento del reactor multitubular.	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla [1]. Dimensiones del reactor multitubular de síntesis de metanol.	42
Tabla [2]. Corrientes de materia en la columna de destilación.	48
Tabla [3]. Composición de las corrientes de la columna de destilación.	49
Tabla [4]. Resumen del diseño de la columna de destilación (D.1).	50
Tabla [5]. Corrientes de energía del proceso para la integración energética.	51
Tabla [6]. Resumen de costes CAPEX para la planta de síntesis de metanol.	53
Tabla [7]. Resumen de costes OPEX para la planta de síntesis de metanol.	53
Tabla [8]. Coste de equipos e instalación de la planta de metanol.	54
Tabla [9]. Coste de servicios de la planta de metanol.	54
Tabla [10]. Análisis económico.....	55
Tabla [11]. Factores de emisión utilizados en el cálculo de la huella de carbono.	56
Tabla [12]. Resumen de resultados del cálculo de la huella de carbono.	56
Tabla [13]. Resultados del cálculo de la eficacia de entrada del catalizador.	68
Tabla [14]. Resultados del cálculo de la eficacia de salida del catalizador.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura [1]. Diseño básico simplificado de una celda PEM para electrólisis de agua (Li et al., 2016).....	15
Figura [2]. Esquema de un sistema de electrolisis PEM compuesto por la pila, el módulo PEM, los subsistemas de purificación del agua, secado del gas y refrigeración. (Li et al., 2016).	15
Figura [3]. Infraestructuras del transporte de hidrógeno planificadas.	16
Figura [4]. Reactor tipo Lurgi convencional (CAÑETE, Benjamín et al... 2014).	18
Figura [5]. Catalizador de metanol típico (Cu/ZnO/Al ₂ O ₃) en forma de gránulos (Ø4mm)	24
Figura [6]. Aumento de la conversión en función de la temperatura.	30
Figura [7]. Representación de la presión frente a la conversión de metanol.....	31
Figura [8]. Diagrama flujo de la planta de síntesis de metanol.	34
Figura [9]. Diagrama de flujo utilizado en la simulación en HYSYS.....	34
Figura [10]. Conversión en el reactor de síntesis en función de la longitud del lecho. .	40
Figura [11]. Fracción molar de los componentes en el reactor de síntesis.	42
Figura [12]. Relación de la temperatura con la conversión de la reacción.	44
Figura [13]. Perfil de la presión en el reactor y variación de la conversión.	45
Figura [14]. Curva de la velocidad de flujo frente al volumen del reactor.....	46
Figura [15]. Curva de la velocidad de flujo frente a la conversión del reactor.	46
Figura [16]. Monitor de simulación de la columna de destilación.	48
Figura [17]. Variación de la temperatura en el interior de la columna.	49
Figura [18]. Fracción molar del metanol y el agua en la columna de destilación.	50
Figura [19]. Curva compuesta para la integración energética.	51
Figura [20]. Red de cambiadores de calor.	52
Figura [21]. Parámetros para el cálculo del paso de tubos en el reactor multitubular. .	69
Figura [22]. Relación del diámetro del haz de tubos y el diámetro del casco del reactor.	69

1. OBJETO.

El Trabajo de Fin de Máster se centra en el desarrollo de una planta de síntesis de metanol verde.

Se innova en el uso de dióxido de carbono biogénico e hidrógeno verde, siendo la reacción entre ambos, la principal de las reacciones para producir metanol en el reactor de síntesis. Se distingue del proceso convencional, el cual, utiliza como reactivo principal gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) obtenido por reformado húmedo de gas natural, una materia prima fósil y no renovable.

En el trabajo se incluye una simulación detallada en el programa informático Aspen HYSYS y el desarrollo de las ecuaciones cinéticas de las reacciones que intervienen en el proceso.

Se realizará un estudio con la optimización de los parámetros del reactor de síntesis de metanol, para mejorar la producción del metanol.

Se estima que el hidrógeno verde se obtendrá a partir de un proceso de electrólisis del agua. Y el dióxido de carbono se proveerá por medio de un suministrador que asegure que es dióxido de carbono biogénico.

Por último, se diseña una integración energética de la planta y se hace un análisis económico junto con un análisis del impacto a la huella de carbono.

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS.

2.1. Mercado del metanol verde.

El metanol es un insumo crucial en las industrias del petróleo, energía y química, utilizado en la producción de productos químicos como olefinas, ácido acético, formaldehído y fibras sintéticas. Además, se destaca su uso como combustible ecológico en celdas de combustible, mezcla de gasolina, combustión y motores de barcos, con ventajas significativas en la reducción de óxidos de azufre (SOx) en un 99%, óxidos de nitrógeno (NOx) en un 80% y gases de efecto invernadero en un 25%.

El mercado de metanol verde en América del Norte, impulsado por la demanda de combustibles sostenibles y materias primas químicas, tenía un valor de \$69.4 millones en 2022 y se proyecta que alcanzará los \$144.2 millones para 2028, con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 13.2% ("North America green methanol market...", 2024).

El metanol tiene una conexión directa en este mercado, ya que es el combustible principal utilizado en las celdas de combustible de metanol directo (DMFC). Estas celdas utilizan metanol como fuente de energía para generar electricidad mediante un proceso electroquímico eficiente y limpio.

El metanol es utilizado como solvente y medio en procesos biotecnológicos, incluyendo la fermentación para la síntesis de enzimas agrícolas y alimentarias. Puede emplearse en laboratorios o industrias para la preparación de soluciones químicas que optimizan las condiciones de producción enzimática. Adicionalmente, el metanol ha sido estudiado como un aditivo en soluciones agrícolas debido a su capacidad para influir en la fotosíntesis y el crecimiento de las plantas, aunque su uso en este campo aún es limitado. Ayuda en la extracción y purificación de enzimas usadas en alimentos, como carbohidrasas y proteasas (Bustos Rojas, N. (2014)).

El metanol es un intermediario químico que participa en la producción de solventes y catalizadores. En algunos procesos industriales, el metanol puede sustituir o complementar al isopropanol como solvente o agente limpiador. Ambos compuestos son esenciales en la fabricación de productos médicos, como antisépticos y solventes farmacéuticos.

El metanol se usa en procesos de síntesis de polímeros, incluidos los que no requieren antimonio. En este sector, el metanol tiene un papel indirecto pero significativo en la producción de películas plásticas y materiales de empaque ("Global direct methanol fuel cells market size to worth \$12.6 M by 2033: CAGR of 17.2%", 2024).

El metanol verde juega un papel crucial en la reducción de emisiones. Puede reducir significativamente las emisiones de CO₂ en comparación con los combustibles fósiles tradicionales.

Esto es vital para cumplir con los objetivos de reducción de emisiones establecidos por la Comisión Europea para 2030 y 2050.

Actualmente, el metanol verde es más costoso de producir que los combustibles fósiles. El precio del metanol verde se estima en aproximadamente 1250 dólares por tonelada, en comparación con los 500-700 dólares por tonelada de diésel marino.

La adaptación de la infraestructura existente para el manejo y almacenamiento de metanol verde es un desafío. Sin embargo, se espera que la inversión en nuevas plantas y tecnologías reduzca estos costos a largo plazo.

La producción de metanol verde está en aumento, con varios proyectos en desarrollo en España y otros países. Por ejemplo, la colaboración entre Cepsa y C2X para construir una planta de metanol verde en Huelva, España, es un paso significativo hacia la producción a gran escala (Cepsa y C2X, 2024).

A pesar de sus beneficios ambientales, el metanol verde aún enfrenta competencia de otros combustibles alternativos y tecnologías emergentes.

Además, la inversión en investigación y desarrollo, así como en infraestructura, será crucial para hacer que el metanol verde sea más competitivo y accesible.

2.2. Materias primas: CO₂.

La producción de metanol utiliza principalmente dos materias primas clave: el hidrógeno y el dióxido de carbono.

El desafío que plantea el uso de CO₂ recae en ser una molécula muy estable desde el punto de vista termodinámico, lo que significa que se requiere una cantidad significativa de energía para romper sus enlaces y convertirlo en otros compuestos.

Esta estabilidad hace que la conversión del CO₂ sea un proceso difícil y energéticamente costoso, lo que representa un desafío importante para su utilización como materia prima química.

Existen diferentes vías por las que obtener CO₂ biogénico. Una opción, es la digestión anaerobia, donde el CO₂ se extrae del biogás producido a partir de materia

orgánica en de ausencia de oxígeno. El biogás contiene entre un 30 y 50% de dióxido de carbono biogénico.

Otra fuente es la fermentación de biomasa para la producción de etanol, que genera un CO₂ con una pureza del 99%, lo que facilita su captura y uso.

También, se puede obtener a partir de la combustión de biomasa, aunque en este caso es necesario implementar procesos adicionales de captura, como la postcombustión o la combustión con oxígeno puro (oxyfuel).

La gasificación de biomasa es otra alternativa, ya que convierte la biomasa en un gas de síntesis sin necesidad de separar previamente el CO₂, lo que la hace prometedora a mediano plazo.

De estas opciones, la digestión anaerobia y la fermentación destacan por su alta madurez tecnológica, mientras que la gasificación podría ser una solución viable si supera sus desafíos técnicos y económicos (Ericsson et al., 2017).

2.3. Materias primas: H₂.

El hidrógeno, conocido como hidrógeno verde, producido mediante electrólisis utilizando electricidad renovable, es esencial en la síntesis de metanol. Este proceso implica la combinación de hidrógeno con dióxido de carbono, que puede provenir de diversas fuentes industriales o naturales.

El hidrógeno verde se produce principalmente mediante la electrólisis del agua utilizando energía renovable, como la solar, la eólica, o a través de la gasificación de biomasa. La producción de hidrógeno verde, un componente esencial del metanol verde, se realiza mediante métodos de electrólisis que tienen emisiones de carbono especialmente bajas, en el rango de 0.034 a 0.05 toneladas de CO₂ por tonelada de hidrógeno (tCO₂/tH₂) (Patil et al., 2024).

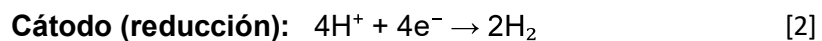
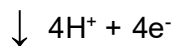
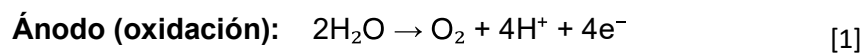
La tecnología de membrana de intercambio de protones (PEM) es una de las más avanzadas para la producción de hidrógeno verde, operando bajo una amplia gama de condiciones y con un nivel de madurez tecnológica (TRL) de 9, lo que la hace adecuada para la comercialización. La PEM permite la producción simultánea de hidrógeno y oxígeno, lo que facilita su integración con otros procesos industriales.

Las celdas PEM son capaces de operar a densidades de corriente superiores a 2 A/cm², lo que permite una producción eficiente de hidrógeno. Este hidrógeno alcanza una pureza del 99.99%, ideal para aplicaciones que requieren alta calidad. Además, las

celdas PEM funcionan a temperaturas relativamente bajas (50-80°C), reduciendo así los requisitos energéticos para el calentamiento. La producción de hidrógeno puede realizarse a alta presión, facilitando su almacenamiento y transporte (Kim et al., 2024).

La eficiencia de conversión actual del electrolizador de agua es aproximadamente del 75%. La eficiencia energética del proceso es del 71.4%, lo que indica que solo el 71.4% de la energía de entrada se utiliza de manera efectiva para producir hidrógeno. Además, el proceso de producción de hidrógeno verde consume 2.86 MW por tonelada de metanol.

La electrólisis del agua en un electrolizador PEM (Proton Exchange Membrane) es un proceso mediante el cual se descompone el agua (H₂O) en oxígeno (O₂) e hidrógeno (H₂) utilizando una corriente eléctrica. Este proceso se lleva a cabo en dos electrodos: el ánodo y el cátodo, separados por una membrana de intercambio de protones, la reacción química de oxidación viene representada en la ecuación [1], y la de reducción se representa en la ecuación [2]. Los electrones se mueven del ánodo al cátodo a través de un circuito externo. Los protones (H⁺) se mueven a través de la membrana de intercambio protónico (PEM) desde el ánodo hacia el cátodo:



Aunque el costo actual de los sistemas PEM es elevado, se anticipa una reducción considerable a medida que la tecnología avance y la producción se incremente. Se están llevando a cabo investigaciones para desarrollar materiales más eficientes y duraderos tanto para las membranas como para los electrodos (Ayers et al., 2019).

Realizando una comparando entre los electrolizadores PEM con los electrolizadores Alcalinos. Se sabe que los electrolizadores PEM requieren materiales como platino e iridio para los electrodos, lo que incrementa significativamente su costo inicial.

Estos sistemas pueden presentar una vida útil más corta bajo condiciones operativas extremas, lo que puede aumentar los costos de mantenimiento y reemplazo. Ya que las membranas de intercambio protónico en los electrolizadores PEM son sensibles a altas temperaturas (típicamente operan entre 5-80°C), afectando las altas

temperaturas al rendimiento de la separación. Se muestra una membrana PEM en el Figura [1].

Los alcalinos aguantan mejor las altas temperaturas de proceso teniendo variaciones en el rendimiento menos significativas con la temperatura.

Los electrolizadores PEM suelen tener una capacidad de producción de hidrógeno limitada en comparación con los alcalinos, lo que los hace menos adecuados para aplicaciones de producción de hidrógeno a gran escala.

Los alcalinos en contraparte, no disponen de membranas, pero necesitan suministrar soluciones alcalinas (lejías) de forma continua, lo que implica un aumento de coste en servicios y suministros. Además de la corrosión que estas lejías presentan a la instalación.

En el mercado chino ya se están implementando opciones competitivas de electrolizadores alcalinos que superan en coste y producción a los PEM. Aunque en Europa se obtiene mejor rendimiento y desarrollo en los electrolizadores PEM que en los Alcalinos (Li et al., 2016).

Se representa una estructura de proceso de un electrolizador PEM en la Figura [2].

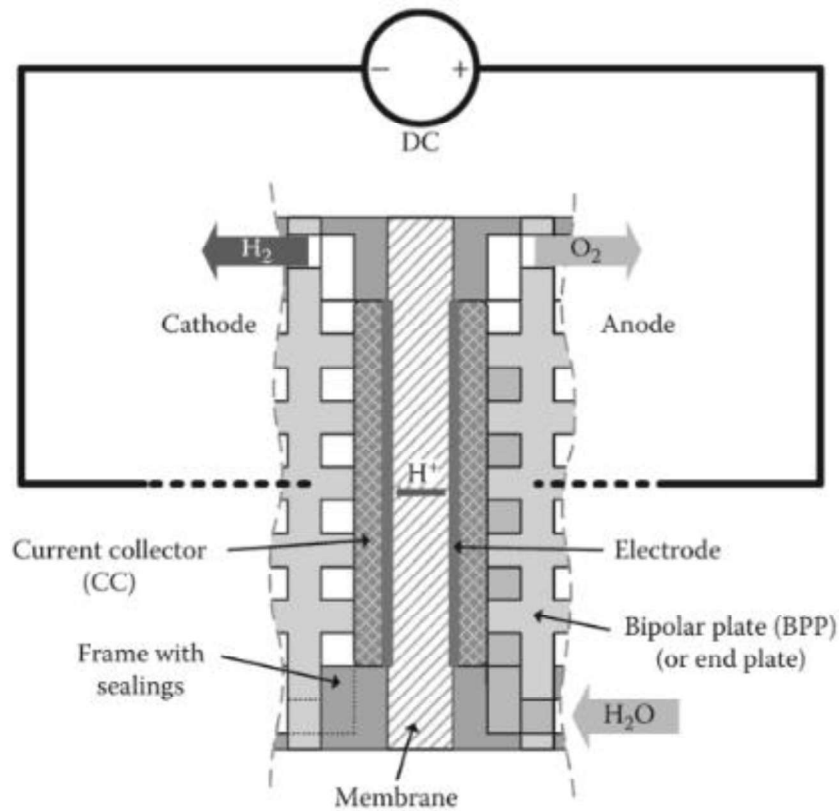


Figura [1]. Diseño básico simplificado de una celda PEM para electrólisis de agua (Li et al., 2016).

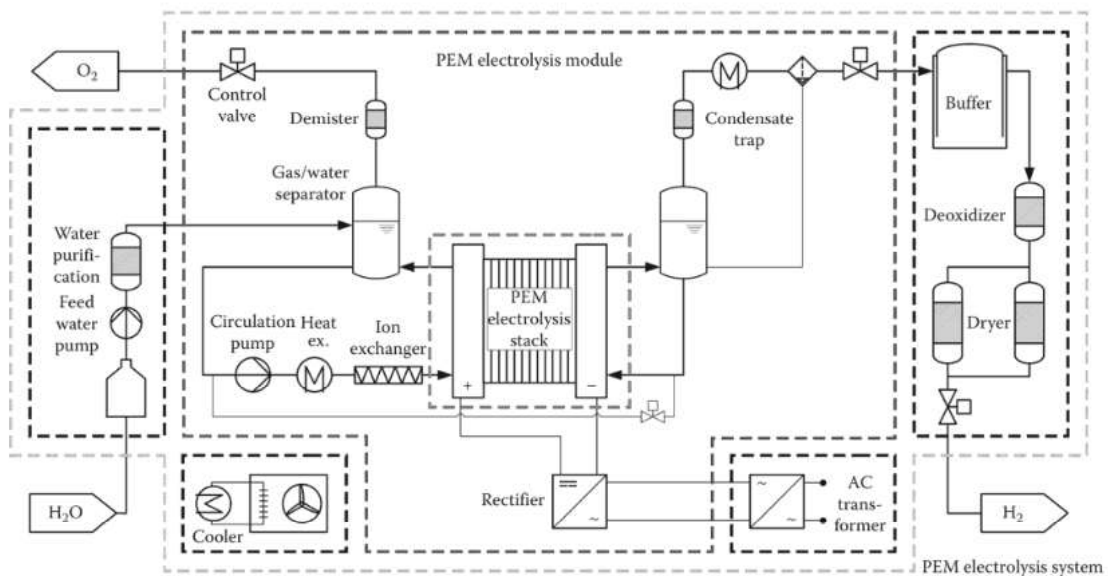


Figura [2]. Esquema de un sistema de electrólisis PEM compuesto por la pila, el módulo PEM, los subsistemas de purificación del agua, secado del gas y refrigeración. (Li et al., 2016).

La electrólisis PEM es una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno verde debido a su alta eficiencia, pureza del gas producido y capacidad de

integración con energías renovables. A medida que los costos disminuyen y la tecnología avanza, se espera que la electrólisis PEM se integre de forma viable en la industria.

Se optará para el Trabajo fin de Máster el uso del hidrógeno verde proveniente de electrolizadores PEM. Debido a su fiabilidad, mejor eficiencia, cercanía a Europa, y pureza del hidrógeno obtenido.

Desde España hay una buena conexión tanto de red de carreteras como marítima por la Ruta del Atlántico Norte.

Esta ruta es una de las más transitadas y estratégicas del mundo, ya que conecta importantes puertos europeos y facilita el comercio entre España y los países del norte de Europa, como Países bajos y Alemania, que son los principales consumidores de hidrógeno y metanol verde. Se muestra esta ruta en la Figura [3].

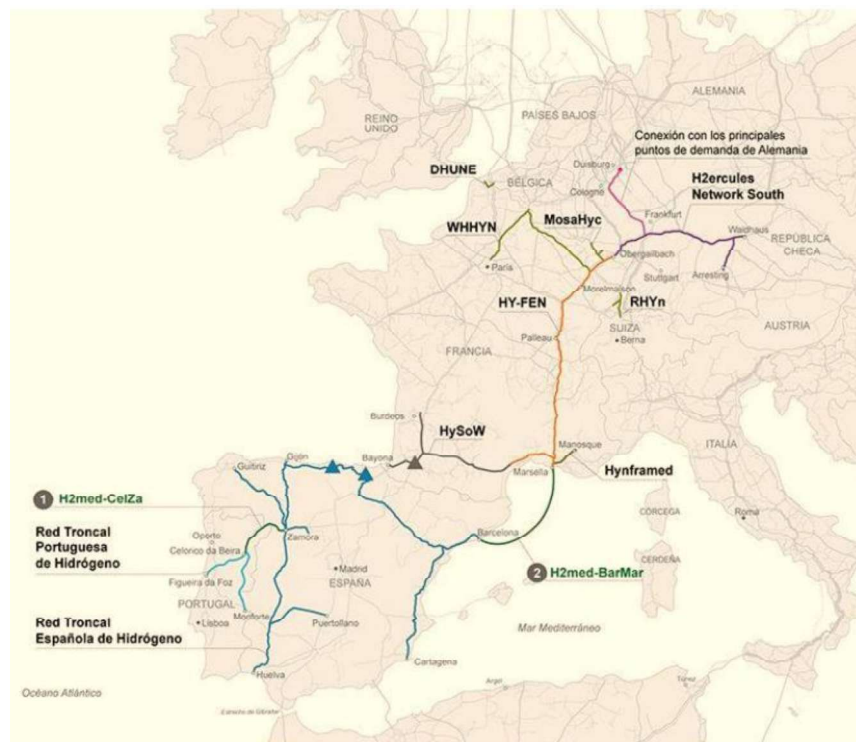


Figura [3]. Infraestructuras del transporte de hidrógeno planificadas.

2.4. Desafíos Sociopolíticos.

El pensamiento sistémico y la investigación interdisciplinaria son esenciales para abordar los desafíos complejos, como las transiciones energéticas sostenibles. Sin embargo, una revisión sistemática sugiere que este lenguaje se utiliza a menudo sin definir claramente los sistemas energéticos, identificar sus dinámicas clave o demostrar

los mecanismos para la transición sistémica. La política y la gobernanza juegan un papel importante en esta discusión, aunque generalmente no está claro cuál debería ser la combinación de políticas y su probable efecto.

La revisión sistemática identifica tres enfoques relativamente coherentes para conceptualizar los sistemas energéticos. Primero, la innovación en nichos, apoyada por un entorno social y político más amplio, puede ayudar en la transición hacia un sistema de baja emisión de carbono. Segundo, los gobiernos pueden facilitar esta transición, pero los resultados de las políticas no están bajo su control y existe demasiada incertidumbre para predecir el efecto de sus acciones. Tercero, gran parte de la responsabilidad recaerá en actores no gubernamentales que deben encontrar formas de cooperar para gestionar los recursos y reducir el daño ambiental (Robertson Munro y Cairney, 2020).

La demanda de metanol aumentó un 3.6% entre 2018 y 2023 debido a sus aplicaciones versátiles y su uso en el transporte de hidrógeno y captura de CO₂ renovable. También se menciona el creciente interés en el hidrógeno como fuente de energía limpia y la necesidad de H₂, CO y CO₂ como reactivos en la producción de metanol, lo que permite la captura de CO₂ (Kim et al., 2024).

El metanol verde representa una oportunidad importante para avanzar hacia una economía más sostenible y baja en carbono. A pesar de los desafíos actuales, las inversiones y desarrollos en curso indican un futuro prometedor para este combustible alternativo (Reddy et al., 2023).

El mercado del metanol verde está proyectado a crecer significativamente en las próximas décadas. Se espera que la producción de metanol sintético obtenido del hidrógeno verde (e-metanol) alcance los 250 millones de toneladas para 2050, mientras que el bio-metanol, producido a partir de biomasa, se espera que alcance los 135 millones de toneladas. Este crecimiento está impulsado por la disminución continua de los costos de la energía renovable y el aumento del interés en el hidrógeno como fuente de energía limpia.

La producción de metanol verde enfrenta desafíos económicos, principalmente debido a los altos costos de capital y operativos asociados con la tecnología de electrólisis y la captura de carbono. Sin embargo, se anticipa que estos costos disminuirán con el avance de la tecnología y la economía de escala. Además, el aumento de los créditos de carbono y las políticas de apoyo a las energías renovables pueden mejorar la viabilidad económica del metanol verde (Kim et al., 2024).

2.5. Síntesis de metanol convencional.

Los reactores industriales actuales para la producción de metanol utilizan principalmente gas de síntesis compuesto por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Este gas de síntesis se produce a partir de gas natural. Para este Trabajo Fin de Máster, se propone el uso de dióxido de carbono con el fin de evitar el uso de gas de síntesis.

Los dos tipos principales de reactores de lecho fijo se clasifican como adiabáticos con enfriamiento intercalado por inyección (como el modelo ICI) o cuasi-isotérmicos (como el modelo Lurgi). Los primeros representan el 60% de la producción mundial de metanol, mientras que los segundos abarcan el 30% del total (OTT, Jörg, et al, 2000). A diferencia de los reactores adiabáticos, el modelo Lurgi, es un reactor tubular con diseño de carcasa y tubos similar al utilizado en configuraciones Fischer-Tropsch. Los tubos están llenos con un catalizador patentado para la síntesis de metanol y rodeados de agua en ebullición, lo que facilita la eliminación del calor de reacción. En la Figura [4] se muestra un esquema del reactor tipo Lurgi.



Figura [4]. Reactor tipo Lurgi convencional (CAÑETE, Benjamín et al... 2014).

Estos reactores operan en un rango de presión relativamente bajo, entre 50 y 100 bar, y temperaturas que oscilan entre 230 y 265°C. Estas condiciones se deben a

la proximidad al equilibrio de las reacciones, lo que limita la velocidad de reacción y por tanto la temperatura.

Estas reacciones son exotérmicas, lo que significa que liberan calor. A medida que la temperatura aumenta, el equilibrio de las reacciones se desplaza hacia los reactivos, reduciendo la cantidad de metanol producido. A temperaturas moderadas se logra un balance óptimo entre la velocidad de reacción y la posición del equilibrio, por eso, en los reactores Lurgi se utiliza un sistema de enfriamiento para mantener la temperatura dentro del rango óptimo.

La temperatura en el reactor Lurgi se regula mediante ajustes en la presión del agua en ebullición. El vapor generado en la salida puede aprovecharse en otros procesos, como para cubrir parte de las necesidades de calor del rehervidor de la columna de destilación (Milani et al., 2015).

Este diseño sencillo facilita su instalación y operación, además de ser generalmente menos costoso de fabricar y mantener. Su uso extendido en la industria para la síntesis de metanol ha permitido acumular una considerable experiencia con esta tecnología. Sin embargo, a altas velocidades espaciales de gas, la caída de presión es significativa, lo que reduce la productividad. Además, pueden presentarse diferencias de temperatura dentro del reactor, afectando la eficiencia y la vida útil del catalizador.

Otro reactor muy utilizado, es el reactor de lecho fijo adiabático tipo ICI es una tecnología clásica y ampliamente utilizada en la producción industrial de metanol. Aunque fue desarrollado originalmente para procesos basados en gas natural, su diseño también es aplicable a la producción de metanol verde, siempre que se utilice gas de síntesis derivado de fuentes renovables (por ejemplo, H₂ verde y CO₂ capturado).

Es un reactor de lecho fijo adiabático que se compone de múltiples lechos catalíticos en serie, separados por zonas de enfriamiento intermedio (quenching). Se suele utilizar con el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, sensible a temperaturas superiores a 270 °C.

El calor generado por la reacción exotérmica se gestiona mediante la inyección de gas frío entre los lechos catalíticos, evitando así puntos calientes y desactivación del catalizador.

La presión de operación se mantiene entre 50 y 100 bar. Y una temperatura de operación entre 220–250 °C. Generalmente no supera los 270–280 °C para proteger el catalizador.

En el contexto del metanol verde, el reactor ICI puede adaptarse para utilizar gas de síntesis producido a partir de hidrógeno verde (obtenido por electrólisis con energía renovable) y CO₂ capturado de fuentes biogénicas o industriales. Este gas de síntesis se ajusta para tener las proporciones adecuadas de H₂, CO y CO₂, permitiendo su uso en el reactor ICI sin modificaciones significativas en el diseño del reactor.

El reactor ICI tiene un diseño robusto y probado industrialmente. Además tiene un fácil de escalado adecuado para plantas de gran capacidad. La inyección de gas frío entre los lechos permite un control efectivo de la temperatura.

Otro detalle interesante es la posibilidad de aprovechar el calor generado en el reactor para precalentar corrientes de alimentación o generar vapor, puede mejorar la eficiencia energética del proceso (Bisotti et al., 2022).

El uso de monolitos cilíndricos con canales cuadrados en el reactor, que pueden estar recubiertos con la fase catalítica o ser completamente de material catalítico. Mejora la transferencia de calor y masa dentro del reactor debido a su estructura, exhibiendo una caída de presión insignificante incluso a altas velocidades espaciales de gas, lo que permite mantener altas tasas de producción.

El problema es que el uso monolitos es más costoso de fabricar debido a la complejidad de la estructura y puede ser más complicado de mantener y regenerar el catalizador. Además, los monolitos tienen como desventaja principal que la carga de fase activa del catalizador es menor y por tanto solo son viable en reacciones rápidas que requieren menos carga para reaccionar rápido. Por tanto, esto va a dar lugar a un mayor número de tubos y de tamaño del reactor, lo que da lugar a aumentar los costos de fabricación y operación (Arab et al., 2014).

El reactor de lecho fijo con membranas permselectivas de vapor de agua e hidrógeno, diseñado para la producción a gran escala de metanol, utiliza dos capas de membrana para la permeación simultánea de hidrógeno hacia la zona de reacción y la eliminación de vapor de agua. La configuración incluye una membrana de Pd/Ag para la permeación de hidrógeno y una membrana compuesta de alúmina-sílice para la eliminación de vapor de agua.

Este diseño ofrece varios beneficios, como una mayor tasa de producción de metanol, con un incremento del 10.02% en comparación con el reactor industrial convencional, y una mejor calidad del producto de salida, lo que reduce los costos en la etapa de purificación del producto. Además, se logra un mayor rendimiento del metanol gracias a la eliminación del vapor de agua y la adición de hidrógeno, y se reduce el

contenido de CO₂, lo que mejora la desactivación del catalizador en el proceso de síntesis de metanol.

Sin embargo, también presenta algunas desventajas, como la necesidad de un diseño más complejo y una integración cuidadosa de las membranas, costos iniciales más altos debido a la implementación de membranas especializadas, y la necesidad de pruebas experimentales para establecer la operación segura de la configuración propuesta (Farsi & Jahanmiri, 2011).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Base de Cálculo.

El presente trabajo tiene como objetivo el diseño de un proceso de producción de metanol verde a partir de dióxido de carbono biogénico e hidrógeno verde, empleando un reactor multitubular isotérmico y catalizador de tipo Cu/ZnO/Al₂O₃.

La capacidad de producción seleccionada es de 50.000 toneladas anuales de metanol, lo que equivale a una capacidad de diseño aproximada de 5,7 kg/h de metanol, considerando un régimen de operación continua de 365 días al año y 24 horas por día.

3.2. Cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno.

El proceso de producción de metanol se compone de dos reactores. En el primero, se lleva a cabo la reacción estacionaria entre hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂), sobre catalizador de platino soportado en sílice (Pt/SiO₂). Esta reacción se realiza para condiciones de exceso de hidrógeno.

El orden de reacción es de primer orden respecto al oxígeno y de orden cero respecto al hidrógeno, ecuación [3].

$$r = k S_{pt} [O_2]^1 [H_2]^0 \quad [3]$$

La energía de activación (E_a) tiene un valor de 14.2 KJ/mol, y el factor preexponencial (A) de 5.5 cm s⁻¹. Estas constantes son válidas para los experimentos con un 0.53% en peso de catalizador de Pt/SiO₂, en un rango de temperaturas entre 273 K y 323 K, donde se observaron buenos ajustes lineales de la ecuación Arrhenius (HANSON, 1978).

Se muestra en la ecuación [4], la estequiometría de la reacción de oxidación del hidrógeno en presencia de catalizador de platino soportado.



Esta reacción, catalizada eficientemente por platino soportado en sílice (Pt/SiO₂), convierte el oxígeno residual en agua de manera controlada. La alta selectividad, la capacidad de operar a bajas temperaturas y la mejora en la seguridad del proceso hacen de esta etapa una operación esencial en la producción sostenible y segura de metanol verde. Se propone operar a 100°C para obtener la máxima conversión, y no superiores temperaturas, para evitar la sinterización del catalizador y pérdida de selectividad (HANSON, 1978).

3.3. Cinética de la reacción de síntesis de metanol.

El segundo reactor es la pieza principal del proceso, la síntesis del metanol. En esta síntesis se producen 3 reacciones, la primera reacción es la de producción de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno [5]. La segunda reacción es la combustión incompleta del dióxido de carbono dando lugar a monóxido de carbono y agua [6]. Y la tercera, es la reacción principal, la producción de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno [7] (Samimi et al., 2018):



La cinética obtenida para el catalizador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, se establece en unos intervalos de temperatura de 200 - 270 °C, de presión de 10 - 80 bar, y estudiado en un reactor multitubular cilíndrico.

En la práctica, los catalizadores que consisten en una mezcla metálica de cobre, zinc y óxido de aluminio (Cu/ZnO/Al₂O₃) se han impuesto debido a los altos rendimientos de metanol, la vida útil y los bajos costes de producción. La Figura [5] muestra un catalizador típico utilizado en un reactor industrial.



Figura [5]. Catalizador de metanol típico (Cu/ZnO/Al₂O₃) en forma de gránulos (Ø4mm)

Se muestran en las siguientes expresiones para la velocidad de reacción de las reacciones anteriormente descritas en las ecuaciones [8], [9] y [10] (Graaf et al., 1990):

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} \left[f_{CO} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{p1}} \right]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad [8]$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} \left[f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{p2}} \right]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad [9]$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} \left[f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_{p3}} \right]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad [10]$$

Donde f son las fugacidades, k_i son las constantes cinéticas, K_i las constantes de equilibrio de adsorción y K_{pi} son las constantes de equilibrio.

Los valores de las constantes de equilibrio se calcularon a partir de los resultados experimentales y se compararon con datos de la literatura. Se encontró que la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong proporciona la mejor corrección para el comportamiento no ideal del gas, estas expresiones, diseñadas para calcular las fugacidades a partir de las concentraciones, son recogidas de la ecuación [11]-[16] (Graaf et al., 1990).

$$k_1 = 4,89 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-630000}{RT}\right) \frac{mol}{bar^{1,5} kg_{cat} s} \quad [11]$$

$$k_2 = 9,64 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-152900}{RT}\right) \frac{mol}{bar^{1,5} kg_{cat} s} \quad [12]$$

$$k_3 = 1,09 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-84000}{RT}\right) \frac{mol}{bar^{1,5} kg_{cat} s} \quad [13]$$

$$K_{CO} = 2,16 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{46800}{RT}\right) bar^{-1} \quad [14]$$

$$K_{CO_2} = 7,05 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{61700}{RT}\right) bar^{-1} \quad [15]$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} = 6,37 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{84000}{RT}\right) bar^{-0,5} \quad [16]$$

Los valores de las constantes de equilibrio se determinan utilizando las ecuaciones [17], [18] y [19] según Lim et al. (2009):

$$\ln K_{p1} = \frac{98438}{RT} - 29,07 \quad [17]$$

$$\ln K_{p2} = \frac{-43939}{RT} + 5,639 \quad [18]$$

$$K_{p3} = K_{p1} K_{p2} = \exp\left(\frac{54499}{RT} - 23,431\right) \quad [19]$$

Las cinéticas obtenidas tienen una eficiencia intrínseca, por tanto, será necesario calcular la eficiencia aparente para calcular la velocidad real de reacción.

3.4. Modelo del reactor.

En Aspen HYSYS, el diseño de un reactor PFR (Plug Flow Reactor) se basa en modelos fundamentales que representan el comportamiento idealizado del reactor tubular.

El modelo de reactor PFR en HYSYS se basa en considerar un flujo perfectamente pistón, sin mezcla axial ni retardo, y el sistema opera en estado estacionario.

El comportamiento térmico puede definirse como adiabático, isotérmico o con un perfil de temperatura externo especificado. Además, se asume que las fases se comportan como ideales (ya sea gas o líquido), sin dispersión axial, y que las variables de composición, temperatura y presión varían únicamente a lo largo de la dirección axial del reactor.

HYSYS resuelve el modelo PFR mediante una integración diferencial a lo largo del volumen del reactor, representada en la ecuación [20], el balance de materia para cada componente "i".

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad [20]$$

Donde:

- F_i es el flujo molar del componente i (mol s^{-1})
- V volumen acumulado del reactor (m^3)

- r_i es la velocidad de la reacción i ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$).

Para el balance de energía se utiliza el modelo representado en la ecuación [21].

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\sum_i r_i \Delta H_{r,i} + Q}{\sum_j F_j C_{p,j}} \quad [21]$$

Donde:

- Q es tasa de calor por unidad de volumen (W m^{-3}), si se especifica perfil de temperatura externa.

Además, HYSYS puede incorporar pérdida de carga si se especifica, siguiendo el modelo de la ecuación [22].

$$\frac{dP}{dV} = f(\rho, v, \mu, D \dots) \quad [22]$$

HYSYS utilizará estos modelos para la simulación del diseño del reactor de síntesis de metanol, PFR (Plug Flow Reactor).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Consideraciones iniciales.

Se parte de los datos obtenidos de la bibliografía para el método convencional de producción de metanol a partir de gas de síntesis (Samimi et al., 2018). Se introducen los datos de cinética correspondientes al apartado 3.3 cinética de la reacción de síntesis del metanol. Y se mantiene a la entrada del reactor de síntesis la proporción de moles de hidrógeno y dióxido de carbono, 3 a 1. Con el objetivo de maximizar la producción de metanol.

Se fija una base de diseño previa acorde a una producción anual análoga a los proyectos realizados en España para plantas de síntesis de metanol. Se instaura la recirculación en primera instancia para asegurar la relación entre el hidrógeno y el dióxido de carbono de forma correcta.

4.1.1. Operaciones de pretratamiento.

Como se mencionó en el apartado 3.2, previo al reactor de síntesis de metanol, se propone para el diseño de la planta un reactor de oxidación de hidrógeno.

Junto con el hidrógeno producido en los electrolizadores, se arrastran pequeñas cantidades de oxígeno. Es crucial garantizar la ausencia de oxígeno en el reactor de síntesis para evitar reacciones no deseadas, proteger los catalizadores y eliminar el riesgo de explosiones. La presencia de oxígeno en combinación con hidrógeno en condiciones de alta presión y temperatura propias del reactor de síntesis de metanol puede generar mezclas explosivas, comprometiendo la seguridad del proceso y de las instalaciones. Para prevenir estos riesgos, se emplea la reacción de oxidación de hidrógeno como un paso previo de eliminación de oxígeno.

Con este reactor previo se consigue la eliminación completa del oxígeno, completándose la reducción total a vapor de agua.

4.1.2. Selección de condiciones de operación

Para seleccionar las condiciones de operación es necesario estudiar el efecto de la temperatura al equilibrio de la reacción de producción de metanol.

La temperatura afecta gravemente al equilibrio de la reacción y a la vida útil del catalizador. Se representa la conversión de la reacción en función de la temperatura de operación en el reactor en la Figura [6].

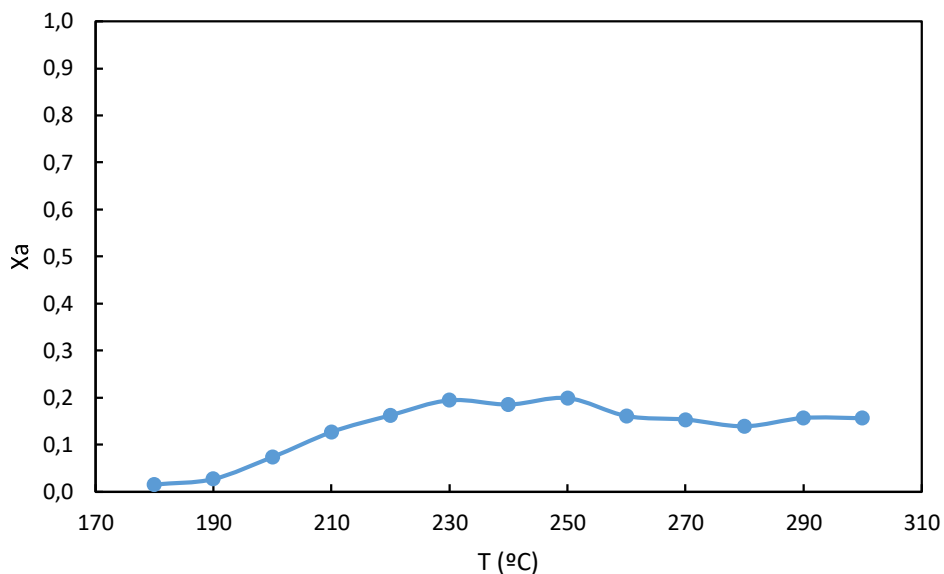


Figura [6]. Aumento de la conversión en función de la temperatura.

Como es esperado, la conversión aumenta junto con la temperatura de la reacción. Entre los 200°C y los 250°C. Hay un máximo a los 250°C y a partir de esta temperatura la conversión decrece. Esto se debe a que la constante de equilibrio (K_{pi}) disminuye, lo que significa que el equilibrio se desplaza hacia los reactivos (CO_2 y H_2). Por eso, aunque la velocidad de la reacción directa es mayor, la velocidad global y la conversión disminuyen, porque el equilibrio favorece menos la formación de metanol.

Para el diseño previo del reactor de síntesis de metanol se toma el valor de temperatura obtenido de la bibliografía de 240°C (Samimi et al., 2018). Los cuales se mantendrán constantes a lo largo de todo del reactor debido a un encamisado de vapor que envuelve al reactor y regula su temperatura.

Otro parámetro por determinar es la presión de operación. En la Figura [7] se representa como afecta a la conversión la variación de la presión en el reactor de síntesis de metanol.

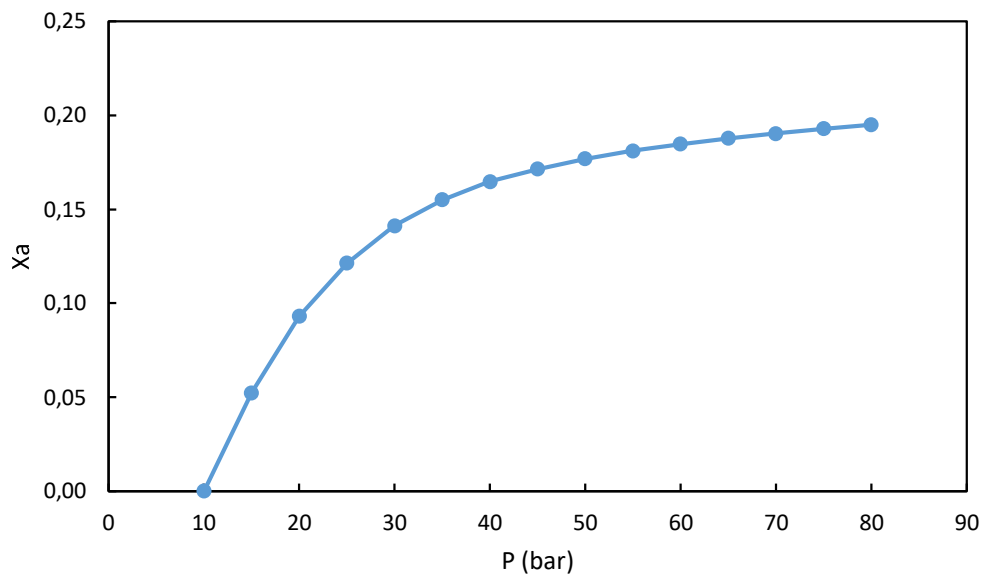


Figura [7]. Representación de la presión frente a la conversión de metanol.

Con el aumento de la presión, la reacción se desvía hacia donde menos moles gaseosas. Por tanto, a medida que aumenta la presión la conversión de producción de metanol aumenta.

Como se menciona en el apartado 3.2 el catalizador obtiene su mayor rendimiento en presión entre los 10-80 bares, por tanto, y con la información recogida de la bibliografía, se toma un valor medio de 40 bares para el análisis preliminar de la simulación de la planta de producción de metanol verde.

4.1.3. Tipos de reactores.

El tipo de reactor utilizado afecta significativamente al rendimiento de la producción de metanol, por tanto, la elección del reactor será un punto clave en la optimización de la producción.

El control de la temperatura es esencial debido a la reversibilidad de las reacciones, las cuales se ven afectadas por temperaturas elevadas, produciendo la descomposición del metanol y perdiendo producto. Así mismo, unas temperaturas bajas dan lugar a conversiones muy bajas, no produciendo metanol suficiente. Además se puede producir la desactivación del catalizador a temperaturas superiores de 270°C (Mohd Fuad *et al.*, 2012),

En el reactor multitubular, el catalizador está empacado en tubos verticales rodeados por agua en ebullición para el enfriamiento en el lado externo del casco del

reactor. El calor de reacción (exotérmico) se transfiere al agua circundante, generando vapor, lo que permite un control eficiente de la temperatura. Esto permite tener gradientes de temperatura más bajos dentro de los tubos, favoreciendo las condiciones de equilibrio de las reacciones de síntesis de metanol, que son más eficientes a bajas temperaturas. Los reactores de baja presión (50–100 bar) son más eficientes que los de alta presión (250–300 bar), ya que permiten el uso de catalizadores más activos (Cu/ZnO/Al₂O₃), mejorando el rendimiento global (Prakash et al., 2019).

El diseño del reactor multitubular permite un control preciso de la temperatura, necesario, para mantenerse dentro del rango de temperaturas de producción máxima.

Los reactores adiabáticos utilizan etapas de enfriamiento intermedias con inyección de gas de síntesis reciclado para controlar la temperatura. Este diseño puede resultar en mayores gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico, afectando el rendimiento y la vida útil del catalizador (Arab et al., 2014).

Los reactores de membrana tienen un diseño más complejo que el de un reactor convencional, lo que puede dificultar la construcción, operación y mantenimiento. Además, las membranas (especialmente las de Pd/Ag) son costosas y pueden incrementar significativamente los costos de inversión, añadiéndose la degradación que las membranas sufren con el tiempo, especialmente en ambientes industriales con altas presiones y temperaturas. (Farsi & Jahanmiri, 2011).

En conclusión, se propone para el Trabajo de Fin de Máster el uso del diseño del reactor multitubular. Basado en un control térmico eficiente mediante el uso de agua de enfriamiento y operación a baja presión, optimiza el rendimiento del proceso al maximizar la producción de metanol por unidad de tiempo. Reduce significativamente la desactivación del catalizador a largo plazo, tiene unos costes iniciales reducidos y proporciona una mayor flexibilidad operativa frente a cambios en las condiciones del proceso.

4.2. Proceso con reactor multitubular

Se plantea el diseño de la planta de producción de metanol verde a partir del reactor multitubular.

La corriente “1” introduce el hidrógeno y la corriente “2” introduce el dióxido de carbono, ambas, materias primas del proceso. Se aumenta la temperatura hasta los 100°C por el intercambiador de calor “IC.1” y se introduce la mezcla de materias primas

en el primer reactor "R.1". En este reactor se elimina toda presencia de oxígeno en la mezcla.

Se une la corriente de salida del primer reactor con la recirculación de reactivos no reaccionados, pasando a un compresor que estabiliza la presión de todo el proceso a 40 bares, la presión de operación de la síntesis.

Se aumenta la temperatura hasta los 225°C previamente a entrar al reactor de síntesis del metanol "R.2". La corriente de salida del reactor de síntesis de metanol se entrecruza en el intercambiador de calor "IC.2" con la corriente de entrada del mismo reactor. El reactor de síntesis de metanol posee un encamisado de vapor que condensa una vez pasado por el encamisado. Usando el calor latente de este cambio de fase, se mantiene una temperatura controlada y constante de 240°C en el interior del reactor de metanol.

Se baja la temperatura con el intercambiador de calor "IC.3" de los gases de salida del reactor a 40°C. Para que el metanol condense junto con el agua y se separe del resto de gases no condensados, que son los reactivos no reaccionados. Se separan en el separador "S.1", y se devuelven los gases no reaccionados, al reactor de síntesis.

El metanol bruto de la corriente "14" se purifica bajando la presión de la corriente a 1 bar. Dicha reducción provoca que el dióxido de carbono disuelto en el agua del metanol bruto pase a estado gaseoso. Se separa el dióxido de carbono, gas residual, en el separador "S.2". Por último, se separa el metanol puro (99,9%) del agua, por medio de la columna de destilación "D.1", obteniendo el metanol por cabezas.

4.2.1 Diagrama de flujo de proceso.

Se muestra en la Figura [8] el plano de la planta de proceso de síntesis de metanol. Y en la Figura [9] se muestra el diagrama de flujo utilizado en la simulación de HYSYS.

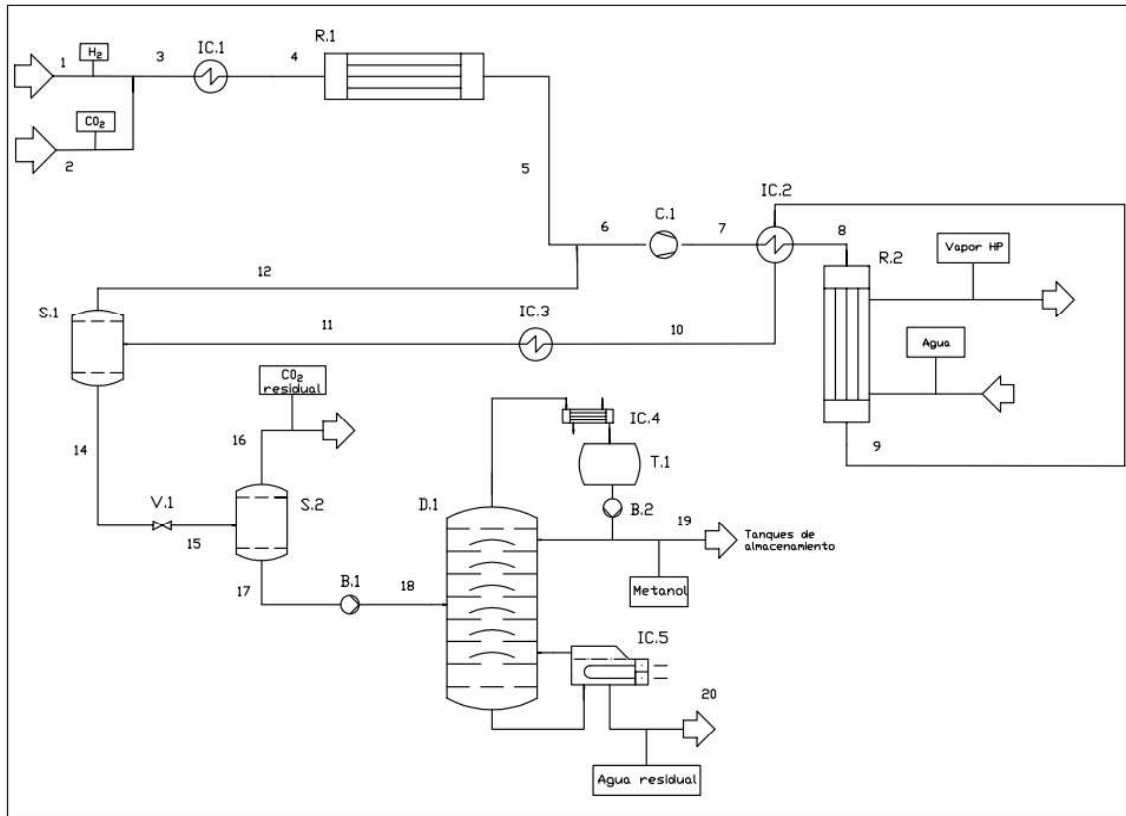


Figura [8]. Diagrama flujo de la planta de síntesis de metanol.

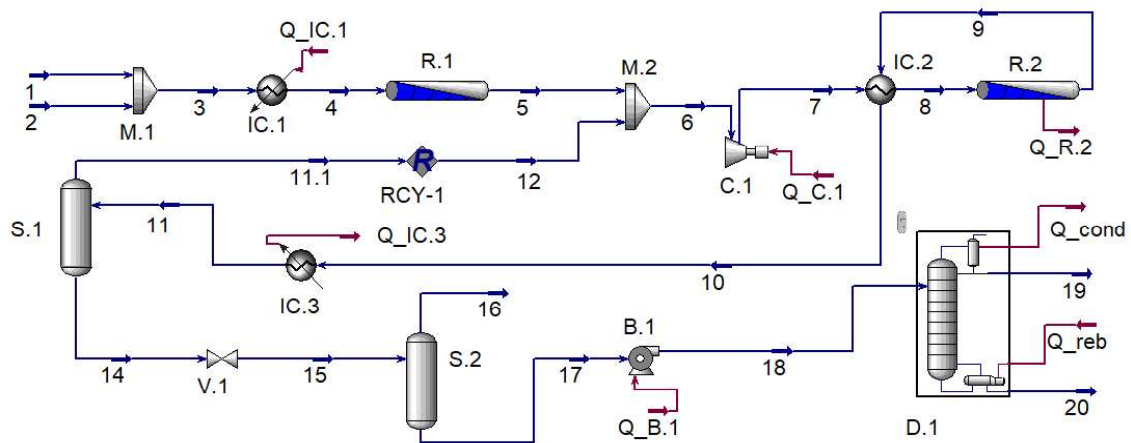


Figura [9]. Diagrama de flujo utilizado en la simulación en HYSYS.

4.3. Simulación en HYSYS.

Para realizar la simulación del proceso, es fundamental determinar previamente los parámetros y las condiciones operativas necesarias. El primer paso consiste en identificar los componentes químicos que participan en esta etapa: hidrógeno (H₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metanol (CH₃OH) y agua (H₂O).

Posteriormente, se selecciona el modelo termodinámico adecuado, una decisión clave para garantizar la precisión de la simulación. Dado que las reacciones ocurren en fase gaseosa bajo condiciones moderadamente no ideales y a altas presiones, se opta por el modelo PRSV, una versión mejorada del modelo clásico de Peng-Robinson, diseñada para mejorar la precisión en la predicción de propiedades termodinámicas en estos sistemas. También funciona bien con sistemas polares, ideal para la parte de purificación del metanol, en la que se utilizan separadores y columna de destilación.

A continuación, se incorporan en el programa las reacciones químicas presentadas en el apartado 3.1 correspondiente a la reacción de oxidación del hidrógeno para formar agua y las reacciones dadas en la síntesis del metanol, junto con sus respectivas ecuaciones cinéticas, las cuales se desarrollan bajo el enfoque de detalle con el modelo catalítico heterogéneo (*Heterogeneous Catalytic*).

Para esta configuración, según bibliografía, se asume una porosidad del lecho del 40% y una densidad del lecho catalítico de 1200 kg/m^3 , en concordancia con los valores reportados por Milani et al. 2015.

Finalmente, se procede a ajustar iterativamente los distintos parámetros de diseño del reactor, tales como la temperatura, la presión y las dimensiones. Este proceso permite optimizar el desempeño del reactor y garantizar un rendimiento adecuado en las condiciones simuladas.

Para la etapa de purificación del metanol se opta por el uso previo de separadores en varias etapas de separación disminuyendo la presión. Con esto se consigue que los gases volátiles, como el hidrógeno y el dióxido de carbono se separen de la fase líquida formada principalmente por metanol y agua. Los reactivos no reaccionados, se recirculan de vuelta al reactor de síntesis. El equipo final es una columna de destilación con la que se separa en el proceso final el metanol purificado por cabezas y el agua residual por colas.

4.4. Dimensionado del reactor.

Para calcular la velocidad real de reacción, se necesita el factor de eficacia interna para tener en cuenta la influencia del transporte de masa y calor en el interior de la partícula catalizadora. El factor de eficacia interna se define como la relación entre la velocidad de reacción global real y la velocidad de reacción que se produciría si toda la superficie interior estuviera expuesta a las condiciones externas de la superficie (concentraciones y temperatura).

El factor de eficacia se calcula por medio del coeficiente de difusión de Knudsen (D_K) representado en la ecuación [23] y [24]:

$$D_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [23]$$

$$D_K = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 513}{\pi \cdot 0,044}} = 3,31 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s} \quad [24]$$

Donde:

- D_K es el coeficiente de difusión Knudsen $m^2 s^{-1}$.
- T es la temperatura absoluta (Kelvin, K).
- R es la constante de los gases ideales $J mol^{-1} K^{-1}$.
- M es la masa molar del reactivo limitante CO_2 ($Kg mol^{-1}$)
- d es el diámetro del poro de la partícula (metros, m).

La ecuación de Knudsen es más adecuada cuando el tamaño de los poros del catalizador es comparable al camino libre medio de las moléculas del gas. Esto ocurre típicamente en medios porosos con poros pequeños. Se toma un valor de 20 nm para el diámetro del poro del catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ según (Behrens, 2009).

Se calcula la difusividad efectiva a partir de la difusividad de Knudsen y de la difusividad molecular en la ecuación [25] y [26].

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_{int}}{\tau} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad [25]$$

$$D_{eff} = \frac{0,4}{1,65} \left(\frac{1}{6,1 \cdot 10^{-5}} + \frac{1}{3,31 \cdot 10^{-6}} \right)^{-1} = 7,62 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s} \quad [26]$$

Donde:

- D_K es el coeficiente de difusión Knudsen $m^2 s^{-1}$.
- D_{AB} es la difusividad molecular $m^2 s^{-1}$.
- D_{eff} es la difusividad efectiva $m^2 s^{-1}$.

- ε_{int} es la porosidad interna del catalizador.
- τ es la tortuosidad del catalizador.

Se obtiene un valor de $7,62 \cdot 10^{-7}$ para la difusividad efectiva.

La constante k_v se calcula por medio de la velocidad de reacción del reactivo limitante (CO_2), la densidad del catalizador y la concentración de este reactivo en el flujo de entrada al reactor.

Para el cálculo de la velocidad de reacción se simula en el programa hsys la planta de síntesis de metanol. Se aplica la cinética correspondiente al sistema ideal, con una eficiencia del catalizador del 100%. Y se simula para las condiciones de operación del reactor (240°C , 40 bares).

Se toman los valores de concentración y velocidad de reacción para la entrada y la salida del reactor.

Se aplican estos valores al cálculo de la constante k_v . En la ecuación [27] y [28] se refleja el cálculo de esta constante.

$$k_v = \frac{(-r_{a.\text{CO}_2})_0 \rho_{cat}}{CA_0} = \frac{1,56 \cdot 10^{-3} \cdot 1200}{0,185} = 10 \text{ s}^{-1} \quad [27]$$

$$k_v = \frac{(-r_{a.\text{CO}_2})_f \rho_{cat}}{CA_f} = \frac{3,53 \cdot 10^{-5} \cdot 1200}{0,141} = 0,3 \text{ s}^{-1} \quad [28]$$

Donde:

- “ k_v ” es la constante de velocidad volumétrica con unidades, s^{-1} .
- CA_0 es la concentración del reactivo limitante a la entrada del reactor Kmol/m^3 .
- $(-r_{a.\text{CO}_2})$ es la velocidad de reacción del reactivo limitante, $\text{Kmol Kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ρ_{cat} es la densidad del catalizador, kg m^{-3}

Los valores de k_v obtenidos se utilizan para el cálculo del módulo de Thiele.

Se calcula el módulo de Thiele a partir de la longitud característica de la partícula de catalizador, la difusividad efectiva y la constante k_v , anteriormente calculada, en la ecuación [29]. En la ecuación [30] se presenta el cálculo con los datos a la entrada del reactor y en la ecuación [31] se muestra el cálculo con los datos de la salida. Se considera la difusividad efectiva constante a lo largo del reactor, debido a la baja

conversión donde la concentración de reactivos y productos, tienen poca variación. Y las condiciones de temperatura y presión, no varían.

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad [29]$$

$$\phi_o = 0,002 \sqrt{\frac{10}{7,62 \cdot 10^{-7}}} = 7,28 \quad [30]$$

$$\phi_f = 0,002 \sqrt{\frac{0,3}{7,62 \cdot 10^{-7}}} = 1,25 \quad [31]$$

Donde:

- L es la longitud característica del sistema, para este se toma el valor del radio de la partícula de catalizador, m.
- k es la constante "k_v" con unidades, s⁻¹.
- D_{AB} es la difusividad molecular m² s⁻¹.
- D_{eff} es la difusividad efectiva m² s⁻¹.

Se calcula la eficacia por medio del módulo de Thiele en la ecuación [32], [33] y [34].

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad [32]$$

$$\eta = \frac{3}{7,28} \left(\frac{1}{\tanh(7,28)} - \frac{1}{7,28} \right) = 0,36 \quad [33]$$

$$\eta = \frac{3}{1,25} \left(\frac{1}{\tanh(1,25)} - \frac{1}{1,25} \right) = 0,9 \quad [34]$$

Donde:

- ϕ es el módulo de Thiele.
- η es la eficiencia del catalizador.

Para estos datos correspondientes a la entrada del reactor y concentración de dióxido de carbono a la entrada del reactor, se obtiene un valor de eficiencia del catalizador del 0,36. Se calcula también la eficiencia del catalizador a la salida del

reactor obteniendo el valor de 0,9. Se estima el promedio de ambas soluciones para el cálculo de la eficiencia del catalizador en el reactor, siendo de 0,65, y se aplica este valor a los factores preexponenciales (A) para la simulación en HYSYS. Es necesario convertir la cinética según lo requiere HYSYS. Los datos obtenidos de la bibliografía y representados en el apartado 3 de cinética de la reacción vienen dados por kilo de catalizador. HYSYS los requiere en volumen. En las ecuaciones [35] y [36] se presenta el cálculo de los factores preexponenciales de la cinética efectiva, teniendo en cuenta que la reacción no se produce de la misma forma en toda la superficie del catalizador.

$$k_{efectiva} = \eta k_o e^{\frac{-E_a}{RT}} \rho (1 - \epsilon b) \quad [35]$$

$$A_{HYSYS} = k_o \eta \rho (1 - \epsilon b) \quad [36]$$

Donde:

- $k_{efectiva}$ es la constante de velocidad efectiva por unidad de volumen de reactor $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.
- k_o es el factor preexponencial de la constante cinética por unidad de masa de catalizador mol kg s^{-1} .
- A_{HYSYS} es el factor preexponencial que HYSYS requiere para introducirlo a la simulación.
- E_a es la energía de activación.
- R es la constante de los gases.
- T es la temperatura absoluta.
- ρ es la densidad del lecho catalítico.
- ϵ_b es la porosidad del lecho.

En la ecuación [37] se muestra el ejemplo del cálculo para la constante cinética de la reacción [1]:

$$k_{efectiva} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right) = 0,65 \cdot 4,89 \cdot 10^7 \exp \left(\frac{-113000}{RT} \right) \cdot \frac{1200 \cdot (1 - 0,4)}{3600} \quad [37]$$

Los parámetros A y E_a serán los que se introduzcan en la cinética heterogénea catalítica en HYSYS para realizar la simulación. Hay que tener en cuenta el cambio de unidades para meter los parámetros en las unidades que pide HYSYS, que son en volumen.

Una vez calculada la eficacia del catalizador se aplica a la cinética de la simulación y se vuelve a simular la planta de síntesis para dimensionar el reactor de síntesis de metanol verde.

El primer paso para el dimensionamiento del reactor es calcular la conversión de equilibrio para la velocidad de reacción que se obtuvo para el cálculo de la eficiencia a la salida del reactor.

En la Figura [10] se simula una longitud de reactor de 20 metros donde la reacción alcanza una conversión de equilibrio de 0,2.

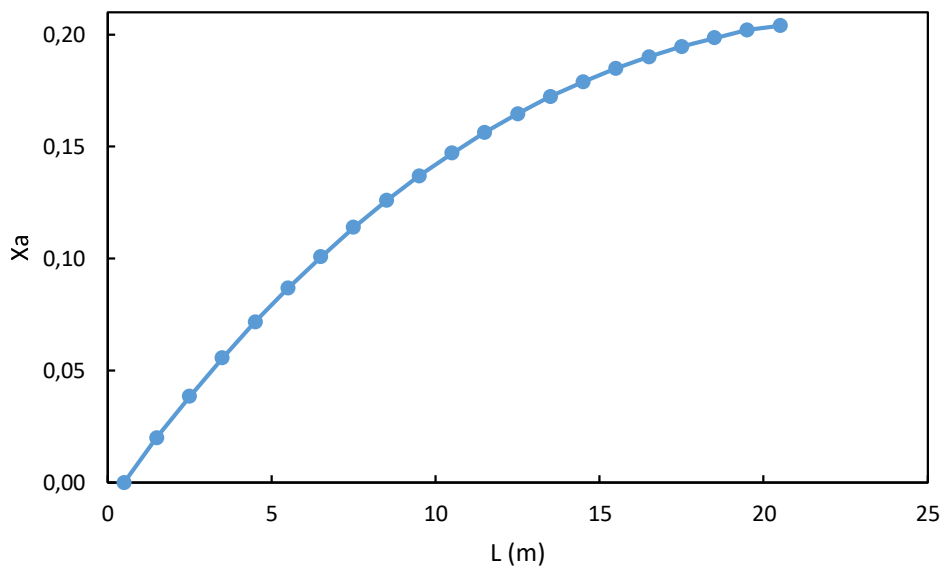


Figura [10]. Conversión en el reactor de síntesis en función de la longitud del lecho.

Para calcular la conversión se toma el criterio de operar al 90% de la conversión de equilibrio. El cálculo se detalla en la ecuación [38].

$$X_A = X_{A,eq} \cdot 0,9 = 0,2 \cdot 0,9 = 0,18 \quad [38]$$

Para una conversión de 0,18 se obtiene por medio de la Figura [], una longitud de lecho catalítico de 14,5 metros.

Se fija como criterio de diseño según Incropera, F. (1986), un valor medio de velocidad de flujo a través de los tubos del reactor. Incropera, F. (1986) recomienda una velocidad entre 1-2 m s⁻¹, por tanto, se fija un valor de 1,5 m s⁻¹.

El caudal obtenido de la simulación que entra al reactor es de 71028 m³ h⁻¹. En este caudal se incluye también la recirculación de los reactivos no reaccionados.

Se fija también según Incropera, F. (1986) el diámetro estandarizado de los tubos del reactor en $1\frac{1}{2}$ " (38 mm). Para ese diámetro corresponde un grosor de 2 mm para los tubos del interior del reactor.

Se calcula el área de cada tubo en la ecuación [39].

$$A_{tubo} = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 = \pi \cdot \left(\frac{0,038 + 0,002}{2}\right)^2 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \quad [39]$$

Se calcula el número de tubos en la ecuación [40] a partir del caudal, el área de tubo y la velocidad de flujo.

$$N_t = \frac{Q_t}{A_{tubo} \cdot v_t} = \frac{19,73}{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5} = 10467 \text{ tubos} \quad [40]$$

Donde:

- N_t es el número de tubos en el interior del reactor multitubular.
- v_t es la velocidad de flujo en el interior de los tubos m s^{-1} .

En la ecuación [41] se calcula el diámetro que tiene el haz de los tubos dentro del reactor. Para realizar ese cálculo se necesita estimar los parámetros K_1 y α . Estos parámetros se estiman a partir del número de pasos y el arreglo de los tubos. Al ser un reactor multitubular, el paso de los tubos es 1. Se toma un arreglo triangular en tresbolillo (Incropera, 1986). Para su estimación se utiliza la Figura [21] presente en el apartado de anexos.

$$D_{ht} = D_{ext} \left(\frac{N_t}{K_1}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = 4 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{10467}{0,319}\right)^{\frac{1}{2,142}} = 5,13 \text{ m} \quad [41]$$

Donde:

- D_{ht} es el diámetro del haz de los tubos que están en el interior del reactor.
- D_{ext} es el diámetro exterior de los tubos, se compone del diámetro y el grosor del tubo.
- K_1 y α son parámetros estimados para el cálculo del diámetro del haz.

El diámetro del casco del reactor se calcula por medio de la Figura [22], localizada en el apartado de Anexos. Se toma una predisposición de tubos de placa fija y en U (Incropera, 1986). Se obtiene un valor de 5,2 m de diámetro para el casco del reactor.

En la Tabla [1] se muestran todos los cálculos referentes al dimensionamiento del reactor.

Tabla [1]. Dimensiones del reactor multitubular de síntesis de metanol.

Longitud reactor (L)	14,50	m
Velocidad superficial	1,5	m/s
Caudal de flujo	19,73	m ³ /s
Diámetro del tubo	0,038	m (1 1/2 ")
Grosor del tubo	0,002	m
Área de tubo unitaria	0,0013	m ²
Diámetro del haz de tubos	5,13	m
Diámetro de la carcasa del reactor	5,20	m
Área total de la sección del reactor	13,15	m ²
Número de tubos	10467	ud

Según "Perry's chemical engineers' handbook", 1998) para el diseño de un reactor la relación entre la longitud del lecho y el diámetro del casco del reactor debe estar en un rango entre 2,5 y 5. En mi caso para una longitud de 14,5 m y un diámetro de 5,2 m, se obtiene una relación de 2,8 m, dentro de ese rango.

De los resultados de la simulación se obtiene la variación de componentes a lo largo del reactor. Se representa en la Figura [11].

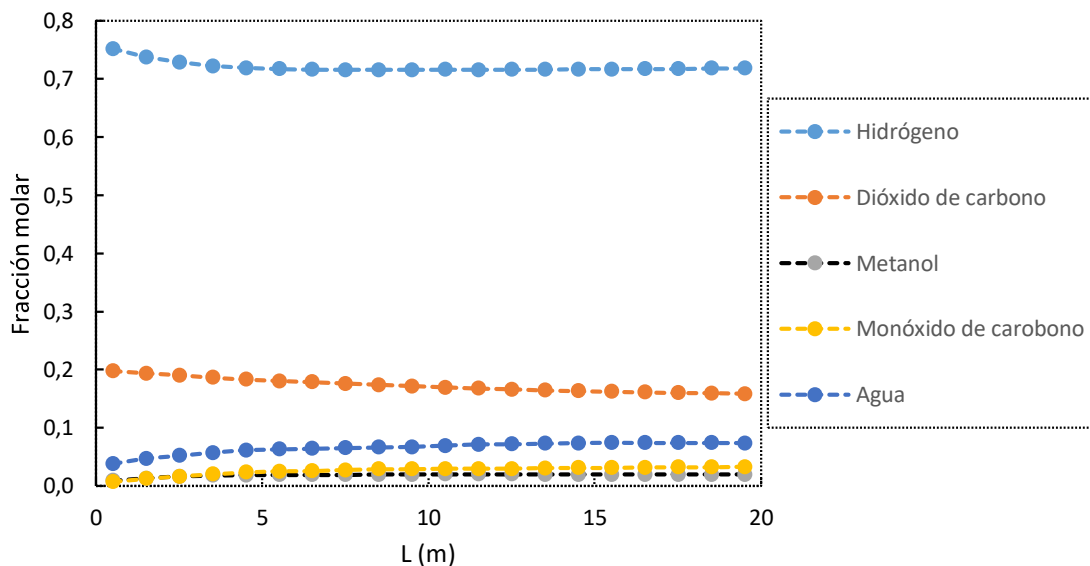


Figura [11]. Fracción molar de los componentes en el reactor de síntesis.

Se observa como los reactivos disminuyen ligeramente y los productos, como lo son el metanol y el agua aumentan. La conversión es pequeña debido a la termodinámica de la reacción de producción de metanol. Esto provoca una producción

pequeña de productos. Además, se produce la descomposición del metanol en agua y monóxido de carbono. Lo que disminuye aún más la producción de metanol.

La presencia de agua en el reactor también desfavorece la producción de metanol, ya que desplaza el equilibrio hacia los reactivos, reduciendo la conversión a metanol, según el principio de Le Chatelier.

4.5. Optimización del reactor multitubular

Para la optimización del reactor multitubular se va a realizar un análisis de sensibilidad a diferentes parámetros del reactor. Se utiliza la herramienta Case Study disponible en HYSYS, para evaluar como varía un parámetro en función de otra variable.

Los parámetros que se estudian son la temperatura en el interior del reactor, la presión y la velocidad en el interior de los tubos del gas.

En la reacción de síntesis de metanol, la conversión de la reacción aumenta a medida que se incrementa la temperatura de la reacción hasta los 300°C, momento en el que la conversión cae debido al equilibrio de reacción. El uso del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ se degrada a temperaturas superiores a 270°C.

El proceso de síntesis de metanol generalmente se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 300°C. Los catalizadores como el Cu/ZnO/Al₂O₃ mejoran la eficiencia de la reacción, pero su limitación en términos de temperatura máxima puede restringir el rendimiento óptimo del proceso.

Además, operar a temperaturas demasiado altas puede acelerar la desactivación del catalizador. Uno de los efectos concretos de la alta temperatura es la sinterización, que aglomera las cristalitas metálicas del catalizador. Este proceso reduce significativamente la superficie activa del catalizador, disminuyendo su eficacia y vida útil.

Por lo tanto, de cara a la optimización de la temperatura de operación se optará por operar a 270°C, maximizando la producción de metanol sin comprometer la estabilidad del catalizador y sin aproximarnos demasiado al equilibrio, lo que daría lugar a un reactor con dimensiones demasiado elevadas. En la Figura [12] se muestra la relación de la variable temperatura de reacción con la conversión de la reacción de síntesis del metanol.

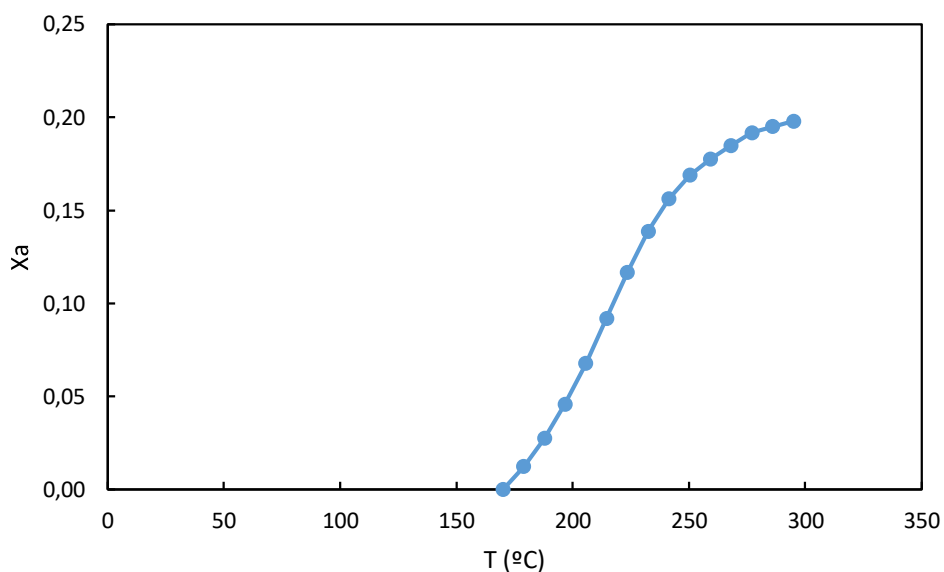


Figura [12]. Relación de la temperatura con la conversión de la reacción.

Otro parámetro por optimizar es la presión de operación. La conversión de la reacción aumenta a medida que se incrementa la presión de la reacción. Este fenómeno se debe a que las condiciones de alta presión favorecen la formación de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, el uso del catalizador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ solo puede soportar presiones máximas de hasta 80 bares.

Los catalizadores como el $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ son esenciales para la eficiencia de la reacción, pero su limitación en términos de presión máxima puede restringir el rendimiento óptimo del proceso. Además, la estabilidad y actividad del catalizador pueden verse afectadas por las condiciones de operación. La estructura del catalizador puede degradarse bajo presiones extremas, lo que reduce su eficacia y vida útil.

Por lo tanto, es necesario encontrar un equilibrio entre la presión de operación y la durabilidad del catalizador para maximizar la producción de metanol sin comprometer la integridad del catalizador. Se representa el perfil en la Figura [13].

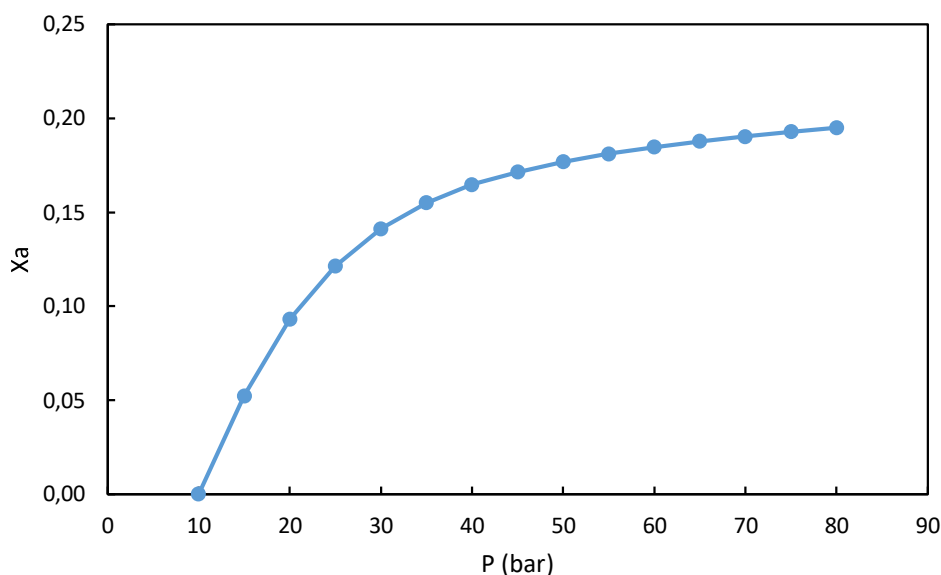


Figura [13]. Perfil de la presión en el reactor y variación de la conversión.

Se observa como la conversión de equilibrio se alcanza próximo a los 80 bares, donde a partir de esta ya se mantiene constante. Este comportamiento es el esperado debido a que al aumentar la presión aumenta la producción de metanol debido al menor número de moles gaseoso según el principio de Le Chatelier.

También se observa como el crecimiento no es proporcional, lo que nos dice, que aumentar la presión sí mejora el equilibrio, pero no mejora la velocidad de forma proporcional, debido a efectos catalíticos o de transporte.

Trabajar por debajo de esta sería lo óptimo para conseguir la máxima conversión posible, pero sin acercarnos mucho al equilibrio. Trabajar entre 50 y 70 bares de presión sería lo óptimo para maximizar la producción de metanol.

El efecto de la velocidad de flujo afecta al número de tubos del reactor y por tanto, a la conversión de la reacción. Se calcula el número de tubos en función de diferentes velocidades de flujo y se simula en HYSYS para obtener la conversión correspondiente. En la Figura [14] se representan los tubos del reactor en función de la velocidad y en la Figura [15] se representa la conversión en función de la velocidad de flujo del reactor de síntesis de metanol.

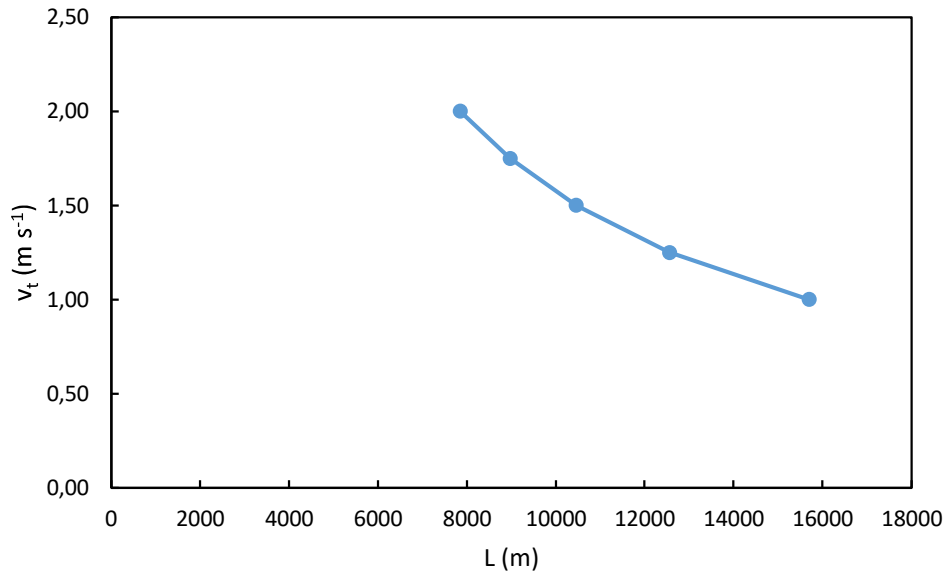


Figura [14]. Curva de la velocidad de flujo frente al volumen del reactor.

A mayor velocidad del flujo, menor será el número de tubos necesarios en el reactor, así mismo, el volumen del reactor también se reducirá.

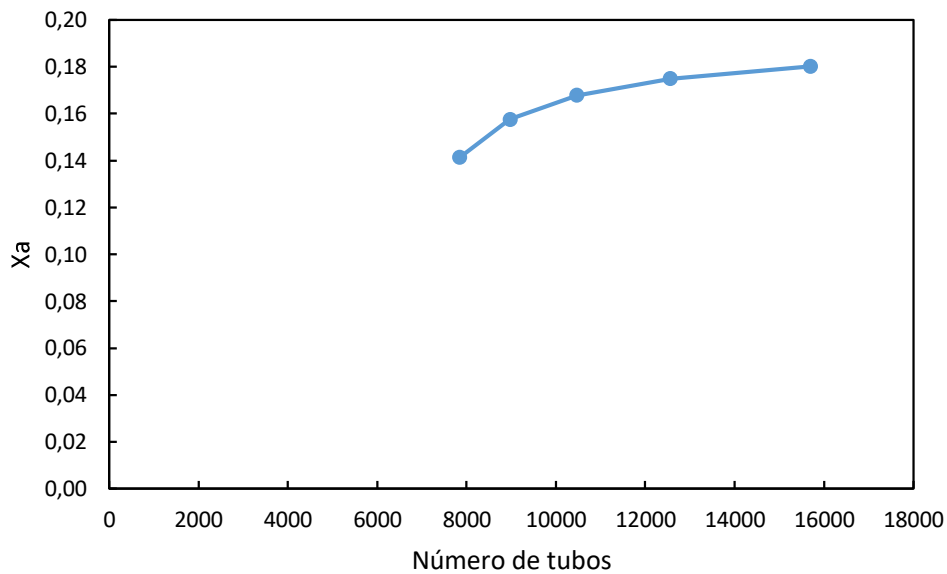


Figura [15]. Curva de la velocidad de flujo frente a la conversión del reactor.

Disminuir el número de tubos y aumentar la velocidad de flujo reduce la conversión debido al menor tiempo de residencia. La velocidad más alta implica que las moléculas de gas pasan más rápido por el reactor.

Al ser reversible y exotérmica La conversión mejora con baja temperatura y alta presión, y también con mayor tiempo de residencia (hasta cierto punto). Aumentar la velocidad del gas reduce el tiempo disponible para alcanzar el equilibrio.

4.6. Columna de destilación

Se aborda el diseño de la columna de destilación destinada a la separación de una mezcla binaria de metanol y agua, en presencia de trazas de dióxido de carbono. La operación de separación se realiza mediante destilación continua, empleando una configuración con condensador parcial en la cabeza de la columna. Este diseño permite no solo obtener un destilado líquido enriquecido en metanol, sino también gestionar adecuadamente la purga de gases no condensables, como el CO_2 , que permanecen en fase vapor a las condiciones de operación del condensador.

El metanol y el agua presentan un comportamiento de mezcla con un punto de ebullición dependiente de la composición, por lo que el proceso de destilación se basa en las diferencias de volatilidad entre ambos componentes. La presencia de dióxido de carbono, aunque en cantidades reducidas, requiere la incorporación de un sistema de condensación parcial que permita su evacuación sin afectar significativamente la pureza del destilado líquido ni el balance de reflujo de la columna.

Se presenta el planteamiento de diseño, los criterios de selección de equipos y las principales condiciones de operación para lograr la separación eficiente de los componentes, considerando tanto los aspectos termodinámicos de la mezcla como las particularidades operativas asociadas al manejo de los gases no condensables.

La presión de trabajo de la columna se fija en 2 bar absolutos, lo cual permite un compromiso adecuado entre eficiencia de separación, requerimientos energéticos y control de temperatura en las distintas secciones de la columna.

El condensador parcial opera a una temperatura de 65°C . A esta condición, se condensa la mayor parte del metanol, mientras que los componentes menos condensables permanecen en fase vapor y se retiran por el venteo de cabeza. Se ha establecido una relación de reflujo de 1.5, lo que implica que por cada mol de destilado extraído, se recirculan 1.5 moles de líquido condensado hacia la cabeza de la columna.

El caudal de reflujo en operación es de 320 kmol/h , lo que asegura un adecuado flujo descendente de líquido en la columna, favoreciendo el contacto vapor-líquido necesario para el intercambio de masa eficiente en cada plato.

En la Figura [16] se muestra el monitor de simulación de la columna. Se fijan 3 grados de libertad, la temperatura del condensador, el caudal de reflujo y la relación de reflujo.

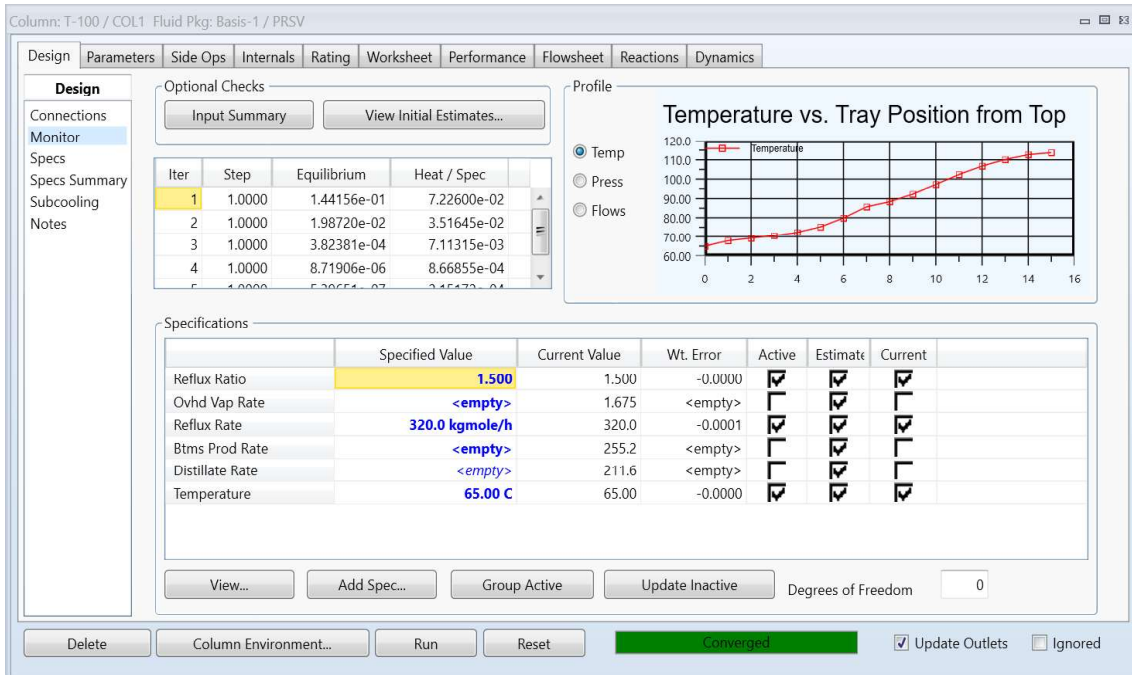


Figura [16]. Monitor de simulación de la columna de destilación.

La columna cuenta con un total de 14 platos teóricos. La alimentación de la mezcla se introduce en el plato 7, lo que divide la columna en dos secciones: la de enriquecimiento (superior) y la de agotamiento (inferior).

En la Tabla [2] se muestran los datos de las corrientes de alimentación, el rectificado, el destilado y el venteo en el condensador parcial. En la Tabla [3] se presentan las composiciones de dichas corrientes.

Tabla [2]. Corrientes de materia en la columna de destilación.

	Total (kmol/h)	CO ₂ (kmol/h)	CH ₃ OH (kmol/h)	H ₂ O (kmol/h)
Alimentación	469	0,33	223	245
Destilado	212	0,14	211	0,06
Venteo condensador parcial	1,68	0,19	1,48	0
Rectificado	255	0	10,5	245

Tabla [3]. Composición de las corrientes de la columna de destilación.

	CO ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
Alimentación	0,001	0,477	0,523
Destilado	0,001	0,999	0
Venteeo condensador parcial	0,116	0,883	0
Rectificado	0	0,04	0,96

Con estas condiciones de operación se consigue en el destilado una corriente de metanol con una producción de 6766 kg/h y con una pureza de 99,9%, conocida coloquialmente como una pureza de tres nueves.

Se muestra en la Figura [17] la evolución de la temperatura en el interior de la columna.

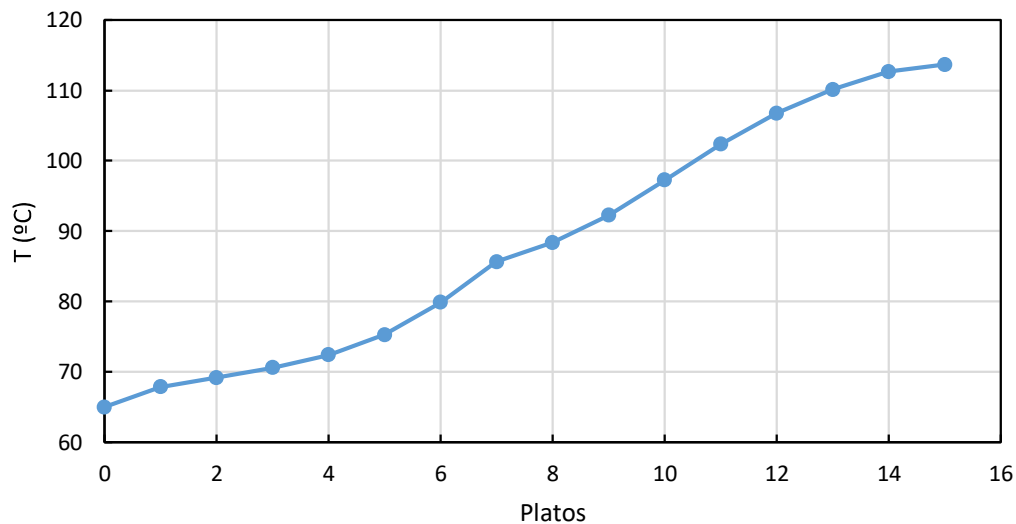


Figura [17]. Variación de la temperatura en el interior de la columna.

El plato 0 hace referencia al condensador y el plato 15 hace referencia al calderín.

En la Figura [18] se incluye el gráfico de la variación de las fracciones molares de metanol y agua en cada plato de la columna. Teniendo al metanol como componente ligero en cabezas y al agua como componente pesado en colas.

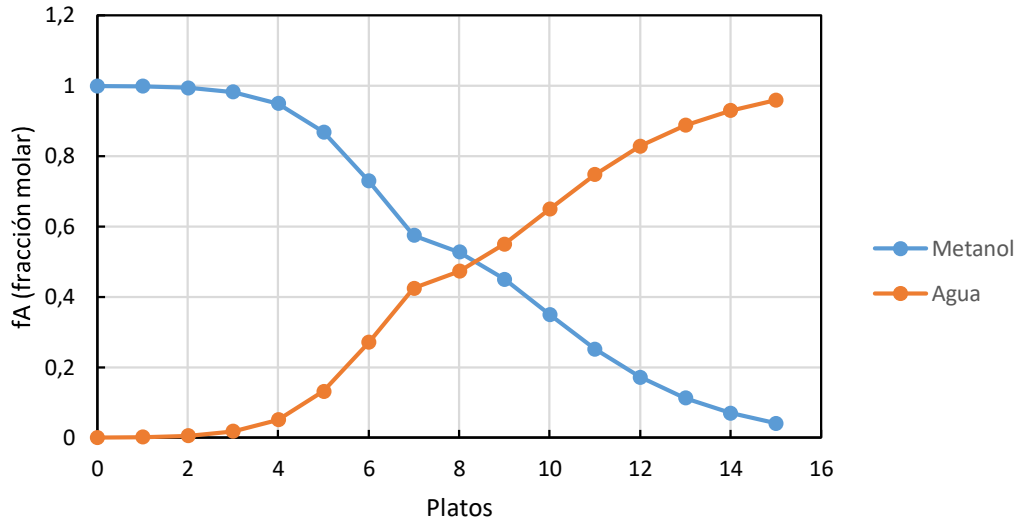


Figura [18]. Fracción molar del metanol y el agua en la columna de destilación.

En la Tabla [4] se recogen los datos utilizados para la simulación de la columna de destilación y los resultados dados por HYSYS.

Tabla [4]. Resumen del diseño de la columna de destilación (D.1).

Presión de trabajo (bar)	2
Temperatura condensador parcial (°C)	65
Relación de reflujo	1,5
Caudal de reflujo en operación (kmol/h)	320
Platos teóricos	14
Metanol producido (kg/h)	6766
Pureza del metanol (%)	99,9
Diámetro de la columna (m)	2,4
Altura de la columna entre tangentes	11,1

4.7. Integración energética

Para optimizar el consumo energético de la planta, se llevará a cabo una integración energética mediante el programa Aspen Energy Analyzer, el cual forma parte del mismo paquete de herramientas de simulación industrial que incluye Aspen HYSYS, utilizado previamente para el diseño detallado de la planta de producción de metanol verde.

Esta integración permitirá analizar y mejorar el aprovechamiento del calor residual del proceso mediante la síntesis de redes de intercambio térmico (pinch analysis), con el objetivo de reducir la demanda de servicios energéticos externos como vapor y agua de refrigeración. De este modo, se maximiza la eficiencia energética global

del sistema, se minimizan los costes operativos y se contribuye a reducir la huella de carbono asociada al proceso.

En la Tabla [5] se resumen las corrientes energéticas del proceso que están sin compensar.

Tabla [5]. Corrientes de energía del proceso para la integración energética.

	T.in (°C)	T.out (°C)	Q (kW)
Q_IC1	59	100	484
Q_IC3	77	40	12289
Q_R.2	240	239	428
Q_cond	65	64	6100
Q_reb	112,7	113,7	7022

Se calcula la curva compuesta de la integración para calcular los servicios mínimos de vapor y agua de refrigeración. Se toma como intervalo mínimo entre la corriente fría y caliente una diferencia de 5°C. La curva compuesta se representa en la Figura [19].

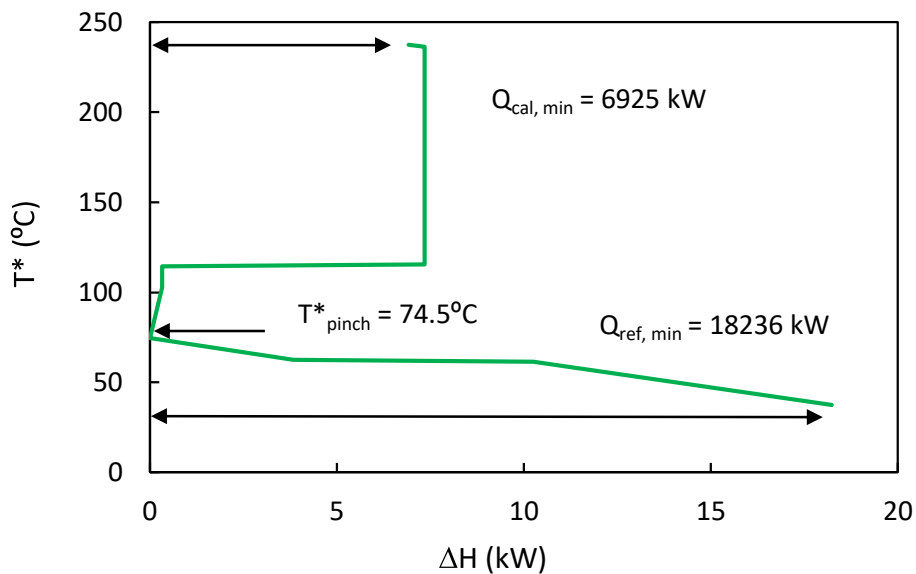


Figura [19]. Curva compuesta para la integración energética.

Se obtiene un consumo energético de vapor de alta presión de 6925 kW. Por contra parte se obtiene un consumo de agua de refrigeración de 18236 kW. El punto pinch es la mínima diferencia de temperatura entre las curvas compuestas de calor, el lugar donde el exceso de calor de corrientes calientes no puede aprovecharse más y donde las corrientes frías ya no pueden recibir más calor de proceso. El pinch tiene una

temperatura en la curva compuesta de 74,5 °C. Para las corrientes calientes, el pinch se encuentra a 77 °C y para las corrientes frías, tiene una temperatura de 72 °C.

Se calcula el número mínimo de intercambiadores y la unión de estos entre las corrientes energéticas de la planta. Se busca minimizar el consumo de energía de la planta, para ello, se neutralizarán, por debajo del pinch, las corrientes frías y las calientes se compensan con agua fría. Por encima del pinch, se neutralizan las corrientes calientes, y las frías se compensan con vapor de media. Se muestra el esquema utilizado en el cálculo de los intercambiadores en la Figura [20].

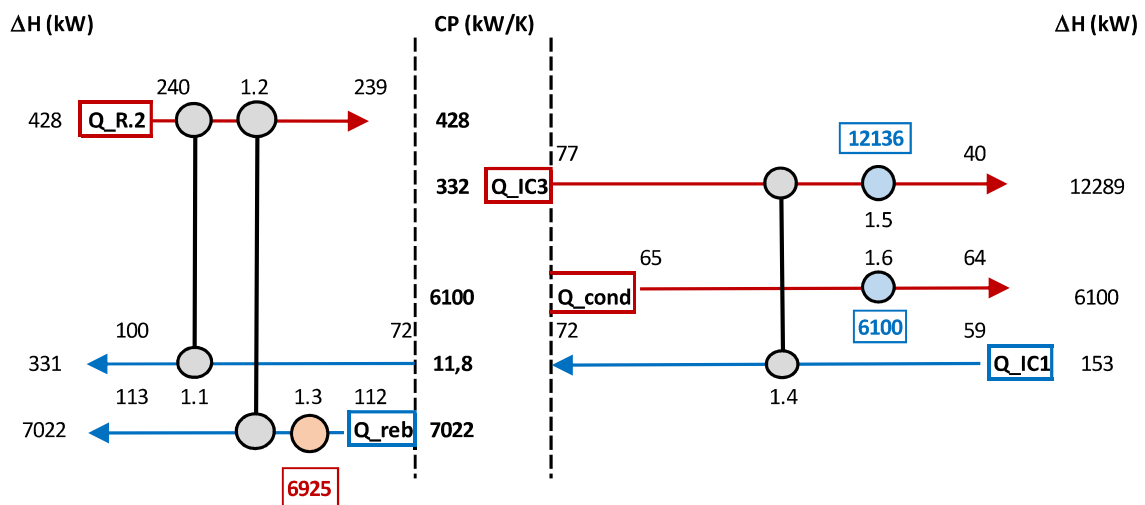


Figura [20]. Red de cambiadores de calor.

Se obtiene un total de 6 intercambiadores, 3 uniendo corrientes de proceso y otros 3, empleados en el suministro de los servicios. Se adjuntan los intercambiadores en la Tabla [6].

Tabla [6]. Intercambiadores de calor de la integración energética.

	Potencia (kW)	UA (kW K ⁻¹)	U (kW m ⁻² K ⁻¹)	A (m ²)
Intercambiador de calor (IC.1.1)	331	41	1,5	27
Intercambiador de calor (IC.1.2)	97	134	0,5	269
Intercambiador de calor (IC.1.3)	6925	2786	0,9	3096
Intercambiador de calor (IC.1.4)	153	22	0,25	90
Intercambiador de calor (IC.1.5)	12136	802	0,5	1604
Intercambiador de calor (IC.1.6)	6100	2454	1	2454

4.8. Evaluación económica

El simulador Hysys permite calcular y realizar un análisis económico de la planta de síntesis. Se representa el resumen del coste de la planta de síntesis dividido en coste de materias primas (hidrógeno verde y dióxido de carbono biogénico), CAPEX (Coste del capital) para el coste de los equipos y su instalación, OPEX (Coste operacional) para el coste de consumibles y servicios auxiliares. En la Tabla [6] se representa el coste de capital, CAPEX, en la Tabla [7] se representa el coste operacional OPEX.

Tabla [6]. Resumen de costes CAPEX para la planta de síntesis de metanol.

Coste de los equipos [€]	12.587.203 €
Instalación y montaje de los equipos [€]	6.760.669 €
Otros costes de capital [€]	6.523.228 €

Tabla [7]. Resumen de costes OPEX para la planta de síntesis de metanol.

Coste materias primas [€/año]	63.570.951 €
Precio de las ventas de producto [€/año]	82.978.224 €
Coste de servicios de planta [€/año]	6.369.857 €
Otros costes operacionales [€/año]	2.214.263 €

Para coste de las materias primas se consumen 925 kmol/h de hidrógeno y 244 kmol/h de dióxido de carbono biogénico. El coste del hidrógeno verde precio venta se encuentra entre 4 y 7 euros por kilo de hidrógeno verde, se toma un valor de 4 euros asociado a plantas de gran producción, como lo es esta. El precio de dióxido de carbono biogénico se encuentra a 75 euros la tonelada de dióxido de carbono. Y el precio de venta del metanol se encuentra entre 800 y 1.600 USD por tonelada, según la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA). Por lo que se toma un valor de venta de 1400 euros por tonelada.

Dentro de otros costes operacionales se incluye el coste de personal, mantenimiento, logística, seguros y licencia. Y dentro de otros costes de capital se incluye transporte de los equipos, cimentación, estructuras de soporte, pruebas FAT y SAT, puesta en marcha, ingeniería y diseño de detalle.

En la Tabla [8] se desglosa el coste capital de los equipos y su instalación.

Tabla [8]. Coste de equipos e instalación de la planta de metanol.

	Coste del equipo [€]	Coste instalación [€]
Reactor deoxo (R.1)	73.400 €	142.000 €
Intercambiador de calor (IC.2)	5.397.300 €	4.199.700 €
Bomba (B.1)	6.200 €	35.300 €
Intercambiador de calor (IC.1.1)	2.594 €	1.141 €
Intercambiador de calor (IC.1.2)	8.146 €	3.584 €
Intercambiador de calor (IC.1.3)	112.241 €	49.386 €
Intercambiador de calor (IC.1.4)	4.696 €	2.066 €
Intercambiador de calor (IC.1.5)	174.571 €	76.811 €
Intercambiador de calor (IC.1.6)	99.955 €	43.980 €
Separador (S.2)	21.300 €	110.300 €
Reactor metanol (R.2)	773.700 €	494.800 €
Separador (S.1)	422.800 €	183.300 €
Compresor (C.1)	5.152.700 €	750.400 €
Columna de destilación (D.1)	192.100 €	279.500 €
Condensador columna (D.1)	82.800 €	221.900 €
Bomba de reflujo (D.1)	6.800 €	36.900 €
Calderín (D.1)	55.900 €	129.600 €

Resalta el coste del intercambiador de calor IC.2 debido a que maneja caudales muy grandes y el área de intercambio tiene que ser muy elevada para conseguir la temperatura de salida que se busca.

Los servicios (Utilities) se desglosan en la Tabla [9].

Tabla [9]. Coste de servicios de la planta de metanol.

	Tasa	Coste por hora	Coste anual
Electricidad (kW)	4234	328 €	2.874.554 €
Agua de refrigeración (m ³ h ⁻¹)	1570	73 €	638.733 €
Vapor de media (100 psi) (t h ⁻¹)	12,2	326 €	2.856.569 €

Se calcula el Van según la ecuación [42] donde se toma un valor de intereses del 8%, y se estima una vida útil de la planta de 25 años.

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+r)^t} - I \quad [42]$$

Donde:

- r es la tasa de descuento.

- F_t flujo de caja neto en el año t .
- I es la inversión inicial.

Para un coste de capital fijo inicial de 25.871.100 €, unos gastos operacionales de 72.155.071 €, y un precio de venta de metanol de 82.978.224 €, se obtiene un beneficio de 10.823.153 €. Usando estos datos se obtiene un VAN 89.663.636 €.

Se calcula el TIR en la ecuación [43]. Con el TIR se calcula la rentabilidad del proyecto.

$$0 = -I + \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1 + TIR)^t} \quad [43]$$

Se obtiene un TIR del 42% para el proyecto. Se obtiene un buen porcentaje de TIR, siendo un proyecto ciertamente rentable y atractivo para invertir en él.

El coste de producción de metanol se calcula en la ecuación [44]. Se divide el coste de producción anual de metanol entre los kilos que se producen al año.

$$\frac{72155071 \frac{\text{€}}{\text{año}}}{6766 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 8760 \frac{\text{h}}{\text{año}}} = 1,22 \frac{\text{€}}{\text{kg}} \text{ de Metanol} \quad [44]$$

Se obtiene un coste de producción por kilo de metanol de 1,22 €. En la Tabla [10] se representan los resultados del análisis económico del proyecto.

Tabla [10]. Análisis económico.

VAN	89.663.636 €
TIR	42%
Coste de producción (€/kg)	1,22

Se obtiene un balance económico positivo, siendo un proyecto rentable y con un costo de producción competitivo en el mercado actual.

4.9. Análisis huella de carbono

El análisis de la huella de carbono alcanza todos los consumos eléctricos, los consumos de agua de refrigeración, el vapor generado por gas natural, y los gases de efecto invernadero que acompañan al uso de las materias primas en el proceso.

Se realiza el cálculo de toneladas de dióxido de carbono equivalente que se produce en un año de funcionamiento de la planta.

Para el cálculo de los kilos de CO₂ equivalente se utilizan factores de emisiones recogidos a través de la bibliografía. En la Tabla [11] se recogen los factores de emisión utilizados.

Tabla [11]. Factores de emisión utilizados en el cálculo de la huella de carbono.

Flujo	Factor de emisión	Referencia
Electricidad	0.05 kg CO ₂ -eq/kWh	Energía renovable (eólica/solar)(IPCC report)
Agua refrigeración	0.15 kg CO ₂ -eq/m ³	Bombeo + tratamiento (Climatiq)
Vapor	0.19 kg CO ₂ -eq/kg vapor	Generación con combustible (ipcc.ch)
CO ₂ (fermentación)	0.1 kg CO ₂ -eq/kg	CO ₂ biogénico (Wang et al., 2025)
H ₂ (verde)	2.5 kg CO ₂ -eq/kg	Electrólisis con renovable (iea.org)

Se estima un periodo de 365 días de operación al año para el cálculo. En la ecuación [45] se refleja el cálculo correspondiente a la generación de CO₂ que produce el consumo eléctrico anual. Se supone que el consumo eléctrico será de origen renovable.

$$\frac{4234 \text{ KJ}}{\text{s}} \cdot \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \cdot \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{0,05 \text{ Kg } CO_2}{\text{KWh}} \cdot \frac{1 \text{ ton}}{1000 \text{ kg}} = 1854 \frac{\text{ton } CO_2}{\text{año}} \quad [45]$$

Otro ejemplo en la ecuación [46] y [47] se calculan las toneladas al año de CO₂ que produce el consumo de agua de refrigeración.

$$\frac{18236 \text{ kW}}{4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot (45 - 15)} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ kg}} \cdot 24 \text{ h} \cdot 365 \text{ días} \cdot \frac{1 \text{ Mm}^3}{1000000 \text{ m}^3} = 4,6 \text{ Mm}^3 \quad [46]$$

$$4,6 \text{ Mm}^3 \cdot \frac{0,15 \text{ Kg } CO_2}{\text{KWh}} \cdot \frac{1 \text{ ton}}{1000 \text{ kg}} = 688 \frac{\text{ton } CO_2}{\text{año}} \quad [47]$$

En la Tabla [12] se presenta el resumen de resultados del cálculo de las toneladas de CO₂ equivalente para cada servicio y materias primas.

Tabla [12]. Resumen de resultados del cálculo de la huella de carbono.

Flujo	Consumo anual	Factor de emisión usado	ton CO ₂ -eq/año
Electricidad	37.089.840 kWh	0.05 kg CO ₂ -eq/kWh (renovable)	1854
Agua de refrigeración	4.6 millones m ³	0.15 kg CO ₂ -eq/m ³	688
Vapor (combustible)	106872 ton	0.19 kg CO ₂ -eq/kg	20270
CO ₂ capturado	75.602.233 kg	0.1 kg CO ₂ -eq/kg (proceso biológico)	7560
H ₂ verde (electrólisis)	10.387.876 kg	2.5 kg CO ₂ -eq/kg (electrólisis)	25696
Total	-	-	56069

El sumatorio total de un año de operación en la planta de síntesis aportan a la huella de carbono 56069 toneladas CO₂-eq/año. Los valores con más peso corresponden a la generación de vapor debido al uso de combustible de origen fósil para su producción. Y la materia prima hidrogeno verde, se utiliza un factor de emisión correspondiente a todo su ciclo de vida de producción, por eso ese valor elevado. Ya que tanto el hidrógeno verde y el dióxido de carbono biogénico tienen un factor de emisión cero.

Se calcula en la ecuación [48] las toneladas de CO₂ equivalentes por tonelada producida de metanol.

$$\frac{56069 \text{ ton eq } CO_2}{6766 \frac{kg}{h} \cdot 24 \text{ h} \cdot 365 \text{ días} \cdot 1000 \text{ ton}} = 0,95 \frac{\text{ton de } CO_2 \text{ eq}}{\text{ton de metanol producido}} \quad [48]$$

Una relación de 0.95 toneladas de CO₂ equivalente emitidas por tonelada de metanol producido indica un proceso con una huella de carbono significativamente menor que la producción convencional de metanol, que suele emitir entre 1.3 y 3.0 t CO₂-eq/t.

Este valor refleja un avance notable hacia un metanol más sostenible, especialmente si se utilizan hidrógeno verde y CO₂ biogénico como materias primas. Aunque no es completamente neutro en carbono, se encuentra cerca, y las emisiones restantes provienen principalmente de fuentes indirectas como el vapor generado con combustibles fósiles y consumo de agua. Esto señala áreas claras de mejora, como sustituir el vapor fósil por fuentes renovables y asegurar un suministro eléctrico 100 % limpio, lo que permitiría reducir aún más la huella.

Además, este indicador puede emplearse como una métrica de sostenibilidad útil para evaluar el desempeño ambiental del proceso y compararlo con otras tecnologías de producción, así como para destacar el valor del metanol verde en mercados emergentes y regulaciones climáticas.

5. CONCLUSIONES

La producción de metanol verde a partir de dióxido de carbono biogénico e hidrógeno verde es técnicamente viable mediante la síntesis catalítica en reactores multitubulares isotérmicos. La termodinámica de la reacción, fuertemente exotérmica, requiere un control riguroso de la temperatura para maximizar la conversión y preservar la actividad del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃.

Se ha demostrado que la presión de operación tiene un efecto muy favorable sobre el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de metanol, siendo óptimos los rangos industriales de 50 a 80 bar. Por su parte, la temperatura óptima de operación se sitúa entre 220 °C y 270 °C, evitando temperaturas superiores que comprometerían tanto el equilibrio como la vida útil del catalizador.

La reacción secundaria de desplazamiento del gas de agua (RWGS, ecuación [6]) limita la eficiencia global, especialmente a temperaturas elevadas y en presencia de vapor de agua. El control de las relaciones molares H₂/CO₂, así como la implementación de un sistema control de temperatura (isotérmico), permite minimizar el impacto de esta reacción secundaria.

Mediante la simulación en HYSYS del reactor PFR con cinética adecuada, se han reproducido los perfiles de conversión y temperatura esperados, validando el modelo planteado. La integración de herramientas de modelización permite dimensionar adecuadamente los reactores y evaluar el impacto de las condiciones operativas.

A partir del análisis económico realizado, se obtiene un Valor Actual Neto (VAN) de 89.663.636 €, lo que indica que el proyecto genera un retorno económico significativamente superior a la inversión inicial, considerando una tasa de descuento del 8 %. Asimismo, la Tasa Interna de Retorno (TIR) alcanza un 42 %, muy por encima del valor de referencia, lo que refuerza la viabilidad financiera de la planta. El coste de producción del metanol verde se estima en 1,22 €/kg, un valor competitivo considerando el contexto actual del mercado de combustibles sostenibles. Estos resultados reflejan que los flujos netos de caja anuales son positivos y sostenidos a lo largo de la vida útil del proyecto (25 años), garantizando una rentabilidad sólida. En conjunto, se puede concluir que la implantación de esta planta de producción de metanol verde es económicamente rentable y alineada con los objetivos de descarbonización industrial.

El análisis de la huella de carbono del proceso de producción de metanol verde revela que, pese al uso de CO₂ biogénico como materia prima, existen fuentes de emisiones indirectas significativas asociadas al proceso. La principal contribución a las emisiones de gases de efecto invernadero corresponde a la generación de vapor

mediante la combustión de combustibles fósiles, con un impacto de aproximadamente 30.000 toneladas de CO₂-eq anuales, lo que representa cerca del 45% del total. En segundo lugar, destaca la aportación derivada del ciclo de vida del hidrógeno verde empleado (aprox. 25.000 toneladas CO₂-eq/año), evidenciando que, si bien el hidrógeno es producido a partir de fuentes renovables, su obtención aún presenta una carga ambiental asociada, principalmente debida a la fabricación de los electrolizadores, el consumo energético durante la electrólisis y el mix eléctrico utilizado. Estos resultados muestran la importancia de optimizar la integración energética del proceso, reducir el uso de vapor fósil (por ejemplo, mediante recuperación de calor de proceso o electrificación de la generación de vapor) y seguir avanzando en la descarbonización de la cadena de suministro del hidrógeno verde para alcanzar un impacto neto de carbono más favorable.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HANSON, F. (1978). The reaction between H₂ and O₂ over supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 53(1), 56–67. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90007-6)
- Samimi, F., Karimipourfard, D., & Rahimpour, M. R. (2018). Green methanol synthesis process from carbon dioxide via reverse water gas shift reaction in a membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 140, 44–67. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.001>
- GRAAF, G. H., H. SCHOLTENS, E. J. STAMHUIS y A. A. C. M. BEENACKERS. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. En línea. *Chemical Engineering Science*, vol. 45 (1990), n° 4, pp. 773–783. ISSN 0009-2509. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)85001-t](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)85001-t).
- Pedersen, T. H., Schultz, R. H., Kær, S. K., & Hoffmann, P. F. J. (2014). *Technical and economic assessment of methanol production from biogas*. Aalborg: LAP LAMBERT Academic Publishing
- Zhu, L., Wang, Y., Wang, Y., & Wang, Z. (2022). The design of new process, parametric analysis, technical and economic analysis of methanol production from biogas. *Multiscale and Multidisciplinary Modeling, Experiments and Design*. <https://doi.org/10.1007/s41939-022-00121-0>
- Gnanamani, M.K., Jacobs, G., Keogh, R.A., Shafer, W.D., Sparks, D.E., Hopps, S.D., Thomas, G.A., Davis, B.H., 2015. Fischer–Tropsch synthesis: effect of pretreatment conditions of cobalt on activity and selectivity for hydrogenation of carbon dioxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 499, 39–46.
- Ayers, K. E., Anderson, E. B., Capuano, C., Carter, B., Dalton, L., Hanlon, G., Manco, J., & Niedzwiecki, M. (2019). Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. *ECS Transactions*, 33(1), 3–15. <https://doi.org/10.1149/1.3484496>
- Farsi, M., & Jahanmiri, A. (2011). Application of water vapor and hydrogen-permselective membranes in an industrial fixed-bed reactor for large scale methanol production. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12), 2728–2735. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.05.012>
- Arab, S., Commenge, J.-M., Portha, J.-F., & Falk, L. (2014). Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2598–2608. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.009>
- Mohd Fuad, M. N., Hussain, M. A., & Zakaria, A. (2012). Optimization strategy for long-term catalyst deactivation in a fixed-bed reactor for methanol synthesis

- process. *Computers & Chemical Engineering*, 44, 104–126. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.05.003>
- Milani, D., Khalilpour, R., Zahedi, G., & Abbas, A. (2015). A model-based analysis of CO₂ utilization in methanol synthesis plant. *Journal of CO₂ Utilization*, 10, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.02.003>
 - Anicic, B., Trop, P., & Goricanec, D. (2014). Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. *Energy*, 77, 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.069>
 - Robertson Munro, F., & Cairney, P. (2020). A systematic review of energy systems: The role of policymaking in sustainable transitions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109598. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109598>
 - Reddy, V. J., Hariram, N. P., Maity, R., Ghazali, M. F., & Kumarasamy, S. (2023). Sustainable E-Fuels: Green Hydrogen, Methanol and Ammonia for Carbon-Neutral Transportation. *World Electric Vehicle Journal*, 14(12), 349. <https://doi.org/10.3390/wevj14120349>
 - North America green methanol market poised to reach \$144.2 M by 2028, driven by demand for sustainable fuels and chemical feedstock. (2024). *Focus on Catalysts*, 2024(4), 3–4. <https://doi.org/10.1016/j.focat.2024.04.009>
 - Bustos Rojas, N., & Gómez Herrera, M. (2014). Metanol como alternativa para la generación de combustibles limpios.
 - Global direct methanol fuel cells market size to worth \$12.6 M by 2033: CAGR of 17.2%. (2024). *Focus on Catalysts*, 2024(10), 3. <https://doi.org/10.1016/j.focat.2024.10.007>
 - Patil, K., Patil, M., Pustode, P., Umathe, P., Rajebhosale, A., & Rathod, A. (2024). Hydrogen Production using PEM Electrolyzer. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 12(5), 3838–3845. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2024.61720>
 - Li, H., Wang, H., Bessarabov, D., & Zhao, N. (2016). PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. Taylor & Francis Group.
 - Jeroro, E., & Bussche, K. V. (2016). The role of characterization and modeling techniques in fostering the era of computer-based catalyst and reactor

- design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.005>
- DIMIAN, Alexandre C., Costin Sorin BILDEA y Anton A. KISS. Methanol. En línea. En: *Applications in design and simulation of sustainable chemical processes*, pp. 101–145. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63876-2.00003-6>.
 - [https://www.google.es/maps/search/PoI%C3%ADgono+Industrial+de+Guadarranque+\(San+Roque,+C%C3%A1diz\)/@36.2028881,-5.4272185,14.5z?entry=tu&g_ep=EgoyMDI1MDEyMi4wIKXMDSOASAFQAw%3D%3D](https://www.google.es/maps/search/PoI%C3%ADgono+Industrial+de+Guadarranque+(San+Roque,+C%C3%A1diz)/@36.2028881,-5.4272185,14.5z?entry=tu&g_ep=EgoyMDI1MDEyMi4wIKXMDSOASAFQAw%3D%3D)
 - CAÑETE, Benjamín. Aprovechamiento del gas natural con alto contenido de CO₂. 2014.
 - Prakash, G. K. S., Olah, G., & Goepfert, A. (2019). Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *ECS Transactions*, 35(11), 31–40. <https://doi.org/10.1149/1.3645178>
 - ERICSSON, Karin. *Biogenic carbon dioxide as feedstock for production of chemicals and fuels: A techno-economic assessment with a European perspective*. Miljö-och energisystem, LTH, Lunds universitet, 2017.
 - Behrens, M. (2009). Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al₂O₃) catalysts. *Journal of Catalysis*, 267(1), 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.009>
 - Incropera, F. (1986). *Computer Methods: Supplement to Accompany Heat and Mass Transfer, and Fundamentals of Heat Transfer* (2a ed.). John Wiley & Sons Inc.
 - Perry's chemical engineers' handbook. (1998a). *Choice Reviews Online*, 35(06), 35–3079–35–3079. <https://doi.org/10.5860/choice.35-3079>
 - <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/chapter/technical-summary/>
 - Wang, M., Cai, H., Liu, X., Kwon, H., Gracida-Alvarez, U., Kar, S., Do, T., Ou, L., Sykora, T., & Elgowainy, A. (2025). *Life Cycle Analysis of Greenhouse Gas Emissions of Clean Fuels with the R&D GREET 2024 Model*. Office of Scientific and Technical Information (OSTI). <https://doi.org/10.2172/2520162>
 - <https://www.climatiq.io/ecoinvent-data>

- <https://www.ipcc.ch/report/2019-refinement-to-the-2006-ipcc-guidelines-for-national-greenhouse-gas-inventories/>
- <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024/ghg-emissions-of-hydrogen-and-its-derivatives>.
- Bisotti, F., Fedeli, M., Prifti, K., Galeazzi, A., Dell'Angelo, A., & Manenti, F. (2022). Impact of Kinetic Models on Methanol Synthesis Reactor Predictions: In Silico Assessment and Comparison with Industrial Data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(5), 2206–2226. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04476>

7. ANEXOS

7.1. Lista de Símbolos.

Símbolo	Unidad SI	Descripción
X_A	[-] o [%]	Fracción de conversión de CO_2
$X_{A.eq}$	[-] o [%]	Fracción de conversión de equilibrio de CO_2
η	[-]	Eficiencia del catalizador por difusión
k	$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$	Constante de velocidad de reacción
K_x	$m^3\ mol^{-1}$	Constantes de equilibrio de adsorción
K_{px}	$m^6\ mol^{-2}$	Constante de equilibrio
$k_{efectiva}$	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$	Constante de velocidad efectiva por unidad de volumen de reactor
k_0	$mol\ kg\ s^{-1}$	Factor preexponencial de la constante cinética por unidad de masa de catalizador
D_K	$m^2\ s^{-1}$	Difusividad de Knudsen en poro
D_{eff}	$m^2\ s^{-1}$	Difusividad efectiva
D_{AB}	$m^2\ s^{-1}$	Difusividad molecular
d	m	Diámetro de partícula catalítica
M	$Kg\ mol^{-1}$	Masa molar del reactivo limitante CO_2
ε_{int}	[-]	Porosidad interna del catalizador.
τ	[-]	Tortuosidad del catalizador
C_{A0}	$Kmol\ m^{-3}$	Concentración del reactivo limitante a la entrada del reactor.
(-ra. CO_2)	$Kmol\ Kg^{-1}\ s^{-1}$	Velocidad de reacción del reactivo limitante
ρ_{cat}	$kg\ m^{-3}$	Densidad del catalizador
ρ	$kg\ m^{-3}$	Densidad del lecho catalítico
ε_b	[-]	Porosidad del lecho
ϕ	[-]	Módulo de Thiele
E_a	J/mol	Energía de activación
d_t	m	Diámetro interior de los tubos del reactor
N_t	[-]	Número total de tubos
L	m	Longitud de los tubos
A_{tubo}	m^2	Área interna de un tubo
Q_t	m^3/s	Caudal de entrada de gases
v_t	m/s	Velocidad media del gas
D_{ht}	m	Diámetro de haz de los tubos
D_{ext}	m	Diámetros externos de los tubos
k_1	[-]	Constante para el cálculo del diámetro del haz
α	[-]	Constante para el cálculo del diámetro del haz
T	K	Temperatura de operación
P	bar	Presión de operación
F_{A0}	$mol\ s^{-1}$	Flujo molar inicial de reactivo
W	kg	Masa total de catalizador
C_A	$mol\ m^{-3}$	Concentración de reactivo CO_2
R	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	Constante universal de gases
I	€	Capital inicial
r	%	Tasa de descuento

F_t	€	Flujo neto de caja para el año t
n	año	Años de vida útil de la planta

7.2. Cálculo de la eficiencia del catalizador.

Siguiendo la operativa de cálculo del apartado 3.4 modelización del reactor multitubular, se muestran los resultados de entrada al reactor en la Tabla [13], donde se obtuvo, para un valor de 4,3 del módulo de Thiele, un valor del 54% de eficacia para el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃.

En la Tabla [14] se adjuntan los resultados correspondientes a los datos de salida del reactor.

Tabla [13]. Resultados del cálculo de la eficacia de entrada del catalizador.

T (K)	$(-ra_{CO_2})_o$ (Kmol/kg s)	K_v (s ⁻¹)	C_{ao} (Kmol/m ³)	r (m)	d poro (nm)
513	0,0044	14,54	0,24	0,002	20
P (bar)	D_K (m ² /s)	D_{AB} (m ² /s)	$Deff$ (m ² /s)	Módulo Thiele(ϕ)	η (salida)
40	3,31E-06	0,000061	3,14E-06	4,3	0,54

Tabla [14]. Resultados del cálculo de la eficacia de salida del catalizador.

T (K)	$(-ra_{CO_2})_f$ (Kmol/kg s)	K_v (s ⁻¹)	C_{ao} (Kmol/m ³)	r (m)	d poro (nm)
513	0,0029	23,88	0,22	0,002	20
P (bar)	D_K (m ² /s)	D_{AB} (m ² /s)	$Deff$ (m ² /s)	Módulo Thiele(ϕ)	η (entrada)
40	3,31E-06	0,000061	3,14E-06	5,5	0,45

7.3. Dimensionamiento del reactor multitubular.

En la Figura [21] se muestran los datos necesarios para la estimación de los parámetros que se utilizan en el cálculo del paso de los tubos del reactor.

Arreglo triangular, $P_t = 1,25 \text{ OD}$					
No. De pasos	1	2	4	6	8
K_f	0,319	0,249	0,175	0,0743	0,0365
α	2,142	2,207	2,285	2,499	2,675
Arreglo cuadrado, $P_t = 1,25 \text{ OD}$					
No. De pasos	1	2	4	6	8
K_f	0,215	0,156	0,158	0,0402	0,0331
α	2,207	2,291	2,263	2,617	2,643

Figura [21]. Parámetros para el cálculo del paso de tubos en el reactor multitubular.

Se presenta la Figura [22] el dimensionamiento de la carcasa del reactor multitubular.

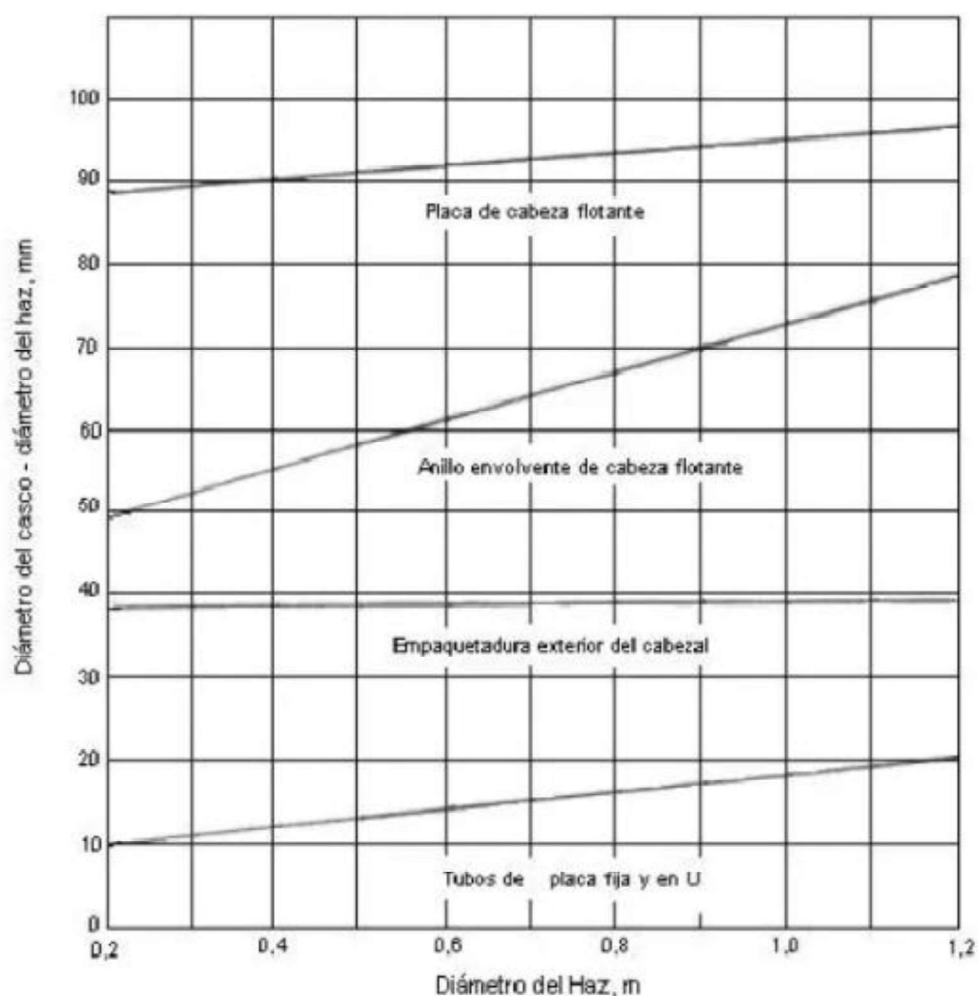


Figura [22]. Relación del diámetro del haz de tubos y el diámetro del casco del reactor.