



**industriales**  
etsii

**Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial**

# **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial**

## **Estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol a partir de gas de síntesis**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Autor: Carmen De Santiago Pérez**

**Director: Luis Javier Lozano Blanco**

**Cartagena, 2 de octubre de 2018**



**Universidad  
Politécnica  
de Cartagena**



# Resumen

El metanol es un importante producto intermedio empleado en la industria química de base para producir, entre otros, dimetiléter o formaldehído, teniendo también uso directo como anticongelante, disolvente o combustible. La producción de metanol a partir de gas de síntesis se introdujo en la década de 1940, y desde entonces se han introducido notables mejoras para mejorar el proceso productivo. Actualmente el 85% de la producción mundial se basa en el reformado de gas natural o en la gasificación del carbón. El trabajo pretende abordar el estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol en una instalación existente que emplea gas de síntesis y que emplea metanol como materia prima en un proceso posterior, con el fin de optimizar costes e integrar el proceso productivo.



# Abstract

Methanol is an important intermediate product used in the basic chemical industry to produce, among others, dimethyl ether or formaldehyde, also having direct use as antifreeze, solvent or fuel. The production of methanol from synthesis gas was introduced in the 1940s, and since then, significant improvements have been introduced to improve the production process. Currently 85% of world production is based on natural gas reforming or coal gasification. This project aims to address the feasibility study of a methanol production unit in an existing facility that uses synthesis gas and that uses methanol as raw material in a subsequent process, in order to optimize costs and integrate the production process.







# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>15</b>
1.1. OBJETIVOS .....	15
1.2. MOTIVACIÓN.....	15
<b>2. ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>19</b>
2.1. GAS DE SÍNTESIS.....	19
2.1.1. <i>Métodos para la obtención de gas de síntesis.....</i>	<i>22</i>
2.2. METANOL.....	25
2.2.1. <i>El mercado del metanol.....</i>	<i>26</i>
2.2.2. <i>Aplicaciones del metanol.....</i>	<i>27</i>
2.2.3. <i>Métodos para la obtención de metanol .....</i>	<i>30</i>
2.2.4. <i>Tipos de reactores .....</i>	<i>37</i>
2.2.5. <i>Catalizadores.....</i>	<i>40</i>
2.2.6. <i>Cinética de una reacción heterogénea .....</i>	<i>45</i>
2.2.7. <i>Cinéticas hiperbólicas.....</i>	<i>47</i>
2.2.8. <i>Reactores catalíticos.....</i>	<i>48</i>
<b>3. SIMULACIÓN DEL PROCESO .....</b>	<b>53</b>
3.1. MÉTODOS TERMODINÁMICOS EN SIMULADORES DE PROCESOS .....	53
3.1.1. <i>Ecuaciones de Estado (EOS).....</i>	<i>53</i>
3.1.2. <i>Modelos de coeficientes de actividad (LACM).....</i>	<i>55</i>
3.1.3. <i>Modelos combinados EOS-LACM (Predictivos).....</i>	<i>55</i>
3.1.4. <i>Selección del modelo termodinámico.....</i>	<i>55</i>
3.2. CINÉTICA DE LAS REACCIONES.....	57
3.2.1. <i>Cinética seleccionada .....</i>	<i>61</i>
3.2.2. <i>Configuración del reactor .....</i>	<i>64</i>
3.3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL EFLUENTE DEL REACTOR.....	65
3.3.1. <i>Análisis de la existencia de azeótropos con el metanol.....</i>	<i>67</i>
3.4. EQUIPOS DE PROCESO .....	72
3.4.1. <i>Compresor (K-100).....</i>	<i>72</i>
3.4.2. <i>Reactor (R-100).....</i>	<i>73</i>
3.4.3. <i>Intercambiador de calor (E-100).....</i>	<i>73</i>
3.4.4. <i>Separador Flash (F-100) .....</i>	<i>73</i>

3.4.5.	<i>Intercambiador de calor (E-200)</i> .....	74
3.4.6.	<i>Columnas de destilación (C-100 y C-200)</i> .....	75
3.4.7.	<i>Separadores y mezcladores</i> .....	77
3.5.	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.....	77
3.6.	EMISIONES DE CO <sub>2</sub> .....	80
<b>4.</b>	<b>ESTIMACIÓN ECONÓMICA .....</b>	<b>85</b>
4.1.	COSTES DE INSTALACIÓN Y EQUIPOS .....	85
4.2.	COSTES DE OPERACIÓN .....	87
4.2.1.	<i>Costes de los servicios</i> .....	87
4.2.2.	<i>Materias primas</i> .....	87
4.2.3.	<i>Mano de obra</i> .....	88
4.3.	INGRESOS POR VENTAS .....	89
4.4.	DIAGRAMA DE FLUJO DE CAJA .....	89
4.5.	ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD .....	92
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>97</b>
<b>6.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>101</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>107</b>
7.1.	CORRIENTES DE PROCESO.....	107
7.2.	FICHA TÉCNICA DEL METANOL .....	110

## Índice de figuras

Figura 1. Demanda de gas natural por regiones entre los años 2002 y 2022	
*Bcm: Billion cubic metres.....	19
Figura 2. Aplicaciones del gas de síntesis.....	20
Figura 3. Ciclo del gas de síntesis .....	22
Figura 4. Estructura del metanol.....	26
Figura 5. Demanda mundial de metanol por regiones .....	26
Figura 6. Demanda de metanol según su destino final.....	28
Figura 7. Estructura tridimensional del DME .....	29
Figura 8. Esquema del proceso ICI para la producción de metanol .....	32
Figura 9. Esquema del proceso Lurgi para la producción de metanol .....	34
Figura 10. Esquema del proceso LPM .....	34
Figura 11. Diagrama simplificado del proceso de producción de metanol.....	36
Figura 12. Procedimiento para la selección del catalizador adecuado.....	41
Figura 13. Ejemplos de distintos derivados del gas de síntesis y del metanol con sus correspondientes catalizadores (fase activa) .....	42
Figura 14. Catalizador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
Figura 15. Fenómeno de sinterización de un catalizador .....	45
Figura 16. Cinética de una reacción con y sin catalizador.....	46
Figura 17. Ejemplo de una función hiperbólica para una reacción con catalizador .....	47
Figura 18. Reactor de lecho fijo (G-S ó L-S).....	49
Figura 19. Reactor de lecho fluidizado (G-S ó L-S) .....	49
Figura 20. Reactores de lecho móvil (G-S ó G-L-S) .....	49
Figura 21. Términos de la ecuación de velocidad en Aspen Plus.....	63
Figura 22. Curvas de presión de vapor de los componentes .....	66
Figura 23. Simulación de la separación flash del efluente del reactor .....	66
Figura 24. Diagramas Txy-xy de la mezcla metanol/etanol .....	68
Figura 25. Localización de un azeótropo metanol/etanol.....	69
Figura 26. Diagramas Txy-xy de la mezcla metanol/metanoato de metilo.....	69
Figura 27. Localización de un azeótropo metanol/metanoato de metilo.....	70
Figura 28. Diagramas Txy-xy de la mezcla metanol/propanol .....	70
Figura 29. Localización de un azeótropo metanol/propanol .....	71
Figura 30. Simulación del proceso completo en Aspen Hysys .....	72
Figura 31. Azeótropo metanol/metanoato de metilo a 5 bar.....	75

Figura 32. Columnas de destilación industriales (Luigi Chiesa, GNU Free License) .....	76
Figura 33. Gráfico de niveles: producción de metanol .....	78
Figura 34. Gráfico de niveles: coste de las materias primas .....	79
Figura 35. Emisiones de CO <sub>2</sub> en el mundo en el año 2014 .....	81
Figura 36. Diagrama de flujo de caja actualizado y acumulado .....	91
Figura 37. Tasa interna de rentabilidad .....	92
Figura 38. Filosofía del método Monte-Carlo .....	93
Figura 39. Probabilidad acumulada del VAN para la simulación de Monte-Carlo .....	94

## Índice de tablas

Tabla 1. Composición óptima y presencia de co-reactantes en la producción de varios compuestos químicos y combustibles a partir de gas de síntesis .....	21
Tabla 2. Proveedores de tecnologías para la producción de metanol .....	31
Tabla 3. Actividad de algunos catalizadores sólidos para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> a metanol .	43
Tabla 4. Relación entre los modelos de reactor y flujo .....	50
Tabla 5. Propiedades y parámetros requeridos para distintos modelos termodinámicos .....	57
Tabla 6. Resumen de modelos cinéticos para la síntesis de metanol .....	60
Tabla 7. Constantes del modelo cinético de Bussche y Froment .....	62
Tabla 8. Valores de las constantes cinéticas .....	63
Tabla 9. Valores de las constantes para Aspen Plus® .....	64
Tabla 10. Condiciones del reactor PFR .....	64
Tabla 11. Datos del catalizador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
Tabla 12. Puntos de ebullición de los componentes .....	66
Tabla 13. Volatilidades relativas adyacentes de los componentes .....	67
Tabla 14. Condiciones del caudal de alimentación a la planta .....	72
Tabla 15. Condiciones de la columna de destilación C-100 .....	77
Tabla 16. Condiciones de la columna de destilación C-200 .....	77
Tabla 17. Corriente efluente de la planta .....	79
Tabla 18. Costes de instalación y equipos .....	86
Tabla 19. Costes de los servicios .....	87
Tabla 20. Precios de las materias primas .....	88
Tabla 21. Costes de mano de obra .....	88
Tabla 22. Ingresos por ventas .....	89

Tabla 23. Resumen económico .....	90
Tabla 24. Porcentajes de variación de los parámetros clave sobre la vida de la planta .....	94

## Índice de reacciones

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$ $\Delta H_{298} = + 206 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 1] .....	22
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ $\Delta H_{298} = - 41 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 2] .....	23
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ $\Delta H_{298} = + 247 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 3] .....	23
$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298} = + 41 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 4] .....	24
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{CO}$ $\Delta H_{298} = - 36 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 5] .....	24
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298} = - 560,45 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 6] .....	25
$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ $\Delta H_{298} = -90,7 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 7] .....	36
$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298} = -40,9 \text{ kJ/mol}$ [Reacción 8] .....	36



# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN



# 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.1. Objetivos

El presente proyecto tiene como objetivo principal la realización de un estudio sistemático de la viabilidad técnica y económica de una unidad de producción de metanol a partir de gas de síntesis, mediante la simulación del proceso en distintos escenarios, y la valoración técnico-económica de las alternativas propuestas.

Para alcanzar dicho objetivo, se han cubierto las siguientes tareas de investigación y desarrollo:

- Revisión del estado del arte en lo referente a los procesos de producción de metanol y las características del gas de síntesis.
- Simulación mediante computador de distintas configuraciones de proceso.
- Estimación económica de los costes de capital y costes de producción.
- Análisis económico de las propuestas.

## 1.2. Motivación

Durante el curso 2017/2018 he complementado mi formación académica mediante el desarrollo de estudios y análisis de procesos que transcurren en la planta de SABIC en Cartagena. Esta situación se enmarca en el ámbito de la actividad de I+D+i de la CÁTEDRA SÁBIC-UPCT, de la cual formo parte desde noviembre de 2017.

Aunque este proyecto *per se* no pertenece a la línea de investigación que se ha desarrollado con el proyecto de la cátedra, sí que ha sido fruto de lo atractiva que resulta la situación. Es por ello que el presente trabajo pretende abordar el estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol en una instalación existente que produce gas de síntesis y que emplea metanol como materia prima en un proceso posterior, con el fin de optimizar costes e integrar el proceso productivo.

Por lo tanto, este proyecto busca adaptar la producción de metanol a partir de un gas de síntesis generado en una planta existente donde el metanol, actualmente, se obtiene por vías secundarias; y estudiar la viabilidad técnico-económica de implementar esta nueva unidad de producción de metanol en dicha planta.



# CAPÍTULO 2:

## ESTADO DEL ARTE



## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Gas de síntesis

El gas natural es un combustible fósil, no renovable, compuesto por una mezcla de hidrocarburos ligeros. El gas natural se compone principalmente de metano, en una proporción mayor al 90%. Además, también contiene pequeñas cantidades de otros gases como nitrógeno, dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno.

El gas natural suministra el 22% de la energía que se emplea en todo el mundo y, además, juega un papel crucial como materia prima para la industria. Se trata de un combustible muy versátil y su crecimiento está ligado, en parte, a sus beneficios medioambientales en relación con otros combustibles fósiles; particularmente por su efecto sobre la calidad del aire y por las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero.

El mercado del gas natural cada día se globaliza más. Generalmente, se emplea para la producción de electricidad. Como muestra la Figura 1, el mercado del gas natural se encuentra en pleno crecimiento. Su demanda ha aumentado mucho en los últimos años y se espera un crecimiento aún mayor para las próximas décadas.<sup>1</sup>

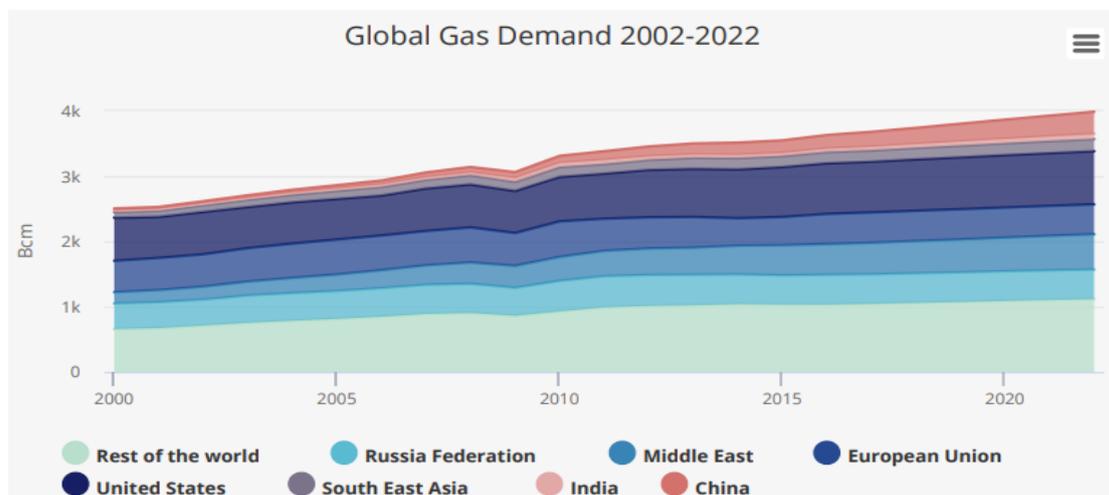


Figura 1. Demanda de gas natural por regiones entre los años 2002 y 2022 <sup>2</sup>  
\*Bcm: Billion cubic metres

<sup>1</sup> FIDALGO, B., "Reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas", Universidad de Oviedo (2010)

<sup>2</sup> Monthly Gas Statistics, IEA (2018) <<https://www.iea.org/media/statistics/surveys/gas/Natgas.pdf>>

Entre las numerosas aplicaciones del gas natural, la que tiene relación con esta investigación es la de obtención de gas de síntesis. El gas de síntesis o syngas consiste principalmente en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono ( $H_2 + CO$ ), en cantidades variables, que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles, además de fuente para la producción de hidrógeno puro y monóxido de carbono. También contiene dióxido de carbono, vapor de agua y cantidades menores de metano, carbono (hollín) e impurezas. En el gas de síntesis se pueden encontrar también trazas de nitrógeno, procedente del gas natural.

En la Figura 2 se muestran las principales aplicaciones del gas de síntesis, siendo la producción de amoníaco la aplicación más demandada, seguida en segundo lugar por el hidrógeno para las refinerías y, en tercer lugar, por la producción de metanol. Los productos derivados del gas de síntesis pueden buscar uno de sus dos componentes principales o ambos: el hidrógeno y el monóxido de carbono. En el caso de la síntesis del amoníaco, se busca un gas de síntesis rico en hidrógeno. De hecho, de todo el hidrógeno producido, alrededor del 70% se emplea en la síntesis de amoníaco y el 30% restante se utiliza en los procesos de hidrotratamiento que se llevan a cabo en las refinerías.<sup>3</sup>

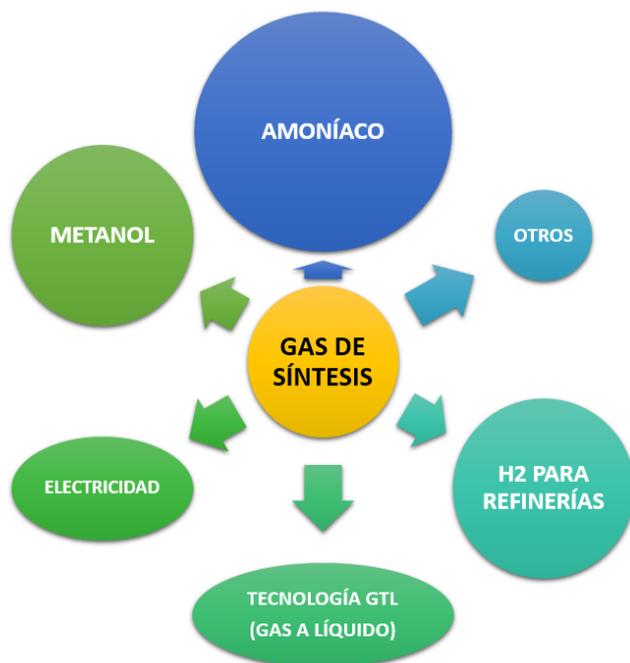


Figura 2. Aplicaciones del gas de síntesis

---

<sup>3</sup> FIDALGO, B. Op cit., p. 4

Además de las anteriores, existen otras aplicaciones para el gas de síntesis, tales como la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch. Mediante la reacción del gas de síntesis con olefinas se pueden sintetizar también alcoholes y aldehídos de cadena larga.

Por otro lado, la reacción del metanol con el monóxido de carbono o con syngas también permite la síntesis de otros compuestos, como pueden ser el ácido acético, etanol, etileno, formaldehído y etilenglicol. Una pequeña parte de la producción total de gas de síntesis se destina a la generación de electricidad, principalmente a través de la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC).<sup>4</sup>

Como se ha mencionado anteriormente, el gas de síntesis no se describe con una proporción exacta entre hidrógeno y monóxido de carbono. Dicha composición varía según su fuente de procedencia y su aplicación. Dependiendo de la composición del gas de síntesis, será mejor emplearlo para la obtención de unos u otros productos, por lo que es importante tener conocimiento de la relación H<sub>2</sub>/CO requerida en cada proceso.

En la siguiente tabla se especifica la composición óptima del gas de síntesis según el producto que se quiera obtener, así como la necesidad de usar co-reactantes, según el caso.

Proceso	Composición óptima	Co-reactantes
Amoníaco	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 3	-
Metanol	(H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> )/(CO+CO <sub>2</sub> ) = 2	-
Fischer-Tropsch (alta temperatura)	(H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> )/(CO+CO <sub>2</sub> ) = 2	-
Fischer-Tropsch (baja temperatura)	H <sub>2</sub> /CO ≈ 2	-
Ácido acético	CO	metanol
Formaldehído	O <sub>2</sub>	metanol
Etanol	H <sub>2</sub> /CO ≈ 2	metanol
Alcoholes de cadena larga	H <sub>2</sub> /CO ≈ 1	olefinas
Hidrógeno industrial	99,99% H <sub>2</sub>	-
Hidrógeno para celdas de combustible	< 50 ppm CO	-

Tabla 1. Composición óptima y presencia de co-reactantes en la producción de varios compuestos químicos y combustibles a partir de gas de síntesis<sup>5</sup>

<sup>4</sup> ROSTRUP-NIELSEN, J.R., et al. "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming". Adv. Catal., 47, 65-139, 2002.

<sup>5</sup> FIDALGO, B. Op cit., p. 5

Aunque existen distintas rutas para la obtención de gas de síntesis, la fuente más importante para su producción es el gas natural. Es por ello, que es de vital importancia observar la evolución del mercado del gas natural. Otras posibles fuentes pueden ser el petróleo, la biomasa o el carbón.

El gas de síntesis es una alternativa muy atractiva para la creación de distintos productos químicos y para la generación de energía y combustibles. Lo llamativo de su empleo es, principalmente, que contribuye a reducir las emisiones derivadas de la combustión de productos (principalmente dióxido de carbono). En la siguiente imagen se muestra cómo sería el ciclo de vida del gas de síntesis:



Figura 3. Ciclo del gas de síntesis

### 2.1.1. Métodos para la obtención de gas de síntesis

A continuación se van a describir los principales métodos de obtención de gas de síntesis en la actualidad:

❖ *Proceso de reformado de metano con vapor*

En la actualidad, el reformado del metano del gas natural con vapor de agua es el proceso más empleado para la producción de gas de síntesis.

Reformado de metano con vapor de agua:



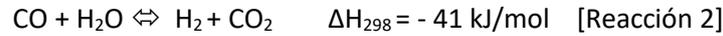
Para una conversión completa, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  tras el reformado con vapor es aproximadamente 3:1.<sup>6</sup> A escala industrial, para ajustar el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  hasta el valor deseado –

---

<sup>6</sup> FIDALGO, B. Op cit., p. 6

según sea su aplicación final- se consigue incidiendo sobre el equilibrio de la reacción de desplazamiento con vapor, en inglés, *water gas shift* (WGS), en la que se producen también H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

Desplazamiento con vapor o WGS:

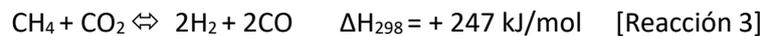


Es habitual agilizar la reacción anterior añadiéndole catalizadores de níquel (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En general, los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero debido a su competente precio en el mercado, se usan los catalizadores basados en níquel.<sup>8</sup>

❖ *Proceso de reformado seco de metano con CO<sub>2</sub>*

En los últimos años, el proceso de reformado seco de metano con CO<sub>2</sub> se ha convertido en una alternativa interesante para la producción de gas de síntesis. Al tratarse de una reacción endotérmica, se necesitan altas temperaturas para alcanzar grandes conversiones. Esas drásticas condiciones provocan la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque en las paredes del reactor. Para obtener una conversión suficiente se necesitan temperaturas superiores a 800 °C, aunque dicha temperatura variará según el ratio de la alimentación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.<sup>9</sup>

Reformado de metano con CO<sub>2</sub>:



Como en la mayoría de procesos químicos, es complicado conseguir que ocurra solamente la reacción deseada, pues suelen manifestarse distintas reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento y la selectividad del proceso. Así, por debajo de 800 °C, con frecuencia se dará lugar

---

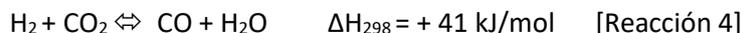
<sup>7</sup> WANG, S., et al. "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art". *Energy Fuels*, 10, 896-904, (1996).

<sup>8</sup> ROSTRUP-NIELSEN, J.R., et al. "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming". *Adv. Catal.*, 47, 65-139, (2002).

<sup>9</sup> HAGHIGHI, M., Sun, Z., Wu, J., Bromly, J., Wee, H.L., Ng, E., Wang, Y., Zhang, D. "On the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over a bed of coal char". *Proc. Combust. Inst.*, 31, 1983-1990, (2007).

a la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (en inglés, *reverse water gas shift* o RWGS).<sup>10</sup>

Reacción inversa de desplazamiento con vapor o RWGS:



El aspecto positivo que ofrece esta alternativa para la producción de gas de síntesis, es que se trata de un proceso potencialmente beneficioso para el medioambiente. Al emplear dióxido de carbono y metano como materias primas, contribuye a la reducción de dos gases de efecto invernadero en la atmósfera. Sin embargo, al tratarse de un proceso endotérmico, realmente no se conseguirían eliminar totalmente las emisiones de dióxido de carbono.

Si la conversión de la reacción es completa, con este proceso se consigue un gas de síntesis con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 1:1. Esta relación es bastante aceptable para la obtención de hidrocarburos de cadena larga, a través de la reacción de Fischer-Tropsch, y para la síntesis de algunos derivados oxigenados.

El reformado seco de metano con  $\text{CO}_2$  no es un proceso habitual en la industria debido a la dificultad de encontrar catalizadores efectivos para llevar a cabo el proceso con una conversión aceptable. Generalmente, los catalizadores convencionales se envenenan con azufre y se desactivan a causa de los depósitos carbonosos y otras impurezas presentes en la alimentación.

#### ❖ *Proceso de oxidación parcial de metano*

La oxidación parcial de metano consiste en la combustión incompleta del metano con oxígeno para dar lugar a gas de síntesis con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2:1, adecuada para la síntesis de metanol o Fisher-Tropsch.

Oxidación parcial de metano:

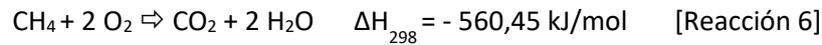


La ventaja que ofrece la oxidación parcial de metano frente a otras rutas estudiadas es que se trata de una reacción exotérmica para la que no se requiere el uso de catalizadores. Sin embargo, aunque no sea necesario catalizar la reacción, sí que será imprescindible operar a altas

---

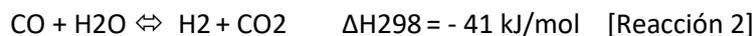
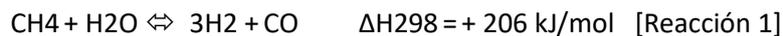
<sup>10</sup> ROSS, J.R.H. "Natural gas reforming and  $\text{CO}_2$  mitigation". Catal. Today, 100, 151-158, (2005)..

presiones y alta temperatura. De otro modo, también pueden utilizarse catalizadores de níquel, pero pueden desactivarse a causa de depósitos de carbono.<sup>11</sup>



La conversión de metano a otros productos con un valor añadido es un reto, pues la energía de disociación de enlace del primer átomo de hidrógeno del metano es muy alta (439.3 kJ/mol). Por este motivo, diversos catalizadores heterogéneos han sido clave en la conversión de metano a monóxido de carbono. La razón de este fenómeno se debe a que, una vez que el metano se absorbe en la superficie metálica del catalizador, las energías de disociación de enlace (CHx-H) dependen del metal empleado.<sup>12</sup>

En el proceso de la oxidación parcial del metano, se producen diversas reacciones secundarias – además de la indeseada oxidación total del metano – que disminuyen el rendimiento del proceso. Algunas de ellas son las ya mencionadas en este documento: reformado de metano con vapor de agua y la reacción de desplazamiento con vapor de agua.



## 2.2. Metanol

El metanol es un químico líquido claro que es soluble en agua y fácilmente biodegradable. Se compone de cuatro átomos de hidrógeno, uno de oxígeno y uno de carbono, y es el miembro más simple de un grupo de productos químicos orgánicos llamados alcoholes. En la actualidad, el metanol se produce con mayor frecuencia a escala industrial utilizando gas natural como materia prima principal. El metanol se utiliza para producir otros derivados químicos, que a su vez se utilizan para producir miles de productos que afectan nuestras vidas cotidianas, como materiales de construcción, espumas, resinas, plásticos, pinturas, poliéster y una variedad de productos farmacéuticos y de salud. El metanol también es un combustible biodegradable y de combustión limpia. Cada vez más, las ventajas medioambientales y económicas del metanol lo

---

<sup>11</sup> FIDALGO, B. Op cit., p. 10

<sup>12</sup> ENGER, C., et al. “*Applied Catalysis A: General*”, ELSEVIER B.V., 346, (2008), p.2

convierten en un combustible alternativo atractivo para alimentar vehículos y barcos, cocinar alimentos y alimentar dispositivos de calefacción.<sup>13</sup>

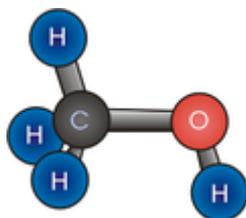


Figura 4. Estructura del metanol

### 2.2.1. El mercado del metanol

El metanol es una materia prima muy importante en la industria química, así como también el futuro de la industria de la energía y los combustibles. Por ese motivo, la industria del metanol se expande por todo el mundo, con producción en Asia, América del Norte y del Sur, Europa, África y Oriente Medio. En todo el mundo, repartido en alrededor de 90 plantas de metanol, se producen unas 110000 millones de toneladas métricas por año.

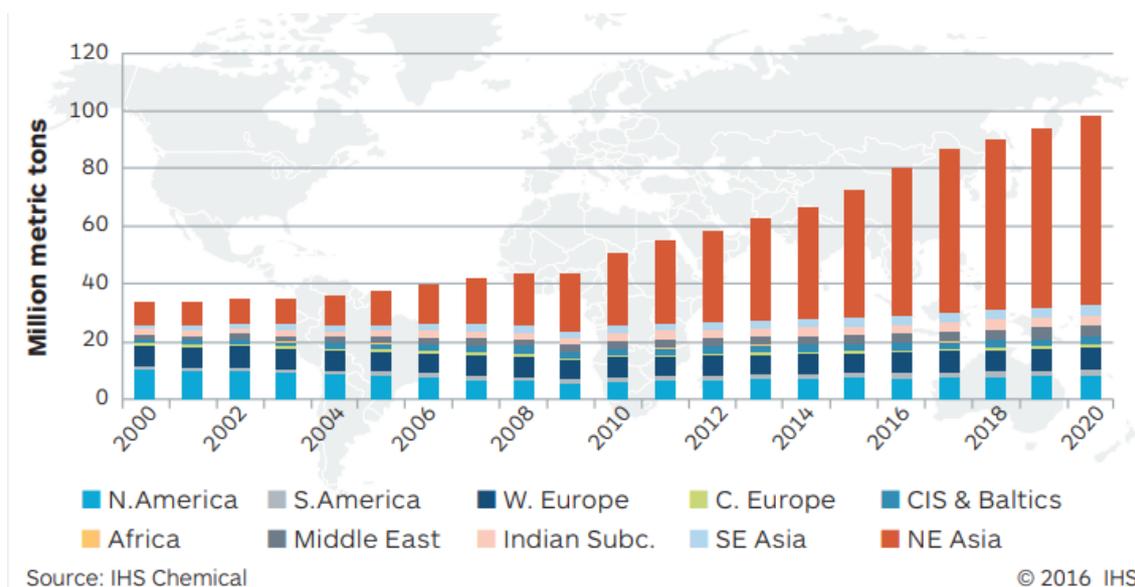


Figura 5. Demanda mundial de metanol por regiones<sup>14</sup>

<sup>13</sup> Methanol Institute, <<http://www.methanol.org/>>

<sup>14</sup> Methanol Institute, "The changing face of the global methanol industry", (2016) <<http://www.methanol.org/the-methanol-industry>>

Actualmente, la mayor parte del metanol se obtiene del gas natural a través del reformado y la conversión catalítica del metano. Sin embargo, el uso de biomasa y otras materias primas como gas de síntesis se están investigando e implementando. El cambio de materias primas se sostiene por la similitud que mantiene el gas de síntesis con el gas natural, pues suele derivar del mismo.

El mercado del metanol se ha sometido durante los últimos quince años a cambios muy drásticos. Estos cambios incluyen un desplazamiento en el dominio de la demanda regional, el desarrollo de nuevos objetivos finales y la emergente creación de nuevos centros de producción.

Estos factores han resultado en nuevos flujos de comercio, precios y dinámicas económicas que antes no existían en la industria, con lazos cercanos a otras áreas de productos químicos, añadiendo mayor complejidad en la determinación de la dirección de la riqueza.

La producción a escala industrial de metanol renovable de intensidad ultra baja en carbono ya está en marcha en Islandia, Holanda y Canadá. Por ejemplo, en Islandia, *Carbon Recycling International* está capturando y haciendo reaccionar el CO<sub>2</sub> de la generación de energía geotérmica con hidrógeno renovable - producido por electrólisis - en metanol renovable. En los Países Bajos, *BioMCN* convierte el biogás en bio-metanol de segunda generación avanzada. En Canadá, *Enerkem* está produciendo biometanol a partir de materias primas de residuos sólidos municipales. El metanol renovable es totalmente miscible con el metanol convencional y ofrece una vía química y de combustible líquido renovable altamente expansible.<sup>15</sup>

### 2.2.2. Aplicaciones del metanol

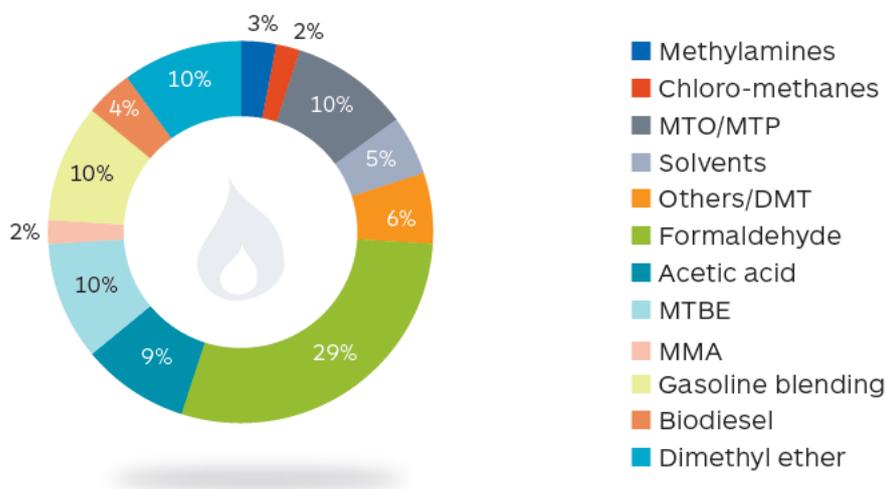
#### ❖ *Síntesis de otros productos químicos*

El metanol es un componente clave de cientos de productos químicos que son parte integral de nuestra vida cotidiana. Este producto ocupa una posición clave en la industria química, como un bloque de construcción muy versátil para la fabricación de innumerables productos cotidianos. Como se observa en la Figura 6, la aplicación de mayor escala - en términos de volumen - es su procesamiento a formaldehído, que se trata adicionalmente para formar resinas, colas y diversos plásticos. Otra gran aplicación es la producción de ácido acético, utilizado esencialmente para la producción de fibras de poliéster y plásticos de tereftalato de polietileno

---

<sup>15</sup> Methanol Institute, <<http://www.methanol.org/>>

(PET). El metanol ha sido una de las sustancias químicas industriales más utilizadas en el mundo desde el siglo XIX.



Source: IHS Chemical

© 2016 IHS

Figura 6. Demanda de metanol según su destino final<sup>16</sup>

#### ❖ *Metanol como recurso energético*

Como el alcohol más básico, el metanol es un combustible de transporte alternativo asequible debido a su combustión eficiente, facilidad de distribución y amplia disponibilidad en todo el mundo.

El metanol es un combustible de alto octanaje que permite un rendimiento muy eficiente y potente en motores de encendido por chispa. Los motores optimizados para metanol podrían proporcionar una ganancia de eficiencia basada en energía del 50% sobre un motor de gasolina estándar en un vehículo ligero. Si bien el metanol tiene un bajo índice de cetano, también se puede usar en motores de ignición como un sustituto del diésel. Los motores de servicio pesado de doble combustible que funcionan con diésel y combustibles de metanol pueden mejorar la eficiencia y reducir drásticamente las emisiones de camiones, autobuses y vehículos todoterreno.

En el proceso de fabricación de combustible biodiesel, el metanol se utiliza como un componente clave en un proceso llamado transesterificación. En pocas palabras, el metanol se utiliza para convertir los triglicéridos en diferentes tipos de aceites en combustible biodiesel

---

<sup>16</sup> Methanol Institute, "The changing face of the global methanol industry", (2016) <<http://www.methanol.org/the-methanol-industry>>

utilizable. El proceso de transesterificación consiste en hacer reaccionar al metanol con los triglicéridos contenidos en aceites vegetales, grasas animales o grasas recicladas, formando ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y el subproducto glicerina.

Por último, una de las aplicaciones más llamativas del metanol es la producción de dimetiléter (DME). El dimetiléter tiene distintos destinos finales en el mundo de los productos químicos, pero es más utilizado como reemplazo del propano en el gas licuado de petróleo (GLP) o como reemplazo del combustible diésel en el transporte. El combustible diésel contiene más energía que la gasolina que usamos en la mayoría de los vehículos y, donde el metanol puro no podría alimentar un motor diésel con la misma eficacia, el DME sí.

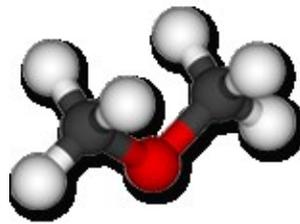


Figura 7. Estructura tridimensional del DME

En la actualidad, el DME se produce principalmente mediante la conversión de hidrocarburos por gasificación a gas de síntesis. El gas de síntesis se convierte luego en metanol en presencia de catalizador (generalmente a base de cobre), con posterior deshidratación en presencia de un catalizador diferente, que da como resultado la producción de DME. Además de ser capaz de producirse a partir de una serie de recursos renovables y sostenibles, el DME también tiene una ventaja sobre el combustible diésel tradicional debido a su alto índice de cetano, que mide la calidad de combustión del combustible diésel durante la ignición por compresión. Al quemar más a fondo, un motor diseñado para funcionar con DME puede lograr mayores eficiencias, mejor kilometraje y reducciones de emisiones.<sup>17</sup>

❖ *Tratamiento de aguas residuales con metanol*

El metanol juega un papel crucial en la reducción de los efluentes nocivos para el medio ambiente que se descargan en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales en todo el mundo. A través de un proceso conocido como "desnitrificación", las instalaciones de tratamiento de agua convierten el exceso de nitrato en nitrógeno gaseoso que se expulsa a la

---

<sup>17</sup> Methanol Institute, <<http://www.methanol.org/>>

atmósfera, eliminando así su capacidad de causar la proliferación de algas en las cuencas hidrográficas y bloquear el oxígeno y la luz solar. El metanol es el compuesto orgánico más utilizado en la desnitrificación, lo que acelera la actividad de las bacterias anaerobias que descomponen el nitrato nocivo.

Casi 200 instalaciones de tratamiento de aguas residuales en los Estados Unidos están usando metanol en su proceso de desnitrificación. La Instalación de Tratamiento de Aguas Residuales Blue Plains, una de las más grandes del país, cumple continuamente, si no excede, los estándares nacionales de carga de nitrógeno en el agua cada año. Además, la adición de metanol al proceso de desnitrificación ha ahorrado a Blue Plains, y a muchas plantas similares, millones de dólares en el largo plazo.<sup>18</sup>

### 2.2.3. Métodos para la obtención de metanol

El metanol se puede fabricar a partir de una amplia gama de materias primas, lo que lo convierte en uno de los productos químicos y fuentes de energía más flexibles disponibles en la actualidad. Para hacer metanol, primero necesita crear gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Si bien el gas natural se usa con mayor frecuencia en la economía mundial, el metanol tiene la ventaja distintiva de la "poligeneración", ya que el metanol se puede obtener de cualquier recurso que se pueda convertir en gas de síntesis.

La síntesis de metanol comenzó en la década de 1800 con el aislamiento del alcohol de "madera" de la destilación seca (pirólisis) de la madera. Los esfuerzos de investigación y desarrollo a principios del siglo XX que implican la conversión de gas de síntesis a combustibles líquidos y productos químicos llevaron al descubrimiento de un proceso de síntesis de metanol al mismo tiempo que el desarrollo de la síntesis de Fischer-Tropsch. La síntesis de metanol es ahora un proceso catalítico comercial bien desarrollado con alta actividad y muy alta selectividad (> 99%).<sup>19</sup>

La primera planta de producción de metanol se estableció en Alemania en el año 1923 de la mano de BASF. El proceso empleaba un catalizador de  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ , el cual requería para su

---

<sup>18</sup> Methanol Institute, <<http://www.methanol.org/>>

<sup>19</sup> SPATH, P.L., DAYTON, D. C., "Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas", NREL/TP-510-34929, Report (National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2003).

correcto funcionamiento unas condiciones de alta presión (250-350 atm y 320-450 ° C). Es por este motivo que fue necesario el uso de compresores y se limitó el tamaño de planta aproximadamente a 450 t/d. A mediados de los años 60 ICI (Reino Unido) desarrollaron un catalizador más activo de CuO-ZnO que podía operar a 50-100 atm y 210-270 ° C con una mayor selectividad y estabilidad. De este modo, el proceso a alta presión quedó desbancado. Lurgi desarrolló un catalizador similar y demostró su propio proceso en Alemania a principio de los años 70 con un reactor tubular de vapor. Trabajar a baja presión mejoró la eficiencia energética del proceso, revolucionando así la industria.<sup>20</sup>

Actualmente, la mayor parte del metanol se sintetiza a partir del gas de síntesis que se produce mediante el reformado con vapor del gas natural. Una vez que se ha reformado el gas natural, el gas de síntesis resultante se alimenta a un recipiente del reactor en presencia de un catalizador para producir metanol y vapor de agua. Este metanol crudo, que generalmente contiene hasta un 18% de agua - además de etanol, alcoholes superiores, cetonas y éteres -, se alimenta a una planta de destilación que consiste en una unidad que elimina los volátiles y una unidad que elimina el agua y alcoholes superiores. El gas de síntesis sin reaccionar se recircula de nuevo al convertidor de metanol dando como resultado una conversión del 99%. En la Figura 11 se muestra un diagrama de flujo del proceso de síntesis de metanol genérico. La Tabla 2 muestra los principales proveedores de tecnologías de producción de metanol y las condiciones de operación de la síntesis de metanol.

Technology supplier	Temperature (°C)	Pressure (bar)
ICI (Syntex)	210–290	50–100
Lurgi	230–265	50–100
Mitsubishi	240	77–97
Kellogg		
Haldor-Topsoe	260	48–300

Technology supplier	Notes
ICI (Syntex)	Currently licenses four types of reactors: ARC, Tubular Cooled, Isothermal Linde, and Toyo
Lurgi	Tubular, isothermal reactor
Mitsubishi	Tubular, isothermal reactor
Kellogg	Spherical reactor geometry
Haldor-Topsoe	To date, no commercial plants based on this process

**Tabla 2. Proveedores de tecnologías para la producción de metanol**

<sup>20</sup> GUILLÉN, S., “Estudio de la sensibilidad de la columna de purificación t-200 de una planta de producción de metanol de 365000 Tn/año”, Universidad Politécnica de Cartagena (2013)

❖ ICI: proceso convencional de síntesis de metanol a 100 atm

Aunque desde hace mucho tiempo se deseaba a mediados del siglo XX reducir la presión operativa del proceso de síntesis de metanol, se descubrió que un proceso con una presión mucho menor no sería ideal para las unidades de gran capacidad. Una razón simple para este hallazgo puede ser que bajo condiciones de baja presión, el equipo debe ser muy grande y la reacción química no es tan rápida como se desea.

Este proceso tiene lugar a una presión alrededor de 100 atm y emplea el catalizador  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este nuevo proceso fue probado en agosto de 1972 con gran éxito. Este proceso se ha mejorado y modificado con diseños posteriores, especialmente en las áreas de eficiencia energética del proceso y optimización de procesos. Un esquema de este proceso – tomando como materia prima gas natural – se da en la siguiente figura:<sup>21</sup>

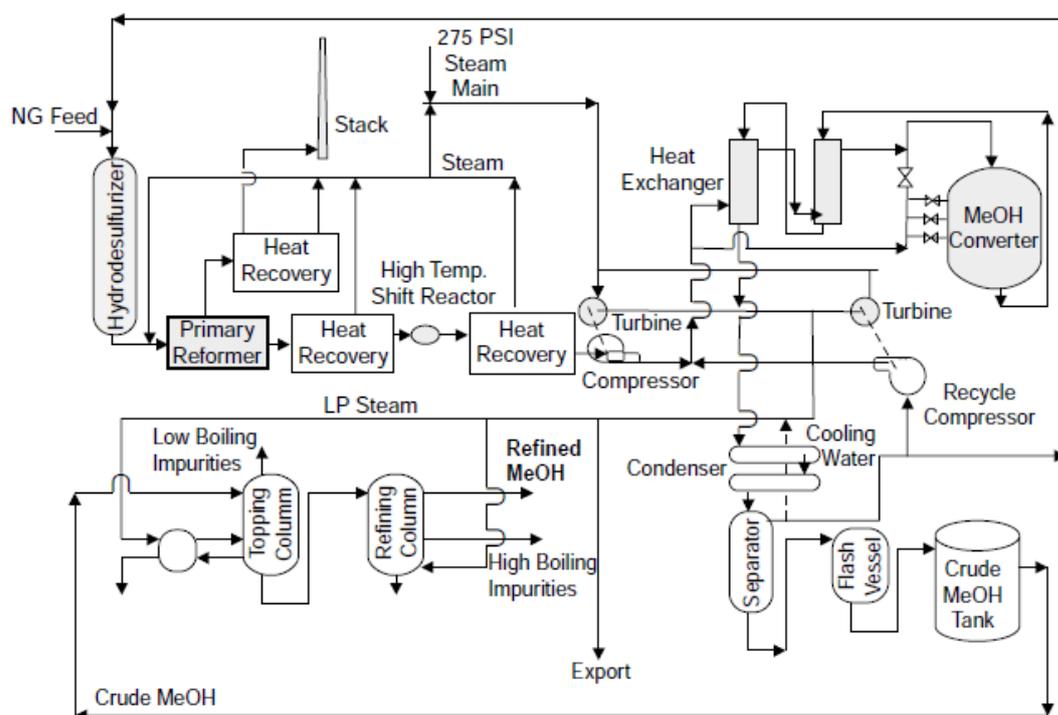


Figura 8. Esquema del proceso ICI para la producción de metanol <sup>22</sup>

<sup>21</sup> Petrochemical Processes Special Report, Hydrocarbon Processing, Vol. 82, No. 3, 105, 2003.

<sup>22</sup> LEE, S., "Methanol Synthesis from Syngas", (2007), p.313

❖ *Proceso de Lurgi*

En este proceso el reformado con vapor de gas natural se lleva a cabo en dos etapas, es decir, pre-reformado y ATR. En el pre-reformador, la mezcla de gas natural desulfurado y vapor se convierte en  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ , mientras que en el reformador autotérmico el gas se reforma con oxígeno y vapor, produciendo un gas que contiene  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , mayoritariamente. El oxígeno está involucrado en este esquema de reacción para generar calor exotérmico por oxidación parcial del gas natural sacrificial para proporcionar el calor endotérmico necesario para la reacción de reforma posterior.

El gas de síntesis se mezcla con hidrógeno en la unidad PSA (Pressure Swing Absorption) para aumentar la relación de  $H_2:CO$ . El gas de síntesis producido se presuriza y se mezcla con gas reciclado del ciclo de síntesis. La reacción tiene lugar en condiciones casi isotérmicas en el reactor de metanol refrigerado por agua, que aloja un lecho fijo de catalizador en tubos verticales rodeados de agua hirviendo.

El gas efluente del reactor se enfría a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  para separar el metanol y el agua del gas de síntesis sin reaccionar. El metanol y el agua se separan en unidades de destilación, mientras que la mayor parte del gas se recicla al reactor de síntesis de metanol para una mayor conversión global.

El gas reformado en segunda etapa contiene una cantidad considerable de energía térmica que se recupera como vapor a alta presión para la energía requerida para el precalentador y el rehervidor.<sup>23</sup>

---

<sup>23</sup> Petrochemical Processes Special Report, Hydrocarbon Processing, Vol. 82, No. 3, 105, 2003.

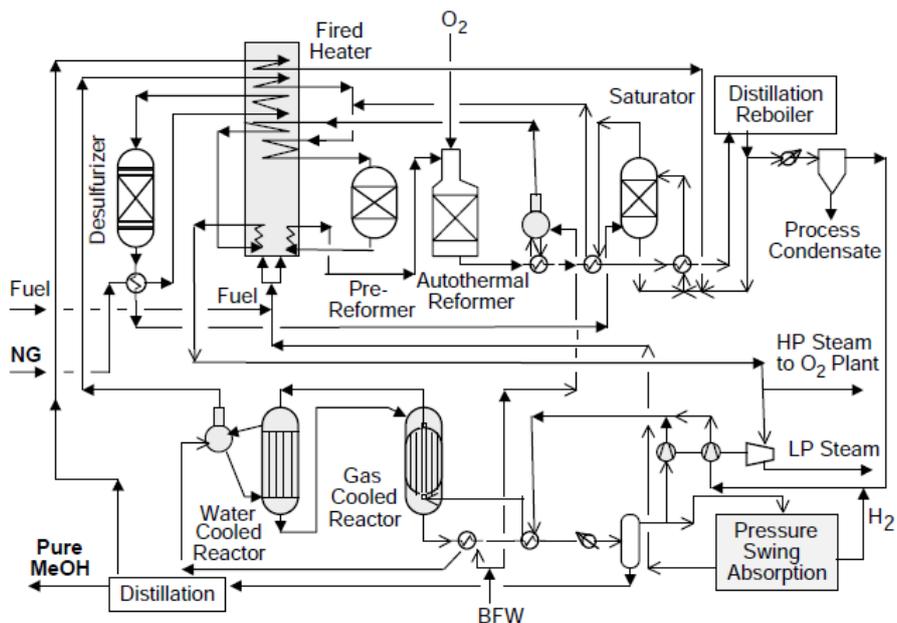


Figura 9. Esquema del proceso Lurgi para la producción de metanol <sup>24</sup>

❖ *Proceso LPM (Low Pressure methanol)*

Esta es una versión mejorada del proceso ICI. Este proceso está diseñado para producir un metanol refinado y de alta pureza a partir de gas natural. Es ideal para grandes capacidades, donde los procesos convencionales pueden no ser adecuados.

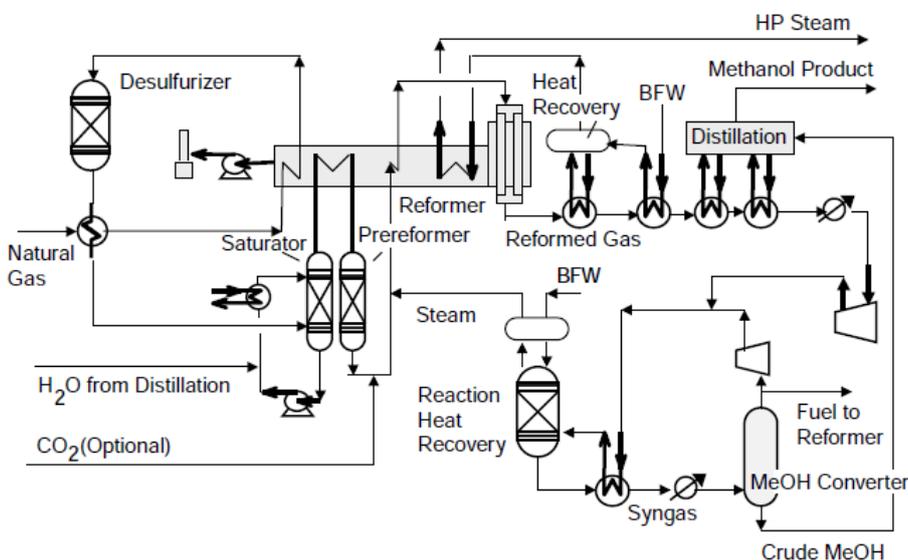


Figura 10. Esquema del proceso LPM <sup>25</sup>

<sup>24</sup> LEE, S., Op cit., p.317

<sup>25</sup> LEE, S., Op cit., p.318

El proceso consta de tres secciones principales: (1) preparación de syngas, (2) síntesis de metanol, y (3) purificación de metanol. El proceso utilizado para la generación de gas de síntesis es el proceso de reforma de vapor, cuyo producto de gas contiene vapor, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El catalizador de reformado está basado en níquel y, por lo tanto, el gas de alimentación debe desulfurizarse antes de entrar en el reformador. El gas de síntesis que sale del reformador normalmente está a 880 ° C y hasta 20 atm, similar al proceso de Lurgi. La temperatura máxima de la mezcla de gases en el reformador es significativamente mayor que esta temperatura.

La sección de síntesis de metanol implica un reactor de metanol, una unidad de recuperación y enfriamiento de calor y un separador de metanol. El catalizador está basado en cobre y las condiciones de funcionamiento típicas son de 200 a 290 °C y de 50 a 100 atm. En el sentido de la ingeniería de reacción, una temperatura cercana a 200 °C es demasiado baja para una tasa significativa de reacción química, mientras que una temperatura de 290 °C puede ser demasiado alta y demasiado cercana al rango potencial de sinterización del catalizador. La formación de metanol está limitada por el equilibrio químico, lo que limita la concentración de salida solo hasta un 7%. Este valor es más alto a una temperatura de reacción más baja, como puede predecirse mediante la constante de equilibrio para la reacción de conversión. Después de condensar el producto en metanol por enfriamiento, el gas de síntesis sin reaccionar se recicla de nuevo al reactor de metanol para una mayor conversión global.

El producto metanol contiene agua y pequeñas cantidades de subproductos no deseados, que se separan en un sistema de destilación de dos columnas. Las dos columnas son una unidad de topping y una columna de refinación. El primero elimina todos los extremos ligeros incluyendo gases disueltos, hidrocarburos ligeros, éteres de bajo peso molecular, ésteres y acetona, mientras que el segundo separa el metanol del agua y también elimina los hidrocarburos superiores y los alcoholes por una descarga lateral de la columna. El consumo total de energía para una planta autónoma es típicamente alrededor de 7.8 Gcal / t de metanol.<sup>26</sup>

---

<sup>26</sup> Petrochemical Processes Special Report, Hydrocarbon Processing, Vol. 82, No. 3, 105, (2003).

❖ *Análisis de los procesos*

Estudiando los tres principales procesos para la producción de metanol, se puede observar que tienen en común gran parte de su tecnología. Esto se puede representar en la siguiente figura esquemática y simplificada:

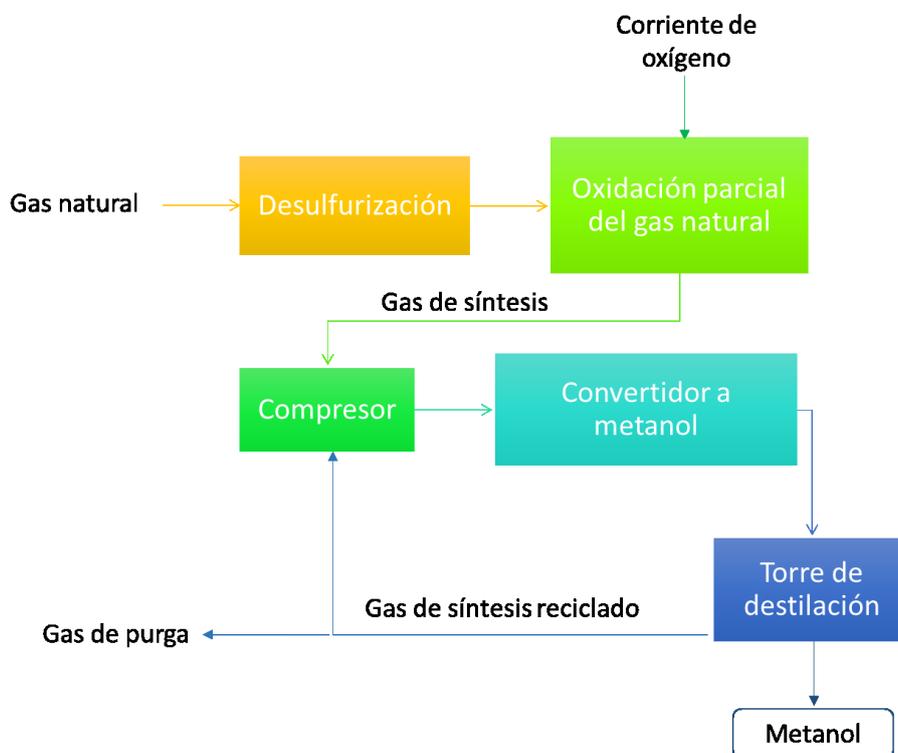
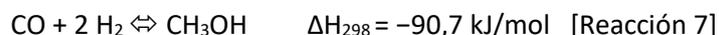


Figura 11. Diagrama simplificado del proceso de producción de metanol

Por lo tanto, independientemente de cuál de los tres anteriores procesos se pretenda implantar, es destacado que la tecnología predominante para producir metanol es la reacción catalítica de baja presión del gas de síntesis. La baja presión permite condiciones de operación que favorecen la conversión de metanol e inhiben casi por completo la producción de subproductos. Esto conduce a una alta selectividad. El catalizador más común utilizado en la producción de metanol a baja presión es un catalizador de óxido de cobre y zinc con óxido de aluminio o óxido de cromo (III) ( $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Las reacciones relevantes para la producción de metanol se conocen desde hace mucho tiempo. El dióxido de carbono y el monóxido de carbono pueden reaccionar con hidrógeno para formar metanol y agua como producto secundario.



Como estas reacciones son exotérmicas y conducen a una disminución de la cantidad de moléculas presentes, la productividad puede aumentarse aumentando la presión y reduciendo la temperatura, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier.

Una de las maneras más importantes de describir la calidad del gas de síntesis es mediante el uso del número estequiométrico. Este número representa la relación hipotética de hidrógeno a monóxido de carbono.

$$SN = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]}$$

Para la síntesis de metanol, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono debería ser óptima para  $SN=2$ , como se mencionó en la Tabla 1. Cuando  $SN$  se iguala a 2, todo el hidrógeno es consumido en la hidrogenación del monóxido de carbono.

Specht et al.<sup>27</sup> estudiaron los dos métodos principales para ajustar la relación  $H_2$ :  $CO$  del gas de síntesis para la producción de metanol:

- Separación de dióxido de carbono. El exceso de carbono en forma de  $CO_2$  se elimina mediante un proceso de separación de gases ácidos.
- Adición de hidrógeno. Se agrega una cantidad adecuada de  $H_2$  para la hidrogenación de  $CO_2$ .

#### 2.2.4. Tipos de reactores

La síntesis catalítica de metanol a partir de gas de síntesis es una clásica reacción a alta temperatura, alta presión y exotérmica. La eliminación del gran exceso de calor de reacción y la superación de la restricción termodinámica son desafíos a superar en la síntesis de metanol comercial. Numerosos diseños de convertidores de metanol se han comercializado a lo largo de los años y se pueden dividir en dos categorías: reactores adiabáticos o reactores isotérmicos.<sup>28</sup>

Los reactores adiabáticos a menudo contienen múltiples lechos de catalizador separados por dispositivos de enfriamiento de gas, ya sea por intercambio directo de calor o por inyección de

---

<sup>27</sup> SPECHT, M. et al., "Synthesis of methanol from biomass/ $CO_2$  resources". Proceedings of the 4th international conference on greenhouse gas control technologies, 30 August–2 September. Amsterdam, The Netherlands; (1998). p. 723–8.

<sup>28</sup> SPATH, P.L., DAYTON, D. C., Op cit. P. 29

gas de síntesis refrigerado, fresco o reciclado. Los perfiles de temperatura axial a menudo tienen un patrón de dientes de sierra que es bajo en el punto de eliminación de calor y aumenta linealmente entre las secciones de intercambio de calor. Por otro lado, los reactores isotérmicos están diseñados para eliminar continuamente el calor de reacción, por lo que funcionan esencialmente como un intercambiador de calor con un perfil de temperatura axial isotérmico.

Como la reacción de WGS y la reacción de metanol son exotérmicas, una temperatura alta del reactor conduce a una fracción de metanol más baja en el equilibrio químico. Esto, a su vez, significa que el gas tiene que ser reciclado con más frecuencia que para temperaturas de reactor más bajas, aumentando la proporción de reciclaje. Una de las ventajas de la tecnología de metanol de baja presión, además de los menores requisitos de energía para los compresores y el equipo, es la alta selectividad del metanol. Se produce con una selectividad de más del 99% con muy pocos subproductos. Estos subproductos incluyen formaldehído, ácido fórmico, éteres (como DME), cetonas y otros compuestos derivados de la hidrogenación de CO.

#### ❖ *Reactor adiabático*

Los reactores adiabáticos se caracterizan por no tener un sistema de enfriamiento externo dentro de su zona de reacción. El problema de los reactores adiabáticos es el nivel de temperatura dentro de los reactores. Se pueden desarrollar altas temperaturas, lo que conduce a una reducción en la producción y acortamiento de la vida útil del catalizador debido a la sinterización. La dirección de flujo tradicional de estos reactores es axial, lo que conduce a un diseño muy simple pero da como resultado caídas de presión relativamente grandes o diámetros de vasos grandes, ya que los diámetros pequeños provocan altas velocidades de gas.<sup>29</sup> Los diámetros más grandes resultan en grandes costes de material, por lo que diferentes compañías han desarrollado reactores de flujo radial que exhiben bajas caídas de presión y que pueden escalarse fácilmente, pero requieren diseños más complicados y son, por tanto, más caros.

#### ❖ *Reactor isotérmico*

El objetivo de los reactores isotérmicos es mantener la temperatura constante a un nivel bajo mediante enfriamiento, realizando un proceso casi isotérmico. A diferencia de los reactores adiabáticos, los reactores isotérmicos lo hacen enfriando el reactor, el catalizador y el gas de reacción. El enfriamiento se realiza indirectamente para no diluir el gas de reacción. Las dos

---

<sup>29</sup> LÜCKING, L.E., "Methanol production from Syngas: Process modelling and design utilising biomass gasification and integrating hydrogen supply", Delft University of Technology (2017)

tecnologías de refrigeración más comunes son la refrigeración por gas (reactor refrigerado por gas) y la refrigeración mediante la generación de vapor (reactor de agua en ebullición). Las ventajas de estas tecnologías son la mayor vida útil del catalizador, el mayor rendimiento debido al equilibrio que favorece el metanol y la recuperación de energía en el refrigerante.

❖ *Otros reactores*

Junto a los reactores adiabáticos e isotérmicos, se están llevando a cabo investigaciones sobre otras nuevas tecnologías.

De estos, los dos más prometedores son los reactores de fase líquida y los reactores de membrana. El LPMEOH™, un reactor desarrollado por Air Products, es un buen ejemplo de reactores de fase líquida.

El reactor tiene partículas de catalizador suspendidas en aceite mineral inerte. El gas de alimentación se burbujea a través del aceite donde reacciona sobre la superficie del catalizador. La ventaja del reactor es la alta tolerancia para el CO y las bajas proporciones de H<sub>2</sub>/CO, por lo que es una buena opción para el gas de síntesis de carbón que es alto en CO. El reactor todavía se encuentra en la etapa de desarrollo del laboratorio debido a problemas de modelado y ampliación. Por lo tanto, requiere el avance de más estudios.<sup>30</sup>

Los reactores de membrana se están investigando como una posibilidad para aumentar el rendimiento de la producción de metanol mediante la eliminación del producto - metanol y agua - del gas de reacción. La posibilidad de eliminar agua de la reacción mediante el uso de un reactor de membrana compuesta de sílice / alúmina ha sido investigada por Sea y Lee<sup>31</sup>. Mostraron que el uso de un reactor de membrana puede mejorar el rendimiento de metanol en hasta 1,5 veces en comparación con un reactor tradicional. Del mismo modo, en otro estudio se mostró la influencia de la temperatura en la velocidad de producción de un reactor de membrana de zeolita. En comparación con la operación de un reactor tradicional en las mismas condiciones, se observó un aumento en la selectividad de metanol así como en la conversión de CO<sub>2</sub> para

---

<sup>30</sup> LÜCKING, L.E., Op cit. P.15

<sup>31</sup> SEA, B., LEE, K., "Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen using a ceramic membrane reactor, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*", 80, 33 (2003).

todas las temperaturas. Sin embargo, esta investigación no encontró implementación o experiencia a escala industrial.<sup>32</sup>

### 2.2.5. Catalizadores

La catálisis sigue siendo un campo estratégico de la química debido a su implicación en muchos ámbitos, entre los que se incluyen la industria, la energía, el medio ambiente y las ciencias de la vida. Ya sea homogénea, heterogénea o enzimática, la catálisis es principalmente un fenómeno molecular, ya que implica la transformación química de unas moléculas en otras. A comienzos del siglo XXI, aunque se han hecho muchos intentos para borrar por completo la brecha existente entre estos dos importantes campos de la química, todavía pertenecen a diferentes comunidades científicas: la catálisis homogénea- conectada a la química organometálica- y la catálisis heterogénea, que está más cerca de la ciencia de la superficie y química de estado sólido.

La selección del mejor catalizador para un proceso determinado es un estudio riguroso que implica pasar por distintas fases. Gracias a numerosos investigadores, muchos catalizadores están reflejados en la literatura como una buena opción para aumentar a velocidad de ciertas reacciones específicas.

---

<sup>32</sup> GALLUCI, F. et al., "An experimental study of CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*", 43, 1029 (2004).

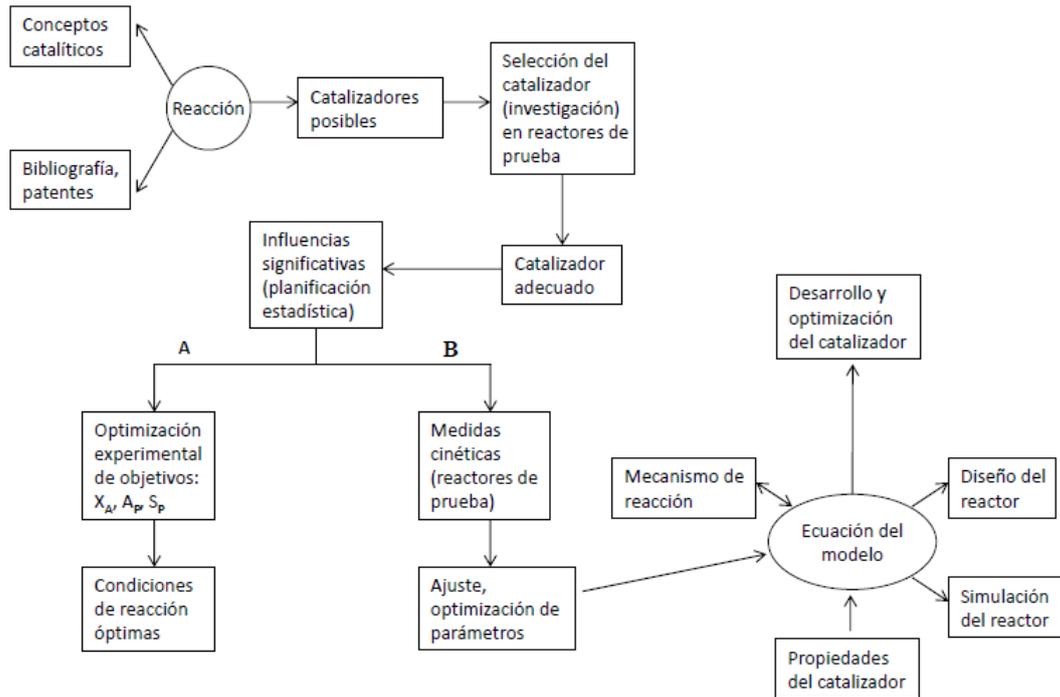


Figura 12. Procedimiento para la selección del catalizador adecuado

Las propiedades básicas que un catalizador debe presentar para tener una aplicación industrial son: actividad, selectividad y estabilidad. Para maximizar estas propiedades es necesario saber cómo está formado un catalizador. Los catalizadores sólidos pueden estar constituidos por los siguientes componentes: soporte, fase activa y promotor.

La principal función del soporte es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa. Debe tener una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaños de poro y una buena estabilidad térmica. La alúmina ( $Al_2O_3$ ) es el soporte comercial más empleado. La fase activa es el compuesto y/o la fase cristalográfica que presenta las propiedades catalíticas. Por último, el promotor hace la función de acelerador de la catálisis. Todos los catalizadores no tienen por qué estar constituidos por los tres componentes.

Los procesos químicos necesitan catalizadores específicos para mejorar su selectividad. Para ello es necesario estudiar las funcionalidades que promueven las reacciones deseadas. Además, un buen catalizador debe tener suficiente resistencia mecánica, al igual que un área específica grande, sin que esto impida la difusión de reactivos al interior del catalizador. Con frecuencia se

buscan catalizadores sólidos porosos de alta área específica, térmicamente estables y que cumplan con los requerimientos de alta reactividad y selectividad.<sup>33</sup>

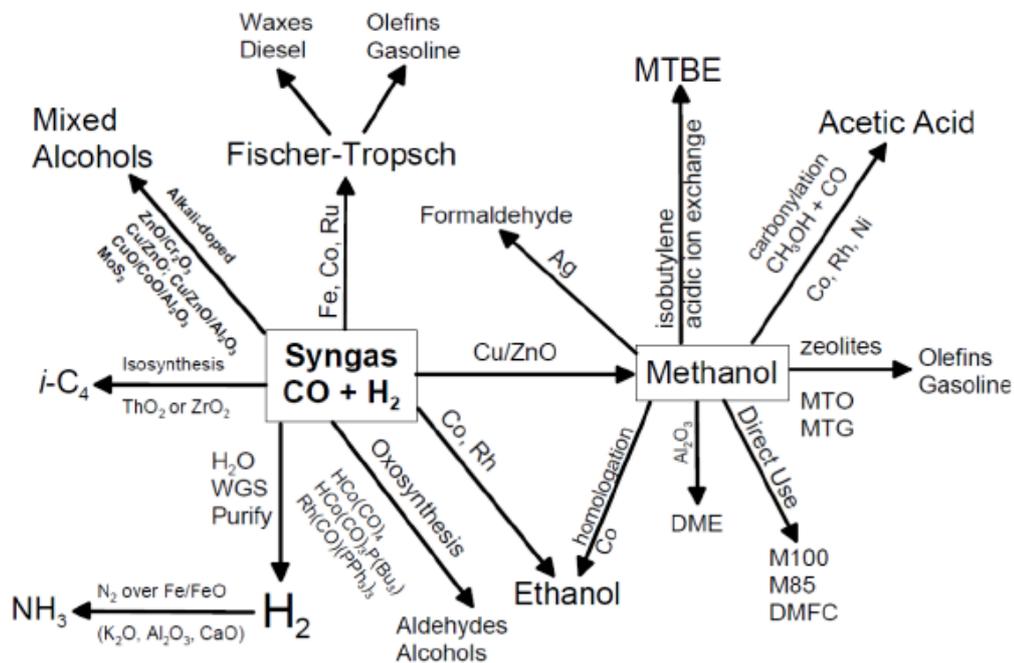


Figura 13. Ejemplos de distintos derivados del gas de síntesis y del metanol con sus correspondientes catalizadores (fase activa)<sup>34</sup>

A continuación se muestra una tabla con una lista de numerosos catalizadores que podrían utilizarse para mejorar la velocidad y eficiencia de la reacción de producción de metanol a partir de gas de síntesis (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>). Esta lista enumera las actividades catalíticas de diferentes catalizadores heterogéneos.

<sup>33</sup> CUEVAS, R., "Conceptos básicos de catálisis heterogénea", (2010) <[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea\\_10353.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea_10353.pdf)>

<sup>34</sup> LÜCKING, L.E., Op cit., p.8

Catalyst	Catalyst reduction temperature (°C)	Space velocity (h <sup>-1</sup> )	Pressure (MPa)	Time on stream (h)	Reaction temperature (°C)	Methanol selectivity (%)	Methanol yield (mg/g-cat h)	Ref.
Cu/ZrO <sub>2</sub>	-	5400	2	-	240	50	360	29
Cu/ZnO	240	-	6	20	240	60	288	52
Cu/ZnO-NC	350	4800	2	-	240	-	140	53
Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	200	3300	8	-	220	68.0	179	46
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	-	-	5	20	170	72.9	-	44
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	270	3600	2.6	-	260	23.3	-	54
SiO <sub>2</sub> /Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	3600	2.6	-	260	27.2	-	54
TiO <sub>2</sub> /Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	3600	2.6	-	260	25.3	-	54
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	280	-	4	20	200	90.0	256	55
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	350	4000	5	24	250	55.5	180	56
Cu/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	300	18000	2	20	270	88	378	40
Cu/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	250	2500	2	-	250	75.6	61	37
Cu/Zn/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	200	3300	8	2500	250	75.0	324	38
Cu/Zn/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	300	18000	2	20	270	99.5	350	40
Cu/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	250	2500	2	-	250	67.3	58	37
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3000	5	12	250	29.3	-	57
Au/TiO <sub>2</sub>	-	3000	5	12	250	6.5	-	57
Au/ZnO	-	3000	5	12	250	48.8	-	57
Au/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	200	3300	8	-	220	100	13	46
Ag/ZnO/ZrO <sub>2</sub>	200	3300	8	-	220	97.0	15	46
Pd/ZnO/MWCNT	500	1800	3	-	250	99.6	37	53
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pd/SiO <sub>2</sub>	450	7800	3	-	250	70	253	58

Tabla 3. Actividad de algunos catalizadores sólidos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol <sup>35</sup>

<sup>35</sup> RAGHAYAN, K.V., REDDY, B.M., "Industrial catalysis and separations: Innovations for process intensification", Chapter: Membrane facilitated defluoridation of water: Process intensification and scale up, Publicado en : Apple Academic Press (2014)  
<file:///C:/Users/Carmen/Downloads/BooksectionIndustrialCatalysisandSeparations.pdf>

❖ *Catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Acorde a la literatura consultada, el catalizador más empleado para la síntesis de metanol es el Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A continuación se muestra una imagen de su estructura:

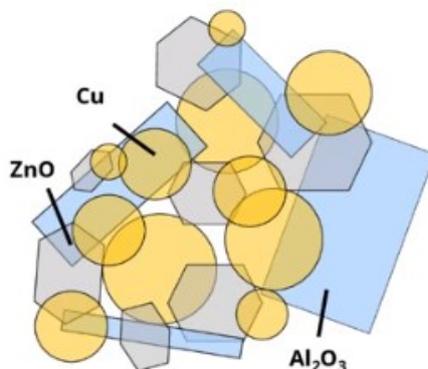


Figura 14. Catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>36</sup>

Siendo:

- Cu: Metal activo.
- Al: Incrementa la dispersión, estabilizador.
- Zn: Incrementa la dispersión, estabilizador, promotor.

❖ *Causas de la desactivación de los catalizadores*

La estabilidad química, térmica y mecánica determina el tiempo de vida del catalizador en los reactores industriales. La desactivación de un catalizador se puede seguir tomando medidas de la actividad o selectividad en función del tiempo. Los principales motivos por los que un catalizador se desactiva son el envenenamiento, la formación de depósitos (ensuciamiento) y el envejecimiento del mismo. En general, los catalizadores que pierden actividad durante un proceso, se pueden regenerar antes de tener que reemplazarlos.

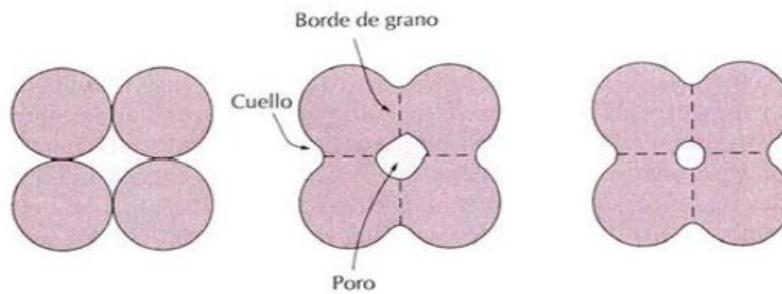
El envenenamiento es un efecto químico, pues los venenos se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador, bloqueando los centros activos. El término de veneno del catalizador se aplica normalmente a materiales extraños al sistema de reacción. Por ejemplo, los compuestos sulfurados envenenan al platino y al níquel.

---

<sup>36</sup> VAN DEN BERG et al. "Nature Communications", 7, 13057, (2016) Consultado en: <<https://www.topsoe.com/processes/methanol>> [Archivo de vídeo]

El ensuciamiento consiste en el bloqueo de los centros activos del catalizador por componentes poliméricos, especialmente coque. Al depositarse cerca de las aperturas de los poros, obstaculizan el transporte de materia hacia dentro y hacia fuera de los poros y, por tanto, pueden influir en la actividad y la selectividad. La coquización consiste en la deshidrogenación de los polímeros a carbón por encima de 200°C. Los precursores de la formación de coque son principalmente hidrocarburos aromáticos y olefínicos, que están contenidos en las materias primas o que se forman como productos intermedios en el proceso.

Por último, el envejecimiento es un fenómeno de degradación térmica que consiste en la desactivación del catalizador por pérdida del área específica. El uso ocasiona procesos de degradación de la estructura del catalizador y la causa más frecuente de envejecimiento es la sinterización. Dicho fenómeno da nombre al crecimiento o aglomeración de los microcristales de la fase activa del catalizador, perdiendo así parte del área del soporte por derrumbamiento.



**Figura 15. Fenómeno de sinterización de un catalizador**

En el caso de la síntesis de metanol, la causa más común por la que se desactivan los catalizadores es por la sinterización lenta. En general, el tiempo de vida del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oscila entre 2 y 8 años. El envejecimiento del catalizador se puede retardar mediante varias estrategias, tales como: disminuir la temperatura de reacción, añadir promotores estabilizantes o la reducción de la concentración de agua en el reactor.

#### 2.2.6. Cinética de una reacción heterogénea

La principal diferencia entre una catálisis homogénea y una heterogénea reside en la existencia de un contacto entre sustancias en distintas fases en este último tipo. Los catalizadores heterogéneos se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos - catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas-.

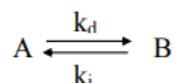
En la catálisis homogénea, al existir una sola fase, la velocidad de reacción es similar en todos los puntos. Este hecho no ocurre en las reacciones heterogéneas y, por tanto, es más complicado determinar la velocidad de reacción. El aspecto positivo que presentan estas últimas es que resulta más sencillo separar el catalizador del medio reaccionante y es, del mismo modo, más económico.

El uso de la catálisis heterogénea en la química industrial se muestra como una gran opción frente a los problemas de la contaminación ambiental y muestra buenos resultados frente a la reducción de productos contaminantes mediante el aumento de la selectividad de una reacción.

❖ Aspectos termodinámicos

Cuando un catalizador está presente en una reacción química reversible, éste acelera la velocidad de la reacción sin alterar el equilibrio, por lo tanto, no podrá cambiar la conversión en el equilibrio.

De acuerdo con el principio de reversibilidad microscópica, si una reacción reversible procede en un paso simple, entonces un catalizador que acelera la velocidad de la reacción directa acelerará también la reacción inversa. En la reacción reversible:



El valor de la constante de equilibrio  $K=k_d/k_i$ , es independiente de si un catalizador está presente o no. De este modo, un catalizador que incremente  $k_d$  también incrementará  $k_i$ .

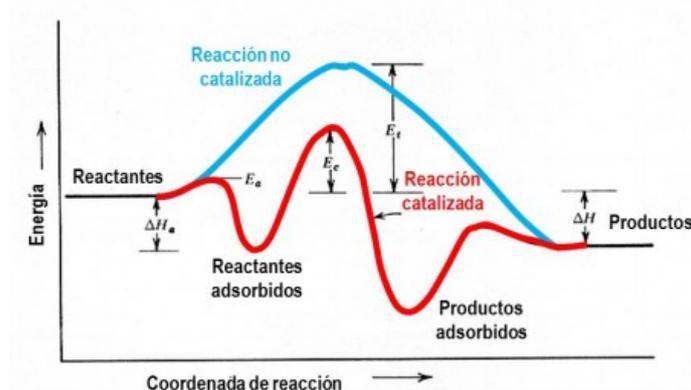


Figura 16. Cinética de una reacción con y sin catalizador

Asimismo, el control cinético tiene lugar únicamente en reacciones irreversibles. Siempre que dos reacciones estén en competición ocurrirá preferentemente, es decir, a mayor velocidad, la

que transcurra a través de estados de transición de menor energía. Es decir, la energía de activación del proceso es la que condiciona la velocidad de reacción.

Como normalmente la energía de activación guarda cierta proporcionalidad con la estabilidad del intermedio de reacción correspondiente, cuanto más estable sea un intermedio de reacción más fácilmente se formará. Según este principio, conociendo el mecanismo de una reacción, se puede predecir que intermedios se formarán más fácilmente - a mayor velocidad - y cuáles serán los productos o el producto principal de la reacción.

Por otro lado, en las reacciones reversibles tiene preferencia el control termodinámico. En este caso, los productos principales no son los que se forman a mayor velocidad, sino los que son más estables. Esto se debe a que aquellos compuestos que son muy estables poseen poca energía interna, por lo que para realizar la reacción inversa y volver a convertirse en reactivos, deben de superar una energía de activación muy alta. Por ello, se podría decir que el producto más estable se va “acumulando”, y por ello, su producción es mayor.

### 2.2.7. Cinéticas hiperbólicas

Una ecuación cinética es una función matemática que relaciona la velocidad de reacción con las variables de que depende: temperatura y concentraciones o presiones parciales de los compuestos involucrados en la reacción.

Cuando el proceso se lleva a cabo con un catalizador los modelos más habituales conducen a cinéticas de tipo hiperbólico:

$$r_A = \frac{\overbrace{-kC_{\text{cat}} \left( p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K_p} \right)}^{\substack{\text{grupo} \\ \text{cinético}} \quad \substack{\text{grupo} \\ \text{potencial}}}}{\underbrace{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S}_{\text{grupo de adsorción}}}$$

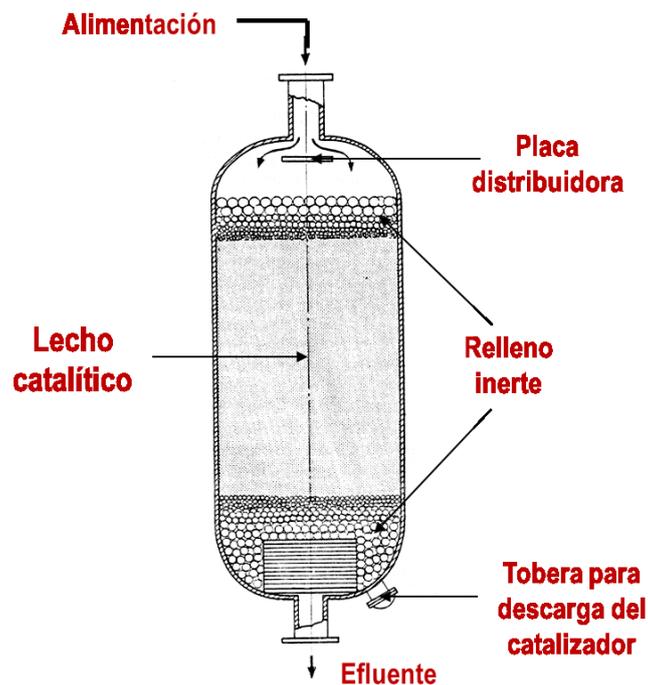
Figura 17. Ejemplo de una función hiperbólica para una reacción con catalizador

Donde el numerador es de tipo potencial incluyendo una constante cinética y el denominador está formado por un término de adsorción formado por un sumatorio de términos que incluyen las diferentes constantes de adsorción de cada componente sobre la superficie del catalizador.

Estas expresiones se deducen mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood formulando un mecanismo en varias etapas con especies adsorbidas y admitiendo que una de las etapas es más lenta - etapa controlante - y que las demás se encuentran en equilibrio.

### 2.2.8. Reactores catalíticos

Cuando se trata de reacciones heterogéneas en las que la corriente de proceso es un fluido pero el catalizador empleado es un sólido, existen distintas configuraciones para llevar a cabo tal efecto. Generalmente, el sólido se distribuye a lo largo de un lecho en forma de partículas de pequeño tamaño. El fluido circula a través del lecho, donde tomará contacto con el sólido. Son muchos los procesos de la industria química que emplean reactores con lecho de catalizador. Según la configuración y disposición del lecho se distinguen reactores de lecho fijo, lecho fluidizado y lecho móvil. El uso de reactores de lecho fijo está muy extendido, mientras que los de lecho fluidizado y, en especial, los de lecho móvil se emplean con mucha menos frecuencia.<sup>37</sup>



---

<sup>37</sup> IBORRA, M. et al., "Reactores multifásicos", Universitat de Barcelona (2013). Consultado en línea: <<http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/APUNTES%20RM.pdf>>

Figura 18. Reactor de lecho fijo (G-S ó L-S)

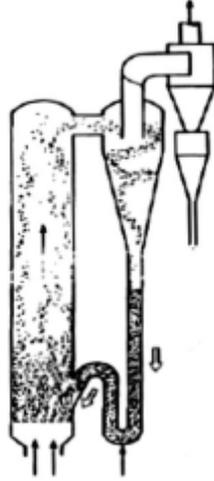


Figura 19. Reactor de lecho fluidizado (G-S ó L-S)

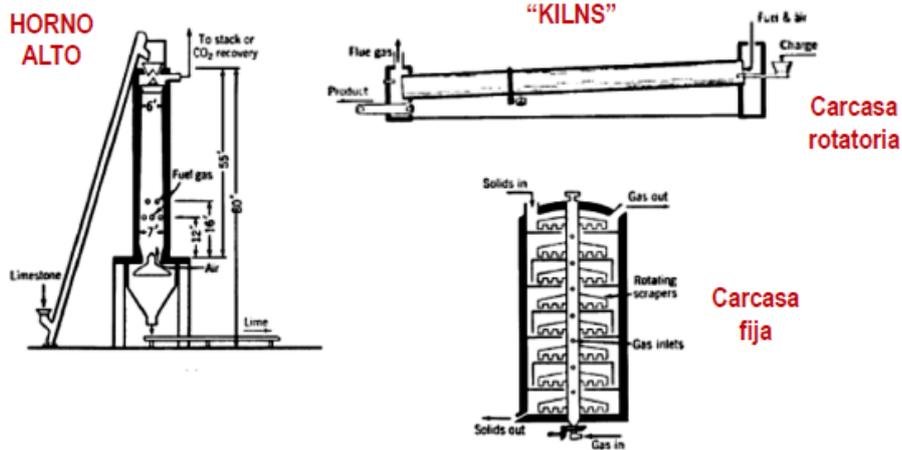


Figura 20. Reactores de lecho móvil (G-S ó G-L-S) <sup>38</sup>

Si se consulta la literatura se puede ver con claridad que la producción de metanol se lleva a cabo generalmente en reactores de lecho fijo. El reactor de lecho fijo es el motor de la industria química moderna. Este hecho se debe a diversas razones:

- Emplea una tecnología relativamente simple.
- Generalmente, es una opción económica.
- Permite la operación adiabática con facilidad.

<sup>38</sup> GODÍNEZ, C., Asignatura: Operaciones de Separación, UPCT, (2016) [Material no publicado].

- Existen métodos de diseño fiables.

Aun así, y como el resto de opciones, también tiene inconvenientes:

- Existe una alta pérdida de presión, lo que incrementa el coste.
- No se recomienda para catalizadores de desactivación rápida.
- Resulta difícil controlar las reacciones muy exotérmicas.

Según el modelo de reactor seleccionado se recomiendan unos modelos de flujo concretos para cada una de las fases presentes en la reacción. A continuación se muestran algunos de ellos:

Modelo de reactor	Líquido	Gas	Sólido
Reactor Tanque	CSTR	(-)	(-)
Reactor Tubular	(-)	PFR	(-)
Tanque bifásico	CSTR	CSTR	(-)
Columna de burbujeo	CSTR	PFR	(-)
Columna de relleno	PFR	PFR	(-)
Columna multietapa	CSTR	PFR	(-)
Columna de pulverización	PFR	CSTR	(-)
Reactor de lecho fijo	(-)	PFR	Fijo
Reactor de lecho móvil	(-)	PFR	PFR
Reactor de lecho fluidizado	(-)	PFR	CSTR
Reactor de lecho escurrido	CSTR	PFR	Fijo
Reactor de sólidos en suspensión	CSTR	CSTR	CSTR

Tabla 4. Relación entre los modelos de reactor y flujo <sup>39</sup>

Como para la producción de metanol se suelen emplear reactores de lecho fijo, en nuestro caso se empleará una configuración PFR para la fase gaseosa y una disposición fija del catalizador sobre el lecho.

---

<sup>39</sup> GODÍNEZ, C., Asignatura: Operaciones de Separación, UPCT, (2016) [Material no publicado].

# CAPÍTULO 3: SIMULACIÓN DEL PROCESO



## 3. SIMULACIÓN DEL PROCESO

---

### 3.1. Métodos termodinámicos en simuladores de procesos

Los métodos termodinámicos sirven para calcular propiedades termodinámicas y equilibrios de fase que sirvan para resolver balances de materia y energía en los equipos de la simulación, así como su dimensionado.

La elección del método termodinámico en una simulación es un paso clave, pues una elección incorrecta hace que todos los resultados de la simulación sean inválidos. La elección dependerá de los compuestos presentes y los rangos de presión y temperatura del proceso a simular. Es necesario comprobar con datos experimentales la validez del método termodinámico elegido. Si no se predicen bien los datos experimentales, ajustar los parámetros del modelo termodinámico usando aquellos. Si no se dispone de datos experimentales, predecir los parámetros a partir de métodos de estimación basados en propiedades moleculares.<sup>40</sup>

Los métodos termodinámicos disponibles pueden agruparse en cuatro tipos fundamentales:

- 1) Ecuaciones de estado (EOS: Equations of State)
- 2) Modelos de coeficientes de actividad (LACM: Liquid Activity Coefficient Methods)
- 3) Modelos combinados EOS-LACM (Predictivos)
- 4) Correlaciones especiales para sistemas específicos (polímeros, electrolitos, aminas, etc.)

#### 3.1.1. Ecuaciones de Estado (EOS)

Se llama ecuación de estado a cualquier ecuación que relaciona la presión, temperatura y volumen molar de un fluido puro, válidas generalmente tanto para la fase líquida como vapor:

$$f(T,P,V)=0$$

---

<sup>40</sup> VILLANUEVA, A., “*Métodos termodinámicos en simuladores de procesos*”, Universidad de Sevilla, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (2010)

La EOS más sencilla es la ecuación de los gases ideales:  $PV=RT$ . Las EOS permiten el cálculo de multitud de propiedades termodinámicas así como el equilibrio líquido-vapor de un fluido puro a partir de un número mínimo de datos. Generalmente, los parámetros necesarios son:

- a) Equilibrio de fases (cálculo de K): propiedades críticas ( $T_c, P_c$ ) y factor acéntrico ( $\omega_c$ )
- b) Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs (vapor y líquido):  $T_c, P_c, \omega_c$  y calor específico gas ideal ( $C_p=f(T)$ )

Existen dos tipos de ecuaciones de estado:

Ecuación de estado del virial:

$$p = RT \left( \frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right)$$

Ecuaciones cúbicas de estado:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{(V+ub)(V+wb)}$$

Las EOS pueden aplicarse a mezclas de sustancias promediando sus parámetros mediante las llamadas *reglas de mezclas*. Las reglas de mezclas dependen de parámetros de interacción que deben determinarse experimentalmente. Los simuladores de procesos cuentan con amplias bibliotecas donde pueden localizar los valores de dichos parámetros para cada tipo de sistema. La precisión de las EOS depende tanto de la formulación de los parámetros como del tipo de regla de mezcla elegido. Las EOS se desarrollaron inicialmente para mezclas de hidrocarburos y gases ligeros, aunque se han ido modificando también para compuestos polares.<sup>41</sup>

a) *Mezclas de hidrocarburos*

<p><b>Redlich-Kwong (1949) (RK)</b>  <math>a=f_1(T_r)</math></p> <p><b>Soave-Redlich-Kwong (1972) (SRK)</b>  <math>a=f_2(T_r, P_c, \omega_c)</math></p>	}	<p><math>u=0, w=1</math></p> $p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V(V+b)}$
<p><b>Peng-Robinson (1976) (PR)</b>  <math>a=f_3(T_r, P_c, \omega_c)</math></p>	}	<p><math>u=2, w=-1</math></p> $p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2 +  2bV - b^2 }$

b) *Compuestos polares*

- **Hayden-O'Connell**: Basada en la ecuación del virial con el segundo coeficiente. Capaz de predecir dimerización en fase vapor. Sólo válida para fase vapor.

---

<sup>41</sup> VILLANUEVA, A., Op cit.

- **Lee-Kesler-Ploecker (LKP):** Basada en una ecuación del virial de 5 coeficientes. Útil para mezclas de hidrocarburos y compuestos polares.
- **Soave-Redlich-Kwong (SRK2):** Desarrollada para tratar con mezclas de hidrocarburos y comportamiento no ideal en fase líquida (azeótropos). La precisión aumenta un orden de magnitud con respecto a SRK original para muchas especies químicas.

### 3.1.2. Modelos de coeficientes de actividad (LACM)

Los métodos de coeficientes de actividad se desarrollaron para modelar mezclas con comportamiento muy no ideal en fase líquida (azeótropos, inmiscibilidad de fases) difíciles de abordar con EOS. Los LACM se basan en la energía libre de Gibbs de exceso que es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la mezcla real e ideal. Sólo válidos para bajas presiones (< 10 bar).

#### *a) Modelos de interacción binaria*

Son ejemplos de este tipo de modelos los siguientes: Wilson, NRTL (Non-Random Two-Liquids) y UNIQUAQ (Universal Quasi-Chemical model).

#### *b) Métodos predictivos de coeficientes de actividad*

Existen métodos LACM predictivos que sirven para estimar parámetros de interacción que no se dispongan de los anteriores métodos LACM. El más usado y famoso es el método UNIFAC, basado en el UNIQUAC, que predice los parámetros experimentales mediante el método de contribución de grupos. Este método se basa en datos experimentales de manera indirecta.

### 3.1.3. Modelos combinados EOS-LACM (Predictivos)

Combinan la habilidad de las EOS - trabajar a altas presiones y con componentes supercríticos - y de los LACM - no idealidad de la fase líquida -. Se usan ecuaciones de estado cuyos parámetros de interacción se estiman a partir de los métodos LACM.

La principal desventaja de estos métodos es que son de carácter predictivo. Por tanto, es aconsejable comprobar los métodos con datos experimentales.

### 3.1.4. Selección del modelo termodinámico

Una vez se conoce la utilidad de los principales modelos termodinámicos se va a realizar la elección del modelo que mejor se ajuste a los componentes y condiciones del sistema que se

pretende desarrollar. Para ello se van a consultar las diversas fuentes de datos termodinámicos que incluyen los simuladores Aspen Plus® y ChemCad.

Se comienza seleccionando una de las siguientes opciones:

- Especificar el tipo de proceso
- Especificar el tipo de componentes → Sistema químico → ¿Está el sistema a más de 10 bar? → Sí

Tras responder a estas preguntas, Aspen Plus® recomienda usar una ecuación de método de estado con reglas de mezcla avanzadas. Las opciones incluyen SR-POLAR, PRWS, RKSWS, PRMVH2, RKSMVH2, SRK, PSRK y HYSGLYCO.

La mayoría de estas ecuaciones de estado requieren parámetros de interacción binarios para obtener los mejores resultados. Si no tiene ningún parámetro de interacción binaria para su sistema de componentes, utilice uno de los métodos predictivos, como SR-POLAR o PSRK.

El método de propiedad PSRK se basa en el modelo de ecuación de estado Predictive Soave-Redlich-Kwong, que es una extensión de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave.

Además del factor acéntrico, puede usar hasta tres parámetros polares para ajustarse con mayor precisión a la presión de vapor de los compuestos polares. Las reglas de mezcla de Holderbaum-Gmehling o el método PSRK predicen las interacciones binarias a cualquier presión. Usando UNIFAC, el método PSRK es predictivo para cualquier interacción que pueda predecirse por UNIFAC a baja presión. La tabla de parámetros de interacción UNIFAC se ha ampliado para gases, para el método PSRK.

Los requisitos mínimos de parámetros del método de propiedad PSRK se dan en las tablas denominadas Parámetros Requeridos para el Método de Propiedad PSRK y los Parámetros Requeridos para Modelos Flexibles y Predictivos.

#### ❖ *Tipos de Mezcla*

Se puede usar el método de propiedad PSRK para mezclas de compuestos no polares y polares, en combinación con gases ligeros.

#### ❖ *Rangos de temperatura y presión*

Se puede usar el método de propiedad PSRK hasta altas temperaturas y presiones. Se esperan predicciones precisas en cualquier condición siempre que los parámetros de interacción UNIFAC estén disponibles. Los resultados son menos precisos cerca del punto crítico.

Thermodynamic Properties	Models	Parameter Requirements
Vapor and liquid mixture		
Fugacity coefficient, Density	PSRK, UNIFAC	TC, PC, OMEGA, UFGRP, GMUFR, GMUFQ
Enthalpy, Entropy, Gibbs energy	<a href="#">General pure component ideal gas heat capacity</a> , PSRK, UNIFAC	(CPIG or CPIGDP), TC, PC, OMEGA, UFGRP, GMUFR, GMUFQ

Tabla 5. Propiedades y parámetros requeridos para distintos modelos termodinámicos

Si se describen las condiciones de operación y, concretamente, todos los compuestos químicos involucrados en el sistema. El simulador ChemCad recomienda igualmente el modelo PSRK.

### 3.2. Cinética de las reacciones

Se han propuesto varios modelos cinéticos en la literatura y se han evaluado parámetros cinéticos, cada uno basado en un conjunto diferente de suposiciones con respecto a la vía de reacción y las condiciones de reacción. Leonov et al. fueron los primeros en presentar un modelo cinético para la síntesis de metanol sobre un catalizador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, no consideraron el efecto del CO<sub>2</sub> en la alimentación. Más tarde Klier et al. y Villa et al. propusieron modelos que incluían el efecto de la presión parcial de dióxido de carbono, pero no trataron el CO<sub>2</sub> como el principal reactivo.

El modelo propuesto por Villa et al. se desarrolló basándose en el esquema de que el metanol se producía solo con CO y se incluía un término de adsorción de CO<sub>2</sub>, ya que el CO<sub>2</sub> se adsorbe fuertemente a altas concentraciones. Takagawa y Ohsugi derivaron expresiones de velocidad empírica para las tres reacciones de síntesis de metanol bajo una amplia gama de condiciones experimentales.

Graaf et al. propusieron un modelo cinético teniendo en cuenta la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> y la reacción de cambio de gas de agua. Derivaron 48 esquemas de reacción asumiendo diferentes pasos elementales para limitar la velocidad y luego seleccionaron el mejor modelo cinético posible usando discriminación estadística. El modelo cinético derivado por Graaf et al. se muestra en la Tabla 6.

Un modelo cinético para la síntesis de metanol fue presentado por Askgaard et al. Juntos descubrieron que las tasas calculadas cuando se extrapolaban a las condiciones reales de trabajo se comparaban bien con las tasas medidas. Froment y Bussche llevaron a cabo experimentos y desarrollaron un modelo cinético de estado estacionario basado en un esquema de reacción detallado asumiendo que el CO<sub>2</sub> es la principal fuente de carbono en el metanol. Su modelo

describió los efectos de la temperatura, la presión y la composición de la fase gaseosa en las tasas de producción de metanol, incluso más allá de sus propias condiciones experimentales. En otro estudio cinético de Kubota et al., las ecuaciones cinéticas para la síntesis de metanol se desarrollaron asumiendo que la hidrogenación de CO<sub>2</sub> era la reacción predominante. Los autores encontraron que sus ecuaciones eran razonablemente precisas ya que los valores de rendimiento obtenidos de sus ecuaciones y los de los experimentos realizados en una planta de prueba eran bastante semejantes.

Šetinc y Levec propusieron un modelo cinético para la síntesis de metanol en fase líquida en 2001 y demostraron que la producción de metanol es proporcional a la concentración de CO<sub>2</sub> y no a la concentración de CO.

Rozovskii y Lin propusieron dos esquemas de reacción para construir los modelos cinéticos teóricos que podrían encajar bien con los datos experimentales. Utilizaron dos composiciones diferentes en fase gaseosa, una enriquecida con CO<sub>2</sub> y la otra con CO para probar la aplicabilidad de sus modelos. Descubrieron que ambos esquemas demostraron ser efectivos cuando se trata de una mezcla enriquecida con CO<sub>2</sub>.<sup>42</sup>

La Tabla 6 resume los diversos modelos cinéticos propuestos en la literatura junto con las condiciones de reacción experimentales.<sup>43 44 45 46 47</sup>

---

<sup>42</sup> RAHMAN, D., "Kinetic Modeling Of Methanol Synthesis From Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, And Hydrogen Over A Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst" San Jose State University,(2012), p.10

<sup>43</sup> BUSSCHE, K.M. V., FROMENT, G.F., "A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," J. Catal., 161, 1-10 (1996).

<sup>44</sup> BUSSCHE, K.M. V., FROMENT, G.F., Op cit.

<sup>45</sup> BUSSCHE, K.M. V., FROMENT, G.F., Op cit.

<sup>46</sup> SKRYZPEK, J. et al., "Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts," Chem. Eng. Sci., 46(11), 2809-2813 (1991).

<sup>47</sup> BUSSCHE, K.M. V., FROMENT, G.F., Op cit.

Autor	Condiciones de operación	Modelo cinético	Referencia
Leonov et al. (1973)	220 - 260 °C 40 - 55 bar	$r_{CH_3OH} = k \left( \frac{P_{CO}^{0.5} P_{H_2}}{P_{CH_3OH}^{0.66}} - \frac{P_{CH_3OH}^{0.34}}{P_{CO}^{0.5} P_{H_2} K_2^*} \right)$	43
Villa et al. (1985)	215 - 246 °C 30 - 94 bar	$r_1 = \frac{k_1 \left[ f_{CO} \cdot f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq1}} \right]}{\left( 1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2} + K_{H_2} \cdot f_{H_2} \right)^3}$ $r_2 = k_2 \left[ f_{CO} \cdot f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq2}} \right]$	44
Graaf et al. (1988)	210 - 245 °C 15 - 50 bar	$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO} (c_{CO} c_{H_2}^{3/2} - c_{CH_3OH} / c_{H_2}^{1/2} K_1^{eq})}{(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2}) c_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) c_{H_2}}$ $r_{H_2O} = \frac{k_2 K_{CO_2} (c_{CO_2} c_{H_2} - c_{H_2O} c_{CO} / K_2^{eq})}{(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2}) c_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) c_{H_2}}$ $r_{CH_3OH}^* = \frac{k_3 K_{CO_2} (c_{CO_2} c_{H_2}^{3/2} - c_{CH_3OH} c_{H_2O} / c_{H_2}^{3/2} K_3^{eq})}{(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2}) c_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) c_{H_2}}$	45
Skryzpek et al. (1991)	187 - 277 °C 30-90 bar	$r_1 = \frac{k_2 \left[ P_{CO_2} P_{H_2}^3 - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_{P1}} \right]}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} \right)^3}$ $r_2 = \frac{k_2 \left[ P_{CO_2} P_{H_2}^3 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{P1}} \right]}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} \right)^2}$	46

Bussche y Froment (1996)	180 - 280 °C 15 - 51 bar	$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^3}$ $r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K'_3 (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^2}$	47
Kubota et al. (2001)	200 - 275 °C 49 bar	$R_{CO} = \frac{k_R \{P(CO_2) - P(CO)P(H_2O) / [K_R \cdot P(H_2)]\}}{1 + K_{CO_2} P(CO_2) + K_{H_2O} P(H_2O)}$ $R_{CH_3OH} = \frac{k_M \{P(CO_2)P(H_2) - P(CH_3OH)P(H_2O) / [K_M P^2(H_2)]\}}{[1 + K_{CO_2} \times P(CO_2) + K_{H_2O} \times P(H_2O)]^2}$	48
Rozovskii y Lin (2003)	240 K 52 bar	$r = \frac{k_3 p_{H_2} (1 - \frac{p_m p_{H_2O}}{K_{p(m)} p_{H_2}^2 p_{CO_2}})}{1 + K_{-2} p_{H_2O} + K_{-2} p_{H_2O} / (K_1 p_{CO_2})}$	49
Seidel et al. (2017)	200 - 300 °C 50 - 100 bar	$r_{CO} = k_1 p_{CO} p_{H_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{P1}} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} p_{H_2}^2}\right) \theta^\ominus \theta^{\otimes 4}$ $r_{CO_2} = k_2 p_{CO_2} p_{H_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{P2}} \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}^3}\right) \theta^{*2} \theta^{\otimes 4}$ $r_{RWGS} = k_3 p_{CO_2} \left(1 - \frac{1}{K_{P3}} \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}}\right) \theta^* \theta^\ominus$	50

Tabla 6. Resumen de modelos cinéticos para la síntesis de metanol <sup>48 49 50 51</sup>

La cinética de la síntesis de metanol ha sido un punto de controversia, a pesar de constar con mucha información en la de literatura. Uno de los principales problemas no resueltos es la

<sup>48</sup> GRAAF, G.H., et al., "Intra-particle diffusion limitations in low pressure methanol synthesis," Chem. Eng. Sci., 45(4), 773- 783 (1990).

<sup>49</sup> KUBOTA, T., et al., "Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen," Appl. Organometal. Chem., 15, 121-126 (2001).

<sup>50</sup> ROZOVSKII, A.Y., LIN, G.I., "Fundamentals of methanol synthesis and decomposition," Top Catal., 22, 137-150 (2003).

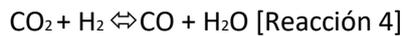
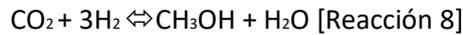
<sup>51</sup> RAHMAN, D., Op cit., p. 13

fuelle de carbono en el metanol y el papel del CO<sub>2</sub> en la síntesis de metanol. Algunos investigadores creen que el CO<sub>2</sub> es el principal reactante en la formación de metanol, mientras que muchos otros opinan que el carbono en metanol proviene del CO. Como resultado, se han nombrado diferentes modelos basados en distintas consideraciones cinéticas que se recogen en la Tabla 6.

### 3.2.1. Cinética seleccionada

La cinética seleccionada para el desarrollo de los distintos escenarios en el simulador de procesos es la propuesta por Bussche y Froment en 1996. Estos autores consideraron que el CO<sub>2</sub> es la principal fuente de carbono en la formación de metanol.

Es decir, tendrían lugar principalmente las siguientes reacciones:



Los experimentos utilizados para determinar los parámetros cinéticos se realizaron con un catalizador industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a presiones entre 15 y 51 bar y para temperaturas que varían entre 180 y 280 ° C.<sup>52</sup>

Como resultado, se obtuvo la siguiente cinética hiperbólica:

$$r_{\text{MeOH}} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} [1 - (1/K^*) (p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2})]}{(1 + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_8 K_9 K_{\text{H}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}})^3}$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k'_1 p_{\text{CO}_2} [1 - K_3^* (p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2})]}{(1 + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_8 K_9 K_{\text{H}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}})^3}$$

Como se puede observar, se trata de una cinética compleja en la que están involucradas varias constantes, cuyo valor se determinó experimentalmente. Para simplificar la comprensión de las ecuaciones cinéticas, las constantes pueden agruparse de la siguiente manera:

---

<sup>52</sup> BUSSCHE, K.M. V., FROMENT, G.F., Op cit. P.76

$$r_{\text{MeOH}} = k_{\text{MeOH}} \frac{(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}) - (1/K_{p\text{MeOH}}) (p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2^2})}{\left(1 + K_a (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) + K_b \sqrt{p_{\text{H}_2}} + K_c p_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3}$$

$$r_{\text{RWGS}} = k_{\text{RWGS}} \frac{p_{\text{CO}_2} - (1/K_{p\text{RWGS}}) (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})}{\left(1 + K_a (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) + K_b \sqrt{p_{\text{H}_2}} + K_c p_{\text{H}_2\text{O}}\right)}$$

Las presiones se expresan en bar y las velocidades de reacción en  $\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Siendo:

Símbolo	Descripción	Unidades
$k_{\text{MeOH}}$	Pseudo-constante de velocidad de la reacción de síntesis de metanol vía $\text{CO}_2$	$\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2}$
$k_{\text{RWGS}}$	Constante de velocidad de la reacción inversa de la WGS	$\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
$K_{p\text{MeOH}}$	Constante de equilibrio de la reacción de síntesis de metanol vía $\text{CO}_2$	$\text{bar}^{-2}$
$K_{p\text{RWGS}}$	Constante de equilibrio de la reacción inversa de la WGS	—
$K_a$	Constante de adsorción	—
$K_b$	Constante de adsorción	$\text{bar}^{-0.5}$
$K_c$	Constante de adsorción	$\text{bar}^{-1}$

Tabla 7. Constantes del modelo cinético de Bussche y Froment

Como se mencionó en el capítulo anterior, una cinética hiperbólica cuenta con tres factores: cinético, fuerza impulsora y término de adsorción.

La aparición de todas estas constantes en el modelo cinético requiere tener en cuenta una serie de aspectos a la hora de introducir los datos en ChemCad y Aspen Plus.

Para el modelado del reactor se va a utilizar un reactor cinético de flujo pistón en Aspen Plus con ayuda del modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Se modelan dos reacciones: la formación de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  (Reacción 8) y la reacción RWGS (Reacción 4).

Aspen Plus expresa cada uno de los términos de la ecuación de velocidad de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{kinetic factor} &= k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]} \\ \text{driving force expression} &= K_1 \left( \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \right) - K_2 \left( \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j} \right) \\ \text{adsorption term} &= \left[ \sum_{i=1}^M K_i \left( \prod_{j=1}^N C_j^{\nu_j} \right) \right]^m \\ \dots & \end{aligned}$$

Figura 21. Términos de la ecuación de velocidad en Aspen Plus

En la siguiente tabla se muestran los valores determinados por Bussche y Froment expresados de la forma:

$$k = A \cdot e^{B/RT}$$

Ecuación 1

Siendo A el factor de frecuencia de las colisiones y B = - E<sub>a</sub>.

Constante	A	B
<b>k<sub>MeOH</sub></b>	1.07	36696
<b>k<sub>RWGS</sub></b>	1.22 · 10 <sup>10</sup>	- 94765
<b>K<sub>a</sub></b>	3453.28	0
<b>K<sub>b</sub></b>	0,499	17197
<b>K<sub>c</sub></b>	6.62E-11	124119

Tabla 8. Valores de las constantes cinéticas

Los valores de las constantes de equilibrio fueron tomados por Graaf et al. (1986):

$$\begin{aligned} \log(KpMeOH) &= \frac{3066}{T} - 10.592 \\ \log(KpRWGS) &= \frac{-2073}{T} - 2.029 \end{aligned}$$

El modelo cinético descrito anteriormente debe ajustarse para integrarse en Aspen Plus. El factor cinético debe presentarse en forma de la Ecuación 1 y los otros términos deben adaptarse a la forma de la Ecuación 2.

$$\ln k = A + \frac{B}{T}$$

Ecuación 2

De modo que, haciendo las transformaciones correspondientes queda:

		A	B
VELOCIDAD	$k_{MeOH}$	1.07	36696
	$k_{RWGS}$	1.22E+10	-94765
EQUILIBRIO	$\ln(1/K_{p_{MeOH}})$	24.39	-7059.73
	$\ln(1/K_{p_{RWGS}})$	-4.671	4773.26
ADSORCION	$\ln(K_a)$	8.147	0.00
	$\ln(K_b)$	-0.6951	2069.43
	$\ln(K_c)$	-23.438	14936.10

Tabla 9. Valores de las constantes para Aspen Plus®

### 3.2.2. Configuración del reactor

La longitud y el ancho del reactor definen el volumen de reacción así como la caída de presión dentro del reactor. Cuanto mayor es el volumen, mayor es el tiempo de residencia, lo que finalmente conduce a que el gas reaccionante alcance el equilibrio químico. Para encontrar el tamaño ideal del reactor, se deben considerar los aspectos económicos. Un reactor más pequeño conduce a una menor conversión, lo que a su vez significa un menor rendimiento de metanol, pero también significa que los costos de inversión para el reactor serán menores.

Tras estudiar distintas configuraciones para el reactor PFR, se ha optado por establecer los parámetros que se muestran a continuación. Operando en condición adiabática.

<b>Longitud</b>	4.5	m
<b>Diámetro</b>	2	m

Tabla 10. Condiciones del reactor PFR

Asimismo, el catalizador también cuenta con unas especificaciones que se muestran en la siguiente tabla:

<b>Densidad (cilíndrico)</b>	1190	kg/m <sup>3</sup>
<b>Diámetro</b>	5.4	mm
<b>Altura</b>	5.2	mm
<b>Fracción de espacio vacío</b>	0.285	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>

Tabla 11. Datos del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>53</sup>

### 3.3. Análisis termodinámico del efluente del reactor

En esta parte se va a analizar cómo es la mezcla obtenida para comprenderla mejor desde el punto de vista de la separación y después diseñar varias alternativas para la sección de separación.

En primera instancia, se va a buscar la destilación como principal método de separación, por lo que se va a estudiar la viabilidad de esta operación. Como la destilación depende de la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla, es necesario hacer uso del simulador de procesos ChemCad para:

- Calcular las constantes de equilibrio y la volatilidad relativa. Esto nos permitirá saber cómo será la dificultad de la separación y si se necesitarán muchas o pocas etapas.
- Analizar si el metanol forma algún azeótropo con los otros componentes de la mezcla. Si así fuera, sería necesario pensar alguna estrategia para romper el azeótropo.

Un azeótropo se define como una mezcla líquida de dos o más compuestos químicos donde las temperaturas de rocío y de burbuja coinciden y, por lo tanto, los compuestos que la forman se comportan como un único componente.

Para conocer mejor las características de los compuestos que están presentes en la corriente efluente del reactor es necesario estudiar sus puntos de ebullición:

Componente	Punto de ebullición (°C)
<b>Hidrógeno</b>	-252.76
<b>Nitrógeno</b>	-195.8
<b>Monóxido de carbono</b>	-191.45
<b>Oxígeno</b>	-182.98
<b>Metano</b>	-161.49
<b>Dióxido de carbono</b>	-78.48
<b>Metanoato de metilo</b>	31.8
<b>Metanol</b>	64.7

<sup>53</sup> CHEN, L. et al., "Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor", Chemical Engineering and Technology, 34, 817 (2011)

<b>Etanol</b>	78.37
<b>Propanol</b>	97
<b>Agua</b>	100

Tabla 12. Puntos de ebullición de los componentes

A continuación, se representan en un mismo gráfico las presiones de vapor de los componentes de la mezcla.

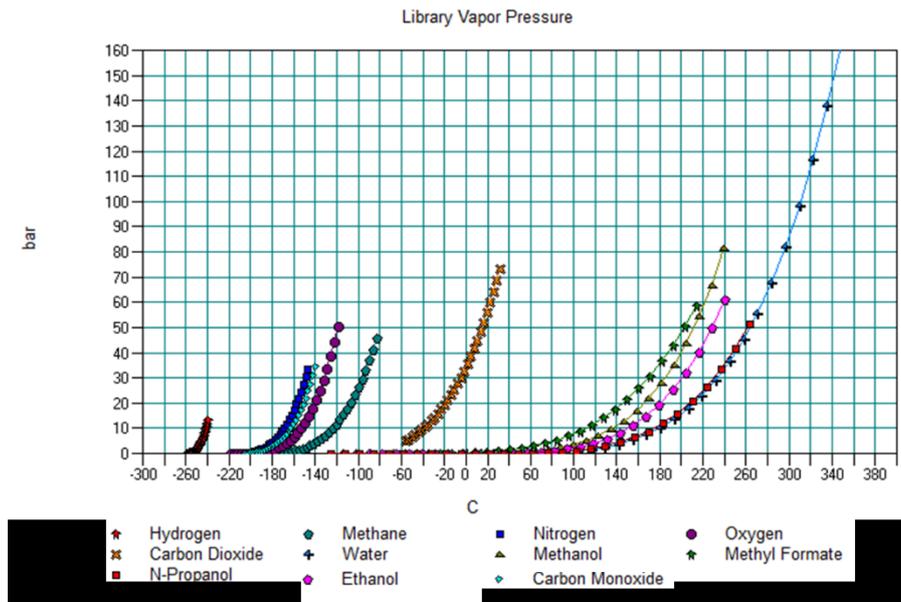


Figura 22. Curvas de presión de vapor de los componentes

Cuanto mayor sea la presión de vapor de un líquido a una temperatura determinada, mayor es la volatilidad y menor es la temperatura de ebullición normal del líquido. De manera que, a partir del gráfico anterior se puede observar que el componente más volátil es el hidrógeno y el menos volátil es el agua, seguido muy de cerca por el propanol. Como se puede observar, este orden coincide con el orden creciente de los puntos de ebullición descrito en la Tabla 12.

Por otro lado, para determinar las constantes de equilibrio para cada componente de la mezcla se va a generar una simulación de separación flash a la temperatura y presión de la corriente de salida del reactor.

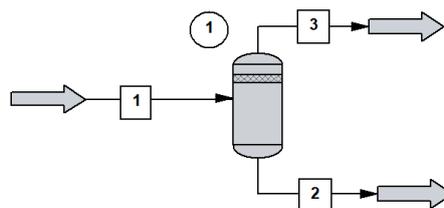


Figura 23. Simulación de la separación flash del efluente del reactor

Una vez se tienen los datos de las constantes de equilibrio de cada componente de la mezcla, se puede conocer la volatilidad relativa de cada componente con su pareja adyacente de la tabla, teniendo en cuenta que la volatilidad relativa se define como:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$$

De este modo, se obtiene:

<i>Componente</i>	<i>Punto de ebullición (°C)</i>	<i>K</i>	<i>K<sub>i</sub>/K<sub>j</sub></i>
<i>Hidrógeno</i>	-252.76	9.95E+07	1.13E+01
<i>Nitrógeno</i>	-195.8	8.78E+06	1.36E+00
<i>Monóxido de carbono</i>	-191.45	6.46E+06	1.35E+01
<i>Oxígeno</i>	-182.98	4.78E+05	1.63E+01
<i>Metano</i>	-161.49	2.93E+04	6.31E+00
<i>Dióxido de carbono</i>	-78.48	4.64E+03	8.50E+03
<i>Metanoato de metilo</i>	31.8	5.46E-01	1.54E+02
<i>Metanol</i>	64.7	3.54E-03	7.63E+00
<i>Etanol</i>	78.37	4.64E-04	3.68E+01
<i>Propanol</i>	97	1.26E-05	7.00E+00
<i>Agua</i>	100	1.80E-06	1.00E+00

**Tabla 13. Volatilidades relativas adyacentes de los componentes**

El estudio de las volatilidades relativas de los componentes no tiene mayor objetivo que estudiar la dificultad de la separación de los componentes. La separación de un componente será más fácil cuanto mayor sea su volatilidad relativa. El dióxido de carbono será, por tanto, el más fácil de destilar. Por otro lado, el agua será el producto más complicado de separar.

### 3.3.1. Análisis de la existencia de azeótropos con el metanol

A continuación se va a estudiar la existencia de composiciones azeotrópicas y cómo valorar la posibilidad de usar la temperatura como estrategia para romper el azeótropo.

El programa genera la misma información de tres formas distintas. Por un lado, produce un informe en forma de tabla y genera dos gráficas: un diagrama Txy y un diagrama xy. En el diagrama xy el azeótropo se reconoce fácilmente porque es el punto donde la curva cruza la diagonal. De forma similar, en el diagrama Txy se observará la existencia de azeótropos si las dos

ESTUDIO DE VIABILIDAD DE UNA UNIDAD DE PRODUCCIÓN  
DE METANOL A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS

curvas se cruzan en algún punto. Por su parte, en la tabla el azeótropo se reconoce porque es el valor donde la composición del líquido (x) y la composición del vapor (y) se igualan.

❖ *Metanol/Etanol:*

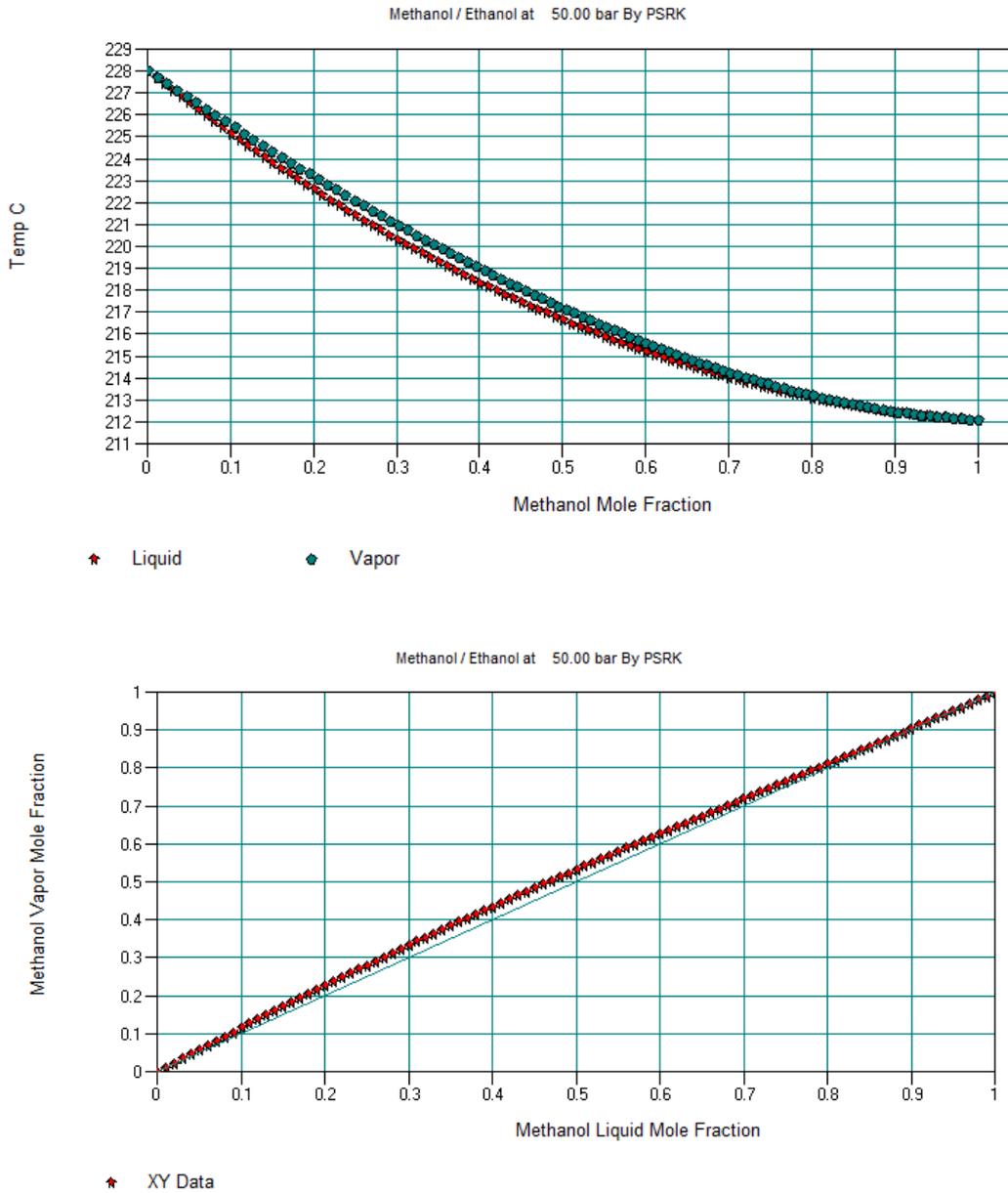


Figura 24. Diagramas Txy-xy de la mezcla metanol/etanol

Haciendo zoom en el diagrama Txy y situando el cursor sobre el punto de corte entre las curvas de líquido y vapor, observamos que existe un azeótropo a una composición de 0.9 de fracción molar de metanol y a una temperatura de 212.5 °C.

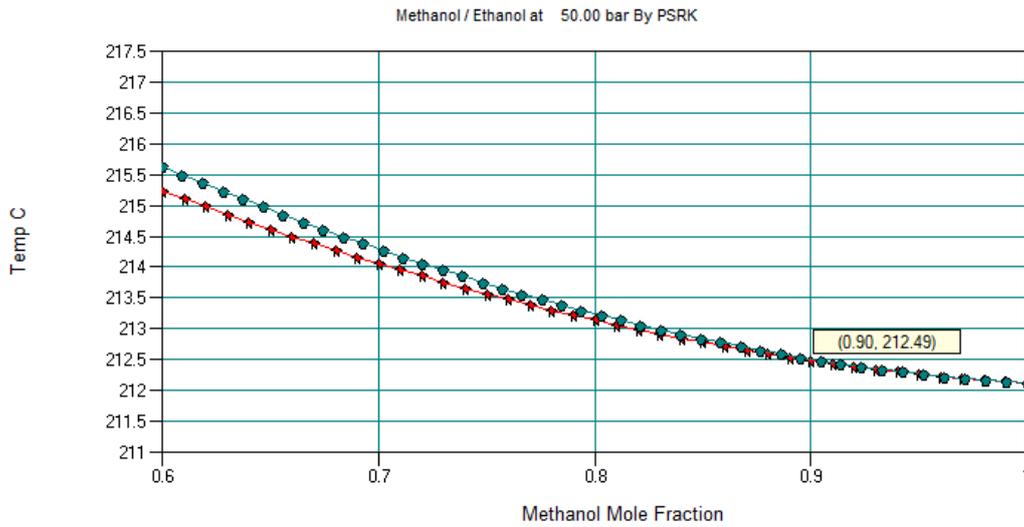


Figura 25. Localización de un azeótropo metanol/etanol

❖ *Metanol/Metanoato de metilo:*

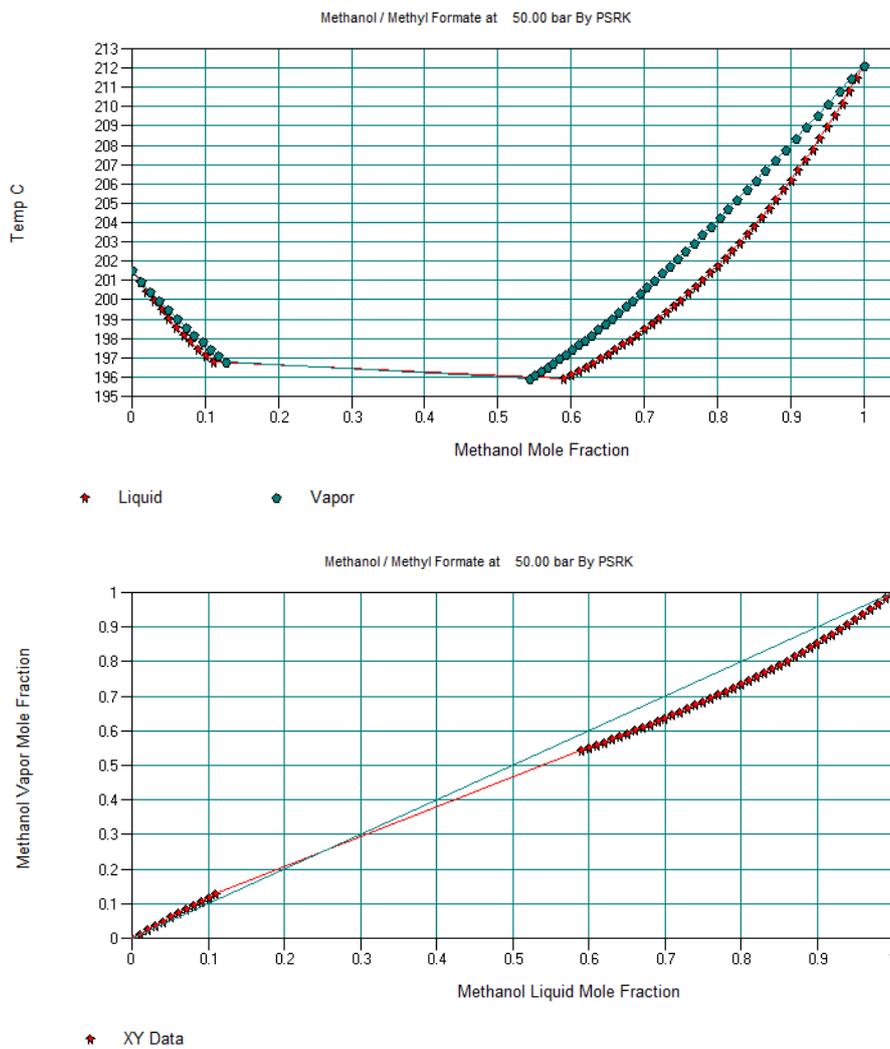


Figura 26. Diagramas Txy-xy de la mezcla metanol/metanoato de metilo

ESTUDIO DE VIABILIDAD DE UNA UNIDAD DE PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS

De nuevo, haciendo zoom, localizamos un azeótropo a una fracción molar de metanol de 0.54 y a una temperatura de 195.92 °C.

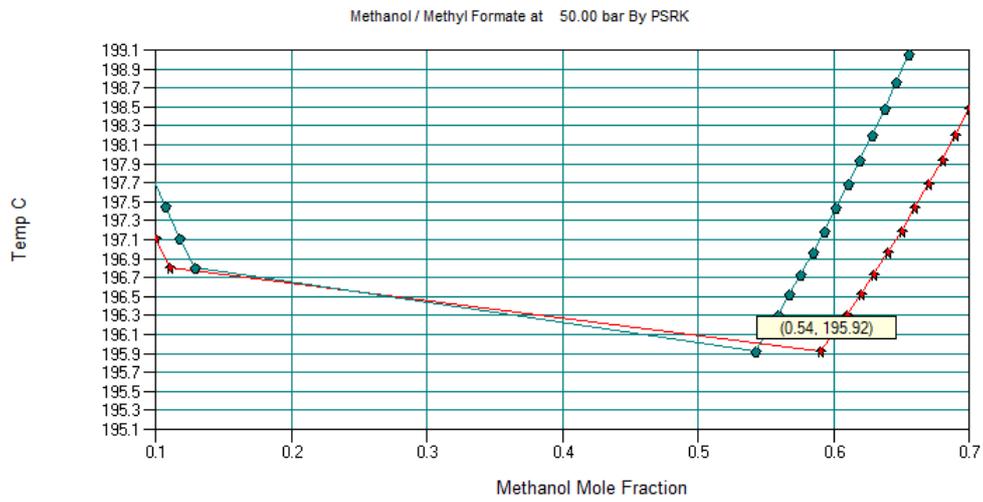


Figura 27. Localización de un azeótropo metanol/metanoato de metilo

❖ *Metanol/Propanol:*

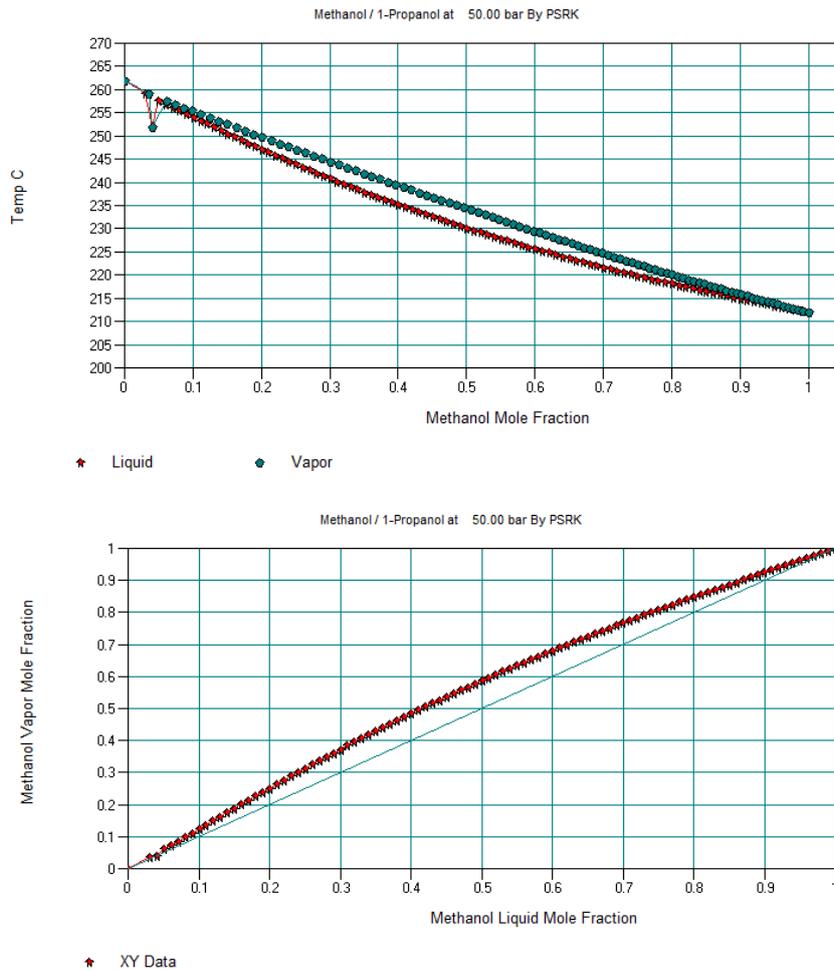


Figura 28. Diagramas Txy-xy de la mezcla metanol/propanol

Del mismo modo, a 50 bar existe otro azeótropo con el propanol a una composición molar de metanol de 0.06 y a una temperatura de 256.94 °C.

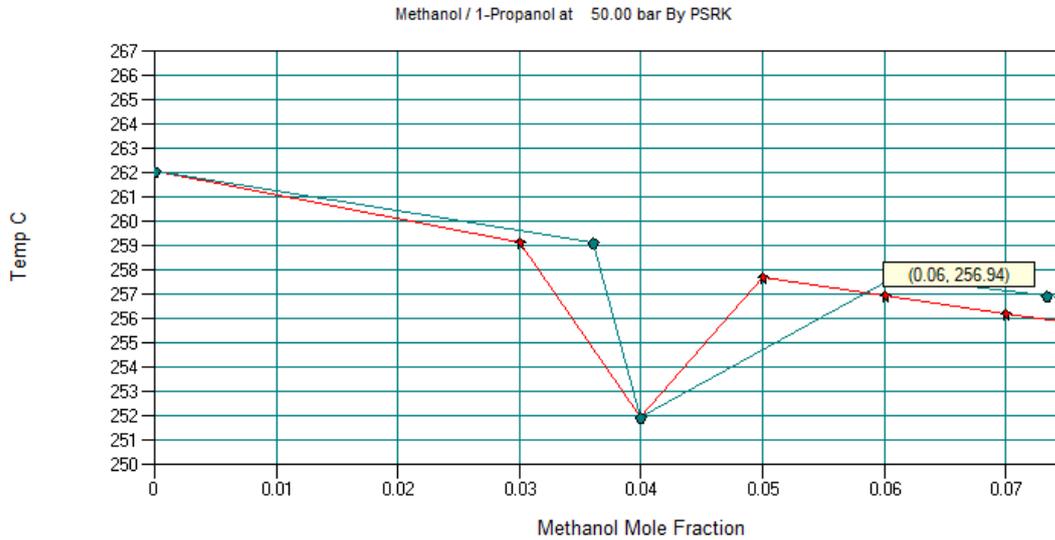


Figura 29. Localización de un azeótropo metanol/propanol

Por lo tanto, el metanol forma azeótropos con el etanol, el propanol y el metanoato de metilo. El resto de compuestos no forman azeótropos con el metanol.

La existencia de azeótropos en la mezcla no impide la separación, pero sí la dificulta. Por ello es necesario estudiar las estrategias relativas a la eliminación de azeótropos.

Hay tres maneras de romper un azeótropo:

1. Adición de un disolvente: algunos disolventes alteran de forma favorable la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla.
  - Destilación azeotrópica homogénea
  - Destilación azeotrópica heterogénea
  - Destilación extractiva
2. Cambio en la presión del sistema: cuando la composición azeotrópica es sensible a la presión.
3. Pervaporación: acoplado a una membrana semipermeable que altere el equilibrio.

Una vez evaluados los métodos de separación de azeótropos, el que resulta más viable para conseguir metanol de alta pureza es la variación de presión en el sistema. Por lo tanto, la separación consistirá en dos columnas de destilación a distinta presión de modo que se consiga evitar la existencia de azeótropos.

### 3.4. Equipos de proceso

Hasta ahora, el estudio ha consistido en establecer los parámetros de operación del reactor donde se producirá metanol con el nivel de capacidad deseado para nuestra planta.

El efluente de este reactor es una corriente a alta temperatura en la que, además de metanol (el producto de interés), le acompañan monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno que no han reaccionado, vapor de agua y una serie de subproductos (metano, etano, propanol...) que se han generado en el reactor como consecuencia de que la selectividad de la reacción no es del 100%.

A continuación se muestra un posible proceso para la producción y separación de metanol:

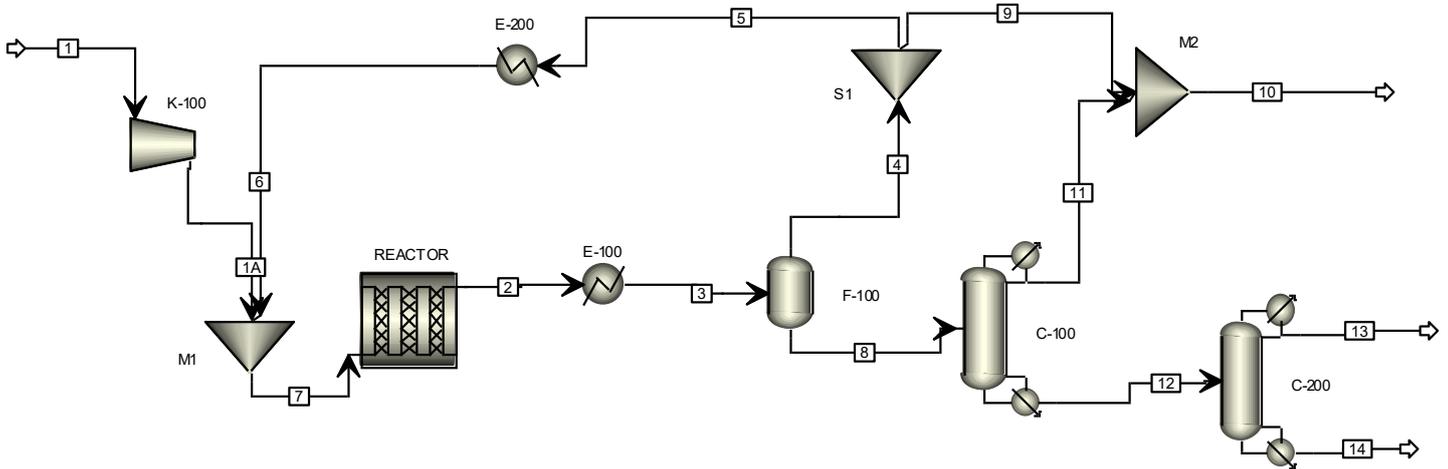


Figura 30. Simulación del proceso completo en Aspen Hysys

#### 3.4.1. Compresor (K-100)

La corriente de gas de síntesis que procede de una unidad anterior tiene las siguientes condiciones:

	Caudal (kmol/h)
Temperatura C	225
Presión bar	20
Fracción de vapor	1

Tabla 14. Condiciones del caudal de alimentación a la planta

Para conseguir una buena conversión en el reactor es necesario aumentar la presión del caudal de entrada. De este modo, se incluye un compresor centrífugo que elevará la presión de la línea hasta 40 bar.

Relación de compresión:

$$r = \frac{P_{descarga}}{P_{succión}} = \frac{40}{20} = 2 \rightarrow 1 \text{ compresor centrífugo}$$

### 3.4.2. Reactor (R-100)

Buscando la mayor conversión de los reactivos a metanol, se han estudiado distintas configuraciones y proporciones de los componentes en el proceso. Tras la evaluación de varios casos, los resultados coinciden con la propuesta de Rostrup-Nielsen et al. (Tabla 1), quienes postularon que composición óptima para la producción de metanol se produce cuando  $SN \approx 2$ . En las condiciones de esta planta SN toma un valor de 1.968.

Las condiciones del reactor son las mismas que se especificaron en el apartado 3.2.2. El simulador Aspen Plus® permite especificar cinéticas hipérbolicas de manera detallada. Asimismo, los parámetros se ajustaron como se indicó en la Tabla 9.

De este modo, la corriente efluente del reactor se encontrará a 868.8 °C y a 40 bar, con un caudal de 838.57 kmol/h.

### 3.4.3. Intercambiador de calor (E-100)

El reactor de síntesis de metanol opera de manera adiabática, de manera que la temperatura en el interior del reactor aumenta considerablemente. Es por ello que resulta necesario reducir la temperatura antes de introducir la corriente en el separador flash.

Como fluido refrigerante se utiliza agua, ya que es el refrigerante más económico y a temperatura ambiente no necesita tratamiento.

$T_{A1}$ : temperatura de entrada de la corriente = 868.8 °C

$T_{A2}$ : temperatura de salida = 200 °C

### 3.4.4. Separador Flash (F-100)

El reactor opera de manera adiabática y, al tratarse de reacciones exotérmicas en último término, como consecuencia la temperatura en el reactor aumenta. Es por ello que la corriente de salida pasa por un intercambiador de calor con el objetivo de reducir su temperatura. Posteriormente, al separador flash le llega una corriente que entra a la unidad de separación a una temperatura de 200 °C y a una presión de 40 bar.

La unidad flash es un separador que tiene dos objetivos principales: condensar los compuestos menos volátiles y facilitar su separación; de manera que se puedan recircular al reactor los productos que no han reaccionado y poder obtener una corriente de metanol con la máxima pureza.

Este equipo tiene dos salidas:

- Por la parte superior, toda la corriente sale en forma de vapor y cuenta principalmente con el hidrógeno, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono que no han reaccionado. Asimismo, la mayor parte esta corriente se recirculará al reactor. Por otro lado, a la salida del separador quedan trazas de metano, nitrógeno, etanol y otros compuestos formados que se separan para purgarlos al exterior. Esta salida se encuentra a una temperatura de 25 °C y a una presión de 40 bar.
- Por la parte inferior del separador, la corriente se encuentra en estado líquido y contiene la mayor parte del metanol que se ha generado en el reactor. El resto de productos secundarios que quedan en esta corriente se separarán posteriormente y se purgarán con el fin de maximizar la pureza del metanol obtenido. Esta salida se encuentra a una temperatura de 25 °C y a una presión de 40 bar.

La corriente 8 contiene un 54 % de metanol, frente al 47% que contenía antes de pasar por el separador flash. Con el objetivo de maximizar la separación del metanol, a continuación se instalarán dos columnas de destilación.

#### **3.4.5. Intercambiador de calor (E-200)**

Antes de mezclar la corriente 5 con la corriente de alimentación es necesario ajustar su temperatura. Por ello se hace pasar la corriente de 36.52 kmol/h por un intercambiador de calor con las siguientes especificaciones:

$T_{A1}$ : temperatura de entrada de la corriente = 25°C

$T_{A2}$ : temperatura de salida = 225 °C

Como la temperatura requerida a la salida del intercambiador no es superior a 250 °C, se puede emplear vapor de agua como medio térmico. Siendo, además, el más económico.

### 3.4.6. Columnas de destilación (C-100 y C-200)

Una vez estudiada la existencia de azeótropos a 50 bar, se va a buscar una manera de evitar su presencia. Para ello, se probará la destilación de la mezcla a distintas presiones tratando de facilitar la separación. Con el fin de minimizar costes, se buscará trabajar a presiones más bajas.

A presiones entre 1 y 10 bar, solamente el metanoato de metilo forma azeótropos con el metanol. Por lo tanto, las columnas de destilación trabajarán en torno a estos valores de presión.

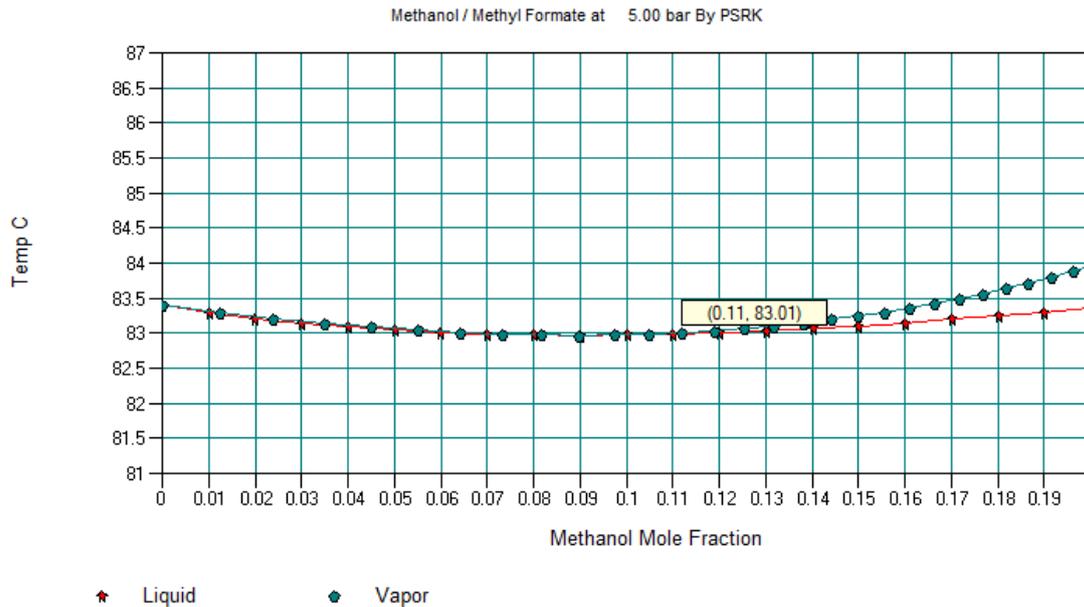


Figura 31. Azeótropo metanol/metanoato de metilo a 5 bar

No obstante, el metanoato de metilo es un compuesto secundario que se forma en una proporción muy escasa, por lo que no dificultará demasiado la separación.

La destilación es una operación unitaria a través de la cual, en el presente estudio, se busca la separación y purificación del producto metanol. Aprovechando las diferencias en las presiones de vapor de los distintos compuestos, se puede lograr una separación efectiva del producto en cuestión. Se trata de la operación de separación más utilizada en la industria química. Se estima que en un 80% de los casos donde se requiere una separación entre componentes, el método seleccionado es la destilación. La razón fundamental es que a diferencia de las otras dos grandes técnicas de separación (la absorción y la extracción), en la destilación no es necesario añadir nada para separar el componente en cuestión sino que este se separa de la mezcla líquida original simplemente por calentamiento. Esto es una gran ventaja, pues en la absorción y extracción, la adición de un disolvente que separe selectivamente el componente deseado hace

que éste se transfiera a otra mezcla de la cual ha de ser nuevamente separado del disolvente. Con frecuencia se acude a la destilación para esta nueva separación.



Figura 32. Columnas de destilación industriales (Luigi Chiesa, GNU Free License)

Una columna de destilación es un sistema formado por tres elementos: columna, condensador y rehervidor. La alimentación multicomponente entra a la columna por un punto intermedio dividiendo el equipo en dos zonas: la zona de rectificación y la zona de agotamiento. El condensador y el rehervidor proporcionan el reflujo necesario para que haya un contacto entre ambas fases más eficiente. Por cabeza de la columna se obtiene una mezcla de los componentes más ligeros en fase vapor, la cual se condensa. Parte de este condensado se retorna de nuevo a la torre en forma de reflujo y el restante es el destilado producto de la operación. En el fondo de la columna se obtiene una mezcla de los productos más pesados en fase líquida. Este líquido se introduce en el rehervidor, donde se evapora parcialmente y el vapor es retornado a la torre de destilación. El líquido sobrante es el residuo producto de la destilación.<sup>54</sup>

A continuación se describen las especificaciones de las columnas de destilación propuestas y evaluadas durante la simulación del proceso:

---

<sup>54</sup> ALACID, M., et al. "Experimentación en Ingeniería Química". Manual de Prácticas. Ed. ETSII-UPCT, 1ª Edición, (2008).

❖ *Condiciones de la columna de destilación C-100*

<b>Número de etapas</b>	50
<b>Etapas de la alimentación</b>	25
<b>Relación de reflujo</b>	1.5
<b>Condensador</b>	Parcial
<b>Rehervidor</b>	Parcial
<b>Presión en el condensador</b>	5 bar
<b>Presión en el rehervidor</b>	5 bar

Tabla 15. Condiciones de la columna de destilación C-100

❖ *Condiciones de la columna de destilación C-200*

<b>Número de etapas</b>	30
<b>Etapas de la alimentación</b>	15
<b>Relación de reflujo</b>	1.5
<b>Condensador</b>	Parcial
<b>Rehervidor</b>	Parcial
<b>Presión en el condensador</b>	2 bar
<b>Presión en el rehervidor</b>	2 bar

Tabla 16. Condiciones de la columna de destilación C-200

## 3.4.7. Separadores y mezcladores

Para hacer posible la recirculación y purga de algunas corrientes, es necesario incluir en el proceso separadores (splitters) y mezcladores (mixers). En este proceso se han incluido dos mezcladores (M1 y M2) y un separador de corrientes (S1).

## 3.5. Resultados de la simulación

En base a la aplicación posterior que se le dará al metanol, la producción de esta planta se debe ajustar a la demanda de producción existente, que es aproximadamente 330 kmol/h de metanol.

Para valorar distintos escenarios de simulación, se han variado las proporciones de las materias primas alimentadas al reactor con el objetivo de estudiar distintas condiciones de operación. Los resultados de los parámetros de todas las corrientes del proceso de adjuntan en el Anexo.

A un caudal de hidrógeno constante, parece interesante estudiar el impacto de las dos fuentes que suministran carbono a la planta. Como se puede observar en el siguiente gráfico de niveles, la composición de la alimentación al reactor afecta significativamente en la producción de la planta. Todos los valores están expresados en kmol/h. El caudal de alimentación de hidrógeno se mantiene constante a 1160 kmol/h.

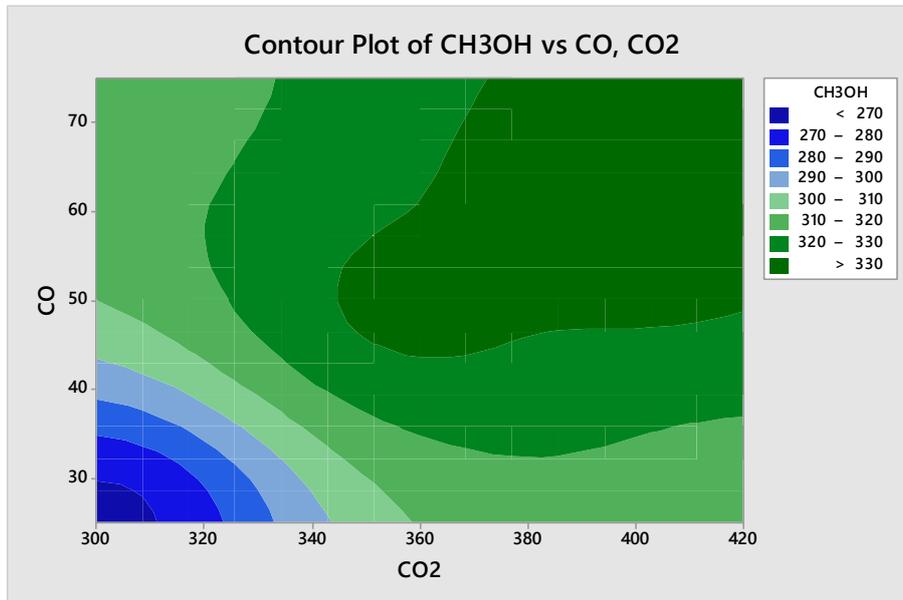
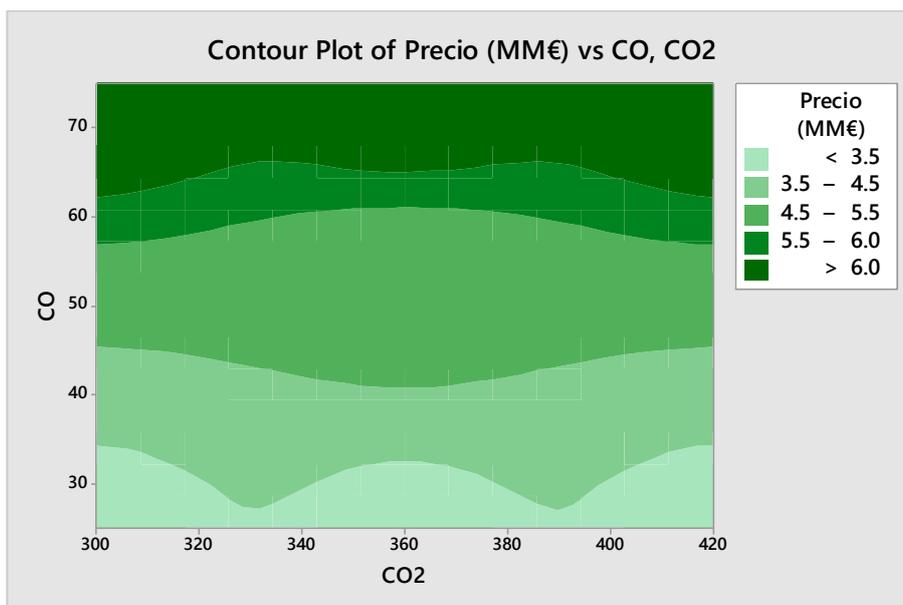


Figura 33. Gráfico de niveles: producción de metanol

Cuanto mayor es el caudal de CO, mayor es la producción. Por otra parte, la producción también aumenta cuanto mayor es el caudal de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, hay un factor clave en la decisión de las condiciones de operación: el coste de las materias primas.



**Figura 34. Gráfico de niveles: coste de las materias primas**

Como se puede ver en el gráfico anterior, el precio de las materias primas está gobernado por el coste del CO. Pues, a mayores caudales de CO el precio aumenta con mucha pendiente. Mientras que, a mayores caudales de CO<sub>2</sub> apenas varía el precio de las materias primas. Por lo tanto, operar a altos caudales de CO<sub>2</sub> no sólo es un beneficio ambiental sino también económico.

Finalmente, no debemos olvidar los niveles de producción que debemos asegurar. Asimismo, es necesario un equilibrio entre la composición de CO y CO<sub>2</sub> en la alimentación al reactor. De este modo, superponiendo las dos gráficas, el punto óptimo de operación se conseguiría con un caudal de CO de 50 kmol/h y un caudal de CO<sub>2</sub> de 360 kmol/h.

A continuación, se muestran los datos de la corriente de metanol efluente de la planta:

	<b>Caudal (kmol/h)</b>
CO	0
CO <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub> O	0.01
N <sub>2</sub>	0
O <sub>2</sub>	0
CH <sub>4</sub>	0
CH <sub>4</sub> O	333.17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	2.42
Propanol	0.00
Metanoato de metilo	0.06
Caudal kmol/h	335.66
Caudal kg/h	10790.55
Caudal l/min	326.47
Temperatura C	82.89
Presión bar	2
Fracción de vapor	0
Fracción de líquido	1

**Tabla 17. Corriente efluente de la planta**

De este modo, analizando la corriente de salida de la planta se tiene:

- Una producción de metanol de 333.17 kmol/h que es, por consecuencia, suficiente para las condiciones especificadas.
- Una pureza del 99% en el metanol producido.

El producto metanol se encuentra a 82.8 °C y a 2 bar de presión. En el caso de ser necesarias unas condiciones distintas tan sólo será necesario instalar un compresor – si se requiere mayor presión – o un intercambiador de calor en el caso de no ser esta la temperatura requerida para el proceso posterior.

Por otro lado, existen dos corrientes de purga en el proceso: las corrientes 10 y 14. La corriente 10 recoge los residuos procedentes de la corriente no recirculada tras pasar por el separador flash y los residuos de destilación en la columna C-100. Del mismo modo, la corriente 14 representa el residuo procedente de la columna C-200, el cual está constituido por agua en un 98 %.

### **3.6. Emisiones de CO<sub>2</sub>**

A medida que continúan aumentando las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub>, es necesario realizar esfuerzos para evitar los efectos negativos del cambio climático y la acidificación de los océanos. La estabilización de los niveles de CO<sub>2</sub> atmosférico requiere tanto reducciones significativas en las emisiones como la eliminación activa de CO<sub>2</sub> de la atmósfera. Las emisiones de CO<sub>2</sub> son cada vez mayores y, debido a la dependencia de los combustibles fósiles y las complicaciones de las fuentes de energía renovables, es necesario considerar la alternativa de reutilizar CO<sub>2</sub> y convertirlo en combustibles y productos químicos.

Esta planta de producción de metanol es una buena oportunidad para valorizar el CO<sub>2</sub> que, de otra manera, se emitiría a la atmósfera sin darle un buen uso. De este modo, en los distintos escenarios que se han estudiado en el presente trabajo, se ha buscado maximizar la conversión de CO<sub>2</sub> a metanol; utilizando, de este modo, al CO<sub>2</sub> como la principal fuente de carbono del proceso.

Además del aspecto ambiental, un valor añadido al proyecto reside en el hecho de que el precio por los derechos de emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera continúa aumentando en los últimos años a un ritmo muy acelerado. De modo que la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima en diversos procesos, se puede traducir en un beneficio económico para las empresas.

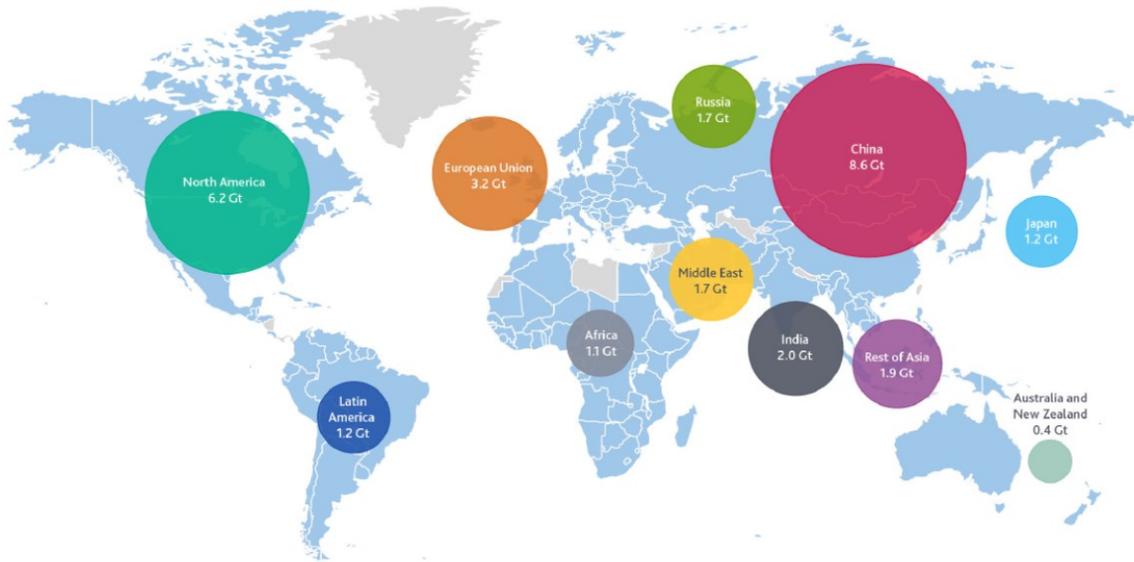


Figura 35. Emisiones de CO<sub>2</sub> en el mundo en el año 2014 <sup>55</sup>

Las emisiones de CO<sub>2</sub> del ciclo de vida - es decir, el CO<sub>2</sub> emitido durante todo el ciclo de producción y utilización del metanol - fueron evaluadas por Specht y Bandi <sup>56</sup>. Estos incluyen las emisiones debidas al transporte de la materia prima a la planta de síntesis, el proceso de producción, el transporte del metanol a los consumidores y las emisiones producidas cuando se utiliza en un automóvil de pasajeros. Para la producción de metanol a partir de gas de síntesis y de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión, las emisiones de CO<sub>2</sub> del ciclo de vida son de 0.8 kg de CO<sub>2</sub>/kg de MeOH. El 50% de estas emisiones se deben al proceso de separación de CO<sub>2</sub>. Si el CO<sub>2</sub> atmosférico es la principal fuente de carbono para la producción de metanol, las emisiones de CO<sub>2</sub> como resultado de su separación, licuefacción y transporte se compensan con el CO<sub>2</sub> eliminado de la atmósfera. En consecuencia, esta opción es prácticamente CO<sub>2</sub> neutro, produciendo solo 0.1 kg de CO<sub>2</sub>/kg de MeOH.

<sup>55</sup> Moody's Investors Service, International Energy Agency, CAIT (2015)

<sup>56</sup> SPECHT, M., BANDI, A. "The methanol cycle – sustainable supply of liquid fuels". Stuttgart, Germany: Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (1999). Disponible en: <www.zsw-bw.de>



# CAPÍTULO 4:

## ESTIMACIÓN ECONÓMICA



## 4. ESTIMACIÓN ECONÓMICA

---

En este capítulo se desarrollan las estimaciones derivadas de los costos de la planta de producción de metanol definida a lo largo del presente trabajo. Entre ellos se incluyen los costos de capital y fabricación - costo de la mano de obra operativa, costo de las materias primas, costo de los servicios públicos, etc. Además, en un supuesto abierto a la posibilidad de varios escenarios de operación, finalmente se realiza un análisis económico de rentabilidad.

Los costos de capital se van a evaluar con ayuda del programa Capcost® que acompaña al libro de Turton y colaboradores (1998). Además, se contrastarán los resultados con la evaluación que proporciona el complemento económico del software Aspen Plus®.

Para realizar una evaluación económica actualizada es necesario aplicar el índice CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) al año más actual.

$$C_E = Coste_{CAPCOST} \frac{I(2017)}{I(2002)} \cdot \frac{0.863\text{€}}{1 \$}$$

Donde:  $I(2017) = 568$ ,  $I(2002) = 397$ .

Las dimensiones de los equipos se han calculado a través del reporte de la simulación de Aspen Plus®, así como los fluidos y materias primas necesarios. Con la lista de los equipos, sus parámetros de capacidad principales y sus consumos se puede realizar una estimación detallada del capital inmovilizado y de los costes de operación (incluyendo materias primas, energía y mano de obra).

### 4.1. Costes de instalación y equipos

El capital inmovilizado es el capital requerido para la adquisición e instalación de los medios para construir un proceso que funcione (terrenos + instalaciones). Es la inversión inicial de cualquier planta. El capital inmovilizado es una inversión que se realiza antes de empezar a construir la planta y es amortizable, es decir, pierde valor con el tiempo. Este hecho se debe al desgaste y envejecimiento de las instalaciones y equipos propios de la planta<sup>57</sup>. De todo el capital inmovilizado, el dinero invertido en los terrenos es el único que se puede recuperar

---

<sup>57</sup> TRIGO, L., et al., "Planta de producción de cumeno", Trabajo de fin de grado, UAB, NYLON 66. (2015).

íntegramente. De las instalaciones se podrá recuperar una parte proporcional a su estado y su uso, si se consiguen vender de segunda mano (valor residual).

En una estimación preliminar del capital inmovilizado, el resto de partidas se estima como un porcentaje del coste de los equipos. Generalmente, el capital inmovilizado total - una vez incluidos honorarios de proyecto, contrata de obras e imprevistos - es 3-5 veces el coste de los equipos.

De este modo, el coste de los equipos se detalla a continuación:

<b>Compresor</b>	<b>Tipo</b>	<b>Potencia (kW)</b>	<b>Material</b>	<b>Coste del equipo (€)</b>	<b>Coste del módulo completo (€)</b>
K-101	Centrífugo	1930	Acero al carbono	639000	1,750,000

<b>Intercambiador</b>	<b>Tipo</b>	<b>Presión carcasa (bar)</b>	<b>Presión tubo (bar)</b>	<b>Material</b>	<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Coste del equipo (€)</b>	<b>Coste del módulo (€)</b>
E-100	Carcasa-tubo	40	40	Acero al carbono	857	171000	610,000
E-200	Carcasa-tubo	40	40	Acero al carbono	561	114000	406,000

<b>Torres</b>	<b>Descripción</b>	<b>Altura (m)</b>	<b>Diámetro (m)</b>	<b>Material</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Coste del equipo (€)</b>	<b>Coste del módulo (€)</b>
C-100	50 Platos de acero al carbono	28	1.5	Acero al carbono	40	265000	2,420,000
C-200	25 Platos de acero al carbono	15	0.93	Acero al carbono	5	81500	251,000

<b>Recipientes</b>	<b>Orientación</b>	<b>Altura (m)</b>	<b>Diámetro (m)</b>	<b>Material</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Coste del equipo (€)</b>	<b>Coste del módulo (€)</b>
F-100	Vertical	2.56	0.92	Acero al carbono	40	5780	56,500

<b>Reactores</b>	<b>Altura (m)</b>	<b>Diámetro (m)</b>	<b>Actual BMF</b>	<b>Coste del equipo (€)</b>	<b>Coste del módulo (MM€)</b>
R-100	4.5	2	52.31	19831.7	1.04

Tabla 18. Costes de instalación y equipos

El coste de los equipos supone un total de 6.5 MM€. Por lo tanto, el capital inmovilizado oscilará entre 3 y 5 veces este coste. Para los cálculos posteriores se ha tomado un valor intermedio de capital inmovilizado, siendo: 26.12 MM€.

## 4.2. Costes de operación

Algunos de los costes derivados del funcionamiento de una planta química son los siguientes:

- Costes de los servicios
- Costes de las materias primas
- Costes de la mano de obra

### 4.2.1. Costes de los servicios

Para la estimación de los costes se han tomado unos valores estándar que se aplicarán a los servicios necesarios para cada equipo del proceso:

- Vapor de baja presión (618 kPa, saturado): 0.00662 €/kg
- Vapor de media presión (1135 kPa, saturado): 0.00731 €/kg
- Vapor de alta presión (4237 kPa, saturado): 0.00865 €/kg
- Gas natural (446 kPa, 25°C): 3.00 €/GJ
- Electricidad: 0.06 €/kW·h
- Agua de caldera (549 kPa, 90°C): 0.00254 €/kg
- Agua de enfriamiento (516 kPa, 30°C): 0.16 €/GJ

De manera que, teniendo en cuenta los servicios que necesita cada uno de los equipos de proceso, se tiene:

<i>Equipo</i>	<i>Servicios</i>	<i>Consumo</i>	<i>Coste servicios (MM€/año)</i>
<i>K-100</i>	Electricidad	1933 kW	1.005
<i>E-100</i>	Agua de caldera (90 °C)	48600 MJ/h	0.143
<i>E-200</i>	Vapor de alta presión	238 MJ/h	0.0195
<b><i>Total</i></b>			<b>1.17</b>

Tabla 19. Costes de los servicios

### 4.2.2. Materias primas

En el caso de materias primas como el monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, resulta complicado encontrar un precio exacto por cantidad de materia. Este hecho se debe a

que, por lo general, estos compuestos no se compran, sino que las industrias que los necesitan los generan ellos mismos a partir del gas natural o del carbón.

En nuestro caso, el objetivo del proyecto consiste en la producción de metanol a partir de un gas de síntesis existente en una unidad anterior. Este gas de síntesis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) no tiene un precio exacto, pues forma parte del proceso de la industria en cuestión. No obstante, su precio se ha calculado considerando que todas las materias primas que se necesitan en esta unidad de metanol dejan de generar beneficio en la instalación de la que proceden. De este modo, se ha calculado un precio estimado como una pérdida en la unidad anterior. A continuación, se muestran los costes de las materias primas necesarias para la unidad de producción de metanol:

<i>Materias primas</i>	<i>Precio (€/kg)</i>	<i>Caudal (kg/h)</i>	<i>Coste (MME€/año)</i>
CO	0.300	1400	3.648
CO <sub>2</sub>	0.0008	10080	0.072
H <sub>2</sub>	0.0041	32480	1.15

Tabla 20. Precios de las materias primas

#### 4.2.3. Mano de obra

Los costes de mano de obra pueden estimarse mediante la ecuación de Alkayat-Gerrard<sup>58</sup>:

$$N_{OT} = \sqrt{6.29 + 31.7N_p^2 + 0.23N_{np}}$$

Siendo:

- N<sub>OT</sub>: número de operadores trabajando en un momento dado.
- N<sub>p</sub>: número de operaciones que involucran partículas sólidas.
- N<sub>np</sub>: número de operaciones que no involucran partículas sólidas (no se incluyen bombas y recipientes de almacenamiento).

<i>N<sub>OT</sub></i>	<i>N<sub>np</sub></i>	<i>N<sub>p</sub></i>	<i>Operarios contratados</i>	<i>Salario (€/año)</i>	<i>Coste (MME€/año)</i>
4.755	14	0	21	30854	0.66

Tabla 21. Costes de mano de obra

<sup>58</sup> ALKAYAT, W.A., GERRARD, A.M., "Estimating Manning Levels for Process Plants", AACE Transactions, I.2.1-I.2.4, (1984)

### 4.3. Ingresos por ventas

El mercado europeo de metanol varía ligeramente cada semana, pero muchas fuentes lo describen como generalmente estable. De este modo, para el cálculo de los beneficios por ventas se ha tomado el valor obtenido a través de la web ICIS (Independent Chemical Information Service).<sup>59</sup>

<i>PRODUCTOS</i>	<i>Precio (€/kg)</i>	<i>Caudal (kg/h)</i>	<i>Ingresos (MME/año)</i>
<i>Metanol</i>	0.385	10661.44	35.72

Tabla 22. Ingresos por ventas

### 4.4. Diagrama de flujo de caja

Para evaluar la rentabilidad de un proyecto, se debe asumir una vida para el proceso. Es un período de tiempo específico sobre el cual se debe comparar la rentabilidad de diferentes proyectos. Las vidas de diez, doce y quince años se usan comúnmente para este propósito.

En la Figura 36 se puede observar un flujo de efectivo acumulativo en constante aumento durante los diez años de funcionamiento del proceso, es decir, del año 2 al 12. Al final de los diez años de funcionamiento, es decir, al final del año 12, se supone que la planta está cerrada y que todos los equipos se venden por su valor de recuperación o desecho, que también se vende la tierra y que se recupera el capital de trabajo. Aunque, en realidad, la planta probablemente no se cerrará; solo asumimos que así será para realizar el análisis económico.

En el análisis económico de un proyecto, se supone que cualquier compra de tierra nueva requerida se realiza al inicio del proyecto, es decir, en el momento cero. Después, se inicia la fase de construcción del proyecto. Según el tamaño y el alcance del proyecto, el tiempo de construcción puede variar. En este caso, se ha supuesto un valor típico de dos años para el tiempo desde el inicio del proyecto hasta la puesta en marcha de la planta. Durante la fase de construcción de dos años, hay un importante desembolso de capital.

Esto representa los gastos de capital fijos para comprar e instalar los equipos y las instalaciones auxiliares requeridas para operar la planta. La distribución de esta inversión de capital fijo suele

<sup>59</sup> Pricing, I. C. I. S. (2011). Methanol prices and pricing information.

ser ligeramente mayor hacia el comienzo de la construcción: en este caso se ha supuesto un 60% el primer año y un 40% el segundo. Al final del segundo año, se termina la construcción y se inicia la planta.

El año de la puesta en marcha se añade una inversión más: el capital circulante. Este gasto se define como la cantidad de dinero necesario para poner en operación la planta; corresponde al capital que se encuentra en constante movimiento y está sometido a continuas transformaciones. Este es un gasto por única vez en la puesta en marcha de la planta y se recuperará al final del proyecto.

Después de la puesta en marcha, el proceso comienza a generar productos terminados para la venta, y los flujos de caja anuales se vuelven positivos. Esto se refleja en la pendiente positiva del diagrama acumulativo en la Figura 36. Por lo general, los ingresos durante el primer año después de la puesta en marcha son menores que los años siguientes.<sup>60</sup>

La planta tiene una vida de 10 años, siendo 2 años la duración de la construcción de la misma. El coste de los terrenos es de 10 MM€. De forma general, los impuestos en España son del 30% para las grandes empresas.<sup>61</sup>

<b>Ingresos por ventas</b>	35.72 MM€
<b>C<sub>RM</sub> (Costes materias primas)</b>	4.87 MM€
<b>C<sub>UT</sub> (Costes servicios)</b>	1.17 MM€
<b>C<sub>WT</sub> (Costes tratamiento residuos)</b>	0.085 MM€
<b>C<sub>OL</sub> (Costes de mano de obra)</b>	0.66 MM€

Tabla 23. Resumen económico

---

<sup>60</sup> TURTON, R., et al., "Analysis, synthesis and design of chemical processes", Pearson Education (2008).

<sup>61</sup> GODÍNEZ, C., Asignatura: Ingeniería de procesos y producto, UPCT, (2017) [Material no publicado].

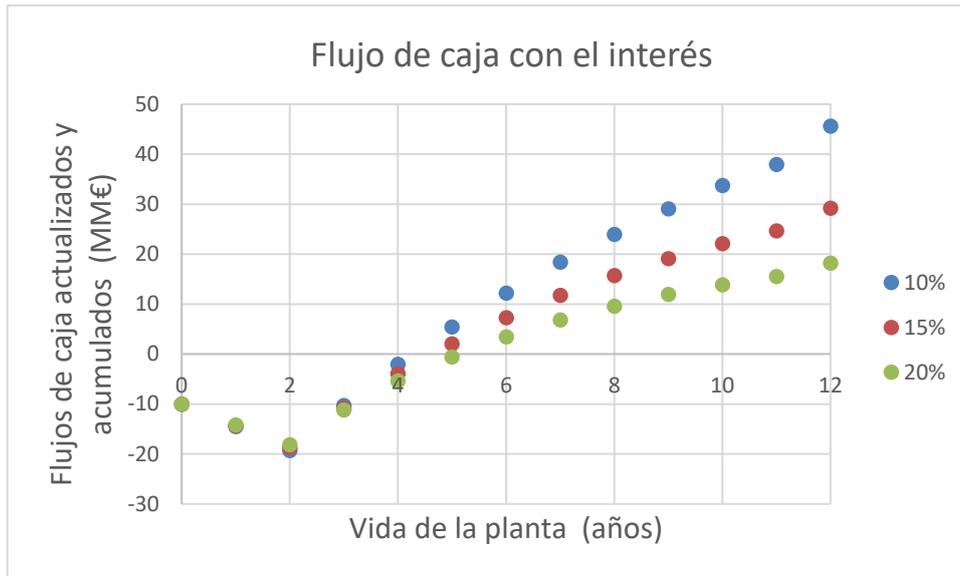


Figura 36. Diagrama de flujo de caja actualizado y acumulado

Es importante hacer notar que el interés influye notablemente en el resultado del VAN. El factor de actualización pretende estimar la variación del dinero de aquí a unos años. El tipo de interés es determinado por la Dirección de la empresa y como mínimo debe ser igual al coste con que los bancos les prestan el dinero. Típicamente se utiliza en los cálculos el del valor de dinero en el mercado en el momento de la inversión. Como se puede observar en la gráfica, a mayor interés, menor es el VAN. Cuanto mayor sea el VAN más atractivo es el proyecto. Un proyecto con un VAN negativo no es una propuesta rentable. Aun así, para los valores típicos de interés el VAN resulta positivo en cualquier caso.

La Tasa Interna de Rentabilidad (TIR) es el valor del interés que hace que el valor actual neto sea cero. Es decir, si financiáramos la inversión a un coste equivalente a esa tasa el proyecto ni aportaría riqueza ni supondría coste económico alguno.

Se obtiene gráficamente o por tanteo. A mayor TIR más rentable es el proyecto. El valor aceptable para un proyecto es un TIR igual o superior al coste del dinero en el mercado.

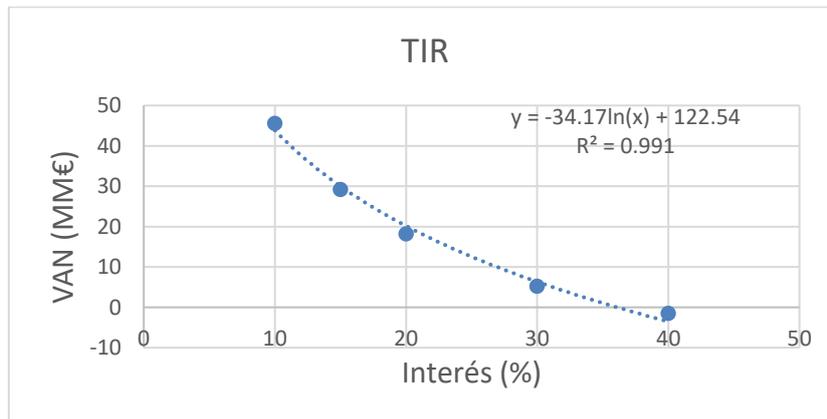


Figura 37. Tasa interna de rentabilidad

Para esta planta, el VAN se hace cero cuando el interés es de 36.1 %. Si el TIR es grande, el proyecto es rentable con un margen en el cambio del precio del dinero y de los intereses que cobre el banco. En numerosas ocasiones se toma como un valor aceptable un TIR > 15%, así que en este caso, se obtiene un buen valor.

La decisión de donde gastar el capital disponible para un proyecto particular depende del criterio usado. La distinción esencial entre VAN y el TIR:

El VAN mide rentabilidad pero no indica como de eficientemente se usa el capital.

La TIR mide eficiencia en el uso del capital pero no indica como de grande serán los beneficios. Si el objetivo es maximizar el beneficio, el VAN es la medida más importante. Si hay limitaciones en el flujo de capital, que es lo usual, la TIR puede utilizarse para decidir qué proyectos harán uso del capital más eficientemente.

#### 4.5. Análisis de sensibilidad

Hasta ahora el análisis realizado es determinista, esto es, todos los factores son conocidos con absoluta certeza. En realidad, en la estimación de la rentabilidad muchos datos están sometidos a error o incertidumbre. Además, muchos factores pueden cambiar a lo largo de la vida de la planta:

- Reducción de la demanda del producto
- Cambios en el coste de las materias primas
- Cambios en el precio de venta del producto
- Precio del dinero
- Valor residual del inmovilizado
- Errores en la estimación del coste de los equipos

- Retrasos en la fecha de puesta en marcha

Las plantas químicas no operan siempre en las mismas condiciones. La demanda de producción puede variar, teniendo así que ajustar distintos parámetros a nuevos valores. Por este motivo, que en este trabajo se pretende hacer un análisis económico más detallado en el que se presentan varios escenarios.

El método de Monte-Carlo se basa en calcular la distribución más probable de valores para el VAN (o la TIR) mediante la asignación repetida de distribuciones de probabilidad a los parámetros con mayor incertidumbre (riesgo).

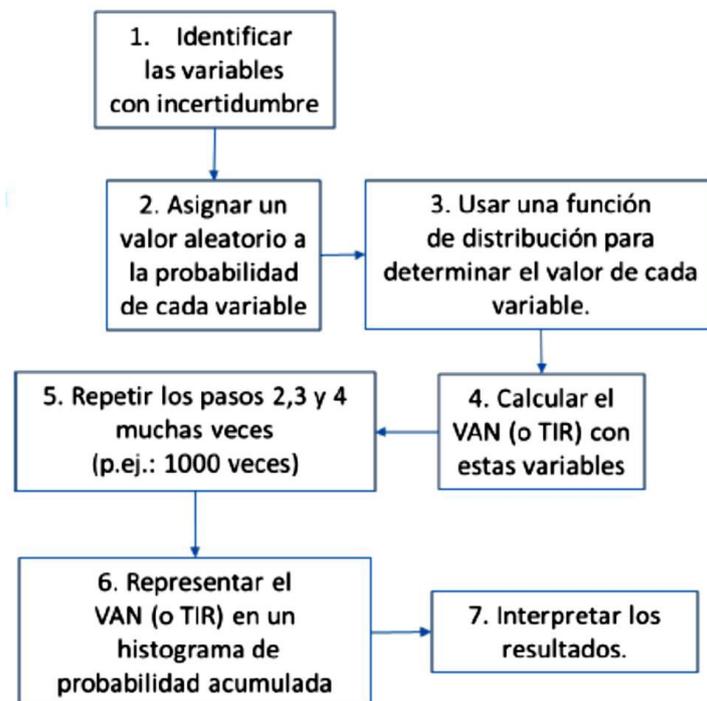


Figura 38. Filosofía del método Monte-Carlo <sup>62</sup>

Un análisis de rentabilidad riguroso de un proyecto debe incluir un análisis de sensibilidad de los factores de mayor incertidumbre. Este análisis parte del supuesto de que, para pequeños cambios en la incertidumbre de los parámetros, el VAN (o la TIR) son funciones prácticamente lineales.

<sup>62</sup> GODÍNEZ, C., Asignatura: Ingeniería de procesos y producto, UPCT, (2017) [Material no publicado].

Capcost® obtiene los coeficientes de sensibilidad calculando el VAN (o TIR) para diversos escenarios y obteniendo por regresión lineal múltiple un modelo. La primera derivada parcial del modelo respecto de cada variable es el coeficiente de sensibilidad.

A continuación se muestran los porcentajes de variación que se van a aplicar a cada una de las variables que se tienen en cuenta dentro de este estudio de probabilidad:

Variación probable de los parámetros clave sobre la vida de la planta			
	Límite inferior	Límite superior	Valor base (MM€)
<b>Capital inmovilizado</b>	-20%	30%	26.12
<b>Precio del producto</b>	-10%	10%	35.72
<b>Capital circulante</b>	-50%	10%	3.29
<b>Impuestos</b>	-20%	20%	30%
<b>Interés anual</b>	-10%	20%	10%
<b>Precio materias primas</b>	-10%	15%	4.87
<b>Valor residual</b>	-80%	20%	2.6

Tabla 24. Porcentajes de variación de los parámetros clave sobre la vida de la planta

La simulación de riesgo y el análisis de datos se observan con claridad en la siguiente gráfica:

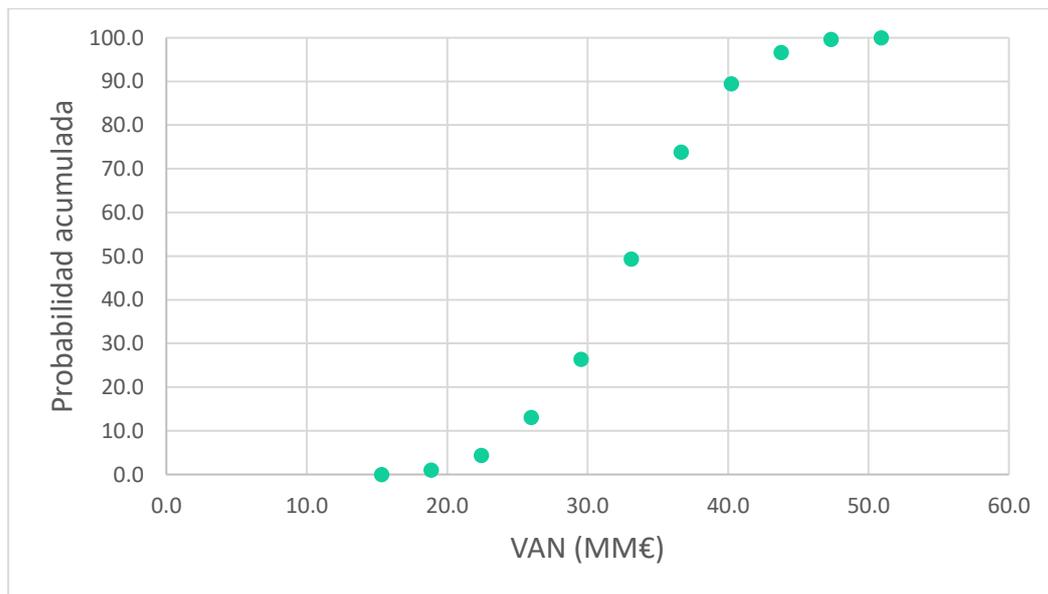


Figura 39. Probabilidad acumulada del VAN para la simulación de Monte-Carlo

Gracias a la simulación que ofrece el método Monte-Carlo, se puede ver que en ningún caso el proyecto no será rentable, pues el VAN no se hace cero en ningún punto del diagrama. El VAN mediano es de aproximadamente 33 MM€. En el caso más desfavorable se tendría un VAN de 17.7 MM€.

# CAPÍTULO 5:

## CONCLUSIONES



## 5. CONCLUSIONES

---

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es el diseño y análisis de una planta de producción de metanol a partir de gas de síntesis. Las condiciones del proceso surgen a partir de una demanda existente de metanol para su empleo en un proceso posterior y es por tal motivo que la planta se ha ajustado a una producción de 330 kmol/h de metanol.

Después de un exhaustivo estudio de literatura y tecnología sobre los posibles componentes del proceso, se ha desarrollado un modelo de planta. En algunos apartados del estudio se ha trabajado con el simulador de procesos ChemCad, aunque el proceso completo se estudió dentro del entorno de simulación de Aspen Plus®.

De este modo, en este trabajo se propone un modelo de planta de producción de metanol a partir de los resultados obtenidos en un entorno de simulación virtual. Asimismo, en el capítulo 3 se especifica el diseño de los equipos más representativos del proceso: reactor, columnas de destilación, intercambiadores de calor, compresor y separador flash.

Además, esta planta cuenta con un valor añadido: mejorar los usos del CO<sub>2</sub>. La creación de procesos industriales basados en dióxido de carbono como materia prima es uno de los retos de la actualidad en el sector químico. Es por este motivo que el presente estudio ha buscado en todo momento emplear CO<sub>2</sub> como materia prima para poder darle valor a este producto tan indeseado en la industria.

A lo largo del documento se han presentado los resultados de la simulación de las etapas principales del proceso – compresión del gas, sección de reacción, área de separación de componentes, recirculación y purga. Finalmente, a partir de los resultados obtenidos se concluye que es posible producir metanol a partir de un gas de síntesis rico en dióxido de carbono.

Para lograr una operación mejorada razonable, se debe llevar a cabo una evaluación técnico-económica del proceso. El estudio económico de las alternativas se ha realizado con el software Capcost® y se ha comprobado con el complemento económico de Aspen Plus®, obteniendo valores similares en ambos.

Tal como lo determinó este estudio, los factores que principalmente determinan la producción de metanol a partir del gas de síntesis son el costo de inversión, operación y mantenimiento.

Para tal efecto, una vez ha sido diseñada la planta, se ha realizado el análisis económico y un estudio de sensibilidad para poder observar como varía la rentabilidad del proceso en presencia de riesgo.

Para el proceso propuesto se producen aproximadamente 6.7 kmol metanol/ kmol CO y 0.3 kmol metanol/kmol H<sub>2</sub> alimentados a la sección de reacción.

En el proceso se muestran dos corrientes residuales. Una de ellas constituye la purga de metanol y otros orgánicos que será enviada directamente a una sección de biotratamiento y depuración. La otra corriente está formada principalmente por agua (98% v/v), pero contiene trazas de metanol, etanol y propanol. A esta corriente se deberán tomar muestras continuas de su composición para verificar si debe desviarse o no a una sección de depuración antes de ser retornada al proceso como recurso, reduciendo así su consumo directo.

El coste de los servicios – consumo de electricidad, agua y vapor - supone un total de 0.0125 €/kg metanol. A pesar de ser un coste asumible, siempre es recomendable buscar formas de mejorar la integración energética de la planta.

Siguiendo una metodología DMAIC, con el objetivo de mejorar la estimación de costes del proceso, se ha utilizado la herramienta de simulación Monte-Carlo. El método Monte-Carlo ha permitido ver que se trata de un proyecto rentable ante diversos escenarios: variaciones en el precio del producto o de las materias primas, el interés aceptado por la empresa, los impuestos del país o el valor residual de la planta.

Finalmente, se concluye que el proyecto es rentable en cualquier caso, siempre y cuando los equipos operen en las condiciones establecidas y para las que han sido diseñados.

Aun habiéndose cumplido los objetivos propuestos para el desarrollo de este trabajo de fin de estudios, hay aspectos sobre los que se puede seguir mejorando. La conversión de dióxido de carbono a metanol es una tecnología de actualidad para la cual se están descubriendo nuevos catalizadores. En caso de realizar una continuidad a este estudio, las posibles líneas de actuación podrían ir encaminadas a la simulación de las tecnologías y cinéticas emergentes, contrastando las distintas vías de síntesis y buscando la novedad de las propuestas.

# CAPÍTULO 6:

## REFERENCIAS



## 6. REFERENCIAS

---

ALACID, M., et al. *“Experimentación en Ingeniería Química”*. Manual de Prácticas. Ed. ETSII-UPCT, 1ª Edición, (2008).

CHEN, L. et al., *“Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor”*, Chemical Engineering and Technology, 34, 817 (2011).

CUEVAS, R., *“Conceptos básicos de catálisis heterogénea”*, (2010)  
<[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea\\_10353.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea_10353.pdf)>

ENGER, C., et al. *“Applied Catalysis A: General”*, ELSEVIER, 346 (2008), p.2

FIDALGO, B., *“Reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas”*, Universidad de Oviedo (2010) Monthly Gas Statistics, IEA (2018)  
<<https://www.iea.org/media/statistics/surveys/gas/Natgas.pdf>>

GALLUCI, F. et al., *“An experimental study of CO<sub>2</sub> hydrogenation into metanol involving a zeolite membrane reactor, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification”*, 43, 1029, (2004).

GODÍNEZ, C., Asignatura: Ingeniería de procesos y producto, UPCT, (2017) [Material no publicado].

GODÍNEZ, C., Asignatura: Operaciones de Separación, UPCT, (2016) [Material no publicado].

GRAAF, G.H., et al., *“Intra-particle diffusion limitations in low pressure methanol synthesis,”* Chem. Eng. Sci., 45(4), 773- 783 (1990).

GUILLÉN, S., *“Estudio de la sensibilidad de la columna de purificación t-200 de una planta de producción de metanol de 365000 Tn/año”*, Universidad Politécnica de Cartagena (2013).

HAGHIGHI, M., et al., *“On the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over a bed of coal char”*. Proc. Combust. Inst., 31, 1983-1990, (2007).

IBORRA, M. et al., "*Reactores multifásicos*", Universitat de Barcelona (2013). Consultado en línea: <<http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/APUNTES%20RM.pdf>>

KUBOTA, T., et al., "*Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen*," *Appl. Organometal. Chem.*, 15, 121-126 (2001).

LEE, S., "*Methanol Synthesis from Syngas*", (2007), p.313

LÜCKING, L.E., "*Methanol production from Syngas: Process modelling and design utilising biomass gasification and integrating hydrogen supply*", Delft University of Technology (2017).

Methanol Institute, "*The changing face of the global methanol industry*", (2016) <<http://www.methanol.org/the-methanol-industry>>

Moody's Investors Service, International Energy Agency, CAIT (2015).

Petrochemical Processes Special Report, Hydrocarbon Processing, Vol. 82, No. 3, 105, (2003).

Pricing, I. C. I. S. (2011). Methanol prices and pricing information.

RAGHAYAN, K. V., REDDY, B.M., "*Industrial catalysis and separations: Innovations for process intensification*", Chapter: Membrane facilitated defluoridation of water: Process intensification and scale up, Publicado en: Apple Academic Press (2014) <<file:///C:/Users/Carmen/Downloads/BooksectionIndustrialCatalysisandSeparations.pdf>>

ROSS, J.R.H. "*Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation*". *Catal. Today*, 100, 151-158, (2005).

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., et al. "*Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming*". *Adv. Catal.*, 47, 65-139, (2002).

ROZOVSKII, A.Y., LIN, G.I., "*Fundamentals of methanol synthesis and decomposition*," *Top Catal.*, 22, 137-150 (2003).

SEA, B., LEE, K., "*Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen using a ceramic membrane reactor*, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*", 80, 33 (2003).

SKRYZPEK, J. et al., "*Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts*", Chem. Eng. Sci., 46(11), 2809-2813 (1991).

SPATH, P.L., DAYTON, D. C., "*Preliminary Screening —Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*", NREL/TP-510-34929, Report (National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2003).

SPECHT, M. et al., "*Synthesis of methanol from biomass/CO<sub>2</sub> resources*". Proceedings of the 4th international conference on greenhouse gas control technologies, 30 August–2 September. Amsterdam, The Netherlands; (1998). p. 723–8.

SPECHT, M., BANDI, A. "*The methanol cycle – sustainable supply of liquid fuels*". Stuttgart, Germany: Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (1999). Disponible en: <[www.zsw-bw.de](http://www.zsw-bw.de)>

TRIGO, L., et al., "*Planta de producción de cumeno*", Trabajo de fin de grado, UAB, NYLON 66. (2015).

TURTON, R., et al., "*Analysis, synthesis and design of chemical processes*", Pearson Education. (2008).

VILLANUEVA, A., "*Métodos termodinámicos en simuladores de procesos*", Universidad de Sevilla, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (2010).

WANG, S., LU, G.Q., MILLAR, G.J. "*Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art*". Energy Fuels, 10, 896-904 (1996).



# CAPÍTULO 7:

## ANEXOS



## 7. ANEXOS

---

### 7.1. Corrientes de proceso

	1	2	3	4	5
Caudal molar kmol/h					
CO	50	2.34	2.34	2.16	1.32
CO <sub>2</sub>	360	14.66	14.66	6.01	3.66
H <sub>2</sub>	1160	34.94	34.94	32.66	19.90
H <sub>2</sub> O	0.15	358.03	358.03	0.04	0.03
N <sub>2</sub>	0.01	6.93	6.93	6.45	3.93
O <sub>2</sub>	0.02	4.55	4.55	4.19	2.55
CH <sub>4</sub>	0.01	10.01	10.01	8.23	5.01
CH <sub>4</sub> O	0.00	400.11	400.11	0.21	0.13
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0.00	3.00	3.00	0.00	0.00
Propanol	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00
Metanoato de metilo	0.00	2.01	2.01	0.01	0.01
Caudal kmol/h	1598.00	838.57	838.57	59.96	36.52
Caudal kg/h	20415.45	20930.59	20930.59	845.68	515.15
Caudal l/min	55138.54	33491.42	5452.87	623.82	380.00
Temperatura °C	225.00	868.80	200.00	25.00	25.00
Presión bar	20.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Fracción de vapor	1.00	1.00	0.44	1.00	1.00
Fracción de líquido	0.00	0.00	0.56	0.00	0.00
Fracción de sólidos	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Entalpía cal/mol	-21196.77	-38912.51	-52774.19	-13069.99	-13069.99
Entalpía cal/gm	-1659.16	-1559.00	-2114.35	-926.65	-926.65
Entalpía cal/sec	-9409000	-9064100	-12293000	-217680	-132600
Entropía cal/mol-K	-0.04	-8.42	-29.41	-6.54	-6.54
Entropía cal/gm-K	0.00	-0.34	-1.18	-0.46	-0.46
Densidad mol/cc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Densidad gm/cc	0.01	0.01	0.06	0.02	0.02

ESTUDIO DE VIABILIDAD DE UNA UNIDAD DE PRODUCCIÓN  
DE METANOL A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS

	6	7	8	9	10
Caudal molar kmol/h					
CO	1.32	51.32	0.18	0.84	1.02
CO <sub>2</sub>	3.66	363.66	8.65	2.35	11.00
H <sub>2</sub>	19.90	1179.90	2.28	12.77	15.04
H <sub>2</sub> O	0.03	8.46	357.98	0.02	0.02
N <sub>2</sub>	3.93	4.89	0.48	2.52	3.00
O <sub>2</sub>	2.55	5.11	0.36	1.64	2.00
CH <sub>4</sub>	5.01	8.55	1.78	3.22	5.00
CH <sub>4</sub> O	0.13	1.49	399.90	0.08	62.09
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0.00	2.71	3.00	0.00	0.18
Propanol	0.00	0.84	2.00	0.00	0.00
Metanoato de metilo	0.01	0.66	2.00	0.00	1.94
Caudal kmol/h	36.52	1634.52	778.61	23.43	101.30
Caudal kg/h	515.15	20930.59	20084.92	330.53	2886.00
Caudal l/min	638.32	35431.52	514.94	243.82	9915.36
Temperatura °C	225.00	350.94	25.00	25.00	95.04
Presión bar	40.00	40.00	40.00	40.00	5.00
Fracción de vapor	1.00	1.00	0.00	1.00	0.99
Fracción de líquido	0.00	0.00	1.00	0.00	0.01
Fracción de sólidos	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Entalpía cal/mol	-11510.98	-19963.45	-62611.14	-13069.99	-41930.58
Entalpía cal/gm	-816.11	-1559.00	-2427.17	-926.65	-1471.71
Entalpía cal/sec	-116780	-9064100	-13542000	-85079	-1179800
Entropía cal/mol-K	-2.54	0.42	-47.87	-6.54	-19.41
Entropía cal/gm-K	-0.18	0.03	-1.86	-0.46	-0.68
Densidad mol/cc	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
Densidad gm/cc	0.01	0.01	0.65	0.02	0.00

	11	12	13	14	A1
Caudal molar kmol/h					
CO	0.18	0.00	0.00	0.00	50.00
CO <sub>2</sub>	8.65	0.00	0.00	0.00	360.00
H <sub>2</sub>	2.28	0.00	0.00	0.00	1160.00
H <sub>2</sub> O	0.00	357.98	0.01	357.97	8.43
N <sub>2</sub>	0.48	0.00	0.00	0.00	0.96
O <sub>2</sub>	0.36	0.00	0.00	0.00	2.56
CH <sub>4</sub>	1.78	0.00	0.00	0.00	3.54
CH <sub>4</sub> O	62.01	337.89	333.17	4.72	1.36
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0.18	2.82	2.42	0.41	2.71
Propanol	0.00	2.00	0.00	2.00	0.84
Metanoato de metilo	1.94	0.06	0.06	0.00	0.65
Caudal kmol/h	77.86	700.75	335.66	365.09	1598.00
Caudal kg/h	2555.47	17529.45	10790.55	6738.90	20415.45
Caudal l/min	7732.92	505.28	326.47	162.48	34793.10
Temperatura °C	103.81	122.22	82.89	116.15	353.84
Presión bar	5.00	5.00	2.00	2.00	40.00
Fracción de vapor	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00
Fracción de líquido	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Fracción de sólidos	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Entalpía cal/mol	-50616.95	-60910.05	-55985.14	-66488.32	-20156.63
Entalpía cal/gm	-1542.21	-2434.91	-1741.51	-3602.10	-1577.74
Entalpía cal/sec	-1094700	-11856000	-5220000	-6742800	-8947300
Entropía cal/mol-K	-25.49	-41.65	-54.41	-34.64	0.44
Entropía cal/gm-K	-0.78	-1.66	-1.69	-1.88	0.03
Densidad mol/cc	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00
Densidad gm/cc	0.01	0.58	0.55	0.69	0.01

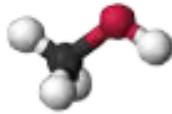
## 7.2. Ficha técnica del metanol

# METHANOL TECHNICAL DATA SHEET

FOR PRODUCED METHANOL

<b>CHEMICAL FORMULA:</b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>
<b>CAS No:</b>	<b>67-56-1</b>
<b>SYNONYMS:</b>	<b>METHYL ALCOHOL, WOOD ALCOHOL</b>
<b>DESCRIPTION:</b>	<i>METHANOL IS A CLEAR, COLORLESS LIQUID THAT IS SOLUABLE IN WATER AND IS BIODEGRADABLE.</i>

<b>APPLICATIONS:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*CHEMICAL FEEDSTOCK - FORMALDEHYDE, ACETIC ACID, MTBE, DME, BIODIESEL, OLEFINS.</li> <li>*FUEL &amp; FUEL ADDITIVE - VEHICLES, SHIPS, COOKING, HEATING</li> <li>*HYDROGEN CARRIER FOR METHANOL FUEL CELLS</li> <li>*WINDSHIELD WASHER FLUID</li> <li>*WASTEWATER DENITRIFICATION</li> </ul>
----------------------	--



### TYPICAL PROPERTIES:

Molecular Weight:	32.04 g/mol
Purity:	99.85 %wt min
Water (impurity)	0.100 %wt max
Acetone (impurity)	30mg/kg max
Ethanol (impurity)	50 mg/kg max
Chloride (impurity) as Cl	0.5 mg/kg max

Specific Gravity (20/20°C)	0.7910 - 0.7930
Freezing Point:	-97.8°C / -144°F
Boiling Point:	64.6°C / 148°F
Flash Point (closed cup, 1 atm):	12°C / 54°F
Explosive limits in air	6% - 36%
Solubility: Methanol in Water/ Water in Methanol	100% / 100%

### PRODUCTION SPECIFICATIONS:

Methanol is typically produced to meet the methanol specifications of the International Methanol Producers and Consumers Association (IMPCA), which reviews and updates the specifications approximately every two years. For the current IMPCA methanol specifications, refer to the IMPCA website at [http://www.imcca.eu/IMPCA/Technical/IMPCA\\_Documents](http://www.imcca.eu/IMPCA/Technical/IMPCA_Documents)

### HAZARDS & PRECAUTIONS:

<b>FLAMMABLE</b> 	Methanol is flammable and burns with a clear blue flame that is smokeless and difficult to see in daylight. Keep away from sources of ignition including heat, sparks, flames, and hot surfaces. Keep containers tightly closed when not in use. Containers should be stored in well-ventilated and cool areas.
<b>HEALTH</b> 	Methanol can be toxic if swallowed, inhaled, or contacts the skin, although skin absorption is a slower process than ingestion or inhalation. Avoid breathing vapors or mist. When handling methanol, wear chemical-resistant gloves and appropriate PPE. Depending on the activity, respiratory protection may be required. If swallowed, immediately seek medical attention.

**For detailed PPE and safe handling and storage requirements, refer to the Methanol Institute's Methanol Safe Handling Manual and to the manufacturer's or supplier's Safety Data Sheet for methanol.**

*The Methanol Institute believes the information herein to be accurate. However, the Methanol Institute assumes no liability whatsoever with respect to the accuracy and completeness of the information, procedures, recommendations and data presented in this Technical Data Sheet and disclaims all liability arising out of the use of such information, procedures, recommendations and data. All users of this Technical Data Sheet must still use their own independent judgment and discretion in ensuring that they handle methanol safely. This Technical Data Sheet is not a substitute for applicable laws and regulations, nor does it alter the obligation of the user to comply fully with federal, state, and local laws.*



