



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Simulación del reactor y del proceso de obtención de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno con adsorción simultánea de agua

Simulation of the reactor and the process of obtaining methanol from carbon dioxide and hydrogen with simultaneous adsorption of water

Autor

Raúl Liesa Soria

Directores

Enrique Romero Pascual

Jaime Soler Herrero

Universidad de Zaragoza / Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Año 2024

Simulación del reactor y del proceso de obtención de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno con adsorción simultánea de agua

RESUMEN

Este trabajo se centra en la simulación de una planta de producción de metanol *verde* a partir de CO_2 y H_2 , donde se usará zeolita 13X para absorber parcialmente el agua producida en la reacción de formación de metanol.

La mayoría de la simulación se ha realizado mediante el programa de *Aspen Hysys*, excepto la del reactor de formación de metanol que se ha simulado mediante un programa usando *Matlab*.

La simulación del reactor con *Matlab* ha permitido encontrar los parámetros y características óptimos para la reacción, logrando así varios casos de estudio para simular una planta de obtención de metanol a partir de H_2 y CO_2 en *Aspen Hysys*. Los parámetros óptimos para esta reacción han sido: presión de 50 bares, temperatura de 245 °C y longitud del reactor de 15m. Los flujos molares F_{H_2} y F_{CO_2} iniciales son los mismos, variando en los casos de estudio, en este caso cuatro, la cantidad de F_{CO} recirculado y la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$.

En *Aspen Hysys* se ha realizado el proceso de obtención de metanol con el cual finalmente se ha obtenido una corriente de metanol de una pureza del 99 %. Con todo el proceso de simulación hecho se ha podido realizar el estudio tecno-económico, con la herramienta *Aspen Hysys Economics*, para comprobar la viabilidad económica de los casos supuestos en *Matlab* y *Aspen Hysys*, siendo más favorable económicamente el primero de los casos analizados, con una relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ de 0,745.

El estudio tecno-económico mostró, además, que la producción de metanol *verde* no es viable actualmente debido al alto costo del H_2 *verde* y la baja demanda de metanol *verde*. La viabilidad del proceso se consigue con un precio del H_2 en torno a 1 \$/kg, pero el costo actual es de 3-4 \$/kg. En este momento, el precio viable para la producción de metanol sólo se podría alcanzar mediante SMR (*Steam Methane Reforming*), un proceso que utiliza gas natural, por lo que el hidrógeno obtenido no podría ser considerado como *verde*.

Una opción es producir metanol usando H_2 obtenido del SMR y cambiar a metanol *verde* cuando el precio del H_2 disminuya. Alternativamente, se podría posponer el proyecto hasta 2050, cuando se espera que el H_2 *verde* alcance 1 \$/kg. La viabilidad futura también dependerá de la legislación vigente, que podría exigir el uso de metanol *verde*, aumentando su demanda y disminuyendo su precio por economía de escala.

Índice de contenidos

1	Introducción	1
1.1	Planteamientos y objetivos	1
1.2	Producción de metanol: Pasado, presente y futuro	2
1.2.1	Antecedentes	2
1.2.2	Estado actual y proyección a medio plazo	2
1.2.3	La producción de metanol en este trabajo	3
1.3	Metodología	3
2	Simulación del reactor	5
2.1	Modelos cinéticos	5
2.1.1	Obtención de metanol	5
2.1.2	Adsorción de agua en zeolita	6
2.2	Programa de simulación del reactor	7
2.3	Simulaciones	8
2.3.1	Condiciones iniciales	8
2.3.2	Variación de la presión	8
2.3.2	Variación de la temperatura	9
2.3.4	Variación de la relación $m_{\text{Reactivos}} / m_{\text{Zeolita}}$	9
2.3.5	Variación de la relación de flujo $\text{H}_2:\text{CO}_2$	10
2.3.6	Variaciones de flujos	11
2.3.7	Variación de la longitud del reactor	12
2.3.8	Flujo en estado estacionario	13
2.3.9	Casos para analizar en planta	14
3	Simulación del proceso de producción	15
4	Análisis techno económico	17
4.1	Procedimiento	17
4.2	Precios Productos	17
4.2.1	Precio Hidrógeno	17
4.2.2	Precio CO_2	18
4.2.3	Precio Metanol	18
4.2.4	Precio Catalizador	18

4.2.5 Precio zeolita 13X.....	18
4.2.6 Créditos de carbono.....	19
4.3 Resultados	19
5 Discusión.....	22
6 Conclusiones	24
7 Bibliografía	25

Anexos

- Anexo 1: Parámetros y modelos cinéticos usados en el programa de *Matlab*
- Anexo 2: Resultados de la simulación con *Matlab*
- Anexo 3: Simulaciones comparando resultados de *Aspen Hysys* respecto a *Matlab*
- Anexo 4: Datos análisis tecno-económico

1 Introducción

1.1 Planteamientos y objetivos

Desde el inicio de la Revolución Industrial, la concentración atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) ha experimentado un aumento del 30 %, alcanzando un récord de 427 ppm en abril de 2023, según datos de la NASA [1]. La rápida industrialización y la creciente demanda de energía ha contribuido significativamente a este incremento, así como al aumento, en general, de los gases de efecto invernadero en la atmósfera. Ante este escenario, resulta imperativo abordar estrategias para mitigar el calentamiento global y contrarrestar el constante aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera.

Una de las diversas estrategias para enfrentar esta problemática consiste en la captura, almacenamiento y reutilización del dióxido de carbono. La captura de CO_2 es una tecnología que permite retener el CO_2 procedente tanto de las grandes fuentes puntuales de emisión como directamente del aire (DAC: *Direct Air Capture*). Este CO_2 capturado de los procesos industriales puede almacenarse permanentemente (CCS: *Carbon Capture and Storage*), o reutilizarlo en otros procesos (CCU: *Carbon Capture and Use*). Así, la reutilización del CO_2 se presenta como una solución realista para enfrentar la crisis energética [2] puesto que el CO_2 capturado puede ser empleado como materia prima para la producción de diversos productos químicos, plásticos o combustibles [3].

En este contexto, los investigadores han dirigido su atención hacia la utilización de CO_2 como materia prima en la síntesis de productos químicos, destacando la producción de metanol como uno de los enfoques más significativos. Esto se debe a que el metanol desempeña una variedad de roles fundamentales en la industria gracias a sus propiedades químicas versátiles que pueden abarcar desde la fabricación de plásticos y productos químicos hasta su papel destacado como combustible limpio [4].

En los últimos años, se han obtenido avances significativos en las reacciones para la producción de metanol a partir de CO_2 . Generalmente se han enfocado en mejorar la eficiencia y sostenibilidad del proceso, explorando catalizadores más efectivos que faciliten la conversión de CO_2 en metanol [5]. También se han optimizado los métodos de captura de CO_2 , se ha reducido la dependencia de fuentes de hidrógeno basadas en combustibles fósiles y se ha empleado la electrólisis del agua con energía renovable para la generación de hidrógeno. Estos avances no solo buscan hacer que la producción de metanol sea más respetuosa con el medio ambiente, sino que también promueven la utilización de CO_2 como recurso valioso en lugar de constituir simplemente un contaminante, contribuyendo así a los esfuerzos globales de mitigación del cambio climático.

Dentro de este contexto, el trabajo aquí presentado plantea la obtención de metanol a partir de dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2) utilizando zeolita como adsorbedor de agua para desplazar el equilibrio químico y favorecer la producción de metanol.

Así, el objetivo principal de este trabajo es la simulación de una planta de metanol mejorado con adsorción de agua, que plantea como novedad, respecto al de una planta de metanol

estándar, el uso de la zeolita, en este caso zeolita 13X, para adsorber el agua que se forma durante el proceso de formación de metanol y así favorecer su producción.

Se usará zeolita 13X debido a su alta capacidad de adsorción de agua, lo que optimizará la producción de metanol y mejorará la eficiencia del proceso. Además, la zeolita 13X puede ser regenerada fácilmente mediante calentamiento, lo que permite su reutilización. Este aspecto es especialmente importante para su función en la eliminación de agua, ya que puede desprenderse del agua adsorbida y estar preparada para un nuevo ciclo de adsorción.

Se va a simular, por lo tanto, un proceso de obtención de metanol con CO_2 y H_2 con la inclusión de un sólido adsorbente que retire "in situ" el agua producida para desplazar el equilibrio de la reacción, así como el diseño del reactor para poder calcular las condiciones óptimas de reacción que se aplicaran en una planta de producción de metanol. A partir de los datos obtenidos, se realizará un estudio tecno-económico del sistema para observar la viabilidad del proyecto.

1.2 Producción de metanol: Pasado, presente y futuro

1.2.1 Antecedentes

En sus inicios en el siglo XVII, el metanol, también conocido como alcohol metílico, se producía mediante la destilación destructiva [6] de madera. Sin embargo, a medida que avanzaba el tiempo, se desarrolló un método más eficiente utilizando gas de síntesis, una mezcla principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno, convirtiéndose en una técnica fundamental para la producción industrial [7]. A lo largo del siglo XX, la producción de metanol a gran escala se volvió esencial para diversas industrias, desde la química hasta la fabricación de plásticos. La síntesis de metanol a partir del gas de síntesis se convirtió en un proceso industrial clave, y el metanol encontró nuevas aplicaciones como combustible alternativo, investigándose tecnologías para su uso en el sector energético.

1.2.2 Estado actual y proyección a medio plazo

Según el *International Council of Clean Transportation* (ICCT) [8] existen 4 tipos de metanol, que varían dependiendo del proceso con el que se obtiene el metanol. Estos cuatro tipos son el metanol *gris*, el metanol *azul* y el metanol *verde* el cual se subdivide en e-metanol y biometanol.

En el contexto actual, la producción masiva de metanol se basa predominantemente en el metanol *gris*, que utiliza combustibles fósiles, especialmente gas natural, en un proceso denominado *steam methane reforming* (SMR) [9], en la que se parte de una fuente de metano, como el gas natural, para producir hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) y una pequeña cantidad de dióxido de carbono (CO_2) para luego convertirse en metanol. La eficacia de este proceso ha sido crucial para satisfacer la creciente demanda industrial de metanol. Sin embargo, en 2023, las preocupaciones ambientales y la creciente conciencia sobre la importancia de reducir las emisiones de carbono han llevado a una evaluación más exhaustiva de las prácticas de producción de metanol.

Según la proyección del MMSA, *Methanol Market Services Asia*, para 2050 [10] se anticipa un cambio significativo en la producción de metanol, con una disminución considerable en la producción de metanol *gris* (Fig. 1), mientras que se espera que el metanol *azul* y *verde* adquieran una importancia destacada en el panorama energético. El metanol *azul*, producido

mediante combustibles fósiles, pero usando tecnología de captura y almacenamiento del CO₂ generado durante la producción, se presenta como una solución intermedia que reduce significativamente la huella de carbono asociada con la producción de metanol.

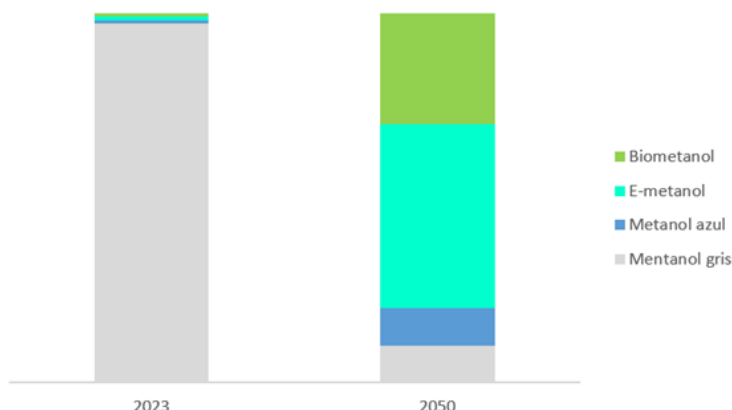


Figura 1: Proyección para 2050 del porcentaje de los distintos tipos de metanol. Fuente: Methanol Market Services Asia: MMSA

Por otro lado, el metanol *verde*, producido a partir de fuentes de energía renovables como eólica, solar o hidroeléctrica, se proyecta como una alternativa sostenible y respetuosa con el medio ambiente, ya que tiene unas emisiones de gases de efecto invernadero (GHG) mucho menores que el metanol *gris* o *azul* [8].

En este proceso se usa la electrólisis del agua para generar hidrógeno, que luego se utiliza en la síntesis de metanol, no generando emisiones adicionales de CO₂ y contribuyendo así a una reducción significativa de la huella de carbono. Aquí distinguimos dos tipos de metanol *verde*: *biometanol*, derivado de materiales biológicos crudos, y *e-metanol*, obtenido a partir de electricidad renovable y CO₂ capturado.

Con esta proyección del MMSA podemos ver un importante cambio hacia el metanol *verde*, lo que refleja un compromiso más profundo con prácticas de producción respetuosas con el medio ambiente y marca una transición hacia un futuro más sostenible en la industria del metanol.

1.2.3 La producción de metanol en este trabajo

En este trabajo no se simulará la obtención de metanol a partir de combustibles fósiles, sino que nos centraremos en la producción de metanol *verde*. Utilizar dióxido de carbono como materia prima y la posibilidad de emplear hidrógeno generado a partir de fuentes de energía renovable, como la electrólisis del agua, posiciona esta producción en la categoría de metanol *verde*. Además, la incorporación de CO₂ en la síntesis del metanol resalta un enfoque más sostenible, al cerrar el ciclo del carbono y reducir la dependencia de los combustibles fósiles.

1.3 Metodología

El primer paso en la elaboración de este trabajo consiste en la realización de un estudio bibliográfico. Este estudio tuvo como objetivo buscar información en fuentes bibliográficas científicas sobre cada uno de los procesos (reacción química y adsorción), para encontrar todos los datos necesarios iniciales para la realización de este trabajo.

Posteriormente se usó *Matlab* para realizar un programa para resolver el cálculo y la simulación del reactor con adsorción simultánea, utilizando las cinéticas de reacción encontradas en bibliografía, junto con las ecuaciones de diseño de un reactor tipo "flujo pistón" y el balance de materia de la adsorción de agua en el adsorbente sólido, usando las librerías precisas sobre métodos numéricos de integración.

Una vez programado en *Matlab* el reactor se realizó distintas simulaciones sucesivas para obtener los parámetros óptimos del proceso. Es decir, se irán obteniendo progresivamente los diferentes parámetros óptimos de operación del reactor. Los datos obtenidos de las simulaciones se trataron en Excel para presentar y analizar los valores obtenidos. Los datos obtenidos en esta fase nos permitieron diferenciar cuatro supuestos básicos distintos y determinar más adelante el idóneo desde el punto de vista económico.

Posteriormente, se diseñó en *Aspen Hysys* el proceso global de producción de metanol con los casos a estudiar, trasladando los datos y parámetros óptimos obtenidos para el reactor en *Matlab* al reactor de *Aspen Hysys*. Una vez realizado todo el proceso, se efectuaron para ambos supuestos los estudios tecno-económicos con la herramienta *Aspen Hysys Economics*.

Durante la realización de este trabajo se han utilizado diferentes símbolos o variables que se recogen y describen en la Tabla 1.

Símbolo	Descripción	Unidades
F_i	Flujo molar del componente i	mol/m ² ·s
\dot{m}_i	Flujo másico del componente i	kg/s
Q, q	Cantidad de agua adsorbida en la zeolita	mol H ₂ O/kg zeolita
X_{CO_2}	Conversión del dióxido de carbono	-
$R_{to_{CH_3OH}}$	Rendimiento de metanol respecto al dióxido de carbono	-
y_i	Fracción molar del componente i	-
P	Presión	bares
T	Temperatura	°C
z	Longitud del reactor	m
S	Sección del reactor	m ²

Tabla 1: Símbolos usados en este trabajo junto con su descripción y las unidades utilizadas.

2 Simulación del reactor

2.1 Modelos cinéticos

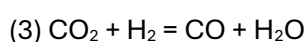
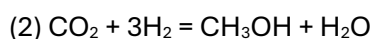
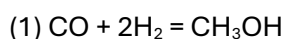
2.1.1 Obtención de metanol

En la actualidad existen distintos modelos cinéticos para explicar la formación de metanol a partir de CO_2 e H_2 (Tabla 2), los cuales varían entre ellos en distintos aspectos como en las reacciones que intervienen, los mecanismos propuestos, validación experimental, etc.

model	carbon source	reactions	notes
Villa et al. (32)	CO	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	CO_2 direct hydrogenation not considered
		$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
Klier et al. (33)		$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	RWGS does not occurs on the catalyst
McNeil et al. (48)		$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	
Ma et al. (49)			
Takagawa et al. (50)	CO and CO_2		complete scheme
Graaf et al. (51)			
Lim et al. (36)			
Park et al. (35)		$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	
Seidel et al. (34)		$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	
Nestler et al. (52)		$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
Slotboom et al. (44)			
Lacerda de Oliveira Campos et al. (43)			
Bisotti et al. (13)			
Skrzypek et al. (53)	CO_2	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	CO direct hydrogenation is removed
Askgaard et al. (54)			
Vanden Bussche–Froment (55)		$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
Kubota et al. (56)			

Tabla 2: Modelos cinéticos de obtención de metanol [11]

Como se observa en la Tabla 2, tenemos distintos modelos en función de los compuestos que forman metanol, CO o CO_2 , y de las reacciones que intervienen. En este caso se trabajará con el modelo cinético de Graaf (Anexo 1, Fig. 1) [12] mediante el cual se obtiene metanol como consecuencia de las siguientes reacciones:



La primera reacción es la síntesis directa de metanol a partir de gas de síntesis (1), la segunda es la síntesis de metanol a partir de CO_2 e H_2 (2) y por último está la reacción de *Reverse Water Gas Shift*, *RWGS* (3), con la que se obtiene el CO que entra en la síntesis directa del metanol. Aunque inicialmente partamos de H_2 y CO_2 para formar metanol, el CO es un compuesto muy

relevante ya que también interviene en la formación de metanol en la reacción de síntesis directa, obteniéndose el CO en la reacción RGWS (3). Además, en el modelo cinético de Graaf se usa un catalizador comercial de Cu-Al-Zn para favorecer la cinética del proceso y que deberá ser tenido en cuenta en la simulación del reactor.

Para el modelo cinético usado en la producción de metanol de este trabajo se usará el modelo cinético de Graaf, pero utilizando los parámetros cinéticos actualizados del artículo de Maksimov (Anexo 1, Tabla 1) [13].

La elección de utilizar los parámetros cinéticos de Maksimov [13] en lugar de los del modelo de Graaf se basa en la necesidad de una representación más precisa de las reacciones en nuestro reactor de tipo flujo pistón. Maksimov aborda directamente las discrepancias observadas en la predicción de concentraciones de salida de metanol y CO debido a la significativa reacción RWGS, un fenómeno subestimado por Graaf.

El ajuste de parámetros de Maksimov a las condiciones experimentales dinámicas y específicas de nuestro estudio asegura una mejor adaptación a nuestra configuración, proporcionando una base más sólida para predicciones precisas en nuestro diseño de reactor. Mientras que el modelo de Graaf se basa en datos obtenidos de un reactor de cesta giratoria, el estudio de Maksimov utiliza un reactor tubular similar al que se desea simular en este trabajo, con adsorción in situ de agua.

En contraste, los parámetros de Graaf, aunque fundamentales en su contexto original, no capturan eficazmente el comportamiento del catalizador y no resultan, por lo tanto, adecuados a las condiciones de este estudio, ya que podrían proporcionar predicciones menos precisas a esta situación específica.

Por todo lo anteriormente expuesto, en este trabajo se usarán los parámetros cinéticos de Maksimov ya que garantizan una representación más exacta y relevante de las condiciones reales de operación del reactor, mejorando la validez y utilidad de las simulaciones realizadas para el diseño y optimización del proceso de síntesis de metanol.

2.1.2 Adsorción de agua en zeolita

Además de la cinética de producción de metanol también se debe tener en cuenta el proceso de adsorción de agua en la zeolita 13X, el cual se tendrá en cuenta desde el punto de vista de un modelo LDF, *Linear Driving Force model* [14], el cual analiza la influencia de la transferencia de masa. En este sentido, se considera la resistencia a la transferencia de masa como una función lineal de la concentración y está generalmente aceptado para predecir el comportamiento dinámico de la adsorción y la desorción.

Este modelo tiene en cuenta la siguiente cinética de adsorción:

$$dq/dt = k_{LDF} \cdot (q_{eq} - q)$$

donde q y q_{eq} son la cantidad de agua adsorbida y la cantidad de agua adsorbida en el equilibrio en la fase sólida (mol H₂O/kg zeolita), y k_{LDF} es el coeficiente cinético LDF. Estos valores los podemos obtener a través de los parámetros cinéticos (Anexo 1, Tabla 2) obtenidos del modelo de Langmuir [14] para la adsorción de vapor de agua sobre zeolita 13X.

2.2 Programa de simulación del reactor

El programa realizado y utilizado en la simulación del reactor está codificado en *Matlab*. El objetivo del programa es simular el comportamiento de un reactor de flujo pistón (PFR) en el que tiene lugar una serie de reacciones químicas, involucrando la hidrogenación de dióxido de carbono para producir metanol, en presencia de un catalizador y un adsorbente. La simulación se realiza asumiendo que la temperatura del reactor es constante.

Para lograr el funcionamiento del reactor, primero se establecen los parámetros básicos del reactor, tales como la sección transversal, la longitud del reactor, la velocidad de alimentación de la zeolita, la porosidad del lecho, el coeficiente de adsorción de agua en la zeolita, la temperatura y la presión, entre otros, algunos de los cuales serán optimizados durante las simulaciones realizadas posteriormente. Además, se definen propiedades físicas del gas, como la viscosidad.

Tanto la alimentación de los reactivos como la zeolita se realizan mediante flujo co-corriente, lo que significa que ambos fluyen juntos en la misma dirección a lo largo del reactor. La alimentación co-corriente implica que los reactivos y la zeolita entran al reactor al mismo tiempo y se desplazan en paralelo, permitiendo un contacto continuo y uniforme entre los componentes.

También se definen las propiedades del adsorbente (zeolita) y del catalizador. Esto incluye la densidad, la fracción del volumen ocupado por cada uno, y los parámetros relacionados con la adsorción de agua.

Se indican, además, los flujos molares iniciales de los diferentes componentes que entran al reactor. Estos incluyen el monóxido de carbono, agua, metanol, dióxido de carbono, e hidrógeno, aunque inicialmente sólo partiremos de dióxido de carbono e hidrógeno.

Posteriormente, se usarán los parámetros cinéticos de Maksimov con la cinética de Graaf y se actualizarán en función de la temperatura a la que se simulará el reactor, utilizando la ecuación de Arrhenius. Estos parámetros dependen de la temperatura del sistema y son esenciales para determinar la velocidad de reacción de cada una de las reacciones involucradas.

En este proceso también se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones, las cuales son cruciales para determinar las condiciones de equilibrio químico en el reactor.

Una vez introducidos todos los parámetros necesarios se realiza la simulación. Esta consiste en dividir la longitud del reactor en pequeños incrementos de longitud (Δz). En cada incremento, se recalculan las condiciones del sistema, incluyendo los flujos molares de los reactivos y productos, la velocidad de reacción, la adsorción de agua y la cantidad adsorbida de agua en la zeolita. En resumen, con cada incremento se calcularán todos los parámetros variables del reactor, para que así el siguiente incremento use todos los valores actualizados, tanto de flujos, presiones o cualquiera de los que sean necesarios para lograr una simulación más precisa.

De esta manera, una vez se hayan completado todos los incrementos de longitud hasta llegar a la longitud del reactor propuesta, se podrán obtener los datos finales de todas las variables del reactor a su salida.

Este programa de simulación proporciona una herramienta poderosa para entender el comportamiento de un reactor de flujo pistón en el cual se llevan a cabo reacciones de

hidrogenación. Al modelar detalladamente las reacciones químicas, la adsorción y los cambios en los flujos molares, se puede optimizar el diseño y operación del reactor variando diversos parámetros para ver cómo afectan a las variables de salida del reactor.

2.3 Simulaciones

Las simulaciones que se realizan en este apartado van a proporcionar las condiciones iniciales y de equilibrio del reactor de producción de metanol. Para obtener las condiciones óptimas de operación, partiremos de unas condiciones y parámetros iniciales y los variaremos para ver cómo afectan al rendimiento de la reacción. Cada vez que se haga una simulación y se encuentre el parámetro óptimo éste se usará en las simulaciones posteriores.

Es importante destacar que en las siguientes simulaciones no solo se buscará maximizar la producción de metanol. También se considerarán los costos asociados a dicha producción y se realizará una evaluación de los mismos.

Cada gráfica que se represente en relación con las simulaciones realizadas, así como los datos que se especifiquen en este apartado, están respaldados en las tablas de datos que se encuentran en el Anexo 2 de esta memoria.

2.3.1 Condiciones iniciales

Partiremos inicialmente de una temperatura de 245 °C, un flujo inicial de 50 mol/m²*s de H₂ y 150 mol/m²*s de CO₂. La sección y longitud del reactor serán de 3 m² y 3 m respectivamente.

Por último, tendremos una relación de $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ de 25 refiriéndose $\dot{m}_{\text{Reactivos}}$ como el flujo másico inicial (kg/s) de los reactivos a la entrada del reactor, en este caso CO₂ e H₂, y \dot{m}_{Zeolita} al flujo másico de la zeolita en el reactor (kg/s).

2.3.2 Variación de la presión

Consiste en mantener constantes los parámetros y las condiciones de entrada para variar únicamente la presión. La variación de presión tendrá lugar en el rango de 15 a 50 bares (Fig. 2) ya que este es el baremo que se usó para obtener la cinética de Graaf, que es la que se usa en este trabajo, por lo que cualquier simulación de presiones distinta a este rango puede ser inexacta.

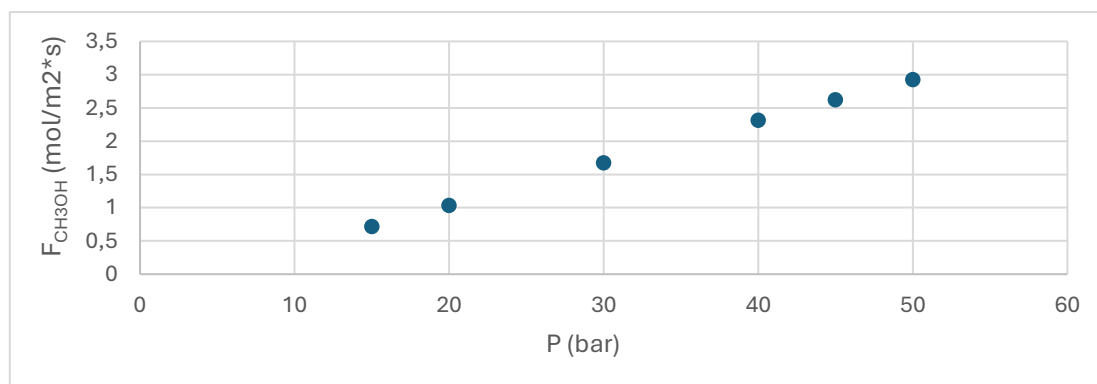


Figura 2: Variación de la obtención de metanol en función de la presión a la que se realiza la simulación (Tabla 3, Anexo 2).

Como se puede observar en la Figura 2, al mantener las condiciones iniciales y variar únicamente la presión la producción de metanol es mayor conforme se aumenta la presión, por

lo que a mayor presión se obtendrá un mayor rendimiento en la reacción. Esta relación observada se ha utilizado para que el reactor final trabaje a una presión de 50 bares.

2.3.2 Variación de la temperatura

Siguiendo el mismo razonamiento que en la variación de presión, esta vez se han mantenido constantes los parámetros y las condiciones de entrada variando únicamente la temperatura. El rango de temperatura utilizado va desde 210 °C a 245 °C (Fig. 3) que es el que se lleva a cabo en la simulación de la cinética de Graaf.

En la Figura 3 se aprecia que a mayor temperatura de reacción obtenemos más metanol, es decir, un mayor rendimiento. Por lo que en la simulación final trabajaremos a 245 °C, la máxima temperatura del rango.

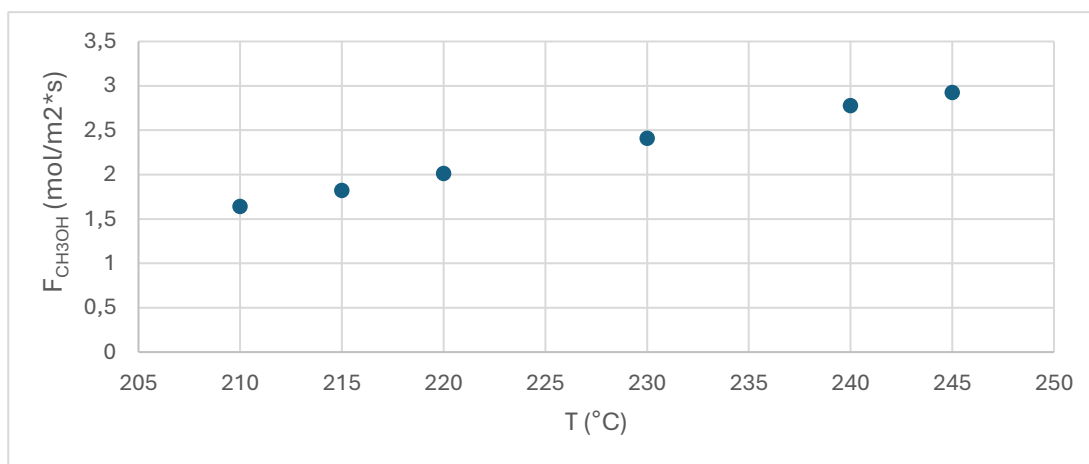


Figura 3: Variación de la obtención de metanol (F_{CH_3OH}) en función de la temperatura a la que se realiza la simulación (ver Tabla 4, Anexo 2).

2.3.4 Variación de la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$

En esta simulación, se varia la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ para poder encontrar la relación óptima (Fig. 4). En este caso, no se puede tener en cuenta únicamente el valor del rendimiento ni obtener la relación que maximice la obtención de metanol, ya que los cambios en la cantidad de zeolita van a afectar al coste económico debido a que a menor relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$, mayor zeolita se usará respecto al flujo, por lo que mayores costes tendrá la planta de producción.

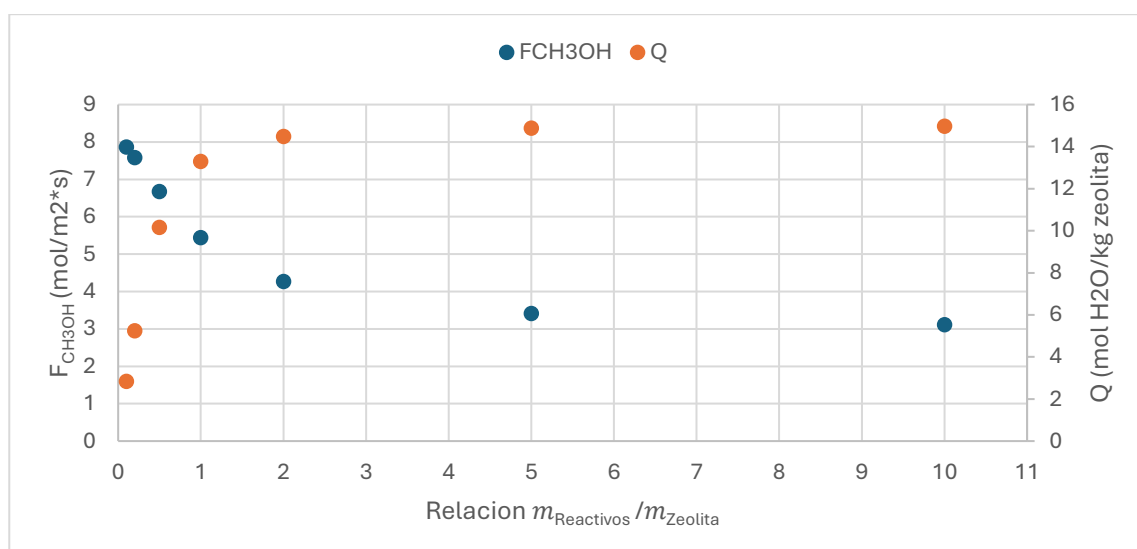


Figura 4: Variación de la obtención de metanol ($F_{\text{CH}_3\text{OH}}$) y de cantidad de agua adsorbida (Q) respecto a la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ (ver Tabla 5, Anexo 2).

En este caso, se consideran óptimas las relaciones que se encuentran entre 0.5 y 1. En estos valores, la zeolita se satura adecuadamente de agua sin llegar a la sobresaturación, es decir, sin alcanzar el punto en el que la zeolita no pueda adsorber más agua, lo cual acumularía un exceso de flujo de agua en el sistema y afectaría negativamente a la reacción. Como se observa en las relaciones de la Figura 4, la sobresaturación de la zeolita se observa desde la relación 2 hasta la 10, donde la cantidad de agua adsorbida por el sólido (Q) apenas varía, lo que provocaría una acumulación excesiva de agua en el sistema.

Por otro lado, en las relaciones menores a 1 se logra obtener una mayor cantidad de metanol, pero sin aprovechar toda la capacidad adsorbente de la zeolita que apenas adsorbe agua comparándola con la relación de 1.

Además, en las relaciones menores a 1, se introduce una gran cantidad de zeolita en comparación con el flujo de reactivos. Desde el punto de vista económico, esto es relevante porque un mayor uso de zeolita implica costos iniciales y variables más elevados, ya que la zeolita debe ser reemplazada periódicamente. Aunque se obtenga una mayor cantidad de metanol, no se considera que este aumento compense los costos adicionales asociados con la mayor cantidad de zeolita necesaria. Por lo tanto, se considerará inicialmente una relación de 1, aunque a posteriori se intentará estimar el valor óptimo, una vez se hayan determinado todas las condiciones y parámetros.

2.3.5 Variación de la relación de flujo $\text{H}_2:\text{CO}_2$

Esta simulación consiste en mantener constante el flujo inicial de CO_2 y variar el flujo de H_2 para comprobar como varía la reacción en función de la relación de los reactivos iniciales (Fig. 5).

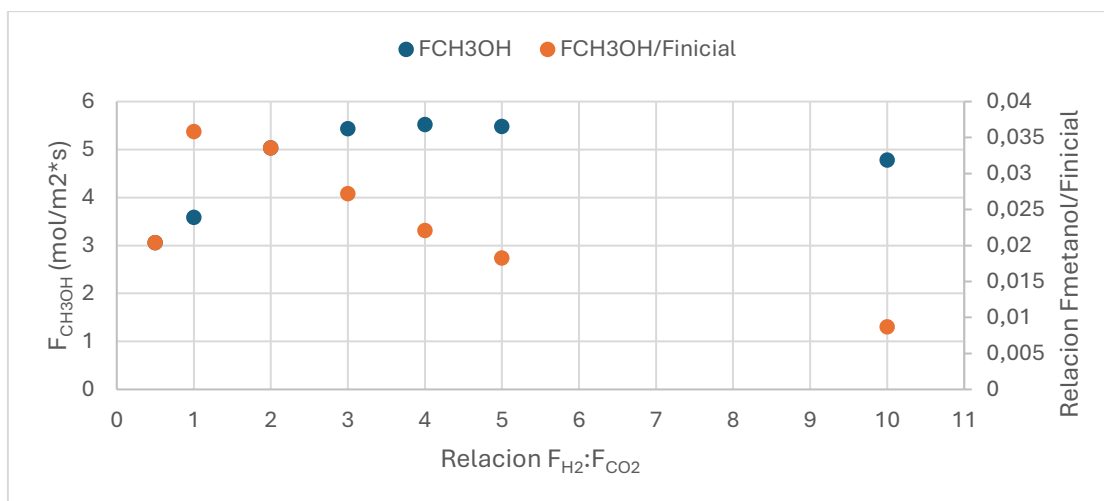


Figura 5: Variación del F_{CH_3OH} y de la relación $F_{CH_3OH}/F_{Reactivos}$ respecto a la relación F_{H_2}/F_{CO_2} (ver Tabla 6, Anexo2).

Como se puede observar en la Figura 5, se tienen en cuenta dos factores: el flujo de metanol y el flujo de metanol respecto al flujo de reactivos $F_{Reactivos}$, donde $F_{Reactivos}$ es la suma del flujo de los reactivos, es decir, de CO_2 e H_2 . En cuanto al flujo de metanol, los mayores valores se obtienen con relaciones de $H_2:CO_2$ de 3:1, 4:1 y 5:1. En este caso, elegiremos una relación de 3:1. Aunque esta relación produce una cantidad ligeramente menor de metanol en comparación con las otras, presenta una mayor relación $F_{CH_3OH}/F_{Reactivos}$. En este sentido, una menor relación de flujo, es decir menor caudal introducido, implica que se necesita menos zeolita en el reactor lo que resulta en costes fijos y variables más bajos.

2.3.6 Variaciones de flujos

Estas simulaciones consisten en variar el flujo inicial de los reactivos, pero manteniendo la misma relación de estos (Fig. 6).

Como podemos ver en la tabla de datos de esta simulación (Tabla 7, Anexo 2) para flujos bajos ($F_{Reactivos}$ 2,5 y 25) tenemos aproximadamente los mismos resultados respetando esa relación de 10 que hay entre ellos. Esto es debido a que a flujos más bajos antes se llega al equilibrio por lo que en el de flujo de 2,5 ya se ha llegado a equilibrio de adsorción mientras que en el de 25 estamos rozando dicho equilibrio.

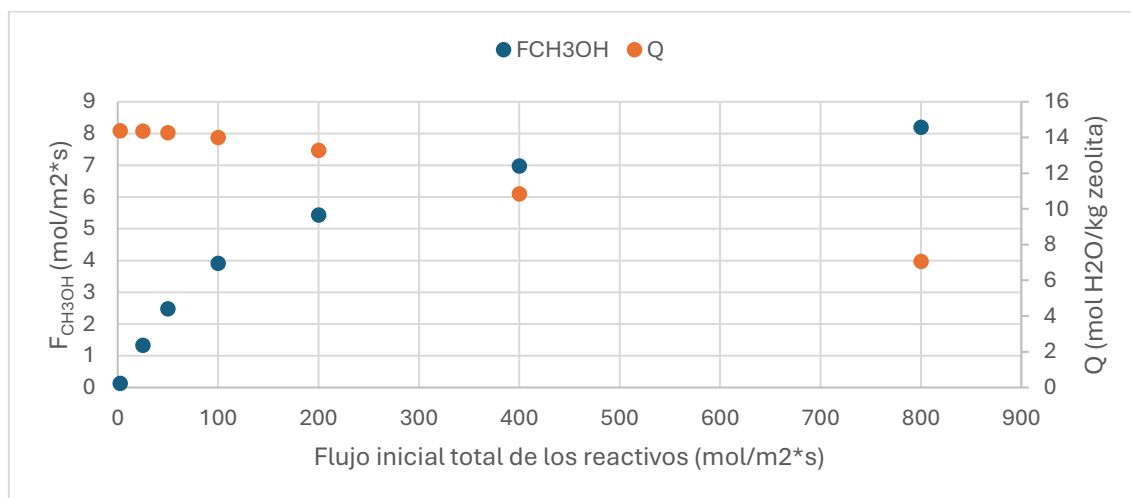


Figura 6: Variación del F_{CH_3OH} y de Q respecto al $F_{Reactivos}$ (ver Tabla 7, Anexo2).

Para flujos bajos, la zeolita se llega casi a saturar (valores inferiores a 200, Fig. 6), obteniendo altos valores de Q , lo que provoca que la zeolita no pueda adsorber más agua y no se favorezca la reacción.

Además, al simular la reacción en un reactor de solo 3 m de longitud, es importante considerar que, a mayor longitud del reactor, la zeolita adsorberá agua durante más tiempo. Por ello, será necesario encontrar un flujo en el cual la zeolita no haya adsorbido demasiada agua, permitiéndole seguir adsorbiendo agua a medida que se aumenta la longitud del reactor, favoreciendo así la reacción. Como se observa en la Figura 6, la mejor opción, en la que la zeolita aún no está casi saturada, es el flujo total inicial de $400 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s}$. Además, para esta opción, se considera que flujos más altos requieren un aumento en el tamaño del reactor y en el flujo de zeolita, lo que conlleva un aumento en los costos.

2.3.7 Variación de la longitud del reactor

Por último, variaremos la longitud del reactor, z , para ver cómo afecta este parámetro a la reacción (Fig. 7), dimensionando el reactor entre longitudes que varían de 3 a 50 m.

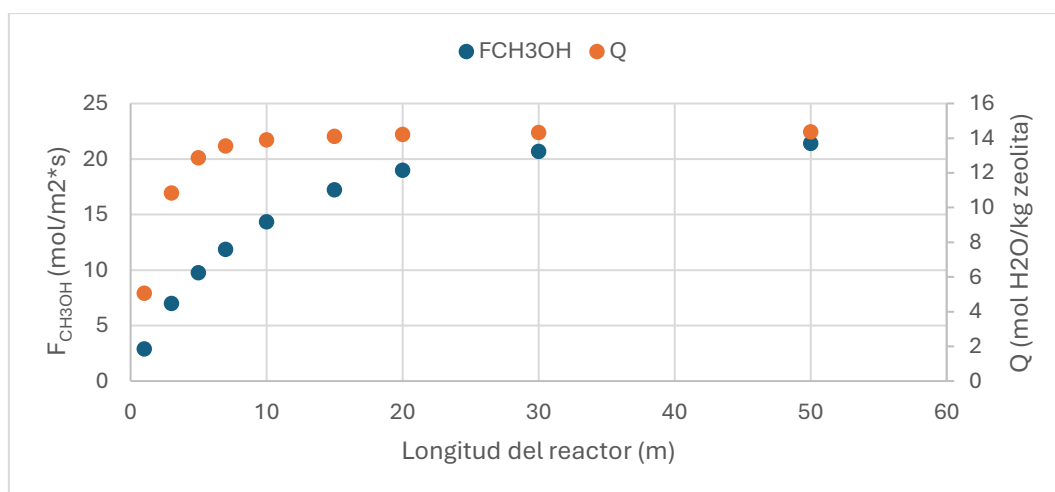


Figura 7: Variación del F_{CH_3OH} y de Q respecto a z (ver Tabla 8, Anexo 2).

Como se observa en la Figura 7, a mayor longitud del reactor, mayor es la cantidad de metanol formado, ya que la reacción aún no ha alcanzado el equilibrio. Sin embargo, la longitud óptima tomada es de 15 m. Para longitudes mayores, el aumento en la cantidad de metanol formado es mínimo, mientras que los costos del reactor se incrementarían significativamente.

Esto se debe a que, para alcanzar el equilibrio, la parte final del proceso tarda mucho en completarse. Como podemos observar, para longitudes mayores del reactor, la cantidad de metanol formada apenas varía.

También observamos que, para longitudes mayores de 5 m, la cantidad de agua adsorbida (Q) apenas varía. Esto implica que, para estas longitudes, la zeolita no adsorbe significativamente más agua, lo que no favorece la reacción.

2.3.8 Flujo en estado estacionario

Una vez hechas todas las simulaciones para poder presentar las condiciones iniciales de la planta de producción de metanol hay que averiguar las condiciones de la planta en estado estacionario. Para ello se trabaja con el programa Aspen Hysys, simulando el conjunto de la planta de producción de metanol: reactor de metanol y sistema de separación.

En este sistema se puede observar que al inicio partimos de una corriente de CO_2 e H_2 , pero al reaccionar obtenemos H_2O , CO y CH_3OH , además de hidrógeno y dióxido de carbono que quedan sin reaccionar. De esta corriente en Aspen Hysys lograremos separar el H_2O y el CH_3OH . Sin embargo, al recircular los reactivos, se observa que el CO producido sigue estando en la corriente. El CO al estar presente en la reacción y no actuar como un inerte se seguirá formando hasta llegar a un punto donde esté en equilibrio, es decir, donde la producción neta de CO en el reactor sea 0. Este será el punto donde la planta estará en estado estacionario y es el punto en el que va a trabajar la planta.

Por lo tanto, fué necesario encontrar el punto en el que el CO de la planta esté en equilibrio, es decir, que el valor de CO al entrar y salir del reactor sea el mismo. Esta simulación para lograr obtener ese punto se realizó con el programa de *Matlab* para varios casos donde se varió la relación de $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ entre 1,2 y 0,2 (Fig. 8) para encontrar la relación óptima para el flujo estacionario de la planta. En cada caso se varió la cantidad de CO que entra al reactor hasta encontrar el punto donde se obtuvo en la salida del reactor el mismo valor introducido en la entrada para cada una de las relaciones de $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ a estudiar. En la $\dot{m}_{\text{Reactivos}}$ se tiene en cuenta el flujo de CO introducido al reactor.

Como se observa en la Figura 8, el punto máximo de producción de metanol se obtiene para una relación de $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ de 0,745. Por ello, finalmente, se escogieron cuatro casos a analizar, el del punto de producción máxima de metanol (0,745) y los de relación 0,82, 0,9 y 1 (que muestran una producción de metanol similar, aunque algo menor, necesitando para ello una cantidad de zeolita sensiblemente menor). Esto nos permitirá observar si, aunque se produzca un poco menos de metanol es económicamente más rentable debido a los costes asociados a la zeolita ya que a una mayor relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$, menor zeolita habrá que introducir por lo que menores costes tendrá asociados.

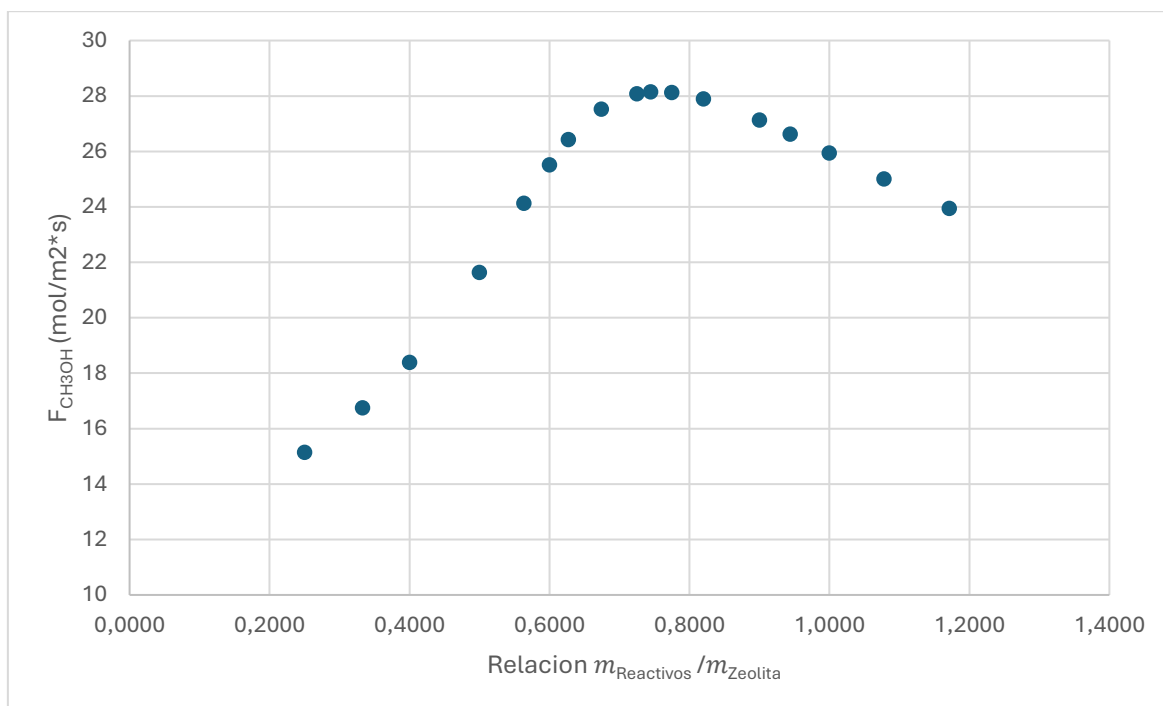


Figura 8: Variación del $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en función de la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ (ver Tabla 9, Anexo 2).

2.3.9 Casos para analizar en planta

A partir de los datos que hemos obtenido en las simulaciones previas tendremos cuatro casos a analizar, los cuales tienen en común la presión de 50 bares, la temperatura de 245 °C, la longitud del reactor de 15m y la cantidad de F_{H_2} y F_{CO_2} inicial.

La diferencia principal entre los cuatro casos radicará en la cantidad de F_{CO} introducido en el equilibrio y la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ (Tabla 3).

	Parámetros iniciales			Parámetros finales						
	F_{CO}	F_{H_2}	F_{CO_2}	$F_{\text{H}_2\text{O}}$	$F_{\text{CH}_3\text{OH}}$	F_{CO}	F_{H_2}	F_{CO_2}	Q	$R_{\text{toCH}_3\text{OH}}$
Caso 1 (R=0,745)	87,52	300	100	2,2173	28,1397	87,5196	215,5812	71,8607	7,8071	0,2814
Caso 2 (R=0,82)	65,6	300	100	2,9704	27,88559	65,6003	216,3422	72,1139	9,192	0,2789
Caso 3 (R=0,9)	51,6	300	100	3,8323	27,1282	51,5988	218,6167	72,873	10,2763	0,2713
Caso 4 (R=1)	40,82	300	100	4,9605	25,9404	40,8209	222,1778	74,0587	11,2445	0,2594

Tabla 3: Parámetros iniciales y finales a implementar en el reactor de producción de metanol del programa de Aspen Hysys para los cuatro casos considerados.

Con el análisis tecno-económico podremos determinar si es conveniente aumentar la cantidad de zeolita en función del flujo introducido para obtener más metanol o si, por el contrario, no resulta económicamente viable aumentar la producción de metanol debido a los mayores gastos asociados con el uso de la zeolita y del proceso industrial asociado.

3 Simulación del proceso de producción

En cuanto al diseño de la planta de producción de metanol usaremos, como comentamos anteriormente, el programa *Aspen Hysys*. Este proceso se puede ver gráficamente en las Figuras 9 y 10. Dado que partimos inicialmente de hidrógeno y dióxido de carbono, y no de materias primas, no necesitaremos procesos previos para obtener dichos compuestos, por lo que nos centraremos exclusivamente en la producción de metanol.

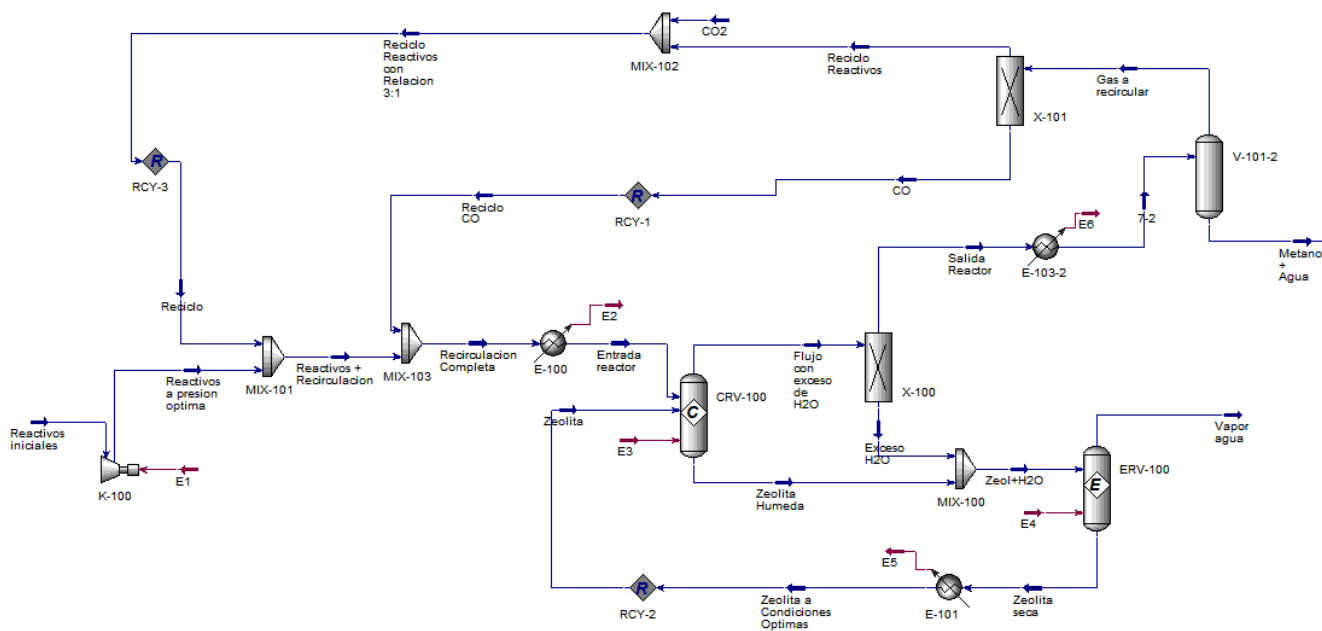


Figura 9: Primera parte de la planta de producción de metanol en *Aspen Hysys*.

Inicialmente, nuestro diseño se centra en una mezcla de CO_2 e H_2 la cual la llevaremos a las condiciones óptimas de presión y temperatura determinadas anteriormente. Para lograr la reacción a través de estas condiciones usaremos un compresor (K-100) y un calentador (E-100) (ver Fig. 9).

Posteriormente, la mezcla se introduce en el reactor, añadiendo también la zeolita 13X. En este caso, se usará un reactor de conversión (CRV-100), ya que la simulación del reactor se realiza mediante Matlab y ajustando la salida del reactor según la simulación hecha previamente en Matlab. El reactor de conversión tendrá la misma geometría del reactor simulado en Matlab y del cual obtendremos dos corrientes: una corriente gaseosa en la parte superior y otra corriente inferior que contiene zeolita.

Como se comentó anteriormente, *Hysys* no permite la adsorción de agua en la zeolita por lo que en la corriente gaseosa tendremos tanto el agua de salida como el agua que debería haber adsorbido el sólido. Para solucionar esto, utilizamos un separador de componentes (*component splitter*, X-100) que permitirá separar el agua correspondiente al sólido y juntarla con la zeolita.

Posteriormente, la corriente de zeolita y agua se llevará a un reactor para evaporar el agua retenida en el sólido, obteniendo así una corriente de vapor de agua. Por otra parte, la zeolita ya seca se recirculará en el reactor pasando antes por un enfriador, E-101, para asegurar que ingrese en condiciones óptimas al reactor.

La corriente gaseosa “Salida Reactor” (Fig. 9), compuesta de CO_2 , H_2 , CO , CH_3OH y H_2O , hace referencia a la corriente de salida simulada en *Matlab*, por lo que sus valores deben coincidir con los valores en *Matlab* y variando menos de un 1% para todos los casos. Estos datos se pueden observar en el Anexo 3 (Tablas 10, 11, 12 y 13).

La corriente “Salida Reactor” se llevará a un enfriador, E-102, donde se reducirá la temperatura para condensar el agua y el metanol ya que estos compuestos tienen puntos de ebullición significativamente más altos que el resto de los componentes de la corriente. Esto permitirá obtener dos fases, una fase gaseosa compuesta de CO , CO_2 y H_2 y otra fase líquida compuesta de H_2O , CH_3OH y algo de CO_2 .

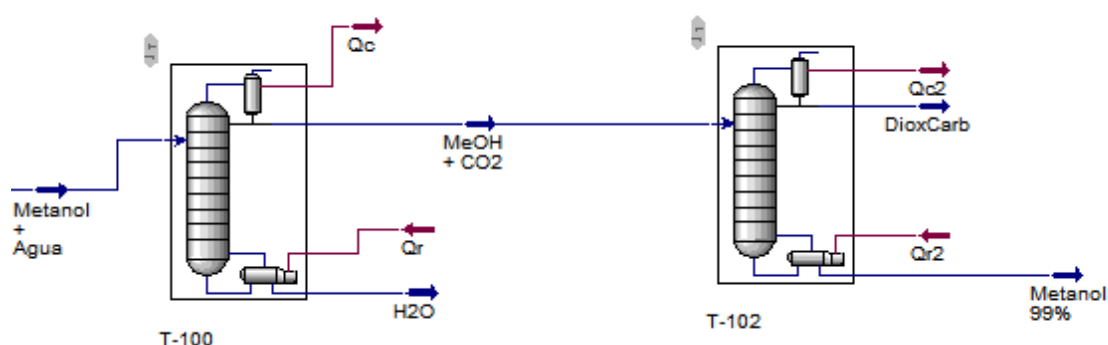


Figura 10: 2ª parte de la planta de producción de metanol en *Aspen Hysys*.

Una vez obtenidas las distintas fases se separarán mediante un separador, V-100. La corriente resultante, compuesta principalmente de metanol y agua con algo de CO_2 , se enviará a una torre de destilación para separar el agua. A continuación, una segunda torre de destilación separará el CO_2 del metanol (Fig. 10), obteniendo así metanol con una pureza del 99%.

La corriente de gases que salen del separador, compuesta principalmente de CO_2 y H_2 con algo de CO , se recirculará para juntarse con la corriente inicial (Fig. 9).

Antes de recircularse, el CO se separa para evitar interferencias con el flujo de reactivos de H_2 y CO_2 y que mantenga un valor constante. Posteriormente, se añadirá este CO a la corriente de los reactivos.

Seguidamente, se añadirá a la corriente de "Reciclo Reactivos" una corriente de CO_2 . Esto tiene como objetivo restablecer la relación original de 3:1 entre los reactivos de H_2 y CO_2 , la cual se ha visto afectada en el separador (V-100) debido a la presencia de CO_2 en la corriente de "Metanol + Agua". Posteriormente esta corriente se recirculará para unirse a la corriente inicial de reactivos (reactivos a presión óptima, Fig. 9).

Según la simulación de *Aspen Hysys*, se obtendrá una producción de metanol anual de 85647 Tn para el Caso 1, 85060 Tn para el Caso 2, 82826 Tn para el Caso 3, 78752 Tn para el Caso 4.

4 Análisis tecno económico

4.1 Procedimiento

Para el análisis tecno-económico se ha usado la herramienta *Aspen Hysys Economics* donde, a partir de la simulación de un proceso, en este caso, la producción de metanol, crea un estudio tecno-económico preliminar. Para ello, en primer lugar, se introduce el tiempo de vida de nuestra planta, que será 25 años, y la fecha en que estará operativa; en este caso empezará a producir a principios de 2026. Posteriormente se deben introducir los precios de los productos necesarios para hacer funcionar el proceso, así como los precios de los productos que finalmente se venderán. Para afinar los costes de producción situaremos la planta de producción en España. Con todo ello, la herramienta evaluará automáticamente todas las corrientes y equipos de nuestro proceso, y se les dará la dimensión y características necesarias, si no estaban descritas anteriormente en *Aspen Hysys*, para el correcto funcionamiento del proceso. Finalmente, con todos esos datos recopilados, evaluará el aspecto económico del proceso, tanto de costes, ingresos, como de beneficios.

4.2 Precios Productos

4.2.1 Precio Hidrógeno

Según el reporte de la *International Energy Agency* (IEA, 2019), el costo de producción de H_2 a partir de energías renovables está entre 3,0 y 7,5 \$/Kg, considerablemente mayor del producido a partir de gas natural (entre 0,9 y 3,2 \$/Kg) o el carbón (entre 1,2 y 2,2 \$/Kg). En la Figura 11 [15], según el informe IEA (2022) los costos de producción de hidrógeno varían considerablemente en función de proceso o tecnología utilizada.

Como nos centraremos en la obtención de metanol *verde*, buscaremos un rango de precios más precisos. Según el informe de la IEA (2019), “*The future of hydrogen*” el coste de producción de hidrogeno en Europa a partir de fuentes renovables es de entre 3-4 \$/kg. Sin embargo, en la Figura 11 se observa que el costo de producción de Hidrogeno *verde* se reduce significativamente con el tiempo, y las previsiones indican que este precio en el 2050 oscilará entre 1,5 y 3 \$.

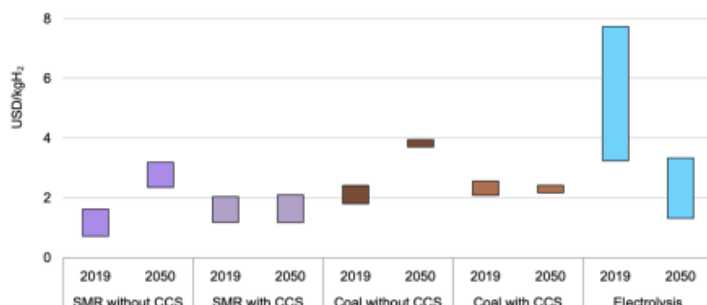


Figura 11: Costos de producción de hidrógeno por tecnología en el escenario de Desarrollo Sostenible, 2019 – 2050 (IEA, 2021).

Previsiones similares se pueden encontrar en el estudio realizado por la *International Renewable Energy Agency* (IRENA, 2019). En este estudio se estima que el precio del hidrógeno *verde* disminuya a 2-3 \$/Kg a partir de 2030, y a 1 \$/Kg para 2050 [16].

Por último, cabe destacar que España ha sido seleccionado por el *Cranmore Partners y Energy Estate* (2021) como el segundo mejor país para invertir en hidrógeno de entre 40 países seleccionados [17]. Por ello, no es arriesgado asumir un valor bajo para el precio del hidrógeno *verde*.

Como hemos supuesto que la planta estará en funcionamiento hasta 2050 se ha elegido como precio del H₂ el valor medio entre el actual y el proyectado en el año 2050 (IRENA, 2019). En este caso, será de unos 1,76 \$/kg H₂, es decir 1,64 €/kg H₂. Los cálculos realizados para esta estimación de precios están explicados en el Anexo 4 (ver Figura 2 del Anexo 4 y explicación).

4.2.2 Precio CO₂

El coste de captura de las emisiones de CO₂ varía dependiendo de las técnicas que se apliquen, aunque la más común, y barata, es la de captura de CO₂ en procesos industriales que generan gran cantidad de emisiones donde los costes pueden variar desde unos pocos dólares hasta más de 100 \$ por tonelada de CO₂ capturado [18].

La opción de captura directa de CO₂ del aire es más cara debida que la concentración de CO₂ en el aire es inferior a la que se obtiene de la captura en procesos industriales, teniendo unos costes que oscilan entre 300 \$ y 600 \$ por tonelada de CO₂ capturado [18].

En nuestro caso, buscaríamos obtener CO₂ a través de su captura en procesos industriales haciendo, así, una estimación de coste de CO₂ que rondaría los 70 \$/ton CO₂, o lo que es lo mismo unos 65 €/ton CO₂.

4.2.3 Precio Metanol

El precio de venta del metanol *verde* es difícil de estimar, ya que actualmente la producción y comercialización de este producto es ínfima, aunque es bastante más alta que el metanol obtenido con gas natural, metanol *gris*, que será el competidor directo de nuestro producto. Por ello, inicialmente estableceremos el precio del metanol *gris* como punto de referencia del precio de venta de nuestro producto. Este precio en Europa ha oscilado estos últimos 3 años entre los 250-500 \$ aunque actualmente ronda los 350 \$/ton de metanol [19]. Este valor actual (aproximadamente 325 €/ton metanol) es el que se ha tenido en cuenta para el análisis económico realizado.

4.2.4 Precio Catalizador

El precio del catalizador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, según Pérez-Fortes y Tzimas (2016) es de 95,2 €/kg [20]. La cantidad de catalizador que se va a necesitar comprar anualmente es de 0,0934 kgcat/tCH₃OH producido (*Global CO₂ Initiatives*, 2018) [21]. Por tanto, sabiendo la producción anual de metanol podremos obtener la masa de catalizador que será necesaria comprar anualmente (Tabla 14, Anexo 4).

4.2.5 Precio zeolita 13X

En este caso, el precio de la zeolita 13X ronda entre los 1 y 3 €/kg [22], por lo que supondremos un valor de 2 €/kg. Sabiendo el precio, habrá que estimar la cantidad de zeolita que hay que cambiar anualmente, debido a la desactivación que sufre el compuesto, para el correcto funcionamiento del proceso. Para realizar la estimación se partirá de que hay que añadir 0,12 kg de zeolita (ZSM5) fresca a una unidad FCC debido a la desactivación, por barril de

alimentación al mismo [23]. Con ese dato se supondrá la velocidad de desactivación de la zeolita para nuestro proceso (cálculos y estimaciones realizados en el Anexo 4: Cálculo de la velocidad de desactivación de la zeolita).

4.2.6 Créditos de carbono

Los créditos de carbono son certificados negociables que permiten a su propietario emitir una cantidad específica de dióxido de carbono (CO₂), donde un crédito equivale a una tonelada de CO₂. Estos créditos son parte de varios sistemas regulatorios internacionales diseñados para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero. A las empresas se les asigna automáticamente un número de créditos basado en su industria y, además, pueden adquirir créditos adicionales comprando productos certificados que contribuyan a la reducción o captura de emisiones de CO₂ [24].

El sistema que regula los créditos de carbono en la Unión Europea es el Sistema de Comercio de Emisiones de la Unión Europea (EU-ETS) [25]. Este sistema establece un límite sobre el total de emisiones permitidas y permite a las empresas comprar o vender créditos dentro de ese límite. Si una empresa emite más de lo permitido puede enfrentar fuertes multas, pero también tiene la opción de comprar créditos adicionales para cubrir el exceso. Por el contrario, si para su proceso industrial resta CO₂, la empresa recibe créditos de carbono proporcionalmente a las emisiones de CO₂ que compensa que puede vender.

En este trabajo se realizará una estimación de que por cada tonelada de CO₂ reaccionada se obtendrá 1 crédito de carbono. En la realidad este cálculo es un poco más complejo, ya que se calcula en función de los datos de una planta que ya está en funcionamiento, pero para la realización de este análisis preliminar tomaremos, como dato para los cálculos, la estimación realizada anteriormente.

En cuanto al precio de los créditos del carbono, en los últimos 3 años ha variado entre 55 y 95 € [26]. Por lo tanto, estimaremos que un crédito de carbono tendrá un valor aproximado de 75 € para el cálculo económico.

4.3 Resultados

Una vez establecidos los precios de los productos necesarios para hacer funcionar el proceso, así como los precios de los productos que finalmente se venderán, se ha realizado el análisis económico de los cuatro casos estudiados. Los datos de este análisis se pueden observar en la Tabla 4:

Costos e ingresos del proceso	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Costo total de capital (€)	16.119.700	17.461.200	16.656.400	18.057.300
Costes operativos (€/año)	41.986.200	41.483.800	40.321.200	40.299.500
Costo total de Servicios Públicos (€/año)	2.310.840	2.370.300	2.328.650	3.510.920
Costo Materias Primas (€/año)	34.567.800	34.036.500	32.988.500	31.774.500
Costo Zeolita 13X (€/año)	1.743.460	1.665.071	1.615.004	1.576.453
Costo Catalizador (€/año)	764.555	756.307	736.493	700.235
Costo Materias Primas Totales (€/año)	37.075.815	36.457.878	35.339.997	34.051.188
Costes operativos totales (€/año)	45.139.003	44.603.626	43.338.953	43.298.480
Beneficio Créditos de Carbono (€/año)	8.812.200	8.670.300	8.407.275	8.098.200

Venta Total de Productos (€/año)	28.620.900	28.320.900	27.573.000	26.195.800
Ingresos Totales (€/año)	37.433.100	36.991.200	35.980.275	34.294.000
Beneficio Productos (€/año)	357.285	533.322	640.278	242.812
Beneficio Total (€/año)	-7.705.903	-7.612.426	-7.358.678	-9.004.480

Tabla 4: Datos Económicos obtenidos de *Aspen Hysys Economics* para los casos 1,2,3 y 4.

En esta tabla se pueden ver los costos y beneficios de todo el proyecto. Dentro de apartado de costos, tenemos el costo total de capital que representa el costo total de los activos fijos necesarios para el proyecto (incluye la compra e instalación de equipos, así como otros costos asociados a la construcción y puesta en marcha del proyecto). A éstos hay que añadir los costes operativos, que son el costo total anual de operar la planta. Estos incluyen los costos de materias primas, servicios públicos necesarios para operar la planta (electricidad, agua, gas, etc.), mano de obra, mantenimiento y otros gastos operativos.

El costo de materias primas representa el costo anual de todas las materias primas necesarias para el proceso y que es una parte significativa del costo operativo total. En este costo no se ha incluido ni el coste del catalizador ni el de la zeolita 13X que se sustituyen cada año por completo, por lo que se añadirán por separado para, finalmente, añadir esos gastos en los costos de materias primas totales y costos operativos totales. Además, en los costes operativos totales también se tendrá en cuenta la amortización lineal del costo total de capital.

En el apartado de ingresos tendremos en cuenta la venta total de productos, que representa los ingresos anuales totales esperados de la venta de los productos finales generados por el proceso. A éstos habrá que añadirles el beneficio de los créditos de carbono que al sumarlos formaran los ingresos totales.

La Tabla 4 incluye, además, dos campos: el del “beneficio productos”, que mostrara la diferencia entre los ingresos totales y el costo de materias primas totales, y el “beneficio total”, que contempla la diferencia entre las ventas totales y los costes operativos totales, es decir, los beneficios anuales de la planta.

Como se observa en la Tabla 4, en ninguno de los casos analizados la producción de metanol *verde* es rentable debido al elevado coste del H_2 *verde*. No obstante, el supuesto más favorable es el del caso 3 ($R=0,9$) ya que es el que mejor compensa la menor producción de metanol con la menor necesidad de zeolita.

Con el fin de estimar si en algún momento este proceso resultaría rentable, se ha realizado el mismo análisis económico variando el precio del H_2 . Para ello se han establecido tres supuestos económicos en los que el precio del H_2 varía entre 1,25 y 1 \$/kg, puesto que estos precios lo harían competitivo frente al H_2 *gris*. Los resultados de este análisis se pueden observar en la Tabla 5.

Las estimaciones de beneficios del proceso (Tabla 5) indican que el proyecto es viable económicamente para los tres supuestos económicos establecidos, a excepción del caso 4 cuando el precio del H_2 es 1,25 \$/kg, pero los beneficios son mayores para valores de H_2 entorno al dólar. Así mismo, en estas últimas estimaciones realizadas para cada uno de los casos objeto de estudio, se observa que los mayores beneficios se obtienen siempre para el caso 1 ($R= 0,745$), que corresponde al caso de producción óptima de metanol.

	Precio H2 a 1,25 \$/kg				Precio H2 a 1,15 \$/kg				Precio H2 a 1 \$/kg			
	Caso 1 R=0,745	Caso 2 R=0,82	Caso 3 R=0,9	Caso 4 R=1	Caso 1 R=0,745	Caso 2 R=0,82	Caso 3 R=0,9	Caso 4 R=1	Caso 1 R=0,745	Caso 2 R=0,82	Caso 3 R=0,9	Caso 4 R=1
Coste total de capital (€)	16.119.700	17.461.200	16.656.400	18.057.300	16.119.700	17.461.200	16.656.400	18.057.300	16.119.700	17.461.200	16.656.400	18.057.300
Costes operativos (€/año)	33.796.800	33.414.600	32.494.300	32.787.500	31.951.300	31.596.300	30.730.600	31.089.800	29.586.800	29.209.800	28.415.800	28.914.600
Costo total de Servicios Públicos (€/año)	2.310.840	2.370.300	2.328.650	3.510.920	2.310.840	2.370.300	2.328.650	3.510.920	2.310.840	2.370.300	2.328.650	3.510.920
Coste Materias Primas (€/año)	26.984.900	26.565.000	25.741.400	24.799.400	25.276.100	24.881.400	24.108.300	23.227.400	23.086.800	22.671.700	21.965.000	21.213.400
Costo Zeolita 13X (€/año)	1.743.460	1.665.071	1.615.004	1.576.453	1.743.460	1.665.071	1.615.004	1.576.453	1.743.460	1.665.071	1.615.004	1.576.453
Costo Catalizador (€/año)	764.555	756.307	736.493	700.235	764.555	756.307	736.493	700.235	764.555	756.307	736.493	700.235
Coste Materias Primas Totales(€/año)	29.492.915	28.986.378	28.092.897	27.076.088	27.784.115	27.302.778	26.459.797	25.504.088	25.594.815	25.093.078	24.316.497	23.490.088
Costes operativos totales (€/año)	36.949.603	36.534.426	35.512.053	35.786.480	35.104.103	34.716.126	33.748.353	34.088.780	32.739.603	32.329.626	31.433.553	31.913.580
Beneficio Créditos Carbono (€/año)	8.812.200	8.670.300	8.407.275	8.098.200	8.812.200	8.670.300	8.407.275	8.098.200	8.812.200	8.670.300	8.407.275	8.098.200
Venta total de Productos (€/año)	28.620.900	28.320.900	27.573.000	26.195.800	28.620.900	28.320.900	27.573.000	26.195.800	28.620.900	28.320.900	27.573.000	26.195.800
Ingresos Totales (€/año)	37.433.100	36.991.200	35.980.275	34.294.000	37.433.100	36.991.200	35.980.275	34.294.000	37.433.100	36.991.200	35.980.275	34.294.000
Beneficio Materiales (€/año)	7.940.185	8.004.822	7.887.378	7.217.912	9.648.985	9.688.422	9.520.478	8.789.912	11.838.285	11.898.122	11.663.778	10.803.912
Beneficio Total (€/año)	483.497	456.774	468.222	-1.492.480	2.328.997	2.275.074	2.231.922	205.220	4.693.497	4.661.574	4.546.722	2.380.420

Tabla 5: Estimación de beneficios en el proceso de producción de metanol *verde* variando el precio del H₂ en el análisis económico en *Aspen Hysys Economics*.

5 Discusión

Según los parámetros económicos en los que nos hemos movido para la realización del estudio tecno-económico (tiempo de vida de la planta de 25 años y precio del H₂ promedio entre 3,5 y 1 \$/kg), la realización de este proyecto es económicamente inviable (Tabla 4).

La inviabilidad del proyecto hoy en día se debe, fundamentalmente, al elevado coste del H₂ *verde* lo que se traduce en un alto coste de producción del metanol *verde*, que conlleva a una escasez de demanda de dicho producto.

La viabilidad del proceso sólo se consigue con un precio del H₂ en torno a 1 \$/kg H₂ (Tabla 5), siendo el costo actual de producción de H₂ *verde* 3-4 \$/kg H₂. Actualmente, el valor de 1 \$/kg H₂ únicamente sólo es posible obteniendo el H₂ mediante *Steam Methane Reforming* (SMR, Figura 10), lo que supone el uso de combustibles fósiles (gas natural).

Los análisis económicos realizados con un precio del H₂ en torno a 1 \$/kg H₂ indican que la opción más viable es la configuración de la planta del caso 1 (correspondiente a la opción de máxima producción de metanol, es decir, una relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ de 0,745). Aunque este caso conlleva unos costes operativos más altos debido a la mayor cantidad de zeolita y catalizador necesarios, se ven compensados por la mayor producción de metanol, logrando mayores ingresos que permiten lograr beneficios algo mayores.

Ante esta situación, una opción que podría ser factible para poder poner en marcha esta planta de producción de metanol sería producir metanol mediante el H₂ obtenido del SMR (sin CCS), es decir, sin tecnología de captura de CO₂ (metanol gris). Este proceso de fabricación de metanol gris es el que actualmente tiene una producción masiva y el que predomina en el mercado por tener un costo mucho menor que el metanol *verde*. Una vez el H₂ *verde* alcanzase un precio óptimo (que en el caso 1 estaría en torno a 1,25 \$/kg), se podría cambiar la producción a metanol *verde*. Si consideramos la estimación realizada del precio del H₂ respecto al tiempo (Anexo 4, Figura 2) este cambio podría realizarse en torno al año 2046.

Otra opción sería posponer el proyecto hasta 2050 ya que algunas estimaciones (IRENA, 2019) indican que el valor del H₂ *verde* podría estar en torno a 1 \$/kg para esa fecha. Una vez llegado ese momento, se podría realizar otro análisis tecno-económico para afinar la viabilidad del proyecto.

Además, la viabilidad futura de este proyecto de obtención de metanol *verde* vendrá determinada por el precio del metanol, que estará influenciado significativamente por la legislación vigente. Dicha legislación influirá tanto en el precio, como en la demanda futura del metanol. Si se legisla desde una perspectiva medioambiental y se exige el uso de un porcentaje significativo de metanol *verde* en mezclas de combustibles, en la fabricación de plásticos, en la elaboración de disolventes, etc., los consumidores estarán obligados a comprar metanol, independientemente de su precio. Esto permitiría que el metanol *verde* se diferencie en precio del metanol *gris*, aumentando su valor y generando mayores ingresos, lo que garantizaría la viabilidad del proyecto presentado. En esta situación habría que realizar un nuevo análisis económico para identificar cuál de los casos estudiados sería el más rentable económicamente con las nuevas condiciones de mercado.

Sin embargo, mientras no se regule su uso, resulta difícil que el metanol *verde* pueda competir con el metanol de origen fósil ya que los costes asociados a la producción de este último son sustancialmente menores.

6 Conclusiones

A partir del estudio realizado en este trabajo, las principales conclusiones obtenidas son:

1.- La simulación del reactor de formación de metanol en *Matlab*, permitió encontrar los parámetros óptimos del proceso: 50 bares de presión, 245 °C de temperatura y 15 m de longitud del reactor con un volumen total de 45 m³, así como el establecimiento de varios casos de estudios en los que se variaba la cantidad de F_{CO} introducido y la relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$.

2.- El proceso de obtención de metanol para los cuatro supuestos se ha realizado en *Aspen Hysys*, y el proceso permitió obtener metanol con una pureza del 99 %.

3.- Las estimaciones de beneficios en el proceso de metanol *verde* indican que el mejor proyecto de todos los casos analizados es el de simulación de la planta de producción usando las características y parámetros del reactor del caso 1, caracterizado por una relación $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$ de 0,745. Este caso coincide con el caso de máxima producción de metanol. La diferencia con el caso 2 (el segundo que más beneficio obtiene) no es elevada, pero con los años, el mayor beneficio del caso 1 supone una cantidad de dinero significativa.

4.- El estudio tecno-económico, realizado con *Aspen Hysys Economics*, mostró que la producción de metanol *verde* no es viable actualmente debido al alto costo del H₂ *verde* y la baja demanda de dicho metanol.

5.- La viabilidad del proceso se consigue con un precio del H₂ de alrededor de 1 \$/kg, muy inferior al costo actual. Actualmente, este precio solo se podría alcanzar mediante SMR, tecnología que utiliza gas natural para la obtención de H₂ (hidrógeno *gris*). Habría que esperar hasta el año 2046 para obtener H₂ *verde* a un precio viable, alrededor de 1,25 \$/kg.

5.- En estas condiciones las opciones de generación de metanol pasan por

- Usar H₂ *gris* y cambiar a H₂ *verde* cuando el precio del H₂ disminuya (alrededor de 2046).
- Posponer el proyecto hasta 2050, cuando se espera que el H₂ *verde* alcance 1 \$/kg.
- Una modificación de la legislación vigente, que exigiese el uso de metanol *verde* en los procesos de fabricación, lo que obligaría a la producción y consumo de metanol *verde* independientemente de su precio. Este cambio normativo aumentaría su valor y garantizaría la viabilidad del proceso.

7 Bibliografía

- [1] Nasa (2024): *Dióxido de carbono*. <https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/dioxido-de-carbono/>
- [2] European Commission (2021): *Carbon capture, use and storage: Overview*. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/carbon-capture-use-and-storage/overview_en
- [3] European Commission (2024): *Towards an ambitious Industrial Carbon Management for the EU*. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2024%3A62%3AFIN>
- [4] Liu, G., Hagelin-Weaver, H., Welt, B. (2023): A Concise Review of Catalytic Synthesis of Methanol from Synthesis Gas. *Waste*, 1(1), 228 -248; <https://doi.org/10.3390/waste1010015>
- [5] Guil-Lopez, R., Mota, N., Llorente, J., Millám, E., Pawelec, B., Fierro, J.L.G, Navarro, R.M. (2019): Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials*, 12(23), 3902; <https://doi.org/10.3390/ma12233902>
- [6] Wikipedia (2024): *Destructive distillation*. https://en.wikipedia.org/wiki/Destructive_distillation
- [7] Dalena, F., Senatore, A., Basile, M., Knani, S., Basile, A., Iulianelli, A. (2018): Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology. *Membranes (Basel)*, 8(4), 98; <https://doi.org/10.3390/membranes8040098>
- [8] Martin, A. (2021): A step forward for “green” methanol and its potential to deliver deep GHG reductions in maritime shipping. ICCT; <https://theicct.org/a-step-forward-for-green-methanol-and-its-potential-to-deliver-deep-ghg-reductions-in-maritime-shipping%E2%80%AF/ion/>
- [9] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy (2024): *Hydrogen Production: Natural Gas Reforming*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>
- [10] Renewable Carbon News (2023): *Methanol, the engine for energy transition*. <https://renewable-carbon.eu/news/methanol-the-engine-for-energy-transit>
- [11] Bisotti, F., Fedeli, M., Prifti, K., Galeazzi, A., Dell’Angelo, A., Manenti, F. (2022): Impact of Kinetic Models on Methanol Synthesis Reactor Predictions: In Silico Assessment and Comparison with Industrial Data. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 61(5) 2206-2226; <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04476>
- [12] Graaf, G.H., Stamhuis, E.J., Beenackers, A.A.C.M (1988): Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43 (12), 3185-3195.
- [13] Maksimov, P., Laari, A., Ruuskanen, V., Koiranen, T., Ahola, J. (2021): Methanol synthesis through sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation. *Chemical Engineering Science*, 418, 129290; <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.129290>

- [14] Gaeini, M., Zondag, H.A., Rindt, C.C.M. (2016): Effect of kinetics on the thermal performance of a sorption heat storage reactor. *Applied Thermal Engineering*, 102 (5), 520-531; <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.055>
- [15] IEA (2021): *Energy Technology Perspectives 2020*. International Energy Agency, 400 pp. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf
- [16] IRENA (2019): *Hydrogen: A renewable energy perspective*. Report for the 2nd Hydrogen Energy Ministerial Meeting in Tokyo, Japan. International Renewable Energy Agency, 52 pp. https://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Sep/IRENA_Hydrogen_2019.pdf?rev=99c1fc338b5149eb846c0d84d633bccd
- [17] Cranmore Partners (2021): *Cranmore Partners and Energy Estate launch Hydrogen Investability Index*. <https://cranmorepartners.com/cranmore-partners-and-energy-estate-launch-hydrogen-investability-index/>
- [18] Ennomotive (2024): *Emisiones de CO₂: Cómo capturarlas y monetizarlas*. <https://www.ennomotive.com/es/emisiones-CO2-captura/>
- [19] Methanol Institute (2024): *Methanol price and supply/demand*. <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>
- [20] Pérez-Fortes, M., Tzimas, E. (2016): *Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production* (Synthesis of CH₃OH and formic acid). European Commission – JRC Science for Policy Report, 90 pp.
- [21] Zimmermann, A., Wunderlich, J., Buchner, G., Schomäcker, R., Müller, L., Bardow, A., Bardow, A., Marxen, A., Naims, H. (2018). *Methanol Worked Examples for the TEA and LCA Guidelines for CO₂ Utilization*. Global CO₂ Initiatives, 113 pp. <https://doi.org/10.3998/2027.42/145723>
- [22] Alibaba.com: <https://www.alibaba.com/>
- [23] Bartholomew, C., Farrauto, R. (2006). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ., 966 pp
- [24] BBVA (2023): *¿Qué son los créditos de carbono? Hacia un mercado global de emisiones*. BBVA Sostenibilidad. <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-son-los-creditos-de-carbono-hacia-un-mercado-global-de-emisiones/>
- [25] European Commission (2023): *EU Emissions Trading System (EU ETS): What is the EU ETS?* https://climate.ec.europa.eu/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets/what-eu-ets_en
- [26] Investing.com (2024): *Futuros emisiones de carbono - Dic 2024 (CFI2Z4)*. <https://es.investing.com/commodities/carbon-emissions-streaming-chart>
- [27] Farrauto, R.J., Dorazio, L., Bartholomew, C.H. (2016). *Introduction to catalysis and industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 310 pp