

# ANEXOS

## Anexo 1: Parámetros y modelos cinéticos usados en el programa de *Matlab*

$$r'_{CH_3OH,A2} = \frac{k'_{A2} K_{CO} K_{H_2} [f_{CO} f_{H_2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2} K_{p1}^0)]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{1/2} f_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} f_{H_2O})}$$
$$r'_{H_2O,B2} = \frac{k'_{B2} K_{CO_2} K_{H_2} (f_{CO_2} f_{H_2} - f_{H_2O} f_{CO} / K_{p2}^0)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{1/2} f_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} f_{H_2O})}$$
$$r'_{CH_3OH,C2} = \frac{k'_{C2} K_{CO_2} K_{H_2} [f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^2 K_{p3}^0)]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{1/2} f_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} f_{H_2O})}$$

Figura 1: Modelo cinético de Graaf

| Parámetros                 | Unidades                        | Valores                 |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| T <sub>ref</sub>           | K                               | 503,15                  |
| k <sub>1(Tref)</sub>       | mol/(s* kg <sub>cat</sub> *bar) | 3.14 × 10 <sup>-4</sup> |
| k <sub>2(Tref)</sub>       | mol/(s* kg <sub>cat</sub> *bar) | 7.40 × 10 <sup>-3</sup> |
| k <sub>3(Tref)</sub>       | mol/(s* kg <sub>cat</sub> *bar) | 4.51 × 10 <sup>-4</sup> |
| K <sub>CO(Tref)</sub>      | bar <sup>-1</sup>               | 1.28 × 10 <sup>-2</sup> |
| K <sub>CO2(Tref)</sub>     | bar <sup>-1</sup>               | 6.15 × 10 <sup>-2</sup> |
| K <sub>H2 /H2O(Tref)</sub> | bar <sup>-1</sup>               | 7.66                    |

Tabla 1: Parámetros cinéticos ajustados del trabajo de Maksimov et al. (2021) [13]

| Parámetros                | Valores |
|---------------------------|---------|
| q <sub>max</sub> [mol/kg] | 16      |
| b <sub>0</sub> [1/Pa]     | 1,73    |
| ΔE [J/mol]                | 51,8    |
| n <sub>0</sub> [-]        | 1       |
| a [-]                     | 0       |

Tabla 2: Parámetros cinéticos de adsorción del modelo Langmuir del trabajo de Gaeini et al. (2016) [14]

## Anexo 2: Resultados de la simulación con *Matlab*

| Parámetros iniciales |                 |                  |                      | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |                  |                  |
|----------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|------------------|------------------|
| P                    | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | F <sub>inicial</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> | X <sub>CO2</sub> | Y <sub>H2O</sub> |
| 15                   | 150             | 50               | 200                  | 10,7621            | 0,7198             | 3,4599          | 144,3806        | 45,8203          | 11,8    | 0,0144               | 0,0836           | 0,0525           |
| 20                   | 150             | 50               | 200                  | 12,607             | 1,0342             | 3,8342          | 143,0632        | 45,1316          | 13,0267 | 0,0207               | 0,0974           | 0,0613           |
| 30                   | 150             | 50               | 200                  | 14,8758            | 1,6779             | 4,0247          | 140,9416        | 44,2974          | 14,1728 | 0,0336               | 0,1141           | 0,0723           |
| 40                   | 150             | 50               | 200                  | 16,3729            | 2,3153             | 3,9301          | 139,1241        | 43,7546          | 14,7101 | 0,0463               | 0,1249           | 0,0797           |
| 45                   | 150             | 50               | 200                  | 17,0007            | 2,6251             | 3,8461          | 138,2786        | 43,5288          | 14,8839 | 0,0525               | 0,1294           | 0,0828           |
| 50                   | 150             | 50               | 200                  | 17,583             | 2,9271             | 3,7527          | 137,4659        | 43,3202          | 15,021  | 0,0585               | 0,1336           | 0,0857           |

Tabla 3: Variación de la presión

| Parámetros iniciales |                 |                  |                      | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |                  |                  |
|----------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|------------------|------------------|
| T                    | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | F <sub>inicial</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> | X <sub>CO2</sub> | Y <sub>H2O</sub> |
| 210                  | 150             | 50               | 200                  | 11,0843            | 1,6411             | 2,7754          | 142,3014        | 45,5836          | 15,3409 | 0,0328               | 0,0883           | 0,0545           |
| 215                  | 150             | 50               | 200                  | 12,0547            | 1,8236             | 2,9313          | 141,5978        | 42,2450          | 15,3090 | 0,0365               | 0,0951           | 0,0592           |
| 220                  | 150             | 50               | 200                  | 13,0325            | 2,0159             | 3,0800          | 140,8722        | 44,9040          | 15,2735 | 0,0403               | 0,1019           | 0,0639           |
| 230                  | 150             | 50               | 200                  | 14,9648            | 2,4129             | 3,3564          | 139,4049        | 44,2307          | 15,1895 | 0,0483               | 0,1154           | 0,0732           |
| 240                  | 150             | 50               | 200                  | 16,7704            | 2,7796             | 3,6179          | 138,0431        | 43,6024          | 15,0855 | 0,0556               | 0,1280           | 0,0819           |
| 245                  | 150             | 50               | 200                  | 17,583             | 2,9271             | 3,7527          | 137,4659        | 43,3202          | 15,0210 | 0,0585               | 0,1336           | 0,0857           |

Tabla 4: Variación de la temperatura

| Parámetros iniciales |                 |                  |                      | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |                  |                  |
|----------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|------------------|------------------|
| R                    | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | F <sub>inicial</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> | X <sub>CO2</sub> | Y <sub>H2O</sub> |
| 0,1                  | 150             | 50               | 200                  | 0,6596             | 7,8598             | 17,2327         | 109,1879        | 24,9075          | 2,8374  | 0,1574               | 0,5019           | 0,0041           |
| 0,2                  | 150             | 50               | 200                  | 1,0389             | 7,5762             | 15,8161         | 111,4554        | 26,6077          | 5,2363  | 0,1515               | 0,4678           | 0,0064           |
| 0,5                  | 150             | 50               | 200                  | 2,6571             | 6,6686             | 12,0616         | 117,9325        | 31,2698          | 10,1574 | 0,1334               | 0,3746           | 0,0156           |
| 1                    | 150             | 50               | 200                  | 6,0214             | 5,4358             | 8,3182          | 125,3744        | 36,246           | 13,2917 | 0,1087               | 0,2751           | 0,0332           |
| 2                    | 150             | 50               | 200                  | 10,5743            | 4,2666             | 5,7767          | 131,4234        | 39,9567          | 14,4764 | 0,0853               | 0,2009           | 0,0551           |
| 5                    | 150             | 50               | 200                  | 14,8213            | 3,4079             | 4,3853          | 135,391         | 42,2068          | 14,8691 | 0,0682               | 0,1559           | 0,074            |
| 10                   | 150             | 50               | 200                  | 16,508             | 3,1091             | 3,9802          | 136,6925        | 42,9107          | 14,9677 | 0,0622               | 0,1418           | 0,0812           |
| 100                  | 150             | 50               | 200                  | 18,1346            | 2,8353             | 3,6437          | 137,8505        | 43,521           | 15,0459 | 0,0567               | 0,1296           | 0,088            |

Tabla 5: Variación de la relación  $\dot{m}_{\text{Reactivos}}/\dot{m}_{\text{Zeolita}}$

| Parámetros iniciales |                 |                  |                      | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |                  |                  |
|----------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|------------------|------------------|
| R                    | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | F <sub>inicial</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> | X <sub>CO2</sub> | Y <sub>H2O</sub> |
| 0,5                  | 50              | 100              | 150                  | 1,4539             | 3,0592             | 12,4949         | 28,3277         | 84,446           | 9,5482  | 0,0306               | 0,1555           | 0,0112           |
| 1                    | 50              | 50               | 100                  | 1,8654             | 3,5824             | 7,2237          | 32,029          | 39,1938          | 12,6045 | 0,0716               | 0,2161           | 0,0222           |
| 2                    | 100             | 50               | 150                  | 4,2281             | 5,0342             | 7,655           | 77,2424         | 37,3108          | 13,3306 | 0,1007               | 0,2538           | 0,322            |
| 3                    | 150             | 50               | 200                  | 6,0214             | 5,4358             | 8,3182          | 125,3744        | 36,246           | 13,2917 | 0,1087               | 0,2751           | 0,0332           |
| 4                    | 200             | 50               | 250                  | 7,251              | 5,5198             | 8,9209          | 174,5198        | 35,5594          | 13,0574 | 0,1104               | 0,2888           | 0,0313           |
| 5                    | 250             | 50               | 300                  | 8,0345             | 5,4761             | 9,3894          | 224,1824        | 35,1346          | 12,7289 | 0,1095               | 0,2973           | 0,0285           |
| 10                   | 500             | 50               | 550                  | 8,2795             | 4,7781             | 9,8853          | 475,7805        | 35,3367          | 10,4706 | 0,0956               | 0,2933           | 0,0155           |

Tabla 6: Variación de la relación  $F_{H2}/F_{CO2}$

| Parámetros iniciales |                  |                      | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |                  |                  |
|----------------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|------------------|------------------|
| F <sub>H2</sub>      | F <sub>CO2</sub> | F <sub>Inicial</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> | X <sub>CO2</sub> | Y <sub>H2O</sub> |
| 600                  | 200              | 800                  | 10,9098            | 8,1977             | 20,3933         | 555,0135        | 171,4089         | 7,068   | 0,041                | 0,143            | 0,0142           |
| 300                  | 100              | 400                  | 8,667              | 6,9749             | 15,0617         | 264,0137        | 77,9634          | 10,8438 | 0,0697               | 0,2204           | 0,0233           |
| 150                  | 50               | 200                  | 6,0214             | 5,4358             | 8,3182          | 125,3744        | 36,246           | 13,2917 | 0,1087               | 0,2751           | 0,0332           |
| 75                   | 25               | 100                  | 3,5553             | 3,9158             | 3,4615          | 59,7911         | 17,6227          | 13,9985 | 0,1566               | 0,2951           | 0,0402           |
| 37,5                 | 12,5             | 50                   | 2,0077             | 2,486              | 1,3427          | 28,69992        | 8,6713           | 14,2705 | 0,1989               | 0,3063           | 0,0465           |
| 18,75                | 6,25             | 25                   | 1,0526             | 1,3368             | 0,6051          | 14,1345         | 4,3081           | 14,3662 | 0,2139               | 0,3107           | 0,0491           |
| 1,875                | 0,625            | 2,5                  | 0,1056             | 0,1343             | 0,0601          | 1,4119          | 0,4306           | 14,3729 | 0,2149               | 0,0311           | 0,0493           |

Tabla 7: Variación de los caudales de los reactivos

| Parámetros iniciales |                 |                  |                      | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |                  |                  |
|----------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|------------------|------------------|
| Z                    | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | F <sub>Inicial</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> | X <sub>CO2</sub> | Y <sub>H2O</sub> |
| 1                    | 300             | 100              | 400                  | 4,2363             | 2,8994             | 7,4632          | 283,8386        | 89,6374          | 5,067   | 0,029                | 0,1036           | 0,0109           |
| 3                    | 300             | 100              | 400                  | 8,667              | 6,9749             | 14,0617         | 264,0137        | 77,9634          | 10,8438 | 0,0697               | 0,2204           | 0,0233           |
| 5                    | 300             | 100              | 400                  | 11,2723            | 9,7474             | 16,7349         | 254,0228        | 73,5177          | 12,8603 | 0,0975               | 0,2648           | 0,0309           |
| 7                    | 300             | 100              | 400                  | 12,6048            | 11,8712            | 16,2831         | 248,1034        | 71,8457          | 13,5482 | 0,1187               | 0,2815           | 0,0349           |
| 10                   | 300             | 100              | 400                  | 13,7025            | 14,3505            | 14,7924         | 242,1561        | 70,8571          | 13,8931 | 0,1435               | 0,2914           | 0,0385           |
| 15                   | 300             | 100              | 400                  | 14,8528            | 17,2216            | 12,6909         | 235,6442        | 70,0875          | 14,1026 | 0,1722               | 0,2991           | 0,0424           |
| 20                   | 300             | 100              | 400                  | 15,6339            | 18,9951            | 11,3865         | 231,6282        | 69,6184          | 14,2142 | 0,19                 | 0,3038           | 0,045            |
| 30                   | 300             | 100              | 400                  | 16,4591            | 20,6731            | 10,1833         | 227,7975        | 69,1436          | 14,3203 | 0,2067               | 0,3086           | 0,0478           |
| 50                   | 300             | 100              | 400                  | 16,8525            | 21,41              | 9,6668          | 226,1033        | 68,9232          | 14,3675 | 0,2141               | 0,3108           | 0,0491           |

Tabla 8: Variación de la longitud del reactor, z

| Parámetros iniciales |                 |                 |                  | Parámetros finales |                    |                 |                 |                  |         |                      |
|----------------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------|----------------------|
| R                    | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | F <sub>H2O</sub>   | F <sub>CH3OH</sub> | F <sub>CO</sub> | F <sub>H2</sub> | F <sub>CO2</sub> | Q       | Rto <sub>CH3OH</sub> |
| 1,171                | 30,61           | 300             | 100              | 6,8873             | 23,9411            | 30,6104         | 228,1763        | 76,0585          | 12,2862 | 0,2394               |
| 1,078                | 35,32           | 300             | 100              | 5,843              | 25,0035            | 35,3188         | 224,9905        | 74,9905          | 11,7901 | 0,25                 |
| 1,000                | 40,82           | 300             | 100              | 4,9605             | 25,9404            | 40,8209         | 222,1778        | 74,0587          | 11,2445 | 0,2594               |
| 0,944                | 46,2            | 300             | 100              | 4,3234             | 26,6208            | 46,2            | 220,1376        | 73,3792          | 10,7454 | 0,2662               |
| 0,900                | 51,6            | 300             | 100              | 3,8323             | 27,1282            | 51,5988         | 218,6167        | 72,873           | 10,2763 | 0,2713               |
| 0,820                | 65,6            | 300             | 100              | 2,9704             | 27,88559           | 65,6003         | 216,3422        | 72,1139          | 9,192   | 0,2789               |
| 0,775                | 77,3            | 300             | 100              | 2,5102             | 28,1199            | 77,3025         | 215,6377        | 71,8776          | 8,4111  | 0,2812               |
| 0,745                | 87,52           | 300             | 100              | 2,2173             | 28,1397            | 87,5196         | 215,5812        | 71,8607          | 7,8071  | 0,2814               |
| 0,725                | 95,5            | 300             | 100              | 2,0349             | 28,0726            | 95,5016         | 215,7805        | 71,9258          | 7,3781  | 0,2807               |
| 0,674                | 122,55          | 300             | 100              | 1,6025             | 27,5154            | 122,5498        | 217,454         | 72,4848          | 6,1524  | 0,2752               |
| 0,627                | 157,87          | 300             | 100              | 1,2662             | 26,4198            | 157,87          | 220,7406        | 73,5802          | 4,941   | 0,2642               |
| 0,600                | 184,3           | 300             | 100              | 1,0985             | 25,5094            | 184,3002        | 223,4718        | 74,4905          | 4,2356  | 0,2551               |
| 0,564                | 224,3           | 300             | 100              | 0,9177             | 24,1236            | 224,2996        | 227,6297        | 75,877           | 3,3955  | 0,2411               |
| 0,500                | 302             | 300             | 100              | 0,6954             | 21,6315            | 302,0056        | 235,1           | 78,363           | 2,2696  | 0,2163               |
| 0,400                | 426             | 300             | 100              | 0,4956             | 18,3826            | 426,001         | 244,8512        | 81,6164          | 1,2286  | 0,1838               |
| 0,333                | 504             | 300             | 100              | 0,4148             | 16,7424            | 503,9999        | 249,7731        | 83,2578          | 0,8265  | 0,1674               |
| 0,250                | 595             | 300             | 100              | 0,3439             | 15,1366            | 595,0092        | 254,5808        | 84,8541          | 0,4952  | 0,1514               |

Tabla 9: Variación de la relación  $\dot{m}_{\text{Reactivos}} / \dot{m}_{\text{Zeolita}}$  para flujo estacionario

## Anexo 3: Simulaciones comparando resultados de *Aspen Hysys* respecto a *Matlab*

|                    | Valores Hysys Caso 1 corriente "Salida Reactor" |                      |                     | Valores Simulación Caso 1 Matlab    |                     |                  |
|--------------------|---|----------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|
|                    | Composición en fracción molar                   | Flujo Total (kmol/h) | Flujo total (mol/s) | Flujo total (mol/m <sup>2</sup> *s) | Flujo total (mol/s) | % Error absoluto |
| Total              | 1   | 4378                 | 1216,11111          | 405,3185                            | 1215,9555           | 0,01%            |
| H <sub>2</sub>     | 0,5324  | 2330,8472            | 647,457556          | 215,5812                            | 646,7436            | 0,11%            |
| CO <sub>2</sub>    | 0,1769  | 774,4682             | 215,130056          | 71,8607                             | 215,5821            | 0,21%            |
| CH <sub>3</sub> OH | 0,0698  | 305,5844             | 84,8845556          | 28,1397                             | 84,4191             | 0,55%            |
| CO                 | 0,2155  | 943,459              | 262,071944          | 87,5196                             | 262,5588            | 0,19%            |
| H <sub>2</sub> O   | 0,0055  | 24,079               | 6,68861111          | 2,2173                              | 6,6519              | 0,55%            |

Tabla 10: Comparación datos Hysys vs Matlab en el flujo de salida del reactor Caso 1

|                    | Valores Hysys Caso 2 corriente "Salida Reactor" |                      |                     | Valores Simulación Caso 2 Matlab    |                     |                  |
|--------------------|---|----------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|
|                    | Composición en fracción molar                   | Flujo Total (kmol/h) | Flujo total (mol/s) | Flujo total (mol/m <sup>2</sup> *s) | Flujo total (mol/s) | % Error absoluto |
| Total              | 1   | 4165                 | 1156,94444          | 384,91239                           | 1154,73717          | 0,19%            |
| H <sub>2</sub>     | 0,5618  | 2339,897             | 649,971389          | 216,3422                            | 649,0266            | 0,15%            |
| CO <sub>2</sub>    | 0,1877  | 781,7705             | 217,158472          | 72,1139                             | 216,3417            | 0,38%            |
| CH <sub>3</sub> OH | 0,0725  | 301,9625             | 83,8784722          | 27,88559                            | 83,65677            | 0,27%            |
| CO                 | 0,1703  | 709,2995             | 197,027639          | 65,6003                             | 196,8009            | 0,12%            |
| H <sub>2</sub> O   | 0,0077  | 32,0705              | 8,90847222          | 2,9704                              | 8,9112              | 0,03%            |

Tabla 11: Comparación datos Hysys vs Matlab en el flujo de salida del reactor Caso 2

|                    | Valores Hysys Caso 3 corriente "Salida Reactor" |                      |                     | Valores Simulación Caso 3 Matlab    |                     |                  |
|--------------------|---|----------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|
|                    | Composición en fracción molar                   | Flujo Total (kmol/h) | Flujo total (mol/s) | Flujo total (mol/m <sup>2</sup> *s) | Flujo total (mol/s) | % Error absoluto |
| Total              | 1   | 4040                 | 1122,22222          | 374,049                             | 1122,147            | 0,01%            |
| H <sub>2</sub>     | 0,5844  | 2360,976             | 655,826667          | 218,6167                            | 655,8501            | 0,00%            |
| CO <sub>2</sub>    | 0,1948  | 786,992              | 218,608889          | 72,873                              | 218,619             | 0,00%            |
| CH <sub>3</sub> OH | 0,0729  | 294,516              | 81,81               | 27,1282                             | 81,3846             | 0,52%            |
| CO                 | 0,1377  | 556,308              | 154,53              | 51,5988                             | 154,7964            | 0,17%            |
| H <sub>2</sub> O   | 0,0102  | 41,208               | 11,4466667          | 3,8323                              | 11,4969             | 0,44%            |

Tabla 12: Comparación datos Hysys vs Matlab en el flujo de salida del reactor Caso 3

|                    | Valores Hysys Caso 4 corriente "Salida Reactor" |                      |                     | Valores Simulación Caso 4 Matlab    |                     |                  |
|--------------------|---|----------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|
|                    | Composición en fracción molar                   | Flujo Total (kmol/h) | Flujo total (mol/s) | Flujo total (mol/m <sup>2</sup> *s) | Flujo total (mol/s) | % Error absoluto |
| Total              | 1   | 3974                 | 1103,88889          | 367,9583                            | 1103,8749           | 0,00%            |
| H <sub>2</sub>     | 0,6036  | 2398,7064            | 666,307333          | 222,1778                            | 666,5334            | 0,03%            |
| CO <sub>2</sub>    | 0,2011  | 799,1714             | 221,992056          | 74,0587                             | 222,1761            | 0,08%            |
| CH <sub>3</sub> OH | 0,0709  | 281,7566             | 78,2657222          | 25,9404                             | 77,8212             | 0,57%            |
| CO                 | 0,1109  | 440,7166             | 122,421278          | 40,8209                             | 122,4627            | 0,03%            |
| H <sub>2</sub> O   | 0,0135  | 53,649               | 14,9025             | 4,9605                              | 14,8815             | 0,14%            |

Tabla 13: Comparación datos Hysys vs Matlab en el flujo de salida del reactor Caso 4

Como podemos observar, los valores apenas varían respecto a los hallados en la simulación, siendo todos menores de un 1%. El que más varía, en general, es el metanol debido a que en la corriente de recirculación de los reactivos al salir del separador V-100, queda una pequeña parte de metanol en estado gas. Este metanol se recircula y, al entrar de nuevo al reactor, ya está presente en una pequeña proporción.

## Anexo 4: Datos análisis tecno-económico

### Cálculo de la Variación del Precio del Hidrogeno

Para suponer la variación del precio del  $H_2$  respecto del tiempo (Fig. 2), hemos supuesto un valor de 3,5 \$/kg para el 2019 (valor medio de la estimación la IEA en ese mismo año) y un valor de 2,5 \$/Kg para el año 2030 (valor medio de las estimaciones de ese año), y de 1 \$/Kg para 2050, para las últimas dos estimaciones nos basaremos en el estudio realizado por IRENA en 2019. Para observar visualmente la variación respecto el tiempo ajustaremos esos tres valores a función polinómica de grado 2.

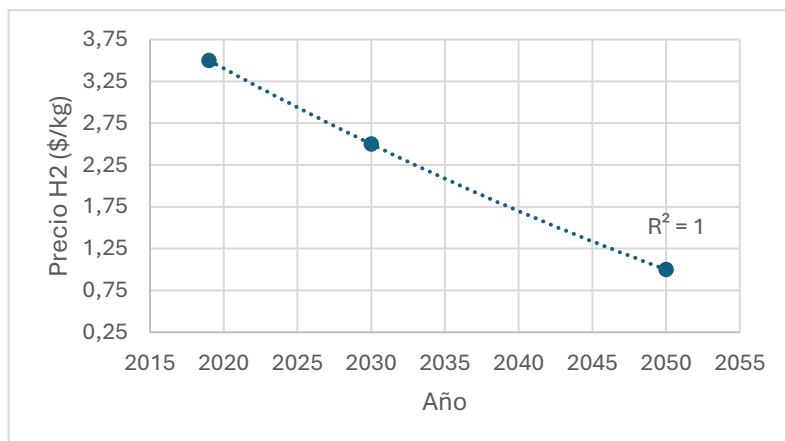


Figura 2: Variación del precio del  $H_2$  según el tiempo

La media del precio de  $H_2$  en el que la planta está en funcionamiento según esta estimación es de 1,76 \$/kg, es decir, 1,64 €/kg  $H_2$ .

### Catalizador

|                           | Caso 1     | Caso 2    | Caso 3     | Caso 4     |
|---------------------------|------------|-----------|------------|------------|
| Metanol producido (kg/h)  | 9815,69    | 9709,8    | 9455,42    | 8989,92    |
| Metanol producido (t/año) | 85985,4444 | 85057,848 | 82829,4792 | 78751,6992 |
| kg catalizador/año        | 8031,0405  | 7944,403  | 7736,2733  | 7355,4087  |

Tabla 14: Cantidad de catalizador necesaria para cada caso

### Cálculo de la velocidad de desactivación de la zeolita

Para calcular la velocidad de desactivación de la zeolita, partimos del dato de que en una unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) se necesita agregar aproximadamente 0.12 kg de zeolita fresca (ZSM-5) por cada barril de gasoil pesado introducido en el proceso, debido a la desactivación provocada por las condiciones de dicho proceso [23].

Para calcular la cantidad de zeolita necesaria en términos molares, se considera un compuesto medio del gasoil pesado con una fórmula representativa  $C_{16}H_{34}$  [27]. Este compuesto se selecciona por su representatividad dentro del rango de los hidrocarburos presentes en el gasoil pesado, que típicamente varía de  $C_{12}$  a  $C_{24}$ .

Una vez determinada la fórmula media, se calcula la masa molar correspondiente y el peso del compuesto y, a partir de ahí, se estima el número de moles de este compuesto en un barril de gasoil pesado.

La densidad del gasoil pesado se estimará en torno a los 0.90 kg/L, a diferencia de los 0,85 kg/L del gasoil. Sabiendo que un barril contiene 159 L, podremos calcular el peso del compuesto (Peso= Volumen × Densidad). Además, suponiendo que el compuesto representativo es C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, podremos calcular su masa molar y, a partir de ahí, determinar los moles del compuesto en un barril de alimentación ( $\text{Moles} = \frac{\text{Peso}}{\text{Masa molar}}$ ).

Sabiendo los moles de compuesto en un barril de alimentación y la cantidad de zeolita que hay que añadir por barril obtendremos los kilogramos de zeolita que hay que incorporar por mol introducido, que en este caso serán de entorno a los 1,89\*10<sup>-4</sup> kg/mol.

La desactivación en el proceso FCC es bastante fuerte, debido a que la temperatura del proceso es superior (650 °C), las partículas de catalizador están en un lecho de arrastre y luego en un lecho fluidizado para regenerarse eliminando el coque a 700 °C. Siendo que la temperatura a la que trabaja nuestro reactor es de 245 °C, y además no se forma coque, estamos por lo tanto ante unas condiciones en el reactor de metanol más suaves respecto al proceso FCC.

Por ello, se ha supuesto que con una décima parte del valor obtenido sería suficiente, por lo que finalmente añadiremos 1,89\*10<sup>-5</sup> kg zeolita por mol introducido al reactor. La Tabla 15 muestra la zeolita que habría que añadir anualmente al sistema con el fin de compensar la desactivación del material debido al proceso, así como el gasto que supondría para cada uno de los casos estudiados y que se ha computado en el análisis económico.

|                                  | Caso 1      | Caso 2      | Caso 3      | Caso 4      |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Alimentación del reactor (mol/s) | 1462,56     | 1396,8      | 1354,8      | 1322,46     |
| Zeolita a añadir (kg/s)          | 0,027642384 | 0,02639952  | 0,02560572  | 0,024994494 |
| Zeolita a añadir (ton/año)       | 871,7302218 | 832,5352627 | 807,5019859 | 788,2263628 |
| Gasto zeolita (€/año)            | 1.743.460   | 1.665.071   | 1.615.004   | 1.576.453   |

Tabla 15: Cantidad de zeolita 13X necesaria para cada caso