

## ANEXOS

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

$$r'_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{A}2} = \frac{k'_{\text{A}2} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2} K_{p_1}^0)]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2})(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$r'_{\text{H}_2\text{O}, \text{B}2} = \frac{k'_{\text{B}2} K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} (f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / K_{p_2}^0)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2})(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$r'_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{C}2} = \frac{k'_{\text{C}2} K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^2 K_{p_3}^0)]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2})(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}})}$$

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>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O(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>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	F <sub>inicial</sub>	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	F <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	F <sub>CO</sub>	F <sub>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Q	Rto <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>O</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>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	F <sub>inicial</sub>	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	F <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	F <sub>CO</sub>	F <sub>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Q	Rto <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>O</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>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	F <sub>inicial</sub>	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	F <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	F <sub>CO</sub>	F <sub>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Q	Rto <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>O</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>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	F <sub>inicial</sub>	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	F <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	F <sub>CO</sub>	F <sub>H<sub>2</sub></sub>	F <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Q	Rto <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>O</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  $F_{H_2}/F_{CO_2}$

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/m²*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/m²*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/m²*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/m²*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 Hidrógeno

Para suponer la variación del precio del H<sub>2</sub> 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.

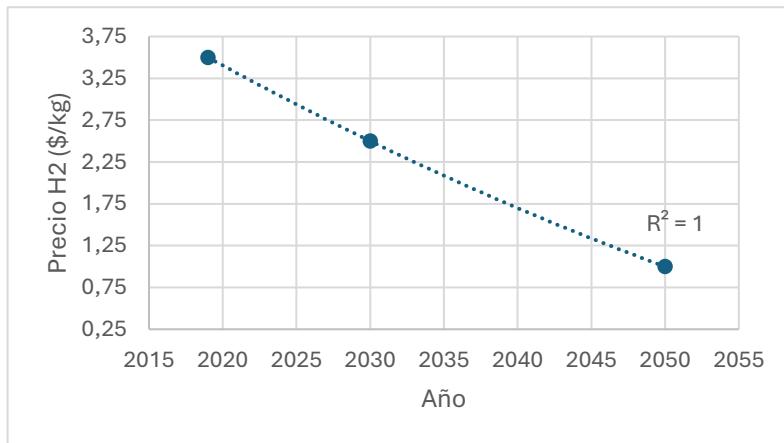


Figura 2: Variación del precio del H<sub>2</sub> según el tiempo

La media del precio de H<sub>2</sub> en el que la planta está en funcionamiento según esta estimación es de 1,76 \$/kg, es decir, 1,64 €/kg H<sub>2</sub>.

### 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<sub>16</sub>H<sub>34</sub> [27]. Este compuesto se selecciona por su representatividad dentro del rango de los hidrocarburos presentes en el gasoil pesado, que típicamente varía de C12 a C24.

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 (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