



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Autor: Daniel Pérez Pinardo
Tutor: Ramiro Rafael Ruiz Rosas
Titulación: Grado en Ingeniería de la Energía

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Departamento: Ingeniería Química

Área de Conocimiento: Ingeniería Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Producción de Metanol a Partir de la Hidrogenación de CO_2

Málaga, 23 de junio de 2025

Producción de Metanol a Partir de la Hidrogenación de CO_2

Daniel Pérez Pinaro

Agradecimientos

A mi familia, especialmente a mis padres, a Andrés y a Paz, por enseñarme a ser quien soy y creer en mí incluso cuando ni yo mismo he creído.

A mis colegas Ale y Larbi, por todas esas risas y momentos que han hecho que el camino sea mucho más leve y llevadero. Entre los tres hemos conseguido algo muy grande.

A Iker y Moha, mis hermanos con diferentes apellidos, por hacerme ver que incluso en las épocas más difíciles se puede sacar un chascarrillo que nos haga reír.

A Violeta, por apoyarme y empujarme en el reto más complicado al que me he enfrentado.

A Bombón, Caños, Rosco, Yako, Perla, Mami y Kira, por ese amor incondicional y esa felicidad contagiosa que me ha endulzado siempre la vida.

A Ramiro y Rocío, por ayudarme y estar para mí siempre con una sonrisa y por hacer que este trabajo sea posible.

Gracias.



RESUMEN

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha llevado a cabo el diseño de una planta de producción de metanol verde a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono, el cual ha sido previamente capturado en la planta de ENCE Energía (Huelva). Se ha demostrado la viabilidad técnica para el desarrollo de la planta de metanol con una producción cercana a las 95.000 toneladas/año. Esta planta de producción se ha simulado en Aspen Plus dividiendo el sistema de producción en tres etapas, acondicionamiento de la corriente de entrada, reacción catalítica y destilación. Finalmente se ha logrado una producción de metanol de 94.200 toneladas/año con una pureza de más del 99%, con una conversión del dióxido de carbono aportado del 60%.

Este trabajo también presenta una parte experimental donde se han sintetizado y caracterizado dos catalizadores Cu/Zn con soporte de lignina para la hidrogenación de dióxido de carbono. Uno de los catalizadores es un catalizador en polvo con una alta porosidad frente al otro catalizador el cual tiene una estructura fibrilar y contiene un mayor % en masa de metales en su composición.

Palabras Clave: Hidrogenación, metanol, dióxido de carbono, hidrógeno, lignina, cobre, zinc.



ABSTRACT

In this project a green methanol production plant has been designed based on the hydrogenation of carbon dioxide previously captured at the ENCE Energía facility in Huelva. The study demonstrates the technical feasibility of a plant capable of producing close to 95.000 tons/year of methanol. Process simulation in Aspen Plus divides the production train into three stages, feed conditioning, catalytic reaction and distillation. Under the selected operation conditions, the simulated plant yields 94.200 tons/year of methanol with a purity above 99 %, achieving a 60 % conversion of the supplied carbon dioxide.

The work also includes an experimental section in which two *Cu/Zn* catalyst supported on lignin were synthesised and characterised for carbon dioxide hydrogenation step. One catalyst is highly porous powder, whereas the other has a fibrous morphology and higher metal loading by mass.

Key words: Hydrogenation, methanol, carbon dioxide, hydrogen, lignin, copper, zinc.

Índice general

	Página
Agradecimientos	5
Declaración de Originalidad	6
Resumen	8
Abstract	10
Índice General	11
Índice de Figuras	13
1. Introducción	15
1.1. Motivación y antecedentes	15
1.2. Objetivos	16
1.3. Organización del documento	17
2. Fundamentos teóricos	19
2.1. El metanol	19
2.2. Producción de metanol	20
2.3. Transporte de metanol	23
2.4. Captura de CO_2	24
2.5. Aplicaciones y mercado del metanol	27
2.6. Catalizadores para la producción de metanol	29
3. Metodología	33
3.1. Catalizador en polvo	33
3.2. Catalizador en fibras	37
3.3. Caracterización de los catalizadores	40
3.3.1. Morfología del catalizador en fibras	40
3.3.2. Termogravimetría	42
3.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	42
3.3.4. Adsorción-desorción N_2 y adsorción de CO_2	43
3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	43
3.3.6. Cromatografía de gases	44
4. Resultados y análisis	45
4.1. Resultados de laboratorio	45
4.1.1. Resultados obtenidos del catalizador en polvo	46



4.1.2. Resultados obtenidos del catalizador en fibras	51
4.2. Diagrama de bloques	53
4.3. Diagrama de flujo	54
4.3.1. Preparación del gas de síntesis	56
4.3.2. Reacción química del proceso	59
4.3.2.1. Dimensionamiento del reactor	60
4.3.2.2. Fluidodinámica del reactor	63
4.3.2.3. Pérdida de carga en el reactor	65
4.3.3. Separación y purificación del metanol	66
4.4. Balance de masa	69
4.5. Balance de energía	71
4.6. Balance económico	72
5. Conclusiones	75
5.1. Conclusiones sobre el trabajo realizado	75
5.2. Trabajos futuros	76
Bibliografía	76

Índice de figuras

	Página
2.1. Molécula de metanol	19
2.2. Diagrama de la producción de metanol a partir de la gasificación de carbón [6]	21
2.3. Principales puertos de almacenaje y capacidad de producción de metanol verde [10]	23
2.4. Emisiones de CO_2 a lo largo del tiempo [11]	25
2.5. Tecnologías de captura de CO_2 [14]	26
2.6. Diagrama de Sankey de la cadena de valor del metanol [18]	27
2.7. Mercado del metanol según su uso final [17]	28
2.8. Coste del metanol en función del coste del CO_2 y del H_2 [19]	29
3.1. Agitador magnético [23]	35
3.2. Horno tubular de laboratorio	36
3.3. Rampa de funcionamiento para la carbonización	37
3.4. Técnica de electrospinning [24]	39
3.5. Rampa de funcionamiento para la estabilización	39
3.6. Evolución de las fibras de lignina durante el proceso: (A) Electrospinning, (B) Termoestabilización, (C) Carbonización	41
3.7. Fotografía SEM fibra de carbono	41
4.1. Resultado TPR	45
4.2. Resultado termogravimetría catalizador en polvo	46
4.3. Resultado isotermas de N_2 y CO_2 catalizador en polvo	47
4.4. Resultado isotermas de N_2 y CO_2 catalizador en polvo aumentado	48
4.5. Resultado conversión de CO_2	49
4.6. Resultado rendimiento de producción de metanol y metano	49
4.7. Resultado selectividad de CO_2 a metanol y metano	50
4.8. Resultado termogravimetría de catalizador en fibras	51
4.9. Resultado isotermas de N_2 y CO_2 catalizador en fibras	52
4.10. Resultado conversión CO_2 y selectividad catalizador en fibras	52
4.11. Resultado rendimientos de producción de metanol catalizador en fibras	53
4.12. Diagrama de bloques del proceso	54
4.13. Diagrama de flujo del proceso	55
4.14. Diagrama de flujo de la preparación del gas de síntesis	56

4.15. Especificaciones del flujo de entrada del dióxido de carbono (CO ₂ H101) a la planta de metanol	57
4.16. Especificaciones del flujo de entrada del hidrógeno (H ₂ C102) a la planta de metanol	57
4.17. Especificaciones del intercambiador de calor (H1)	58
4.18. Especificaciones turbina 1 (T1)	58
4.19. Especificaciones compresor 1 (C1)	59
4.20. Diagrama de la etapa de reacción	59
4.21. Especificaciones de operación del reactor (R1)	60
4.22. Reacción llevada a cabo en el reactor (R1)	60
4.23. Dispersión de fluidos que fluyen con una velocidad axial media u en lechos empaquetados [25]	65
4.24. Diagrama de la etapa de separación y purificación	67
4.25. Especificaciones de la etapa flash (F1)	67
4.26. Especificaciones del separador 1 (S1)	68
4.27. Especificaciones del separador 2 (S2)	68
4.28. Especificaciones de la torre de destilación (D1)	69

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y antecedentes

Cada vez toma más importancia la captura y usos de CO_2 debido a los problemas medioambientales que genera [1]. A partir de este gas de efecto invernadero y mediante reacciones de hidrogenación se pueden obtener productos químicos de alto valor y vectores energéticos, como el metanol. Si el CO_2 proviene de captura de bioenergía, y el hidrógeno es obtenido mediante electrólisis con energías renovables o por gasificación de biomasa, el metanol obtenido será de bajas emisiones de CO_2 .

En los procesos de hidrogenación del CO_2 se necesita el uso de catalizadores. Los más usados comercialmente son los de mezcla de cobre y óxido de zinc sobre alúmina. Sin embargo, numerosos estudios han destacado la necesidad de optimizar la actividad catalítica de estos en términos de actividad y estabilidad. Una publicación de ACS Chemical Reviews [2] refleja la importancia de la incorporación de promotores y de aleaciones metálicas para modular la interacción entre dicho metal y el soporte inerte. También cabe destacar la influencia de parámetros operativos como la temperatura y la presión, aparte de la composición del catalizador, en la producción de metanol. Un estudio reciente [3] analiza cómo estas variables afectan a la actividad catalítica y subrayan la importancia de la optimización de los procesos para alcanzar una producción económicamente viable y ambientalmente sostenible.

Las propiedades y origen del soporte catalítico también pueden ser motivo de mejora. Por ejemplo, es posible obtener soportes carbonosos partiendo de residuos agroforestales, mejorando algunas propiedades como la superficie y la estabilidad ante el agua, y aumentando la sostenibilidad del sistema catalítico. Otro estudio expresa la poca información existente sobre el uso de materiales de carbono de este tipo como soporte del catalizador, lo que hace evidente la novedad de esta

metodología, la cual será el campo de estudio del trabajo fin de grado que se llevará a cabo.

Para realizar este trabajo fin de grado se va a mezclar una parte teórica con una parte experimental. En la parte experimental, la cual ha durado 4 semanas, se llevarán a cabo diversas pruebas para intentar confeccionar un catalizador carbonoso y otro en fibras para mejorar la síntesis de metanol por hidrogenación de CO_2 , esta experimentación se llevará a cabo en un laboratorio. Cuando se finalice la parte de laboratorio, comenzará una parte teórica realizada con un programa de simulación, *Aspen Plus*, de procesos químicos. También se calcularán los balances de masa y energía de la planta de producción de metanol, así como de donde se obtendrá la materia prima utilizada en los procesos.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo fin de grado es diseñar una planta de producción de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 el cual ha sido capturado previamente tras ser emitido por ENCE ENERGÍA (latitud: 37,310089, longitud: -6,861228) que está situada en el complejo industrial de Huelva. Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes de España, ENCE ENERGÍA, emitió una cantidad de 977.000.000 kg/año [4] de CO_2 . La planta de producción de metanol se ha diseñado para producir cerca de 100.000 toneladas de metanol al año, donde el off-taker será el Puerto de Rotterdam ya que dicho puerto está conectado con el puerto de Algeciras para el almacenamiento del metanol producido.

El segundo objetivo es la obtención en laboratorio de varios tipos de catalizadores válidos para la producción de metanol a partir del proceso de hidrogenación catalítica del CO_2 .

1.3. Organización del documento

El presente trabajo se ha dividido en cinco capítulos más la bibliografía usada para el desarrollo del trabajo que se muestra al final del documento. A continuación, se muestra brevemente el contenido de cada capítulo:

- **Capítulo 1: Introducción.** En este primer capítulo se describe de una forma global el contenido del trabajo incluyendo la motivación y antecedentes y así como los objetivos que se desean lograr con la confección de este proyecto.
- **Capítulo 2: Fundamentos teóricos.** Durante este segundo capítulo se ha expuesto toda la base teórica necesaria para la confección del trabajo.
- **Capítulo 3: Metodología.** En este capítulo se muestra los procedimientos experimentales llevados a cabo en el laboratorio para la confección y caracterización de los catalizadores producidos.
- **Capítulo 4: Resultados y análisis.** En el capítulo cuatro se muestran los resultados obtenidos en el laboratorio y el procedimiento llevado a cabo en la simulación de la planta de metanol junto con los resultados obtenidos en dicha simulación.
- **Capítulo 5: Conclusiones.** En el último capítulo se ha llevado a cabo una conclusión final tras haber concluido el proceso experimental. En este capítulo se ha incluido una sección para posibles trabajos futuros.
- **Bibliografía:** Para concluir, en este apartado se muestran las fuentes en las cuales este trabajo se ha sustentado.



Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. El metanol

El metanol o también conocido como alcohol metílico o carbinol, está construido por un grupo metilo unido al grupo funcional hidroxilo. La fórmula empírica de este compuesto es CH_4O , aunque normalmente se nombra por su fórmula desarrollada, CH_3OH , donde se muestra el grupo hidroxilo que lo forma. Su estructura es la mostrada en la Figura 2.1:

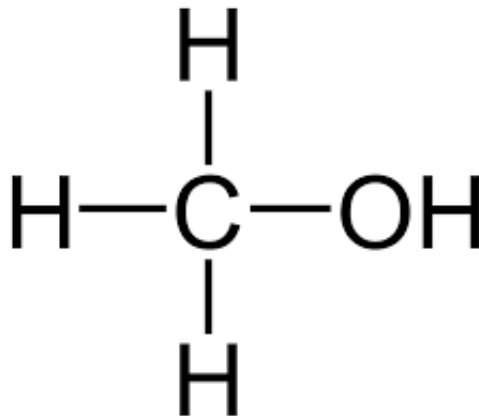


Figura 2.1: Molécula de metanol

Este compuesto es altamente tóxico para el ser humano, ya que si es ingerido puede producir sordera, ceguera y problemas hepáticos graves como cirrosis y en los casos más extremos la muerte. Si se inhala puede producir inflamación de las vías respiratorias y en contacto con la piel puede generar dermatitis crónica.

Respecto a sus propiedades físicas, es un líquido ligero e incoloro a condiciones ambientales, presenta una alta polaridad por lo que se usa como disolvente orgánico debido a que puede disolver compuestos con una polaridad menor. Es totalmente miscible con el agua, alcoholes y otros disolventes orgánicos e incluso con grasas.

Sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 2.1:

Cuadro 2.1: Propiedades físicas del metanol

Propiedad	Valor
Masa molecular [g/mol]	32,042
Densidad [kg/m^3]	786,68
Temperatura de ebullición [$^{\circ}\text{C}$]	64,65
Temperatura de fusión [$^{\circ}\text{C}$]	-97,88
Temperatura flash [$^{\circ}\text{C}$]	15,6
Temperatura de ignición [$^{\circ}\text{C}$]	470
Viscosidad [mPas]	0,5513
Presión crítica [Mpa]	8,1
C_p	42,59
Conductividad térmica [$\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	190,16
Límite de explosión [% Vol]	6–36

En relación con las propiedades químicas, es el alcohol alifático más simple, su reactividad viene determinada por el grupo funcional hidroxilo. Las reacciones de este compuesto son regidas por la ruptura de los enlaces C-O ó O-H.

2.2. Producción de metanol

El metanol se obtuvo históricamente a partir de la destilación de la madera, y más recientemente a través de un proceso industrial catalítico donde se usa como materia prima el gas de síntesis (mezcla de CO, CO₂ e H₂). La primera opción que se empleó para la producción de metanol industrial fue la gasificación de carbón mineral, pero debido a los problemas ambientales que genera y al desarrollo de nuevos catalizadores y reactivos más eficientes, en el mundo occidental el carbón mineral ha sido reemplazado por el gas natural, el cual es más fácil de purificar y obtiene una mayor relación de hidrógeno a monóxido de carbono. La disminución del contenido de impurezas, las cuales son perjudiciales para el catalizador, también aumentan el rendimiento del proceso.

El proceso para la transformación del carbón en la materia prima la síntesis de metanol consiste en la gasificación de este para generar una mezcla rica en

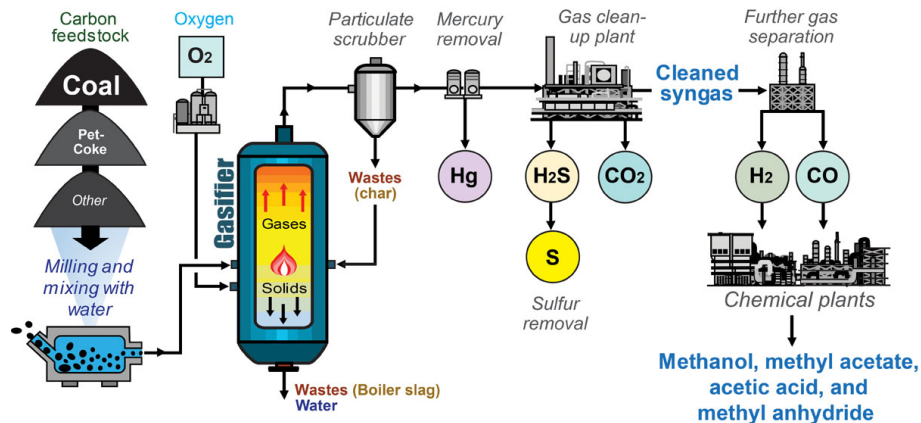


Figura 2.2: Diagrama de la producción de metanol a partir de la gasificación de carbón [6]

monóxido de carbono, CO , e hidrógeno, H_2 , y algunos contaminantes como el sulfuro de hidrógeno, H_2S , que es el principal responsable del envenenamiento de los catalizadores. Para que este proceso se pueda llevar a cabo, se necesita un agente oxidante, como puede ser el oxígeno puro o el vapor de agua. Las condiciones de este proceso son bastantes variables, las define el tipo de gasificador, pero suelen estar entre $1400-1500\text{ }^\circ\text{C}$ y $5-6\text{Mpa}$ [5]. En el transcurso del proceso se generan muchos productos de elevada reactividad, que hacen que el proceso sea bastante peligroso. Adicionalmente, el principal problema que tiene este tratamiento del carbón es que es altamente contaminante y posee una huella de carbon muy elevada. Como la síntesis de metanol requiere de 2 moles de hidrógeno por cada mol de CO , y la gasificación de carbón mineral produce como máximo 1 mol de H_2 por mol de CO , es necesario realizar un proceso adicional de desplazamiento con vapor (water gas shift, WGS por sus siglas en inglés). Durante dicho proceso se genera un mol de CO_2 por mol de H_2 producido. Además, en la gasificación es necesario sacrificar parte del carbón para generar energía por combustión, generando CO_2 adicional. Por último, la gasificación también produce compuestos aromáticos y alquitranes, que en caso de ser eliminados por combustión generan más CO_2 adicional. Por tanto, el proceso global produce más de dos toneladas de CO_2 por cada tonelada de metanol, siendo más intensivo que en el caso de usar gas natural.

Una vez se han eliminado los elementos contaminantes del gas de síntesis, que minimizan la eficacia del catalizador usado para la reacción del metanol, se procede a producir el metanol.

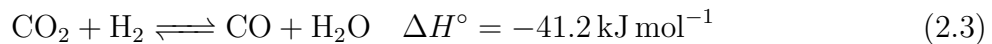
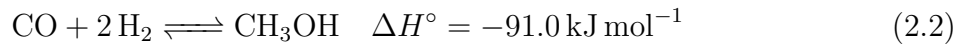
En la imagen 2.2 se puede ver el proceso descrito.

Actualmente, el método más usado es el basado en el gas natural, al que se le adjudica el 60% [7] de la producción de metanol mundial. El gas natural está formado por cadenas de hidrocarburos de entre a 1 a 7 carbonos, de los cuales, en

torno al 70 % es volumen de metano, CH_4 , esto depende del yacimiento del cual se haya extraído el gas. Tras el proceso de desulfuración del gas natural, se genera el gas de síntesis, que de igual forma que en el proceso del carbón, está formado principalmente por CO , H_2 y CO_2 .

Por último, existe un proceso que es la producción de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2 , que corresponde con el objeto de trabajo de este proyecto. Es un método que surge como idea de revalorizar el CO_2 capturado en la industria [8]. Este proceso se lleva a cabo a partir uno o dos pasos. El método de dos pasos transforma primero el dióxido de carbono a monóxido de carbono a través del proceso conocido como *Water-Gas shift* o *WGS*. Mientras que el proceso de un solo paso transforma directamente el CO_2 a metanol. Utilizar dióxido de carbono como reactivo está asociado a un mayor consumo de energía ya que es una molécula termodinámicamente muy estable y tiene una energía de activación alta, lo que le hace que sea una molécula la cual no reaccione fácilmente. Estas condiciones también tienen sus ventajas, como, por ejemplo, que su manejo y transporte sea sencillo y seguro. Otra ventaja es la gran disponibilidad y barato que es debido a las tecnologías de captura de CO_2 disponibles en las industrias.

Las reacciones para la producción de metanol son las siguientes:



Las ecuaciones 2.1 y 2.2 hacen referencia a la hidrogenación exotérmica de CO_2 y CO , y la Ecuación 2.3 representa la reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS) que es activada por los catalizadores utilizados en la síntesis de metanol.

Como las ecuaciones 2.1 y 2.2 son exotérmicas, la síntesis de metanol permite trabajar a bajas temperaturas y altas presiones, las condiciones idóneas se encuentran entre los 200 y 300 °C, ya que si se aumenta dicha temperatura se produce el proceso denominado como WGS.

Como se ha comentado, la formación de metanol es un proceso altamente exotérmico, por lo que el calor excedente del reactor donde se produce el metanol se podrá utilizar para aumentar la eficiencia del proceso.

En este trabajo se busca como objetivo producir cerca de 100.000 toneladas/año de metanol. Este objetivo se conseguirá empleando la reacción 2.1, en un reactor de lecho fijo empleando catalizadores especialmente activos y duraderos sintetizados de forma experimental en el laboratorio, en el marco de un proyecto de investigación del plan nacional sobre hidrogenación de CO_2 .

2.3. Transporte de metanol

El mercado de metanol depende en gran parte del transporte, ya que el metanol se produce en algunas regiones del mundo y se usa en otras. Las distancias existentes entre productores y consumidores obliga a que hasta el 80 % del metanol producido anualmente en el mundo se tenga que transportar de un continente a otro [9].

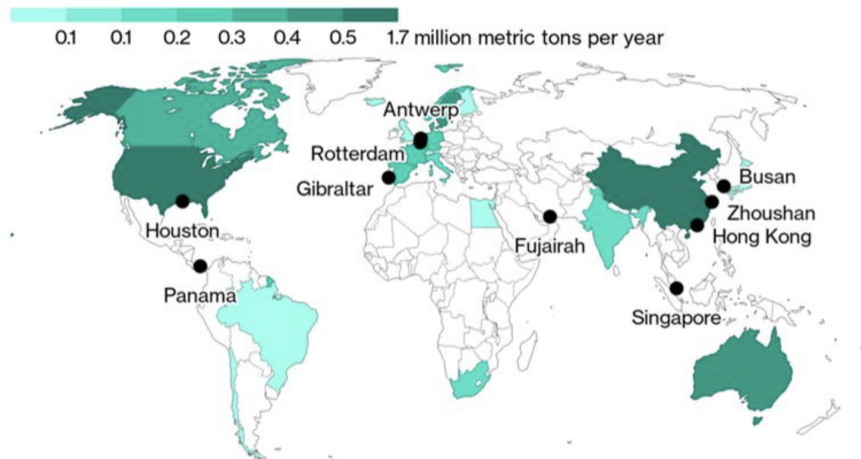


Figura 2.3: Principales puertos de almacenaje y capacidad de producción de metanol verde [10]

En la Figura 2.3 se muestran los diez mayores puntos de abastecimiento de combustible marítimo, que en total suponen un 40 % de la capacidad de almacenaje del mundo, siendo solamente Singapur el 16 % [10]. Esto es un problema, ya que los principales productores de metanol verde se encuentran a miles de kilómetros, lo que implica que el metanol verde quede sujeto a su transporte, lo que implica un aumento del precio de este metanol y a una huella de carbono asociada, tanto por el propio transporte como luego el almacenaje del metanol en estos puntos estratégicos.

Por ello, este TFG tiene por objeto traer la producción a España, aprovechando la disponibilidad de energía eléctrica renovable de bajo coste y de CO_2 capturado. En este caso, el transporte del metanol generado por la planta objeto de este TFG será menos costoso. el consumidor u offtaker de metanol planteado es la empresa Maersk, que demanda metanol como combustible renovable para cumplir la directiva *FuelEU maritime* en sus buques de transporte de contenedores transoceánicos. Dado que el offtaker seleccionado está en Holanda, el transporte constará de dos partes. La primera, de la planta de producción de metanol hasta el puerto de Huelva donde se almacenará hasta su recogida, donde comienza la segunda etapa, en la cual se transportará el metanol al Puerto de Róterdam.

El metanol producido en la planta se podría transportar de dos formas, a través

de gaseoductos o de camiones cisterna. Se ha elegido la segunda opción ya que es más sencilla debido a que no hay que construir un gaseoducto, el cual debe esquivar la ciudad de Huelva y al existir unas distancias relativamente cortas entre el puerto y la planta de producción, el transporte en camiones cisterna es lo más eficiente.

Una vez el metanol llegue al puerto de Huelva, este se almacenará en las instalaciones pertinentes en el muelle, donde se encontrarán tanques con techos flotantes especializados para la manipulación de metanol. Las instalaciones estarán equipadas con sistemas de detección de fugas y alarmas para la supresión de incendios. Llegado el momento el metanol se bombeará de los tanques de almacenamiento en el muelle a las bodegas de carga selladas de buques tanque [9].

El transporte transoceánico es similar al de otros hidrocarburos líquidos como el petróleo crudo, gasolina y diesel. Dichos buques usan recipientes de doble casco. Entre las disposiciones especiales para el envío en barcos cisterna se encuentran las siguientes [9]:

- Limpieza para no contaminar la carga.
- Detección de fugas de metanol.
- Equipos de control de incendios.
- Bombas, tuberías, mangueras y empaquetadoras adecuadas para el servicio del metanol.

Se deben evitar derrames de metanol en el océano, aún sabiendo que este combustible presenta un menor riesgo biológico que otros materiales, como el petróleo crudo, gasolina o diesel. El metanol puro se solubiliza con rapidez y por completo haciendo que la concentración de metanol llegue a un nivel no tóxico para la vida marina en una distancia menor de 1,5 kilómetros [9].

2.4. Captura de CO_2

En 2023 se alcanzaron records históricos de emisiones de dióxido de carbono, a pesar del aumento de las energías renovables, alcanzando los 37.4 mil millones de toneladas [11], de las cuales, 37.2 mil millones de toneladas provienen de la producción energética y los procesos industriales.

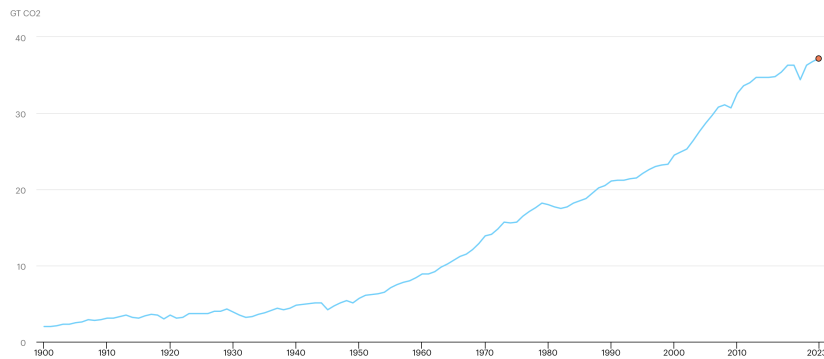


Figura 2.4: Emisiones de CO_2 a lo largo del tiempo [11]

Por eso, la captura de CO_2 para la síntesis de metanol ha cobrado una relevancia enorme ya que permite reducir de forma significativa las emisiones de gases de efecto invernadero.

La Figura 2.4 recoge claramente el descenso puntual de las emisiones de dióxido de carbono causado por la pandemia de COVID-19.

Los sistemas de captura de CO_2 se clasifican según el lugar del proceso donde se separa el gas. A grandes rasgos existen tres grandes vías: post-combustión, pre-combustión y la oxicomustión.

La tecnología de postcombustión extrae el CO_2 de los gases de escape una vez finalizada la combustión convencional. El equipo de depuración se instala aguas abajo, de modo que la operación principal apenas sufre cambios: basta con incorporar la unidad de tratamiento diseñada específicamente para el CO_2 . Dado que la mayoría de procesos industriales queman con aire, la tecnología se integra con relativa facilidad y ofrece mucha flexibilidad operativa [12]. Ahora bien, su punto débil es el alto consumo energético que exige la regeneración del disolvente, unido a la degradación acelerada del absorbente, lo que encarece el proceso.

La absorción química es la opción más extendida en la industria para separar CO_2 de una corriente gaseosa. El principio es retener de forma selectiva el dióxido de carbono cuando el gas entra en contacto con un líquido absorbente mediante interacciones químicas y/o físicas. Las tecnologías más maduras emplean aminas (derivados del amoníaco) o amoníaco refrigerado. Su grado de desarrollo es tal que se utilizan rutinariamente tanto en la purificación de gas natural como en la obtención de CO_2 para usos comerciales [12].

Con la precombustión el CO_2 se retira antes de que el combustible se queme. El combustible reacciona primero con aire o con vapor de agua y se genera una corriente

rica en CO e hidrógeno por gasificación. Luego se hace pasar por un reactor catalítico donde el CO reacciona con vapor de agua y produce CO_2 e hidrógeno [12]. El gas resultante, conocido como gas de síntesis, es altamente valioso y útil para la síntesis de CO_2 —tal y como se ha explicado en secciones anteriores.

El último método de captura de CO_2 que se abordará en este trabajo es la oxicomcombustión. Se trata, hoy por hoy, de la alternativa menos madura desde el punto de vista de la investigación: aunque ya hay algunas plantas operativas, la mayor parte son proyectos piloto aún en fase de desarrollo. El principio es sencillo, en lugar de quemar con aire, se alimenta el quemador únicamente con oxígeno. Cuanto mayor sea la pureza de ese O_2 , mayor será también la concentración de CO_2 que podremos recuperar a la salida. Dado que la combustión con oxígeno puro eleva mucho la temperatura, se hace recircular parte del propio dióxido de carbono como fluido refrigerante, sustituyendo así al nitrógeno que normalmente aporta el aire. Esta tecnología presenta un inconvenientes, ya que el uso de O_2 puro penaliza energéticamente el proceso debido a que hay que separar previamente este O_2 del aire, perdiendo eficiencia en el proceso [13].

El aspecto económico que presenta la captura de CO_2 es algo clave, ya que se reflejará luego en el precio del combustible. La tecnología de oxicomcombustión presenta un coste por tonelada de dióxido de carbono evitado muy parecido al obtenido con la tecnología de post-combustión aunque se ha estimado que el coste eléctrico es sutilmente inferior, permitiendo a esta tecnología abrirse un hueco en el mercado [13].

En la Figura 2.5 se muestra un resumen de los procesos descritos.

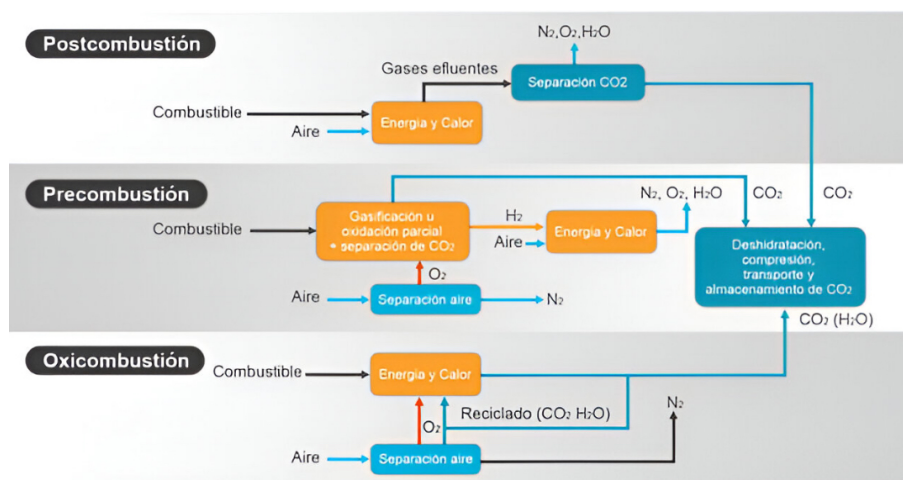


Figura 2.5: Tecnologías de captura de CO_2 [14]

Seguendo los planes Net Zero de la IEA, la captura de CO_2 será responsable del 10-20% de la reducción de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera para 2050 [15].

De acuerdo a la Estrategia de Gestión del Carbono Industrial de la Unión Europea se incentivará las tecnologías de captura y la infraestructura para el transporte junto con el almacenamiento para 2050, con el objetivo de capturar 50 millones de toneladas de CO_2 al año hasta 2030 [16].

2.5. Aplicaciones y mercado del metanol

El metanol es uno de los alcoholes que más se producen en la actualidad, en 2023 la producción de metanol superó los 111 millones de toneladas [17].

El aumento de la producción de metanol en las últimas décadas, como en todos los sectores, se debe en gran parte a China, donde se produce el metanol principalmente a partir de carbón mineral. Se espera que para 2050 se alcancen las 500 millones de toneladas.

El uso más interesante que presenta este alcohol reside en su uso como combustible en motores de combustión interna, como se puede observar en los combustibles comerciales de hoy en día, donde están disponibles las mezclas gasolina-metanol, ya que se puede usar en los motores actuales sin modificaciones.

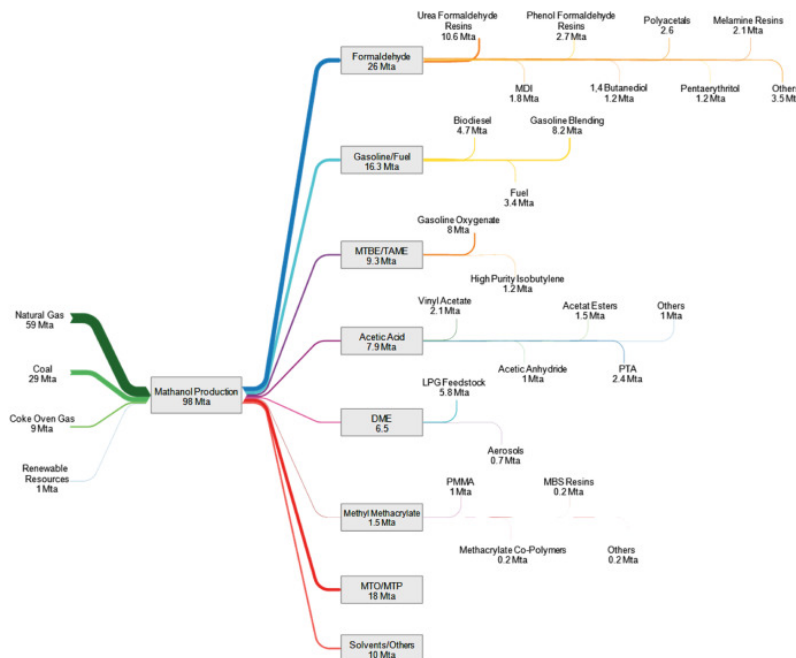


Figura 2.6: Diagrama de Sankey de la cadena de valor del metanol [18]

Otro uso que se le puede dar la metanol es usarlo como materia prima, es decir, para producir otros compuestos químicos derivados del metanol, entre los que destaca el formaldehido o el ácido acético.

Como se puede ver en en la Figura 2.7 el metanol está tomando una gran importancia a nivel mundial, ya que el crecimiento es prácticamente exponencial convirtiéndolo en un activo de gran valor y cada vez es más importante en el día a día.

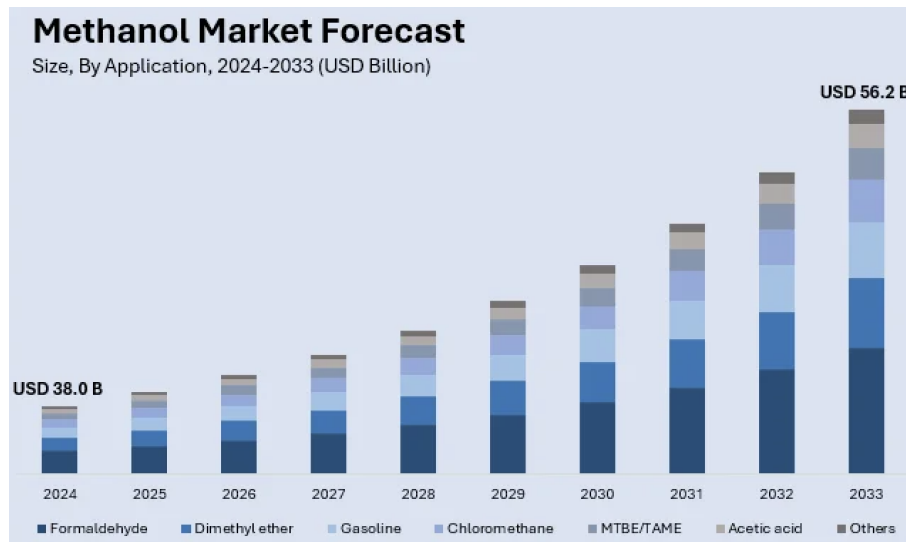


Figura 2.7: Mercado del metanol según su uso final [17]

El mercado del metanol verde se encuentra en una etapa temprana de producción, por lo que sus precios dependen de muchos factores, como la fuente de obtención de las materias primas, precios de la electricidad renovable, tecnología y demás. El coste de la producción del metanol verde es mucho mayor que la producción a base de combustibles fósiles [19]. Este precio depende principalmente del coste que tenga la producción de hidrógeno verde y la captura de dióxido de carbono.

El precio del hidrógeno verde está estrechamente ligado al de la energía eléctrica necesaria para producirlo. Para producir una tonelada de metanol verde se necesitan en torno a 10-11 MWh de electricidad [19], de los cuales de 9 a 10 MWh son para el electrolizador, y sin tener en cuenta la electricidad necesaria para la captura de CO_2 .

El coste del dióxido de carbono capturado depende principalmente de su origen, si proviene de un proceso industrial, biomasa o DAC, y del esfuerzo necesario para purificarlo y comprimirlo a la presión necesaria para la síntesis del metanol. El dióxido de carbono de alta concentración, obtenido de plantas de purificación de gas natural, fertilizantes y bioetanol, posee los precios más económicos, entre 20-30 USD/t [19], sin embargo, estas fuentes tienen una capacidad limitada. Las centrales eléctricas, cementeras y siderurgías presentan un precio más elevado, entre 50-100 USD/t de CO_2 , ya que hay que incluir una unidad de captura de carbono. Y la maniobra más cara de captura de carbono es el método DAC, ya que la concentración de CO_2 en el aire es baja, por lo que los costes de obtención de dióxido de carbono son

elevados, encontrándose entre 300-600 USD/t en la actualidad, aunque se presentan condiciones para que estos precios bajen al rango de 50-150 USD/t en el futuro [19].

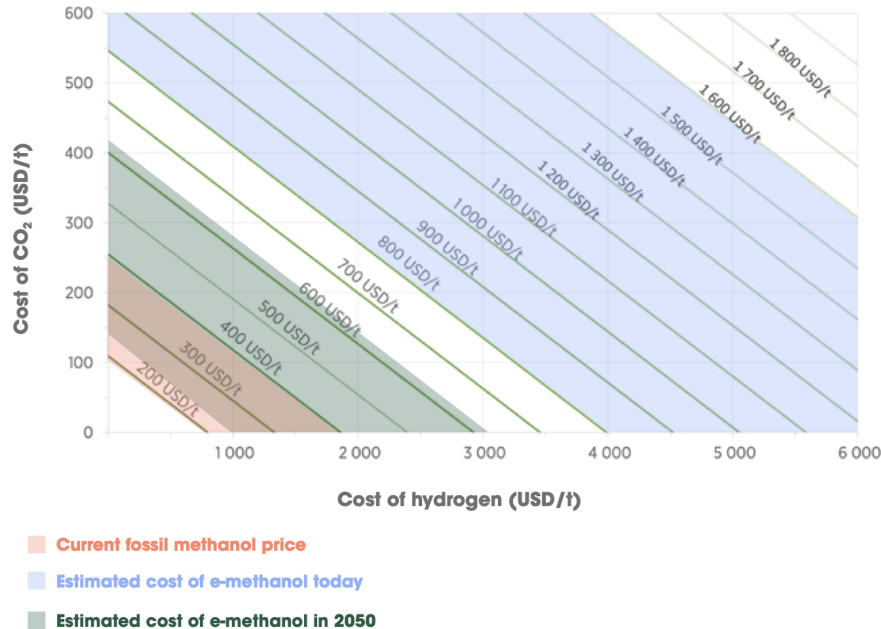


Figura 2.8: Coste del metanol en función del coste del CO_2 y del H_2 [19]

Se calcula que el coste de producción actual del metanol verde oscila entre los 800 y 1.600 USD/t, suponiendo que el CO_2 se obtenga de BECCS a un coste de 10-50 USD/t. Si el dióxido de carbono se obtiene mediante DAC los costes de producción se situarán entre los 1.200-2.400 USD/t. Con la reducción prevista en la energía renovable se espera que el coste del metanol verde disminuya hasta niveles del valor de 250-630 USD/t en 2050 [19].

2.6. Catalizadores para la producción de metanol

El proceso de catálisis es una técnica por la cual se varía la velocidad de una reacción química gracias a una sustancia que participa en la reacción llamada catalizador.

Los catalizadores, en general, están compuestos por varios componentes entre los cuales destacan los siguientes:

- Agentes activos: son las sustancias catalíticas y las encargadas de producir la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

- Soportes: sustancias que sirven como estructura sobre la cual se deposita el agente activo. Suelen ser sustancias de resistencia mecánica adecuada, pero que en sí misma no poseen ningún efecto catalítico, pero si aportan otras cualidades al compuesto. Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de las partes activas por efecto de las altas temperaturas, facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador y mejora las características mecánicas.
- Promotores: aditivos que no poseen propiedades catalíticas en sí mismos, pero aumentan la actividad del catalizador. Pueden evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador, acelera una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable.
- Inhibidores: aditivos que reducen la actividad del catalizador actuando generalmente por adsorción sobre las superficies catalíticas y bloqueando los centros activos. Suelen utilizarse cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción, más que sobre su velocidad. También pueden producirse de forma indeseada durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador [20].

La elección del catalizador adecuado es crucial, porque acelera la reacción sin consumirse y, por tanto, condiciona la eficiencia global del proceso. En la industria existe una oferta amplísima de catalizadores, cada uno con rasgos que lo hacen ventajoso para determinadas reacciones. Entre las cualidades mínimas que deben reunir destacan una alta selectividad, una conversión apreciable y un coste razonable. En la producción de metanol los sistemas basados en cobre son los más extendidos. Los primeros desarrollos industriales, llevados a cabo a presiones relativamente altas, se atribuyen a la empresa británica Imperial Chemical Industries (ICI), entonces un referente mundial en química, que utilizó un catalizador formado por óxidos de cinc (ZnO) y de cromo (Cr_2O_3). Con el avance de la tecnología se perfeccionaron estos materiales y se demostró que los catalizadores de cobre (Cu) ofrecían mayor actividad y selectividad. En los apartados siguientes se describen los catalizadores más relevantes para la síntesis de metanol.

El óxido de zinc reúne un conjunto singular de propiedades (área superficial modulable, vacantes de oxígeno, acidez–basicidad ajustable y elevada estabilidad térmica) que lo convierten en “pieza bisagra” entre el metal activo y los reactivos. Como “espaciador” impide la sinterización de las nanopartículas metálicas y, al mismo tiempo, aporta sitios básicos que facilitan la adsorción y activación de CO_2 , mientras que las vacantes de oxígeno favorecen la ruptura de enlaces $C-O$. Esta dualidad explica que el ZnO se utilice tanto como soporte (Cu/ZnO , In_2O_3-ZnO , Fe_3C_2/ZnO) como promotor en catalizadores ternarios y cuaternarios [21].

En la hidrogenación de CO_2 a metanol, el cobre es un componente catalítico indispensable. Si bien el Cu puede actuar por sí solo, su rendimiento aumenta drásticamente cuando trabaja en íntima sinergia con un soporte de escasa actividad intrínseca como el ZnO . Este óxido no solo distribuye finamente las partículas de Cu , lo que incrementa la superficie activa, sino que también aporta estabilidad mecánica y térmica, reduce la disolución metálica y facilita la separación del catalizador al concluir el proceso[21].

El propio ZnO contribuye con sitios activos adicionales: en las interfases $Cu-ZnO$ se generan defectos y vacantes de oxígeno que favorecen la adsorción y activación de CO_2 y H_2 , mejorando la fuerza de enlace entre el sustrato y la superficie catalítica. Por estas razones, los catalizadores binarios Cu/ZnO se han convertido en plataforma de referencia, y durante años se han desarrollado múltiples estrategias (tanto de diseño de soporte como de modificación superficial) para maximizar su eficiencia en la síntesis de metanol a partir de CO_2 [21].

En ambos catalizadores que se desea confeccionar se ha usado lignina como material estructural del catalizador. La lignina es un biopolímero, el cual es el segundo más abundante de la biomasa lignocelulósica representando el 32-50 % de esta [22]. La aplicación en la producción de catalizadores es debido a la alta área superficial porosa y la alta capacidad de adsorción que presenta.



Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se expondrán los procedimientos realizados en el laboratorio para obtener un catalizador lo más eficiente posible y que sea una buena opción para la producción de metanol mediante la hidrogenación de dióxido de carbono.

En este periodo de laboratorio se han preparado dos catalizadores partiendo de lignina como materia prima para la obtención del soporte y usando cobre/óxido de zinc como fase activa. La diferencia entre uno y otro radica en su morfología. Uno de ellos consiste en partículas de tamaño milimétrico, que denominaremos como catalizador en polvo. El otro, preparado mediante la técnica de electrospinning, es conformado en forma de fibras de tamaño micrométrico, denominándose como catalizador en fibras. A continuación se explica la metodología usada en su síntesis.

3.1. Catalizador en polvo

El primer objetivo del trabajo en el laboratorio fue producir el catalizador en polvo. Este catalizador, al igual que el de fibras, usa lignina AST estabilizada como materia prima para la obtención del soporte, y el par Cu/ZnO como fase activa.

El catalizador se prepara mezclando 1,5 g de carbón activo preparado por activación con CO₂ de un carbonizado de lignina, siendo esta última la materia prima biomásica que hace de precursora para la obtención del soporte poroso carbonoso donde quedará soportada la fase activa. Sobre la superficie interna de este carbón activo se añadirá una cantidad de sales de nitrato de cobre y zinc ajustadas de forma que se obtenga un 25 % en peso de la suma de ambos en el catalizador final. Se emplea una reacción de Cu/ZnO en peso de 3/2, respectivamente. Sabiendo que se emplea 1,5 g de soporte, y que el objetivo es tener un 25 % en peso de fase metálica,

y conociendo las relaciones en peso de los metales, se pueden obtener las cantidades de *Cu* y *Zn* necesarios.

$$m_{\text{Cu}} = \frac{3 \cdot 0,375}{5} = 0,225 \text{ g} \quad (3.1)$$

$$m_{\text{Zn}} = \frac{2 \cdot 0,375}{5} = 0,15 \text{ g} \quad (3.2)$$

Como se mencionaba con anterioridad, estos metales no se añaden en estado metálico, si no que se parte de nitrato de cobre y nitrato de zinc en la mezcla con el carbón activo, por tanto se necesita calcular la cantidad necesaria de estos compuestos para que la disolución tenga las cantidades calculadas en las ecuaciones 3.1 y 3.2.

Para calcular la masa de nitrato de cobre y de zinc, se parte de las masas moleculares de los compuestos, y de las masas deseadas de cobre y óxido de zinc en el catalizador final, y por balance molar se establece la cantidad de cada sal a añadir en la preparación. Las masas moleculares son las siguientes:

- Masa molecular del nitrato de cobre: 241,60 g/mol.
- Masa molecular del cobre: 63,546 g/mol.
- Masa molecular del nitrato de zinc: 297,49 g/mol.
- Masa molecular del zinc: 65,38 g/mol.

Conociendo estas masas se pueden calcular las cantidades necesarias para realizar la mezcla, estas cantidades se expresan en las ecuaciones 3.3 y 3.4.

$$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,225 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol}}{63,546 \text{ g Cu}} \times \frac{241,6 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol}} = 0,855 \text{ g} \quad (3.3)$$

$$m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 0,15 \text{ g Zn} \times \frac{1 \text{ mol}}{65,385 \text{ g Zn}} \times \frac{297,49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol}} = 0,683 \text{ g} \quad (3.4)$$

Con estos últimos datos teóricos se procede a realizar la mezcla pesando cada componente. Los pesos de la mezcla se puede ver en la Tabla 3.1.

Cuadro 3.1: Masas experimento 1

Elemento	Masa [g]
Vaso de precipitado	107,5585
Lignina	1,5028
Nitrato de cobre	0,8753
Nitrato de zinc	0,6924

Con todos los componentes en el vaso de precipitado, se añade 60 ml de agua destilada, se pasa a calentar (80 °C) y a agitar (110 rpm) hasta que el agua se evapore para ayudar a fijar los metales de forma uniforme sobre la lignina. Cuando el 60 % del agua se ha evaporado, el vaso se retira del agitador (ilustración 3.1). En ese punto, se introduce el vaso con la mezcla en una estufa a 110 °C hasta el día siguiente para retirar por completo la humedad de la mezcla.



Figura 3.1: Agitador magnético [23]

Una vez la mezcla está seca, se recupera del vaso y se moltura hasta tener partículas de un tamaño de entre 100 y 300 μm . Para conseguir este rango de tamaños, se emplean dos tamices con las luces adecuadas y se tamiza a mano el catalizador hasta recuperarlo en el tamaño deseado.

Una vez tamizada la muestra, la preparación se completa mediante una etapa de tratamiento térmico a temperatura elevada para descomponer los nitratos y generar los óxidos de cobre y zinc. Este proceso de descomposición se realiza mediante calentamiento bajo atmósfera inerte en el horno tubular de la Figura 3.2. Para conseguir la atmósfera inerte se impone un caudal constante de nitrógeno (150 Ncm^3/min) y se deja fluyendo durante 30 minutos previo al calentamiento para así purgar el interior del tubo del aire presente.



Figura 3.2: Horno tubular de laboratorio

Para conseguir lo especificado en el párrafo anterior se debe programar el horno para que caliente hasta 400 °C. Una vez se enfría la muestra (enfriado libre), esta solo presenta cobre y zinc oxidados junto con el carbón activo proveniente de la lignina.

Para el estudio es conveniente que el cobre esté en su forma metálica (Cu^0), mientras que el Zn se debe mantener en su forma oxidada (ZnO) ya que esto aumenta la selectividad de la reacción gracias a la interacción entre ambos. Conseguir estos estados de oxidación en la mezcla de fase activa es sencillo, ya que el cobre y el zinc tienen diferentes temperaturas de reducción. El óxido de cobre II se reduce a cobre metálico a temperaturas de entre 250 y 350 °C. A temperaturas superiores a 400 °C, los átomos de cobre ganan movilidad y las nanopartículas de cobre metálico recién generadas pueden comenzar a aglomerar, produciendo la sinterización de la fase activa, lo que perjudica la eficiencia del catalizador ya que se reduce el área efectiva disponible para la reacción de hidrogenación de CO_2 . Por otro lado, la reducción del óxido de zinc a zinc metálico comienza a transcurrir a temperaturas superiores de 500 °C. A raíz de esto, se selecciona una temperatura de 400 °C para el tratamiento de reducción.

Por consiguiente, para realizar el tratamiento de reducción, el catalizador se introduce en el horno y se calienta hasta 400 °C, manteniéndose a esa temperatura durante 12 horas, también a atmósfera inerte. De esta manera, la lignina se descompondrá de forma pirolítica, transformándose en un sólido carbonoso, a la vez que las sales precursoras de cobre y óxido de zinc se descomponen en sus óxidos más estables. En la Figura 3.3 se puede ver la rampa programada para este proceso.

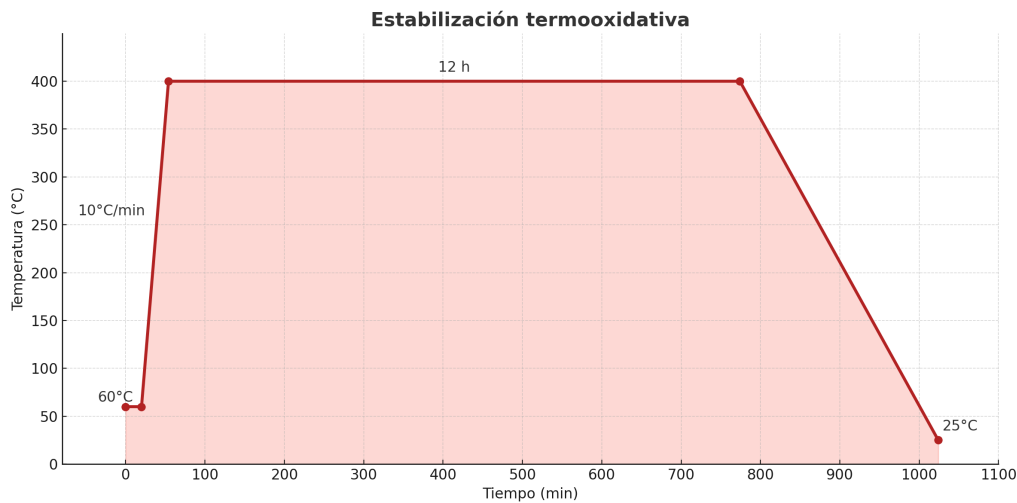


Figura 3.3: Rampa de funcionamiento para la carbonización

Tras este último tratamiento se obtiene definitivamente el catalizador, formado por carbón activo que sirve de soporte, proporcionando una estructura porosa donde el Cu^0 está perfectamente disperso sobre el óxido de zinc que actúa como estabilizador permitiendo al cobre reducirse en caso que lo necesite.

3.2. Catalizador en fibras

La preparación de este catalizador, el cual se basa en fibras de carbono, se ha llevado a cabo en tres etapas: i) preparación de disolución de lignina y sales metálicas, ii) electrohilado, iii) termoestabilización en aire y carbonización en atmósfera inerte.

La primera etapa trata la preparación de la disolución para el electrohilado. Esta debe presentar un grado de viscosidad adecuado, que de acuerdo a la bibliografía, se consigue con una concentración en peso de lignina en disolución de etanol de al menos un 30%. Adicionalmente, para favorecer la generación de fibras se ha usado un aglomerante natural, el acetato de celulosa ($C_{76}H_{114}O_{49}$) en un 20% en peso sobre la lignina usada (porcentaje más óptimo y estable para hilar las fibras, determinado en un estudio previo del grupo de investigación TERMA, donde se ha llevado a cabo esta labor experimental). El rol de este aglomerante es servir de núcleo generador de la fibra, ya que la lignina organosoluble empleada tiene un bajo peso molecular y baja cristalinidad, mientras que el acetato de celulosa posee una estructura polimérica lineal, fácilmente orientable en haces de polímeros que servirán de andamiaje para la producción de la fibra. Como disolvente natural se ha usado ácido acético (CH_3COOH) el cual es un 68,2% de la masa total de la disolución. Las masas usadas en la formulación de la disolución se reflejan en la Tabla 3.2.

Una vez completada la mezcla, la disolución se mantiene en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para que se mezclen completamente todos los elementos.

Cuadro 3.2: Masas experimento 2

Elemento	Masa [g]
Vaso de precipitado	88,7536
Lignina	8,05
Acetato de celulosa	1,62
Ácido acético	20,61

Esta primera fase de preparación de la disolución está seguida del proceso de electrohilado o también llamado electrospinning. Esta es una técnica muy utilizada y estudiada para obtener nanofibras a partir de polímeros, aprovechando fuerzas de tipo electrohidrodinámico. Para formar las fibras, se utiliza una disolución polimérica con propiedades adecuadas, como cierta viscosidad y conductividad, lo que permite lograr diámetros inferiores al micrómetro, algo difícil de alcanzar por otros métodos como la extrusión.

En este procedimiento, la disolución del polímero se introduce en un capilar que se encuentra frente a una superficie recolectora. Se aplica un campo eléctrico entre ambos mediante una fuente de alto voltaje. Al superar cierto umbral de voltaje, las cargas presentes en la superficie del líquido dentro del capilar son atraídas, lo que causa una deformación característica del fluido denominada cono de Taylor. Si se sigue aumentando la intensidad del campo, se produce la expulsión de un delgado hilo de solución (conocido como jet) que se afina progresivamente debido a fuerzas eléctricas de atracción y repulsión. Este estrechamiento incrementa su superficie, facilitando así la evaporación del disolvente. Como consecuencia, el chorro se solidifica mientras desciende, y finalmente se recogen fibras en estado sólido sobre la superficie colectora.

En concreto, el electrohilado se ha llevado a cabo con una configuración co-axial de aguja. Esta configuración permite añadir disolvente adicional en la punta de hilado, evitando que el cono de Taylor se solidifique, deteniendo el proceso. Por la aguja externa circulará por tanto ácido acético, con un pequeño valor de flujo de 0,2 ml/h mientras que por la aguja de menor diámetro fluirá la disolución de lignina a una constancia de 1,6 ml/h. La placa conductora está a 20 cm del capilar usando un potencial de ± 12 kV.

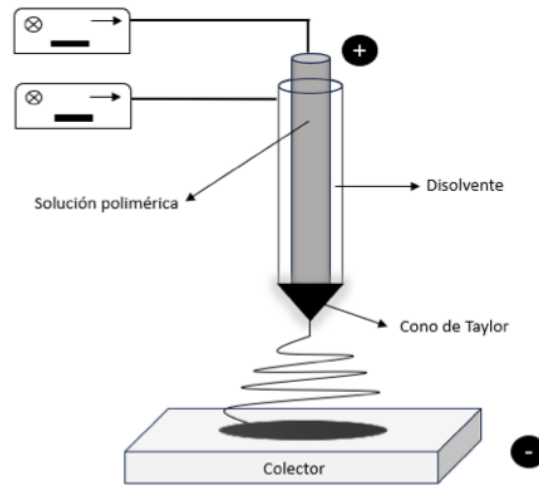


Figura 3.4: Técnica de electrospinning [24]

La última etapa para la síntesis de este catalizador consiste en aplicar dos tratamientos térmicos. El primero es una etapa de estabilización de las fibras en una estufa en una atmósfera de aire siguiendo la rampa mostrada en la Figura 3.5 con un enfriamiento libre.

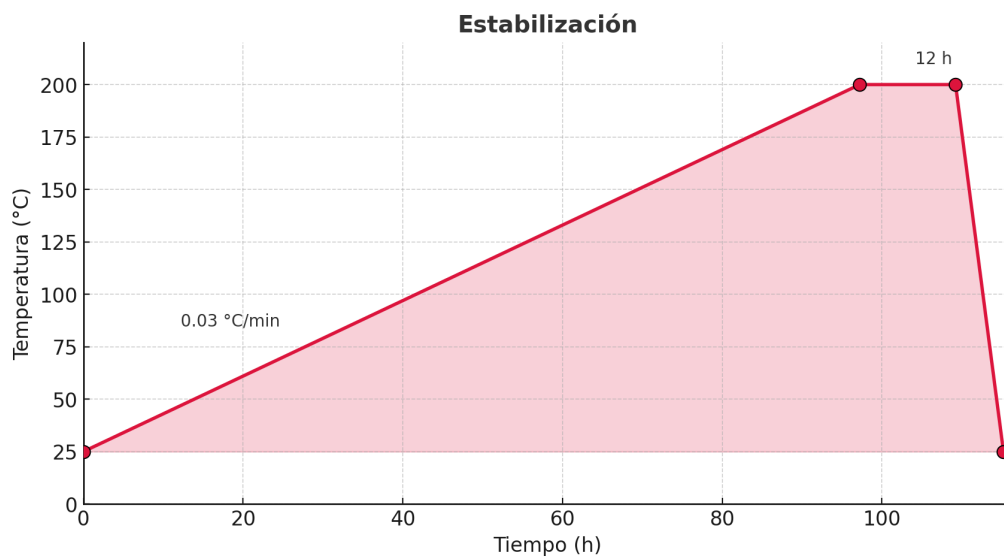


Figura 3.5: Rampa de funcionamiento para la estabilización

Este procedimiento tiene por objetivo generar entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas de la lignina. Estos entrecruzamientos se producen por generación de puentes éteres, siendo el oxígeno introducido desde el aire que rodea a la fibra.

Como consecuencia, la fibra pasa de mostrar compartimiento termoplástico (que produciría fundido de la misma, perdiendo la morfología, durante la carbonización) a compartimiento termoestable, permitiendo el paso de carbonización posterior.

Para terminar, la muestra se ha carbonizado a 450 °C en atmósfera inerte en un horno tubular, al igual que en los procesos anteriores, para conseguir las condiciones que se requieren se deja fluir N_2 a $150 \text{ cm}^3 \text{ STP}/\text{min}$ durante 30 minutos. Se ha usado una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Una vez terminado el proceso se deja enfriar libremente y se extrae el crisol con la fibra .

Con esto se consigue la descomposición de los grupos oxigenados que contiene la lignina emitiendo CO_2 , CO y H_2O , y se produce la condensación de la estructura aromática de la misma, lo que conduce a un aumento en el contenido de carbono, y origina una estructura microporosa por la pérdida de estos átomos y moléculas, que genera huecos en el material carbonoso resultante. Gracias a esta estructura porosa se obtiene una mayor superficie activa, lo que mejora la efectividad del catalizador [24].

3.3. Caracterización de los catalizadores

3.3.1. Morfología del catalizador en fibras

Una vez se sintetizan los catalizadores, se han realizado diferentes pruebas para estudiar su morfología, propiedades superficiales y distribución de los metales que actúan de fase activa.

La Figura 3.6 muestra cómo evoluciona la morfología de las telas obtenidas tras el proceso de electrohilado, así como luego de la termoestabilización y la carbonización. Las fibras conservaron su forma característica de tela no hilada y no llegaron a fundirse durante la etapa de termoestabilización. Durante dicho tratamiento, la densidad del material se incrementó y se redujo visiblemente el espacio entre fibras. Esto dio lugar a una estructura más densa, menos maleable. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido en la Figura 3.7 respaldan esta observación, evidenciando un alto nivel de compactación tras la carbonización. Esta alta densidad contribuyó a una mayor rigidez y disminución en la flexibilidad del material.

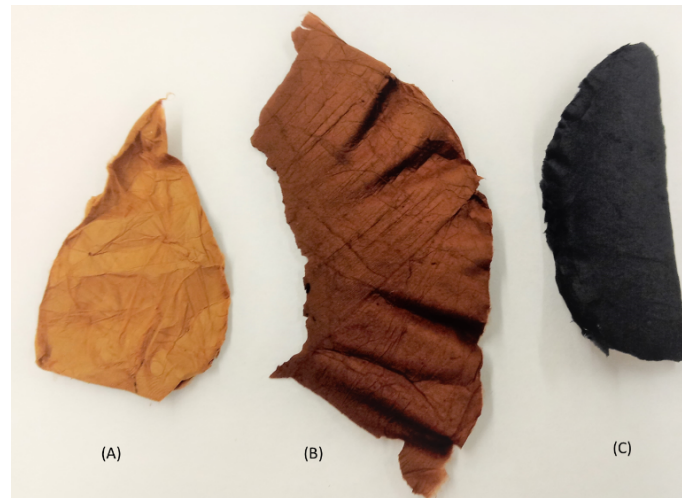


Figura 3.6: Evolución de las fibras de lignina durante el proceso: (A) Electrospinning, (B) Termoestabilización, (C) Carbonización

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que permite establecer la morfología superficial de materiales, alcanzando magnificaciones de hasta 1000000 aumentos. Esta técnica se basa en focalizar un haz de electrones contra la muestra en vacío, obteniendo la información superficial de los electrones que se reflejan en la superficie. Las imágenes del SEM fueron obtenidas de un microscopio JEOL JSM-6490LV, disponible en los servicios técnicos de apoyo a la investigación de la Universidad de Málaga. La Figura 3.7, tomada con SEM, confirma que las fibras de carbono mantienen la morfología fibrilar tras su carbonización, y presentan un diámetro medio de aproximadamente 1 micra.

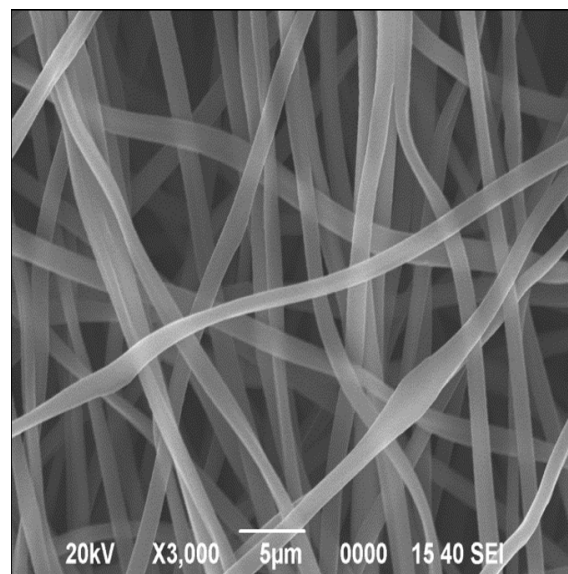


Figura 3.7: Fotografía SEM fibra de carbono

3.3.2. Termogravimetría

En un ensayo termogravimétrico se cuantifica cómo cambia el peso de un material al variar la temperatura de su atmósfera, la cual puede ser inerte u oxidante (atmósfera de aire).

En los experimentos llevados a cabo se han colocado 10 mg de cada tipo de catalizador en un crisol cerámico dentro de una termobalanza modelo NEXTA 200, de la casa comercial Hitachi. Las muestras se han sometido a una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 25 °C a 110 °C para retirar la humedad que puedan presentar estos catalizadores. Tras esta primera etapa se ha empleado una nueva rampa para calentar la muestra a 20 °C/min hasta alcanzar los 900 °C con una atmósfera de aire con un caudal de 200 ml/min.

Según aumenta la temperatura, se observa cómo la muestra pierde masa debido al proceso de combustión, ya que el sustrato carbonoso se oxida en aire. Cuando el proceso de combustión del soporte carbonoso se completa, lo que resta en el crisol es exclusivamente la parte inorgánica del catalizador, esto es, el cobre y el zinc en estado oxidado, lo que permite calcular la masa de los metales que cada catalizador presenta.

3.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se puede singularizar la composición superficial de los catalizadores de forma cuantitativa y cualitativa así como conocer el estado de oxidación de los elementos presentes. Cabe destacar que esta es una técnica que sólo analiza la capa más externa de un sólido, penetrando tan solo unos 10 nm en su superficie.

Este ensayo excita los electrones de los átomos gracias a los rayos X, ya que el impacto de estos excita a los electrones de los orbitales más superficiales, que al regresar a su orbital emiten cierta energía cuantizada, cuyo valor permite conocer la naturaleza del átomo y su estado de oxidación. Con esta información se puede conocer la fase metálica de los metales presentes en los catalizadores. También se puede calibrar la señal, permitiendo conocer la cantidad de metales presentes en la superficie de estos catalizadores.

3.3.4. Adsorción-desorción N_2 y adsorción de CO_2

Los catalizadores planteados presentan una superficie microporosa, la cual ha de ser estudiada mediante la técnica de isoterma de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C. Esta técnica se basa en rellenar la microporosidad con una molécula sonda (como el N_2). Mediante un sistema de dosificación de la molécula sonda con sensores de presión muy sensibles, se va liberando una cierta cantidad de gas sobre el sólido poroso, disminuyendo la presión en la cámara de análisis según el gas va quedando adsorbido en la porosidad de la muestra. Al repetir en varias ocasiones este proceso, se van generando puntos de equilibrio de adsorción, que componen la isoterma. Dado que se emplea una temperatura conocida, es posible determinar la densidad de la fase adsorbida, lo que permite establecer el volumen de poros. Además, dado que se conoce el diámetro crossecional de la molécula sonda, el número de moles adsorbidos, y empleando el número de avogrado, es posible determinar también la superficie equivalente de una monocapa de molécula sonda (mediante las teoría de Langmuir o Brunauer, Emmert y Teller, BET), que corresponde a la superficie específica del sólido. Previamente a la determinación de la isoterma, las muestras se desgasificaron a 150 C durante 8 horas para eliminar cualquier molécula adsorbida en la porosidad. Las isotermas de N_2 dan información sobre el área BET tras aplicar la Ecuación BET. También se obtiene el volumen de microporo (V_t). De la adsorción de CO_2 a 0 °C se puede obtener el volumen de microporo estrecho (VDR) y el área superficial aparente (ADR), este último tras aplicar la Ecuación de Dubinin-Radushkevich.

3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los catalizadores pueden presentar cobre en diferentes estados de oxidación, pero solamente el cobre metálico es la especie activa. Para poder conocer la cantidad de Cu^0 y saber la temperatura de reducción necesaria para producir este estado de oxidación, se usa el método de reducción a temperatura programada con H_2 .

En cada reducción se ha usado 400 mg de catalizador ya preparado. El catalizador se carga en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro interno, conectado a un sistema de alimentación de gas controlado, y con un detector tipo espectrómetro de masas de cuadruplo simple, Balzers QMA200, de la casa Pfeiffer. El CuO presente en el catalizador se irá reduciendo al calentar al mismo bajo una atmósfera reductora consistente en una mezcla gaseosa de nitrógeno con un 5% H_2 hidrógeno. Para tal fin, se alimenta un caudal de 100 mlN/min. El calentamiento se lleva a cabo hasta una temperatura de 400 °C, ya que, como se detalló en el apartado 3.1, es la temperatura límite para la sinterización del cobre. La rampa usada esta vez es de 5 °C/min, periodo en el cual se ha estudiado los gases de salida con un espectrómetro de masas, controlando las señales de H_2 y H_2O .

Este experimento dará a conocer información sobre el número y tipo de especies reducibles que la muestra a estudiar tiene. También aportará información sobre la temperatura de reducción.

3.3.6. Cromatografía de gases

Finalmente, los catalizadores han sido probado en la reacción de hidrogenación de CO_2 en un reactor tubular de lecho fijo a presión para examinar la actividad catalítica que presenta. El reactor es un modelo FR-100 de la casa comercial Micromeritics. Cuenta con 4 controladores de flujo másico, separador líquido gas, bypass con llave de 6 válvulas, regulación de presión trasero, reactor de aleación de inconel para trabajar hasta 700 °C y 100 bar, y va acoplado a un cromatógrafo de gases modelo Autosystem XL de la casa comercial Perkin Elmer.

Para llevar a cabo la reacción, se introducen 400 mg de catalizador en el reactor tubular, y se sellan las uniones para evitar pérdidas de gas. Una vez cargado el catalizador, se realiza la reducción in situ del mismo usando una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 350 °C, manteniendo esta temperatura por 4 horas. La temperatura se reduce a continuación a 160 °C, y una vez se llega a esta temperatura se da paso a los gases de entrada, que simulan la composición a usar en la planta de síntesis de metanol. Se emplea una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno en relación molar 1/3. Se añade a la salida del reactor nitrógeno con una relación molar 1/1 sobre el CO_2 . Este N_2 se usa como patrón interno en el cromatógrafo de gases, de forma que sea posible determinar la composición de los gases a la salida. El reactor se presuriza en este punto a 30 bar. Una vez alcanzada la presión, se incrementa la temperatura hasta los 340 °C con incrementos de 20 °C manteniendo cada temperatura durante 3.5 horas. En cada temperatura, los productos gaseosos son analizados por el cromatógrafo de gases. Esta técnica es capaz de separar los gases permanentes (CO_2 , CO , H_2 y N_2) de los hidrocarburos (CH_3OH y CH_4) y determinar su concentración, para lo cual se realizó un calibrado previo con cilindros de concentración estandarizada de cada gas objeto de análisis. Para cada temperatura, se genera un cromatograma cuyos picos se corresponden con los gases presentes a la salida del reactor. El área de estos pico se integra para conocer la concentración de los gases ya mencionados y así poder calcular la selectividad para la formación de metanol y por tanto establecer la productividad de los catalizadores.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. Resultados de laboratorio

Una vez se han detallado los procedimientos en el laboratorio, apartado 3.3, se van a mostrar y discutir brevemente los resultados obtenidos, para así conseguir una comparación entre el comportamiento del catalizador en polvo y en morfología de fibras.

El resultado obtenido en la prueba de TPR, resultado válido tanto para las fibras como para el polvo ya que depende exclusivamente de la reducibilidad del cobre y el zinc, revalida los procesos explicados en los apartados 3.1 y 3.2, ya que el análisis verifica que el cobre puede reducirse a 350 °C, mientras que el límite que presentan los procesos térmicos de reducción están marcados por la temperatura teórica de sinterización del cobre.

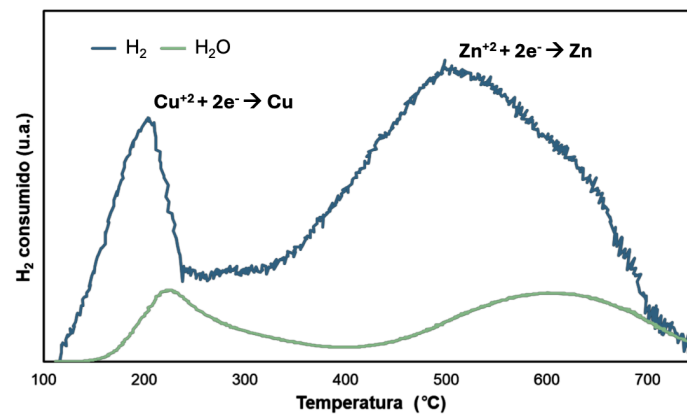


Figura 4.1: Resultado TPR

Por tanto, como se muestra en la Figura 4.1 la temperatura máxima a la que se puede elevar el proceso sin reducir el zinc y sin sinterizar el cobre sería 350 °C.

4.1.1. Resultados obtenidos del catalizador en polvo

La Figura 4.2 muestra la variación de masa, en microgramos (ug), de la muestra en polvo respecto a la temperatura. En el eje Y se muestra el porcentaje en peso del catalizador a estudiar, y en el eje X la temperatura. Según va aumentando la temperatura, la fase carbonosa del catalizador se oxida, perdiéndose peso al generarse los gases de combustión. La mayor variación de masa ocurre pasados los 300 °C hasta llegar a un poco más de 500 °C, donde ya solamente quedan los elementos inorgánicos, como el *Cu* y el *Zn*.



Figura 4.2: Resultado termogravimetría catalizador en polvo

Los datos expuestos por la termogravimetría permiten obtener el % en masa que hay de metales en el catalizador, ya que con la masa inicial y la masa final del experimento se puede calcular cuánto metal existe en el catalizador.

En este caso la cantidad de % en masa es de un 26 % de cobre y zinc una vez finalizada la prueba. Lo que cumple con los marcos teóricos establecidos en el apartado 3.1, donde se estimó un 25 % de metales, encontrándose el valor obtenido dentro del margen de error de una síntesis de catalizador a escala de laboratorio.

Con la técnica XPS se ha obtenido los porcentajes en concentración másica de los metales que están presentes en la superficie del catalizador, Tabla 4.1. Se aprecia que la fase activa está bien distribuido en la superficie del catalizador, encontrándose ligeramente concentrada en el interior de la partícula, ya que la técnica ha arrojado una concentración cercana a la determinada de forma másica

mediante termogravimetría (26 vs 21, respectivamente), y que la relación Cu/Zn se acerca a la teórica 3/2.

Cuadro 4.1: Resultado XPS catalizador en polvo (% en masa)

XPS	
Cu	Zn
12.9	8.1

Una vez se conoce la cantidad de metal que posee este catalizador de forma másica y superficial, se van a presentar los resultados obtenidos gracias a la prueba de isoterma de adsorción-desorción de N₂. Con esta prueba, como se comentó en el apartado 3.3.4, se puede conocer el área superficial de los poros y el volumen que tienen. La isoterma se presenta en la Figura 4.3, donde puede verse como la gráfica comienza con una pendiente elevada y luego alcanza un plató a presiones relativas de entre 0,1 y 0,9. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, esto quiere decir que la muestra presenta microporos (tamaños desde 0.35 a 2 nm), que son los que se llenan a presiones relativas bajas, y que estos son mayoritarios, ya que luego se observa una meseta en la región donde correspondería el llenado de mesoporos (de 2 a 50 nm). A presiones relativas superiores a 0,96 se llenan los macroporos (tamaños superiores a 50 nm), presentando una pequeña cantidad de estos últimos, como apunta la ligera subida final de la isoterma de adsorción. Estos tipos de catalizadores con microporos son ideales para la adsorción de moléculas pequeñas como el CO₂.

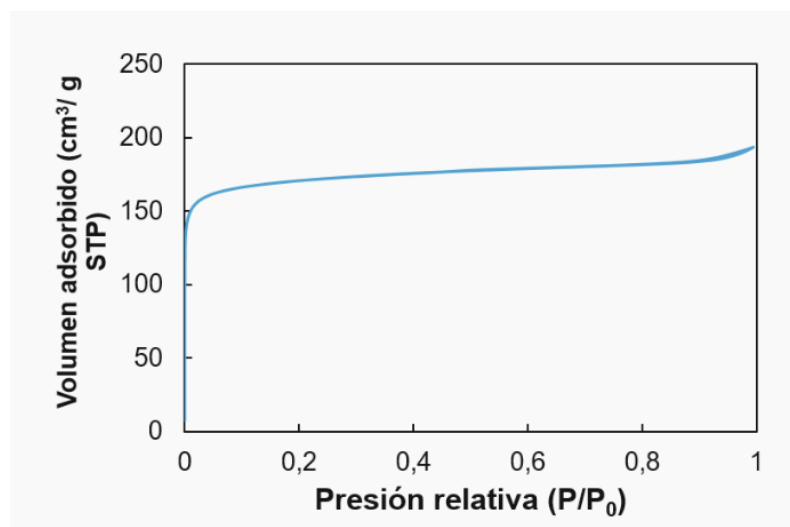


Figura 4.3: Resultado isoterma de N₂ y CO₂ catalizador en polvo

La isoterma de adsorción de CO_2 a 0°C se presenta en la Figura 4.4. Esta técnica permite estudiar los microporos más estrechos (de tamaño de hasta 0.7 nm) en detalle.

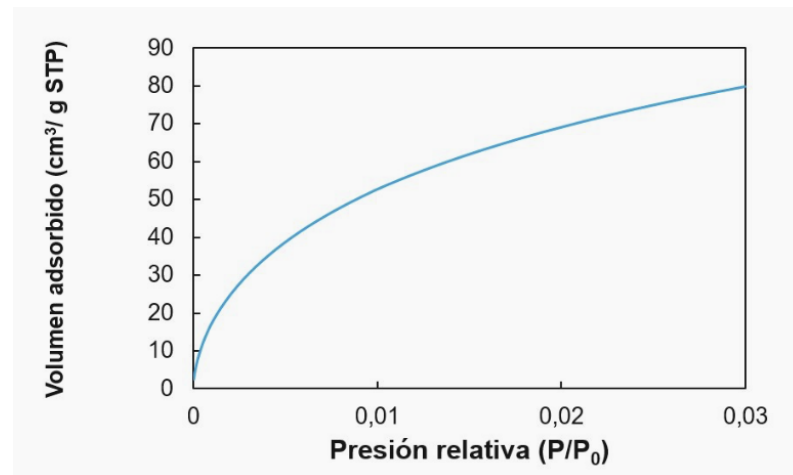


Figura 4.4: Resultado isotermas de N_2 y CO_2 catalizador en polvo aumentado

La isoterma revela una elevada capacidad para adsorber CO_2 , apuntando a la presencia de un gran volumen de microporos estrechos. A partir de ambas isotermas, se determina el área superficial específica BET (A_{BET}), el volumen de microporos (V_{micro}) y mesoporos (V_{meso}), y el área y volumen de microporos estrechos (A_{DR} y V_{DR} , respectivamente). Estos resultados se exponen en la Tabla 4.2.

Cuadro 4.2: Resultado caracterización de la superficie catalizador en polvo

Adsorción-Desorción de N_2			Adsorción de CO_2	
A_{BET}	V_{micro}	V_{meso}	A_{DR}	V_{DR}
m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	m^2/g	cm^3/g
670	0.25	0.04	378	0.17

Puede apreciarse una predominancia clara de los microporos en el catalizador en polvo.

Una vez se conoce la composición y porosidad del catalizador, se pasa a determinar su comportamiento como catalizador en la producción de metanol.

El primer resultado que se ha obtenido es la conversión de CO_2 según la temperatura de reacción. Esto es importante ya que es un indicio claro de a qué temperatura deberá estar la reacción para aprovechar al máximo la corriente de entrada de CO_2 .

En la Figura 4.5 se aprecia un incremento inicial en la conversión de dióxido de carbono, teniendo su primer máximo a una temperatura de 280 °C, siendo el máximo total a 360 °C. Estos resultados se han calculado viendo la variación de la corriente de dióxido de carbono en el cromatógrafo de gases.

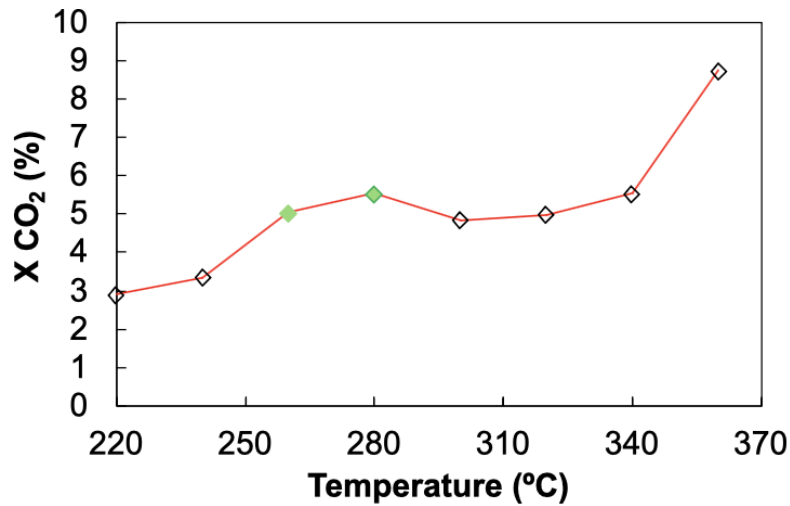


Figura 4.5: Resultado conversión de CO₂

Otro dato que se ha obtenido es el rendimiento de producción de metanol y metano según la temperatura, como se muestra en la Figura 4.6.

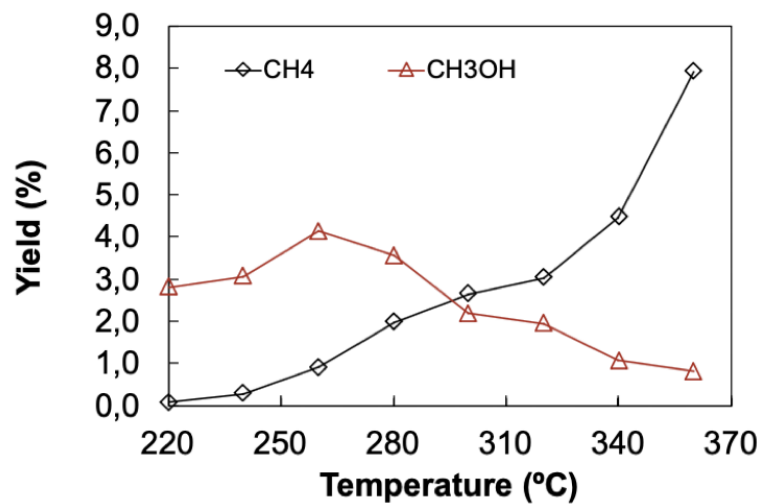


Figura 4.6: Resultado rendimiento de producción de metanol y metano

Puede verse como hasta 240 °C solamente se produce metanol, y según se aumenta la temperatura la producción de metano aumenta mientras que la de metanol disminuye. Esto indica que para la reacción de metanol es necesaria una temperatura máxima a 250 °C, ya que a partir de esta temperatura la producción de metanol cae a beneficio de la producción de metano. Es necesario evitar la producción de

metano, ya que implica el consumo del reactivo de la planta, CO_2 , en la generación de un subproducto no deseado, CH_4 , que además deberá ser retirado de la mezcla de producto, poniendo en riesgo la viabilidad económica del proceso.

Esta tendencia a producir metano a elevadas temperaturas se puede ver con claridad en la figura 4.7, donde se muestra la selectividad de la reacción de dióxido de carbono a metanol y metano. Se muestra con claridad cómo hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$ la selectividad es cercana a 100% a metanol, y a partir de este punto se comienza a generar metano.

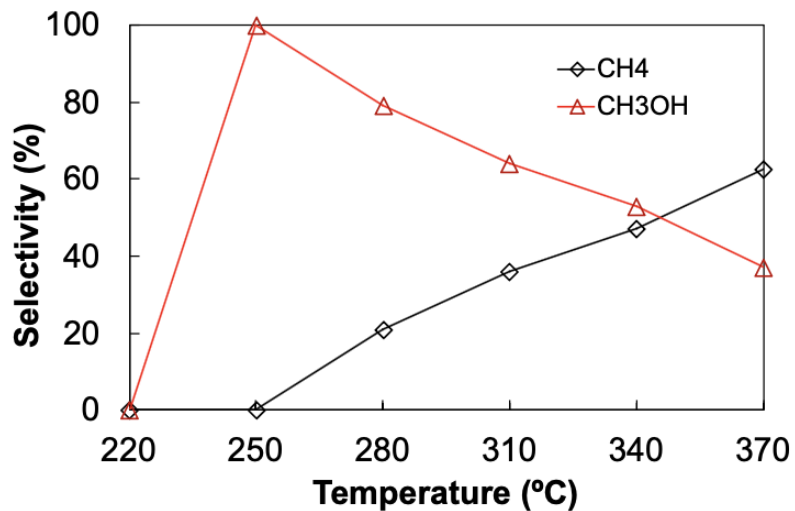


Figura 4.7: Resultado selectividad de CO_2 a metanol y metano

4.1.2. Resultados obtenidos del catalizador en fibras

Al igual que en el apartado 4.1.1, se va a comenzar con los resultados obtenidos en la termogravimetría.

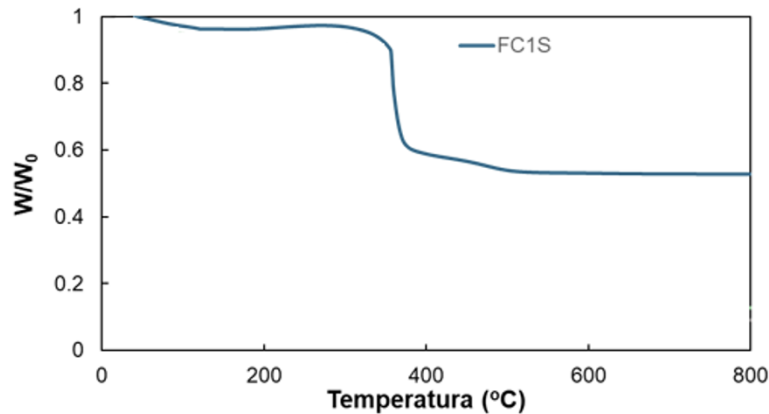


Figura 4.8: Resultado termogravimetría de catalizador en fibras

Como puede verse en la Figura 4.8, la pérdida en masa de la fibra es menor que la del catalizador en polvo, lo que implica que este catalizador contiene un mayor contenido inorgánico, dejando un 43,8% de masa de cobre y zinc. Este catalizador también soporta mayores temperaturas como se ve en la Figura citada anteriormente, ya que la descomposición de la materia orgánica comienza cerca de los 400 °C.

La presencia de cobre y zinc en la superficie del catalizador es la mostrada en la Tabla 4.3. La siguiente Tabla representa el % en masa.

Cuadro 4.3: Resultado XPS catalizador en fibras (% en masa)

XPS	
Cu	Zn
22.0	12.0

Este catalizador fibrilar no presenta a penas porosidad como ha reflejado la prueba de Adsorción-Desorción.

Como puede observarse en la Figura 4.9, a penas hay volumen adsorbido por el catalizador, mostrando que es un catalizador muy poco poroso.

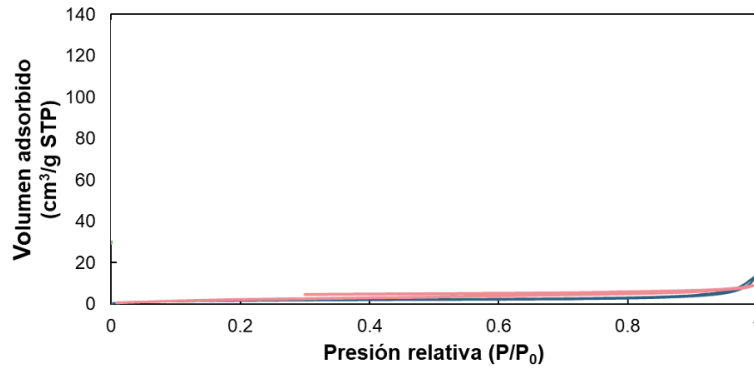


Figura 4.9: Resultado isoterma de N_2 y CO_2 catalizador en fibras

Como puede verse, las áreas de los poros son prácticamente nulas, como se refleja en la Tabla 4.4, dando a entender que claramente la porosidad en este catalizador es nula.

Cuadro 4.4: Resultado caracterización de la superficie catalizador en fibras

ABET (m²·g⁻¹)	V_{meso} (cm³·g⁻¹)	V_{micro} (cm³·g⁻¹)	ADR (m²·g⁻¹)	V_{DR} (cm³·g⁻¹)
9	< 0.01	< 0.01	359	0.14

Por último se han obtenido la conversión de CO_2 y la selectividad a metanol que presenta este catalizador en fibras. Figura 4.10.

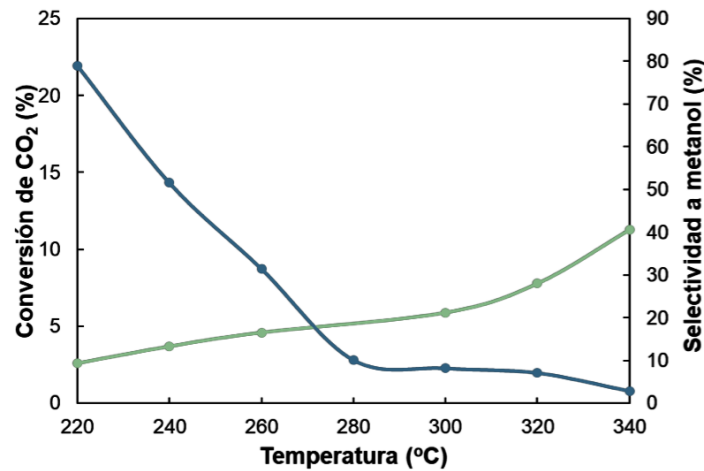


Figura 4.10: Resultado conversión CO_2 y selectividad catalizador en fibras

Se observa como la conversión (curva azul) del dióxido de carbono cae según aumenta la temperatura, mientras que la selectividad aumenta.

La alta conversión de CO_2 a bajas temperaturas junto con la baja selectividad indica que el CO_2 se está convirtiendo a otros elementos distintos al $MeOH$, como puede ser el monóxido de carbono o el metano. El punto ideal se sitúa en torno a 270 °C. Con esta gráfica se puede conocer a que temperatura se podría trabajar, ya que si la reacción se reproduce a bajas temperaturas se aumenta el volumen producido de metanol pero si se aumenta la temperatura la pureza de la mezcla resultante es mayor en lo que a metanol se refiere.

Usando la Figura 4.10 se puede calcular el rendimiento de reacción que presenta el catalizador en fibras debido a que el rendimiento es el resultado del producto entre la conversión y la selectividad.

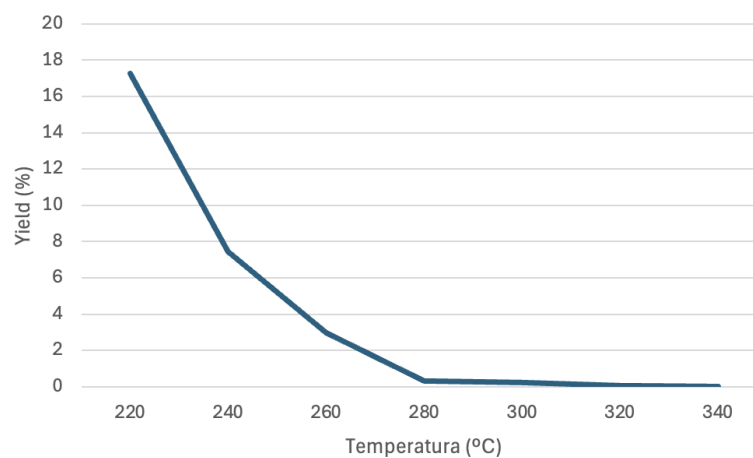


Figura 4.11: Resultado rendimientos de producción de metanol catalizador en fibras

Se puede apreciar como el rendimiento para la producción de metanol usando el catalizador en fibras es alto en comparación con el de en polvo. Con este catalizador se realizó un ensayo adicional a 250 °C donde se determinó la conversión y rendimiento a metanol durante 48 horas. Este ensayo reveló que la conversión y rendimiento se mantuvieron constantes, poniendo de manifiesto que el catalizador puede operar en condiciones de reacción durante periodos de tiempo muy largos.

Para llevar este catalizador a la planta de producción habría que realizar otra prueba parecida pero de mayor duración, ya que el catalizador en el proceso llevado a cabo en la planta de producción operaría durante unos periodos más largos.

4.2. Diagrama de bloques

Una vez conocida la eficiencia que tiene el catalizador que se usará para la producción de metanol, se procede a generar un diagrama de bloques para explicar

de forma resumida el proceso de producción que se va a llevar a cabo.

La planta a diseñar se va a dividir en tres fases principales como se puede apreciar en la Figura 4.12.

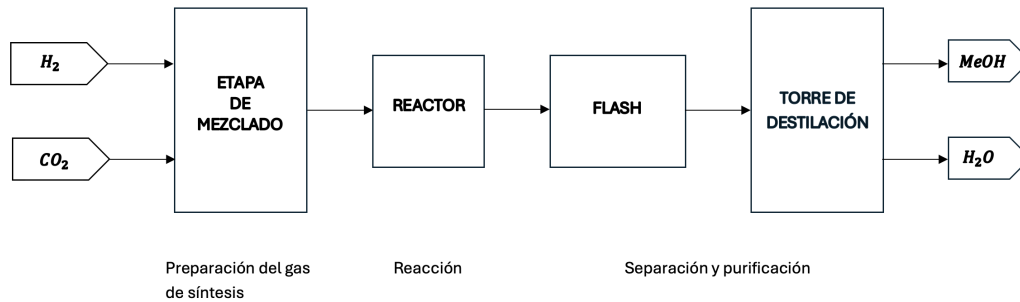


Figura 4.12: Diagrama de bloques del proceso

Como se puede ver en la Figura 4.12 la primera etapa se encarga del proceso de mezcla, en el cual se acondicionan las materias primas necesarias para el proceso para que las condiciones que presenten sean las adecuadas para su tratamiento. Las operaciones que encontramos en este proceso son, los procedimientos para el cambio de presión del hidrógeno y dióxido de carbono entrantes para poder mezclarlos en la siguiente operación, en la cual se forma el gas de síntesis.

La segunda etapa trata el gas de síntesis procedente de la etapa descrita anteriormente, en esta etapa entra en juego el catalizador elegido en el apartado 4.1, ya que es el que le otorga la eficiencia al reactor en el que se produce la interacción catalizador-gas de síntesis para la producción de metanol junto a otras sustancias.

Por último, la tercera etapa tiene la función de separar el metanol del resto de gases a través de diferentes procesos como la condensación, la destilación o un separador de fases. Dejando como resultado de todo el proceso metanol y agua.

4.3. Diagrama de flujo

Una vez ya se conocen las etapas principales que describen el proceso de generación de metanol, se desarrollará el equipo necesario para que el H_2 y el CO_2 se transformen en $MeOH$ junto con los balances de masa y energía que demanda el proceso. Tanto para la generación del diagrama de flujo como para los balances de masa y energía se ha usado el software Aspen Plus V14.

El diagrama resultante para la producción de metanol a partir de la hidrogenación

de CO_2 es el representado en la Figura 4.13.

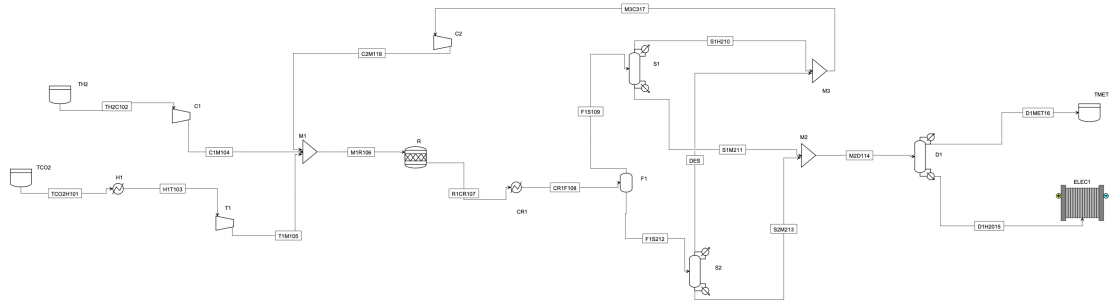


Figura 4.13: Diagrama de flujo del proceso

Para nombrar las corrientes de flujo se ha seguido la siguiente nomenclatura, OnDnNN, donde On hace referencia a la unidad de origen y Dn es la unidad de destino. Seguido irá la numeración de las corrientes de forma secuencial, NN. Por ejemplo, si existe una corriente que proviene de un mezclador (M1) y se dirige a un reactor (R1), su nomenclatura será la siguiente; M1R103 si es el tercer flujo del proceso.

En la Tabla 4.5 se explican los símbolos referentes al equipamiento que hay en el diagrama de flujo.

Se va a seguir la misma estructura que en el apartado 4.3.1, es decir, se va a explicar primero la parte de preparación del gas de síntesis, seguido de la fase de reacción y separación y purificación, según la Figura 4.12.

Cuadro 4.5: Símbolos usados en el diagrama de flujo y su significado

Símbolo	Descripción
	Heater/Cooler - Intercambiador de calor que añade o retira energía térmica al sistema
	Reactor - Equipamiento donde se lleva a cabo la reacción.
	Flash - Separador de corrientes bifásicas.
	Mixer - Equipamiento donde se mezclan varias corrientes.
	Torre de destilación/ Condensador/Desgasificador - Unidades donde se separan mediante diferentes métodos dos sustancias mezcladas.
	Tanque de almacenamiento - Unidades donde se almacenan los recursos necesarios o producidos.
	Electrolizador - Elemento para producir H_2 .

4.3.1. Preparación del gas de síntesis

Esta primera etapa está encargada de tratar las materias primas que entran al sistema, representada en la Figura 4.14.

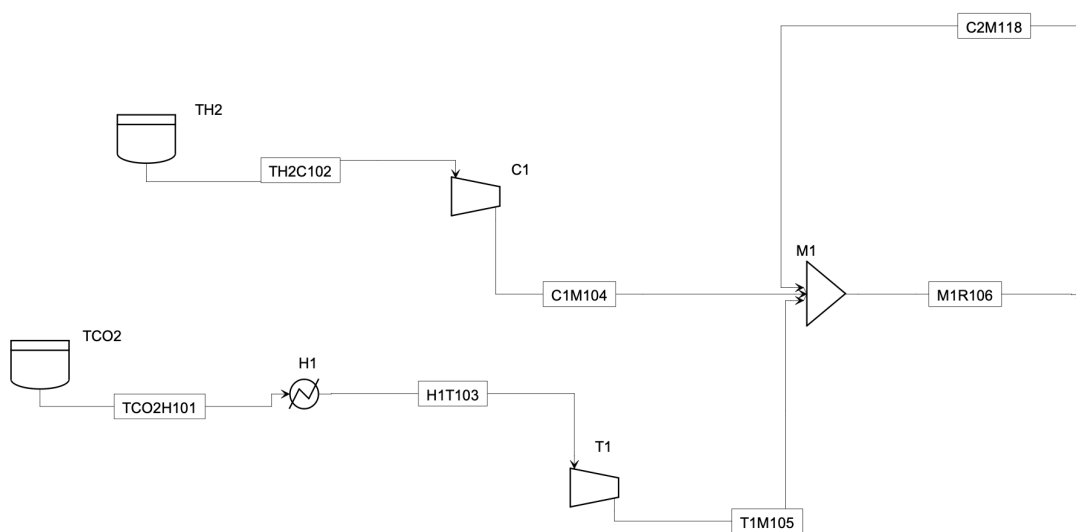
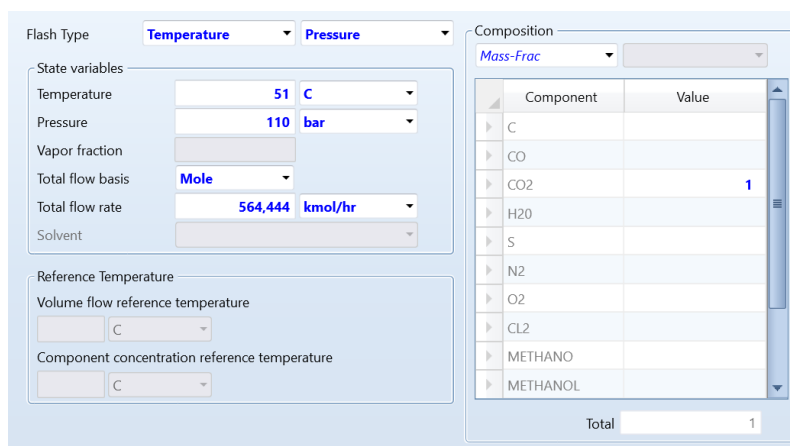


Figura 4.14: Diagrama de flujo de la preparación del gas de síntesis

En este caso para la producción de metanol se ha usado CO_2 y H_2 . El dióxido de carbono (CO_2H101), el cual proviene de la empresa ENCE ENERGÍA, como se explicó en el apartado 1.2, es transportado por un pequeño gasoducto debido a la cercanía entre ambos complejos. Este dióxido de carbono se transporta a una presión de 110 bar teniendo una temperatura de 51 °C a razón de 564,44 kmol/h. La corriente de hidrógeno (H_2C102) entra a la central de producción con una presión de 20 bar y 21 °C con un caudal másico de 1.693,33 kmol/h.

Los datos introducidos en Aspen para los flujos de CO_2 y H_2 se observan en las Figuras 4.15 y 4.16, respectivamente.



Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 51 C

Pressure: 110 bar

Vapor fraction: [empty]

Total flow basis: Mole

Total flow rate: 564,44 kmol/hr

Solvent: [empty]

Reference Temperature

Volume flow reference temperature: C

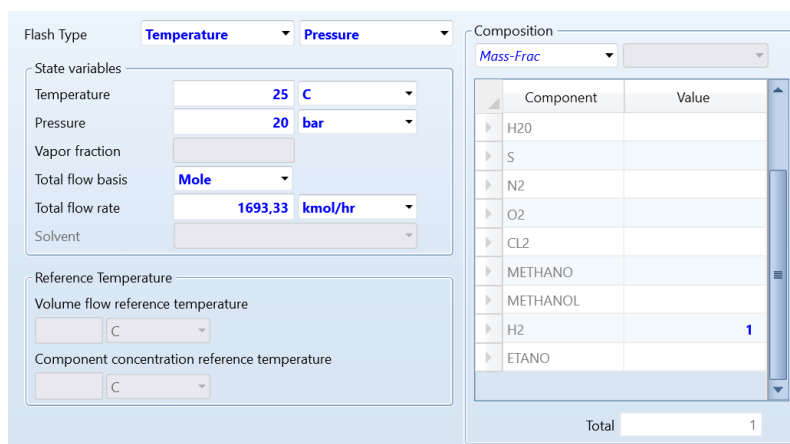
Component concentration reference temperature: C

Composition: Mass-Frac

Component	Value
C	
CO	
CO2	1
H2O	
S	
N2	
O2	
CL2	
METHANO	
METHANOL	

Total: 1

Figura 4.15: Especificaciones del flujo de entrada del dióxido de carbono (CO_2H101) a la planta de metanol



Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 25 C

Pressure: 20 bar

Vapor fraction: [empty]

Total flow basis: Mole

Total flow rate: 1693,33 kmol/hr

Solvent: [empty]

Reference Temperature

Volume flow reference temperature: C

Component concentration reference temperature: C

Composition: Mass-Frac

Component	Value
H2O	
S	
N2	
O2	
CL2	
METHANO	
METHANOL	
H2	1
ETANO	

Total: 1

Figura 4.16: Especificaciones del flujo de entrada del hidrógeno (H_2C102) a la planta de metanol

Una vez entra el dióxido de carbono a la planta se calienta, ya que en la turbina se prevé una enfriamiento importante debido a que es una turbina ideal, y sería fatal para el proceso que este CO_2 se congelase. Por tanto se hace pasar por un

intercambiador de calor de placas (H1) que aprovecha el flujo de calor expulsado en el cooler (CR1) que enfría la corriente saliente del reactor. Este intercambiador se ha diseñado según la Figura 4.17.

The screenshot shows the 'Flash specifications' configuration panel. It includes the following fields and values:

- Flash Type: Temperature (selected), Pressure
- Temperature: 180 C
- Temperature change: C
- Degrees of superheating: C
- Degrees of subcooling: C
- Pressure: 0 bar
- Duty: Gcal/hr
- Vapor fraction: (empty)
- Pressure drop correlation parameter: (empty)
- Always calculate pressure drop correlation parameter
- Valid phases: Vapor-Liquid

Figura 4.17: Especificaciones del intercambiador de calor (H1)

Para poder mezclar ambas corrientes es necesario igualar las presiones de ambos flujos, para eso el dióxido de carbono se hace pasar por una turbina (T1) y el hidrógeno por un compresor (C1) para llevar ambos fluidos a 50 bar. Como se aprecia en las Figuras 4.18 y 4.19, ambos equipamientos se han supuesto isentrópicos por lo que sus rendimientos serán infinitamente cercanos a 1.

The screenshot shows the 'Model and type' configuration panel for turbine T1. It includes the following fields and values:

- Model: Compressor, Turbine
- Type: Isentropic
- Outlet specification:
 - Discharge pressure: 50 bar
 - Pressure decrease: bar
 - Pressure ratio: (empty)
 - Power produced: kW
 - Use performance curves to determine discharge conditions
- Efficiencies:
 - Isentropic: 0.99
 - Polytropic: (empty)
 - Mechanical: 0.99

Figura 4.18: Especificaciones turbina 1 (T1)

Model and type

Model Compressor Turbine

Type **Isentropic**

Outlet specification

Discharge pressure **bar**

Pressure increase bar

Pressure ratio

Power required kW

Use performance curves to determine discharge conditions

Efficiencies

Isentropic Polytropic Mechanical

Figura 4.19: Especificaciones compresor 1 (C1)

Una vez se consigue que ambas corrientes tengan las mismas presiones se envían al mixer (M1) junto con la corriente C2M117, la cual proviene de la recirculación de los elementos no reaccionados.

4.3.2. Reacción química del proceso

Al reactor llegan 28.300 kg/h en la corriente M1R106 después de salir del mixer. El reactor usado es un reactor multitubular catalítico de lecho fijo poroso con camisa de intercambio de calor (R1) isotérmico, que es ideal para reacciones exotérmicas.

En la Figura 4.20 se muestra la etapa en la que se produce la reacción química del proceso.

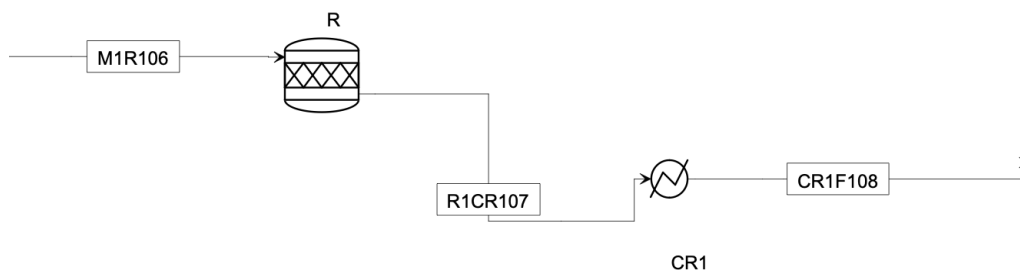
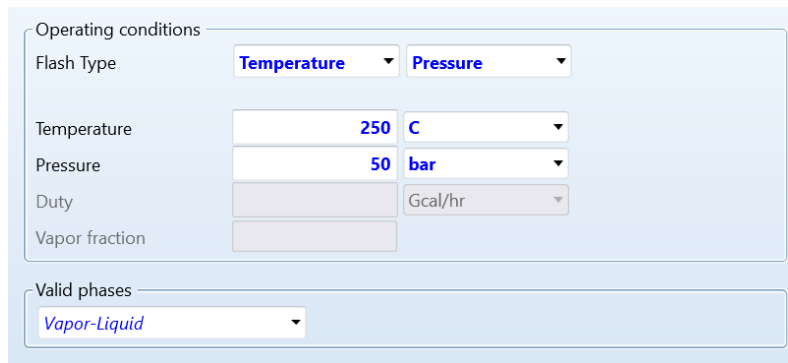


Figura 4.20: Diagrama de la etapa de reacción

En este tipo de reactores, de lecho fijo, el catalizador está inmóvil dentro del

reactor. Este catalizador se reparte por el tubo del reactor que está envuelto por una camisa que controla la temperatura de la reacción exotérmica.

El reactor se ha diseñado como se muestra en las Figuras 4.21 y 4.22, usando la Ecuación 2.1.



Operating conditions

Flash Type: Temperature, Pressure

Temperature: 250 C

Pressure: 50 bar

Duty: Gcal/hr

Vapor fraction:

Valid phases: Vapor-Liquid

Figura 4.21: Especificaciones de operación del reactor (R1)

Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
Frac. conversion		kmol/hr	0,6	CO2	CO2 + 3 H2 --> METHANOL(MIXED) + H2O(MIXED)

New Edit Delete Copy Paste

Figura 4.22: Reacción llevada a cabo en el reactor (R1)

Una vez sale la corriente del reactor, el flujo R1CR107 se debe enfriar, por lo que se ha instalado después de dicho reactor un intercambiador de calor (CR1), para así condensar todo lo posible esta corriente (creando una mezcla bifásica principalmente formada por vapor de agua y metanol líquido) antes de entrar en la etapa de purificación, consiguiendo así una eficiencia mayor en el proceso.

En esta etapa de enfriamiento se consigue una cantidad de calor importante la cual se utilizará para los procesos que demanden semejante calor.

4.3.2.1. Dimensionamiento del reactor

Una vez se conoce la etapa de reacción se ha dimensionado el reactor necesario para producir 95.000 toneladas/año, que pasándolo a kmol/año se obtiene un valor de 2.968.750 kmol/año.

Por estequiometría de la Ecuación 2.1 y para una conversión del 60% del dióxido de carbono se necesitan las siguientes cantidades de CO_2 y H_2 entrantes a la planta:

$$n_{\text{CO}_2} = 2.968.750 \text{ kmol/año MeOH} \times \frac{1 \text{ kmol CO}_2}{0,6 * 1 \text{ kmol MeOH}} = 4.947.917 \text{ kmol/año} \quad (4.1)$$

$$n_{\text{H}_2} = 2.968.750 \text{ kmol/año MeOH} \times \frac{3 \text{ kmol H}_2}{0,6 * 1 \text{ kmol MeOH}} = 14.843.750 \text{ kmol/año} \quad (4.2)$$

A estos valores hay que sumarles las corrientes de recirculación, que viendo la conversión, se puede conocer que por cada mol entrante de CO_2 se recirculan seis moles del componente, por tanto las corrientes finales de cada componente son las siguientes:

$$n_{\text{CO}_2} = 4.947.917 \text{ kmol/año CO}_2 \times 6 = 29.6875.00 \text{ kmol/año} \quad (4.3)$$

$$n_{\text{H}_2} = 14.843.750 \text{ kmol/año H}_2 \times 6 = 89.062.500 \text{ kmol/año} \quad (4.4)$$

Una vez se conocen los valores de las corrientes necesarias, para el dimensionamiento del reactor es necesario calcular el tiempo de residencia de los componentes. Para calcular este valor, necesario para calcular la velocidad de del flujo por el lecho, es necesario hacer una aproximación con el reactor utilizado en el laboratorio, con el que se calculó la conversión y selectividad de dióxido de carbono para ambos catalizadores.

Para conocer este tiempo de residencia, se ha impuesto un caudal de 75 ml/min, que es igual a 1,25 cm/s, el cual se ha hecho pasar por el reactor de sección $0,79 \text{ cm}^2$ y longitud 0,03 metros. Con la sección y el caudal se ha calculado la velocidad, con un valor de 1,59 cm/s, que usando el Sistema Internacional de Medida, se obtiene un valor de 0,0159 m/s. Por tanto, el tiempo de residencia es igual a la longitud dividido de la velocidad, dando un tiempo final de 1,88 segundos.

Con el tiempo de residencia calculado para el experimento del laboratorio, se procede a calcular este mismo tiempo pero para el reactor de la simulación. Este tiempo se ha calculado usando, junto con el tiempo calculado en el laboratorio, el rendimiento de la reacción que presentan las fibras (5%) y el rendimiento buscado (10%).

Por tanto, se obtiene el siguiente tiempo de residencia en el reactor:

$$t_R = 1,88 \text{ s} \times \frac{0,1}{0,05} = 3,77 \text{ s} \quad (4.5)$$

Para calcular la velocidad axial, velocidad del flujo a lo largo del eje de los tubos del reactor, se ha fijado la longitud de los tubos a 12 metros y por tanto, distancia entre tiempo nos da la velocidad buscada, teniendo el valor del tiempo de residencia se obtiene una velocidad axial de 3,18 m/s.

Por último para dimensionar los tubos del reactor, se necesita obtener primero el caudal molar, siendo necesario sumar los resultados obtenidos en las ecuaciones 4.3 y 4.4.

$$n_T = ((29.687.500 + 89.062.500)/365/24/3600) \times 1000 = 3.765,54 \text{ mol/s} \quad (4.6)$$

Que mediante la Ecuación de los gases ideales, operando a 265 °C (538 °K), temperatura de operación del reactor, se calcula el caudal volumétrico, necesario para calcular la sección del reactor.

$$v_T = \frac{3.765,54 \times 0,0082 \times 538}{30} = 5.537,31/\text{s} \quad (4.7)$$

Y pasándolo a SI obtenemos el caudal volumétrico calculado en la 4.8.

$$v_T = \frac{5.537,3}{1000} = 5,537 \text{ m}^3/\text{s} \quad (4.8)$$

Por tanto, teniendo calculado la velocidad axial (u) y el caudal volumétrico (Q), y usando una de las fórmulas básicas de la dinámica de fluidos, 4.9, se puede obtener la sección (A) buscada del reactor.

$$Q (\text{m}^3/\text{s}) = A (\text{m}^2) \times u (\text{m}^2/\text{s}) \quad (4.9)$$

Tras usar esta Ecuación y despejar A, se obtiene un valor para la sección de 2 m².

Para dimensionar los tubos por los cuales pasa el fluido y en los que se encuentra el catalizador se ha cogido un diámetro (d) de tubo estándar para estos casos de 2", lo que es igual a 0,0508 metros. Con este valor el área de los tubos tiene una sección (A_t) de $0,00202 \text{ m}^2$.

Para continuar con este dimensionamiento, se ha diseñado el número de tubos (N) necesarios para cubrir un área de 2 m^2 , únicamente es necesario dividir esta sección total entre la sección de 1 tubo, siendo necesarios 858 tubos para cumplir con la estequiometría de la reacción.

Una vez se conoce la geometría de los tubos en los que se instala el catalizador, se determina el volumen de estos tubos y por tanto el volumen necesario de catalizador usando la Ecuación 4.10.

$$V_c = A_t \times L \times N \quad (4.10)$$

Consiguiendo un valor de $20,87 \text{ m}^3$ de catalizador. Por lo tanto el volumen del reactor es de $41,74 \text{ m}^3$ ya que es el doble que el del catalizador, ya que la porosidad de la cama de catalizador es del 50 %, por tanto usando la Ecuación 4.11 se consigue el volumen del reactor usado en la reacción.

$$V_R = \frac{V_c}{0,5} \quad (4.11)$$

Una vez se tiene el volumen de lecho se puede calcular la masa necesaria, multiplicando este volumen por la densidad del catalizador en fibras que presenta un valor de 200 kg/m^3 .

Así para el diseño llevado a cabo son necesarios 4.174 kg para la producción de las 95.000 toneladas/año de metanol.

4.3.2.2. Fluidodinámica del reactor

Después de diseñar el reactor, se ha estudiado como se mueve el flujo por dentro de los tubos, ya que este movimiento afecta a la conversión a metanol.

Una de las ventajas de usar el catalizador en fibras es que la porosidad del lecho es mayor mejorando la eficiencia del proceso. En estas fibras se ha visto en un estudio

de microscopio de barrido que presentan un diámetro (d_f) de 1 μm , este diámetro es necesario obtenerlo para obtener el número de Reynolds del fluido.

Para realizar los cálculos necesarios se ha elegido la viscosidad dinámica y densidad del hidrógeno a condiciones de reacción, 265 °C y 30 atm, ya que al ser el flujo con mayor presencia en la mezcla se asume el error que pueda existir.

- Viscosidad dinámica (μ): $2,18 \times 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$
- Densidad (ρ): $1,36 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Con estos valores es posible calcular el número de Reynolds (Re).

$$Re = \frac{u\rho d_f}{\mu} \quad (4.12)$$

De donde se obtiene un valor para el Re igual a 1,99, dejando ver que es un flujo claramente laminar. Una vez se tiene calculado el Re, se calcula el número de Schmidt (Sc), que está representado por la Ecuación 4.13.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_i} \quad (4.13)$$

El valor de D_i en la Ecuación 4.13 hace referencia a la difusividad que presenta en el hidrógeno en dióxido de carbono.

Una vez se conocen todos los valores necesarios, se calcula el Sc y se consigue un valor de 0,28. Este valor se usará para calcular el número de Peclet (Pe).

El número de Pe es la multiplicación entre el número de Sc y el número de Re, el valor obtenido es de 0,557.

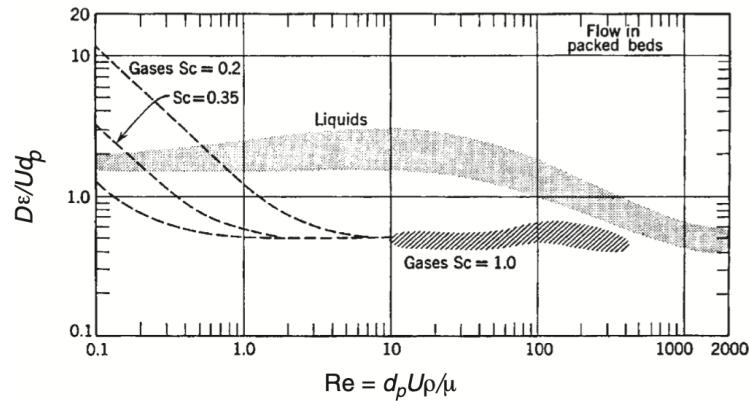


Figura 4.23: Dispersión de fluidos que fluyen con una velocidad axial media u en lechos empacados [25]

El número de Peclet también se puede calcular con la Figura 4.23, donde a partir del número de Reynolds y el inverso del número de Peclet.

Para terminar este apartado dedicado a la fluidodinámica del reactor, se calcula el coeficiente de difusividad axial (D_{axial}). La porosidad del lecho (ε) para el catalizador en fibras, dato necesario para calcular D_{axial} , es igual a 0,8, y teniendo el valor del número de Pe, se obtiene el resultado buscado.

$$D_{axial} = \frac{Pe d_f u}{\varepsilon} \quad (4.14)$$

Tras aplicar la Ecuación 4.14, se consigue un valor de $2,22 \times 10^{-6}$, el cual es mucho más pequeño que 1, lo que nos indica que el flujo se comporta de forma ideal aumentando la conversión a metanol.

4.3.2.3. Pérdida de carga en el reactor

Para terminar el estudio del reactor, se ha calculado la pérdida de carga que sufre el flujo al pasar por los tubos de dicho reactor que se encuentran rellenos del catalizador, lo que provoca una resistencia para el flujo. Para calcular esta pérdida de carga se ha usado el coeficiente de resistencia de gas de fibras electrohilado por 4 horas, que tiene un valor de $1,67 \times 10^3 Pa \times s \times m^{-1}$ [26].

$$\Delta P = \frac{4}{\pi} \left(\frac{C_D}{2} N_{Re} \right) \frac{\mu \alpha U_0 L}{(1 - \alpha) d_f^2} \equiv \beta U_0 \quad (4.15)$$

Donde cada término representa lo siguiente.

- ΔP : Caída de presión total a lo largo del lecho fibroso.
- C_D : Coeficiente de arrastre de una fibra cilíndrica.
- N_{Re} : Número de Reynolds de la fibra, $N_{Re} = \rho U_0 d_f / \mu$.
- μ : Viscosidad dinámica del fluido.
- α : Solidez del lecho (fracción de área ocupada por las fibras); $\alpha = 1 - \varepsilon$.
- U_0 : Velocidad superficial del fluido que incide sobre el velo.
- L : Espesor (longitud efectiva) del lecho de fibras.
- $(1 - \alpha)$: Porosidad del lecho fibroso.
- d_f : Diámetro medio de las fibras.
- β : Coeficiente lineal de pérdida de carga, definido por $\beta = \frac{4}{\pi} \left(\frac{C_D}{2} N_{Re} \right) \frac{\mu \alpha L}{(1-\alpha) d_f^2}$, de modo que $\Delta P = \beta U_0$.

Según la Ecuación 4.15 [26] para calcular la pérdida de presión se necesita el coeficiente de resistencia y la velocidad del flujo, por tanto, operando se obtiene un resultado para la pérdida de carga de 5.315,78 Pa.

4.3.3. Separación y purificación del metanol

Una vez la corriente CR1F107 sale del intercambiador, CR1, este se dirige a la etapa de separación del metanol, ya que la corriente de salida del reactor es una mezcla de $MeOH$, H_2O y restos de los reactivos que no hay participado en el proceso de conversión. Esta última etapa se ha diseñado en Aspen Plus como se muestra en la Figura 4.24.

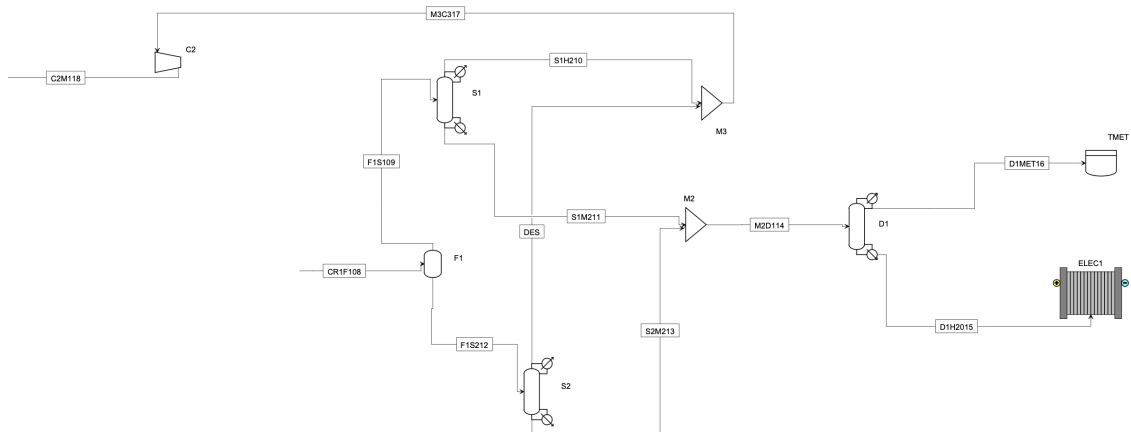


Figura 4.24: Diagrama de la etapa de separación y purificación

Como se comentó anteriormente la etapa CR1F107 es una corriente con un flujo bifásico haciendo necesario la instalación de un separador de fases. Este separador de fases se representa como F1 en la Figura 4.24. Este separador es un evaporador flash que aprovecha la diferencia de peso entre el líquido y el vapor de la mezcla, haciendo que el líquido quede en la parte inferior del tanque mientras que la parte gaseosa asciende a la parte superior. En la Figura 4.25 se expone como se ha configurado este equipo.

Flash specifications	
Flash Type	Pressure Duty
Temperature	40 C
Pressure	45 bar
Duty	0 Gcal/hr
Vapor fraction	
Valid phases	
Vapor-Liquid	

Figura 4.25: Especificaciones de la etapa flash (F1)

Como se ve en la Figura 4.24, de F1 salen dos corrientes, F1S108 y F1S211. La primera corriente es principalmente una mezcla de CO_2 y H_2 con cierta cantidad de metanol. Esta corriente gaseosa se dirige al separador, S1, que usa un condensador para separar el metanol de esta corriente. De S1 salen dos corrientes, S1H209 es una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono La corriente S1M211, sin embargo, es metanol y agua en estado líquido que se dirigen a la etapa de destilación para así obtener el metanol puro.

El separador S1 se ha diseñado de la siguiente forma, para que por la corriente

S1M211 salga solamente metanol y agua, como se refleja en la Figura 4.26.

Component ID	1st Spec	2nd Spec
H2O	Split fraction	Mole frac
S	Split fraction	Mole frac
N2	Split fraction	Mole frac
O2	Split fraction	Mole frac
CL2	Split fraction	Mole frac
METHANO	Split fraction	Mole frac
METHANOL	Split fraction	Mole frac
H2	Split fraction	Mole frac
ETANO	Split fraction	Mole frac

Figura 4.26: Especificaciones del separador 1 (S1)

La segunda corriente, F1S211, la cual se encuentra en estado líquido, se dirige desde el flash hasta el separador 2 (S2). S2 es una desgasificadora siendo su función la de separar el gas que haya en la corriente líquida. Se ha configurado igual que S1, para que en una de las corrientes, en este caso S2M213, solo exista metanol y agua.

La configuración de S2 se describe en la Figura 4.27.

Component ID	1st Spec	2nd Spec
CO2	Split fraction	Mole frac
H2O	Split fraction	Mole frac
S	Split fraction	Mole frac
N2	Split fraction	Mole frac
O2	Split fraction	Mole frac
CL2	Split fraction	Mole frac
METHANO	Split fraction	Mole frac
METHANOL	Split fraction	Mole frac
H2	Split fraction	Mole frac
ETANO	Split fraction	Mole frac

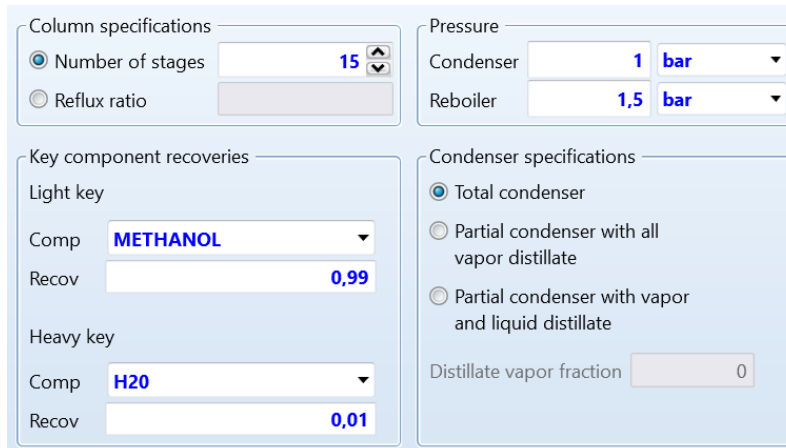
Figura 4.27: Especificaciones del separador 2 (S2)

La corriente DES está formada principalmente por dióxido de carbono, lo que nos deja dos corrientes, DES y S1H209, ricas en CO_2 e H_2 , respectivamente. Por lo tanto estas corrientes se recirculan pasando primero por un mixer ya que se encuentran a la misma presión, y seguidamente se comprimen para pasar de 45 bar a 50 bar necesarios poder mezclar estas corrientes con los flujos de entrada al reactor.

Una vez se tiene solamente dos corrientes con metanol y agua, S1M211 y S2M213, se mezclan en el mixer 2 (M2) creando una corriente conjunta denominada M2D113 que llega a la torre de destilación (D1).

Esta torre de destilación está encargada de separar el metanol del agua que

coexisten en la corriente M1D114. La torre presenta un condensador en la parte superior y un calderín en la parte inferior para aprovechar la diferencia de los puntos de ebullición del metanol (65 °C) y del agua (100 °C), el agua sale condensado y el metanol se evapora. Entre el calderín y el condensador hay una etapa intermedia, la cual se divide en diferentes platos de equilibrio teórico que hacen la función de mezclar el líquido que baja con el vapor que sube hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, una vez se alcanza este equilibrio ambos fluidos continúan sus caminos para repetir lo mismo en el siguiente plato, permitiendo que en cada etapa haya una separación progresiva. Para este proceso es clave elegir los platos necesarios, ya que si se instalan muchos platos aumenta la eficiencia energéticamente pero aumenta el precio de la torre en el mercado. En el caso de estudio se han utilizado 15 platos ya que es una cantidad que baja el consumo eléctrico de la torre sin ser un número de platos excesivo. Con 50 platos se conseguía un consumo aún menor, pero no lo suficientemente rentable para la diferencia que existe en el tamaño de la torre.



Section	Parameter	Value
Column specifications	Number of stages	15
	Reflux ratio	
Pressure	Condenser	1 bar
	Reboiler	1,5 bar
Key component recoveries	Light key	
	Comp	METHANOL
	Recov	0,99
	Heavy key	
	Comp	H2O
	Recov	0,01
Condenser specifications	Total condenser	<input checked="" type="radio"/>
	Partial condenser with all vapor distillate	<input type="radio"/>
	Partial condenser with vapor and liquid distillate	<input type="radio"/>
	Distillate vapor fraction	0

Figura 4.28: Especificaciones de la torre de destilación (D1)

Como se aprecia en la Figura 4.28, se ha definido el metanol como el compuesto ligero, consiguiendo un caudal másico de 10.811,5 kg/h saliendo por la corriente D1MET16.

4.4. Balance de masa

Una vez explicado el funcionamiento del sistema se van a exponer los resultados de los balances de masa obtenidos.

En la Tabla 4.6 se expresan los caudales másicos en tons/año para las corrientes de entrada de CO_2 y H_2 , la corriente que sale del enfriador y para las corrientes finales de metanol y agua.

Cuadro 4.6: Caudales máxicos (1)

	Units	TCO2H101	TH2C102	H1T103	C1M104	T1M105	M1R106
– Mass Flows	tonne/year	217757	29923,2	217757	29923,2	217757	247680
C	tonne/year	0	0	0	0	0	0
CO	tonne/year	0	0	0	0	0	0
CO2	tonne/year	217757	0	217757	0	217757	217757
H2O	tonne/year	0	0	0	0	0	0
S	tonne/year	0	0	0	0	0	0
N2	tonne/year	0	0	0	0	0	0
O2	tonne/year	0	0	0	0	0	0
CL2	tonne/year	0	0	0	0	0	0
METHANO	tonne/year	0	0	0	0	0	0
METHANOL	tonne/year	0	0	0	0	0	0
H2	tonne/year	0	29923,2	0	29923,2	0	29923,2

Cuadro 4.7: Caudales máxicos (2)

	Units	R1CR107	CR1F108	F1S109	S1H2010	S1M211	F1S212
– Mass Flows	tonne/year	247680	247680	100054	96280,3	3773,56	147626
C	tonne/year	0	0	0	0	0	0
CO	tonne/year	0	0	0	0	0	0
CO2	tonne/year	87102,7	87102,7	84317,3	84317,3	0	2785,4
H2O	tonne/year	53482,9	53482,9	445,41	0	445,41	53037,5
S	tonne/year	0	0	0	0	0	0
N2	tonne/year	0	0	0	0	0	0
O2	tonne/year	0	0	0	0	0	0
CL2	tonne/year	0	0	0	0	0	0
METHANO	tonne/year	0	0	0	0	0	0
METHANOL	tonne/year	95125,2	95125,2	3328,15	0	3328,15	91797
H2	tonne/year	11969,3	11969,3	11963	11963	0	6.30519

Cuadro 4.8: Caudales máxicos (3)

	Units	DES	S2M213	M2D114	D1H2O15	D1MET16
– Mass Flows	tonne/year	2791,7	144834	148608	53899,3	94708,7
C	tonne/year	0	0	0	0	0
CO	tonne/year	0	0	0	0	0
CO2	tonne/year	2785,4	0	0	0	0
H2O	tonne/year	0	53037,5	53482,9	52948	534,829
S	tonne/year	0	0	0	0	0
N2	tonne/year	0	0	0	0	0
O2	tonne/year	0	0	0	0	0
CL2	tonne/year	0	0	0	0	0
METHANO	tonne/year	0	0	0	0	0
METHANOL	tonne/year	0	91797	95125,2	951,252	94173,9
H2	tonne/year	6,30519	0	0	0	0

Como puede observarse, la corriente final tiene un caudal máxico de 94.708,7 ton/año, un valor muy cercano al buscado. Se puede apreciar que la corriente tiene

una pureza mayor al 99 %.

4.5. Balance de energía

A continuación, se muestra el balance térmico de los componentes que transfieren o necesitan cierta potencia térmica. Estas potencias son positivas si el calor sale del sistema, como puede ser en el cooler (PTCOOLER) o en el reactor (HEAT-REA), ya que se trabaja con una reacción exotérmica, y al contrario, si la potencia es negativa significa que el proceso necesita calor, como puede ser en el calentador 1 (H1) de la corriente de CO_2 entrante.

Cuadro 4.9: Balance de energía (1)

	HEAT-REA	PTCOOLER	QC	QF1
▶ QCALC MW	3,378016294	10,345957402	5,4755594931	0
▶ TBEGIN K	523,15	523,15		333,15
▶ TEND K	406,206108	333,15		332,9249802

Cuadro 4.10: Balance de energía (2)

	QH1	QREB	QS1	QS2
▶ QCALC MW	-1,6083638371	-5,8180218578	0,15096821125	9,9035340013E-05
▶ TBEGIN K	324,15			
▶ TEND K	453,15			

QC es la potencia que el condensador de la torre de refrigeración expulsa al condensar el metanol, mientras que QREB es el calor que necesita el reboiler de la torre para condensar el agua que se encuentra mezclada con el metanol.

QS1 y QS2 son las potencias que expulsan los separadores S1 y S2 y QF es el calor que necesita la torre flash, que como era de preveer tiene un valor nulo ya que estas torres de separación utilizan la diferente densidad de los componentes para su separación, como en una decantación.

Por tanto el balance de la potencia térmica de la planta es el mostrado en la Ecuación 4.16.

$$Q_T = HEAT_{REA} + PT_{COOLER} + Q_C + Q_{F1} + Q_{H1} + Q_{REB} + Q_{S1} + Q_{S2} \quad (4.16)$$

Esta Ecuación nos da un valor igual a 21,81 MW de potencia térmica. Esta potencia se puede usar para generar electricidad a partir de vapor de agua.

4.6. Balance económico

Una vez se conocen los valores de los flujos de entrada y salida de la planta de producción y la masa de catalizador, se va a proceder a realizar un balance económico del proceso, en el que se vea el beneficio obtenido por tonelada de metanol producido.

Actualmente el precio del hidrógeno verde se situa al rededor de los 5,3 €/kg, muy por encima del precio que presentan el hidrógeno azul (producido a partir de gas natural) y el hidrógeno gris (producido a partir de carbón) que tienen un precio de 2,12 €/kg y de 1,16 €/kg, respectivamente.

El coste actual del dióxido de carbono se situa en torno a los 75 €/ton y el precio del catalizador usado es de 80 €/kg. Se ha supuesto un precio de venta para el metanol de 1.500 €/ton, ya que puede estar a acorde con el precio descrito en la Figura 2.8.

Con los precios descritos se comienza el análisis económico convirtiendo el flujo másico del hidrógeno (Tabla 4.6) de ton/año a kg/año consiguiendo un valor de 29.923.200 kg/año, permitiendo calcular el precio que tiene el H_2 para la producción anual.

$$C_{H_2} = \dot{m}_{H_2} \frac{kg}{año} \times P_{H_2} \frac{euros}{kg} = 29.923.200 \times 5,3 = 158.592.960 \frac{euros}{año} \quad (4.17)$$

Se realiza el mismo cálculo con el CO_2 .

$$C_{CO_2} = \dot{m}_{CO_2} \frac{ton}{año} \times P_{CO_2} \frac{euros}{ton} = 217.757 \times 75 = 16.331.775 \frac{euros}{año} \quad (4.18)$$

Una vez se conocen los precios de compra de las materias primas se calcula el precio que presenta el catalizador. Dado que se ha demostrado su elevada estabilidad,

se considera que solo ha de sustituirse una vez al año. El coste aproximado del catalizador fibrilar es de 80 €/kg, el cual es unas cinco veces mayor que el de un catalizador tipo CZA habitual, como los suministrados por empresas de preparación de catalizadores de la categoría de Johnson-Matthey.

$$C_{cat} = m_{cat} \frac{kg}{año} \times P_{cat} \frac{euros}{kg} = 4.200 \times 80 = 336.000 \frac{euros}{año} \quad (4.19)$$

Por lo tanto, haciendo un sumatorio de estos costes, se obtiene el gasto en materias primas que se necesitan para la producción del metanol de la planta.

$$C_{tot} = C_{H_2} + C_{CO_2} + C_{cat} = 175.260.000 \frac{euros}{año} \quad (4.20)$$

Por otro lado, se ha calculado el ingreso obtenido en consecuencia del metanol producido.

$$I = \dot{m}_{MeOH} \frac{ton}{año} \times P_{MeOH} \frac{eur}{ton} = 94.173 \times 1.500 = 141.259.500 \frac{euros}{año} \quad (4.21)$$

Por lo tanto, el beneficio conseguido es el mostrado en la ecuación ??.

$$B = I - C_{tot} = 141.259.500 - 175.260.00 = -34.001.235 \frac{euros}{año} \quad (4.22)$$

El resultado obtenido indica que el precio estipulado es demasiado bajo consiguiendo un beneficio de -361 €/ton_{MeOH}. Por lo tanto para solamente cubrir la demanda de materias primas se debería vender al precio mostrado en la 4.23.

$$C_{u_{MeOH}} = \frac{C_{tot}}{\dot{m}_{MeOH}} = \frac{175.260.00}{94.173} = 1.862 \frac{euros}{ton} \quad (4.23)$$

Quedando un coste de 1.862 €/ton para el metanol, un coste muy elevado y muy poco competitivo con los precios que puede ofertar el metanol producido a partir de gas natural o metanol que ha sido obtenido mediante hidrógeno azul o gris.



El precio obtenido de venta no tiene en cuenta otro tipo de capital involucrado y que debe considerarse, como puede ser el coste de los equipos y mano de obra. También este precio de venta se podría bajar añadiendo un electrolizador y generando la electricidad necesaria para la electrólisis mediante fuentes de energía renovable, que aunque que estas medidas aumenten el coste de inversión de la planta a largo plazo puede ser beneficioso.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1. Conclusiones sobre el trabajo realizado

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha simulado el proceso de producción de metanol a partir de dióxido de carbono capturado e hidrógeno verde, obteniéndose 95.000 toneladas al año. Esta planta aunque viable tecnológicamente no es tan viable económicamente ya que el precio del metanol producido depende del precio que presenta el CO_2 capturado, que varía según la tecnología de captura y del precio del mercado eléctrico, ya que el precio de producción de H_2 está altamente ligado con este mercado, debido a la alta demanda de electricidad que presenta el electrolizador. El precio del hidrógeno supone el 90 % del precio de las materias primas, en este caso de estudio se ha usado hidrógeno verde, el cual es el más caro en comparación con el hidrógeno azul o gris. Es normal que hoy en día la producción de metanol esté dominada por el gas natural, ya que presenta unos precios de mercado mucho más competitivos. Según se vaya investigando y mejorando las tecnologías de captura de carbono y los precios de la producción de hidrógeno verde se normalicen, el metanol verde podrá hacer frente al mercado del metanol producido a través de gas natural.

Los resultados obtenidos tras la síntesis de los catalizadores manifiestan una baja selectividad de metanol, esto es debido a la poca porosidad que presentan y la baja concentración de metales en la superficie de los catalizadores. Por tanto mejorar el área específica BET y la dispersión metálica es una línea de trabajo en la que se debe mejorar. El catalizador en fibras presenta una mayor eficiencia y un mayor aguante a las altas temperaturas, lo que lo convierte en un componente interesante de aplicar en los procesos reales.

5.2. Trabajos futuros

La planta de metanol simulada en Aspen Plus muestra un calor desechado el cual podría ser interesante para la producción eléctrica de la planta por lo que se podría estudiar el balance de energía eléctrica de la planta y conocer cuanto se cubre con el calor producido. Otra ruta de posible estudio futuro es la aplicación de un electrolizador en la planta y ver el impacto en el precio del metanol produciendo el hidrógeno mediante energías renovables en vez de comprarlo.

Una vez se obtienen los resultados del laboratorio es de interés mirar a posibles investigaciones futuras con la idea de mejorar la conversión de dióxido de carbono a metanol verde. Un posible paso para mejorar la conversión de estos catalizadores es la introducción de diferentes promotores como el potasio o el bario. Debido a la baja porosidad sería interesante reproducir los catalizadores usando otro tipo de masa lignocelulósica que pueda presentar una mayor porosidad y así facilitar la conversión de dióxido de carbono a metanol.

Bibliografía

- [1] Christina Nunez. ¿qué son los gases de efecto invernadero y cuáles son sus efectos? *National Geographic*, 2023.
- [2] Andrea Álvarez, Atul Bansode, Atsushi Urakawa, Anastasiya V Bavykina, Tim A Wezendonk, Michiel Makkee, Jorge Gascon, and Freek Kapteijn. Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and dme by heterogeneously catalyzed co2 hydrogenation processes. *Chemical reviews*, 117(14):9804–9838, 2017.
- [3] Alfred Rufer. Quantitative design of a new e-methanol production process. *Energies*, 15(24):9309, 2022.
- [4] PRTR-España. Complejo industrial de huelva (cod. prtr: 1600), 2025.
- [5] Roberto Rodríguez and Milena Uribe Echevarría. Obtención de metanol – propiedades y usos. https://www.edutecne.utn.edu.ar/procesos_fisicoquimicos/Obtencion_de_Metanol.pdf, 2009. Seminario: Procesos Fundamentales Físicoquímicos y Microbiológicos. UTN – Facultad Regional Bahía Blanca.
- [6] Kentucky Geological Survey. Chemicals from coal gasification. <https://www.uky.edu/KGS/coal/coal-for-chemical-gasification.php>, 2023. Consultado el 13 de abril de 2025.
- [7] National Energy Technology Laboratory. Methanol. <https://www.netl.doe.gov/research/carbon-management/energy-systems/gasification/gasifipedia/methanol>, 2025.
- [8] Mar Pérez-Fortes, Jan C Schöneberger, Aikaterini Boulamanti, and Evangelos Tzimas. Methanol synthesis using captured co2 as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied energy*, 161, 2016.
- [9] Methanol Institute. *Manual de Manipulación Segura del Metanol*, 2013. Versión en español.

- [10] José A. Roca. El metanol verde irrumpe con fuerza en la búsqueda de un transporte marítimo con emisiones netas cero, August 2023.
- [11] International Energy Agency. Emisiones de co2 en 2023. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>, 2024. IEA, París. Licencia: CC BY 4.0. Consultado el 26 de abril de 2025.
- [12] LIFE CO2INTBIO. Captura de co. http://www.lifeco2intbio.eu/images/docs/Captura_CO2.pdf, 2019.
- [13] Norvento Enerxía. Captura y almacenamiento de co₂, October 2018. Entrada de blog.
- [14] Plataforma Tecnológica Española del CO (PTECO2). Captura de co₂, 2025. Sitio web institucional.
- [15] International Energy Agency. Net zero roadmap: A global pathway to keep the 1.5 °c goal in reach – 2023 update, 2023. International Energy Agency, October 2023.
- [16] European Commission. Questions and answers – industrial carbon management strategy, February 2024. Press corner – European Commission.
- [17] IMARC Group. Methanol market: Global industry trends, share, size, growth, opportunity and forecast 2024-2032, 2023.
- [18] Seyed Shayan Tabibian and Mahdi Sharifzadeh. Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 179:113281, 2023.
- [19] International Renewable Energy Agency (IRENA) and Methanol Institute. Innovation outlook: Renewable methanol. Technical report, IRENA, Abu Dhabi, January 2021.
- [20] Almudena Chocho Cabrera et al. Diseño a escala laboratorio de un reactor para la obtención de biodme a partir de co₂. 2019.
- [21] Fazilah Farhana Abd Aziz, Sharifah Najihah Timmiati, Aishah Abdul Jalil, Nisa Afiqah Rusdan, Nur Hidayah Rasad Annuar, and Lay Peng Teh. Recent innovation on heterogeneous ZnO-based catalysts for enhanced CO₂ hydrogenation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3):112976, 2024.
- [22] Ana Álvarez Rodríguez et al. Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico. Master's thesis, 2013.
- [23] Labolan. Agitador magnético con placa calefactora hsc-7, s.f. Accedido el 12 de mayo de 2025.



- [24] María del Rocío Jiménez Gómez. Preparación de fibras de carbono dopadas con metales para la producción de metanol mediante la hidrogenación de CO_2 . Trabajo fin de máster en ingeniería química, Universidad de Málaga, Málaga, España, February 2024.
- [25] H. Scott Fogler. Models for nonideal reactors. In *Elements of Chemical Reaction Engineering*, chapter 18, pages 18-1-18-53. Prentice Hall, 5 edition.
- [26] Ye Bian, Li Zhang, and Chun Chen. Experimental and modeling study of pressure drop across electrospun nanofiber air filters. *Building and Environment*, 142:244-251, 2018.