



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

# Diseño y Simulación de una Planta de Producción de Metanol a partir de Biomasa

Autora:

Suero Martín, Irene

Tutores:

Vega Maza, David

Departamento de Ingeniería  
Energética y Fluidomecánica

Lozano Martín, Daniel

Departamento de Ingeniería  
Energética y Fluidomecánica

Valladolid, Junio de 2021.



## RESUMEN

La biomasa es una fuente de materia y energía renovable que permitiría sustituir a los recursos fósiles en sus numerosas aplicaciones, abriéndose así las puertas hacia una industria más sostenible. Para poder utilizar la biomasa como materia prima en la industria química es necesario someterla a un proceso de gasificación mediante el cual es transformada en una mezcla gaseosa, constituida principalmente por CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, denominada gas de síntesis. El gas de síntesis así producido es rico en impurezas y presenta una relación CO<sub>2</sub>:CO:H<sub>2</sub> inapropiada para ser utilizado en los procesos de síntesis de metanol. Esto hace necesario un proceso de limpieza y acondicionamiento que lo haga adecuado a las necesidades del proceso sintético. En el presente trabajo se ofrece el diseño y simulación en Aspen Plus de una planta de producción de metanol a partir de biomasa que permita caracterizar los procesos necesarios en este tipo de instalaciones.

**PALABRAS CLAVE:** biomasa, gasificación, gas de síntesis, metanol y sostenibilidad.

## AGRADECIMIENTOS

*A mi familia, y en especial a mi madre, por confiar en mí y darme todo su apoyo incondicional hasta en las situaciones más complicadas.*

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	15
1.1. Introducción .....	15
1.2. Objetivos y descripción del proyecto .....	20
2. EL METANOL, SISTEMAS DE PRODUCCIÓN Y APLICACIONES .....	21
2.1. El metanol.....	21
2.2. Sistemas de producción de metanol.....	22
2.2.1. Metanol a partir de metano .....	22
2.2.2. Metanol a partir de carbón .....	25
2.2.3. Metanol por hidrogenación catalítica de CO <sub>2</sub> .....	28
2.3. Aplicaciones .....	30
2.3.1. Metanol como reactivo de la industria química .....	31
2.2.3. Metanol como combustible para motores de combustión interna.....	32
2.3.3. Metanol como almacén químico de hidrógeno .....	34
2.3.4. Metanol en pilas de combustible .....	37
3. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE BIOMASA ...	39
3.1. La biomasa.....	39
3.1.1. Caracterización de la biomasa .....	40
3.1.2. Pretratamiento de la biomasa .....	43
3.2. Gasificación.....	44
3.2.1. Modelos de reactor .....	45
3.2.2. Influencia del agente de gasificación.....	48
3.2.3. Influencia de la temperatura .....	50
3.2.4. Influencia del catalizador .....	52
3.3. Acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis .....	53
3.3.1. Eliminación de alquitranes .....	54
3.3.2. Eliminación de compuestos nitrogenados.....	56

3.3.3. Conversión de hidrocarburos ligeros .....	58
3.3.4. Aumento de la proporción de H <sub>2</sub> .....	59
3.3.5. Eliminación de gases ácidos.....	60
3.4. Síntesis de metanol .....	62
3.4.1. Modelos cinéticos. Modelo de Bussche y Froment.....	62
3.4.2. Catalizadores .....	67
3.4.3. Tipos de reactor .....	67
2.5. Diagrama de bloques .....	69
4. METODOLOGÍA.....	70
4.1. Especificación de las materias primas.....	70
4.1.1. Biomasa .....	70
4.1.2. Agentes de gasificación .....	73
4.2. Producto .....	74
4.3. Capacidad de la planta.....	76
5. SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS .....	77
5.1. Gasificación. Equipo R – 101 .....	77
5.2. Acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis .....	85
5.2.1. Eliminación de alquitranes. Equipo A – 202 .....	86
5.2.2. Compresión del gas de síntesis.....	88
5.2.3. Eliminación de compuestos nitrogenados. Equipo A – 214 .....	92
5.2.4. Conversión de hidrocarburos ligeros. Equipo R – 216 .....	95
5.2.5. Aumento de la proporción de hidrógeno. Equipo R – 218.....	97
5.2.6. Eliminación de gases ácidos. Equipo A – 221 .....	100
5.3. Lazo de síntesis de metanol .....	102
5.3.1. Reactor de metanol R - 302 .....	103
5.3.2. Separador L-V. Equipo S – 304 .....	108
5.3.3. Recirculación y purga .....	111
5.4. Destilación y purificación del metanol .....	113
5.4.1. Torre de destilación D – 402.....	113

5.4.2. Torre de destilación D – 408.....	115
6. ANÁLISIS ENERGÉTICO .....	118
6.1. Análisis térmico.....	119
6.2. Análisis mecánico .....	125
7. CONCLUSIONES.....	131
8. BIBLIOGRAFÍA .....	134
ANEXO I – DIAGRAMA DE BLOQUES.....	139
ANEXO II – DIAGRAMAS DE FLUJO .....	141
ANEXO III – TABLAS DE CORRIENTES.....	144
ANEXO IV – TABLAS CURVA COMPUESTA Y CURVA GRAN COMPUESTA.....	148

# ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1. *Contribución de diferentes factores al forzamiento radiativo*
- Figura 1.2. *Escenarios RCP supuestos en base a distintos forzamientos radiativos*
- Figura 1.3. *Evolución de la temperatura media global para los cuatro escenarios RCP supuestos*
- Figura 1.4. *Evolución del pH oceánico para los cuatro escenarios RCP supuestos*
- Figura 1.5. *Evolución del nivel de mar para los cuatro RCP supuestos*
- Figura 1.6. *Ciclo del carbono para la biomasa y para recursos fósiles*
- Figura 2.7. *Molécula de metanol*
- Figura 2.8. *Diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de metano*
- Figura 2.9. *Diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de carbón*
- Figura 2.10. *Demanda de metanol según sus aplicaciones en el año 2011 (a la izquierda) y en el año 2016 (a la derecha)*
- Figura 2.11. *Ciclo de Otto en cuatro tiempos*
- Figura 2.12. *Electrólisis de mezclas metanol – agua*
- Figura 2.13. *Pila de combustible de metanol*
- Figura 3.14. *Estructura molecular de la celulosa*
- Figura 3.15. *Estructura del xilano, un tipo de hemicelulosa rica en xilosa*
- Figura 3.16. *Estructura de la lignina*
- Figura 3.17. *Esquema de un proceso de gasificación*
- Figura 3.18. *Gasificadores de lecho de flujo ascendente (a) y descendente (b)*
- Figura 3.19. *Gasificadores de lecho fluidizado burbujeante (a) y recirculante (b)*
- Figura 3.20. *Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio de la reacción WGS*
- Figura 3.21. *Diagrama de flujo del proceso Rectisol*
- Figura 3.22. *Pila de reactores adiabáticos*
- Figura 3.23. *Reactor tipo quench*
- Figura 3.24. *Reactor isotérmico*

Figura 4.25. *Molécula de levoglucosano*

Figura 4.26. *Molécula de alcohol sinapílico*

Figura 4.27. *Moléculas de cisteína (a la izquierda) y a alanina (a la izquierda)*

Figura 5.28. *Molécula de antraceno*

Figura 5.29. *Composición del gas de síntesis a la salida del gasificador / mol/mol en daf*

Figura 5.30. *Simulación en Aspen Plus del equipo A - 202*

Figura 5.31. *Simulación en Aspen Plus del tren de compresión*

Figura 5.32. *Simulación en Aspen Plus del equipo A - 214*

Figura 5.33. *Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216*

Figura 5.34. *Simulación en Aspen Plus del equipo R - 218*

Figura 5.35. *Influencia de la temperatura en la conversión de la reacción WGS simulada en un reactor REquil*

Figura 5.36. *Simulación en Aspen Plus del Equipo A - 221*

Figura 5.37. *Lazo de síntesis de metanol*

Figura 5.38. *Simulación en Aspen Plus del reactor R - 302*

Figura 5.39. *Perfil de fracciones molares en el reactor R - 302*

Figura 5.40. *Simulación en Aspen Plus del equipo S - 304*

Figura 5.41. *Influencia de la purga en la conversión de equilibrio en el reactor R - 302*

Figura 5.42. *Simulación en Aspen Plus de la sección de destilación y purificación del metanol*

Figura 5.43. *Simulación en Aspen Plus del equipo D - 402*

Figura 5.44. *Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408*

Figura 6.45. *Curva Compuesta (CC)*

Figura 6.46. *Curva Gran Compuesta (GCC)*

Figura 6.47. *Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta*

Figura 6.48. *Influencia del número de etapas en la compresión de un gas*

Figura 6.49. *Consumo energético de los compresores (/kW) del tren de compresión simulado en Aspen Plus*

Figura 7.50. *Ciclo del carbono: combustibles fósiles VS biomasa*

# ÍNDICE DE TABLAS

En la Tabla 1.1. *Plantas de metanol a partir de recursos no fósiles operativas, en construcción o proyectadas*

Tabla 2.2. *Reacciones de gasificación del carbón*

Tabla 2.3. *Propiedades del metanol, gasolina y diésel como combustibles*

Tabla 3.4. *Composición de diferentes materiales lignocelulósicos*

Tabla 3.5. *Reacciones de gasificación*

Tabla 3.6. *Límites superiores admisibles para el gas de síntesis según distintas aplicaciones*

Tabla 3.7. *Comparación de la eficacia de eliminación de alquitranes para distintas tecnologías de absorción en húmedo*

Tabla 3.8. *Métodos convencionales para eliminar azufre del gas de síntesis derivado de una gasificación*

Tabla 3.9. *Términos del modelo matemático LHHW para las reacciones cinéticas del modelo de Bussche y Froment*

Tabla 3.10. *Valores de A y B para el Kinetic Term y Adsorption Term del modelo de Bussche y Froment*

Tabla 4.11. *Composición porcentual de algunos residuos madereros*

Tabla 4.12. *Composición porcentual de la biomasa utilizada como materia prima de proceso*

Tabla 4.13. *Características del metanol de Grado A y Grado AA*

Tabla 5.14. *Reacciones químicas introducidas en el reactor REquil para la gasificación de la biomasa*

Tabla 5.15. *Composición molar a la salida del reactor REquil para la gasificación de la biomasa*

Tabla 5.16. *Composición molar a la salida del RYield para la gasificación de la biomasa*

Tabla 5.17. *Resumen del balance de materia al absorbedor A – 202*

Tabla 5.18. *Split Fraction en el absorbedor A – 202*

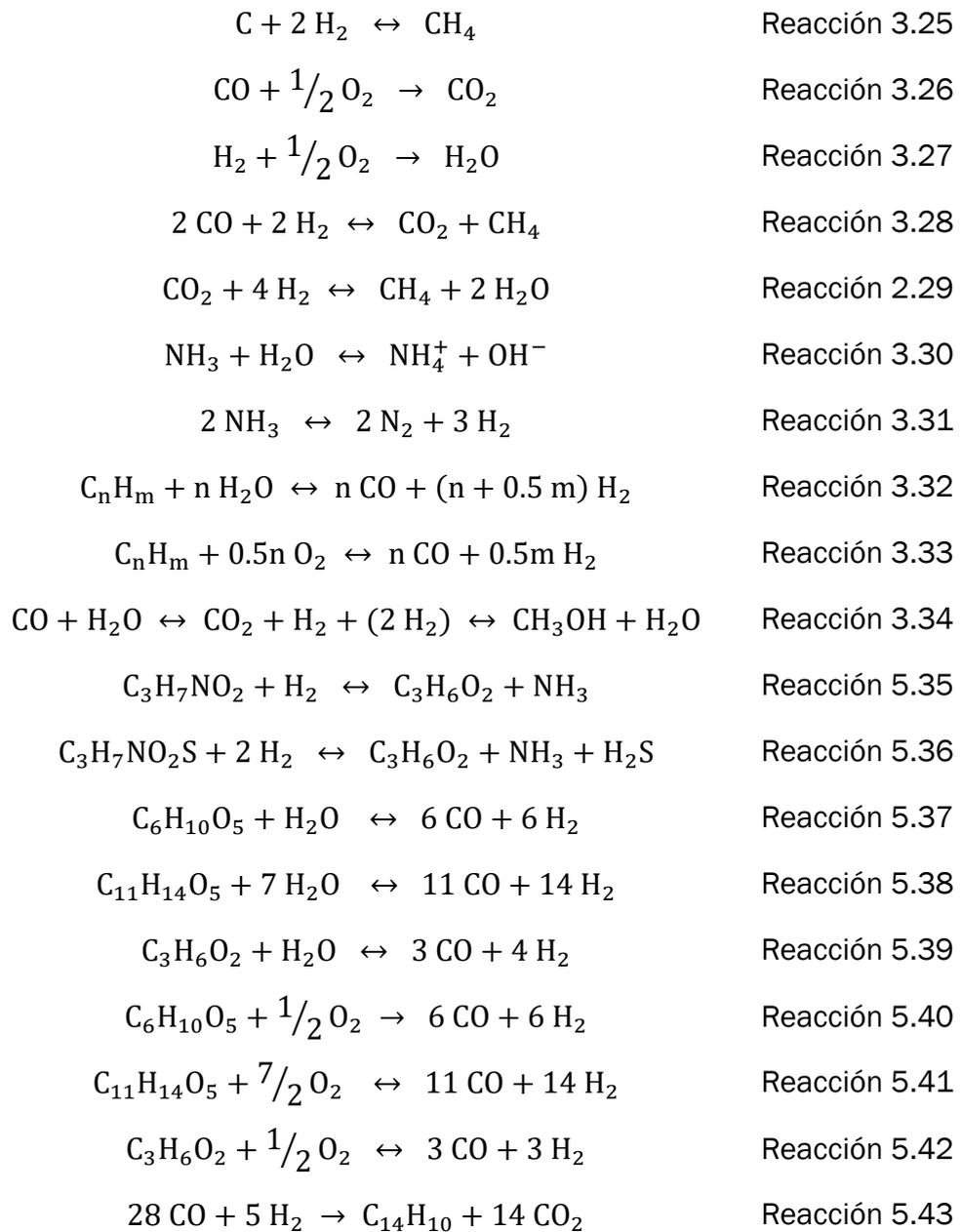
Tabla 5.19. *Condiciones de operación y flujo de condensado en los separadores L-V del tren de compresión*

Tabla 5.20. *Balance de materia del NH<sub>3</sub> en el tren de compresión*

Tabla 5.21. <i>Eliminación de gases durante el tren de compresión</i>	
Tabla 5.22. <i>Resumen del balance de materia al equipo A</i>	214
Tabla 5.23. <i>Split Fraction en el absorbedor A</i>	214
Tabla 5.24. <i>Composición molar de las corrientes de entrada y salida del R</i>	216
Tabla 5.25. <i>Composición molar de las corrientes de entrada y salida del equipo R</i>	218
Tabla 5.26. <i>Resumen del balance de materia al equipo A</i>	221
Tabla 5.27. <i>Split Fraction en el absorbedor A</i>	221
Tabla 5.28. <i>Valores de A y B para el Kinetic Term, Driving Force Term y Adsorption Term introducidas en Aspen Plus para la simulación del reactor de metanol</i>	
Tabla 5.29. <i>Condiciones de operación y datos de diseño del reactor R</i>	302
Tabla 5.30. <i>Composiciones molares de las corrientes de entrada y salida del reactor R</i>	302
Tabla 5.31. <i>Fracciones molares de las corrientes de salida líquida y gaseosa del equipo S</i>	304
Tabla 5.32. <i>Composición másica de las corrientes de salida líquidas y gaseosa del equipo S</i>	304
Tabla 5.33. <i>Condiciones de operación y variables de diseño de la torre D</i>	402
Tabla 5.34. <i>Composición másica de las corrientes de salida de la torre D</i>	402
Tabla 5.35. <i>Condiciones de operación y variables de diseño de la torre D</i>	408
Tabla 5.36. <i>Composiciones másicas de las corrientes de salida de la torre D</i>	408
Tabla 6.37. <i>Resumen de las necesidades energéticas de los equipos simulados</i>	
Tabla 6.38. <i>Condiciones de operación y propiedades termodinámicas del agua de servicios auxiliares</i>	
Tabla 6.39. <i>Resumen de la recuperación energética</i>	

## ÍNDICE DE REACCIONES

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	Reacción 2.1
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	Reacción 2.2
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Reacción 2.3
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Reacción 2.4
$2 \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2$	Reacción 2.5
$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Reacción 2.6
$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Reacción 2.7
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Reacción 2.8
$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$	Reacción 2.9
$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	Reacción 2.10
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}$	Reacción 2.11
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Reacción 2.12
$\text{C} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	Reacción 2.13
$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- + \text{O}_2$	Reacción 2.14
$6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$	Reacción 2.15
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 12 \text{H}_2 + 6 \text{CO}_2$	Reacción 2.16
$\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$	Reacción 2.17
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Reacción 2.18
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Reacción 2.19
$4 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 11 \text{H}_2 + 4 \text{CO}_2$	Reacción 2.20
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	Reacción 2.21
$6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \leftrightarrow 3 \text{H}_2$	Reacción 2.22
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Reacción 2.23
$6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- + \frac{3}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	Reacción 2.24





# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción

La crisis medioambiental supone uno de los retos técnicos y políticos más grandes a los que se ha enfrentado la humanidad en décadas. Desde la era preindustrial las concentraciones de los tres principales gases de efecto invernadero (GEI), el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) y el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), han aumentado un 40 % V/V, un 150 % V/V y un 20 % V/V, respectivamente [1]. La consecuencia directa de la acumulación de estos gases en la atmósfera es un aumento progresivo del forzamiento radiativo (diferencia entre la energía absorbida por la Tierra y la energía irradiada), originándose así el conocido como cambio climático. En la [Figura 1.1. Contribución de diferentes factores al forzamiento radiativo](#) se muestra el poder total de forzamiento radiativo de diferentes factores.

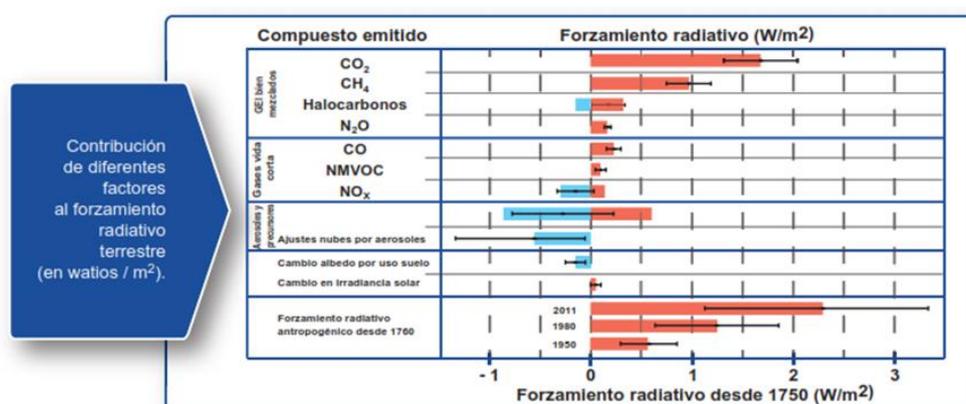


Figura 1.1. Contribución de diferentes factores al forzamiento radiativo terrestre (extraída de [1]).

El efecto más inmediato derivado del aumento de este forzamiento radiativo es el incremento de la temperatura global media de la Tierra, que desde la era preindustrial ha aumentado  $0.85\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]. Las consecuencias de este cambio afectan a otros muchos aspectos naturales como el incremento de la temperatura y del nivel del mar, el incremento en la frecuencia de fenómenos meteorológicos extremos, el aumento en la velocidad de los procesos de desertización y la acidificación de los océanos, entre otras. Estas consecuencias generan un cambio sobre los climas que desestabilizan a las especies autóctonas, causan con ello uno proceso de extinción de especies sin precedentes.

En el quinto informe de evaluación del IPCC [1] se contempla la existencia de cuatro posibles escenarios en base a las emisiones de GEI futuras y al efecto de estas sobre el forzamiento radiativo. Los escenarios posibles se nombran todos ellos con las siglas RCP seguido de un número que indica el futuro forzamiento radiativo medido en ( $W \cdot m^{-2}$ ). Algunos de estos escenarios contemplan la posibilidad de implantar políticas y acuerdos internacionales para paliar el aumento de la concentración de  $CO_2$  atmosférico. En la [Figura 1.2. Escenarios RCP supuestos en base a distintos forzamientos radiativos](#) se muestra los cuatro RCP supuestos.

	FR	Tendencia del FR	[ $CO_2$ ] en 2100
RCP2.6	2,6 $W/m^2$	decreciente en 2100	421 ppm
RCP4.5	4,5 $W/m^2$	estable en 2100	538 ppm
RCP6.0	6,0 $W/m^2$	creciente	670 ppm
RCP8.5	8,5 $W/m^2$	creciente	936 ppm

Figura 1.2. Escenarios RCP supuestos en base a distintos forzamientos radiativos (extraída de [1]).

En todos estos escenarios, las repercusiones del cambio climático, como el aumento de la temperatura media global ([Figura 1.3. Evolución de la temperatura media global para los cuatro escenarios RCP supuestos](#)), la acidez de los océanos ([Figura 1.4. Evolución del pH oceánico para los cuatro escenarios RCP supuestos](#)) o la elevación del nivel del mar ([Figura 1.5. Evolución del nivel de mar para los cuatro RCP supuestos](#)), seguirán al alza, incluso en el escenario más favorable.

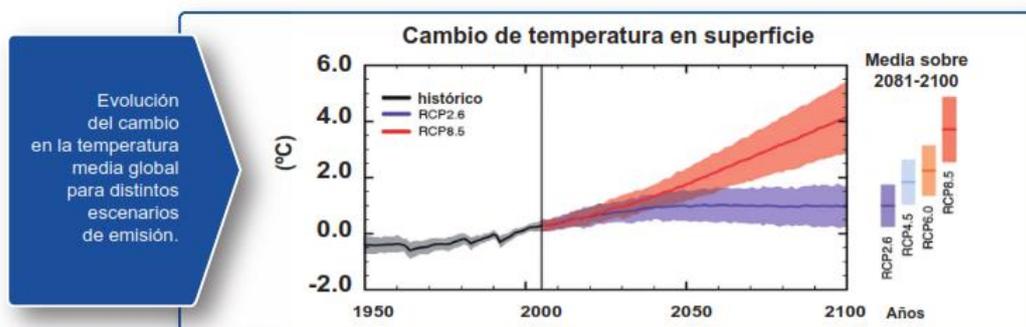


Figura 1.3. Evolución de la temperatura media global para los cuatro escenarios RCP supuestos (extraída de [1]).

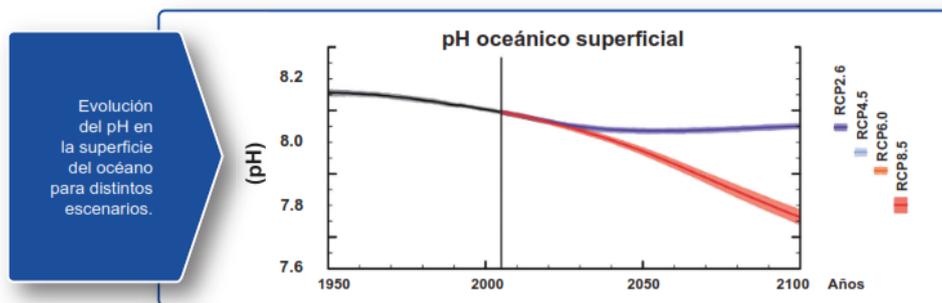


Figura 1.4. Evolución del pH oceánico para los cuatro escenarios RCP supuestos (extraída de [1]).

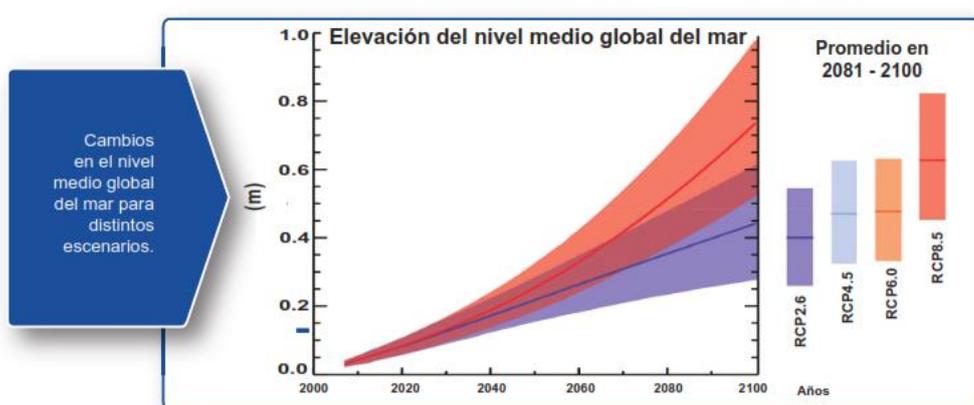


Figura 1.5. Evolución del nivel del mar para los cuatro RCP supuestos (extraída de [1]).

Con el objetivo de minimizar el cambio climático y lograr el mejor de los escenarios climáticos posibles, la organización de las Naciones Unidas crea el proyecto de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. La Unión Europea (UE), y España como país miembro, manifiestan el firme compromiso con los objetivos de la Agenda 2030. Las características de los objetivos de desarrollo sostenible de la Agenda 2030 pretenden además compatibilizar esta lucha por el cambio climático con una economía resiliente y una sociedad sana y libre de pobreza [2]. Este proyecto pretende enmarcarse dentro de los objetivos sostenibles de esta Agenda 2030, apostando por nuevas tecnologías que minimicen el impacto climático, por un producto con alta implantación en el mercado y fomentando la economía de la región.

El metanol es el alcohol más producido a escala industrial por sus numerosas aplicaciones en la industria química, por su capacidad para ser utilizado como combustible en motores de combustión interna y por suponer un almacén de hidrógeno seguro y fácil de transportar. Los procesos convencionales de producción de metanol utilizan recursos fósiles como el metano y el carbón, lo cual no se alinea

con los objetivos de sostenibilidad de la Agenda 2030. Ambos son dos recursos no renovables, cuyas reservas empiezan a agotarse, lo que aumentará la tensión política entre países demandantes de estos productos, como el caso de España, y los países exportadores. Ante este contexto, es más que probable que el precio de estos y de los productos derivados de su tratamiento se vean encarecidos, originando situaciones de pobreza e inestabilidad económica.

En este escenario, la biomasa se presenta como una fuente de carbono y energía renovable y sostenible que ayudaría a reducir el impacto medioambiental y paliar las posibles desigualdades sociales. El beneficio medioambiental derivado del uso de biomasa, tanto como una fuente material como una fuente energética reside en su propio proceso productivo. Toda biomasa se genera mediante un proceso fotosintético en el que ha debido absorberse  $\text{CO}_2$  atmosférico. Si durante su tratamiento se liberara  $\text{CO}_2$ , este se vería contrarrestado por el  $\text{CO}_2$  que previamente fue absorbido durante su síntesis. De esta manera se genera un ciclo de carbono cerrado que no se produce durante el tratamiento de recursos fósiles tal y como se muestra en la [Figura 1.6. Ciclo del carbono para la biomasa y para recursos fósiles.](#)

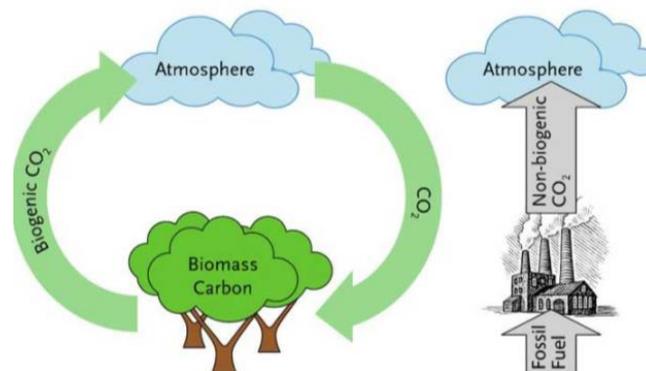


Figura 1.6. Ciclo del carbono para la biomasa y para recursos fósiles

La biomasa constituye un recurso ilimitado del que muchos de los países miembros de la UE disponen en grandes cantidades. España en concreto es un país importador de recursos fósiles, lo que lo sitúa en un contexto en el que apostar por nuevas tecnologías que incrementen su independencia y autonomía industrial sería profundamente beneficioso. Dentro de España, la comunidad de Castilla y León es segunda comunidad autónoma que más biomasa genera anualmente, solo detrás de Andalucía [3]. Según datos de la Junta de Castilla y León, la recogida de desechos forestales es de 7 millones de toneladas métricas anuales, mientras que la de residuos agroalimentarios es de 5 347 millones de toneladas, lo que en unidades equivalente de petróleo (tep) se traduciría en 3 millones de tep y 2 millones de tep, respectivamente [4]. Con estos datos, Castilla y León está en posición de poder hacer una apuesta segura por la biomasa como fuente energética y material para sustituir

los hidrocarburos. Actualmente Castilla y León cuenta con tan solo cuatro centrales térmicas que producen electricidad a partir de biomasa, a diferencia de Andalucía, que sí consigue explotar mucho más su potencial energético, con la presencia de 18 centrales térmicas [5]

En cuanto a la producción de metanol a partir de biomasa, la tecnología está aún poco desarrollada, existiendo en el año 2019, solo una operativa en Canadá (desde 2011) [6] que procesa madera tratada. Solo una de las plantas que está actualmente en construcción proyecta trabajar con residuos, concretamente con residuos forestales. En la [Tabla 1.1. Plantas de metanol a partir de recursos no fósiles operativas, en construcción o proyectadas](#) se muestra las plantas de producción de metanol a partir de recursos no fósiles operativas o en construcción en el año 2019.

Tabla 1.1. Plantas de metanol a partir de recurso no fósiles operativas, en construcción o proyectadas (extraída de [6]).

Country	Company	Start-Up Year	Capacity (kt/y)	Main Product	Feedstock
<i>Currently in operation</i>					
Netherlands	BioMCN	2010	200	Biomethanol	Glycerine
Sweden	BioDME	2011	1.5	BioDME	Black liquor
Canada	Enerkem	2011	4	Syngas, biomethanol	Treated wood
<i>Under construction or proposed</i>					
Sweden	Chemrec & Dom-sio Fabriker	Late 2012	100	BioDME, biomethanol	Black liquor
Sweden	Varmlands Metanol	2015	100	Biomethanol	Forest residue
Netherlands	Woodspirit	2015	400–900	Biomethanol	Wood
Poland	PKE & ZAK	2015	Up to 550	Heat & power, biomethanol, chemicals	Up to 10% biomass, coal
Germany	DeBioM			Biomethanol	Wood

La implantación de este tipo de plantas en Castilla y León, y en general en toda España, no solo tendría beneficios medioambientales, sino también económicos y sociales. El metanol es un producto altamente demandado, cuya producción es prácticamente una apuesta segura.

## 1.2. Objetivos y descripción del proyecto

El presente trabajo tiene como objetivo principal definir las operaciones necesarias para transformar la biomasa en metanol. Para ello el trabajo se ha dividido en 6 capítulos, cada uno de los cuales con su propio objetivo individual.

- Inicialmente, en el Capítulo 2. EL METANOL, SISTEMA DE PRODUCCIÓN Y APLICACIONES se presenta la molécula de metanol, sus procesos de producción a escala industrial y sus aplicaciones. Con este apartado se pretende ofrecer una visión global sobre el metanol, tanto en un sentido industrial como en un sentido comercial.
- En el siguiente Capítulo, el 3. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE BIOMASA se aborda una revisión bibliográfica sobre las operaciones industriales necesarias para transformar la biomasa en metanol. Se incluyen indicaciones sobre los equipos más relevantes, así como datos sobre rendimientos y eficacias. Con este apartado se definen las operaciones que son necesarias en el proceso industrial.
- En el Capítulo 4. METODOLOGÍA se establecen las bases de diseño que se utilizarán posteriormente en la simulación en Aspen Plus. Se definen las composiciones de las materias primas del proceso, la composición del producto final y la capacidad de la planta que se va a diseñar.
- El siguiente Capítulo, en el 5. SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS, se expone la simulación realizada por dicho software de la planta de metanol a partir de biomasa que se ha diseñado. Con ello se quiere aportar datos acerca de los flujos materiales necesarios, condiciones de operación y secuencia de los equipos. Se definirán aquí los balances de materia.
- El apartado 6. ANÁLISIS ENERGÉTICO se muestran los consumos energéticos de los equipos involucrados en el tratamiento de la corriente de proceso. Se ofrece además una propuesta de recuperación energética y un análisis de la eficiencia energética que supone dividir las compresiones en múltiples etapas.
- En el apartado 7. CONCLUSIONES se analizan las ventajas y desventajas de las instalaciones que utilizan biomasa como materia prima.

## 2. EL METANOL, SISTEMAS DE PRODUCCIÓN Y APLICACIONES

### 2.1. El metanol

El metanol, también denominado alcohol metílico o carbinol, es el alcohol más sencillo, constituido por un grupo metilo unido al grupo funcional hidroxilo, tal y como se esquematiza en la [Figura 2.7. Molécula de metanol](#). Su fórmula empírica es CH<sub>4</sub>O, aunque habitualmente se le denomina por su fórmula desarrollada, CH<sub>3</sub>OH, para hacer hincapié en el grupo hidroxilo característico de los alcoholes.

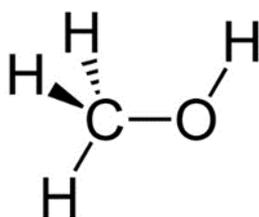


Figura 2.7. Molécula de metanol

A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero e incoloro, con una densidad de 791,8 kg·m<sup>-3</sup> y de olor frutal penetrante. Es miscible en agua (soluble en todas sus proporciones) debido a la similitud entre las dos moléculas: ambas son moléculas pequeñas, polares y al presentar grupos hidroxilos, pueden establecer entre ellas puentes de hidrógeno. El metanol es también miscible en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Es importante destacar además la elevada toxicidad que presenta esta molécula para el ser humano. El metanol es inicialmente transformado en formaldehído en el hígado y posteriormente, durante el metabolismo celular, se transforma en ácido fórmico. Este último, también denominado ácido metanoico (H-COOH), es el verdadero responsable de la toxicidad del metanol, ya que inhibe la acción de la citocromo oxidasa, interfiriendo en el transporte de electrones de la cadena respiratoria. Además, inhibe la función mitocondrial de la retina y aumenta el estrés oxidativo. Como consecuencia, el metanol ingerido puede producir ceguera, sordera y problemas hepáticos graves como la cirrosis, y en los casos más extremos, la muerte. Inhalado produce inflamación de las vías respiratorias y en contacto con la piel puede generar dermatitis crónica [7].

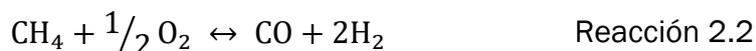
## 2.2. Sistemas de producción de metanol

El condicionante principal de los procesos de producción de metanol es la fuente de carbono. Los primeros procesos industriales utilizaban carbón como materia prima, pero con el desarrollo de nuevos catalizadores, más reactivos y eficientes, el carbón se vio desplazado por el gas natural. Los nuevos catalizadores eran mucho más sensibles a la presencia de contaminantes, y su aplicación en los procesos con carbón era poco eficiente dado que disminuían su vida útil. Por el contrario, el gas natural se puede depurar más fácilmente, lo que aumentó la economía del proceso al introducir una alimentación más depurada y libre de impurezas dañinas para los catalizadores.

### 2.2.1. Metanol a partir de metano

Constituye el proceso industrial más implementado actualmente, siendo el responsable del 90 % de la producción mundial de metanol [8]. La fuente principal de carbono es el metano, componente principal del gas natural. El gas natural es una mezcla de compuestos gaseosos rica en hidrocarburos de cadena corta ( $C_1$  a  $C_7$ ), donde el metano es el responsable de entre el 85 - 55 % del volumen total, dependiendo del tipo de yacimiento [9]. Sin embargo, la normativa europea exige cierta calidad en el gas natural que circula por los gaseoductos comunitarios [10]. Para cumplir las especificaciones demandadas, habitualmente la proporción de metano debe ser superior al 90 % V/V, la de  $CO_2$  menor al 4 % V/V (gas diluyente) y al 1 % V/V de  $O_2$  (gas corrosivo). Las impurezas más relevantes para el proceso son las que contienen átomos de azufre en su estructura. El sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) es el contaminante mayoritario, aunque tras los procesos de depuración llevados a cabo en los mismo yacimientos, su concentración es del orden de ppmv [11]. Sin embargo, pese a encontrarse en cantidad tan mínimas, el sulfuro de hidrógeno es un gas con alto poder de efecto invernadero, altamente tóxico y muy dañino para los equipos, especialmente para los catalizadores, por lo que se hace necesaria una eliminación más exhaustiva antes de comenzar el proceso industrial. Por tanto, la primera etapa en este tipo de plantas de metanol es desulfurar el gas natural.

Tras este pretratamiento, la siguiente etapa es la formación del gas de síntesis. El gas de síntesis es una mezcla gaseosa muy reactiva, constituida principalmente de  $CO$ ,  $H_2$  y  $CO_2$ , que supone el reactivo en la etapa de síntesis de metanol. Para lograr dicha mezcla gaseosa es necesario someter al metano a tres reacciones: reformado al vapor ([Reacción 2.1](#)), oxidación parcial ([Reacción 2.2](#)) y oxidación completa ([Reacción 2.3](#)), cuyas entalpías de reacción ( $\Delta H_r$ ) son  $206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $-802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. La proporción de estas tres reacciones es determinante en la composición final del gas de síntesis.



Otra reacción muy importante es, la denominada habitualmente por su nombre en inglés, *water-gas shift* (WGS) ([Reacción 2.4](#)). Es una reacción de equilibrio y exotérmica ( $\Delta H_r = -41.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [12], que involucra a los productos y reactivos de las reacciones anteriores, lo que puede modificar sus proporciones a la salida de la fase reactiva.



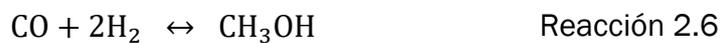
Durante esta etapa se debe controlar la entrada de reactivos ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ ) para ajustar y controlar la proporción final de  $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{H}_2$ . Una forma muy habitual de caracterizar el gas de síntesis es a través del número estequiométrico S, el cual se calcula aplicando la [Ecuación 2.1](#).

$$S = \frac{\text{mol H}_2 - \text{mol CO}_2}{\text{mol CO} + \text{mol CO}_2} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Para la producción de metanol, y bajo condiciones ideales, S debe valer 2. Sin embargo, la síntesis de metanol se ve favorecida para concentraciones de  $\text{H}_2$  superiores a su valor estequiométrico, por lo que habitualmente para este proceso se suelen alcanzar valores de S de entre (2,8 – 3). Otro parámetro que es importante controlar es la concentración de  $\text{CO}_2$ . A diferencia del  $\text{H}_2$ , el  $\text{CO}_2$  a altas concentraciones actúa como inhibidor en la síntesis de metanol, por lo que se recomienda que su valor oscile entre el (3 – 8) % mol [8], [13]. Para conseguir la alta proporción de  $\text{H}_2$  es necesario que la reacción mayoritaria sea la de reformado al vapor. El inconveniente principal de esta reacción es la elevada energía que demanda, lo que se traduce en un alto consumo energético. Con el objetivo de aumentar la eficiencia energética del proceso se “acoplan termodinámicamente” las Reacciones [2.1](#) y [2.2](#), obteniéndose el denominado proceso como autotérmico ([Reacción 2.5](#)).



La siguiente etapa es la síntesis de metanol. Durante este proceso se transforma el gas de síntesis en metanol según dos reacciones: hidrogenación del monóxido de carbono ([Reacción 2.6](#)) e hidrogenación del dióxido de carbono ([Reacción 2.7](#)), cuyas entalpías de reacción son  $- 90.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $- 49.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [12], respectivamente,



siendo importante de nuevo la influencia de la reacción WGS ([Reacción 2.4](#)).

Esta etapa se ve limitada por el equilibrio de las Reacciones [2.6](#) y [2.7](#), por lo que consiguen conversiones muy bajas. Los primeros procesos (procesos BASF) operaban a temperaturas de entre  $(320 - 450) \text{ }^\circ\text{C}$  y a presiones muy elevadas, próximas a los  $(250 - 300) \text{ bar}$ , con catalizadores basado en  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}/\text{CuO}$ . Con el desarrollo de nuevos catalizadores, basado en  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se consigue mejorar notablemente las condiciones de operación, especialmente las presiones de trabajo, que oscilan entre los  $(50 - 100) \text{ bar}$ , y las temperaturas entre  $(200 - 300) \text{ }^\circ\text{C}$ . Este nuevo tipo de plantas industriales recibieron el nombre de procesos ICI, y son los más implementados [8]. Según los proveedores de los catalizadores basados en  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se recomienda que las proporciones de  $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{H}_2$  sean de 5:28:63 en moles.

Tras la etapa de síntesis, se encuentra ya la última etapa, que consiste en la purificación de los productos. Durante la etapa de síntesis se producen subproductos que reducen la pureza final. Entre las impurezas más comunes está la acetona, el ácido carboxílico y otros alcoholes, como el etanol o el propanol [14]. Además, se debe tener en cuenta que la etapa de síntesis tiene una conversión en torno al  $(50 - 60) \%$ , por lo que también es necesario eliminar los reactivos que no han reaccionado y recircularlos a la etapa de síntesis.

A modo de resumen, en la [Figura 2.8. Diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de metano](#) se expone el diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de metano.

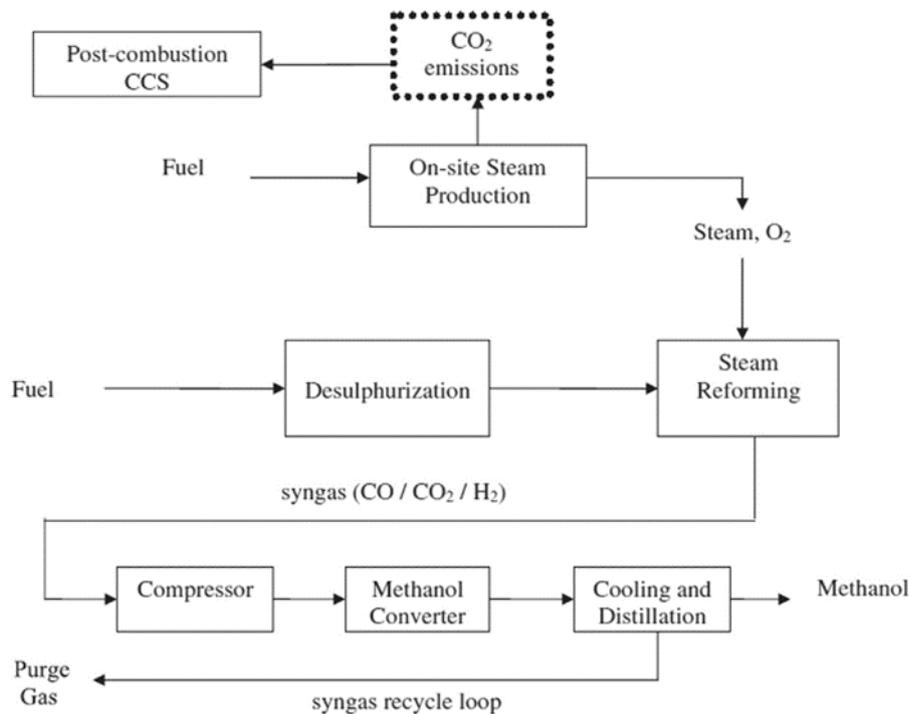


Figura 2.8. Diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de metano (extraída de [15]).

## 2.2.2. Metanol a partir de carbón

Son procesos claramente en desuso debido a su alto impacto medioambiental y a las políticas actuales que desincentivan el uso del carbón. Durante este proceso se generan entre (2.37 – 3.52) toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de metanol producido, además de necesitarse entre (1.42 – 1.59) tonelada de carbón equivalente para producir una tonelada de metanol.

A grandes rasgos, las etapas que definen este proceso son similares a las del proceso a partir de metano. Las diferencias más relevantes derivan de la imposibilidad de desulfurar el carbón antes de su transformación en gas de síntesis, y de la baja proporción de hidrógeno que presenta el carbón.

La primera etapa consiste en gasificar el carbón. Este proceso se lleva a cabo en un gasificador, y tiene como objetivo transformar el producto sólido carbonoso en una mezcla gaseosa rica en CO y H<sub>2</sub>. Para llevar a cabo estas transformaciones químicas es necesario un agente de gasificación, el cual suele ser aire, O<sub>2</sub> o vapor de agua. Las condiciones de operación varían en función del tipo de gasificador, siendo los de arrastre los más utilizados en el para tratar carbón. Para este tipo de reactores,

las temperaturas de operación se sitúan por encima de los 1 300 °C y las presiones por encima de los 2 MPa [16]. Durante el proceso de gasificación se generan numerosos productos intermedios, muy reactivos, que hacen difícil generalizar el proceso. En base a los productos que se obtienen, se habla de las reacciones mostradas en la [Tabla 2.2. Reacciones de gasificación del carbón](#).

Tabla 2.2. Reacciones de gasificación del carbón (copiada de [16]).

REFORMADO AL VAPOR DEL CARBÓN	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Reacción 2.8
OXIDACIÓN PARCIAL DEL CARBÓN	$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$	Reacción 2.9
OXIDACIÓN COMPLETA DEL CARBÓN	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	Reacción 2.10
REACCIÓN DE BOUDOUARD	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	Reacción 2.11
METANIZACIÓN	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	Reacción 2.12
METANIZACIÓN DEL CARBÓN	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	Reacción 2.13
REFORMADO AL VAPOR DEL METANO	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	Reacción 2.1
WATER – GAS SHIFT	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 2.4

La gasificación presenta numerosos inconvenientes con respecto al proceso a partir de gas natural. El primero de ellos es la formación de alquitranes en el seno del reactor. Durante la gasificación se forman compuestos aromáticos, muy reactivos, que reaccionan con las moléculas que conforman la mezcla gaseosa derivada del gasificador, generando estructuras más complejas que pueden originar problemas de suciedad en los equipos y de obstrucción de los mismo. Muchos de los esfuerzos actuales están dirigidos a reducir la formación de alquitranes durante las gasificaciones [8]. Aumentar la temperatura del gasificador por encima de los 1 000 °C ha demostrado ser muy efectivo ya que a esas temperaturas los alquitranes experimentan reacciones de craqueo que los descomponen en moléculas más pequeñas y reactivas, motivo por el cual los gasificadores de arrastre son los más empleados en el tratamiento del carbón [17]. Otro punto de estudio importante de centra en investigar catalizadores que minimicen su formación a temperaturas más bajas, de entre (750 – 850) °C. Los más destacados en este sentido son la dolomita, la olivina y la limonita [17], [18], ya que son compuestos muy abundantes en la corteza terrestre y, por tanto, muy económicos.

Otro gran inconveniente de la gasificación del carbón es la baja proporción de H<sub>2</sub> a la salida del reactor. La proporción de H/C en la estructura del carbón es muy inferior a la del gas natural, por tanto, se obtiene un gas de síntesis cuyo número

estequiométrico S es notablemente inferior al recomendado para la etapa de síntesis de metanol. Este hecho obliga a aumentar la concentración de H<sub>2</sub> en el gas de síntesis a la salida del gasificador. Existen dos métodos para aumentar su concentración [15]. El primero consiste en introducir una nueva etapa reactiva en la que se favorezca la reacción *water-gas shift* introduciendo agua en exceso. A través de esta reacción se reduce el contenido de CO a costa de transformarlo en CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. El problema derivado de esta etapa es que se incrementa la proporción de CO<sub>2</sub> en el gas de síntesis, por lo que será necesaria una etapa posterior que permita eliminar selectivamente este compuesto. La otra alternativa consiste en introducir directamente H<sub>2</sub> al gas de síntesis. El inconveniente de esta alternativa es la fuente de H<sub>2</sub>. La electrólisis del agua es una de las opciones más atractivas ya que se puede regular el flujo de H<sub>2</sub> generado para ajustarse a la demanda de la planta. El problema es el alto consumo energético de esta operación, lo que incrementaría el impacto ambiental y los costes de operación

El último inconveniente asociado al uso de carbón es el alto contenido de impurezas que se generan durante la gasificación. Entre los más destacados se encuentran los compuestos de azufre, debido a su alto impacto medioambiental y elevada toxicidad sobre los catalizadores. Tras la gasificación, este azufre se encuentra mayoritariamente en forma de H<sub>2</sub>S y mercaptanos, aunque también se presenta en forma de sulfuro de carbonilo (COS) y óxido de azufre (SO y SO<sub>2</sub>) [8]. Dada su elevada toxicidad sobre los catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su eliminación es importante para la economía del proceso. Habitualmente, el CO<sub>2</sub> y los compuestos de azufre se retiran conjuntamente en una etapa previa a la de síntesis de metanol. Los procesos más utilizados son el Rectisol el Selexol y el MDEA [19], en los cuales la eliminación se lleva a cabo por proceso de absorción.

Tras el acondicionamiento del gas de síntesis, el gas ya puede pasar a la etapa de síntesis de metanol. El proceso es similar al que tiene lugar en las plantas que utilizan metano, pues las reacciones (2.6, 2.7 y 2.4) y el tipo de catalizador empleados son los mismo para ambos procesos.

La última etapa consiste de nuevo en depurar y purificar el metanol de salida de la etapa reactiva con el uso de torres de destilación. En la [Figura 2.9. Diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de carbón](#) se puede observar la secuencia de procesos necesaria en las plantas de metanol a partir de carbón.

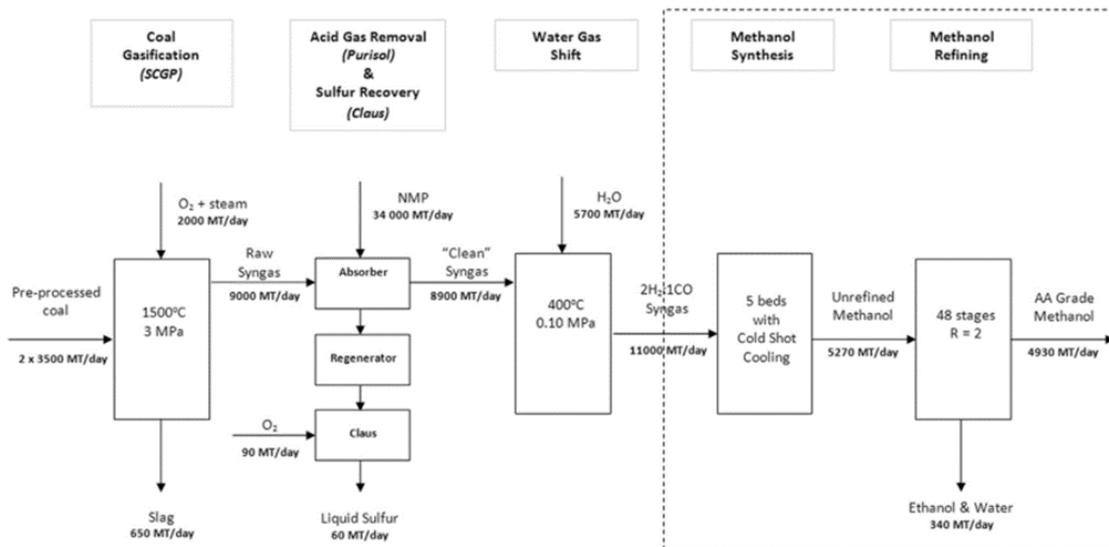


Figura 2.9. Diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de carbón (extraída de [15]).

### 2.2.3. Metanol por hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>

Este proceso se presenta como una alternativa para revalorizar el CO<sub>2</sub> producido en aplicaciones industriales. A través de la hidrogenación del CO<sub>2</sub> se puede obtener metanol según la Reacción 2.7, la cual presenta una entalpía de reacción de  $-49.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La desventaja de este proceso se encuentra en la propia molécula de CO<sub>2</sub>, la cual es muy estable y poco reactiva ( $\Delta G^{\circ} = -400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [8].



Utilizar esta molécula como reactivo lleva asociado un mayor consumo energético para optimizar el proceso de síntesis y la necesidad de catalizadores más estables y activos que permitan reducir la energía de activación de la reacción. Sin embargo, el proceso también presenta numerosas ventajas derivadas de la molécula de CO<sub>2</sub>. En primer lugar, es una molécula no inflamable, no tóxica y no corrosiva, por lo que su manejo es seguro y es fácilmente transportable en fase líquida en condiciones de presión y temperatura moderadas. Por otro lado, al obtenerse como subproducto de otras operaciones industriales, es barato y abundante, y muchas de las industrias ya cuentan con sistemas de captación de CO<sub>2</sub>, por lo que su implantación no sería muy costosa para algunas de ellas [8].

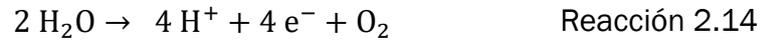
Para poder abordar este proceso es necesaria además una fuente de H<sub>2</sub>. El valor medioambiental de este sistema estará muy ligado a dicha fuente. Actualmente la principal vía para obtener H<sub>2</sub> sigue siendo el reformado al vapor de hidrocarburos, principalmente de metano ([Reacción 2.1](#)), lo que puede poner en duda la sostenibilidad del proceso, al no ser una fuente renovable y generar emisiones carbonosas a la atmósfera. Por tanto, gran parte de los esfuerzos a día de hoy se centran en encontrar una fuente de H<sub>2</sub> renovable, autónoma y eficiente que permita asegurar la sostenibilidad del proceso.

Una de las alternativas más estudiadas para la producción de H<sub>2</sub> es la hidrólisis del agua. El agua es un recurso más o menos ilimitado, y no se generan residuos derivados del proceso. Su principal desventaja es el alto consumo energético. Si la fuente de energía procede de fuentes renovables, como la fotovoltaica, la eólica o la hidráulica, la sostenibilidad del proceso está asegurada. El problema de estas fuentes de electricidad es su dependencia hacia ciertas condiciones climáticas, así, la fotovoltaica será más rentable en verano, la eólica en primavera y otoño, y la hidráulica en otoño e invierno. De ello deriva la pérdida de autonomía sobre la producción dado que estará sujeta a la cantidad de electricidad que pueda recaudarse de estas fuentes.

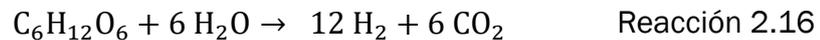
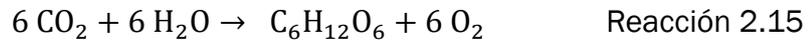
Otra fuente renovable es obtener el H<sub>2</sub> a partir de biomasa. El proceso de obtención sería similar al llevado a cabo en las plantas de producción de metanol a partir de carbón. Inicialmente la biomasa es sometida a gasificación, seguida de una etapa de eliminación de impurezas y posteriormente se favorece la reacción WGS para aumentar la proporción de H<sub>2</sub> y reducir la de CO hasta concentraciones muy por debajo de los requeridos en la síntesis de metanol [17]. Como consecuencia, la mayor parte del carbono derivado de la gasificación pasa a encontrarse como CO<sub>2</sub>. Hidrógeno y dióxido de carbono son separados en una etapa posterior, con lo que ya se dispondría de H<sub>2</sub> derivado de una fuente renovable. El problema es que el proceso también genera CO<sub>2</sub>, lo que haría perder la función como sumidero de GEI que tiene el proceso de hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>.

Actualmente existen distintas líneas de investigación que utilizan microorganismos como sistemas productores de H<sub>2</sub>. Ciertas bacterias, en condiciones anóxicas, llevan a cabo digestiones anaerobias capaces de transformar residuos orgánicos en biogás (CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>). Durante este proceso metabólico, se genera H<sub>2</sub> que es rápidamente consumido por bacterias metanogénicas o hidrogenotróficas para transformarlo en CH<sub>4</sub>. El objetivo de algunas investigaciones consiste en reducir la actividad de estos últimos microorganismos, limitando la conversión de H<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>. [20]. Otras líneas de investigación se centran en microalgas que, bajo ciertas condiciones, son capaces de producir H<sub>2</sub> durante sus procesos fotosintéticos [21]. Esto se debe a que, en condiciones anaerobias y en oscuridad, ciertas algas son capaces de producir la enzima hidrogenasa. Cuando esta enzima es expuesta a la luz, y en ausencia de oxígeno, es capaz de canalizar la producción

de protones, derivados de la biofotólisis de agua, a hidrógeno gaseoso según se muestra en la [Reacción 14](#).



El principal inconveniente de este proceso es que las hidrogenasas no son tolerantes a la presencia de oxígeno, por lo que son inactivadas tras periodo cortos de reacción. La solución es acoplar los procesos fotosintéticos ([Reacción 2.15](#)), productores de carbohidratos, con la fase biofotolítica productora de  $\text{H}_2$  ([Reacción 2.16](#)).



Ambos procesos deben aislarse temporalmente, pues la primera reacción es productora de  $\text{O}_2$ , lo que inhibiría la segunda [21]. El problema de estos sistemas biológicos es el bajo rendimiento debido a la lenta velocidad de los procesos metabólicos. Las líneas de investigación actuales se centran en la ingeniería genética para aumentar las velocidades y hacer a los organismos más tolerantes a compuestos inhibitorios.

### 2.3. Aplicaciones

El metanol es el alcohol más producido mundialmente, seguido de cerca por el etanol. En 2016 la producción de metanol alcanzó los  $92 \cdot 10^6$  t anuales ( $116.2 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> anuales) [8] mientras que la producción de etanol alcanzó los 79.4 t anuales ( $98.4 \cdot 10^6$  gal) [22]. Gran parte del interés que tienen estos dos alcoholes reside en su uso como combustibles en motores de combustión interna. Las mezclas metanol – gasolina y etanol – gasolina son aptas para su uso en dichos motores sin la necesidad de generar grandes modificaciones. Aunque estas no son sus únicas aplicaciones, el acusado aumento que ha tenido su producción se debe, en parte, a su uso como co – combustibles. En el año 2008, el uso de metanol distando a

mezclas con gasolina se situaba en 3 091 t anuales mientras que en el 2013 su consumo alcanzó los 9 224 t anuales. Esto implica un aumento de casi el 300 % solo en 5 años. Entre los productos derivados del metanol, la demanda de olefinas y de propileno ha sido la de mayor crecimiento. Desde el año 2011 hasta el año 2016 la demanda de estos compuestos ha aumentado desde el 11 % hasta el 22 % [15]. Son, sin lugar a dudas, los productos derivados del metanol que mayor crecimiento han experimentado en los últimos años.

El resto de aplicaciones, como la producción de formaldehído, ácido acético o metil terc - butil éter, entre otros, también experimentaron un aumento, pero en ningún caso se alcanzó el grado de incremento de las aplicaciones anteriores (ver [Figura 2.10. Demanda de metanol según sus aplicaciones en el año 2011 \(a la izquierda\) y en el año 2016 \(a la derecha\)](#)). Un actor muy importante en este escenario es el continente asiático, que en el año 2016 demandó aproximadamente el 70 % de la producción mundial de metanol. En concreto, China es el país que más ha aumentado su demanda, con un incremento de 80 % en tan solo 5 años, desde el 2011 hasta el 2016 [15].

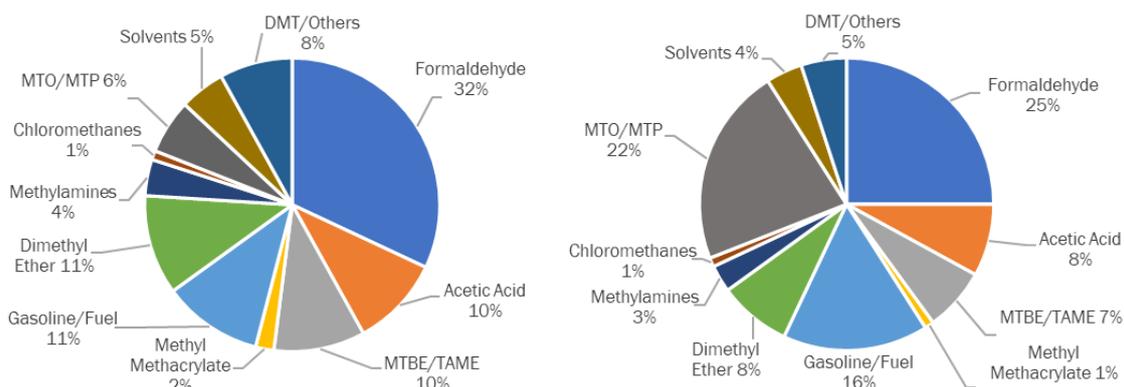


Figura 2.10. Demanda de metanol según sus aplicaciones en el año 2011 (a la izquierda) y en el año 2016 (a la derecha) (copiado de [15]). Las siglas MTBE, TAME, MTO, MTP y DMT derivan de los nombres en inglés de metil terc - butil éter (methyl tert - butyl ether), terc - amil metil éter (tertiary - amyl methyl ether), metanol para olefinas (methanol to olefins), metanol para propileno (Methanol to propylene) y tereftalato de dimetilo (dimethyl terephthalate), respectivamente.

### 2.3.1. Metanol como reactivo de la industria química

Pese al marcado aumento que ha experimentado el metanol como co - combustible en motores de combustión interna, a día de hoy, la demanda principal del metanol se centra en su uso como materia prima para otras muchas industrias químicas como se ilustra en la [Figura 2.10. Demanda de metanol según sus aplicaciones en el año 2011 \(a la izquierda\) y en el año 2016 \(a la derecha\)](#). El metanol no constituye un producto finalista, sino que es el reactivo principal de muchas otras industrias. Entre las pocas aplicaciones como producto final se

encuentras la de disolvente industrial y la de co – combustible. Para el resto de aplicaciones, el metanol constituye uno de los reactivos de proceso.

### 2.2.3. Metanol como combustible para motores de combustión interna

Las características termodinámicas, físicas y químicas del metanol lo convierten en un buen sustituto de los combustibles convencionales en motores de combustión interna (CI), pudiendo ser además un sustituto respetuoso con el medio ambiente. Desde hace varios años la normativa medioambiental de muchos países incentiva el desarrollo e implementación de nuevos sistemas energéticos que vayan en la dirección de minimizar el impacto medioambiental de la actividad antropogénica. Ante esta situación, el metanol se presenta como un magnífico intermediario para la transición desde el coche de combustión (con diésel o gasolina) al coche eléctrico. El metanol es considerado un combustible más eficiente y sostenible dado que durante su combustión en los motores de CI las emisiones de gases de efecto invernadero son menores y, si la materia prima para producir el metanol es renovable, el beneficio medioambiental se ve incrementado [23]. En la [Tabla 2.3. Propiedades del metanol, gasolina y diésel como combustibles](#) se muestran una comparativa entre sus propiedades más relevantes para operar como combustibles.

Tabla 2.3. Propiedades del metanol, gasolina y diésel como combustibles (copiado de [23]).

CARECTERÍSTICA DEL COMBUSTIBLE	METANOL	GASOLINA	DIÉSEL
Fórmula molecular	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>5 - 12</sub>	C <sub>10 - 26</sub>
Peso molecular / g·mol <sup>-1</sup>	32	95 - 120	180 - 200
Contenido de oxígeno / % m/m	50%	0	0
Ratio estequiométrico aire/combustible	6.45	14.6	14.5
Poder calorífico inferior / MJ·kg <sup>-1</sup>	19.66	44.5	42.5
Poder calorífico superior / MJ·kg <sup>-1</sup>	22.3	46.6	45.8
Temperatura de fusión / °C	- 98	- 57	-1 ~ (- 4)
Temperatura de ebullición / °C	64.8	30 - 220	175 - 360
Punto de flash / °C	11	- 45	55
Temperatura de auto - ignición / °C	465	228 - 470	220 - 260
Número de octanos alcanzado	108.7	80 - 98	
Número de octanos en el motor	88.6	81 - 84	
Número de cetanos	3	0 - 10	40 - 55

Límites de inflamabilidad (vol)	6.7 - 36	1.47 - 7.6	1.85 - 8.2
Calor sensible (20 °C) / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	2.55	2.3	1.9
Calor latente / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	1109	310	270
Viscosidad (20 °C) / cP	0.6	0.29	3.9

Son numerosos los beneficios que puede aportar el metanol como combustible al parque automovilístico actual. Probablemente, la ventaja técnica más relevante es que la relación de compresión aumenta significativamente con respecto a los motores de gasolina. La relación de compresión es una medida de la eficiencia energética, es decir, de la cantidad de energía termoquímica que un motor es capaz de transformar en energía mecánica. Se define como el ratio entre el volumen que ocupa la mezcla aire - combustible (aire solo en los motores diésel, dado que el diésel se inyecta posteriormente), situación que se define en Punto Muerto Inferior (PMI) de un motor, y el volumen que se genera tras la detonación de la mezcla aire - combustible, situación definida como Punto Muerto Superior (PMS) (ver [Figura 2.11. Ciclo de Otto en cuatro tiempos](#)). Estas dos situaciones suponen las posiciones extremas en las que puede encontrarse el pistón durante el ciclo termodinámico, y en general, cuanto mayor sea el recorrido del pistón, mayor será la energía mecánica que puede transmitirse a los ejes de las ruedas. Por tanto, el metanol aporta una mejora de la eficiencia energética frente a los motores de gasolina.

Además, el octanaje del metanol es de 109, lo que implica un índice antidetonante mayor que para las gasolinas de mayor calidad, que se sitúa en torno a 98. El octanaje hace referencia a la cantidad de presión que puede aplicarse a un combustible hasta alcanzar su punto de autodetonación. Esta característica está íntimamente ligada con la relación de compresión, pues, cuanto más pueda comprimirse la mezcla aire - combustible dentro del cilindro, menor será el PMI, y por tanto, mayor será la diferencia entre los volúmenes extremos [24].

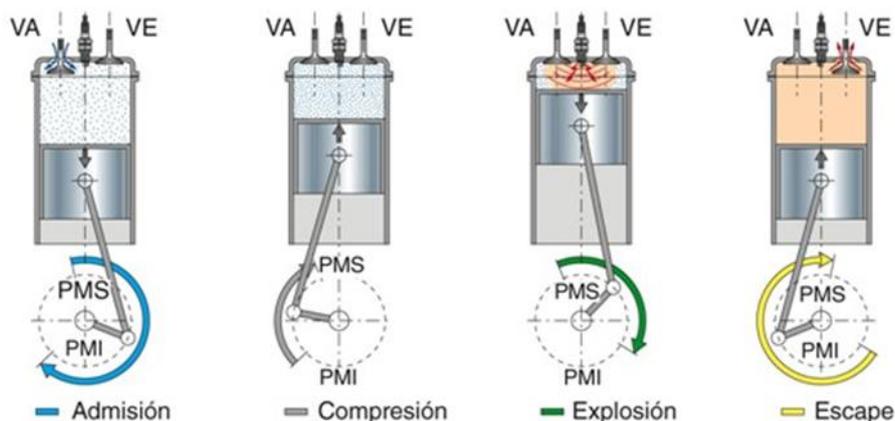


Figura 2.11. Ciclo de Otto en cuatro tiempos (extraída de [25]).

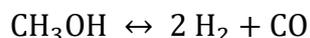
Otra ventaja que presenta el metanol es que las necesidades de aire se reducen. El metanol necesita 6.45 litros de aire para quemar un litro de metanol, mientras que para quemar un litro de gasolina se necesitan 14.6 litros de aire y para un litro de gasóleo 14.5 litros de aire. Esto es debido a que el metanol ya presenta oxígeno en su estructura, por lo que se necesita menos O<sub>2</sub> para oxidarlo completamente a CO<sub>2</sub>. Esto permite reducir el aire puesto en juego en cada pistón, con lo que se consigue disminuir el volumen del PMI, y aumentar así la potencia generada [23].

Cabe destacar como principal desventaja del metanol frente a los combustibles tradicionales su baja densidad energética por unidad de volumen. La densidad energética del metanol es menos de la mitad que para el mismo volumen de gasolina. Este hecho ha incentivado desarrollar combustibles con diferentes proporciones de metanol en su composición. Las mezclas más estudiadas son las de Metanol – Gasolina, Metanol – Diésel, Metanol – Biodiésel, Metanol – Etanol – Gasolina, Metanol – Etanol – Diésel, Metanol – Diésel – Isopropanol , Metanol – Diésel – Dodecanol y Metanol – Gasolina – n-Butanol [15].

### 2.3.3. Metanol como almacén químico de hidrógeno

Uno de los principales inconvenientes que presenta el hidrógeno es su almacenamiento y transporte. Estos problemas derivan de las características físicas y químicas del hidrógeno; es un compuesto altamente inflamable, con un amplio rango de límites de inflamabilidad y tiene además una temperatura de autoignición relativamente baja (580°C). Es un gas muy difícil de licuar (-253 °C) por lo que ha de ser transportado en fase gas. La densidad del gas es notablemente más baja que la de la fase líquida, por lo que se necesitarían grandes depósitos para transportar cantidades relativamente pequeñas de H<sub>2</sub> [26]. Esto hace del hidrógeno un combustible difícil de manejar, y que puede desincentivar su aplicación en el marco energético actual. El metanol se presenta como una molécula que permite transportar y almacenar el hidrógeno de una forma mucho más segura y eficiente. Una vez transportado el metanol es necesario hacerlo reaccionar para poder extraer el H<sub>2</sub> contenido en su estructura.

Uno de estos procesos consiste en la descomposición del metanol ([Reacción 2.17](#)). Se basa en aplicar la reacción inversa de síntesis de metanol ([Reacción 2.6](#)) [8].



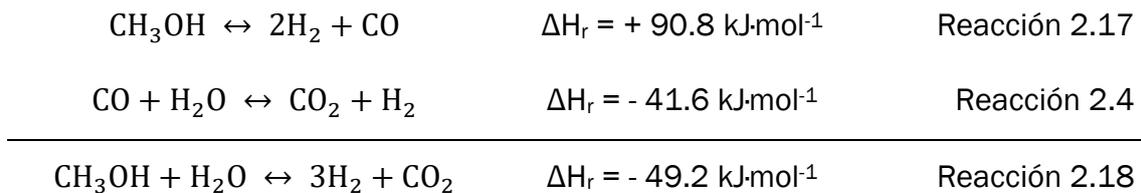
Reacción 2.17

Las desventajas principales de este proceso son que, por un lado, se produce CO, molécula con alto impacto medioambiental y tóxica, la cual no puede ser expulsada directamente a la atmósfera. Por otro lado, la reacción es endotérmica ( $\Delta H_r = 90.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), lo que implica consumir energía para recuperar el H<sub>2</sub> transformado en metanol.

Otro sistema que se plantea como método de recuperación de H<sub>2</sub> es el reformado al vapor del metanol ([Reacción 2.18](#)). Este proceso se ha implementado mucho más que en el anterior gracias a su mayor eficiencia energética y al menor impacto de sus emisiones.

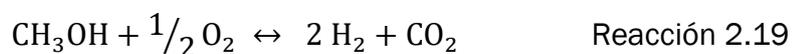


Siendo la reacción anterior es la suma de las Reacciones [2.17](#) y [2.4](#) [8].

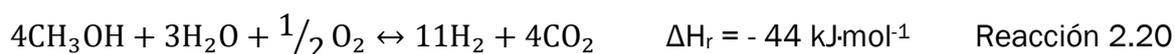


Gracias al acoplamiento térmico que se produce entra la reacción de descomposición del metanol (Reacción 2.17) y la reacción *water - gas shift* (Reacción 2.4), se consigue mejorar la eficiencia energética. Con respecto al anterior, este proceso sustituye las emisiones de CO por CO<sub>2</sub>, gas de efecto invernadero, pero de efecto radiativo notablemente inferior al CO, además de que permite generar más hidrógeno con el mismo metanol.

Pese a la notable mejora que supone descomponer el metanol en presencia de agua, el proceso en su conjunto sigue siendo endotérmico, lo que se traduce en consumo energético. Una solución a este problema es combinar la reacción anterior con reacciones de oxidación parcial del metanol. Las combustiones, parciales o completas, son siempre reacciones exotérmicas, por lo que combinar las reacciones de reformado al vapor con oxidaciones parciales es siempre una alternativa a considerar. La oxidación parcial del metanol se corresponde con la [Reacción 2.19](#).

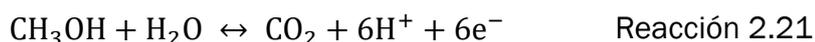


la cual presenta un calor de reacción de 192.3 kJ/mol [8]. Combinando el reformado al vapor del metanol con su oxidación parcial se obtiene la [Reacción 2.20](#).



Gracias a este acoplamiento el proceso es ahora exotérmico del cual, e incluso se puede recuperar energía térmica para otras aplicaciones.

Además de estas alternativas, existe un enfoque totalmente distinto para aprovechar el H<sub>2</sub> almacenado en el metanol que consiste en su electrólisis. La electrólisis del agua es el método que permite producir el hidrógeno de mayor pureza (95.5 – 97.2) % mol. El problema de este proceso es que requiere mucha energía, en torno a 285 kJ por mol de agua disociado. Las mezclas de metanol – agua reducen enormemente el potencial eléctrico desde 1.23 V para el agua pura, hasta 0.03 V para dichas mezclas. La reacción es la misma que en el caso del reformado al vapor del metanol, pero en este caso el tipo de energía empleada es muy distinta. En el reformado al vapor se utiliza energía térmica, mientras que en una electrólisis se emplea corriente eléctrica. Las reacciones en ánodo y cátodo son, respectivamente las Reacciones [2.21](#) y [2.22](#).



En el ánodo se produce la oxidación, dando como resultado la formación de un mol de CO<sub>2</sub>, 6 mol de protones y 6 de electrones. Debido a la diferencia de potencial, los protones se ven atraídos hacia el cátodo, mientras que los electrones viajan por el circuito eléctrico hasta llegar al cátodo (ver [Figura 2.12. Electrólisis de mezclas metanol – agua](#)), donde se encuentran con los protones para formar 3 moles de hidrógeno molecular.

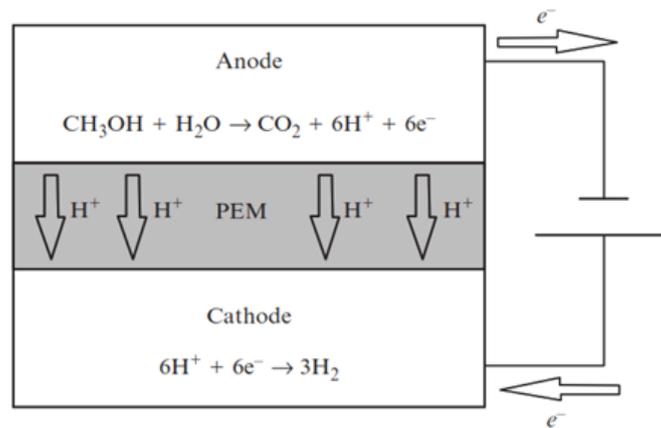


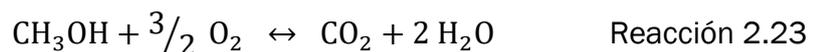
Figura 2.12. *Electrólisis de mezclas metanol – agua* (extraída de [8]).

Una de las grandes ventajas de este sistema es que es fácil de iniciar y parar la reacción, suministrando o cortando la entrada de corriente eléctrica al sistema [8].

### 2.3.4. Metanol en pilas de combustible

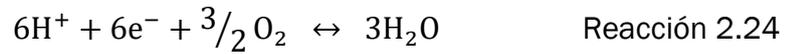
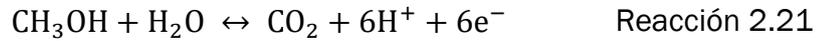
Las pilas combustibles son dispositivos electroquímicos que, a través de la entrada constante de un combustible y un agente oxidante, son capaces de generar energía eléctrica gracias a la aplicación de reacciones de oxidación – reducción (REDOX). El principio de funcionamiento de estos sistemas es el mismo que en una electrólisis, pero a la inversa. La electrólisis consume energía eléctrica mientras que las pilas de combustible producen electricidad.

Las pilas de combustible más estudiadas utilizan H<sub>2</sub> como combustible y oxígeno como agente oxidante. Dada la peligrosidad y dificultad de manejar H<sub>2</sub> actualmente también se está evaluando el potencial del metanol como combustible para esta aplicación, siendo el O<sub>2</sub> también el agente oxidante para este proceso. Para el caso del metanol, la reacción global se correspondería con la [Reacción 2.23](#).



Al igual que en la electrólisis, el metanol diluido en agua se pone en contacto con el ánodo. La reacción que tiene lugar en el ánodo es exactamente igual a la ocurre en el ánodo de las celdas electrolítica ([Reacción 2.21](#)), mientras que, en el cátodo,

debido a la presencia de oxígeno, se produce la oxidación de los protones y electrones a agua según la [Reacción 2.24](#):



El viaje de los electrones desde el cátodo hasta el ánodo es el responsable de la producción de energía eléctrica. Tanto la reacción llevada a cabo en el ánodo como la reacción en el cátodo liberan calor, que también puede aprovecharse para aumentar el potencial energético de este sistema [27]. En la [Figura 2.13. Pila de combustible de metanol](#) se esquematiza este una pila de combustible que trabaja con metanol.

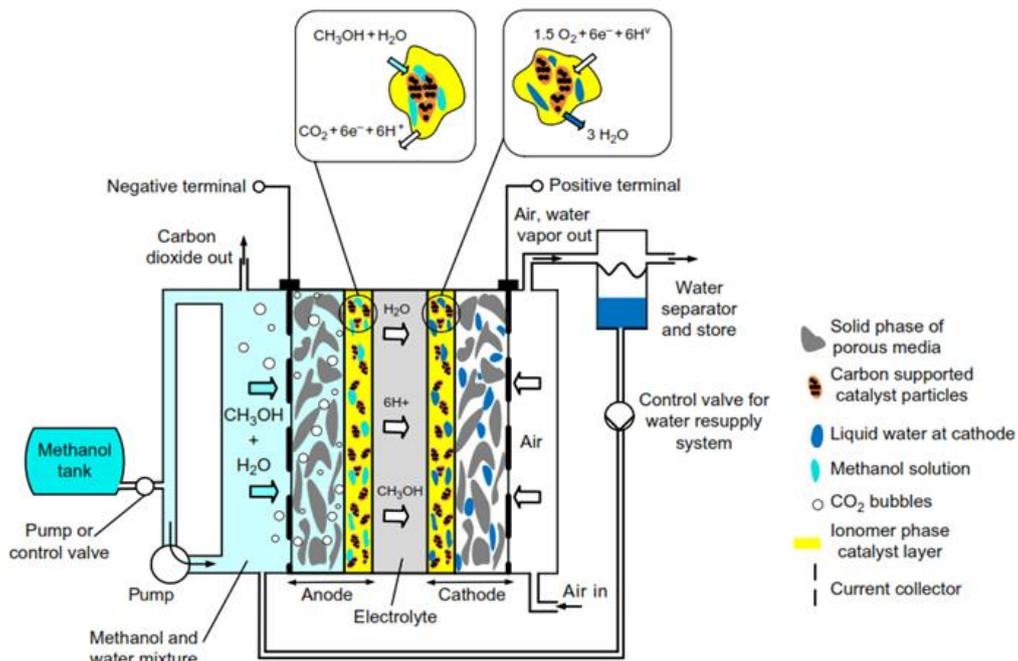
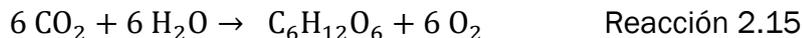


Figura 2.13. Pila de combustible de metanol (extraída de [27]).

## 3. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE BIOMASA

### 3.1. La biomasa

Según la Real Academia de la lengua Española, biomasa es toda aquella “*materia orgánica originada por un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía*” [28]. Las plantas, o seres fotoautótrofos, son los organismos responsables de la generación de toda la materia orgánica viva, constituyendo por tanto el eslabón primario de la cadena trófica. Estos organismos son capaces de generar materia orgánica a partir de materia inorgánica a través de un proceso anabólico denominado fotosíntesis. Durante este proceso, las plantas son capaces de utilizar la energía solar para transformar el CO<sub>2</sub> atmosférico y el agua de los suelos en la materia orgánica que constituye su tejido celular a través de la [Reacción 2.15](#), que está compuesto mayoritariamente por azúcares como la glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>).



Dado el proceso de síntesis de la biomasa, se entiende que su uso como combustible deriva en una generación nula (o próxima a 0) de gases de efecto invernadero (GEI). De acuerdo con lo descrito en [29], en base al origen de la biomasa, se definen distintos tipos de biocombustibles. Los primeros en aparecer son los biocombustibles de primera generación, los cuales se obtienen de la explotación de tierras de cultivo. Son, en general, productos con un alto contenido en azúcares, como la remolacha azucarera, el grano de trigo o las semillas de girasol, y con una composición más o menos homogénea. Debido a su origen, se ha generado un extenso debate en torno al uso de cultivos aptos para el consumo como fuente de energía, lo que puede derivar en una escasez de productos alimentarios, con la consecuente especulación que podría producirse en los precios de estos productos de primera necesidad [30].

En un intento de solventar este problema, aparecen los biocombustibles de segunda generación, los cuales no se producen con productos agroalimentarios, sino de desechos orgánicos. Estos desechos pueden tener orígenes muy diversos, clasificándose normalmente como residuos agrícolas (paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, etc.), maderas duras (álamos, chopos, etc.), maderas blandas (pino,

abeto, etc.), residuos celulósicos (residuos de papel, residuos de la industria maderera o papelera, etc.), biomasa herbácea (alfalfa, alpiste, etc.) y residuos sólidos urbanos. La principal desventaja de estas materias primas es su heterogeneidad, lo que se traduce en la necesidad de implementar mayor tecnología. Actualmente, es en este último tipo de biocombustibles, los de segunda generación, los que más desarrollo están experimentando. Desde la Unión Europea hasta la Junta de Castilla y León se está impulsando la creación de leyes que incentiven y promuevan el uso de estos residuos orgánicos como fuentes alternativas de energía [31].

Otras investigaciones están experimentando con la posibilidad de modificar genéticamente ciertos cultivos para hacerlos más aptos para su futuro uso como biocombustibles, encontrándose aquí los biocombustibles de tercera y cuarta generación. Los de tercera generación utilizan la modificación genética para acelerar el crecimiento de los cultivos y hacerlos más pobres en compuestos especialmente difíciles de tratar, como la lignina. Destacan las modificaciones llevadas a cabo sobre algas y microalgas, las cuales tienen un gran potencial como materias primas para la síntesis de aceites y biodiésel. Por último, los biocombustibles de cuarta generación utilizan la modificación genética para invertir el CO<sub>2</sub> captado por la actividad fotosintética directamente en la síntesis del biocombustible. Esta ingeniería metabólica se encuentra aún en fase experimental, aunque se encuentra relativamente evolucionada en los procesos que sintetizan etanol.

De media, solo en el territorio de la comunidad autónoma de Castilla y León, se recogen anualmente 7 millones de toneladas de residuos forestales y 5 347 millones de toneladas de residuos agrícolas [4]. Ante esta situación, queda claro el potencial que los biocombustibles de segunda generación tienen en la región de Castilla y León, y la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías capaces de explotar todo este potencial químico y energético.

### 3.1.1. Caracterización de la biomasa

El punto de partida para revalorizar la biomasa y utilizarla como fuente energética y química pasa por caracterizar su composición. Gran parte de la biomasa utilizable para la producción de biocombustibles de segunda generación es lignocelulósica. Se caracteriza por estar compuesta mayoritariamente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y sus proporciones varían en base a la especie vegetal y a la zona de la planta estudiada.

La celulosa es el componente principal del material lignocelulósico, constituyendo entre el (35 - 55) % de su masa total. Es un homopolímero construido por la unión de unidades monoméricas de D-glucopiranososa a través de enlaces glucosídicos  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), como se muestra en la [Figura 3.14. Estructura molecular de](#)

[la celulosa](#), y se presenta en el material lignocelulósico con un alto grado de polimerización, pudiendo alcanzar las 15 000 unidades sin ramificar. Este tipo de enlace le confiere una gran resistencia a la hidrólisis, motivo por el cual la celulosa tiene una función predominantemente estructural en la pared celular, confiriéndola firmeza y rigidez.

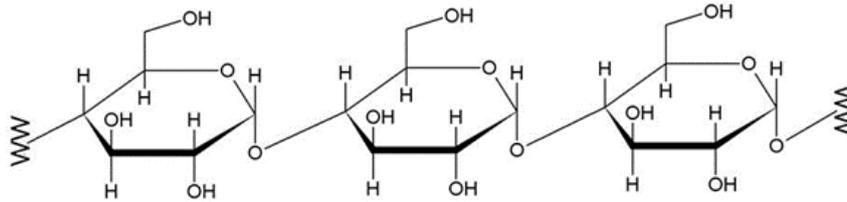


Figura 3.14. Estructura molecular de la celulosa.

La hemicelulosa supone la fracción azucarada restante de la pared celular. Es un heteropolímero, con organización ramificada y con un grado de polimerización muy inferior al de la celulosa, que varía entre las 70 y 200 unidades. Estas unidades monoméricas pueden clasificarse en hexosas (glucosa, manosa, galactosa, etc.), pentosas (xilosa y arabinosa), ácidos urónicos y grupos acetilo. La cantidad de cada uno de estos componentes varía dependiendo del material lignocelulósico, y en función de la unidad mayoritaria, se pueden establecer distintos tipos de hemicelulosas, como se muestra por ejemplo en la [Figura 3.15. Estructura del xilano, un tipo de hemicelulosa rica en xilosa](#). La hemicelulosa supone entre el (20 - 30) % de la masa total del material vegetal y su función principal es la de conectar la fracción celulósica con la lignina.

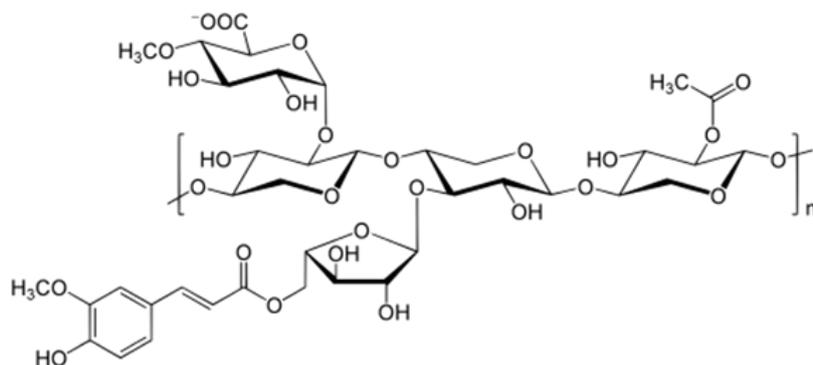


Figura 3.15. Estructura del xilano, un tipo de hemicelulosa rica en xilosa.

La lignina, representada en la [Figura 3.16. Estructura de la lignina](#), está compuesta principalmente por tres unidades: el p-hidroxifenilo, el guayacilo y el

siringilo, los cuales derivan de los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico, respectivamente. Las proporciones de estas unidades varían en función del tipo de la especie, así, por ejemplo, las maderas duras son ricas en siringilo y guayacilo, mientras que las blandas lo son solo en guayacilo. La lignina tiene por función proveer resistencia y protección contra la degradación química y biológica a la pared celular.

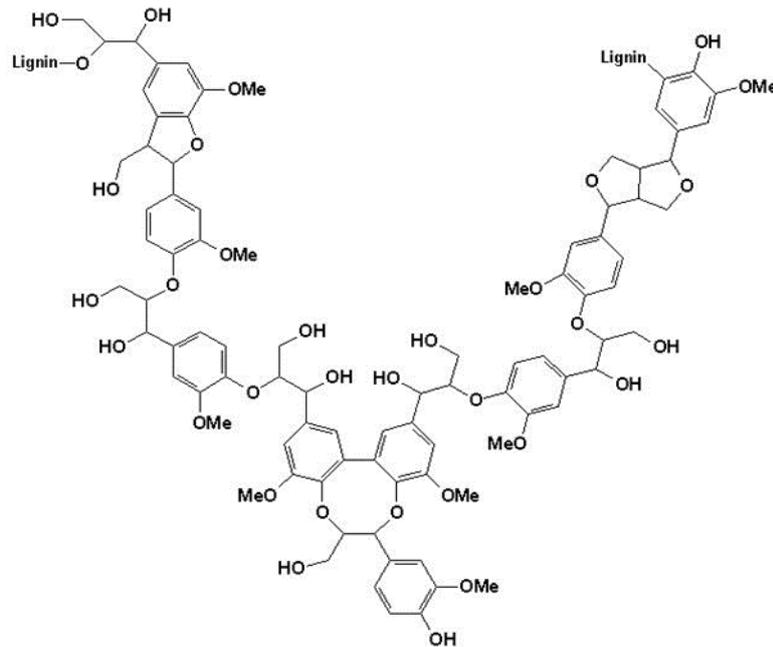


Figura 3.16. Estructura de la lignina.

A continuación, en la [Tabla 3.4. Composición de diferentes materiales lignocelulósicos](#), copiada de [29], se muestran las proporciones que estas fracciones representan en distintos tipos de residuos utilizables como materia prima para biocombustibles de segunda generación:

Tabla 3.4. Composición de diferentes materiales lignocelulósicos (copiada de [29]).

MATERIA PRIMA	CELULOSA	XILANO	ARABINANO	GALACTANO	MANANO	LIGNINA
<b>MADERAS BLANDAS</b>						
Píce	49.9	5.3	1.7	2.3	12.3	28.7
Pino	41.9	5.5	1.7	2.9	11.7	28.6
<b>MADERAS DURAS</b>						
Sauce	43	14.9	1.2	2	3.2	26.6
Chopo	43.5	15.5	1.5	2.3	2.5	26.2

Abedul	49.9	18.5	-	-	1.2	22.8
<b>OTROS:</b>						
Paja de trigo	40.7	23.7	1.3	2.6	-	17
Paja de cebada	33.1	20.2	3.8	0.9	-	16.1
Bagazo de maíz	37.2	21.1	1.7	1.2	-	26
Ramón de olivo	40.1	18.4	-	0.3	0.9	21.7
Residuos de cáñamo	25	11.1		4.7 *		16.6
Residuos urbanos	37.5 - 43.9	5.0 - 5.8	-	-	-	21.9 - 29.1

\* El dato representa los azúcares arabinosa, galactano y manosa en conjunto

Por último, es importante mencionar la presencia de otras fracciones, que, aunque son minoritarias, influyen en la composición final de la biomasa. Los extractivos constituyen un grupo heterogéneo, relacionado con el color, olor y resistencia frente a ataques microbianos e incluyen grasas, ceras, alcaloides, proteínas, resinas, etc. [29]. Las proteínas son las principales responsables de la presencia de nitrógeno y azufre en la composición del material lignocelulósico y se encuentran en muy baja proporción, no superando normalmente el 5 % de la masa total [32]. Las cenizas representan el conjunto de compuesto inorgánicos, tales como sales o metales pesados, y representan menos del 1 % de la composición total. Y el último grupo a considerar son las pectinas, relacionadas con la porosidad de la pared celular y compuestas principalmente por polisacáridos.

### 3.1.2. Pretratamiento de la biomasa

El pretratamiento del residuo lignocelulósico consiste habitualmente en su molienda y secado. La molienda es un proceso mecánico, que consiste en fragmentar la biomasa en partículas más pequeñas. El tamaño de partícula necesario está condicionado por el tipo de gasificador y las aplicaciones futuras del gas de síntesis [16]. En general, el tamaño de partícula se sitúa entre los 50 mm y 0.8 mm [17], aunque en general, un tamaño de partícula más pequeño aumenta el área de contacto del residuo lignocelulósico y el agente de gasificación, por lo que se obtienen mejores resultados [33]. El inconveniente es que hay ciertos tipos de biomasa, como las maderas duras, que son más difíciles de moler y, por tanto, esta operación es costosa en términos energéticos. El secado consiste en reducir el contenido de agua del material lignocelulósico. El contenido inicial varía mucho en función de la materia prima, aunque normalmente la humedad final deseada debe situarse entre el 5 y el 10 % m/m [17].

## 3.2. Gasificación

La gasificación es el conjunto de reacciones químicas que transforman un producto sólido carbonoso, y en presencia de un agente de gasificación, en gas de síntesis. A este gas de salida se le denomina habitualmente como gas pobre por su bajo contenido en  $H_2$ . El esquema general que defina las reacciones químicas que tienen lugar en un gasificador debe involucrar un conjunto muy amplio de reacciones y procesos termoquímicos. De forma esquemática el proceso de gasificación se divide en tres etapas, de acuerdo con lo estudiado en [16], [17]: secado, pirólisis y gasificación, según se esquematiza en la [Figura 3.17. Esquema de un proceso de gasificación.](#)

El secado de la biomasa se produce en las zonas más frías del gasificador, y de manera prácticamente instantánea. Mediante esta primera etapa el sustrato pierde el agua que aún pudiese contener después de las etapas de pretratamiento de la biomasa, utilizando el calor “residual” del resto de etapas del gasificador.

La siguiente etapa que experimenta la biomasa es la pirólisis. Supone la descomposición térmica de la biomasa en presencia de un agente de oxidación que se encuentra en bajas concentraciones. Los productos obtenidos se pueden diferenciar en base al estado de agregación, presentándose compuestos gaseosos, líquidos y sólidos. La pirólisis, además, está acompañada de reacciones de craqueo que también ayudan a la descomposición del sustrato carbonoso. Durante esta etapa se inicia ya la formación de los compuestos que componen el gas de síntesis (fracción gaseosa), sin embargo, las fracciones líquidas y sólidas deben seguir reaccionando para producir más gas de síntesis.

El último proceso que experimenta la biomasa es la gasificación en sí misma. Mediante este proceso se transforman las fracciones líquidas y sólidas de la etapa pirolítica en la mezcla gaseosa denominada gas de síntesis, además de establecerse numerosas interacciones químicas entre los productos de todas las etapas anteriores.

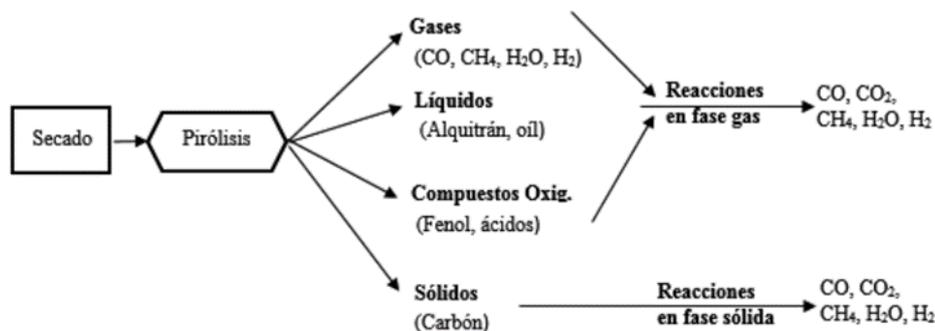


Figura 3.17. Esquema de un proceso de gasificación (tomada de [16]).

De forma resumida, las reacciones en la etapa de gasificación son las descritas en la [Tabla 3.5. Reacciones de gasificación](#).

Tabla 3.5. Reacciones de gasificación (adaptada de [16]).

TIPO DE REACCIÓN	ESTEQUIOMETRÍA	Nº REACCIÓN
<b>REACCIONES DEL CARBÓN</b>		
REACCIÓN DE BOUDOUARD	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	Reacción 2.11
REFORMADO AL VAPOR	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Reacción 2.8
HIDROGASIFICACIÓN	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	Reacción 3.25
OXIDACIÓN PARCIAL	$C + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO$	Reacción 2.9
<b>REACCIONES DE OXIDACIÓN</b>		
OXIDACIÓN DEL CARBÓN	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Reacción 2.10
OXIDACIÓN DEL CO	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	Reacción 3.26
OXIDACIÓN DEL METANO	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow 2 H_2O + CO_2$	Reacción 2.3
OXIDACIÓN DEL H <sub>2</sub>	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Reacción 3.27
<b>REACCIONES ENTRE LOS PRODUCTOS</b>		
WATER - GAS SHIFT	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 2.4
METANIZACIÓN	$2 CO + 2 H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$	Reacción 3.28
METANIZACIÓN	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$	Reacción 2.12
METANIZACIÓN	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$	Reacción 2.29

Las características del gas de síntesis varían en función de múltiples parámetros como el modelo de reactor, las características de la biomasa, la temperatura de operación y el agente de gasificación.

### 3.2.1. Modelos de reactor

Los gasificadores se clasifican según el método de contacto entre la fase sólida (biomasa) y gaseosa (agente de gasificación), las condiciones de operación y la capacidad del reactor. Los más implementados en la industria son el de lecho fijo, el de lecho fluidizado y el de arrastre, aunque recientemente han surgido nuevos gasificadores que operan en condiciones supercríticas y de plasma [16].

En los gasificadores de lecho fijo las fases se ponen en contacto según un modelo de flujo de pistón. En función de la dirección de la biomasa se distinguen los de flujo ascendente, los de flujo descendente (ver [Figura 3.18. Gasificadores de lecho de flujo ascendente \(a\) y descendente \(b\)](#)), y los de flujo cruzado y, como consecuencia de esta configuración, se generan zonas reactivas en distintas posiciones.

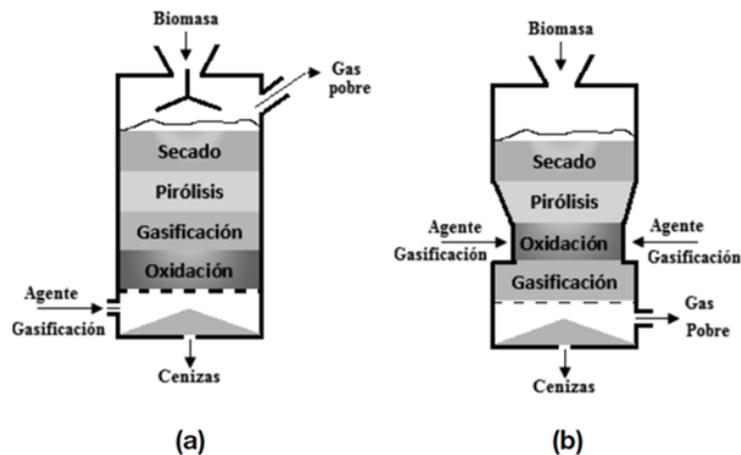


Figura 3.18. Gasificadores de lecho fijo ascendente (a) y descendente (b) (extraída de [16]).

Las temperaturas de operación varían en función de la zona reactiva, de manera que, en la zona de secado, las temperaturas oscilan entre los (400 – 500) °C, mientras que en la zona de oxidación alcanzan temperaturas de 1 000 °C. Las presiones habituales de operación son de (0.15 – 2.45) MPa y los tiempos de residencia de sitúan entre (15 – 30) min. Son los gasificadores que mayor tamaño de partícula pueden tratar, entre los (2 – 50) mm [17]. Pese a que el 89% de todo el carbón que se gasifica en el mundo se hace con reactores de lecho fijo [17], presentan baja eficacia en la transferencia de calor lo cual provoca una distribución poco uniforme de la temperatura, la aglomeración de combustible y un gas a la salida con elevadas concentraciones de alquitranes [16].

Los gasificadores de lecho fluidizado suponen una mejora con respecto a los de lecho fijo pues aumentan la transferencia de calor, y permiten obtener una distribución más uniforme de las temperaturas. El material granular que constituye el lecho es habitualmente el catalizador (dolomita, olivinas, etc.) aunque también puede ser un material inerte (arena de sílice). Constituyen el tipo de gasificador más utilizado para el tratamiento de la biomasa, pues consigue disminuir la producción de alquitranes con respecto a los anteriores a valores que oscilan entre (1 – 50) g · Nm<sup>-3</sup>, valor que habitualmente se promedia a 10 g·Nm<sup>-3</sup> con fines prácticos [16].

Los gasificadores de lecho fluidizado se dividen a su vez en dos tipos: de lecho burbujeante y con recirculación. En los reactores de lecho burbujeante (ver [Figura](#)

[3.19. Gasificadores de lecho fluidizado burbujeante \(a\) y recirculante \(b\)](#) el agente de gasificación constituye el medio de fluidización y se alimenta en dos etapas: una por el fondo del gasificador, para mantener el lecho en suspensión, y otra en la parte superior para incrementar la conversión. Las partículas de biomasa se ponen en contacto con el lecho, previamente calentado, provocando un rápido secado y posterior pirólisis. En estos equipos la conversión no es completa debido al mezclado continuo entre la entrada de biomasa y la biomasa en reacción, por lo que las partículas que dejan el reactor están total o parcialmente gasificadas. Habitualmente estas partículas parcialmente gasificadas se reutilizan como fuente de calor en el mismo proceso. Este tipo de gasificadores trabajan a temperaturas de entre (800 – 1 000) °C, y aunque habitualmente operan a presiones atmosféricas, admiten presiones relativamente altas (hasta 10 bar).

La principal diferencia con los gasificadores de lecho recirculante ([Figura 3.19. Gasificadores de lecho fluidizado burbujeante \(a\) y recirculante \(b\)](#)) es que, unido al ciclón, hay sistema de recirculación. La velocidad de fluidización ( $3.5 - 5.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) es superior a los de lecho de lecho burbujeante ( $0.5 - 1 \text{ m/s}$ ), por lo que los compuestos recirculados se encuentran menos gasificados. Mediante la recirculación se consigue aumentar la conversión final de la biomasa, por lo que es este el reactor que más se está estudiando para su implantación en plantas reales. La temperatura de operación varía entre también (800 – 1 000) °C y ambos son aptos para tratar distintos tipos de biomasa [16].

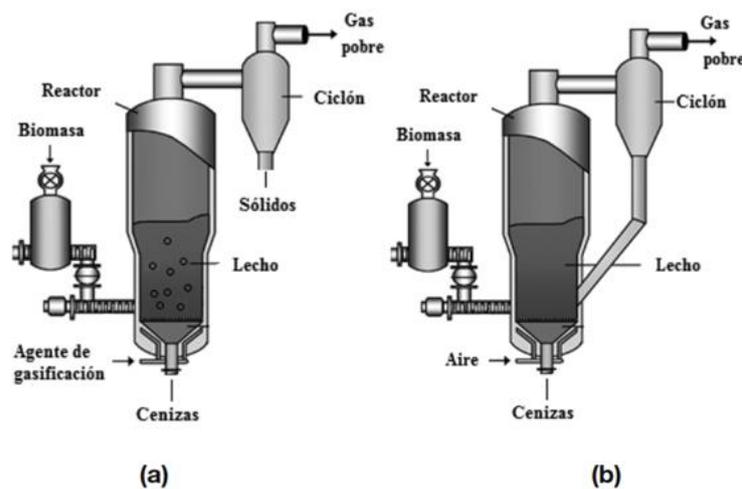


Figura 3.19. Gasificadores de lecho fluidizado burbujeante (a) y recirculante (b) (copiado de [16]).

El tamaño de partícula es también muy variable, aunque de media, más pequeño que para los gasificadores de lecho fijo. El diámetro medio requerido es de 8 mm, aunque estudios recientes demuestran que la eficacia se ve mejorada para tamaños de partículas más pequeños, de entre (0.5 – 5) mm. Los tiempo de

residencia son considerablemente más pequeños que para los gasificadores de lecho fijo, oscilando entre los (10 – 100) s [17].

Los gasificadores de arrastre son los más ampliamente utilizados en la industria. Trabajan a temperaturas muy altas, próximas a los (1 400 – 1 500) °C y a presiones también altas, de entre (20 – 70) bar [16] (2.94 – 3.43 MPa [17]). Gracias a estas condiciones de presión y temperatura, la formación de alquitranes se ve fuertemente reducida, dado que las elevadas temperaturas favorecen las reacciones de craqueo de estos compuestos. El tamaño de partícula debe reducirse hasta diámetros inferiores a 80 µm [16] y presentan tiempos de residencia notablemente más pequeños, de 1 s [17]. El proceso obtiene muy buenos rendimientos en la conversión del carbón, el coque de petróleo o de combustibles líquidos muy viscosos derivados del tratamiento del petróleo en las refinerías, por lo que es ampliamente utilizado en la industria petroquímica [17].

Sin embargo, a la hora de tratar la biomasa es un proceso poco factible debido al bajo diámetro medio y a la fusión de las cenizas con los productos álcali [16]. Además, se debe destacar el alto coste económico de mantener este tipo de equipos dadas las altas temperaturas a las que debe de trabajar. El consumo energético en los quemadores, así como la corta vida media (2 – 3 años) de los costosos materiales refractarios que constituyen el equipo lo convierten en una alternativa poco factible para el tratamiento de la biomasa [17].

Actualmente se está investigando la posibilidad de utilizar reactores de plasma con el objetivo de tratar biomasa. Este tipo de reactores operan a temperaturas muy elevadas, próximas a los 2 500 – 4 500 °C en la zona de oxidación, cuya energía proviene de un arco eléctrico formado por dos electrodos entre los que fluye un gas inerte. Dada la elevada temperatura de reacción, son aptos para tratar cualquier tipo de biomasa y tienen capacidad para convertir los hidrocarburos más complejos a moléculas gaseosas sencillas, por lo que la formación de alquitranes es prácticamente nula. Estos equipos han demostrado ser viables en el tratamiento de residuos sólidos urbanos, teniendo como principal desventaja que son altamente sensibles a la presencia de compuestos clorados [16].

### 3.2.2. Influencia del agente de gasificación

El agente de gasificación es un gas, o mezcla gaseosa, que permite llevar a cabo los procesos termoquímicos que tienen lugar en el gasificador. En función de las aplicaciones futuras del gas de síntesis, el agente de gasificación puede variar, aunque habitualmente el proceso se lleva a cabo con aire, oxígeno o vapor de agua.

Dado que el futuro uso de nuestro gas de síntesis es la producción de metanol, lo deseable es que el agente de gasificación entre al proceso con el menor número posible de impurezas. La principal impureza, según los agentes de gasificación antes mencionados, sería el nitrógeno del aire. El nitrógeno es una molécula muy estable y, por tanto, poco reactiva, que, al presentarse en la misma fase que el gas de síntesis, su separación en etapas posteriores es muy difícil y costosa. Por ello, las gasificaciones que tiene como objetivo producir gas de síntesis para aplicaciones químicas suelen hacerse con oxígeno puro ( $O_2$ ) [17]. Para aplicaciones energéticas, la gasificación sí suele hacerse con aire, puesto que no es necesario tal grado de pureza.

Las gasificaciones con  $O_2$  puro generan procesos térmicamente favorables (muy exotérmicos) al aumentar la proporción de las reacciones oxidativas. La relación entre el oxígeno y el carbono de la biomasa ( $O_2/C$ ) habitualmente es inferior al 30 % mol, para minimizar las oxidaciones completas y favorecer las oxidaciones parciales [8]. Experimentos llevados a cabo con distintas relaciones  $O_2/B$  muestran un aumento progresivo de la concentración de  $CO_2$ , así como una disminución progresiva de la proporción de  $H_2$  al aumentar dicho ratio, debido a las reacciones de oxidación completa, tanto del C como del  $H_2$ . Tal y como se muestra en [34], las gasificaciones llevadas a cabo en atmósferas sin oxígeno ( $O_2/B = 0$ ) generan concentraciones de  $CO_2$  próximas a  $0.1 \text{ Nm}^3\text{kg}^{-1}$  y de  $H_2$  próximas a  $0.2 \text{ Nm}^3\text{kg}^{-1}$ , mientras que para ratios  $O_2/B = 0.34$  se obtuvieron concentraciones de  $CO_2$  del  $0.35 \text{ Nm}^3\text{kg}^{-1}$  y concentraciones de  $H_2$  de  $0.1 \text{ Nm}^3\text{kg}^{-1}$ , todas ellas expresadas en daf.

El principal problema de este proceso es la baja concentración de  $H_2$  a la salida del gasificador. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, la relación molar de ( $CO_2:CO:H_2$ ) debe aproximarse a (5:28:63), sin embargo, la relación H/C en la biomasa no es lo suficientemente grande como para satisfacer esas proporciones, aun minimizando al máximo las reacciones de oxidación. Con el objetivo de aumentar la concentración de  $H_2$  a la salida del gasificador, muchas investigaciones centran sus esfuerzos en evaluar la influencia de adicionar  $H_2O$  al proceso, y favorecer con ello las reacciones de hidrogasificación, de reformado al vapor y de *water-gas shift*.

Según numerosas investigaciones [18], [33], [34] adicionar agua a las gasificaciones mejora la producción de  $H_2$ . Por un lado, se ha demostrado que adicionar agua reduce la formación de alquitranes, hidrocarburos ligeros y carbón, lo que se justifica gracias al aumento de las reacciones de hidrogasificación y de reformado al vapor. En un experimento llevado a cabo en un gasificador de lecho fluidizado, a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura y presiones atmosféricas, la adición de agua mostró una reducción progresiva en la formación de alquitranes. El experimento se llevó a cabo con dos tipos de biomasa, paja de legumbre y serrín de pino. Para la paja de legumbre, incrementar la relación S/B (vapor de agua/biomasa) de (0.0 a 0.6) g/g redujo la formación de alquitranes de 5.5 % m/m (equivalente a  $66.6 \text{ gNm}^{-3}$ ) a 2.8 % m/m ( $23.1 \text{ gNm}^{-3}$ ) y la producción de carbón de 7.4 a 4.2 % m/m. Para el

serrín de pino, operando a la misma relación S/B, la producción de alquitranes se redujo de 3.6 % m/m (48.1 g·Nm<sup>-3</sup>) a 1.5 % m/m (14.3 g·Nm<sup>-3</sup>) y la de carbón de 5.5 a 3.0 % m/m. Según los autores [18] la reducción de estos compuestos se debe casi exclusivamente al aumento de las reacciones de reformado al vapor, que también mostraron reducir la formación de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y otros gases ligeros. En el caso de la paja de legumbre la reducción de CH<sub>4</sub> fue significativa, reduciéndose desde aproximadamente un 15 % mol hasta algo menos de 10 % mol, ambos datos en base seca y libre de cenizas (daf). Para el caso del serrín de pino, la reducción fue algo menor, desde un 10 % mol en daf hasta aproximadamente el 8 % mol en daf.

Por otro lado, también se observó un claro aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> y una disminución de la de CO. Esto se justifica por la influencia de la reacción *water-gas shift*, que se ve favorecida al aumentar la concentración de agua. Para el mismo experimento y con una relación S/B de 1.0 g/g, para la paja de legumbre la relación H<sub>2</sub>/C se incrementó desde algo más de 0.6 mol/mol hasta algo más de 1.2 mol/mol, mientras que la relación CO/CO<sub>2</sub> se redujo desde 6 mol/mol hasta algo menos de 3 mol/mol; para el serrín de pino la relación H<sub>2</sub>/C se incrementó desde algo más de 0.6 mol/mol hasta 1 mol/mol aproximadamente, y la relación CO/CO<sub>2</sub> disminuyó desde 3 mol/mol hasta 2 mol/mol. La máxima concentración de H<sub>2</sub> lograda fue de 40.3 % mol para la paja de legumbre y de 36.8 % mol para el serrín de pino, ambas para un ratio S/B próximo a 0.6 g/g.

### 3.2.3. Influencia de la temperatura

Puesto que el reactor más adecuado para gasificar biomasa es el de lecho fluidizado, el rango de temperaturas de operación es (750 – 1 000) °C. Un aumento de la temperatura muestra un claro aumento del rendimiento en la formación de gas de síntesis. Esto se debe al incremento de las reacciones pirolíticas y de craqueo de alquitranes y compuesto pesados, así como un aumento de las reacciones endotérmicas de reformado al vapor y *water-gas shift*.

Siguiendo con el experimento mencionado en el apartado anterior [18], para una relación S/B de 0.6 g/g, se observó que incrementar la temperatura de 750 °C a 850 °C, disminuyó la concentración de alquitranes de 62.8 a 3.7 g · Nm<sup>-3</sup> para la paja de legumbre, mientras que para el serrín de pino se redujo desde 45.6 a 6.0 g · Nm<sup>-3</sup>. Este efecto se explica por el aumento de las reacciones de craqueo y pirólisis. Por otra parte, debido a la influencia que la temperatura tiene en las reacciones de reformado al vapor y de *water-gas shift* se observó un aumento de la concentración de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a la vez que una disminución de la proporción de CO y del CH<sub>4</sub>. La concentración de CH<sub>4</sub> disminuyó desde un 15 % mol a 750 °C hasta algo menos del 5 % mol a 850 °C para la paja de legumbre, mientras que para el serrín de pino la

reducción fue desde algo menos del 10 % mol a 750 °C a aproximadamente el 5 % mol a 850 °C. La producción de H<sub>2</sub> aumentó desde 33 % mol aproximadamente a 750 °C hasta un 50.6 % mol y la de CO disminuyó desde un 45 % mol aproximadamente hasta un 21.2 % mol para la paja de trigo, mientras que para el serrín de pino las concentraciones a 750 °C fueron de 29 % mol para el H<sub>2</sub> y de 45 % mol para el CO, alcanzándose unas concentraciones finales a 850 °C de 44.0 % mol y la de CO del 28.2 % mol, respectivamente. Otras investigaciones [33] sitúan la temperatura máxima de operación en 900 °C, temperatura a la cual se sigue observando un aumento en la concentración de H<sub>2</sub>. En este experimento, a 750 °C la producción de H<sub>2</sub> fue de 77.49 g · kg<sup>-1</sup> de biomasa, a 800 °C de 101.78 g/kg de biomasa, a 850 °C fue de 118.81 g/kg biomasa y a 900 °C de 133.25 g/kg biomasa (la biomasa eran restos del procesado de la palma de aceite y el catalizador un compuesto tri-metálico de Ni).

La reacción *water-gas shift* es la principal responsable de lograr estas proporciones de H<sub>2</sub> a la salida del gasificador. Sin embargo, su comportamiento no obedece a la ley de Châtelier pues, aun siendo una reacción exotérmica, ve desplazada su conversión de equilibrio hacia los productos al aumentar la temperatura como se muestra en la [Figura 3.20. Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio de la reacción WGS](#). Según [18] esto se debe a que altas temperaturas permiten pirolizar más carbón, por lo que se liberan más compuestos inorgánicos que catalizan la reacción *water-gas shift*. Esto hace que la influencia de la reacción *water-gas shift* sea muy difícil de prever dado la heterogeneidad de la biomasa.

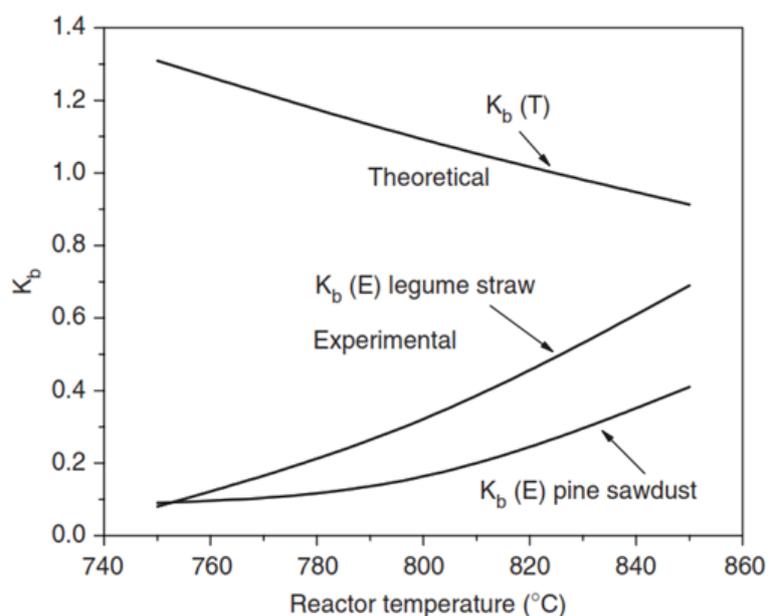


Figura 3.20. Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio de la reacción WGS (extraída de [18]).

### 3.2.4. Influencia del catalizador

Los principales objetivos de un catalizador durante la gasificación son: reducir la formación de alquitranes, mejorar la conversión de la biomasa a gas de síntesis y promover las reacciones de reformado al vapor y de craqueo. Los catalizadores más ampliamente estudiados son la olivina, la limonita y la dolomita. La olivina está constituida principalmente por  $Mg_2SiO_4$  (forsterita) y  $FeSiO_4$  (fayalita), la limonita de  $FeO(OH) \cdot nH_2O$  y la dolomita de  $CaO$ ,  $MgO$  y  $CO_2$ , en forma de  $CaMg(CO_3)_2$  [18], [34].

Estudios comparativos entre estos 3 catalizadores demuestran que el que mayor conversión y menor formación de alquitranes genera es la dolomita. La mayoría de los estudios sitúan la reducción de alquitranes en torno a  $10 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$  en gasificaciones con agua. Según [18] una gasificación llevada a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una S/B de  $0.6 \text{ g/g}$ , se obtuvo una concentración final de alquitranes de  $11.2 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$  para la paja de legumbre y de  $9.4 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$  para el serrín de pino. También fue el catalizador que mayor producción de  $H_2$  logró, aumentando en un 10 % mol en daf su producción con respecto a lechos inerte (arenas) para la paja de legumbre y en un 15 % mol en daf para el serrín de pino. En cuanto a la formación de hidrocarburos ligeros, la producción de  $CH_4$  aumento desde concentraciones próximas al 7 % mol para el lecho inerte hasta concentraciones inferiores al 10 % mol en daf para el lecho de dolomita. En este sentido, la dolomita muestra es catalizador que peores resultados reporta, pues tanto la limonita como la olivina consiguieron reducir su producción hasta algo más del 5 % mol y algo menos del 5 % mol, respectivamente.

El atractivo de estos catalizadores es su bajo coste, debido a que todos ellos son compuestos relativamente abundantes en la corteza terrestre. Sin embargo, no consiguen la pureza deseada para utilizar el gas de síntesis con aplicaciones químicas ( $<1 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ). Se está investigando nuevos catalizadores, más innovadores y costosos que permitan reducir aún más la formación de alquitranes. Los compuestos de Ni están dando buenos resultados. En un estudio realizado con dolomita y un catalizador tri-metálico de Ni (nano-NiLaFe/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) se observó una gran mejora en la conversión así como en la formación de alquitranes e  $H_2$  [33]. El experimento se realizó en un reactor de lecho de lecho fijo, a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura, presiones atmosféricas y con una relación S/B de  $1.33 \text{ g/g}$ . Con la dolomita se obtuvo una conversión de  $1.45 \text{ m}^3 \text{ gas/kg biomasa}$ ,  $7.2 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$  de alquitranes y 40.6 % V/V de  $H_2$ , mientras que para el catalizador tri-metálico de Ni, la conversión lograda fue de  $2.11 \text{ m}^3 \text{ gas/kg biomasa}$ ,  $0.28 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$  de alquitranes y 53.6 % V/V de  $H_2$ .

### 3.3. Acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis

La composición del gas de síntesis a la salida del gasificador no es apropiada para introducirla directamente en el reactor de síntesis de metanol. Por un lado, la concentración de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> no es la apropiada, además de tener un alto contenido de alquitranes que ensucian y deterioran los equipos y catalizadores aguas debajo del proceso. Por otro lado, debido a la propia heterogeneidad de la materia prima, se forman compuestos indeseados tales como productos nitrogenados (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, HCN o NO<sub>x</sub>), compuestos de azufre (H<sub>2</sub>S, COS o CS<sub>2</sub>), haluros de hidrógeno (HCl) y compuestos metálicos [19].

Las concentraciones admisibles de estos contaminantes varían en función de las aplicaciones del gas de síntesis como se muestra en la [Tabla 3.6. Límites superiores admisibles para el gas de síntesis según distintas aplicaciones](#). En general, la mayoría de estos compuestos son indeseados pues generan corrosión y deterioro prematuro de los equipos, pero en el caso de que el gas de síntesis tenga aplicaciones químicas, su presencia es más relevante ya que la mayoría de ellos son tóxicos para los catalizadores.

Tabla 3.6. Límites superiores admisibles para el gas de síntesis según distintas aplicaciones (copiada de [19]).

Aplicaciones	Alquitranes mg · Nm <sup>-3</sup>	Impurezas de azufre ppmv	Impurezas de nitrógeno ppmv	Compuestos álcali ppmv	Haluros ppmv
Turbina de gas	n/a	< 20	< 50	< 0,02	< 1
Síntesis de FT	< 0.1 - 1 <sup>a</sup>	0.01	0.02	0.01	0.01
Síntesis de metanol	< 0.1	< 1 <sup>b</sup>	0.1 <sup>b</sup>	n/a	0.1 <sup>b</sup>

n/a significa no posible

<sup>a</sup> Unidades en ppmv

<sup>b</sup> Unidades en mgNm<sup>-3</sup>

Debido a la presencia de estos contaminantes, seguido a la gasificación debe ir un proceso de limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis que permita reducir su concentración y hacer al gas apto para las distintas aplicaciones. En base a estas aplicaciones futuras el proceso tiene dos vertientes según [19]: tecnología del gas caliente y tecnología del gas frío.

La limpieza del gas en frío se considera el enfoque convencional en la limpieza del gas de síntesis, dado que es un proceso de fiabilidad probada. La principal característica distintiva es que se realiza a bajas temperaturas, normalmente a temperatura ambiente o próximas. Debido a los altos costes de operación es

adecuado para instalaciones a gran escala debido a la necesidad de tratar los efluentes de los disolventes generados durante la limpieza del gas. Como la temperatura a la salida del gasificador es alta, entre (750 – 900) °C, la principal desventaja es la penalización a la eficiencia energética que se paga debido al enfriamiento del gas de síntesis y el coste adicional que supone el tratamiento o eliminación de las corrientes contaminantes. Esta vertiente se utiliza tanto en procesos “húmedos” o “secos”. Los procesos húmedos utilizan torres de absorción, precipitadores electrostáticos y ciclones, eliminando los contaminantes por proceso de absorción y adsorción, filtración o combinación de ambas. Los procesos en seco son habitualmente mecánicos o físicos e incluyen ciclones, lechos de adsorción, filtros o precipitadores en seco.

La limpieza del gas en caliente utiliza procesos que trabajan a altas temperaturas (> 300 °C) utilizando catalizadores que permitan transformar, en condiciones de presión y temperaturas moderadas, los principales contaminantes en sustancias benignas para el medio ambiente e incluso beneficiosas para el proceso. La ventaja principal de este proceso es que reduce la pérdida de eficacia energética de los procesos en frío.

### 3.3.1. Eliminación de alquitranes

Los alquitranes son un grupo muy extenso de compuestos orgánicos que, aguas abajo del gasificador, condensan sobre los equipos causando problemas de ensuciamiento y el envenenamiento de los catalizadores. Generalmente se considera alquitrán a toda molécula orgánica, producto de una gasificación, con un peso molecular superior al de una molécula de benceno. Sin embargo existe una clasificación más extensa en base a su estructura química y volatilidad [35]:

- Clase I. Alquitranes con 7 o más anillos de benceno. Los alquitranes pertenecientes a esta clase se consideran los más pesados y condensan a temperaturas altas y en concentraciones muy bajas. Rara vez son detectados en análisis cromatográficos.
- Clase II. Abarca todo tipo de hidrocarburos heterocíclicos con heteroátomos en su estructura. Este tipo de alquitranes son altamente solubles y los más comunes son el fenol, el crisol y la piridina.
- Clase III. Incluye compuestos aromáticos ligeros poco solubles en agua. Un ejemplo de este grupo es el tolueno, el estireno o el xileno. Presentan volatilidades altas, por lo que difícilmente condensan.
- Clase IV. A esta clase pertenecen hidrocarburos poliaromáticos ligeros, con dos o 3 anillos de benceno. A diferencia de los de clase III, los de clase IV condensan a

temperaturas moderadas. Incluye compuestos como el naftaleno, el fenantreno y el antraceno.

- Clase V. Hidrocarburos poliaromáticos de 4 a 6 anillos de benceno. Condensan a altas temperaturas y bajas concentraciones. Un ejemplo es el fluoroantraceno o el pireno.

Con el objetivo de mejorar la vida de los equipos, tras la etapa de gasificación le sigue una etapa de eliminación de alquitranes. Tradicionalmente esta etapa se lleva a cabo con tecnologías de gas en frío por vía húmeda. El equipo es una torre de absorción y el solvente más habitual es el agua, y en ocasiones, esta tecnología se combina con precipitadores electrostáticos para mejorar su eficacia. Debido a la polaridad del agua, el proceso es especialmente eficaz en la absorción de alquitranes ligeros que presenten algún tipo de heteroátomo en su estructura (alquitranes de clase III). Sin embargo, no es un buen disolvente para la absorción de alquitranes no polares, pesados y poliaromáticos. A todo esto, hay que sumar el difícil y costoso tratamiento al que debe someterse el agua residual tras su uso como disolvente.

Todo ello ha motivado la investigación de nuevos solventes que presenten mayor afinidad por los alquitranes, así como una mayor capacidad para ser regenerados, como se indica en la [Tabla 3.7. Comparación de la eficacia de eliminación de alquitranes para distintas tecnologías de absorción en húmedo](#). Los aceites vegetales han demostrado obtener buenos resultados, según muestran los resultados proporcionados por Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) a través de su tecnología OLGA. La tecnología OLGA consiste en múltiples etapas de absorción donde el aceite es el absorbente, el cual es regenerado en una torre de desorción con aire caliente. Otros líquidos absorbentes estudiados a escala piloto en Austria (Güssing Renewable Energy) son los combustibles diésel, aceite para motores o ésteres metílicos derivados de grasas vegetales [19].

Tabla 3.7. Comparación de la eficacia de eliminación de alquitranes para distintas tecnologías de absorción en húmedo (copiada de [19]).

Absorbentes	% de eliminación de alquitranes		
	Agua	Agua y ESP húmedos*	Aceites vegetales (OLGA)
Alquitranes pesados	49	99	100
Alquitranes ligeros	62	74	99
Alquitranes heterocíclicos	79	79	99
Punto de rocío (°C)	180	60	10

\* Sistemas que combinan absorción con agua y precipitados electrostáticos húmedos.

Este tipo de tecnología, a base de aceites vegetales, presentan notables ventajas como la posibilidad de operar a temperaturas más altas, mejorando así la

eficiencia general del proceso, y la capacidad de regenerar los absorbentes también a temperaturas altas con aire caliente.

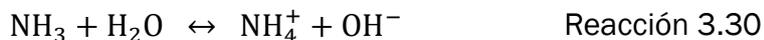
Las tecnologías de limpieza del gas en caliente se refieren a catalizadores que disminuyen su producción en la etapa de gasificación como los comentados en el apartado [3.2.4. Influencia del catalizador](#). Sin embargo, esta tecnología, aunque sí consigue reducir notablemente la formación de alquitranes, resultados experimentales [18], [33] muestran que no consigue alcanzar la pureza deseada, por lo que habitualmente se combinan ambas tecnologías para lograr una mayor eficacia.

### 3.3.2. Eliminación de compuestos nitrogenados

El nitrógeno presente en la biomasa es transformado a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y otros  $\text{NO}_x$ ) y a cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ). El compuesto mayoritario es el amoníaco, el cual supone en torno al 60 % V/V de los compuestos de nitrógeno, con concentraciones que oscilan entre el 350 y 18,000 ppmv, dependiendo del residuo lignocelulósico. Cuando la gasificación se realiza a temperaturas superiores a 800 °C, sin aumentar la proporción de  $\text{O}_2$ , se observa una leve disminución de la concentración de amoníaco y un ligero aumento de la concentración de  $\text{N}_2$ . Las gasificaciones con vapor muestran un aumento de la producción de  $\text{NH}_3$ , siendo aproximadamente el doble que para las gasificaciones solo con  $\text{O}_2$  [35]. Esto se debe a que las gasificaciones con vapor de agua favorecen la formación de atmósferas más ricas en  $\text{H}_2$ , lo que promueve la formación de  $\text{NH}_3$ . Los óxidos de nitrógeno y el cianuro de hidrógeno se encuentran en proporciones muy pequeñas, del orden de partes por millón. El amoníaco, así como el resto de los productos nitrogenados (excepto el  $\text{N}_2$ ) producen, aguas abajo del gasificador, el envenenamiento de los catalizadores y son gases muy dañinos para la salud y el medio ambiente [19].

Las tecnologías de gas en frío por vía húmeda están ampliamente implementadas en los procesos de eliminación de amoníaco. Tradicionalmente se han utilizado torres de absorción con agua como solvente, que al mismo tiempo permite eliminar parte de los alquitranes. El amoníaco es una molécula altamente soluble en agua a temperatura y presión ambiente, en parte gracias al equilibrio de ionización que se crea entre ambos ([Reacción 3.30](#)), además de que el agua es un solvente barato. El problema de que se lleven a cabo estas dos absorciones simultáneamente es que las operaciones para regenerar el agua se vuelven más costosas, además de que muchos de los organismos nitrificantes utilizados en el tratamiento de aguas se ven afectados por la presencia de los alquitranes. Por tanto,

es preferible, desde una perspectiva medioambiental, realizar estas dos operaciones por separado.



La protonación de amoniaco a amonio se ve favorecida por disolventes más ácidos que el agua. Actualmente, muchos de los sistemas de eliminación de amoniaco utilizan mezclas de agua con disolventes ácidos como el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Estos disolventes generan problemas de corrosión en los equipos y no están recomendados para gases con concentraciones de amoniaco relativamente elevadas, superiores a 500 ppmv [19].

Las tecnologías de gas en caliente para la eliminación de amoniaco se basan en el uso catalizadores durante la gasificación que favorezcan su descomposición en nitrógeno e hidrógeno a través de la [Reacción 3.31](#).



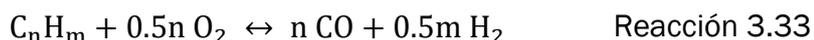
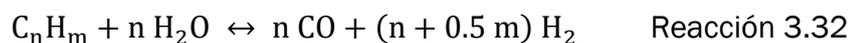
Existe una gran variedad de catalizadores que favorecen su descomposición. Los catalizadores utilizados para la reducción de la formación de alquitranes, como la dolomita, olivina o limonita han demostrado ser también útiles para reducir la formación de  $\text{NH}_3$  durante las gasificaciones. Sin embargo, estos catalizadores no consiguen reducir la concentración de  $\text{NH}_3$  hasta los valores especificados en la [Tabla 3.6. Límites superiores admisibles para el gas de síntesis según distintas aplicaciones](#). De entre ellos, la limonita resultó ser el catalizador más eficaz, con conversiones por encima 90 % a temperaturas superiores a los 750 °C [19]. Catalizadores con Ru, Rh, Pt o Ni mostraron ser los más efectivos en la descomposición del  $\text{NH}_3$ , consiguiendo conversiones superiores al 95 %. El problema adicional de realizar la eliminación de alquitranes y amoniaco simultáneamente mediante el uso de catalizadores durante la etapa de gasificación es que, aquellos catalizadores que resultan muy eficaces en la eliminación de alquitranes, como la dolomita, no lo son para la eliminación de amoniaco. Y el problema de introducir una nueva etapa de reacción enfocada solo a la conversión de amoniaco, es que los catalizados con altos rendimientos de Ru, Rh, Pt o Ni, son caros y se verían afectados por otros compuestos tóxicos que aún no han sido eliminados, como el  $\text{H}_2\text{S}$  o el COS.

### 3.3.3. Conversión de hidrocarburos ligeros

La formación de hidrocarburos ligeros durante la gasificación es un proceso común y muy sujeto a las condiciones de operación y a los agentes de gasificación empleados. Según diversas referencias [18], [33], [34], la formación de estos compuestos en las gasificaciones suponen entre el (20 – 5) % de los moles totales producidos en daf. El más abundante es el metano, CH<sub>4</sub>, seguido del etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, observándose que, en general, cuanto mayor es el peso molecular del hidrocarburo producido menor es su concentración en el gas de salida.

Los hidrocarburos ligeros, a diferencia del resto de impurezas no son tóxicos para los catalizadores del proceso, ni generan problemas de corrosión o ensuciamiento de los equipos. El problema derivado de no tratar estos compuestos es que se pierde eficacia del proceso, pues son compuestos con altas cantidades de C e H contenidos en su estructura, pero al no encontrarse en forma de gas de síntesis en forma de CO e H<sub>2</sub>, no son utilizables en el proceso de síntesis de metanol. Además, al no constituir un reactivo del metanol, serían productos que se acumularían durante la recirculación, por lo que la purga tendría que verse aumentada. La solución pasa por transformar estos productos en gas de síntesis mediante una nueva etapa reactiva.

Las dos reacciones principales que transforman hidrocarburos en gas de síntesis son el reformado al vapor ([Reacción 3.32](#)) y la oxidación parcial ([Reacción 3.33](#)). De la primera reacción se debe destacar que la producción de H<sub>2</sub> se ve aumentada con respecto a la oxidación parcial, pero como principal desventaja es de señalar que es una reacción endotérmica, por lo que el consumo energético se vería fuertemente aumentado. En cuanto a la oxidación parcial, la producción de H<sub>2</sub> es ligeramente menor, pero el consumo energético es notablemente inferior al ser una reacción exotérmica. Otra ventaja de la oxidación parcial es que puede realizarse en ausencia de catalizadores a diferencia del reformado al vapor, que utiliza habitualmente catalizadores basado en Cu, ZnO, Al y Zr [36]. Uno de los problemas de utilizar catalizadores en esta etapa es que se verían afectados por la presencia de otros contaminantes aún no han sido eliminados, como el H<sub>2</sub>S o el COS.



La oxidación parcial, en ausencia de catalizadores, es un proceso que debe realizarse a muy altas temperaturas, entre (1 200 – 1 500) °C. Existen catalizadores que consiguen reducir las temperaturas de operación a (700 – 900) °C, como los basados en Ni, Cu o metales nobles como el Pd, Pt, Rh, etc [37]. Sin embargo, su uso

tampoco es recomendable, pues al igual que ocurre con los catalizadores empleados en el reformado al vapor, pues se verían perjudicados por la presencia de compuestos de azufre que reducirían fuertemente su vida útil.

### 3.3.4. Aumento de la proporción de H<sub>2</sub>

Como ya se ha mencionado, la gasificación no alcanza a generar la proporción de H<sub>2</sub> suficiente para satisfacer las necesidades del reactor de metanol. A la salida del gasificador, la concentración de H<sub>2</sub> suele situarse entre el (27 – 50) % mol, mientras que la de CO se sitúa entre el (30 – 60) % mol [17]. Para satisfacer las necesidades del reactor de metanol, la concentración de H<sub>2</sub> debe ser, al menos, el doble que la de CO, aunque habitualmente el H<sub>2</sub> se introduce por encima de sus proporciones estequiométricas para aumentar la conversión de equilibrio [8].

Para aumentar esta proporción existen dos métodos. La primera se basa en una nueva etapa de reacción donde se promueva la reacción de *water-gas shift* ([Reacción 2.4](#)). Esta etapa implica aumentar la proporción de H<sub>2</sub> a costa de disminuir la concentración de CO hasta conseguir el ratio CO/H<sub>2</sub> necesario para el reactor de metanol. La operación puede realizarse antes o después de la etapa de eliminación del azufre. Si se realiza antes de la eliminación de los compuestos sulfurosos, se denomina como *water-gas shift* amarga, y si se realiza posteriormente, *water-gas shift* dulce. Cuando el objetivo de producir el gas de síntesis es el de obtener H<sub>2</sub>, la WGS dulce suele ser la opción predominante. La configuración típica comprende dos etapas de conversión a altas temperaturas (HTS), entre (320 – 450) °C, y otra a baja temperatura (LTS), entre (200 – 250) °C. Los reactores son de lecho catalítico con catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las dos primeras etapas (HTS), y de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la tercera (LTS). Con estos catalizadores se consiguen conversiones muy altas, en las que el CO puede oscilar desde un (50 – 40) % inicial hasta un (1 – 0.5) % final. Sin embargo, estos catalizadores no son apropiados para WGS amargas puesto que son muy sensibles a la presencia de compuestos de azufre, por lo que su vida media se vería muy reducida. Además, para la síntesis de metanol no es necesario conseguir tales grados de conversión, por lo que su uso no es adecuado para los objetivos de este trabajo. No obstante, eliminar la presencia de catalizadores conlleva reducir la eficacia de la operación, motivo por el cual numerosos estudios centran en sus esfuerzos en investigar nuevos catalizadores, resistentes a la presencia de compuestos sulfurados y que permitan mejorar la conversión de equilibrio de la WGS [17].

El otro método consiste en añadir una corriente rica en H<sub>2</sub> al proceso. Este método permite aumentar la producción dado que no es necesario renunciar a CO para producir el H<sub>2</sub> necesario para sintetizar metanol. El inconveniente se encuentra

en la fuente de H<sub>2</sub>. Una tecnología sostenible y más o menos implementada para producir H<sub>2</sub> es la electrólisis del agua con energía procedentes de fuentes renovables, como la solar o la eólica. El problema es que se adquiere una gran dependencia a determinadas condiciones climatológicas, dado que, si no se dan las condiciones adecuadas, la producción tendría que verse reducida al no contar con el H<sub>2</sub> necesario para la síntesis del metanol. Otras alternativas, menos fluctuante se basan en el reformado al vapor de hidrocarburos, pero tampoco tendría sentido para los objetivos de este trabajo obtener el H<sub>2</sub> a través de esta vía, dado que el objetivo principal de este proyecto es presentar un planta autónomo e independiente de recursos fósiles.

### 3.3.5. Eliminación de gases ácidos

Los gases ácidos mayoritarios en el gas de síntesis son el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub>, y en menos cantidad, el COS. Existen numerosos procesos de eliminación conjunta de todos estos compuestos, aunque las tecnologías de gas en frío por vía húmeda son las más implementadas en la industria. En la [Tabla 3.8. Métodos convencionales para eliminar azufre del gas de síntesis derivado de una gasificación](#), se comparan algunos de los procesos más implementados como el MDEA, el Selexol y el Rectisol. El MDEA se usa mayormente en plantas de ciclo combinado con gasificación integrada para cumplir con la normativa relativa a las emisiones de SO<sub>2</sub>. Para aplicaciones químicas, el MDEA se queda lejos de satisfacer la concentración recomendada de H<sub>2</sub>S. Los procesos Selexol y Rectisol son mucho más eficientes en términos de eliminación de gases ácidos por lo que son más adecuados para los fines de este trabajo. Ambos son procesos de absorción física, por lo que el solvente es regenerable mediante calor en torres de desorción. El principal inconveniente de estos procesos es la baja temperatura a la que debe operar el solvente y las altas presiones de operación, lo que aumentan los costes de operación de la planta [38].

Tabla 3.8. Métodos convencionales para eliminar azufre del gas de síntesis derivado de una gasificación (extraída de [19]).

Proceso	Mecanismo	Eficacia de eliminación (%)	Condiciones de operación típicas	Calidad del gas de salida
MDEA	Químico	H <sub>2</sub> S: 98 - 99 CO <sub>2</sub> : ≤ 30	T: 30 - 35 °C P: ≤ 2.94 MPa	H <sub>2</sub> S: 10 - 20 ppmv
Selexol	Físico	H <sub>2</sub> S: 99 CO <sub>2</sub> : variable	T: 7 - 4 °C P: 6.87 MPa	H <sub>2</sub> S: < 30 ppmv
Rectisol	Físico	H <sub>2</sub> S: 99.5 - 99.9 CO <sub>2</sub> : 98.5	T: 35 - 60 °C P: 8.04 MPa	H <sub>2</sub> S: < 0.1 ppmv CO <sub>2</sub> : hasta unos pocos ppmv

En base a la tabla anterior, el único proceso que satisface las concentraciones de H<sub>2</sub>S permitidas es el Rectisol. Según este proceso, la limpieza del gas se lleva a cabo en una torre de absorción que pone en contacto el gas de síntesis con el disolvente, que en este caso, es metanol (Equipo 2 de la [Figura 3.21. Diagrama de flujo del proceso Rectisol](#)). El metanol entra a temperaturas por debajo de los 0 °C [38] mientras que el gas entra a temperaturas ligeramente más altas debido a la dificultad de bajar tanto la temperatura en fases gaseosas, por lo que las temperaturas de operación típicas en la torre se encuentran entre (35 – 60) °C. Durante esta etapa se absorben los compuestos de azufre, H<sub>2</sub>S y COS, y el CO<sub>2</sub>, quedando a su salida un gas ya depurado. La operación presenta unas eficacias de eliminación excelentes para el H<sub>2</sub>S, presentando selectividades mayores que para el CO<sub>2</sub>. A la salida de esta torre se pueden obtener concentraciones de H<sub>2</sub>S y COS muy bajas, por debajo de las 0.1 ppmv, mientras que para el CO<sub>2</sub> el espectro es mucho mayor, con rangos de concentraciones a la salida que oscilan entre las 0.5 ppmv hasta el 5 % mol [38]. Durante esta etapa se ajusta la proporción de CO<sub>2</sub> que debe presentar el gas de síntesis a la entrada del reactor de metanol, proporción próxima al 5 – 8 % mol.

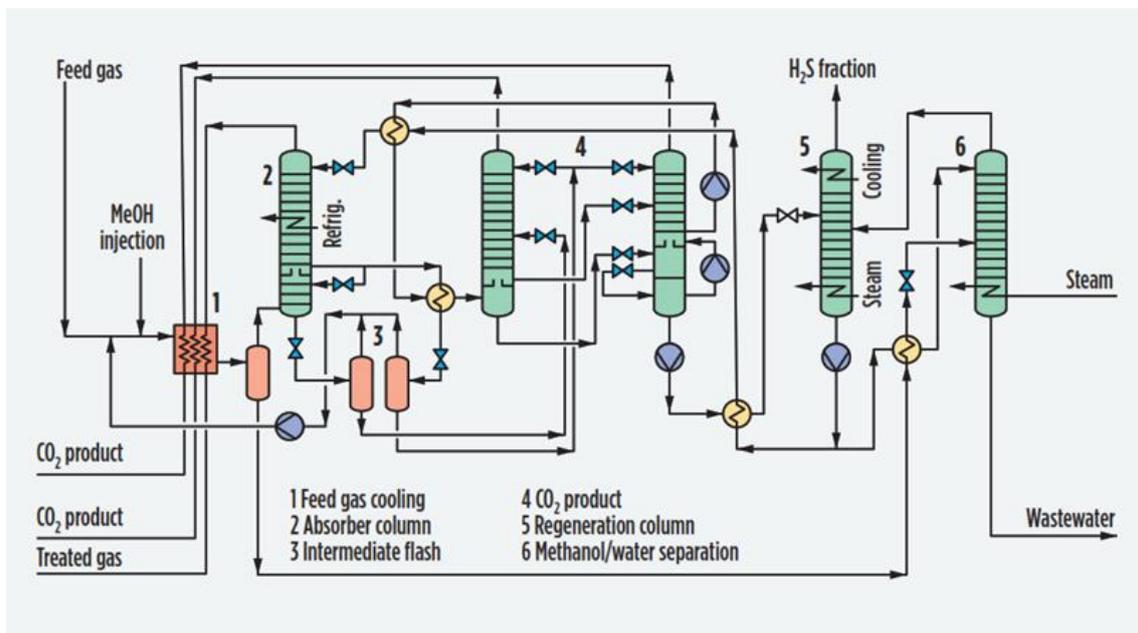


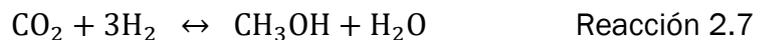
Figura 3.21. Diagrama de flujo del proceso Rectisol (extraída de [38]).

El resto de equipos de la [Figura 3.21. Diagrama de flujo del proceso Rectisol](#) conforman el resto de la unidad Rectisol. Las dos columnas siguientes se utilizan para eliminar el CO<sub>2</sub> absorbido en la etapa anterior, mientras que la columna 5 trabaja para eliminar el H<sub>2</sub>S. La última columna elimina el agua que haya podido ser absorbido en la primera torre. El agua es también un compuesto muy soluble en

metanol y, aunque su absorción en la primera torre no sea un proceso deseado, inevitablemente se lleva a cabo también.

### 3.4. Síntesis de metanol

Una vez finalizada la sección de acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis, éste se encuentra en condiciones óptimas para entrar en la etapa de síntesis de metanol. Lo deseable es que las proporciones de  $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{H}_2$  en el gas de síntesis a la entrada del reactor de metanol de sean de 5:28:63 en moles, y que las concentraciones de contaminantes hayan sido reducidas hasta valores menos dañinos para los catalizadores. Las reacciones involucradas en la síntesis de metanol son Reacciones 2.6, 2.7 y 2.4 [12].



Todas son reacciones exotérmicas ( $-90.8$ ,  $-49.2$  y  $-1.6$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente según el orden en el que se han indicado) y dos de ellas implican una contracción molar, por lo que el proceso se ve favorecido por bajas temperaturas y altas presiones.

#### 3.4.1. Modelos cinéticos. Modelo de Bussche y Froment

Hoy en día existen numerosos modelos matemáticos que pretenden simular este proceso de síntesis [39]–[41]. Los primeros modelos asumían que la reacción principal en la síntesis de metanol es la basada en la hidrogenación catalítica de  $\text{CO}$ , pues experimentalmente se observa que la proporción de agua a la salida del reactor es muy baja, y por tanto se deduce que la síntesis de metanol por hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es minoritaria. Además, el calor liberado durante el proceso también se correspondía con el de hidrogenación de  $\text{CO}$ . Uno de los primeros que se desarrolló

fue el propuesto por Natta [40]. Este modelo operaba con catalizadores de ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que sus condiciones de presión y temperatura eran algo más severas puesto que es el catalizador usado en los procesos BASF.

En 1973 se publica un nuevo modelo matemático, el primero desarrollado para procesos que utilizan catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que supuso un gran avance ya que permitía operar a condiciones de presión mucho más suaves, entre (50 – 100) bar. Pocos años más tarde, en 1985, se publica una nueva investigación que demuestra la influencia de la *water – gas shift* en los procesos de síntesis de metanol. Sin embargo, el mayor avance llega con la publicación, entre 1986 y 1988, de la mano de G. H. Graaf, P. J. J. M. Sijtsema, E. J. Stamhuis y G. E. H. Joosten [42], [43] de un nuevo modelo que tiene en cuenta las dos reacciones de hidrogenación catalítica y de la *water-gas shift*, además de considerar coeficientes de transporte de materia en los procesos de absorción y desorción en el catalizador. Este estudio supone el punto de partida para muchos otros, como el modelo de Vanden Bussche y Froment, que utilizan sus ecuaciones de equilibrio químico.

El modelo de Vanden Bussche y Froment [44] supone que la síntesis de metanol se produce solo por la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>, y que este CO<sub>2</sub> es regenerado en el medio de reacción a través de la reacción *water – gas shift*. De esta forma, el agua es, por un lado, generado durante la reacción de síntesis y, por otro lado, consumido durante la reacción *water – gas shift*, lo que explicaría la baja concentración de agua a la salida del reactor y el calor de reacción global observado. El proceso de síntesis según este modelo se puede resumir según la [Reacción 3.34](#).



Las cinéticas de reacción para la reacción de hidrogenación del CO<sub>2</sub> y la reacción *water – gas shift* se expresan a través de las Ecuaciones 3.2 y 3.3, respectivamente,

$$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{K_1^*} \right) \left( \frac{p_{H_2O} p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}} \right) \right]}{\left( 1 + \left( \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \right) \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)^3} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} \left[ 1 - K_3^* \left( \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}} \right) \right]}{\left( 1 + \left( \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \right) \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

en las cuales las presiones parciales de los gases implicados ( $P_A$ ) se expresan en bar y la velocidad de reacción en  $\text{mol} \cdot (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$ .

El modelo matemático utilizado para expresar ambas cinéticas de reacción es el de Langmuir – Hinshelwood – Hougen – Watson (LHHW) [45], el cual divide la ecuación cinética en los tres términos expresados en la [Ecuación 3.4](#).

$$r = \frac{\textit{Kinetic Term} \cdot \textit{Driving Force Term}}{\textit{Adsorption Term}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

- El *Kinectic Term* se expresa mediante la [Ecuación 3.5](#).  $R$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) es la constante universal de los gases,  $T$  (K) es la temperatura de reacción y los términos A y B son las variables de este término.

$$\textit{Kinetic Term} = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

- El *Driving Force Term* está asociado con el equilibrio químico de la reacción. Así para una reacción de equilibrio genérica, con dos reactivos, W y X, y dos productos, Y y Z, la *Driving Force* se expresa según la [Ecuación 3.6](#):

$$\begin{aligned} \textit{Driving Force Term} \\ = [W] \cdot [X] - \frac{1}{K_{\text{eq}}} \cdot [Y] \cdot [Z] \end{aligned} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

donde [W], [X], [Y] y [Z] son las concentraciones de los compuestos. En reacciones en fase gas, las concentraciones habitualmente se sustituyen por sus respectivas presiones parciales o fugacidades parciales, según se defina en el modelo cinético (presiones parciales en este caso). La constante de equilibrio ( $K_{\text{eq}}$ ) se define según se indica en la [Ecuación 3.7](#) a través de los parámetros A, B, C y D.

$$\ln(K_{\text{eq}}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad \text{Ecuación 3.7}$$

- El *Adsorption Term* está relacionado con las velocidades de absorción y desorción de los compuestos sobre los catalizadores. La expresión genérica para este término, continuando con la reacción genérica anterior, se correspondería con la [Ecuación 3.8](#).

$$Adsorption Term = \{1 + K_W \cdot [W] + K_X \cdot [X] + K_Y \cdot [Y] + K_Z \cdot [Z]\}^n \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde cada una de las constantes de adsorción ( $K_W$ ,  $K_X$ ,  $K_Y$ ,  $K_Z$ ) se calculan a partir de los parámetros A, B, C y D de [Ecuación 3.9](#), donde la temperatura (T) es expresada de nuevo en K.

$$K = \exp(A) \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \cdot T^C \cdot \exp(DT) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Asociando estos tres términos característicos del modelo LHHW con las ecuaciones cinéticas de hidrogenación de CO<sub>2</sub> ( $r_{MeOH}$ ) y *water - gas shift* ( $r_{WGS}$ ) de Bussche y Froment, se obtiene la división en términos representada en la [Tabla 3.9. Términos del modelo matemático LHHW para las reacciones cinéticas del modelo de Bussche y Froment.](#)

Tabla 3.9. *Términos del modelo matemático LHHW para las reacciones cinéticas del modelo de Bussche y Froment.*

<i>Kinetic Term</i>	$r_{MeOH}$	$k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$
	$r_{WGS}$	$k'_1$
<i>Driving Force Term</i>	$r_{MeOH}$	$p_{CO_2} p_{H_2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{K_1^*} \right) \left( \frac{p_{H_2O} p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}} \right) \right]$
	$r_{WGS}$	$p_{CO_2} \left[ 1 - K_3^* \left( \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}} \right) \right]$
<i>Adsorption Term</i>	$r_{MeOH}$	$\left( 1 + \left( \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \right) \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)^3$
	$r_{WGS}$	$\left( 1 + \left( \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \right) \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)$

Los valores de A y B del *Kinetic Term* y *Adsorption Term*, definidos en las Ecuaciones 3.5 y 3.9, se expresan en la [Tabla 3.10. Valores de A y B para el Kinetic Term y Adsorption Term del modelo de Bussche y Froment](#). Todos los casos, los valores de C y D son cero.

Tabla 3.10. Valores de A y B para el *Kinetic Term* y *Adsorption Term* del modelo de Bussche y Froment (copiada de [44]).

$\sqrt{K_{H_2}}$	A	0.499
	B	17.197
$K_{H_2O}$	A	$6.62 \cdot 10^{-11}$
	B	124.119
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	A	3 453.38
	B	-
$k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$	A	1.07
	B	36.696
$k'_1$	A	$1.22 \cdot 10^{10}$
	B	-94.765

Los valores de A y B para el *Driving Force Term*, definidas en la [Ecuación 3.7](#), se obtienen de investigaciones anteriores [42]. Para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> el logaritmo en base 10 del inverso de la  $K_{eq}$  ( $K_1^*$ ) se expresa a través de la [Ecuación 3.10](#) y para la reacción *water – gas shift* el logaritmo en base 10 del inverso de la  $K_{eq}$  ( $1/K_3^*$ ) se expresa en la [Ecuación 3.11](#),

$$\log_{10} K_1^* = \frac{3066}{T} - 10.592 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

$$\log_{10} \frac{1}{K_3^*} = \frac{-2073}{T} + 2.029 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

ambas ecuaciones con la temperatura definida en K.

### 3.4.2. Catalizadores

En 1923, BASF patenta el primer proceso de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis derivado de la gasificación de carbón, que operaba a temperaturas próximas a los (300 – 400) °C y presiones muy elevadas, entre (250 – 300) atm. El catalizador empleado era mezclas de óxidos de zinc y cromo, relativamente resistentes a la presencia de contaminantes, y con selectividades hacia la formación de metano e hidrocarburos ligeros entre el 2 – 5 wt%. En 1966, Imperial Chemical Industries (ICI) desarrolla un nuevo proceso que opera a temperaturas algo más bajas, a 300 °C, y presiones mucho más moderadas, en torno a 100 atm, gracias al descubrimiento de un catalizador, mucho más activo, constituido por cobre y óxidos de zinc. Esto incentivó el uso de gas natural como materia prima del proceso, dado que su desulfuración es mucho más sencilla y no envenena tanto el catalizador, que es mucho más sensible a la presencia de compuestos sulfurados que los usados en el proceso BASF. Pocos años después, Lurgi consigue mejorar las condiciones de operación, reduciendo las presiones hasta valores próximos a las 40 – 50 atm e introduciendo pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> en el gas de síntesis [40].

Actualmente, el catalizador más utilizado es el compuesto por CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las proporciones de cada uno de estos componentes varían en función del fabricante, aunque el CuO se sitúa comúnmente entre el (20 – 80) % m/m, el ZnO entre (15 – 50) % m/m y la alúmina entre el (4 – 30) % m/m [40]. El Cu suele considerarse el sitio activo, mientras que cantidades muy pequeñas de átomos de ZnO se reducen a Zn y se recubren de nanopartículas de Cu en la interfaz [44]. Además, el ZnO supone un buen soporte dado que mejora la dispersión del cobre y aumenta la absorción de CO<sub>2</sub>, además de ser la superficie en la que tiene lugar la disociación del H<sub>2</sub>. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede formar aluminato de zinc que impide la aglomeración de sitios activos y acelera la adsorción y activación del CO.

### 3.4.3. Tipos de reactor

Existen dos tipos principales de reactores en los procesos de síntesis de metanol: los adiabáticos y los isotérmicos.

Los sistemas que trabajan con reactores adiabáticos comúnmente presentan entre dos y tres reactores de lecho fijo en serie con intercambiadores de calor a la salida de cada uno de ellos, como se esquematiza en la [Figura 3.22. Pila de reactores adiabáticos](#). A esta configuración se la denomina habitualmente como sistema de enfriamiento indirecto. El problema de esta configuración es que, debido a la exotermicidad del proceso de síntesis de metanol, la conversión se ve muy reducida por el equilibrio, por lo que se necesitan altos ratios de recirculación y mayor volumen

de catalizador. Este tipo de instalaciones se caracterizan por bajos costes de instalación y altas capacidades de producción.

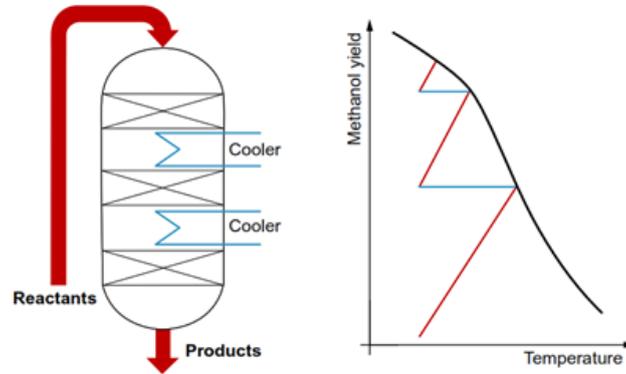


Figura 3.22. Pila de reactores adiabáticos (extraída de [12]).

Dentro de este grupo de reactores, otra configuración típica es la que utiliza una alimentación refrigerada, la cual entra a distintos niveles a lo largo del reactor, permitiendo controlar el calor en su interior y aumentando la conversión del gas de síntesis. A este tipo de reactores se les denomina *quench* (ver [Figura 3.23. Reactor tipo quench](#)) [12].

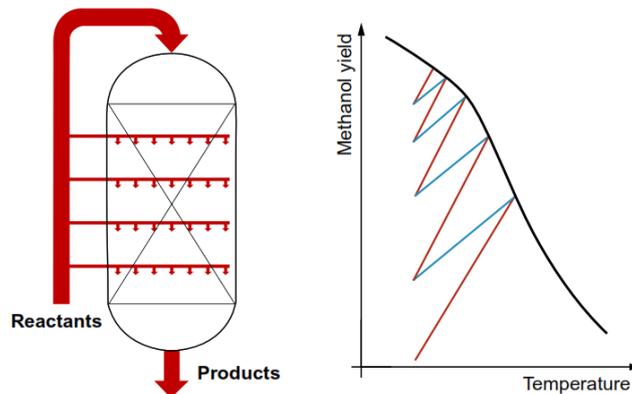


Figura 3.23. Reactor tipo quench (extraída de [12]).

Las configuraciones con reactores isotérmicos habitualmente constan de uno o dos reactores en serie y es la más extendida en la industria. Su diseño de asemeja al de un intercambiador de calor multitubular, tal y como se esquematiza en la [Figura 3.24. Reactor isotérmico](#), en el cual, el catalizador se encuentra por el interior de los tubos formando un lecho fijo y la refrigeración se hace por el exterior de los tubos, por el espacio comprendido entre los tubos y la carcasa. Este diseño permite

controlar mejor el proceso y obtener mejores conversiones de equilibrio. El equipo industrial suele medir entre 8 y 12 metros de largo [12].

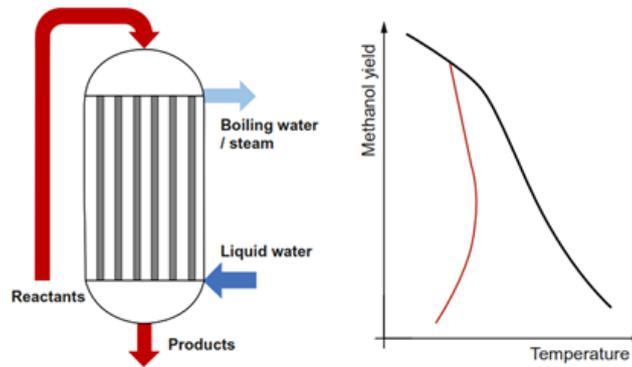


Figura 3.24. Reactor isotérmico (extraída de [12]).

## 2.5. Diagrama de bloques

El diagrama de bloques de una planta de producción de metanol a partir de biomasa puede consultarse en el [ANEXO I – DIAGRAMA DE BLOQUES](#).

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Especificación de las materias primas

El objetivo de este apartado es definir las composiciones másicas y molares de las 3 materias primas del proceso: la biomasa, el oxígeno y el agua. Su correcta definición es importante para obtener un balance de materia representativo del proceso industrial.

#### 4.1.1. Biomasa

La biomasa es, en términos cuantitativos, la materia prima más difícil de caracterizar. Tal y como se expone en el [Apartado 3.1.1. Caracterización de la biomasa](#), las fracciones más abundantes son la celulósica, que constituye entre el (35 – 55) % m/m, la hemicelulósica, que representa entre el (20 – 30) % m/m, y la fracción de lignina, que representa también entre el (20 – 30) % m/m [29].

Dados los objetivos sostenibles que tiene este proyecto, la biomasa escogida será en todo momento un residuo lignocelulósico. En concreto, para este proyecto el residuo seleccionado es madera, que puede proceder de muy distintas actividades como son la industria maderera o la limpieza de bosques. La composición porcentual varía según la especie y la zona de la planta, tal y como se muestra en la [Tabla 4.11. Composición porcentual de algunos residuos madereros](#). La composición de nuestra biomasa debe ser lo más próxima posible a las composiciones promedio de la biomasa maderera, con el fin de obtener un balance de materia representativo de la realidad.

Tabla 4.11. Composición porcentual de algunos residuos madereros (adaptada de [46]).

TIPO DE RESIDUO	w (C) / % m/m	w (H) / % m/m	w (O) / % m/m	w (N) / % m/m	w (S) / % m/m
RESIDUOS DE MADERA	51.40	6.10	41.90	0.50	0.08
CORTEZA DE EUCALIPTO	48.70	5.70	45.30	0.30	0.05
RESIDUOS FORESTALES	52.70	5.40	41.10	0.70	0.10
PODA DE PINO	51.90	6.30	41.30	0.50	0.01
CORTEZA DE CHOPO	53.60	6.70	39.30	0.30	0.10

Las cantidades de cada átomo deben repartirse entre las moléculas constitutivas del tejido vegetal. Aunque las fracciones más abundantes son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, no puede obviarse la presencia de proteínas en el tejido vegetal, dado que son la fuente responsable de la presencia de los átomos de nitrógeno y azufre en la composición porcentual de la biomasa. Ahora, el objetivo es hacer que el porcentaje de las fracciones constitutivas del tejido vegetal representen la composición porcentual media del residuo maderero.

El primer paso siguiente es definir las moléculas que representarán a cada fracción del tejido vegetal. La fracción azucarada, constituida por la celulosa y la hemicelulosa, en su conjunto, debe representar entre el (60 – 80) % de la masa total. Como molécula representativa de toda la fracción azucarada se ha escogido el levoglucosano ( $C_6H_{10}O_5$ ), representado en la [Figura 4.25. Molécula de levoglucosano](#). El levoglucosano es la molécula producto de la pirólisis de la celulosa, la cual se sintetiza por la unión de moléculas de glucosa mediante enlaces O – glucosídicos por la pérdida de una molécula de agua. Por tanto, la fórmula molecular de la celulosa,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , no se corresponde estrictamente con la fórmula molecular de la glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ . Este detalle es importante a la hora de fijar la proporción de C, H y O que presenta la fracción de azúcares.

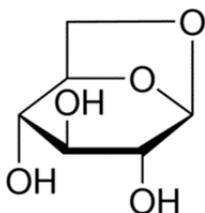


Figura 4.25. Molécula de levoglucosano.

La otra gran fracción es la lignina. Este biopolímero se constituye por la unión de p-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo, los cuales derivan de los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico, respectivamente. Como molécula representativa de esta fracción se ha seleccionado el alcohol sinapílico ( $C_{11}H_{14}O_4$ ), mostrada en la [Figura 4.26. Molécula de alcohol sinapílico](#).

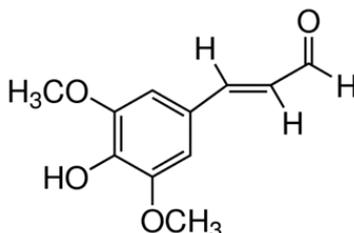


Figura 4.26. Molécula de alcohol sinapílico.

Para introducir el nitrógeno y el azufre se han seleccionado dos aminoácidos, la alanina y la cisteína, representadas en la [Figura 4.27. Moléculas de cisteína \(a la izquierda\) y a alanina \(a la izquierda\).](#)

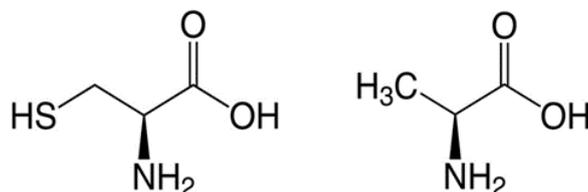


Figura 4.27. Moléculas de cisteína (a la izquierda) y alanina (a la derecha).

Definidas las moléculas que constituirán la biomasa, ahora el objetivo es hacer que las proporciones de las fracciones de la biomasa simulen adecuadamente la composición porcentual, aproximándose a las definidas en la [Tabla 4.11. Composición porcentual de algunos residuos madereros.](#)

La molécula más fácil de fijar es la cisteína, pues es la única fuente de S que se ha supuesto. Se impone que la composición de azufre en la biomasa sea de 0.08 % m/m. La masa total de cisteína debe de ser suficiente para satisfacer la composición porcentual de azufre. Operando se obtiene que la cisteína debe representar 0.3 % de la masa total. Conocida la masa de cisteína, se calcula la masa de C, H, O y N que aporta a la composición global de la biomasa (ver [Tabla 4.12. Composición porcentual de la biomasa utilizada como materia prima de proceso](#)). Por último, sabiendo que la masa molecular de la cisteína es 121.16 g/mol, se obtiene que representa el 0.42 % mol de la biomasa.

Ahora la única fuente variable de N es la alanina y será el compuesto a determinar para satisfacer la composición de nitrógeno. Se establece como valor objetivo de nitrógeno en la biomasa un 0,5 % m/m. La cantidad de alanina sirve para compensar la deficiencia de N que supone representar toda la fracción proteica solo con cisteína. Operando según esta condición, se obtiene que la masa de alanina debe representar el 2.96 % m/m de la biomasa total (ver [Tabla 4.12. Composición porcentual de la biomasa utilizada como materia prima de proceso](#)). De nuevo, con este dato se calcula la masa de C, H y O que aporta a la composición global de la biomasa. Para finalizar, se obtiene que la alanina supone el 5.58 % mol, operando con una masa molecular de 89.09 g/mol.

Por último, falta ajustar las proporciones de H, C y O para hacerlas adecuadas a la composición porcentual de los residuos madereros. Las dos moléculas que aún no se han determinado son el levoglucosano y el alcohol sinapílico. Por un lado, la proporción de cada una de ella debe ser representativa de los porcentajes másico de las fracciones de azúcares y lignina. Y por otro lado, debe satisfacer la

composición porcentual de los residuos madereros. Para determinar sus proporciones se ha impuesto que el levoglucosano represente el 70 % m/m de la masa total, hallando la fracción de alcohol sinapílico por diferencia. Esta distribución másica de las moléculas permite obtener una composición porcentual próxima a la de los residuos caracterizados en la [Tabla 4.11. Composición porcentual de algunos residuos madereros](#). Con esta distribución másica, el levoglucosano acaba representado el 72.60 % mol y el alcohol sinapílico 21.39 % mol, sabiendo que sus masas moleculares son 162.14 g/mol y 210.23 g/mol, respectivamente.

Tabla 4.12. Composición porcentual de la biomasa utilizada como materia prima del proceso.

MONÓMERO	w (C) / % m/m	w (H) % m/m	w (O) % m/m	w (N) % m/m	w (S) % m/m	w (MONÓMERO) % m/m
LEVOGLUCOSANO	31.11	4.35	34.54	0.00	0.00	70.00
ALCOHOL SINAPÍLICO	16.80	1.79	8.14	0.00	0.00	26.74
CISTEÍNA	0.09	0.02	0.08	0.03	0.08	0.30
ALANINA	1.20	0.23	1.06	0.47	0.00	2.96
TOTAL	49.20	6.40	43.82	0.50	0.08	100.00

Según esta composición, el residuo maderero considerado presenta una masa molecular media de 168.178 g/mol.

#### 4.1.2. Agentes de gasificación

Se utilizarán dos agentes de gasificación, el agua y el oxígeno. La decisión se toma en base a los resultados obtenidos en diferentes investigaciones [18], [33], [34], que muestran como el gas de síntesis que se obtiene operando con estos dos agentes de gasificación conjuntamente es más apropiado para la síntesis de metanol, como se indica en el [Apartado 3.2.2. Influencia del agente de gasificación](#).

El oxígeno es un gas que se encuentra en grandes cantidades en el aire. El aire es una mezcla gaseosa constituida principalmente por nitrógeno (N<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>) y argón (Ar). El nitrógeno es el componente mayoritario, representando en torno al 79 % de la composición molar del aire, mientras que el oxígeno solo representa algo más del 20 % mol, siendo el argón un componente muy minoritario, que no alcanza a representar ni el 1 % mol. La separación del oxígeno del resto de compuestos se hace a través de una destilación fraccionada del aire basada en los diferentes puntos de ebullición del nitrógeno, el oxígeno y el argón, que son de -196 °C, -183°C y -186 °C,

respectivamente. El proceso presenta altas eficacias de separación, que oscilan desde el 90 % mol hasta valores del 99,9999 % mol [47].

Para los fines de este proyecto la eficacia de separación debe ser alta con el objetivo de minimizar la entrada de impurezas al sistema. Si bien el nitrógeno no constituye un elemento tóxico para los catalizadores ni dañino para los equipos, altas concentraciones del mismo ejercen una importante influencia en el sistema de recirculación del reactor de metanol. Durante la recirculación, los compuestos inertes tienden a acumularse dado que no reaccionan durante la etapa de síntesis, por lo que es necesario aliviar dicha acumulación con una purga. La purga tiene como objetivo compensar esta entrada de compuestos inertes en el sistema de recirculación. Cuanto menor sea esta entrada, menor tendrá que ser la purga, y, por tanto, menor será la pérdida de reactivos.

La eficacia de separación seleccionada es del 99 % mol, lo que quiere decir que nuestra corriente de entrada al sistema tendrá una composición molar del 99 % mol en oxígeno y del 1 % mol de nitrógeno. La concentración de argón se ha supuesto despreciable.

Por último, queda definir la composición del agua. El pretratamiento indicado para este reactivo se basa primero en su desmineralización y, posteriormente, en su desaireación. Por un lado, la desmineralización es importante para evitar la entrada de impurezas y los daños que la cal y otras sales minerales pueden causar daños en las tuberías. Por otro lado, la desaireación es necesaria pues pequeñas cantidades de oxígeno pueden ser peligrosas durante los procesos de ebullición del agua a altas presiones. La composición final del agua supuesta es del 100 %.

## 4.2. Producto

El objetivo del proyecto es producir metanol comercial a escala industrial. Este se clasifica en base a su pureza y al contenido máximo admisible de ciertas impurezas. La norma estandarizada más utilizada para definir las características de los productos de interés industrial los marca la organización *Military Standard*. El metanol es uno de los productos estandarizados por esta organización según la norma O - M - 232N [14]. *Military Standard* recoge numerosos criterios, no solo basados en la calidad del producto final, si no también referidos al tipo de muestreo, al tamaño de la muestra representativa o el nivel de inspección.

Dentro de esta clasificación, los 2 tipos de metanol más importantes son el de Grado A y el de Grado AA. Ambos coinciden en la composición final del metanol, que debe ser del 99.85 % m/m. Sin embargo, se diferencian en la cantidad máxima admisible de otras impurezas como el etanol, la acetona o el agua, según se muestra

en la [Tabla 4.13. Características del metanol de Grado A y Grado AA](#). El metanol de Grado A se utiliza habitualmente como disolvente industrial mientras que el de Grado AA es usado por otras industrias químicas como materia prima de proceso.

Tabla 4.13. Características del metanol de Grado A y Grado AA (copiada de [14]).

CARACTERÍSTICA	GRADO A	GRADO AA
Gravedad específica a 20/20 °C, máximo	0.7928	0.7928
Apariencia	Libre de opalescencia, de compuestos en suspensión y sedimentos	Libre de opalescencia, de compuestos en suspensión y sedimentos
Impurezas carbonizables, color, Pt - Co, máximo	No. 30	No. 30
Color, Pt - Co, máximo	No. 5	No. 5
Rango de destilación a 760 mmHg, máximo	1.0 °C (y carcasa incluido a $64.6 \pm 0.1$ °C)	1.0 °C (y carcasa incluido a $64.6 \pm 0.1$ °C)
Olor	Característico, no residual	Característico, no residual
Tiempo de permanganato	Sin cambios de color en 30 minutos	Sin cambios de color en 30 minutos
Acetona, porcentaje en masa, máximo	0.003	0.002
Acidificantes (como ácido acético), porcentaje en masa, máximo	0.003	0.003
Etanol, porcentaje en masa, máximo	-	0.001 *
Compuestos no volátiles, en mg por 100 ml, máximo	10	10
Agua, porcentaje en masa, máximo	0.15	0.10

\* Para el Grado AA solo, convertir la concentración de etanol en  $\mu\text{g/g}$  en porcentaje en peso de etanol

Como producto final del proceso se ha seleccionado el metanol de Grado AA, ya que presenta más aplicaciones que el de Grado A al poder ser utilizado como reactivo para numerosas industrias químicas.

### 4.3. Capacidad de la planta

Para seleccionar la capacidad de la planta se han tenido en cuenta dos criterios: la oferta de materia prima en la región de Castilla y León y las capacidades típicas de plantas de metanol.

En cuanto a la oferta de biomasa, Castilla y León es una de las regiones de España que más biomasa recoge anualmente, en gran parte debido a las numerosas explotaciones agrarias y a los extensos territorios ocupados por bosques. Para poder conocer si la recogida anual de biomasa es suficiente para cubrir una determinada capacidad de planta es necesario saber la conversión global de biomasa en metanol. Como se deducirá más adelante, a lo largo del [Capítulo 5. Simulación en Aspen Plus](#), la conversión global de biomasa en metanol es de 51.48 % m/m. Esto quiere decir que por cada 100 kg de biomasa que entran en el proceso se forman 51.48 kg de metanol. Conocido este dato y la oferta anual de biomasa en esta región [4] puede deducirse la producción máxima de metanol que podría conseguirse. Atendiendo a los residuos agrarios (5 347 millones de toneladas anuales) y suponiendo que la conversión es próxima al dato obtenido a través de la simulación, se podrían producir anualmente unos 2 753 millones de toneladas métricas anuales, lo que supone una producción media diaria de 7.54 millones de toneladas. Por otro lado, la recogida anual de residuos forestales (7 millones de toneladas métricas anuales) permitiría producir, según esta eficacia, un total de 3.6 millones de toneladas métricas anuales, traduciéndose en 9 873 toneladas métricas diarias. La capacidad de la planta debe ser, al menos, inferior a la producción máxima posible en base a la materia prima disponible.

El otro criterio se ha basado en seleccionar una capacidad técnicamente razonable atendiendo a la producción típica en plantas de metanol ya operativas. Según diversas fuentes [38] [48] [49], plantas ya operativas trabajan con flujos finales de metanol de entre 2 000 y 10 000 Mt/d, tanto de Grado A o como de Grado AA. Por tanto, se deduce con ello que la materia prima disponible es suficiente para diseñar plantas de capacidad máxima, excepto en el caso de utilizar residuos forestales, en cuyo caso la capacidad máxima admisible será de 9 873 Mt/d.

Por lo tanto, la planta diseñada presentará una producción promedio de los valores anteriores, con una capacidad final de 6 000 Mt/d, para la que serán necesarias 11 654.45 Mt/d de biomasa. Teniendo en cuenta que nuestra materia prima es un residuo maderero, que en muchos casos puede proceder de operaciones de limpieza forestal, la oferta anual de este producto es suficiente para satisfacer la producción anual.

## 5. SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS

En este apartado se expondrá un resumen de las operaciones simuladas en Aspen Plus V.11 [50] para llevar a cabo el diseño de una planta que permita transformar la biomasa especificada en el [Apartado 4.1.1. La biomasa](#) en metanol. El objetivo de este apartado es dar los flujos y composiciones característicos de cada punto de la planta, con el objetivo de identificar los procesos clave, evaluar sus necesidades materiales y analizar la eficacia del proceso.

Como método general para el cálculo de las propiedades se ha utilizado el método Peng – Robinson [51]. Este método es apropiado para el tratamiento de gases, con un rango de presión lo suficientemente amplio como para satisfacer las características del proceso. Los únicos equipos que no trabajan con este método son las torres de absorción, los cuales se especificarán en sus apartados correspondientes.

Para satisfacer la capacidad de producción establecida como base de diseño, 6 000 Mt/d, es necesario tratar un total de 11 654.45 Mt/d, para la biomasa caracterizada en la [Tabla 4.12. Composición porcentual de la biomasa utilizada como materia prima de proceso](#). El cálculo se ha realizado en base a la eficacia global del proceso, según el cual la conversión de biomasa en metanol es de 51.48 % m/m. Esto quiere decir que de cada 100 kg que se entran en la planta, se consigue producir 51.48 kg de metanol. La conversión en términos molares es mucho más alta, del 270.4 % mol/mol.

### 5.1. Gasificación. Equipo R – 101

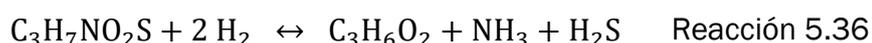
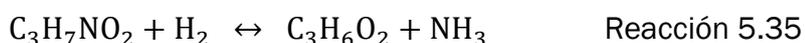
La simulación del gasificador (Equipo R – 101 representado en el [ANEXO II – DIAGRAMAS DE FLUJO](#)) tiene como objetivo obtener una composición del gas de síntesis a la salida representativa de los procesos experimentales. La composición de este gas es muy variable y depende de muchos factores como el tipo de reactor y catalizador usados, las condiciones de operación, el tipo de biomasa y los agentes de gasificación. Como valores objetivo a la salida del gasificador se han tomado los datos experimentales obtenidos en [18]. Los resultados de sus experimentos, realizados a 850 °C, 1 bar y con catalizadores de olivina, dolomita y limonita generaron gases cuya composición aproximada contenía un (35 – 45) % mol de H<sub>2</sub>, un (30 – 40) % mol de CO, un (15 – 25) % mol de CO<sub>2</sub> y entre un (5 – 10) % mol de CH<sub>4</sub>, todos ellos medidos en base seca y libre de cenizas (daf). En cuanto a la formación de alquitranes, el uso de estos catalizadores redujo su formación hasta

valores comprendido entre (7 – 14) g·Nm<sup>-3</sup>. Con fines prácticos, habitualmente este parámetro se promedia en 10 g·Nm<sup>-3</sup> [16]. En cuanto a las impurezas de nitrógeno y azufre, su valor en el gas viene dado por la composición de la biomasa.

Para la simulación de este proceso se ha requerido de dos reactores. El primero es un *REquil* y el segundo un *RYield*. Para los reactores tipo *REquil* es necesario introducir las reacciones que tienen lugar en el sistema, y el programa Aspen Plus devuelve las concentraciones de equilibrio para las reacciones programadas. El *RYield* por el contrario no requiere de la introducción de ninguna reacción química, simplemente demanda la composición molar del flujo de salida.

En el reactor *REquil* se introducen las reacciones de reformado al vapor y oxidación parcial de los dos compuestos principales de la biomasa, el levoglucosano (Reacciones [5.37](#) y [5.40](#), respectivamente) y el alcohol sinapílico (Reacciones [5.38](#) y [5.41](#)), como se indica en la [Tabla 5.14. Reacciones químicas introducidas en el reactor REquil para la gasificación de la biomasa](#). Para simular la formación de CH<sub>4</sub> se ha utilizado la reacción de metanización a partir de CO, Ecuación 2.12. En cuanto a la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se han utilizado las reacciones de oxidación del CO y H<sub>2</sub>, Reacciones 3.26 y 3.27, respectivamente

La formación de las impurezas de nitrógeno y azufre se simula también en este reactor. En base a lo explicado en el [Apartado 3.3.2. Eliminación de compuestos nitrogenados](#), la impureza mayoritaria de nitrógeno es el NH<sub>3</sub>, seguido del N<sub>2</sub>, pudiendo presentarse también pequeñas trazas de NO<sub>x</sub> y HCN. Como criterio de diseño se ha impuesto que todo el nitrógeno atómico presente en la biomasa se transforme en NH<sub>3</sub> durante la gasificación. Por otro lado, la pequeña cantidad de N<sub>2</sub> que entra a través de la corriente de oxígeno se ha puesto arreactiva y su concentración dependerá del total de oxígeno usado en la gasificación. En cuanto al azufre, la impureza más abundante es el H<sub>2</sub>S. Al igual que con el NH<sub>3</sub>, la formación de H<sub>2</sub>S estará sujeta a la cantidad de N y S que tenga la biomasa. La síntesis de estas impurezas en el reactor *REquil* se ha simulado a través de reacciones de hidrogenación parcial de la alanina ([Reacción 5.35](#)) y la cisteína ([Reacción 5.36](#)).



Como productos de las reacciones anteriores, además del NH<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>S se genera un subproducto de 3 átomos de carbono simulado como ácido propanoico (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Este producto intermedio es tratado igual que el levoglucosano y el alcohol sinapílico en las reacciones de reformado al vapor y oxidación parcial.

En la [Tabla 5.14. Reacciones químicas introducidas en el reactor REquil para la gasificación de la biomasa](#) se ofrece el resumen de todas las reacciones introducidas en este primer reactor REquil.

Tabla 5.14. Reacciones químicas introducidas en el reactor REquil para la gasificación de la biomasa.

TIPO DE REACCIÓN	ECUACIÓN ESTEQUIOMÉTICA	REACCIÓN
<b>REFORMADO AL VAPOR</b>		
LEVOGLUCOSANO	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \leftrightarrow 6 CO + 6 H_2$	Reacción 5.37
ALCOHOL SINAPÍLICO	$C_{11}H_{14}O_4 + 7 H_2O \leftrightarrow 11 CO + 14 H_2$	Reacción 5.38
ÁCIDO PROPANOICO	$C_3H_6O_2 + H_2O \leftrightarrow 3 CO + 4 H_2$	Reacción 5.39
<b>OXIDACIÓN PARCIAL</b>		
LEVOGLUCOSANO	$C_6H_{10}O_5 + 1/2 O_2 \rightarrow 6 CO + 6 H_2$	Reacción 5.40
ALCOHOL SINAPÍLICO	$C_{11}H_{14}O_5 + 7/2 O_2 \leftrightarrow 11 CO + 14 H_2$	Reacción 5.41
ÁCIDO PROPANOICO	$C_3H_6O_2 + 1/2 O_2 \leftrightarrow 3 CO + 3 H_2$	Reacción 5.42
<b>SÍNTESIS DE IMPUREZAS</b>		
ALANINA	$C_3H_7NO_2 + H_2 \leftrightarrow C_3H_6O_2 + NH_3$	Reacción 5.35
CISTEINA	$C_3H_7NO_2S + 2 H_2 \leftrightarrow C_3H_6O_2 + NH_3 + H_2S$	Reacción 5.36
<b>EQUILIBRIO ENTRE LOS PRODUCTOS</b>		
WATER - GAS SHIFT	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 2.4
METANIZACIÓN	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$	Reacción 2.12
OXIDACIÓN DEL CO	$CO + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO_2$	Reacción 3.26
OXIDACIÓN DEL H2	$H_2 + 1/2 O_2 \leftrightarrow H_2O$	Reacción 3.27

El siguiente paso es definir las proporciones de los dos agentes de gasificación utilizados, el agua y el oxígeno. En primer lugar, hay que calcular la cantidad de cada uno de ellos suficiente para gasificar por sí solos, toda la biomasa introducida, es decir, sus cantidades estequiométricas según las reacciones definidas en la [Tabla 5.14. Reacciones químicas introducidas en el reactor REquil para la gasificación de la biomasa](#). Si se quisiera gasificar toda la biomasa solo mediante reacciones de oxidación parcial, el ratio  $O_2/C$  (relación entre el oxígeno molecular y los moles de carbono de la biomasa) es de 0.1657 mol/mol, mientras que si se quiera gasificar únicamente por reacciones de reformado al vapor, el ratio S/B (relación entre la masa de vapor y la masa total de biomasa) debería ser de 0.2446 m/m. Atendiendo a las cantidades de estos compuestos utilizados en gasificaciones experimentales [18], [34], vemos que están lejos de satisfacer los

valores convencionales. Para el caso del O<sub>2</sub>, los ratios O<sub>2</sub>/C utilizados se situaron entre (0.18 - 0.34) mol/mol, mientras que para el caso del H<sub>2</sub>O, los ratios S/B se situaron entre el (0 - 1) m/m. En las gasificaciones en las que se utilizan estos dos agentes de gasificación, la conversión de carbono en la biomasa a carbono en el gas de síntesis no es del todo completa. Dado que la conversión en los dos reactores utilizados en Aspen Plus es del 100 %, la entrada de biomasa simulada tendrá que ser menor para satisfacer esta eficacia. Como conversión final se ha seleccionado un 90 % mol/mol [6], para lo cual la entrada de biomasa en la simulación debe ser de 2 598.69 kmol·h<sup>-1</sup>.

Con el objetivo de minimizar la formación de CO<sub>2</sub> por reacciones de oxidación, el ratio O<sub>2</sub>/C será el mínimo utilizado en las gasificaciones experimentales, un 0.18 mol/mol. Para tratar los 2 598.69 kmol·h<sup>-1</sup> (485 602.11 kg·h<sup>-1</sup>) de biomasa necesaria, esto se traduce en un flujo molar de O<sub>2</sub> de entrada al gasificador de 3 222.63 kmol·h<sup>-1</sup>, acompañado de 32.55 kmol·h<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. En cuanto a la cantidad de agua, con el fin de incrementar las reacciones de reformado al vapor y *water - gas shift*, para favorecer la formación de gas de síntesis rico en H<sub>2</sub>, se ha escogido una cantidad intermedia entre las utilizadas experimentalmente. Un ratio S/B de 0.5 m/m se traduce en un flujo molar de vapor a la entrada del gasificador de 12 129.71 kmol·h<sup>-1</sup> (218 520.19 kg·h<sup>-1</sup>).

Imponiendo una temperatura de operación de 900 °C y una presión de 2 bar, el flujo molar a la salida del reactor *REquil* fue de 43 832.67 kmol·h<sup>-1</sup>, cuyas fracciones molares (x) se muestran en la [Tabla 5.15. Composición molar a la salida del reactor REquil para la gasificación de la biomasa.](#)

Tabla 5.15. Composición molar a la salida del reactor *REquil* para la gasificación de la biomasa.

COMPONENTE	x / mol/mol	x (daf)* / mol/mol
CO	0.3010	0.3678
CO <sub>2</sub>	0.1071	0.1309
H <sub>2</sub>	0.4054	0.4954
H <sub>2</sub> O	0.1816	-
O <sub>2</sub>	5.216·10 <sup>-18</sup>	6.373·10 <sup>-18</sup>
CH <sub>4</sub>	3.0·10 <sup>-4</sup>	3.665·10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> S	2.488·10 <sup>-4</sup>	3.039·10 <sup>-4</sup>
NH <sub>3</sub>	3.559·10 <sup>-3</sup>	4.349·10 <sup>-3</sup>
N <sub>2</sub>	7.426·10 <sup>-4</sup>	9.074·10 <sup>-4</sup>

(daf)\* = en base seca y libre de cenizas

Analizando los datos obtenidos con la simulación con el reactor *REquil*, se observan varias deficiencias con respecto al proceso experimental. La primera de ellas es la gran diferencia entre la fracción molar de CH<sub>4</sub> experimental y la obtenida en la simulación. Experimentalmente las concentraciones de CH<sub>4</sub> suponen entre el (5 – 10) % mol en daf, sin embargo, la simulación reporta una escasa fracción molar de CH<sub>4</sub> en daf de tan solo 0.3665 % mol. Esto se debe a que la formación de metano durante las gasificaciones no solo se debe a la reacción programada, sino que la síntesis de metano se puede producir por muchas más rutas, que incluyen procesos pirolíticos, de craqueo o de hidrogenación de otros productos. Otras deficiencias relacionadas con las fracciones molares las encontramos para el caso del H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>. Experimentalmente sus fracciones molares en daf suponen entre el (35 – 45) % mol y el (15 – 25) % mol [18], respectivamente, sin embargo, la simulación devuelve unas fracciones de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de 49.54 % mol y 13.09 % mol respectivamente, lo que las sitúa fuera de los límites escogidos como criterio de diseño para este equipo. El último gran problema que conlleva simular así la gasificación es la nula formación de alquitrans obtenida. Al igual que en el caso del CH<sub>4</sub>, los alquitrans presentan muchas rutas sintéticas, que incluyen procesos pirolíticos, de craqueo y de polimerización por radicales libres, que dan lugar a un amplio conjunto de moléculas incluidas dentro del grupo de los alquitrans. Incluir todas las rutas sintéticas que desembocan en la formación de alquitrans implica simular un gran número de reacciones.

Con el objetivo de solucionar estas deficiencias y generar un gas de síntesis acorde a los objetivos marcados se inserta el reactor *RYield*. Este reactor no requiere la introducción de ningún tipo de reacción química, si no únicamente las fracciones molares a su salida. Como condición, este equipo exige que se cumpla el balance atómico y másico entre las corrientes de entrada y salida.

Empezando por la cuestión de los alquitrans, con el objetivo de simplificar su simulación, se va a suponer una única molécula representativa de este amplio conjunto de compuestos. La molécula debe presentar una masa molecular y comportamiento lo suficientemente representativos de la fracción como para simular adecuadamente su influencia. Los alquitrans pueden contener desde una molécula de benceno hasta más de siete moléculas en su estructura, como se expone en el [Apartado 3.3.1. Eliminación de alquitrans](#). Con la intención de representar su masa molecular media, sin renunciar a su organización molecular característica basada en la unión de anillos de benceno, la molécula seleccionada para representar esta impureza ha sido el antraceno, la cual se muestra en la [Figura 5.28. Molécula de antraceno](#). El antraceno es un hidrocarburo aromático policíclico constituido por la unión de tres moléculas de benceno, cuya fórmula molecular es C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> y su masa molecular 178.23 g·mol<sup>-1</sup>.

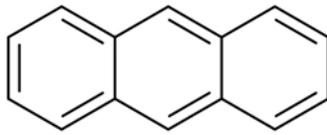
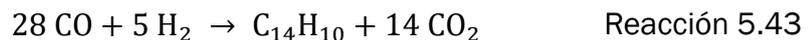


Figura 5.28. Molécula de antraceno.

Como criterio de diseño se promedia que la formación de alquitranes durante la gasificación alcanza concentraciones en el gas de salida de  $10 \text{ g/Nm}^3$  [16].

El RYield exige que se cumpla el balance atómico, por lo que imponer la formación de este compuesto lleva implícita la necesidad de eliminar otros. Los  $10 \text{ g/Nm}^3$ , se traducen en una fracción molar de  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  de  $1.258 \cdot 10^{-3} \text{ mol/mol}$ . Como molécula fuente de carbono se ha supuesto el CO, mientras que como fuente de hidrógeno se ha supuesto el  $\text{H}_2$ . Para balancear el oxígeno del CO, se va a suponer que se invierte en oxidar más CO para formar  $\text{CO}_2$ . El balance atómico aquí supuesto se puede resumir según se expresa en la [Reacción 5.43](#).



Es muy importante destacar que en ningún caso la ruta sintética del antraceno es la que aquí se indica. La Reacción 5.43 solo sirve para satisfacer el balance másico y atómico necesario para el reactor RYield. De alguna manera esta reacción representa que la formación de alquitranes disminuye en cierta medida la formación de CO e  $\text{H}_2$  al contener átomos de C e H en su estructura que no pasan a formar parte del gas de síntesis. La formación de  $\text{CO}_2$  aumenta al no invertirse parte del  $\text{O}_2$  de entrada en oxidar parcialmente en antraceno.

Para el caso del metano, el razonamiento es similar. Para esta molécula, las fuentes de C e H vuelven a ser el CO y el  $\text{H}_2$ , respectivamente. Por el contrario, en este caso, el oxígeno sobrante del CO se invertirá en la oxidación de más  $\text{H}_2$  para dar  $\text{H}_2\text{O}$ . El balance atómico supuesto se puede resumir según se expresa en la [Reacción 2.12](#), la cual coincide con la reacción de metanización programada en el REquil.



Esta reacción, pese a que sí constituye una ruta sintética de metano, no es la responsable de toda su formación, tal y como se ha verificado con su simulación en el REquil. De nuevo se puede entender que cada mol de metano formado impide la

síntesis de CO y H<sub>2</sub> al retener átomos de C e H en su estructura. Para este compuesto, la fracción molar a la salida impuesta como condición de diseño es 8 % mol en daf, para situarla dentro de los límites exigidos.

Para calcular las fracciones molares a la salida del RYield se aplica el balance derivado de las Reacciones [5.43](#) y [2.12](#). Se debe tener en cuenta que ambas reacciones generan una contracción molar del gas puesto en juego durante la gasificación, lo que modificará las fracciones molares de todos los compuestos, incluidos aquellos que no han intervenido en las reacciones. Esto obliga a establecer las fracciones de C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> y CH<sub>4</sub> deseadas (1.258·10<sup>-3</sup> mol/mol y 8 % mol en daf, respectivamente) después de considerar la contracción molar. Para abordar este cálculo se hace uso de la función SOLVER de Excel. Para ello se programan las celdas que contendrán el dato relativo a las fracciones molares de los compuestos teniendo ya en cuenta la contracción molar. Para el caso de los compuestos que intervienen en la formación de C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> y CH<sub>4</sub>, las fórmulas introducidas son:

$$Y_{\text{CO,RYield}} = \frac{Y_{\text{CO,REquil}} - (28 \cdot Y_{\text{C}_{14}\text{H}_{10}} + Y_{\text{CH}_4})}{\dot{n}_{\text{RYield}}/\dot{n}_{\text{REquil}}} \quad \text{Ecuación 5.12}$$

$$Y_{\text{H}_2,\text{RYield}} = \frac{Y_{\text{H}_2,\text{REquil}} - (5 \cdot Y_{\text{C}_{14}\text{H}_{10}} + 3 \cdot Y_{\text{CH}_4})}{\dot{n}_{\text{RYield}}/\dot{n}_{\text{REquil}}} \quad \text{Ecuación 5.13}$$

$$Y_{\text{CO}_2,\text{RYield}} = \frac{Y_{\text{CO}_2,\text{REquil}} + 14 \cdot Y_{\text{C}_{14}\text{H}_{10}}}{\dot{n}_{\text{RYield}}/\dot{n}_{\text{REquil}}} \quad \text{Ecuación 5.14}$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O,RYield}} = \frac{Y_{\text{H}_2\text{O,REquil}} + Y_{\text{CH}_4}}{\dot{n}_{\text{RYield}}/\dot{n}_{\text{REquil}}} \quad \text{Ecuación 5.15}$$

mientras que, para el resto de los compuestos, la fracción molar a la salida del RYield se calcula como:

$$Y_{\text{A,RYield}} = \frac{Y_{\text{A,Equil}}}{\dot{n}_{\text{RYield}}/\dot{n}_{\text{REquil}}} \quad \text{Ecuación 5.16}$$

en las cuales  $\dot{n}_{\text{RYield}}$  es el flujo molar a la salida del reactor RYield,  $\dot{n}_{\text{REquil}}$  es el flujo molar a la salida del reactor REquil e  $Y_{\text{A,REquil}}$  es la fracción molar del compuesto A a la salida del REquil.

Las celdas que almacenan el dato de la fracción molar de C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> y CH<sub>4</sub> teniendo en cuenta la contracción molar tienen programadas la Ecuación 5.16, mientras que el valor objetivo en la función SOLVER es conseguir las concentraciones

marcadas como objetivo. De esta manera se obtienen los valores de  $Y_{C_{14}H_{10}}$  y  $Y_{CH_4}$ , requeridos en las Ecuaciones 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15, de las ecuaciones siguientes:

$$Y_{C_{14}H_{10},RYield} = 1.258 \cdot 10^{-3} = \frac{Y_{C_{14}H_{10}}}{\dot{n}_{RYield}/\dot{n}_{REquil}}$$

$$Y_{CH_4,RYield} = 0.08 = \frac{Y_{CH_4,daf}}{\dot{n}_{RYield}/\dot{n}_{REquil}}$$

Operando así se obtiene una contracción del gas del 12.24 % mol/mol ( $\dot{n}_{RYield} = 0.8775 \cdot \dot{n}_{REquil}$ ), por lo que el flujo molar del gas de salida es 38 466.59 kmol·h<sup>-1</sup>, siendo sus fracciones molares las expresadas en la [Tabla 5.16. Composición molar a la salida del RYield para la gasificación de la biomasa.](#)

Tabla 5.16. Composición molar a la salida del RYield para la gasificación de la biomasa.

COMPONENTE	x / mol/mol	x (daf)* / mol/mol
CO	0.2494	0.3394
CO <sub>2</sub>	0.1397	0.1901
H <sub>2</sub>	0.2804	0.3817
H <sub>2</sub> O	0.2653	-
CH <sub>4</sub>	0.0588	0.08
O <sub>2</sub>	5.943·10 <sup>-18</sup>	8.090·10 <sup>-18</sup>
H <sub>2</sub> S	2.835·10 <sup>-4</sup>	3.858·10 <sup>-4</sup>
NH <sub>3</sub>	4.056·10 <sup>-3</sup>	5.521·10 <sup>-3</sup>
N <sub>2</sub>	8.462·10 <sup>-4</sup>	1.152·10 <sup>-3</sup>
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	1.258·10 <sup>-3</sup>	1.712·10 <sup>-3</sup>

(daf)\* = en base seca y libre de cenizas

Comparando ahora los 4 principales componentes del gas de síntesis, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, con los límites marcados anteriormente para cada uno de ellos se observa que el RYield, además de ajustar la proporción de CH<sub>4</sub> y de alquitranes, ha permitido que los otros gases que se encontraban fuera de los límites, el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>, se encuentren ahora también dentro de los límites superiores e inferiores. En la [Figura 5.29. Composición del gas de síntesis a la salida del gasificador / mol/mol en daf](#) aparecen representadas las fracciones molares en base seca y libre de cenizas

(daf) de los compuestos a la salida del *REquil* (en amarillo) y a la salida del *RYield* (en verde) así como sus límites superiores e inferiores.

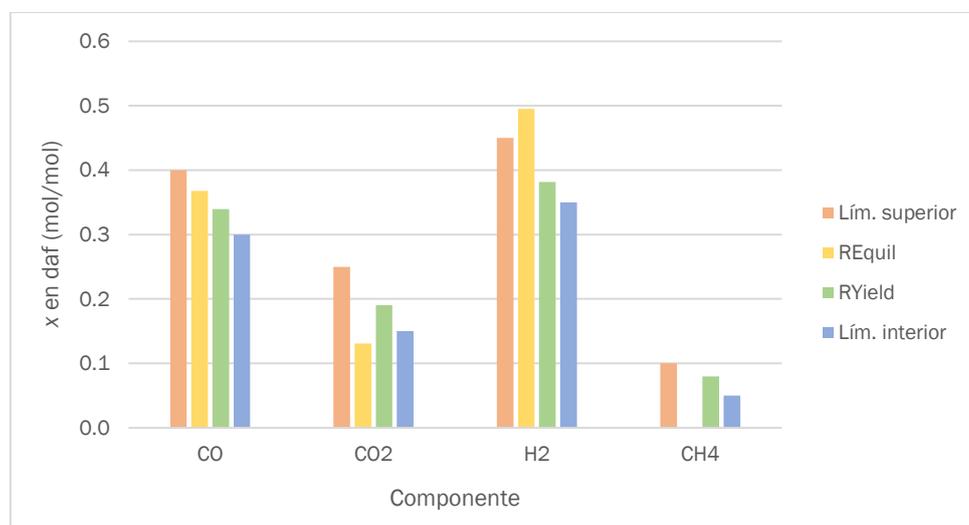


Figura 5.29. Composición del gas de síntesis a la salida del gasificador en / mol/mol en daf.

Considerando la eficacia del proceso de gasificación (90 % mol/mol) se obtiene el valor de los 2 887.43 kmol·h<sup>-1</sup> de biomasa indicados al inicio del capítulo.

## 5.2. Acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis

Los procesos de acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis tienen como objetivo reducir la concentración de compuestos contaminantes hasta los límites de diseño y generar las condiciones de operación necesarias para ser introducido en el reactor de metanol.

En cuanto al proceso de limpieza, se han establecido como valores objetivo los expuestos en la [Apartado 3.3. Acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis](#), concretamente en la [Tabla 3.6. Límites superiores admisibles para el gas de síntesis según distintas aplicaciones](#) [19]. Como sistemas de tratamiento se han seleccionado los de limpieza del gas en frío, que utilizan principalmente sistema de absorción – desorción para eliminar las impurezas y regenerar el líquido absorbente. De las impurezas citadas, en la simulación solo se ha reflejado la presencia de las tres más abundantes, los alquitranes, las impurezas de azufre y los compuestos nitrogenados.

Para los alquitranes, representados por la molécula de antraceno, el objetivo de la operación de eliminación será reducir su contenido hasta al menos  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Para los compuestos nitrogenados, representados en la simulación por el  $\text{NH}_3$ , la finalidad de la operación es conseguir una concentración a la salida máxima de  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Por último, para las impurezas de azufre, representadas por la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$ , la concentración objetivo será de  $1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ .

Por otro lado, los procesos de acondicionamiento consisten en etapas reactiva que permiten ajustar las proporciones de  $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{H}_2$  a las condiciones recomendadas durante la etapa de síntesis de metanol. También permitirán transformar la proporción de hidrocarburos ligeros formados durante la gasificación, representados en la simulación a través del  $\text{CH}_4$ , y reduciendo su concentración en el sistema hasta valores próximos a cero.

### 5.2.1. Eliminación de alquitranes. Equipo A – 202

En base a lo comentado en el [Apartado 3.3.1. Eliminación de alquitranes](#), una de las mejores opciones para tratar alquitranes son los aceites vegetales [19]. El aceite vegetal escogido para llevar a cabo esta operación ha sido el aceite de colza por ser un aceite poco consumido con fines alimenticios en España, y por disponer de una planta de producción en la región, concretamente en Olmedo, Valladolid. El ácido esteárico ( $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ ) es el ácido graso mayoritario de este aceite, por lo que será este el líquido absorbente elegido para llevar a cabo la operación.

Como equipo encargado de la simulación se ha utilizado una *RadFrac*. Originalmente este equipo está diseñado para simular procesos de destilación, por lo que hay que introducir ciertas modificaciones para que trabaje como un absorbedor. La primera es seleccionar que la torre no presente ni ebullición ni condensador. Posteriormente, en la carpeta *Convergence*, se selecciona *Convergence*, y se accede al subapartado *Advance*. Aquí, en la opción *Absorber*, se indica Yes. Por último, en *Block Options*, se modifica el *Property Method* para hacerlo más adecuado a la función que debe cumplir, seleccionando para ello el método *NRTL* [50].

El fluido absorbente (Corriente 6 de la [Figura 5.30. Simulación en Aspen Plus del equipo A – 202](#)) se introduce por la primera etapa mientras que el gas de síntesis a depurar (Corriente 5 de la [Figura 5.30. Simulación en Aspen Plus del equipo A – 202](#)) se introduce por la última etapa de la torre.

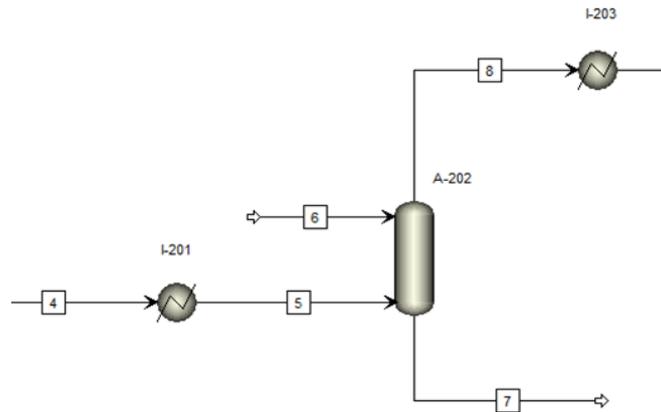


Figura 5.30. Simulación en Aspen Plus del equipo A - 202.

En los sistemas de limpieza del gas, la condición de diseño es lograr reducir la concentración de un determinado compuesto hasta el valor deseado. En este caso, la condición de diseño es que la concentración de antraceno se reduzca desde  $10 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  ( $1.258\cdot 10^{-3} \text{ mol/mol}$ ) hasta  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$  ( $1.258\cdot 10^{-8} \text{ mol/mol}$ ). Para tratar un flujo de  $38\ 466.59 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$  de gas de síntesis a la salida del gasificador, la torre debe disminuir el flujo de antraceno desde  $48.37 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$  hasta  $4.822\cdot 10^{-4} \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ . Como variable se selecciona el flujo de entrada de absorbente, que se supone tiene una pureza del 100 % de ácido esteárico. Para una torre que opera con 6 etapas de equilibrio teóricas, a 2 bar y entre  $(153.24 - 151.6) \text{ }^\circ\text{C}$ , el sistema alcanza la pureza requerida para un flujo de ácido esteárico de  $563.28 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ . En la [Tabla 5.17. Resumen del balance de materia al absorbedor A - 202](#) se muestra un resumen de los parámetros de operación más relevantes del equipo A - 202.

Tabla 5.17. Resumen del balance de materia al absorbedor A - 202.

Temperatura / $^\circ\text{C}$	153.24 - 151.6
Presión / bar	2
Etapas de equilibrio	6
Flujo de gas de entrada / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	38 466.59
Fracción molar de $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ a la entrada / mol/mol	$1.258\cdot 10^{-3}$
Flujo de gas de salida / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	38 345.18
Fracción molar de $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ de salida mol/mol	$1.258\cdot 10^{-4}$
Flujo de entrada de absorbente / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	563.28
Flujo de salida de absorbente / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	684.70

Además del antraceno, durante el proceso se eliminan otros compuestos como el agua o el  $\text{NH}_3$ . La eficacia del proceso vendrá en parte definida por la

selectividad que presenta el sistema por absorber antraceno y no otros compuestos. En la [Tabla 5.18. Split Fraction en el absorbedor A – 202](#) se muestra la fracción molar de cada compuesto que sale del absorbedor por la corriente gaseosa (Corriente 8, segunda columna) y por la corriente líquida (Corriente 7, tercera columna), parámetro al que se le denominará de aquí en adelante como *Split Fraction*.

Tabla 5.18. *Split Fraction en el absorbedor A - 202.*

Component	8	7
▶ CO	0,999982	1,78032e-05
▶ CO2	0,99993	6,99761e-05
▶ H2	1	2,47082e-06
▶ H2O	0,992814	0,00718648
▶ CH4	0,999968	3,23177e-05
▶ H2S	0,999811	0,000189315
▶ NH3	0,999638	0,000362258
▶ C14H10	9,96784e-06	0,99999
▶ C22H42O2	0,00179107	0,998209
▶ N2	0,999983	1,7279e-05

Los resultados muestran que el ácido esteárico es especialmente selectivo en la eliminación de C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> con respecto a los demás componentes presentes en el gas de síntesis. El ácido esteárico consigue retener más del 99.99 % mol del C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> de entrada. Por el contrario, la fracción retenida en el ácido esteárico para el resto de compuestos es muy baja, siendo el más alto entre ellos el agua, del cual solo se retiene el 0.7186 % mol /mol de toda el agua de entrada. Por último, se debe añadir que el 0.1791 % mol de ácido esteárico pasa a formar parte del gas de síntesis, ya que parte de este se vaporiza durante la absorción, con lo que su concentración en la corriente de salida gaseosa es de 2.631·10<sup>-5</sup> mol/mol

Las concentraciones a la entrada y salida del absorbedor de todos los compuestos (así como para el resto de equipos) se pueden consultar en el [ANEXO III – TABLAS DE CORRIENTES](#).

## 5.2.2. Compresión del gas de síntesis

Antes de continuar con las operaciones de limpieza y mejora del gas de síntesis, se introduce la etapa de compresión del gas. El valor máximo de presión requerido en la planta lo limita el proceso Rectisol, que precisa de 80.4 bar de presión para trabajar en condiciones óptimas, tal y como se indica en el [Apartado 3.3.5. Eliminación de gases ácidos](#). Por tanto, el objetivo de esta etapa es conseguir

que la presión del gas aumente desde 2 bar hasta 80.4 bar. Esto implica un ratio de compresión de 40.2, el cual es demasiado grande para llevar a cabo en un solo compresor. Habitualmente, por motivos de eficiencia energética, como se mostrará más adelante en el [Apartado 6.2. Análisis mecánico](#), compresiones tan grandes se dividen en varias etapas, en las cuales los ratios de compresión se sitúan habitualmente entre 2 – 5 por etapa para poder insertar una etapa de refrigeración intermedia que evite un calentamiento excesivo del gas. Por ello, la estructura típica de un tren de compresión se basa en repetir la secuencia de equipos (intercambiador – separador L-V – compresor) como se muestra en la [Figura 5.31. Simulación en Aspen Plus del tren de compresión](#). Para cumplir con estas relaciones de compresión es necesario instalar 3 etapas, cada una de ellas con un ratio de 3.425.

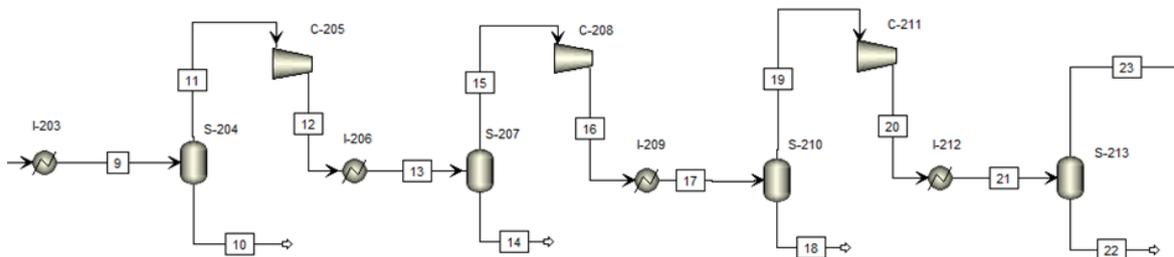


Figura 5.31. Simulación en Aspen Plus del tren de compresión.

Desde el punto de vista del balance de materia, los separadores L-V son los equipos más relevantes. Como condición de diseño se han impuesto que la temperatura de entrada a cada compresor sea 50 °C. Tras el intercambiador, el separador L-V debe retirar el líquido que condensa. Es necesario incluir este equipo después de cada compresión – refrigeración porque, aunque la temperatura a la salida de cada refrigeración sea la misma, al aumentar la presión, la temperatura del punto de rocío aumenta, lo que permite condensar más líquido tras cada compresión. Tras el último compresor, se añaden de nuevo un intercambiador y un separador L-V para ajustar la temperatura necesaria para la siguiente etapa y retirar el condensado. Para este último intercambiador, la temperatura de salida serán 40 °C en vez de 50 °C como en el resto de intercambiadores del tren de compresión, y también será tenido en cuenta en el balance de materia al tren de compresión.

Los cuatro separadores L-V consiguen retirar un flujo molar total de condensado de 10 144.34 kmol·h<sup>-1</sup>, representándose en la [Tabla 5.19. Condiciones de operación y flujo de condensado en los separadores L-V del tren de compresión](#) el flujo de líquido eliminado (Corrientes 10, 14, 18 y 22 representadas en la [Figura 5.31. Simulación en Aspen Plus del tren de compresión](#)) en cada uno de los separadores L-V.

Tabla 5.19. Condiciones de operación y flujo de condensado en los separadores L-V del tren de compresión.

Nº DE CORRIENTE	TEMPERATURA / °C	PRESIÓN / bar	FLUJO MOLAR / kmol·h <sup>-1</sup>
10	50	2.00	8 554.88
14	50	6.85	1 155.03
18	50	23.47	324.98
22	40	80.40	109.45

En todos los casos, el líquido eliminado es principalmente agua. El resto de compuestos presentes en el gas de síntesis son gases en condiciones normales, por lo que su condensación requiere de temperaturas mucho más bajas. Pese a ello, se observa que parte de estos gases se eliminan con el agua condensada gracias a su capacidad para solubilizarse en agua. De entre ellos, el gas que más se elimina es el NH<sub>3</sub> debido a su alta solubilidad en agua. Solo en el tren de compresión se consigue eliminar el 34.18 % mol/mol (medido entre las Corrientes 9 y 23 de la [Figura 5.31. Simulación en Aspen Plus del tren de compresión](#)) de todo el NH<sub>3</sub> de entrada. En la [Tabla 5.20. Balance de materia del NH<sub>3</sub> en el tren de compresión](#) se resume el balance materia del NH<sub>3</sub> durante el tren de compresión.

Tabla 5.20. Balance de materia del NH<sub>3</sub> en el tren de compresión.

Nº DE CORRIENTE	FLUJO MOLAR DE NH <sub>3</sub> / kmol·h <sup>-1</sup>	x DE NH <sub>3</sub> / mol/mol	% NH <sub>3</sub> ELIMINADO / % mol
10	26.57	0.0031	17.04%
14	11.05	0.0096	8.54%
18	8.51	0.0262	7.19%
22	7.17	0.0655	6.53%

Analizando los datos de la [Tabla 5.20. Balance de materia del NH<sub>3</sub> en el tren de compresión](#) se observa que la eficacia de eliminación aumenta al aumentar la presión del sistema. Antes de la primera compresión, en la Corriente 10, la fracción molar de NH<sub>3</sub> en el líquido supone el 0.0031 mol/mol, pero tras la última compresión, en la Corriente 22, la fracción molar de NH<sub>3</sub> en el líquido aumenta 21 veces hasta representar 0.0655 mol/mol. Este fenómeno se explica gracias a la ley de Henry.

La ley de Henry ([Ecuación 5.16](#)) postula que la concentración máxima de un gas en un líquido ( $C_A$ ) depende de la presión parcial del gas,  $P_A$ , y de la constante de Henry,  $H$ , para el gas y el líquido puestos en contacto.

$$P_A = H \cdot C_A \quad \text{Ecuación 5.16}$$

Sabiendo que la presión parcial de un gas es el producto de la presión total,  $P$ , por la fracción molar de A en el gas,  $y_A$  ([Ecuación 5.17](#)),

$$P_A = P \cdot y_A \quad \text{Ecuación 5.17}$$

se puede sustituir en la [Ecuación 5.16](#) para obtener la [Ecuación 5.18](#).

$$P \cdot y_A = H \cdot C_A \quad \text{Ecuación 5.18}$$

Despejando  $C_A$  se obtiene la [Ecuación 5.19](#), la cual define la solubilidad de un gas en un líquido.

$$C_A = \frac{P \cdot y_A}{H} \quad \text{Ecuación 5.19}$$

La concentración de A en el líquido aumenta al aumentar la presión del sistema, y es el motivo principal del incremento de concentración que experimenta el  $\text{NH}_3$  en el agua a medida que avanza en el tren de compresión. Debe notarse que en la última etapa la temperatura es ligeramente menor que para el resto de separadores L-V. La constante de Henry es un coeficiente de proporcionalidad que depende de la temperatura y, en general, su valor disminuye al disminuir la temperatura. Por ello, en el aumento de amoníaco solubilizado en la última etapa también se debe tener en cuenta este fenómeno.

Para el resto de gases la absorción es mucho menor dado que presentan constantes de Henry mucho mayores. En la [Tabla 5.21. Eliminación de gases durante el tren de compresión](#) se aporta el flujo molar total de cada compuesto eliminado con el líquido condensado, así como el porcentaje de eliminación para cada uno de ellos que constituye el tren de compresión en su conjunto (desde la Corriente 10 hasta la Corriente 22 de la [Figura 5.31. Simulación en Aspen Plus del tren de compresión](#)).

Tabla 5.21. Eliminación de gases durante el tren de compresión.

COMPONENTE	FLUJO MOLAR / kmol·h <sup>-1</sup>	% ELIMINADO / % mol
CO	0.0029	3.022·10 <sup>-7</sup>
CO <sub>2</sub>	0.1373	2.556·10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub>	0.0060	5.601·10 <sup>-7</sup>
CH <sub>4</sub>	0.0064	2.852·10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> S	0.0069	6.289·10 <sup>-4</sup>
NH <sub>3</sub>	53.3063	0.3418
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3.199E-12	6.634·10 <sup>-9</sup>
C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	1.045E-35	1.035·10 <sup>-35</sup>
N <sub>2</sub>	1.202E-05	3.694·10 <sup>-7</sup>

Abordar en este punto de la planta la compresión del gas tiene beneficios sobre el resto del proceso de limpieza del gas de síntesis. Por un lado, los principales componentes del gas de síntesis, el CO y el H<sub>2</sub>, prácticamente no se eliminan durante esta etapa, mientras que productos tóxicos como el NH<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>S son los que mayores porcentajes de eliminación experimentan, lo que permitirá reducir el estrés sobre sus respectivas operaciones de eliminación posteriores. Por otro lado, la compresión en este punto ayudará a que los sistemas de limpieza por absorción sean mucho más eficientes gracias al aumento de solubilidad que tendrán los gases en sus líquidos absorbentes correspondientes.

### 5.2.3. Eliminación de compuestos nitrogenados. Equipo A – 214

Durante la simulación se han considerado dos compuestos nitrogenados, el NH<sub>3</sub> y el N<sub>2</sub>. De entre estos dos, el NH<sub>3</sub> es la molécula que más problemas puede causar al proceso por ser tóxica para los catalizadores y muy dañina para el medio ambiente. Como se ha expuesto el [Apartado 3.3.2. Eliminación de compuestos nitrogenados](#), el agua representa un buen líquido absorbente para abordar su eliminación.

Como equipo encargado de la simulación se ha utilizado de nuevo una *RadFrac*. Al igual que el absorbedor de alquitranes, se selecciona que no presente ni ebullidor ni condensador, se selecciona *Absorber Yes* en la carpeta *Convergence* y en *Block Option* se vuelve a seleccionar el método *NRTL* [50].

Se indica que el fluido absorbente (Corriente 24 de la [Figura 5.32. Simulación en Aspen Plus del equipo A – 214](#)), agua al 100 % en este caso, entre por la primera

etapa y que el gas de síntesis (Corriente 23 de la [Figura 5.32. Simulación en Aspen Plus del equipo A - 214](#) se introduzca por la última.

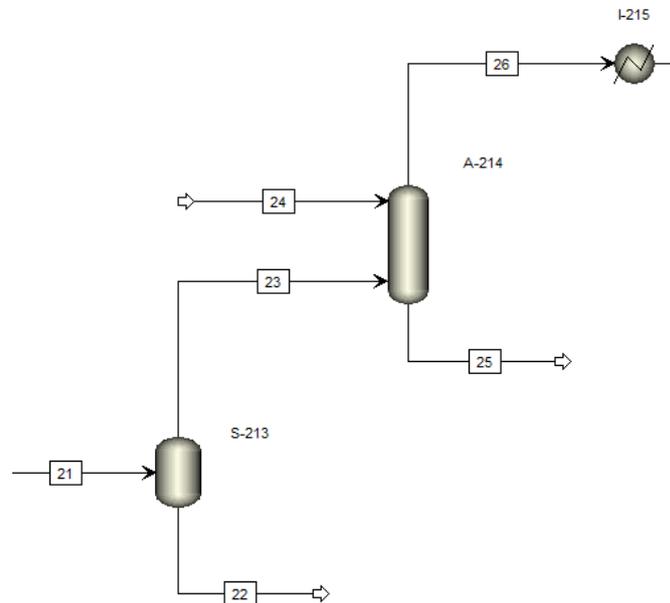


Figura 5.32. Simulación en Aspen Plus del equipo A - 214.

Para este sistema, la condición de diseño es lograr reducir la concentración de  $\text{NH}_3$  hasta  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ , que en término de fracción molar se traduce en  $1.316\cdot 10^{-7} \text{ mol/mol}$ . Para tratar un flujo de  $28\ 200.84 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$  de gas de síntesis con una fracción molar de  $\text{NH}_3$  a la entrada de  $0.00364 \text{ mol/mol}$ , que entra a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $80.4 \text{ bar}$ , se necesitaron  $3\ 318.85 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$  de agua pura a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $80.4 \text{ bar}$  en una torre que opera con 5 etapas de equilibrio. En la [Tabla 5.22. Resumen del balance de materia al equipo A - 214](#) se muestran los datos más relevantes del balance de materia en el absorbedor de amoníaco.

Tabla 5.22. Resumen del balance de materia al equipo A - 214.

Temperatura / $^\circ\text{C}$	29.67 - 34.32
Presión / bar	80.4
Etapas de equilibrio	5
Flujo de gas de entrada / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	28 200.84
Fracción molar de $\text{NH}_3$ a la entrada / $\text{mol/mol}$	0.00364
Flujo de gas de salida / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	27 020.69
Fracción molar de $\text{NH}_3$ de salida $\text{mol/mol}$	$1.316\cdot 10^{-7}$
Flujo de entrada de absorbente / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	3 318.85
Flujo de salida de absorbente / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	4 499.0

Como en todos los sistemas de absorción, además de eliminarse el compuesto deseado se eliminan otros presentes en el gas. En la [Tabla 5.23. Split Fraction en el absorbedor A - 214](#) se muestra la fracción molar de cada compuesto que sale del absorbedor por la corriente gaseosa (Corriente 26, segunda columna) y por la corriente líquida (Corriente 25, tercera columna).

Tabla 5.23. Split Fraction en el absorbedor A - 214.

Component	26	25
▶ CO	0,987489	0,0125105
▶ CO2	0,843292	0,156708
▶ H2	0,999141	0,000859107
▶ H2O	0,00317788	0,996822
▶ CH4	0,96984	0,0301598
▶ H2S	0,505347	0,494653
▶ NH3	3,46438e-05	0,999965
▶ C14H10	0	1
▶ C22H42O2	0	1
▶ N2	0,988345	0,011655

Se observa que el NH<sub>3</sub> es, con diferencia, el compuesto que más se ha eliminado durante la absorción, cuya agua a la salida ha conseguido captar más del 99.99 % mol de todo el NH<sub>3</sub> de entrada. Se observa también que el C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> y el C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> se eliminan por completo durante esta etapa, al igual que todo el H<sub>2</sub>O. En el caso de estos compuestos, su eliminación no se rige por la ley de Henry, ya que el antraceno y el ácido esteárico son insolubles en agua. Para estos compuestos la eliminación se basa en que, a las condiciones de operación de la torre (29.67 - 34.32 °C y 80.4 bar), todos ellos se encuentran como líquidos y se eliminan por arrastre con el agua.

Es también destacable el porcentaje de H<sub>2</sub>S eliminado, que asciende hasta el 49.46 % mol en la corriente de salida del absorbente (Corriente 25 de la [Figura 5.32. Simulación en Aspen Plus del equipo A - 214](#)), lo que permite que su fracción molar en la salida gaseosa (Corriente 26 de la [Figura 5.32. Simulación en Aspen Plus del equipo A - 214](#)) sea de 2.038·10<sup>-4</sup> mol/mol. También es importante la eliminación de CO<sub>2</sub>, del cual se pierde el 15.66 % mol con la corriente líquida, lo que supone que la corriente gaseosa de salida tiene una fracción molar de 0.1676 mol/mol. En el caso de estos dos gases su eliminación es buena para el proceso en su conjunto ya que permitirá aliviar el estrés sobre el proceso Rectisol y reducir sus costes de operación.

Remarcar que, para el caso del CO, el H<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>, su absorción no es deseable ya que supone perder gas de síntesis. Por suerte para estos gases su absorción en agua es notablemente más pequeña comparada con los gases anteriores. Sin embargo, en flujos molares, esta etapa implica perder 120.77 kmol·h<sup>-1</sup> de CO, 9.27 kmol·h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> y 68.18 kmol·h<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>.

#### 5.2.4. Conversión de hidrocarburos ligeros. Equipo R - 216

Consiste en una etapa reactiva que tiene por objetivo transformar todos los hidrocarburos que aún pudieran estar presentes en el gas en CO e H<sub>2</sub>. El único hidrocarburo ligero supuesto en la simulación de este trabajo ha sido el CH<sub>4</sub>. Para transformar esta molécula en gas de síntesis existen dos reacciones muy aplicadas en la industria, el reformado al vapor ([Reacción 2.1](#)) y la oxidación parcial ([Reacción 2.2](#)). La primera es una reacción endotérmica y requiere del uso de catalizadores para aumentar la eficacia del proceso. La oxidación parcial, por el contrario, puede realizarse en ausencia de catalizadores y es exotérmica. El inconveniente principal de este último proceso es que, para producirse en ausencia de catalizadores, se requiere de altas temperaturas de operación, entre (1 200 - 1 500) °C. La introducción de catalizadores en esta etapa no se ha considerado una opción pues estos se verían afectados por la presencia de H<sub>2</sub>S, impureza que aún no ha sido eliminada.

La simulación en Aspen se ha abordado con un reactor de tipo *RStoic*, mostrado en la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#). Este tipo de equipos requieren de la introducción de las reacciones químicas y de su conversión final en base al reactivo limitante.

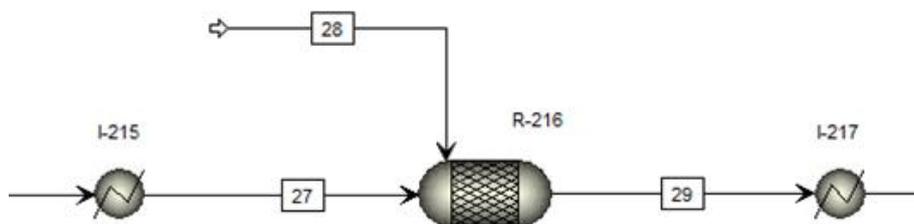


Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216.

La reacción de oxidación parcial del metano (Reacción 2.2) se ha supuesto con una conversión del 100 %, siendo el O<sub>2</sub> el reactivo limitante.



Para satisfacer la conversión del 100 % impuesta al equipo es necesario introducir una corriente gaseosa (Corriente 28 de la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#)) en la cual la cantidad de O<sub>2</sub> de entrada sea suficiente para satisfacer las proporciones estequiométricas de la Reacción 2.2. Esta corriente de O<sub>2</sub> presentará la misma composición que la corriente de rica en O<sub>2</sub> introducida al gasificador, la cual presentaba un 99 % mol/mol de O<sub>2</sub> y un 1 % mol/mol de N<sub>2</sub>. La condición de diseño para este equipo se basa en que la cantidad de O<sub>2</sub> que entra al reactor por la Corriente 28 de la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#) sea exactamente la mitad de la cantidad de CH<sub>4</sub> que entra a través de la Corriente 27 de la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#). Como variable se selecciona el flujo total de la Corriente 28 de la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#), mientras que las condiciones de operación pasan por un reactor que trabaja de forma isotérmica a una temperatura de 1 200 °C y a 80.4 bar de presión. El resultado es que, para una corriente de entrada de 27 020.69 kmol·h<sup>-1</sup>, en la cual el CH<sub>4</sub> aporta 2 192.56 kmol·h<sup>-1</sup>, se necesitan 1 107.35 kmol·h<sup>-1</sup> para una corriente con el 99 % mol/mol de O<sub>2</sub> (1 096.28 kmol·h<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> en la Corriente 28 de la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#)).

Pese a que la condición de diseño impuesta debiera derivar en una concentración de CH<sub>4</sub> a la salida del *RStoic* de cero, la salida de este equipo reporta una fracción molar de CH<sub>4</sub> de 3.725·10<sup>-11</sup> mol/mol y de cero mol/mol para el caso del O<sub>2</sub>. Esto se debe a la tolerancia máxima admisible para el error establecido en la condición de diseño (*Design Specification*).

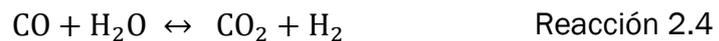
Como consecuencia, el flujo molar de CO se ha visto incrementado en una cantidad igual a la de CH<sub>4</sub> de entrada, mientras que el de H<sub>2</sub> se ha incrementado el doble de dicha cantidad. Gracias a ello, se ha conseguido aumentar el flujo molar de gas de síntesis desde 27 020.69 kmol·h<sup>-1</sup> hasta 31 416.89 kmol·h<sup>-1</sup>. En la [Tabla 5.24. Composición molar de las corrientes de entrada y salida del R - 216](#) se muestran las fracciones molares de todos compuestos presentes en la corriente de entrada (Corriente 27 de la [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#) y en la corriente salida (Corriente 29 [Figura 5.33. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 216](#)) del equipo R-216.

Tabla 5.24. Composición molar de las corrientes de entrada y salida del reactor R - 216.

COMPONENTE	x / mol/mol	
	Corriente 27	Corriente 29
CO	0.3506	0.3713
CO <sub>2</sub>	0.1677	0.1442
H <sub>2</sub>	0.3988	0.4826
H <sub>2</sub> O	3.953·10 <sup>-4</sup>	3.40·10 <sup>-4</sup>
CH <sub>4</sub>	0.0811	3.725·10 <sup>-11</sup>
O <sub>2</sub>	0	0
H <sub>2</sub> S	2.038·10 <sup>-4</sup>	1.752·10 <sup>-4</sup>
NH <sub>3</sub>	1.32·10 <sup>-7</sup>	1.132·10 <sup>-7</sup>
N <sub>2</sub>	0.0012	0.0014

### 5.2.5. Aumento de la proporción de hidrógeno. Equipo R – 218

En este punto de la planta se ajusta la proporción de CO:H<sub>2</sub> con el fin de alcanzar los valores óptimos para el reactor de metanol. Para ello se hace uso de la reacción *water – gas shift* (Reacción 2.4), introduciendo con ello una nueva etapa reactiva en el proceso.



La reacción *water – gas shift* es una reacción de equilibrio, por lo que su simulación en Aspen Plus se ha realizado con un reactor tipo *REquil*, representado en la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#). Este tipo de equipos solo demandan la introducción de la reacción o reacciones que se quieren simular y, a cambio el programa devuelve las concentraciones de equilibrio para las condiciones de temperatura y presión impuestas en el reactor.

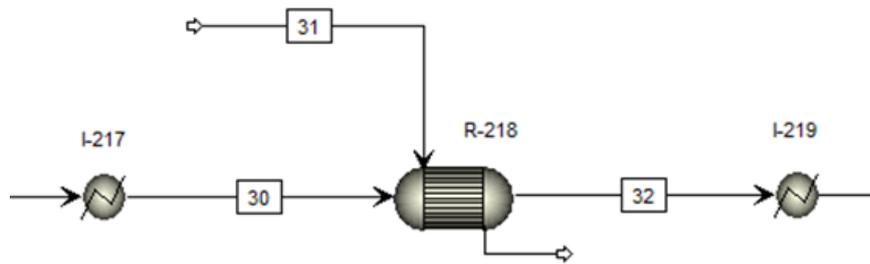


Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 218.

Lo deseable es que el ratio  $H_2/CO$  sea superior a 2 para aumentar la conversión de equilibrio en el reactor de metanol, pues el exceso de  $H_2$  desplaza el equilibrio de la reacción de síntesis hacia los productos. Sin embargo, aumentar este ratio por encima de 2 implica perder carbono reactivo para la etapa de síntesis. La reacción *water – gas shift* permite aumentar la proporción de  $H_2$  a costa de reducir la cantidad de  $CO$  y transformarlo en  $CO_2$ . Dado que el  $CO$  es la fuente principal de carbono en el proceso de síntesis de metanol, reducir la cantidad de  $CO$  a la entrada implicará perder reactivo, y con ello, eficacia global del proceso. Es este el motivo principal por el que se ha seleccionado que el ratio  $H_2/CO$  a la salida de este equipo sea 2, con lo que su condición de diseño es que la fracción molar de  $H_2$  a la salida sea el doble que la de  $CO$ .

La reacción *water – gas shift* es exotérmica, por lo que, aplicando el Principio de Le Châtelier se deduce que el equilibrio se verá favorecido hacia los productos operando a temperaturas moderadas. En la [Figura 5.35. Influencia de la temperatura en la conversión de la reacción WGS simulada en un reactor REquil](#) se muestra un análisis de sensibilidad realizado en Aspen Plus donde se aprecia la influencia de la temperatura, medida en  $^{\circ}C$ , en la conversión de la reacción *water – gas shift* ( $X_{WGS}$ ), calculada según la [Ecuación 5.20](#):

$$X_{WGS} = \frac{\dot{n}_{H_2O,entrada} - \dot{n}_{H_2O,salida}}{\dot{n}_{H_2O,entrada}} \quad \text{Ecuación 5.20}$$

donde  $\dot{n}_{H_2O,entrada}$  es la fracción molar de  $H_2O$  de entrada al reactor (suma del agua de la Corrientes 30 y 31 de la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#), e  $\dot{n}_{H_2O,salida}$  es la fracción molar de  $H_2O$  a la salida del reactor, Corriente 32 de la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#). La relación  $CO/H_2O$  a la entrada se ha mantenido constante a lo largo del análisis de sensibilidad e igual a 4.075, mientras que la presión de operación ha sido 80.4 bar.

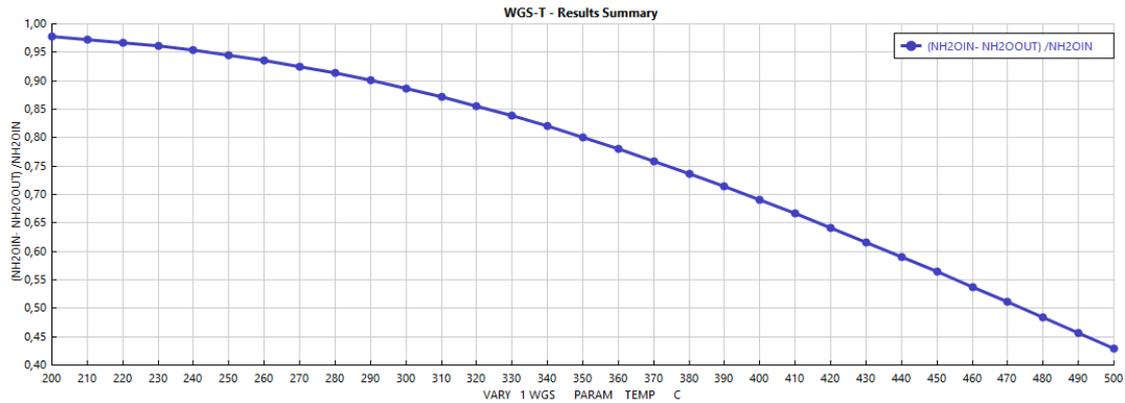


Figura 5.35. Influencia de la temperatura en la conversión de la reacción WGS simulada en un reactor REquil.

Se observa que la función es monótona decreciente, por lo que, en términos de conversión implica que cuanto menor sea la temperatura mayor será la eficacia. Como temperatura de operación se ha seleccionado 250 °C con el objetivo de evitar la condensación de producto en la corriente de salida. En cuanto a la presión, la reacción *water – gas shift* presenta el mismo número de moles en los reactivos y en los productos, lo que se traduce en que no existe ni contracción ni expansión molar durante la operación. Aplicando de nuevo el Principio de Le Châtelier se deduce que la presión no influye en la conversión de equilibrio, por lo que se ha mantenido constante con respecto a las operaciones anteriores (80.4 bar).

Para estas condiciones de operación, el reactor consigue cumplir la especificación de diseño ( $Y_{H_2}/Y_{CO} = 2$  en la Corriente 32 de la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#)) operando con un flujo de agua pura de entrada de 2 880.96 kmol·h<sup>-1</sup> (Corriente 31 de la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#)), con el que se logra una conversión final de equilibrio del 0.9416. El flujo de gas de síntesis se ha incrementado desde 31 416.89 kmol·h<sup>-1</sup> de entrada (Corriente 30 de la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#)) hasta 34 297.85 kmol·h<sup>-1</sup> de salida (Corriente 32 de la [Figura 5.34. Simulación en Aspen Plus del equipo R – 218](#)), mostrándose en la [Tabla 5.25. Composición molar de las corrientes de entrada y salida del equipo R – 218](#) sus respectivas fracciones molares.

Tabla 5.25. Composición molar de las corrientes de entrada y salida del equipo R - 218.

COMPONENTE	x / mol/mol	
	Corriente 30	Corriente 32
CO	0.3713	0.2607
CO <sub>2</sub>	0.1442	0.2115
H <sub>2</sub>	0.4826	0.5215

H <sub>2</sub> O	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$4.926 \cdot 10^{-3}$
CH <sub>4</sub>	$3.725 \cdot 10^{-11}$	$3.412 \cdot 10^{-11}$
H <sub>2</sub> S	$1.752 \cdot 10^{-4}$	$1.605 \cdot 10^{-4}$
NH <sub>3</sub>	$1.132 \cdot 10^{-7}$	$1.037 \cdot 10^{-7}$
N <sub>2</sub>	$1.377 \cdot 10^{-3}$	$1.261 \cdot 10^{-3}$

### 5.2.6. Eliminación de gases ácidos. Equipo A - 221

Los gases ácidos más relevantes que contiene el gas de síntesis son el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S. Como proceso encargado de su eliminación se ha seleccionado el proceso Rectisol en base a lo expuesto en el [Apartado 3.3.5. Eliminación de gases ácidos](#). Dentro de este, el equipo encargado de llevar a cabo la eliminación de los gases ácidos es un absorbedor que opera con metanol puro como líquido absorbente.

De nuevo, el equipo encargado de la simulación ha sido una *RadFrac*. Al igual que en los otros dos absorbedores anteriores, se selecciona que no presente ni ebullición ni condensador, en la carpeta *Convergence* selecciona *Absorber Yes* y en este caso, en la carpeta *Block Option*, en *Property Method* se selecciona el método *PRWS*, dado que es uno de los recomendados por el propio programa Aspen Plus para la simulación del proceso Rectisol. Como en todo sistema de absorción se debe indicar que el gas (Corriente 35 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A - 221](#)) entre por la última etapa de la torre mientras que el fluido absorbente (Corriente 36 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A - 221](#)) se introduce por la etapa superior.

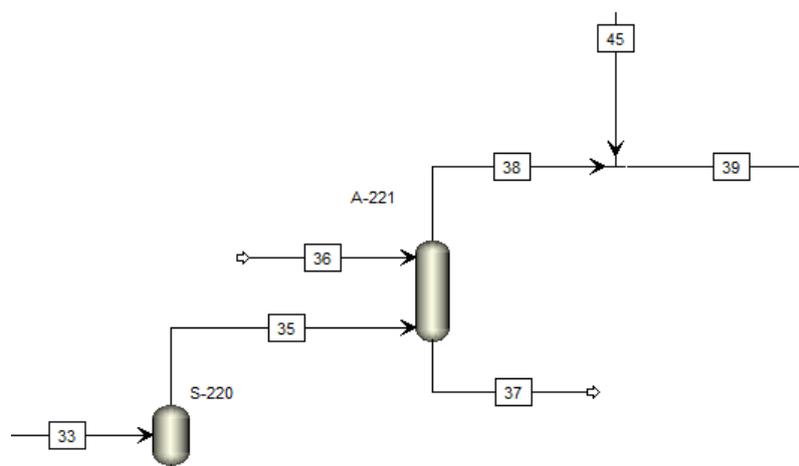


Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del equipo A - 221.

A diferencia de los sistemas de absorción anteriores, que se han diseñado con el objetivo de eliminar solo un compuesto en concreto, esta absorción tiene como objetivo principal la eliminación simultánea de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. A la salida de este absorbedor, la concentración de H<sub>2</sub>S máxima admisible debe ser 1 mgNm<sup>-3</sup>, (6.576·10<sup>-7</sup> mol/mol), mientras que el porcentaje en moles de CO<sub>2</sub> para los procesos de síntesis de metanol debe oscilar entre el (2 – 8) % mol [13]. El único escenario en el que este sistema es válido para abordar el proceso de eliminación de gases ácidos es aquel en el que para la concentración de CO<sub>2</sub> requerida a la salida del absorbedor, la concentración de H<sub>2</sub>S a la salida sea inferior a la máxima admisible.

Se impone como condición de diseño que la concentración de CO<sub>2</sub> en la salida gaseosa (Corriente 38 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A – 221](#)) sea del 5 % mol. Para ello han sido necesarios 28 269.97 kmol·h<sup>-1</sup> de metanol puro a 0 °C y 80.4 bar (Corriente 36 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A – 221](#)) para una torre con 9 etapas de equilibrio que opera a temperaturas de entre (9.89 – 32.87) °C e isobáricamente a 80.4 bar de presión. El gas de salida (Corriente 38 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A – 221](#)) presenta un flujo molar total de 24 489.84 kmol·h<sup>-1</sup> con una fracción molar de H<sub>2</sub>S de 4.486·10<sup>-8</sup> mol/mol (0.0682 mgNm<sup>-3</sup>), lo que verifica que el sistema es válido para abordar la operación. En la [Tabla 5.26. Resumen del balance de materia al equipo A – 221](#) se aportan los datos más relevantes relativos al balance de materia del absorbedor A – 221.

Tabla 5.26. Resumen del balance de materia al equipo A - 221.

Temperatura / °C	9.89 – 32.87
Presión / bar	80.4
Etapas de equilibrio	9
Flujo de gas de entrada / kmol·h <sup>-1</sup>	34 170.0
Fracción molar de CO <sub>2</sub> a la entrada / mol/mol	0.2123
Fracción molar de H <sub>2</sub> S a la entrada / mol/mol	1.611·10 <sup>-4</sup>
Flujo de gas de salida / kmol·h <sup>-1</sup>	24 489.84
Fracción molar de CO <sub>2</sub> a la salida / mol/mol	0.05
Fracción molar de H <sub>2</sub> S a la salida / mol/mol	4.486·10 <sup>-8</sup>
Flujo de entrada de absorbente / kmol·h <sup>-1</sup>	28 269.97
Flujo de salida de absorbente / kmol·h <sup>-1</sup>	37 950.13

Atendiendo a los datos de la [Tabla 5.26. Resumen del balance de materia al equipo A – 221](#) se observa que el flujo total de gas de síntesis se ha reducido de forma significativa, desde 34 170.0 kmol·h<sup>-1</sup> hasta 24 489.84 kmol·h<sup>-1</sup>. Si bien parte de esta reducción se debe a la eliminación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, también han sido

considerables las absorciones de CO y H<sub>2</sub>. Esta operación retira del sistema un flujo total de CO de 1 404.76 kmol·h<sup>-1</sup> y de 2 350.75 kmol·h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, lo que implica perder el 15.71 % mol del flujo total de CO de entrada al absorbedor y el 13.14 % mol del flujo de H<sub>2</sub>. En la [Tabla 5.27. Split Fraction en el absorbedor A - 221](#) la fracción molar de cada compuesto que sale del sistema por la corriente de absorbedor (Corriente 37 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A - 221](#)) y por la corriente gaseosa (Corriente 38 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A - 221](#)).

Tabla 5.27. Split Fraction en el absorbedor A - 221.

Component	38	37
▶ CH3OH	0,00554479	0,994455
▶ CO	0,842909	0,157091
▶ CO2	0,168825	0,831175
▶ H2	0,868561	0,131439
▶ H2O	0	1
▶ CH4	0,858111	0,141889
▶ H2S	0,00019956	0,9998
▶ NH3	2,06423e-07	1
▶ N2	0,856402	0,143598

### 5.3. Lazo de síntesis de metanol

El lazo durante el proceso de síntesis de metanol es uno de los puntos clave para mejorar la eficacia del proceso y aumentar la conversión global del gas de síntesis en metanol. El lazo lo conforman 4 equipos, como se puede ver en la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#): dos intercambiadores de calor (Equipos I - 301 e I - 303), un reactor (R - 302) y un separador L-V (S - 304).

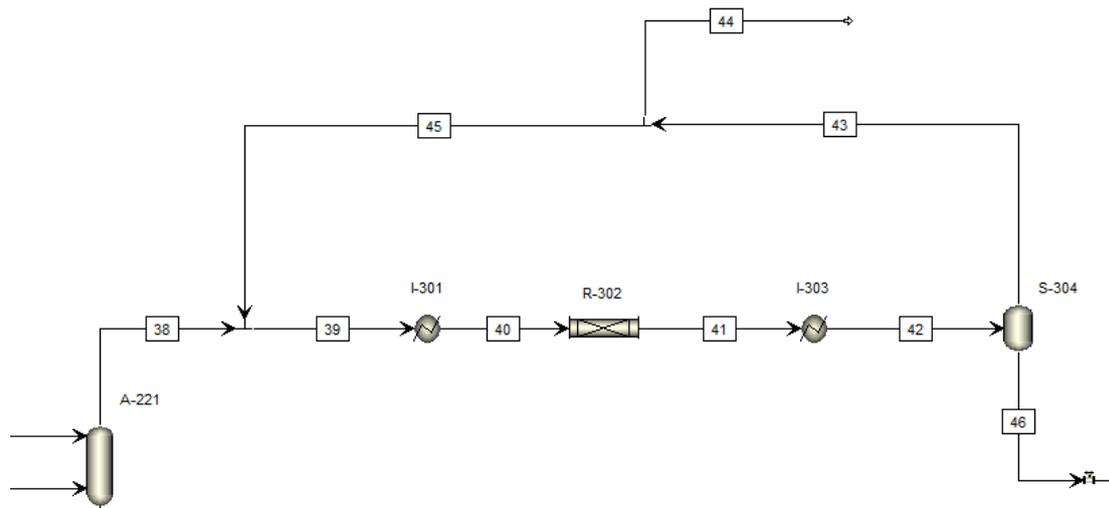


Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol.

El reactor R - 302 es el equipo encargado de la síntesis de metanol. La conversión del gas de síntesis en metanol es uno de parámetros clave, pues el lazo se constituye por la necesidad de recircular los reactivos que no han reaccionado durante el proceso de síntesis de metanol, como se verá más adelante en detalle.

El separador L-V S - 304 se encarga de separar los productos de la etapa sintética, agua y metanol, de los gases que no han reaccionado, CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, principalmente. La recirculación es la corriente de salida gaseosa (Corriente 43 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)) del separador L-V, mientras que el producto final sale del lazo como una corriente líquida (Corriente 46 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)). Este equipo también tiene como objetivo capturar con la corriente líquida de salida parte del CO<sub>2</sub> de salida del reactor de metanol y ajustar su concentración en la recirculación para adecuarla a las condiciones de entrada al reactor. En la corriente de recirculación es necesario añadir una corriente de salida, denominada purga (Corriente 44 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)), para evitar la acumulación de compuestos inertes en el sistema. La purga lleva implícita la pérdida de eficacia al eliminar del lazo parte de los reactivos recirculados, sin embargo, su presencia es imprescindible para aliviar la acumulación en el lazo de compuestos no reactivos, como el N<sub>2</sub>.

### 5.3.1. Reactor de metanol R - 302

Es el equipo encargado de transformar el gas de síntesis en metanol. Su simulación en Aspen Plus se ha realizado a través de un reactor tipo *RPlug*, como se muestra en la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R - 302](#). Este tipo

de reactores simulan el comportamiento de reactores con flujo de pistón, bien sean tubulares o multitubulares, con o sin relleno por el interior de los tubos. Los reactores con flujo de pistón son los indicados para abordar reacciones que tienen lugar en fase gas. Además, la configuración en Aspen Plus de estos reactores permite introducir cinéticas y equilibrios químicos externos al programa. Para simular adecuadamente este proceso es imprescindible poder introducir cinéticas y equilibrios externos puesto que, en la síntesis de metanol, el catalizador juega un papel fundamental en la conversión, ya que simular esta reacción con un reactor *REquil* devuelve datos muy distintos a los experimentales.

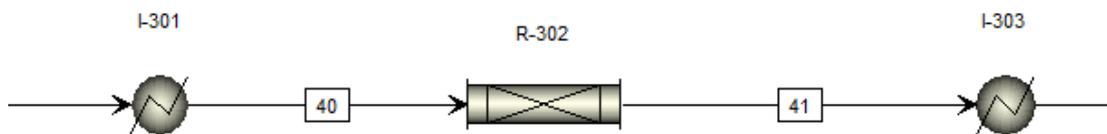
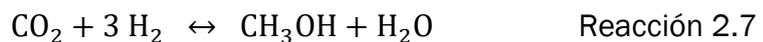


Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del equipo R - 303.

La cinética utilizada para simular el proceso catalizado con  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  responde al modelo creado por Bussche y Froment [44], el cual utiliza el equilibrio químico desarrollado por Graaf [43] tal y como se indicó en el [Apartado 3.4.1. Modelos cinéticos. Modelo de Bussche y Froment.](#)

Las reacciones involucradas en la cinética son la de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  (Reacción 2.7) y la *water – gas shift* (Reacción 2.4).



Sus ecuaciones cinéticas (Ecuaciones [3.2](#) y [3.3](#)) se dividen en los tres términos característicos de las cinéticas que utilizan los modelos matemáticos de LHHW [45]: *Kinetic Term*, *Driving Force Term* y *Adsorption Term* tal y como se expone en la [Tabla 3.9. Términos del modelo matemático LHHW para las reacciones cinéticas del modelo de Bussche y Froment.](#) Las constantes de cada uno de estos términos se introducen en Aspen Plus mediante la introducción de sus respectivos valores de A, B, C y D expresados en las Ecuaciones [3.5](#), [3.7](#) y [3.9](#). Dichos valores, expresados en las unidades requeridas por Aspen Plus (presión en Pa, velocidad de reacción en  $\text{kmol} \cdot (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$  y R en  $\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ ) se muestran en la [Tabla 5.28. Valores](#)

[de A y B para el Kinetic Term, Driving Force Term y Adsorption Term introducidas en Aspen Plus para la simulación del reactor de metanol.](#) Los valores de C y D no se muestran porque en todos los casos valen cero.

Tabla 5.28. Valores de A y B para el Kinetic Term, Driving Force Term y Adsorption Term introducidos en Aspen Plus para la simulación del reactor de metanol.

$\sqrt{K_{H_2}}$	A	-6.452
	B	2 068.32
$K_{H_2O}$	A	-34.951
	B	14 928.07
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	A	8.147
	B	-
$k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$	A	$1.07 \cdot 10^{-13}$
	B	-36 696
$k'_1$	A	122
	B	94 765
$\ln\left(\frac{1}{K_1^*}\right)$	A	47.415
	B	-7059.7
$\ln(K_3^*)$	A	-4.672
	B	4773.3

Tras introducir estos parámetros, el siguiente paso es seleccionar las condiciones de operación en el interior del reactor. En cuanto a la temperatura, los valores habitualmente utilizados en la industria se encuentran entre (200 – 300) °C [8]. Si aplicamos el Principio de Le Châtelier a las dos reacciones de equilibrio utilizadas en el modelo, se puede prever que altas temperaturas disminuyen la conversión de equilibrio pues ambas reacciones son exotérmicas. Por tanto, en general, temperaturas bajas favorecerán la eficacia del proceso. La temperatura final seleccionada ha sido 235 °C, por ser además una temperatura lo suficientemente elevada como para que el gas reactivo no condense.

En cuanto a la presión los valores industriales sitúan esta variable entre (50 – 100) bar [8]. Por un lado, la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> genera una contracción molar, dado que cuatro moles de reactivos dan dos moles de producto. Por otro lado, la reacción *water – gas shift* no presenta ni contracción ni expansión molar. Englobando a las dos reacciones se deduce que durante la síntesis de metanol el gas disminuye el número de moles que participan en esta etapa. Aplicando en este sentido el Principio de Le Châtelier, presiones altas aumentarán la conversión de equilibrio. Con el fin de no introducir más equipos en la planta se ha conservado la presión de operación que ya traía el gas de síntesis de operaciones anteriores, es decir, 80.4 bar.

El catalizador empleado para en el desarrollo de la cinética seleccionada está constituido por CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Según [44], este catalizador presenta una densidad media de 1775 kg·m<sup>-3</sup>. Se selecciona un reactor multitubular, con 8 000 tubos de 3.75 cm [52] cada uno, en el interior de los cuales se encuentra en lecho de catalizador con una porosidad de 0.5 V/V.

En la [Tabla 5.29. Condiciones de operación y datos de diseño del reactor R - 302](#) se muestran las condiciones de operación y los valores de diseño del reactor R - 302 impuestos en la simulación.

Tabla 5.29. Condiciones de operación y datos de diseño del reactor R - 302.

Temperatura / °C	235
Presión / bar	80.4
Densidad del catalizador / kg·m <sup>-3</sup>	1775
Porosidad del lecho / V/V	0.5
Número de tubos	8 000
Diámetro de los tubos / cm	3.75

La única variable del reactor que todavía no se ha especificado es su longitud, pues será la variable utilizada para ajustar la conversión por paso deseada. Para definir una conversión por paso razonable se debe estudiar inicialmente la conversión por paso máxima posible en base a las condiciones de operación impuestas. La conversión por paso se ha definido en base al carbono total que se transforma, incluyendo en el cálculo tanto el CO como el CO<sub>2</sub>. La conversión por paso (X) se ha calculado aplicando la [Ecuación 5.21](#).

$$X = \frac{(\dot{n}_{\text{CO,ENTRADA}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ENTRADA}}) - (\dot{n}_{\text{CO,SALIDA}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{SALIDA}})}{(\dot{n}_{\text{CO,ENTRADA}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ENTRADA}})} \quad \text{Ecuación 5.21}$$

donde  $\dot{n}_{\text{CO,ENTRADA}}$  y  $\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ENTRADA}}$  son los flujos molares de CO y CO<sub>2</sub> de entrada al reactor, respectivamente y  $\dot{n}_{\text{CO,SALIDA}}$  y  $\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{SALIDA}}$  son los flujos de CO y CO<sub>2</sub> a la salida del reactor, respectivamente.

La conversión por paso máxima admisible se puede obtener fácilmente imponiendo una longitud al reactor lo suficientemente grande como para que el sistema alcance el equilibrio químico. En la [Figura 5.39. Perfil de fracciones molares en el reactor R - 302](#) se muestra el perfil de concentraciones en base a la longitud del reactor. En ella se observa que las fracciones molares de los principales compuestos que intervienen en el proceso de síntesis han dejado de variar para una

longitud de 40 m, y, por tanto, el sistema ha alcanzado el equilibrio para las condiciones de temperatura y presión establecidas.

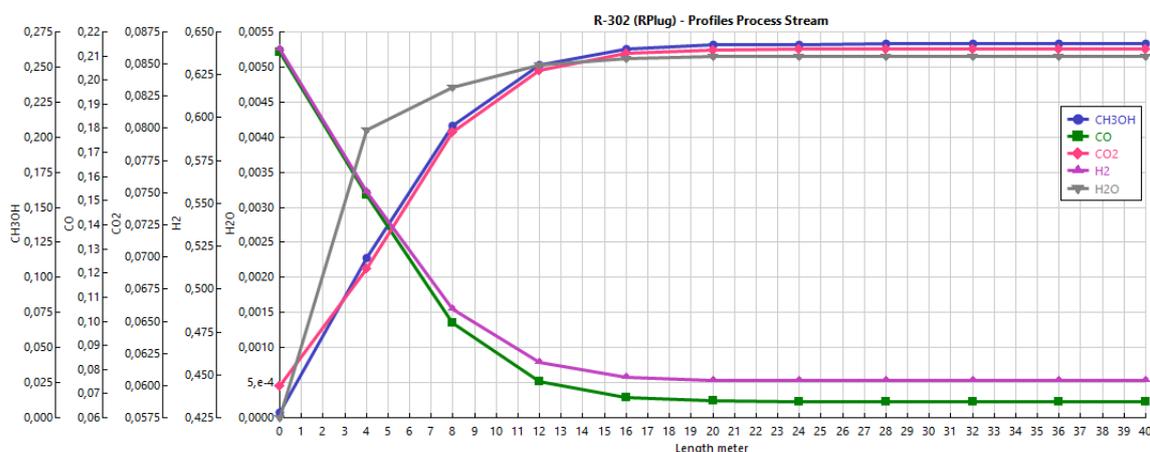


Figura 5.39. Perfil de fracciones molares en el reactor R - 302.

Calculando la conversión por paso aplicando la [Ecuación 5.21](#), se obtiene que la conversión de equilibrio es 0.639, siendo necesarios 25 m para alcanzar dicha conversión. Como se observa en la [Figura 5.39. Perfil de fracciones molares en el reactor R - 302](#), la conversión por metro se reduce a medida que avanza la reacción, de manera que, en los primeros metros, la conversión por metro es muy alta, mientras que en los últimos metros la conversión es prácticamente inexistente. Con el objetivo de rentabilizar los metros de reactor sin renunciar a un buen valor de conversión se ha impuesto como condición de diseño que la conversión final sea de 0.63, para lo cual son necesarios 19.634 m.

Según se expone en el [Apartado 3.4.3. Tipos de reactor](#), la longitud promedio de los reactores multitubulares utilizados en los procesos de síntesis de metanol miden entre (8 – 12) m [12], pudiendo haber uno o dos reactores en serie. Para cumplir con la conversión especificada son necesarios 19.634 m, por lo que la opción de diseño más razonable es instalar 2 reactores en serie, cada uno de ellos con algo menos de 10 m cada uno.

A lo largo del reactor R – 302 la corriente de proceso sufre una contracción molar que reduce el flujo molar desde 44 906.38 kmol·h<sup>-1</sup> de entrada hasta 29 540.44 kmol·h<sup>-1</sup> de salida. En la [Tabla 5.30. Composiciones molares de las corrientes de entrada y salida del reactor R – 302](#) se muestran las fracciones molares de la corriente de entrada al reactor (Corriente 40 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R – 302](#)) y de la corriente de salida (Corriente 41 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R – 302](#)).

Tabla 5.30. Composiciones molares de las corrientes de entrada y salida del reactor R - 303.

COMPONENTE	x / mol/mol	
	Corriente 40	Corriente 41
CH <sub>3</sub> OH	3.517·10 <sup>-3</sup>	0.2654
CO	0.2118	6.697·10 <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub>	0.06	0.086
H <sub>2</sub>	0.6396	0.4471
H <sub>2</sub> O	1.135·10 <sup>-7</sup>	5.141·10 <sup>-3</sup>
CH <sub>4</sub>	1.066·10 <sup>-9</sup>	1.621·10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> S	2.926·10 <sup>-8</sup>	4.448·10 <sup>-8</sup>
NH <sub>3</sub>	1.521·10 <sup>-14</sup>	2.312·10 <sup>-14</sup>
N <sub>2</sub>	0.0851	0.1293

### 5.3.2. Separador L-V. Equipo S - 304

Este equipo tiene como objetivo separar el gas de síntesis que no ha reaccionado del metanol y agua formados durante la etapa sintética y ajustar la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de recirculación. Los gases que no han reaccionado en el reactor R - 302 deben ser separados y enviados de vuelta al inicio del lazo de síntesis.

Tras la etapa reactiva, en la Corriente 42 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S - 304](#), el CO<sub>2</sub> constituye el 14.35 % mol/mol de los tres principales compuestos gaseosos (CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). Esto hace que, tras la separación del gas de síntesis del metanol y agua, la recirculación presente una concentración de CO<sub>2</sub> muy alta que desajustaría las proporciones de entrada al reactor. El objetivo de este equipo será conseguir que la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la corriente de recirculación (Corriente 43 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R - 302](#)) sea la justa y necesaria para que la corriente de entrada al reactor (Corriente 40 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R - 302](#)) presenta una concentración de CO<sub>2</sub> de 0.06 mol/mol.

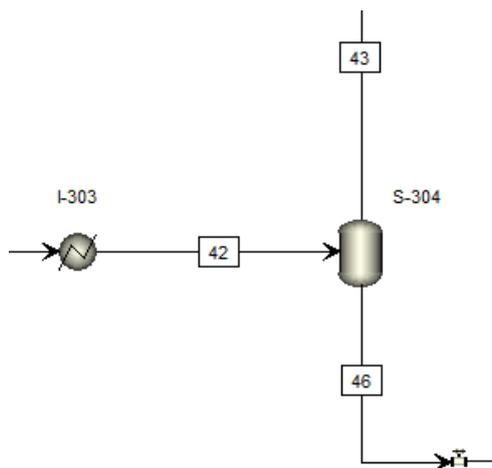


Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S - 304.

Para conseguir reducir la fracción molar de  $\text{CO}_2$  en la corriente de recirculación se debe aumentar la solubilidad de este en el metanol y agua, y eliminarlo así con la salida líquida del separador L-V (Corriente 46 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R - 302](#)). Para conseguir aumentar la solubilidad de cualquier gas en un líquido se puede, o bien aumentar la presión, o bien disminuir la temperatura. Con el objetivo de no introducir más compresores en la planta, se dejará la presión de 80.4 bar que tiene el gas a la salida del reactor. Por tanto, la única variable que se puede modificar para conseguir la concentración de  $\text{CO}_2$  requerida a la entrada del R - 302 es la temperatura de operación en el separador L-V.

La condición de diseño de este equipo será que la corriente de entrada al reactor, (Corriente 40 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R - 302](#)), que se constituye como la suma de la corriente de recirculación (Corriente 45 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)) y la corriente de salida del absorbedor A - 221 (Corriente 38 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)), presente un porcentaje en mol de  $\text{CO}_2$  de 0.06 mol/mol. Para conseguir cumplir la condición se genera un *Design Specification* en Aspen Plus por el cual el programa puede variar la temperatura de operación en el separador L-V S - 304 para lograr que la corriente de entrada al R - 302 presente una fracción molar de  $\text{CO}_2$  de 0.06 mol/mol. El programa consigue cumplir con la especificación para una temperatura de operación en el equipo S - 304 de  $-35.88\text{ }^\circ\text{C}$ , para la cual la concentración de  $\text{CO}_2$  en la salida gaseosa del S - 304 (Corriente 43 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S - 304](#)) es del 0.0720 mol/mol.

A las condiciones de operación en el separador L-V S - 304,  $-35.88\text{ }^\circ\text{C}$  y 80.4 bar, prácticamente todo el agua y metanol condensan, arrastrando consigo pequeñas trazas de otros gases presentes en el gas de síntesis además del  $\text{CO}_2$ . El flujo molar de entrada al separador L-V (Corriente 42 de la [Figura 5.40. Simulación](#)

[en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) es de 29 540.44 kmol·h<sup>-1</sup>, la cual se divide en dos corrientes, la gaseosa, (Corriente 43 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) que presenta un flujo molar total de 20 426.40 kmol·h<sup>-1</sup> mientras que la líquida (Corriente 46 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) presenta un flujo molar de 9 114.04 kmol·h<sup>-1</sup>. En la [Tabla 5.31. Fracciones molares de las corrientes de salida líquida y gaseosa del equipo S - 304](#) se indican las fracciones molares en corriente de salida gaseosa (Y), en la corriente de salida líquida (X) y en la corriente de entrada (F) al separador L-V.

Tabla 5.31. Fracciones molares de las corrientes de salida líquida y gaseosa del equipo S - 304.

Component	F	X	Y	K
▶ CH3OH	0,26543	0,86018	5,89967e-05	6,85864e-05
▶ CO	0,0669731	0,000593773	0,0965908	162,673
▶ CO2	0,0860809	0,117638	0,0720005	0,612053
▶ H2	0,447064	0,00103536	0,646077	624,015
▶ H2O	0,00514123	0,0166632	2,49471e-07	1,49714e-05
▶ CH4	1,62059e-09	1,07971e-10	2,2955e-09	21,2603
▶ H2S	4,44825e-08	1,20518e-07	1,05562e-08	0,0875905
▶ NH3	2,31213e-14	7,2203e-14	1,22165e-15	0,0169197
▶ N2	0,129311	0,00388923	0,185272	47,6372

El parámetro K se calcula como la división entre Y y X (como se indica en la [Ecuación 5.22](#)), e indica cuantas veces es mayor la fracción de un compuesto en el gas con respecto al líquido.

$$K = \frac{Y}{X} \quad \text{Ecuación 5.22}$$

El flujo molar de entrada al separador L-V (Corriente 42 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) es de 29 540.44 kmol·h<sup>-1</sup>, la cual se divide en dos corrientes, la gaseosa (Corriente 43 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) presenta un flujo molar total de 20 426.40 kmol·h<sup>-1</sup> mientras que la líquida (Corriente 46 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) presenta un flujo molar de 9 114.04 kmol·h<sup>-1</sup>.

En términos másicos, la salida líquida del separador L-V (Corriente 46 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) presenta un flujo total de 302 286.51 kg·h<sup>-1</sup>, mientras que la gaseosa (Corriente 43 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)) presenta un flujo másico de 252 648.15 kg·h<sup>-1</sup>. En la [Tabla 5.32. Composición másica de las corrientes de salida líquidas y gaseosa](#)

[del equipo S – 304](#) se exponen las fracciones másicas de ambas salidas del separador L-V.

Tabla 5.32. Composición másica de las corrientes de salida líquidas y gaseosa del equipo S - 304.

COMPONENTE	w / mol/mol	
	Corriente 43	Corriente 46
CH <sub>3</sub> OH	3.517·10 <sup>-3</sup>	0.2654
CO	0.2118	0.0670
CO <sub>2</sub>	0.060	0.0861
H <sub>2</sub>	0.6396	0.4471
H <sub>2</sub> O	1.135·10 <sup>-7</sup>	5.141·10 <sup>-3</sup>
CH <sub>4</sub>	1.066·10 <sup>-9</sup>	1.621·10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> S	2.926·10 <sup>-8</sup>	4.448·10 <sup>-8</sup>
NH <sub>3</sub>	1.521·10 <sup>-14</sup>	2.312·10 <sup>-14</sup>
N <sub>2</sub>	0.0851	0.1293

### 5.3.3. Recirculación y purga

La purga es una corriente derivada de la recirculación, (Corriente 44 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)) y que por lo tanto, presenta su misma composición. La purga se instala con la intención de evitar la acumulación de los compuestos inertes (aquellos que no reaccionan) en el lazo de recirculación. Estos son el CH<sub>4</sub>, el NH<sub>3</sub>, el H<sub>2</sub>S y el N<sub>2</sub>.

El NH<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>S se eliminaron casi por completo durante al proceso Rectisol y posteriormente en la corriente líquida de salida del separador L-V S – 304 (Corriente 46 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#), por lo que la purga no necesita prácticamente aliviar su acumulación. En cuanto al CH<sub>4</sub> su fracción molar en el sistema también es muy baja, por lo que la purga tampoco viene diseñada en base a este compuesto.

El de mayor proporción en el lazo es el N<sub>2</sub>, que debido a la recirculación llega a suponer el 8.51 % mol en la corriente de entrada al reactor de metanol (Corriente 40 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R – 302](#)) y el 12.93 % mol de la corriente de salida (Corriente 41 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R – 302](#)). En el separador L-V S – 304 se eliminan 35.45 kmol·h<sup>-1</sup>, mientras que en el lazo están entrando (por la corriente 38 de la [Figura 5.37. Lazo de síntesis de metanol](#)) continuamente 37.04 kmol·h<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. La purga deberá ser lo suficientemente grande como para eliminar la diferencia entre el N<sub>2</sub> que entra al lazo

y el N<sub>2</sub> que sale del lazo, es decir, 1.59 kmol·h<sup>-1</sup>. La purga establecida supone el 0.05 % mol de la corriente gaseosa de salida del S – 304 (Corriente 43 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)), la cual retira constantemente del sistema 1.89 kmol·h<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, flujo ligeramente mayor al mínimo, siendo el flujo total de purga impuesto en el sistema es de 10.21 kmol·h<sup>-1</sup>.

Por otro lado, la recirculación presenta el beneficio añadido de generar exceso de H<sub>2</sub> en todo el lazo de síntesis. Durante el proceso Rectisol la proporción H<sub>2</sub>/CO de 2 generada en el reactor WGS, se modifica debido a las diferentes eficacias del proceso Rectisol en la absorción de CO y H<sub>2</sub>. Por ello se genera cierto exceso de H<sub>2</sub> en la corriente de salida del absorbedor A – 221 (Corriente 38 de la [Figura 5.36. Simulación en Aspen Plus del Equipo A – 221](#)), que sitúa el ratio H<sub>2</sub>/CO en 2.061. Gracias a ello, la recirculación puede generar un exceso de H<sub>2</sub> en el lazo de síntesis gracias al cual la corriente de entrada al reactor (Corriente 40 de la [Figura 5.38. Simulación en Aspen Plus del reactor R – 302](#)) presenta una proporción H<sub>2</sub>/CO de 3.026. La acumulación de H<sub>2</sub> es un proceso beneficios para la etapa de síntesis ya que permite aumentar la conversión de equilibrio y la velocidad de reacción. En la [Figura 5.41. Influencia de la purga en la conversión de equilibrio en el reactor R – 302](#) se muestra cómo, a medida que se aumenta la fracción de purga con respecto a la corriente de salida gaseosa del separador L-V (Corriente 43 de la [Figura 5.40. Simulación en Aspen Plus del equipo S – 304](#)), la conversión de equilibrio disminuye debido a una menor acumulación de H<sub>2</sub> en el lazo de síntesis.

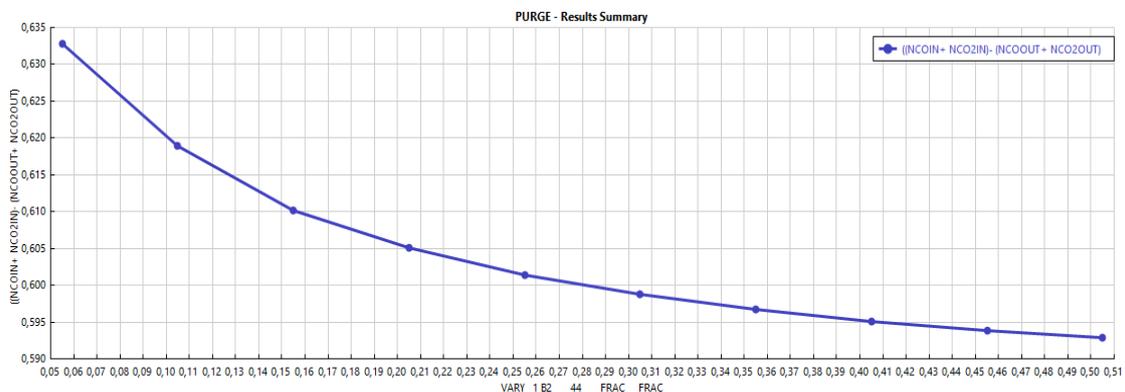


Figura 5.41. Influencia de la purga en la conversión de equilibrio en el reactor R – 302.

Se puede concluir, por tanto, que la purga debe ser la menor posible para aumentar la conversión en el reactor de metanol, siendo lo suficientemente grande como para aliviar la acumulación de H<sub>2</sub> en el sistema.

## 5.4. Destilación y purificación del metanol

Es la última sección de la planta y tiene como objetivo alcanzar las especificaciones indicadas en la [Tabla 4.13. Características del metanol de Grado A y Grado AA](#) que definen al metanol de Grado AA.

Como se ve en la [Figura 5.42. Simulación en Aspen Plus de la sección de destilación y purificación del metanol](#), la sección se basa en dos torres de destilación (equipos D – 402 y D – 408), cada una de ellas precedidas por un intercambiador de calor (equipos I – 401 e I – 407, respectivamente), que ajusta las temperaturas de entrada, y una válvula, que ajusta las respectivas presiones de entrada.

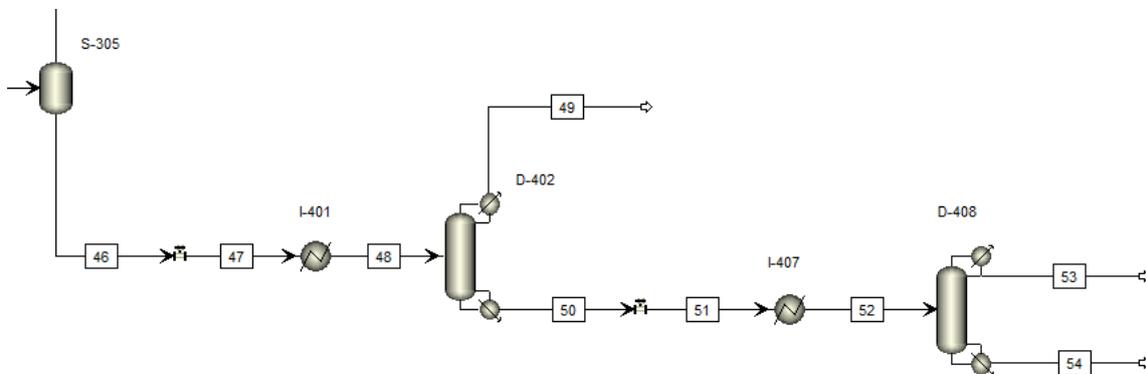


Figura 5.42. Simulación en Aspen Plus de la sección de destilación y purificación del metanol.

### 5.4.1. Torre de destilación D – 402

La primera torre de destilación se utiliza para eliminar el CO<sub>2</sub> y las pequeñas trazas de otros gases que aún contiene el líquido de salida del separador L-V S – 304 (Corriente 46 de la [Figura 5.42. Simulación en Aspen Plus de la sección de destilación y purificación del metanol](#)). El líquido contiene CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> cuyas fracciones molares son (5.938·10<sup>-4</sup>, 0.118, 1.035·10<sup>-3</sup>, 1.080·10<sup>-10</sup>, 1.205·10<sup>-7</sup>, 7.220·10<sup>-14</sup> y 3.889·10<sup>-3</sup>) mol/mol, respectivamente. De entre ellos el mayoritario es el CO<sub>2</sub>, y aunque el H<sub>2</sub>S y el NH<sub>3</sub> también presentan altas solubilidades en metanol, sus fracciones molares a la entrada del separador L-V son ya muy pequeñas y su presencia en el líquido se puede suponer prácticamente despreciable. Los otros dos compuestos presentes en la Corriente 46 de la [Figura 5.42. Simulación en Aspen Plus de la sección de destilación y purificación del metanol](#) son metanol y agua, siendo el metanol el compuesto mayoritario, suponiendo el 86.02 % mol/mol.

Puesto que el objetivo de esta torre es la eliminación de los gases solubilizados en la Corriente 48 ([Figura 5.43. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 402](#)), el gas clave para abordar el diseño de la torre de destilación D - 402 es el CO<sub>2</sub>, pues es el mayoritario y uno de los más difíciles de separar debido a su alta solubilidad. En cuanto a los compuestos líquidos (metanol y agua), el metanol es el de menor punto ebullición, por lo que será el compuesto que determinará las condiciones de operación en el ebullición.

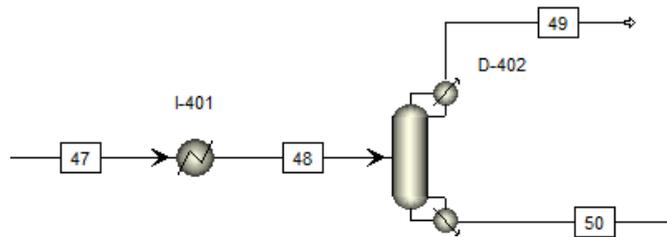


Figura 5.43. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 402.

El equipo encargado de llevar a cabo la operación en Aspen Plus es una torre RadFrac. El condensador debe ser parcial por la dificultad de condensar la corriente de salida por la cabeza de la torre (Corriente 49 de la [Figura 5.43. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 402](#)), que principalmente estará compuesta por CO<sub>2</sub>. El ebullición es de tipo Termosifón debido a la inflamabilidad del metanol, que puede ser peligroso de acumular en un ebullición de tipo Kettle.

Dado que es el CO<sub>2</sub> el gas mayoritario y el más difícil de separar por su alta solubilidad, la condición de diseño se basa en obtener un cierto grado de eliminación con respecto a este componente. La condición de diseño ha consistido en imponer una pureza másica de CO<sub>2</sub> en la corriente de salida líquida (Corriente 50 de la [Figura 5.43. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 402](#)) de 0.05 % m/m. Como variable del proceso se ha seleccionado la relación de reflujo. Para una alimentación de 9 114.04 kmol·h<sup>-1</sup>, que entra a la torre a 140 °C y 20 bar, la condición de diseño se satisface para un flujo de destilado de 1 159.0 kmol·h<sup>-1</sup> con una relación de reflujo de 1.6225 mol/mol. En la [Tabla 5.33. Condiciones de operación y variables de diseño de la torre D - 402](#) se muestra un resumen de las características técnicas de la columna de destilación D - 402.

Tabla 5.33. Condiciones de operación y variables de diseño de la torre D - 402.

Número de etapas teóricas	9
Etapas de alimentación	5
Flujo de destilado / kmol·h <sup>-1</sup>	1159
Tipo de condensador	Parcial

Temperatura en el condensador / °C	49.88
Relación de reflujo / mol/mol	1.6225
Flujo de colas / kmol·h <sup>-1</sup>	7955.04
Tipo de ebullidor	Termosifón
Temperatura en el ebullidor / °C	164.62
Relación de ebullición	0.2687

Las composiciones del flujo de destilado (Corriente 49 de la [Figura 5.43. Simulación en Aspen Plus del equipo D – 402](#)) y del flujo de colas (Corriente 50 de la [Figura 5.43. Simulación en Aspen Plus del equipo D – 402](#)) se muestran en la [Tabla 5.34. Composición másica de las corrientes de salida de la torre D – 402](#) en fracciones másicas:

Tabla 5.34. Composición másica de las corrientes de salida de la torre D - 402.

COMPONENTE	w / m/m	
	Corriente 49	Corriente 50
CH <sub>3</sub> OH	0.0255	0.9887
CO	3.063·10 <sup>-3</sup>	2.907·10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	0.9510	4.999·10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	3.844·10 <sup>-4</sup>	2.229·10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> O	8.915·10 <sup>-6</sup>	0.0108
CH <sub>4</sub>	3.190·10 <sup>-10</sup>	3.006·10 <sup>-15</sup>
H <sub>2</sub> S	6.833·10 <sup>-7</sup>	1.434·10 <sup>-8</sup>
NH <sub>3</sub>	1.870·10 <sup>-13</sup>	7.736·10 <sup>-15</sup>
N <sub>2</sub>	0.0201	1.402·10 <sup>-8</sup>

## 5.4.2. Torre de destilación D – 408

La salida por colas de la torre D – 402 está constituida principalmente por agua y metanol. De entre ellos dos, el metanol es el que presenta menor punto de ebullición, por tanto, el producto final deberá salir en forma de destilado (Corriente 53 de la [Figura 5.44. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408](#)), mientras que el agua residual se eliminará a través del flujo de colas (Corriente 54 de la [Figura 5.44. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408](#)). La condición de diseño de este equipo es obtener la pureza de metanol definida en la [Tabla 4.13. Características del metanol de Grado A y Grado AA](#) para poder ser considerado de Grado AA. Este metanol debe presentar una pureza del 99.85 % m/m de metanol, pudiendo

contener pequeñas cantidades de otras impurezas como acetona, etanol o agua. En la simulación no se ha considerado la formación de más impurezas que el agua, por lo que será la única impureza en la que basar la especificación de diseño. La cantidad máxima admisible de agua en el producto final es del 0.10 % m/m.

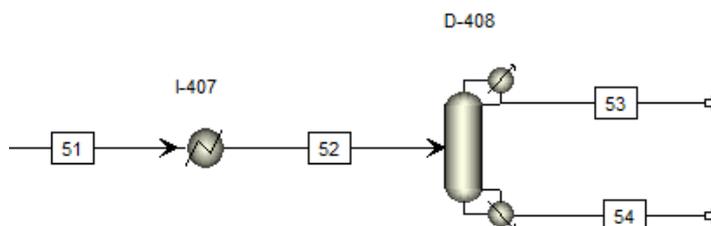


Figura 5.44. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408.

El equipo utilizado en Aspen Plus para la simulación de esta etapa es de nuevo una *RadFrac*. Se selecciona un condensador total y ebullición tipo Kettle. En este caso se desea que el producto final, el destilado, abandone el sistema en fase líquida para cual es necesario un condensador total. En cuanto al ebullición, el flujo de colas será mayoritariamente agua, por lo que no resulta peligroso utilizar este tipo de ebulliciones.

Este equipo, además de cumplir con las especificaciones del producto final, debe satisfacer la producción establecida como base de diseño de la planta. El flujo de destilado debe ser, por lo tanto, de 250 000 kg·h<sup>-1</sup> (6 000 Mt/d). La corriente de entrada a la torre (Corriente 52 de la [Figura 5.44. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408](#)) tiene un flujo másico de 251 103.55 kg·h<sup>-1</sup> y la condición de diseño es lograr la pureza del 99.85 % m/m de metanol en la corriente de destilado, indicando como variable la relación de reflujo. En la [Tabla 5.35. Condiciones de operación y variables de diseño de la torre D - 408](#) se muestra el resumen de las características técnicas de la torre de destilación D - 408.

Tabla 5.35. Condiciones de operación y variables de diseño de la torre D - 408.

Número de etapas	10
Etapas de alimentación	8
Flujo de destilado / kg·h <sup>-1</sup>	250 000
Tipo de condensador	Total
Temperatura en el condensador / °C	62.05
Relación de reflujo / mol/mol	2.1044
Flujo de colas / kg·h <sup>-1</sup>	2 801.14

Tipo de ebullidor	Kettle
Temperatura en el ebullidor / °C	89.66
Relación de ebullición / mol/mol	151.1

En la [Tabla 5.36. Composiciones másicas de las corrientes de salida de la torre D - 408](#) se muestra las fracciones másicas de la corriente de producto (Corriente 53 en la [Figura 5.44. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408](#)) y de la corriente por colas (Corriente 54 de la [Figura 5.44. Simulación en Aspen Plus del equipo D - 408](#)).

Tabla 5.36. Composiciones másicas de las corrientes de salida de la torre D - 408.

COMPONENTE	w / m/m	
	Corriente 53	Corriente 54
CH <sub>3</sub> OH	0.9985	0.1122
CO	2.939·10 <sup>-10</sup>	2.672·10 <sup>-26</sup>
CO <sub>2</sub>	5.055·10 <sup>-4</sup>	1.888·10 <sup>-14</sup>
H <sub>2</sub>	2.254·10 <sup>-12</sup>	3.165·10 <sup>-29</sup>
H <sub>2</sub> O	9.944·10 <sup>-4</sup>	0.8878
CH <sub>4</sub>	3.040·10 <sup>-15</sup>	2.011·10 <sup>-28</sup>
H <sub>2</sub> S	1.450·10 <sup>-8</sup>	4.224·10 <sup>-16</sup>
NH <sub>3</sub>	7.822·10 <sup>-15</sup>	1.245·10 <sup>-18</sup>
N <sub>2</sub>	1.418·10 <sup>-8</sup>	1.101·10 <sup>-23</sup>

## 6. ANÁLISIS ENERGÉTICO

Las necesidades energéticas de la planta están sujetas a las condiciones de temperatura y presión necesarias para satisfacer los balances de materia realizados en el [Capítulo 5. SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS](#). En la [Tabla 6.37. Resumen de las necesidades energéticas de los equipos simulados](#) se muestra el consumo de los equipos que realizan algún tipo de intercambio energético, la energía puesta en juego en cada uno de ellos, sus temperaturas de entrada y salida y el tipo de energía absorbido o cedido al sistema.

Tabla 6.37. Resumen de las necesidades energéticas de los equipos simulados.

LISTA DE EQUIPOS	CONSUMO / Gcalh <sup>-1</sup>	t <sub>entrada</sub> / °C	t <sub>salida</sub> / °C	TIPO DE ENERGÍA
I-201	-262.36	900	150	Térmica
I-203	-122.38	153.24	50	Térmica
I-206	-51.00	215.26	50	Térmica
I-209	-41.21	215.81	50.00	Térmica
I-212	-41.48	216.31	40	Térmica
I-215	79.80	29.67	400	Térmica
I-217	-248.47	1200	250	Térmica
I-219	-59.13	250	40	Térmica
I-301	84.56	-15.09	235	Térmica
I-303	-133.49	235	10	Térmica
I-401	53.61	-33.81	140	Térmica
I-407	-25.01	64.10	63	Térmica
R-101	-170.69	900	900	Térmica
R-216	198.24	400	1200	Térmica
R-218	-2.60	250	250	Térmica
R-303	-183.38	235	235	Térmica
S-304	-18.89	10	-35.88	Térmica
C-205	38.49	50	215.26	Mecánica
C-208	37.07	50	215.81	Mecánica
C-211	36.88	50	216.31	Mecánica
*Cond D-402	-17.84	136.61	49.88	Térmica
*Ebull D-402	14.01	164.55	164.62	Térmica
*Cond D-408	-218.48	63.79	62.05	Térmica
*Ebull D-408	218.06	75.37	89.66	Térmica

\* Ebul significa ebullición y Cond condensador

En general, la mayor parte de la energía puesta en juego es térmica. Los intercambiadores de calor (incluidos los ebulliciones y condensadores de las torres de destilación), los reactores y el separador L-V S - 305 son los equipos que intercambian energía en forma de calor, mientras que los compresores son los únicos equipos supuestos en el diseño de la planta que intercambian un tipo de energía diferente, concretamente, energía mecánica. Aquellos equipos que no se han incluido en la [Tabla 6.37. Resumen de las necesidades energéticas de los equipos simulados](#) es porque no realizan ningún intercambio energético.

## 6.1. Análisis térmico

El tipo de energía puesta en juego es mayoritariamente térmica. Este tipo de energía se puede recuperar de los equipos que ceden calor del proceso y aprovecharlo como fuente de energía para los procesos que lo demanden.

Para analizar cómo puede ser este acoplamiento térmico entre calor cedido y calor demandado por el proceso se crea la Curva Compuesta. Su elaboración se ha llevado a cabo inicialmente con el programa HIX [53] y con los datos obtenidos (los cuales se pueden consultarse en el [ANEXO IV – TABLAS CURVA COMPUESTA Y CURVA GRAN COMPUESTA](#)), se ha desarrollado el resto del análisis en Excel, como se muestra en la [Figura 6.45. Curva Compuesta \(CC\)](#). Como condición para su diseño se ha impuesto que la diferencia mínima de temperaturas sea de 20 °C, lo que quiere decir que el gradiente térmico mínimo para que exista transferencia de calor debe de ser, al menos, de 20 °C.

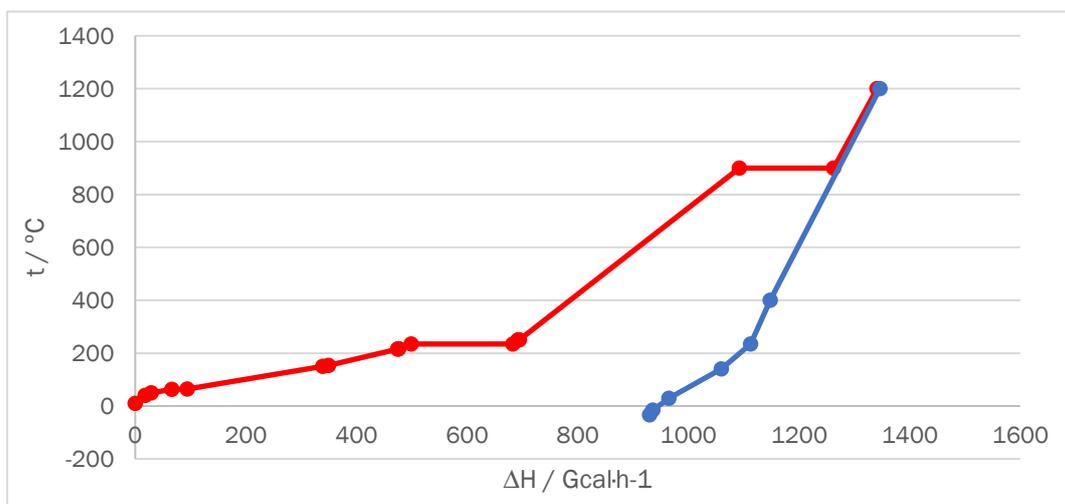


Figura 6.45. Curva Compuesta (CC).

Como equipos que participan en este análisis energético se han utilizado todos aquellos que intercambian energía térmica, es decir, todos los intercambiadores de calor (incluidos los condensadores y ebulliciones de las dos torres de destilación), todos los reactores y el separador L-V S – 304. Como es sabido, los compresores, pese a que sí generan un cambio de temperatura sobre el fluido de proceso, no intercambian calor con el exterior puesto que durante la simulación se han supuestos adiabáticos, y por lo tanto no se recupera ni se cede calor durante las compresiones.

La curva roja de la [Figura 6.45. Curva Compuesta \(CC\)](#) representa todo el calor que sale del sistema, y que, por tanto, debe ser recuperado. La curva azul de la [Figura 6.45. Curva Compuesta \(CC\)](#), representa todo el calor que es necesario aportar a la planta, y por tanto, calor que hay que suministrar. Por un lado, la refrigeración mínima tendrá que ser suficiente para retirar todo el calor que no puede ser absorbido por el proceso, lo que gráficamente se correspondería con la cantidad de energía por la cual la curva roja no está cubriendo a la curva azul por la derecha. La refrigeración mínima necesaria debe por tanto de  $929.9 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1}$ . En el caso de la calefacción, la mínima se corresponderá con la diferencia entre la curva azul y la curva roja en el extremo izquierdo. Debido a la diferencia mínima de temperaturas, la curva azul es ligeramente superior a la curva roja. Esto hace necesaria una calefacción mínima de  $5 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1}$ . Este último calor debe suministrarse a temperaturas por encima de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . A priori, debido a las altas temperaturas a las que debe ser suministrada la calefacción, se necesitaría un horno, al menos, para satisfacer esta necesidad térmica.

La recuperación de calor del proceso se hace en base a la cantidad de calor que es necesario retirar del proceso tras el acoplamiento térmico ( $929.9 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1}$ ). A la hora de elaborar la recuperación térmica, un recurso muy útil es la Curva Gran Compuesta, la cual se muestra en la [Figura 6.46. Curva Gran Compuesta \(GCC\)](#). La Curva GCC tiene ya en cuenta la diferencia entre el calor retirado y el absorbido del proceso y la diferencia mínima de temperaturas impuesta sobre los fenómenos de transferencia de calor, por lo tanto solo se grafica el calor en exceso puesto en juego y la temperatura a la que deben realizarse los intercambios de calor para retirar dicho calor.

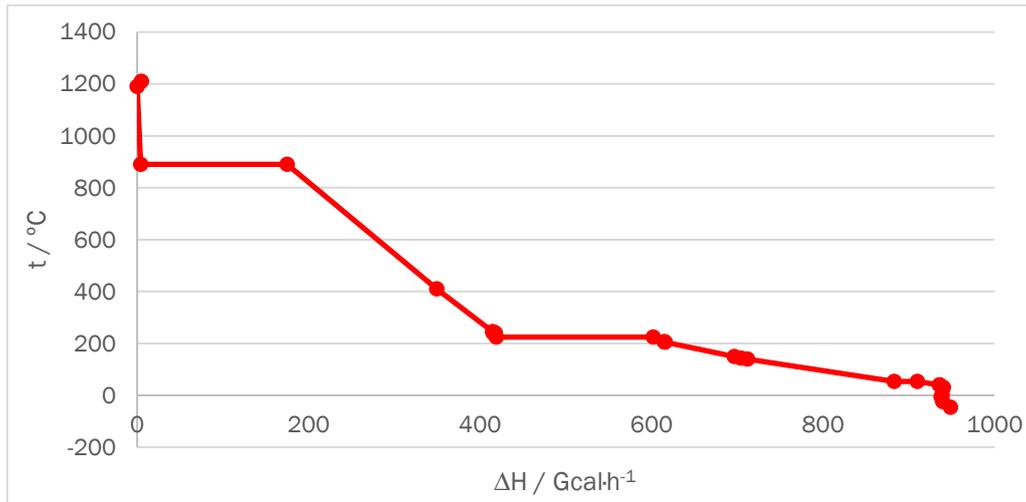


Figura 6.46. Curva Gran Compuesta (GCC).

Antes de iniciar el estudio de la recuperación de calor deben definirse las características del fluido que se va a utilizar con tal fin. Como fluido, que se incluye dentro de los servicios auxiliares de la planta, se utilizará agua pura a 20 °C. Antes de iniciar el calentamiento, este agua será comprimida hasta alcanzar los 80 bar de presión. El objetivo de esta integración energética es crear vapor de agua que pueda ser posteriormente descomprimido en un tren de descompresión para poder abastecer de energía eléctrica a la planta, y en el caso de que existiera algún excedente, venderlo a la red pública. Las características del fluido se han supuesto constantes e iguales a las condiciones de saturación para el agua en fase líquida y en fase gas, cuyos datos han sido extraídos de [54], las cuales indican en la [Tabla 6.38. Condiciones de operación y propiedades termodinámicas del agua de servicios auxiliares.](#)

Tabla 6.38. Condiciones de operación y propiedades termodinámicas del agua de servicios auxiliares, donde  $T_{\text{sat}}$  es la temperatura de saturación del agua a 80 bar.  $C_{pL}$  es la capacidad calorífica del líquido saturado a presión constante.  $\Delta H_{\text{vap}}$  es la entalpía de vaporización del agua a 80 bar.  $C_{pG}$  es la capacidad calorífica del vapor de agua saturado a presión constante.

Fluido	Agua
Presión / bar	80
$t_{\text{sat}} / ^\circ\text{C}$	295.01
$C_{pL} / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	5.614
$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	1441.4
$C_{pG} / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	5.882
$C_{pL} / \text{Gcal}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	$1.342\cdot 10^{-6}$
$\Delta H_{\text{vap}} / \text{Gcal}\cdot\text{kg}^{-1}$	$3.445\cdot 10^{-4}$
$C_{pG} / \text{Gcal}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	$1.406\cdot 10^{-6}$

El objetivo de esta integración ha sido obtener vapor de agua sobrecalentado a 80 bar a la máxima temperatura posible. Para lograr este objetivo, la zona de mayor interés sobre la Curva GCC es la situada a la derecha del punto  $(t, \Delta H) = (225 \text{ °C}, 418.7 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$  (intersección entre las curvas verde y gris en la [Figura 6.47. Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta](#)). El calor cedido a la izquierda de dicho punto es de alguna manera de baja calidad, dado que se encuentra por debajo de la temperatura de saturación del agua de servicio ( $295.01 \text{ °C}$ ) y en algunos casos, el agua de servicio no serviría para refrigerar aquellas zonas de la Curva GCC que se encuentran por debajo de  $20 \text{ °C}$ . En este trabajo solo se evaluarán las zonas que puedan ser refrigeradas con el agua de servicio definida, aquellas que necesiten una refrigeración más fría, por debajo de  $20 \text{ °C}$ , no se estudiarán en esta integración energética.

El resultado final de la integración para cumplir con este criterio se muestra en la [Figura 6.47. Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta](#).

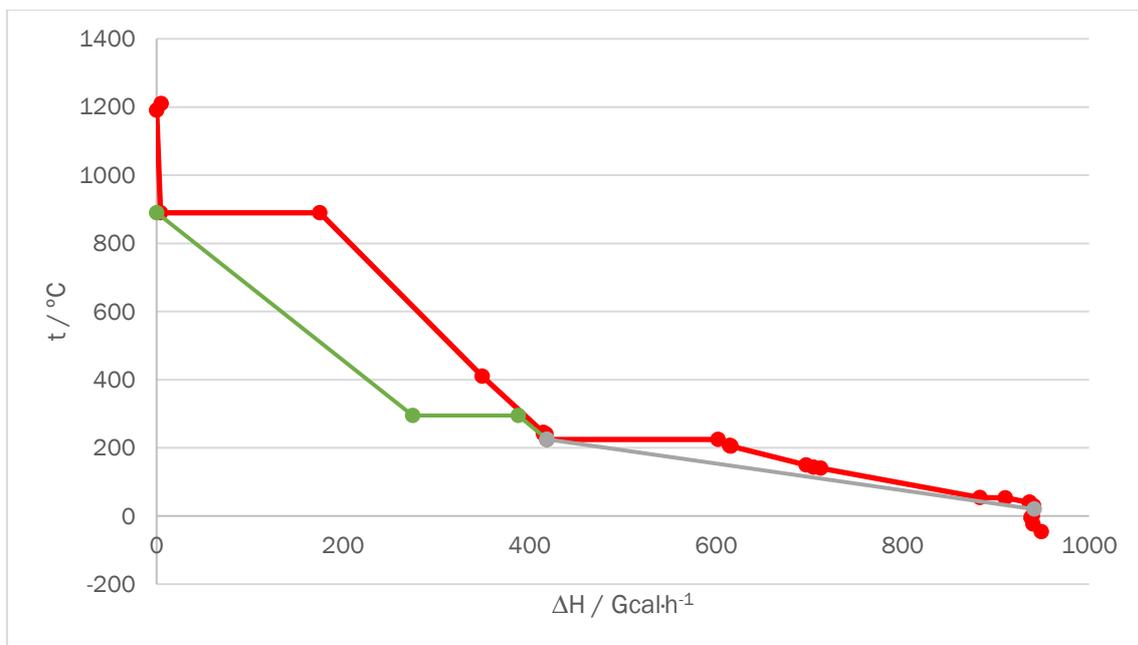


Figura 6.47. Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta.

La recuperación energética empieza con el calentamiento del agua de servicio, representado en la [Figura 6.47. Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta](#) a través de la línea gris. Esta agua inicia el proceso a la temperatura establecida como condición,  $20 \text{ °C}$ , a una entalpía de  $941.14 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1}$  (punto perteneciente a la recta que crean los puntos  $(t, \Delta H) = (30 \text{ °C}, 940.61 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$  y  $(t, \Delta H) = (20 \text{ °C}, 939.01 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$  de la curva GCC, los cuales pueden consultarse en el [ANEXO IV – TABLAS CURVA COMPUESTA Y CURVA GRAN COMPUESTA](#)). Por lo tanto,

nuestra agua de servicio empieza la integración en las coordenadas  $(t, \Delta H) = (20\text{ °C}, 941.14\text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$ .

Uno de los parámetros más importantes a la hora de elaborar las rectas de calentamiento es su pendiente, calculada según la [Ecuación 6.23](#).

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta T}{\Delta H} \quad \text{Ecuación 6.23}$$

Despejando  $\frac{\Delta T}{\Delta H}$  de la [Ecuación 6.24](#), en la cual  $\dot{m}$  es el flujo másico de agua ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$$\Delta H = \dot{m} \cdot C_{pL} \cdot \Delta T \quad \text{Ecuación 6.24}$$

e igualando con la [Ecuación 6.23](#) se obtiene la [Ecuación 6.25](#).

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{\dot{m} \cdot C_{pL}} \quad \text{Ecuación 6.25}$$

De esta forma se aprecia claramente la importancia de la pendiente de la curva de calentamiento en el desarrollo de la recuperación energética. Se deduce que cuanto mayor sea la pendiente del calentamiento menor será el flujo de agua necesario, y por tanto, mayor será la temperatura al final del calentamiento.

Como se puede observar en la [Figura 6.47. Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta](#) no existe ningún punto (pinch) que limite esta pendiente, por tanto, se impuso la máxima posible. El punto final de este primer calentamiento es el punto sobre la Curva GCC  $(t, \Delta H) = (225\text{ °C}, 418.7\text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$ . De esta manera se definen los dos puntos de una recta  $((t, \Delta H) = (20\text{ °C}, 941.14\text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$  y  $(t, \Delta H) = (225\text{ °C}, 418.7\text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$ ), por lo que puede calcularse, sustituyendo en la [Ecuación 6.23](#) y despejando  $\dot{m}$  de la [Ecuación 6.25](#), el agua mínima necesaria para este primer precalentamiento.

$$\frac{\Delta T}{\Delta H} = \frac{225 - 20}{1491.14 - 418.7} = 193.72 \frac{\text{°C}}{\text{Gcal/h}}$$

$$\dot{m}_1 = \frac{1}{193.72 \frac{\text{°C}}{\text{Gcal/h}} \cdot 1.342 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Gcal}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}} = 1.9 \cdot 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Terminado el primer calentamiento iniciamos el estudio del segundo, que aparece representado con una línea verde en la [Figura 6.47. Integración energética sobre la Curva Gran Compuesta](#). Se entiende que para el segundo calentamiento se va a aprovechar parte del agua ya calentada en el primero, dividiendo para ello el flujo de agua del primer calentamiento y aprovechando así parte de la energía ya recogida. Por lo tanto, las coordenadas de inicio del segundo calentamiento coincidirán con las coordenadas finales del primer calentamiento,  $(t, \Delta H) = (225 \text{ °C}, 418.7 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$ .

Como condición de diseño para este segundo calentamiento se impone que la temperatura final (cuando  $\Delta H = 0 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1}$ ) sea  $890 \text{ °C}$ , coincidiendo con el punto de la curva GCC  $(t, \Delta H) = (890 \text{ °C}, 4.12 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$ . De esta manera se conocen el punto de partida del segundo calentamiento,  $(t, \Delta H) = (225 \text{ °C}, 418.7 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$  y sus coordenadas finales  $(t, \Delta H) = (890 \text{ °C}, 0 \text{ Gcal}\cdot\text{h}^{-1})$ . Durante este calentamiento el agua debe alcanzar la temperatura de saturación, evaporarse y sobrecalentarse hasta la temperatura de  $890 \text{ °C}$ . Estos procesos se rigen según las Ecuaciones [6.26](#), [6.27](#) y [6.28](#), respectivamente.

$$\Delta H_{LS,2} = \Delta H_P - (\dot{m}_2 \cdot C_{pL} \cdot (t_{S,2} - t_P)) \quad \text{Ecuación 6.26}$$

$$\Delta H_{VS,2} = \Delta H_{LS,2} - (\dot{m}_2 \cdot \Delta H_{\text{vap}}) \quad \text{Ecuación 6.27}$$

$$\Delta H_{SS,2} = \Delta H_{VS,2} - (\dot{m}_2 \cdot C_{pG} \cdot (t_{SS,2} - t_{VS,2})) \quad \text{Ecuación 6.28}$$

donde  $\Delta H_{LS,2}$  es la entalpía a la que el agua alcanza las condiciones de líquido saturado,  $\Delta H_P$  es la entalpía de inicio del segundo calentamiento,  $t_{S,2}$  es la temperatura de saturación del agua y  $t_P$  es la temperatura de inicio del segundo calentamiento,  $\Delta H_{VS,2}$  es la entalpía a la que el agua alcanza las condiciones de vapor saturado, donde  $\Delta H_{SS,2}$  es la entalpía final del sobrecalentamiento y  $t_{SS,2}$  es la temperatura final del sobrecalentamiento.

Haciendo uso de la función SOLVER de Excel se obtiene que el flujo másico para este segundo calentamiento debe ser de  $328\,407.4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . En la [Tabla 6.39. Resumen de la recuperación energética](#) se muestran los datos que definen las rectas de calentamiento del agua de servicio.

Tabla 6.39. Tabla resumen de la recuperación energética.

	1 <sup>er</sup> Calentamiento	2 <sup>o</sup> Calentamiento	Evaporación	Sobrecalentamiento
t inicial / °C	20	225	295.01	295.01
ΔH inicial / Gcal·h <sup>-1</sup>	941.14	418.7	387.85	274.71
t final / °C	225	295.01	295.01	890
ΔH final / Gcal·h <sup>-1</sup>	418.7	387.85	274.71	0
$\dot{m}$ / kg·h <sup>-1</sup>	1.9·10 <sup>6</sup>	328 407.4	328 407.4	328 407.4

## 6.2. Análisis mecánico

El otro tipo de energía necesario para satisfacer las necesidades de la planta es de tipo mecánica. Este tipo de energía se requiere en los tres compresores (C – 205, C – 208, C – 211) presentes en el tren de compresión. En este apartado se hará un pequeño análisis del consumo de este tipo de instalaciones pretendiendo con ello justificar la distribución característica de los trenes de compresión, basados en la repetición de la secuencia de equipos (intercambiador de calor – separador L-V – compresor).

En análisis parte del Primer Principio de la Termodinámica aplicado a un sistema que trabaja en estacionario, el cual se muestra en la [Ecuación 6.29](#).

$$\dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} = \sum \dot{m}_{out} \cdot \left( h_{out} + \frac{c_{out}^2}{2} + g \cdot z_{out} \right) - \sum \dot{m}_{in} \cdot \left( h_{in} + \frac{c_{in}^2}{2} + g \cdot z_{in} \right) \quad \text{Ecuación 6.29}$$

Suponiendo que las compresiones se realizan de forma adiabática ( $\dot{Q}_{VC} = 0$ ) y reversible (idealización con fines de simplificar la discusión siguiente), que la velocidad de entrada es igual a la velocidad de salida ( $c_{in} = c_{out}$ ), que la altura del gas a la entrada es la misma que a la salida ( $z_{in} = z_{out}$ ) y que el flujo de fluido se mantiene constante ( $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$ ) el Primer Principio de la Termodinámica se resume en la [Ecuación 6.30](#).

$$\dot{W}_{VC} = \dot{m} \cdot (h_{in} - h_{out}) \quad \text{Ecuación 6.30}$$

En sistemas en los que el fluido no experimenta cambios de fase, el cálculo de la variación de entalpía puede aproximarse aplicando la [Ecuación 6.31](#).

$$\Delta h \approx \bar{C}_p \cdot (T_{in} - T_{out}) \quad \text{Ecuación 6.31}$$

Sustituyendo la [Ecuación 6.31](#) en la [Ecuación 6.30](#), el balance de energía se simplifica según la [Ecuación 6.32](#).

$$\dot{W}_{VC} = \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot (T_{in} - T_{out}) \quad \text{Ecuación 6.32}$$

Si la compresión es además isentrópica, la relación entre temperaturas y presiones antes y después de la compresión se expresa mediante la [Ecuación 6.33](#).

$$\frac{T_{in}}{T_{out}} = \left( \frac{P_{in}}{P_{out}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{Ecuación 6.33}$$

Despejando la temperatura de salida de la [Ecuación 6.33](#) se obtiene la [Ecuación 6.34](#),

$$T_{out} = T_{in} \cdot \left( \frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{Ecuación 6.34}$$

la cual puede sustituirse en la [Ecuación 6.32](#), obteniéndose así la [Ecuación 6.35](#).

$$\dot{W}_{VC} = \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot T_{in} \cdot \left( 1 - \left( \frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \quad \text{Ecuación 6.35}$$

A priori, analizando la [Ecuación 6.35](#) puede concluirse que tanto la temperatura de entrada del gas ( $T_{in}$ ) como la relación de compresión experimentada

por el gas ( $P_{out}/P_{in}$ ) influyen en el consumo final del equipo. Particularizando para el caso de un tren de compresión en el cual las temperaturas de entrada y la relación de compresión en cada compresor son las mismas, el consumo de cada uno de ellos se corresponde con la [Ecuación 6.36](#),

$$\dot{W}_{VC} = \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot T_{in} \cdot \left( 1 - \left( \frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \quad \text{Ecuación 6.36}$$

siendo el consumo global en el tren de compresión la suma de los consumos individuales de cada uno de los compresores que lo constituyen. Por tanto, el consumo global se puede calcular aplicando la [Ecuación 6.37](#), en la cual n el número de compresores y ( $P_{out,n}/P_{in,n}$ ) la relación de compresión individual de cada uno de ellos.

$$\dot{W}_{TC} = n \cdot \left( \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot T_{in} \left( 1 - \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right) \quad \text{Ecuación 6.37}$$

Si ahora quisiéramos conseguir la misma relación de compresión global en un solo compresor, expresada ésta como función de la relación de compresión individual de cada compresor constitutivo de un tren de compresión se obtiene la [Ecuación 6.38](#).

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^n \quad \text{Ecuación 6.38}$$

Sustituyendo en la [Ecuación 6.36](#), queda que el consumo para comprimir desde  $P_{in}$  hasta  $P_{out}$  en una sola etapa se puede expresar mediante la [Ecuación 6.39](#).

$$\dot{W}_{TC} = \left( \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot T_{in} \left( 1 - \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^{n \cdot \left( \frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} \right) \right) \quad \text{Ecuación 6.39}$$

Por tanto, para que un tren de compresión con  $n$  etapas sea más eficiente en términos energéticos que un solo compresor se debe verificar la [Inecuación 6.39](#).

$$n \cdot \left( \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot T_{in} \left( 1 - \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right) < \left( \dot{m} \cdot \bar{C}_p \cdot T_{in} \left( 1 - \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^{n \cdot \left( \frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} \right) \right) \quad \text{Inecuación 6.39}$$

Suponiendo que tratamos el mismo fluido y flujo másico y que en todos los casos la temperatura de entrada es la misma, la [Inecuación 6.39](#) se puede resumir en la [Inecuación 6.40](#).

$$n \cdot \left( 1 - \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) < \left( 1 - \left( \frac{P_{out,n}}{P_{in,n}} \right)^{n \cdot \left( \frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} \right) \quad \text{Inecuación 6.40}$$

La inecuación se verifica para todo  $n$  mayor que 1 (en términos físicos no tiene sentido la existencia de etapas menores a 1) y en  $n$  igual a 1 los consumo se igualan (lo que en término físicos supone que el tren de compresión lo constituye una sola etapa). De esta manera se justifica porqué el consumo en un tren de compresión es menor (siempre que la temperatura de entrada en cada etapa sea la misma). Gráficamente, en la [Figura 6.48. Influencia del número de etapas en la compresión de un gas](#), se puede observar cómo la [Inecuación 6.40](#) se verifica para trenes de compresión con distinto número de etapas. En el eje ordenadas ( $\Delta W$ ) representa el término de la [Inecuación 6.40](#) que procede en cada caso, así cuando el número de etapas es mayor a 1 se grafica el término izquierdo de la [Inecuación 6.40](#) mientras que si la compresión se aborda en una sola etapa se grafica el término derecho de la [Inecuación 6.40](#).

La [Figura 6.48. Influencia del número de etapas en la compresión de un gas](#) muestra como la eficacia de generar compresiones en un tren aumenta a medida que se aumenta el número de etapas. Como criterio en la industria el incremento de presión

por etapa ( $P_{out,n}/P_{in,n}$ ) habitualmente se sitúa entre (2 - 5), de manera que el número de etapas necesarias viene condicionado también por esta relación. Aumentar de por encima de esta relación el número de etapas supone aumentar el coste de inmovilizado de la planta, que muchas veces no compensa, en término económicos, con el ahorro energético derivado.

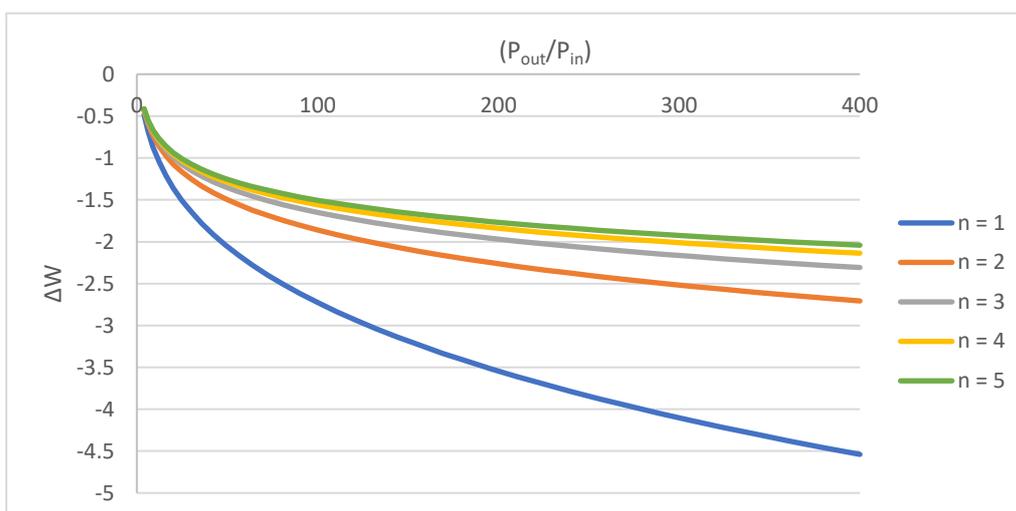


Figura 6.48. Influencia del número de etapas en la compresión de un gas.

El tren de compresión diseñado en este trabajo muestra una disminución progresiva del consumo energético en cada etapa, tal y como se muestra en la [Figura 6.49. Consumo energético de los compresores \(/kW\) del tren de compresión simulado en Aspen Plus](#), pese a que todas ellas presentan la misma relación de compresión (3.4256) y misma temperatura de entrada (40°C). Esto se debe, en gran parte, a la reducción de flujo que experimenta la corriente de proceso en cada separador L-V (la cual se analizó en detalle en el [Apartado 5.2.2. Compresión del gas de síntesis](#)), suponiendo este hecho otro de los principales atractivos de utilizar trenes de compresión en la industria para mejorar la eficacia energética de las compresiones.

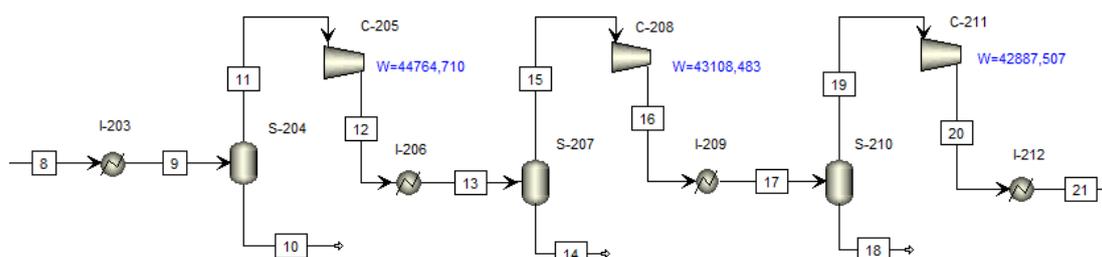


Figura 6.49. Consumo energético (/kW) de los compresores del tren de compresión simulado en Aspen Plus.

Por último, es importante destacar que el análisis mecánico que aquí se ha abordado parte de la idea de que la variación de entalpía experimentada durante una compresión se puede calcular según la [Ecuación 6.31](#). Esto no se cumple estrictamente, lo que hace que el consumo energético no sea exactamente igual en cada etapa en un tren de compresión, aunque sí lo sea el ratio de compresión y las temperaturas de entrada.

## 7. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que los residuos lignocelulósicos suponen una alternativa realista para la producción de biometanol a escala industrial. El beneficio medioambiental de utilizar biomasa como materia prima reside en su propio proceso de síntesis, que en todos los casos deriva un proceso fotosintético en el cual ha debido de absorberse  $\text{CO}_2$  atmosférico, como se muestra en la [Figura 7.50. Ciclo del carbono: combustibles fósiles VS biomasa.](#) De esta forma, todas las emisiones de  $\text{CO}_2$  derivadas del tratamiento de la biomasa serán neutras. La conversión final del carbono presente en la biomasa a carbono en el metanol es del 39.24 % mol/mol. Esto se traduce en que la corriente de proceso consigue finalmente almacenar el 39.24 % mol/mol de todo el  $\text{CO}_2$  que fue previamente absorbido durante el proceso fotosintético de formación de la biomasa.

Para que la instalación en su conjunto sea neutra, las emisiones derivadas del consumo energético de instalaciones auxiliares como los sistemas de refrigeración, la unidad de separación de aire o los sistemas de desorción, deberán compensarse con el  $\text{CO}_2$  retenido en el metanol. La planta presentará emisiones neutras si el flujo de molar de  $\text{CO}_2$  es equivalente al flujo molar final de metanol ( $7807.2 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), que en términos másicos implica un margen de  $312\,457 \text{ kg CO}_2$  equivalente a la hora.

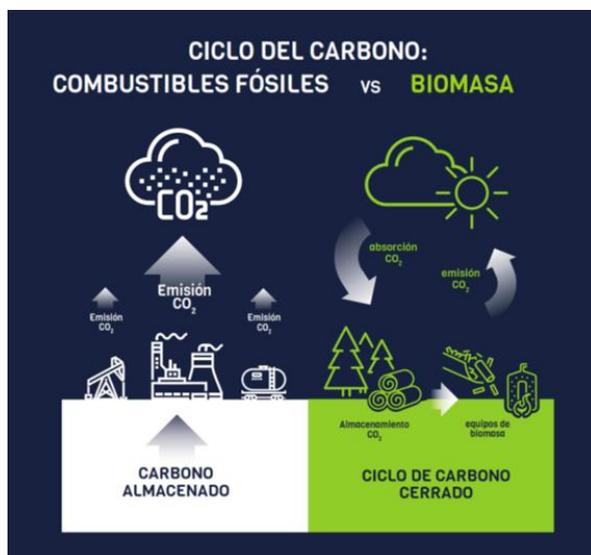


Figura 7.50. Ciclo del carbono: combustibles fósiles VS biomasa.

Siendo un residuo, se genera además un valor ético añadido sobre el producto dado que evita generar escasez sobre productos de primera necesidad en el caso de que la biomasa fuese algún tipo de alimento, o la destrucción de ecosistemas en el caso de que fuese madera procedente de la tala de bosques.

En un sentido económico, los beneficios los encontramos en el bajo precio de los residuos. Por el contexto concreto de España, país importador de recursos fósiles, el uso de biomasa como fuente de carbono del proceso ayudaría a generar un contexto industrial autónomo e independiente de países terceros. Para el caso concreto de la comunidad de Castilla y León, este tipo de plantas serían una forma idónea de revalorizar las grandes cantidades de desechos forestales y agrarios que se generan anualmente. Sin embargo, actualmente el grado de implementación de algunas tecnologías, como la gasificación, es muy bajo y existe cierta incertidumbre sobre el beneficio económico que es posible obtener con este tipo de sistemas de producción de metanol, dado que no existe actualmente ninguna planta operativa que trabaje únicamente con residuos lignocelulósicos como materia prima.

Con respecto a las plantas tradicionales de producción de metanol, que utilizan metano y carbón como materia prima de proceso, son destacables las desventajas técnicas que presentan las plantas de biometanol. Las más notables derivan de la heterogeneidad de la materia prima, y la consecuente necesidad de implementar un amplio sistema de limpieza y acondicionamiento del gas de salida del gasificador.

Las diferencias con respecto a las plantas que utilizan metano son mucho más amplias que con a la que utilizan carbón. En el caso del metano, el único sistema de limpieza se aborda antes de la transformación del metano en gas de síntesis y consiste en su desulfuración. Los procesos de eliminación de compuestos nitrogenados son inexistentes, mientras que los procesos para ajustar las proporciones de CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en el gas de síntesis a la entrada del reactor de metanol no son necesarios ya que su proporción es ajustada durante las propias etapas de formación del gas de síntesis, variando la proporción de las reacciones de reformado al vapor ([Reacción 2.1](#)) y oxidación parcial ([Reacción 2.2](#)). Todo ello hace que, técnicamente hablando, el metano sea el proceso más confiable.

Los problemas derivados del uso de metano responden a factores de tipo medioambiental, político y social. Como recurso no renovable, sus disponibilidades están abocadas a reducirse a medida que se siguen consumiendo. Este escenario pronostica un contexto político en el que las hostilidades entre los países demandantes de gas natural, como es España, y los países exportadores se verán acentuadas como consecuencia del aumento progresivo de su precio. El encarecimiento de un recurso tan utilizado como el gas natural tendrá repercusiones sociales visibles, pues el precio de muchos productos y del principal recurso calefactor de nuestro país aumentará, generándose situaciones de desigualdad social y pobreza.

En cuanto al carbón, el proceso es mucho más similar. La diferencia más significativa en lo relativo al proceso reside en la gasificación. Con el carbón se pueden utilizar gasificadores que operen a temperaturas más altas que en el caso de la biomasa, lo que permite reducir e incluso eliminar la formación de alquitranes

durante esta etapa. Por tanto, proceso de eliminación de alquitranes podría verse eliminado. Con respecto al resto del proceso de limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis, la cantidad y secuencia de operaciones es similar.

Entre los numerosos problemas que implica el uso de carbón, el más notable es su alto impacto medioambiental. La eficacia de las plantas de producción de carbón es similar a las de biomasa, sin embargo, con este recurso las emisiones de CO<sub>2</sub> no se ven contrarrestadas como en el caso de la biomasa. Si utilizando biomasa el flujo de CO<sub>2</sub> que generaría emisiones neutras se correspondería con el flujo molar de metanol, en el caso del carbón este fenómeno no se da. El carbón presenta las desventajas técnicas derivadas de una materia primas heterogénea, al igual que la biomasa, y las desventajas medioambientales de una fuente no renovable.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IPCC, “Con la colaboración de: Cambio Climático: Bases Físicas,” *Guía resumida del quinto Inf. Eval. del IPCC*, p. 51, 2013.
- [2] “Agenda2030 - Objetivos.” <https://www.agenda2030.gob.es/objetivos/home.htm> (accessed Jun. 18, 2021).
- [3] “El consumo de biomasa en España | Formación de ingenieros.” <https://www.tecpa.es/consumo-biomasa/> (accessed Jun. 08, 2021).
- [4] “Situación de la biomasa y los residuos en Castilla y León | Energía y Minería | Junta de Castilla y León.” <https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/situacion-biomasa-residuos-castilla.html> (accessed Apr. 05, 2021).
- [5] “La planta de biomasa más grande de España | Formación de ingenieros.” <https://www.tecpa.es/planta-biomasa-mas-grande-espana/> (accessed Jun. 08, 2021).
- [6] C. Pirola, G. Bozzano, and F. Manenti, *Fossil or Renewable Sources for Methanol Production?* Elsevier B.V., 2018.
- [7] “Especialista advierte sobre bebidas con metanol, ingesta letal.” <http://www.redacciondesalud.com/texto-diario/mostrar/2881558/especialista-advier-te-sobre-bebidas-metanol-ingesta-letal> (accessed May 14, 2021).
- [8] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, and A. Basile, *Methanol Production and Applications: An Overview*. Elsevier B.V., 2018.
- [9] Y. SAAVEDRA LOPEZ, “Técnicas Experimentales De Alta Capacidad Aplicadas Al Desarrollo De Nuevos Materiales Catalizador/Adsorbente Para Su Utilización En La Desulfuración Del Gas Natural,” *Riunet*. 2011, [Online]. Available: <https://riunet.upv.es/handle/10251/15862>.
- [10] M. Stamboliyski, “Información procedente de los estados miembros,” pp. 6–10, 2019.
- [11] M. del R. Rodero *et al.*, “Performance evaluation of a control strategy for photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale photobioreactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 307, no. March, p. 123207, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123207.
- [12] V. Palma, E. Meloni, C. Ruocco, M. Martino, and A. Ricca, *State of the Art of Conventional Reactors for Methanol Production*. Elsevier B.V., 2018.
- [13] B. Hernández and M. Martín, “Optimal Process Operation for Biogas Reforming to Methanol: Effects of Dry Reforming and Biogas Composition,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 23, pp. 6677–6685, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01044.

- [14] Military Standard, "O - M -232 N," no. February. 2016.
- [15] X. Zhen and Y. Wang, "An overview of methanol as an internal combustion engine fuel," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 477–493, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.083.
- [16] L. E. Arteaga-Pérez, Y. Casas-Ledón, J. Cabrera-Hernández, and L. Rodríguez Machín, "Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación," *Afinidad*, vol. 72, no. 570, 2015.
- [17] P. Mondal, G. S. Dang, and M. O. Garg, "Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 8, pp. 1395–1410, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.03.021.
- [18] L. Wei, S. Xu, L. Zhang, C. Liu, H. Zhu, and S. Liu, "Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 1, pp. 24–31, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.06.002.
- [19] N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni, and S. Chattanathan, "A review on biomass gasification syngas cleanup," *Appl. Energy*, vol. 155, pp. 294–307, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.095.
- [20] "Conversión de residuos biológicos en hidrógeno | News | CORDIS | European Commission." <https://cordis.europa.eu/article/id/36670-turning-biowaste-into-hydrogen/es> (accessed Apr. 15, 2021).
- [21] P. Doménech, "Tecnologías de producción de hidrógeno basadas en métodos biológicos.," Madrid, 2020. [Online]. Available: file:///D:/Descargas/462609517\_15122020102711.pdf.
- [22] "Annual U.S. & World Fuel Ethanol Production | Renewable Fuels Association." <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/> (accessed Apr. 16, 2021).
- [23] X. Zhen, *Methanol As An Internal Combustion on Engine Fuel*. Elsevier B.V., 2018.
- [24] "¿Qué es la relación de compresión?" <https://www.motor.es/que-es/relacion-de-compresion> (accessed Apr. 16, 2021).
- [25] "1 El motor de combustión Índice del libro - ppt descargar." <https://slideplayer.es/slide/10445965/> (accessed Apr. 16, 2021).
- [26] B. B. M. Ag and B. B. M. Ag, "SECCIÓN 1 : Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa Departamento responsable SECCIÓN 2 : Identificación de los peligros," vol. 2006. pp. 1–9, 2013.
- [27] F. Samimi and M. R. Rahimpour, *Direct Methanol Fuel Cell*. Elsevier B.V., 2018.
- [28] "biomasa | Definición | Diccionario de la lengua española | RAE - ASALE." <https://dle.rae.es/biomasa> (accessed Apr. 05, 2021).
- [29] A. D. Moreno García, "Estudio de enzimas oxidorreductasas en la

- transformación de biomasa lignocelulósica en biocombustibles,” vol. 2, no. 2, pp. 1–15, 2013, [Online]. Available: <http://eprints.ucm.es/23890/>.
- [30] “El uso de biocombustibles a debate en el Parlamento Europeo.” <https://www.energynews.es/el-uso-de-biocombustibles-a-debate-en-el-parlamento-europeo/> (accessed May 14, 2021).
- [31] “EUR-Lex - 32009L0028 - EN - EUR-Lex.” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:32009L0028> (accessed Apr. 05, 2021).
- [32] I. González Martín and G. González, “Algunos residuos forestales y madereros en la alimentación del ganado,” *For. Syst.*, vol. 8, no. 3, pp. 349–373, 1999, doi: 10.5424/648.
- [33] J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu, and R. Yan, “Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 22, pp. 9108–9115, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.030.
- [34] S. Valin, S. Ravel, P. Pons de Vincent, S. Thiery, and H. Miller, “Fluidized bed air gasification of solid recovered fuel and woody biomass: Influence of experimental conditions on product gas and pollutant release,” *Fuel*, vol. 242, no. August 2018, pp. 664–672, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.094.
- [35] R. T. Sataloff, M. M. Johns, and K. M. Kost, “Biomass gasification producer gas cleanup,” in *Bioenergy System for the Future*, 2017.
- [36] K. Ghasemzadeh, S. M. Sadati Tilebon, and A. Basile, *Reforming and Partial Oxidation Reactions of Methanol for Hydrogen Production*. Elsevier B.V., 2018.
- [37] J. Kim et al., “Applied Surface Science Highly selective production of syngas (> 99 %) in the partial oxidation of methane at 480 °C over Pd / CeO<sub>2</sub> catalyst promoted by HCl,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 560, no. January, p. 150043, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150043.
- [38] M. Feng, T. Andrews, and E. Flores, “Hydrocarbon Processing - 2012 Gas Processes Handbook,” pp. 1–241, 2012, [Online]. Available: [www.HydrocarbonProcessing.com](http://www.HydrocarbonProcessing.com).
- [39] G. Leonzio, “Mathematical modeling of a methanol reactor by using different kinetic models,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 85, pp. 130–140, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.01.033.
- [40] O. Mäyrä and K. Leiviskä, “Modeling in Methanol Synthesis,” *Methanol Sci. Eng.*, pp. 475–492, 2018, doi: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00017-0.
- [41] É. S. Van-Dal and C. Bouallou, “Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 57, pp. 38–45, 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.06.008.
- [42] I. Of, “Chemical equilibria in methanol synthesis,” *Pergamon J.*, vol. 41, no. 1, 1986.
- [43] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, and A. A. C. M. Beenackers, “Kinetics of low-pressure methanol synthesis,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 12, pp. 3185–

3195, 1988, doi: 10.1016/0009-2509(88)85127-3.

- [44] K. M. Vanden Bussche and G. F. Froment, "A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *J. Catal.*, vol. 161, no. 1, pp. 1–10, 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0156.
- [45] R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed. 1997.
- [46] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [47] P. Cerrada Martínez, "Diseño Y Análisis De Una Planta De Separación De Aire," pp. 16–29, 2017, [Online]. Available: [http://oa.upm.es/48874/1/TFG\\_PABLO\\_CERRADA\\_MARTINEZ.pdf](http://oa.upm.es/48874/1/TFG_PABLO_CERRADA_MARTINEZ.pdf).
- [48] "Methanol process M7000C - Casale SA." <https://www.casale.ch/new-plants/methanol-new-plants/methanol-process-m7000c> (accessed May 05, 2021).
- [49] "Lurgi MegaMethanol™ | Air Liquide." <https://www.engineering-airliquide.com/es/lurgi-megamethanol> (accessed May 05, 2021).
- [50] Aspen Tech, "Aspen Plus." 2019, [Online]. Available: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus/aspen-plus-v11-messaging>.
- [51] D. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," vol. 15, no. May, pp. 59–64, 1976.
- [52] W. L. Luyben, "Design and control of a methanol reactor/column process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 13, pp. 6150–6163, 2010, doi: 10.1021/ie100323d.
- [53] "HIX-IQTMA-UVa.es." <http://hix.eii.uva.es/hix/fb.pl> (accessed Jun. 02, 2021).
- [54] "Propiedades termofísicas de sistemas fluidos." <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed Jun. 02, 2021).





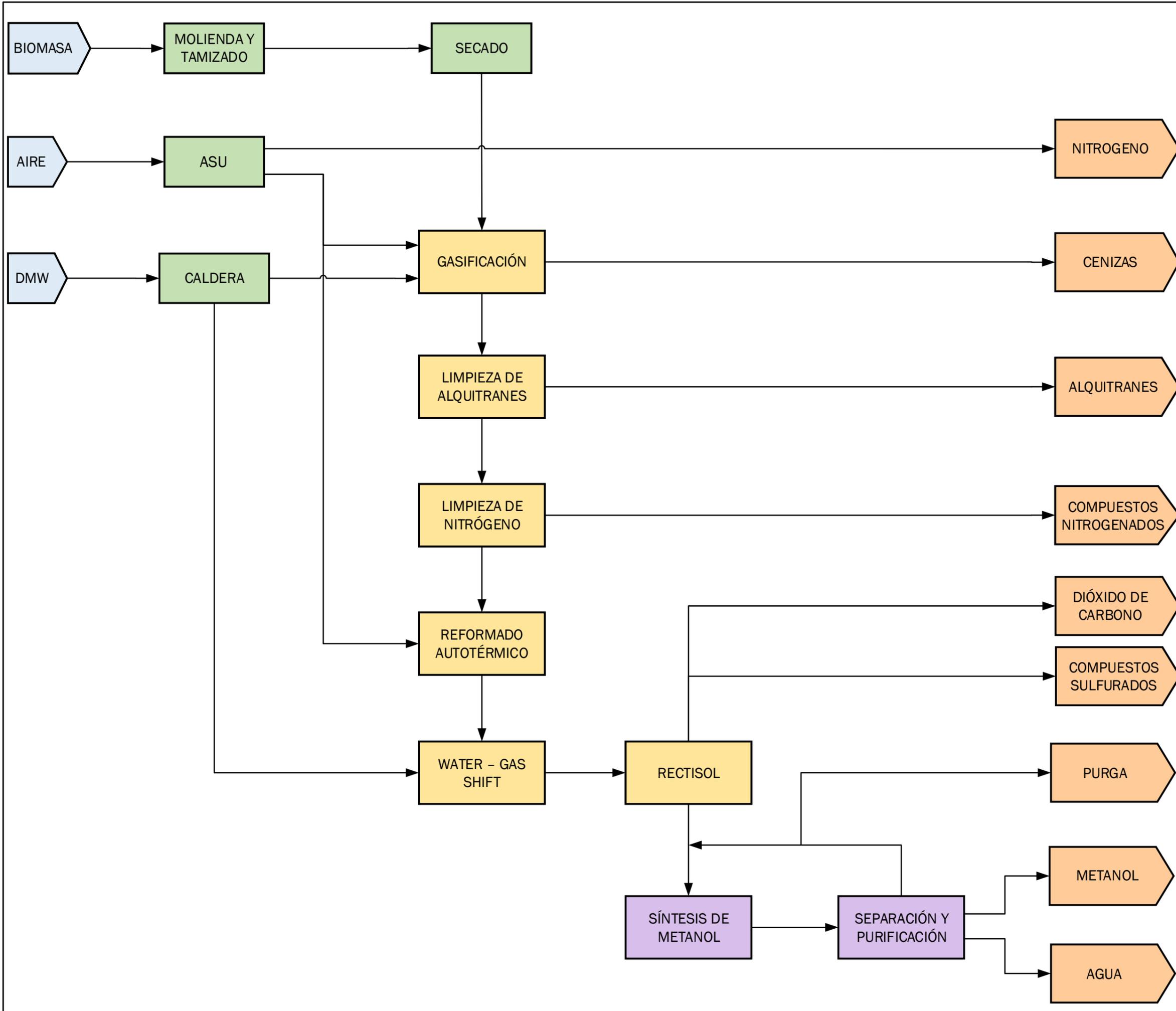
**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**  
**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**ANEXO I**  
**DIAGRAMA DE BLOQUES**



NOTAS GENERALES

NOTAS

A3 – DIAGRAMA DE BLOQUES

PLANTA DE PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

CASTILLA Y LEÓN, ESPAÑA

IRENE SUERO MARTÍN



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

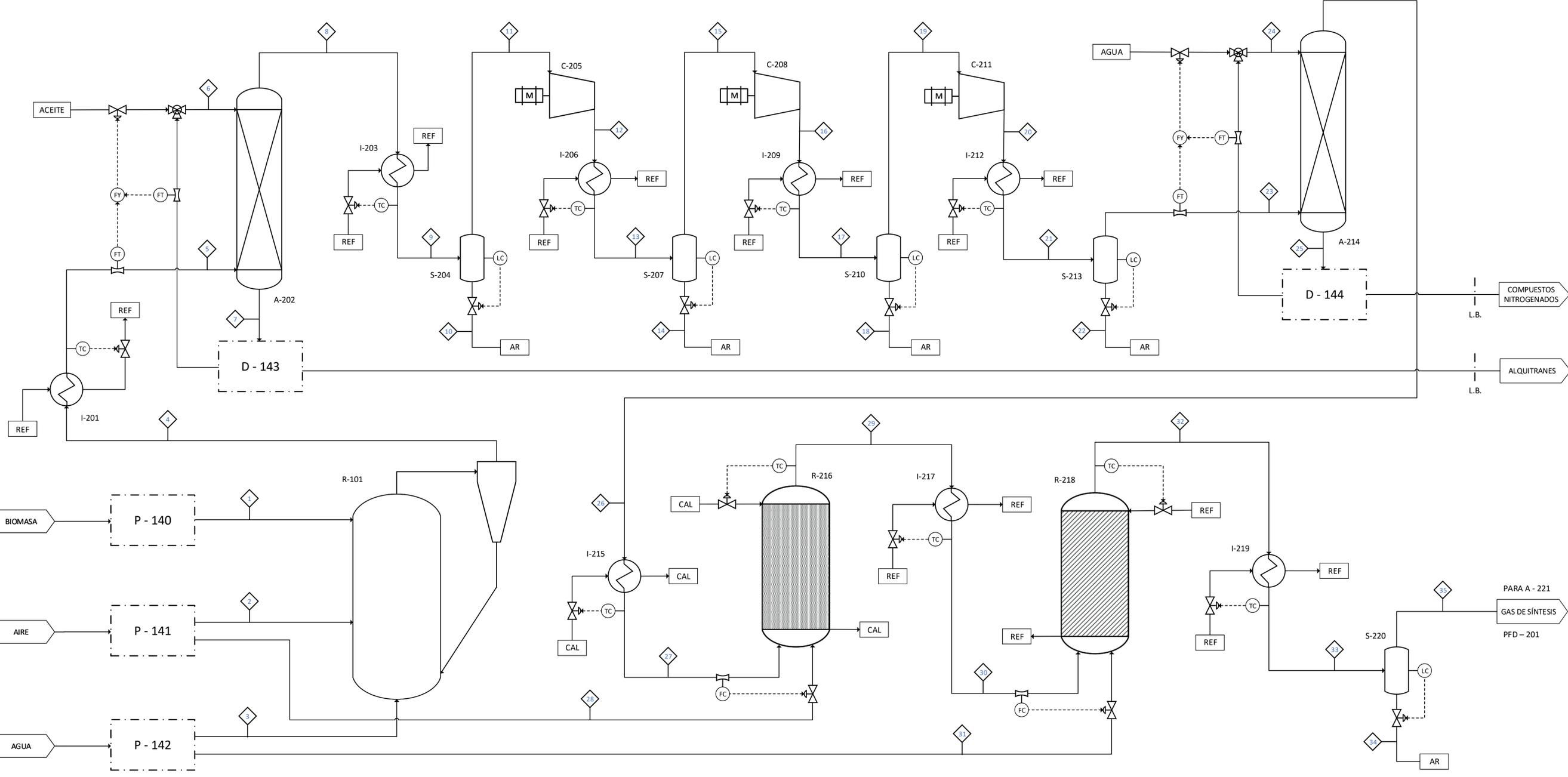
**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID  
ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**ANEXO II  
DIAGRAMAS DE FLUJO**

R - 101 BIOMASA GASIFICADOR  
 I - 201 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 A - 202 GAS DE SÍNTESIS ABSORBEDOR DE ALQUITRANES  
 I - 203 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S - 204 GAS DE SÍNTESIS SEPARADOR LÍQUIDO - VAPOR  
 C - 205 GAS DE SÍNTESIS COMPRESOR  
 I - 206 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S - 207 GAS DE SÍNTESIS SEPARADOR LÍQUIDO - VAPOR  
 C - 208 GAS DE SÍNTESIS COMPRESOR  
 I - 209 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S - 210 GAS DE SÍNTESIS SEPARADOR LÍQUIDO - VAPOR  
 C - 211 GAS DE SÍNTESIS COMPRESOR

I - 212 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S - 213 GAS DE SÍNTESIS SEPARADOR LÍQUIDO - VAPOR  
 A - 214 GAS DE SÍNTESIS ABSORBEDOR DE AMONIACO  
 I - 215 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 R - 216 GAS DE SÍNTESIS REACTOR DE METANO  
 I - 217 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 R - 218 GAS DE SÍNTESIS REACTOR DE WATER - GAS SHIFT  
 I - 219 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S - 220 GAS DE SÍNTESIS SEPARADOR LÍQUIDO - VAPOR

NOTAS:  
 LA CORRIENTE 1 NO TIENE EN CUENTA LA EFICACIA DE OPERACIÓN DEL EQUIPO R - 101 (90 %). LAS TABLAS MUESTRAN LOS RESULTADOS OBTENIDO EN ASPEN PLUS.  
 REF SIGNIFICA REFRIGERACIÓN  
 CAL SIGNIFICA CALEFRACCIÓN  
 AR SIGNIFICA AGUA RESIDUAL



NOTAS GENERALES:  
 UNIDAD P - 140 (EN LOS LÍMITES DE BATERIA). REPRESENTA LOS PROCESOS DE MOLIENDA, SECADO Y PIRÓLISIS DE LA BIOMASA.  
 UNIDAD P - 141 (EN LOS LÍMITES DE BATERIA). REPRESENTA UNA UNIDAD DE SEPARACIÓN DE AIRE.  
 UNIDAD P - 142 (EN LOS LÍMITES DE BATERIA). REPRESENTA UNA UNIDAD DE DESMINERALIZACIÓN Y DESAIREADO DEL AGUA DEL PROCESO.  
 D - 143 (EN LOS LÍMITES DE BATERIA). REPRESENTA EL SISTEMA DE DESORCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL LÍQUIDO ABSORBENTE.  
 D - 144 (EN LOS LÍMITES DE BATERIA). REPRESENTA EL SISTEMA DE DESORCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL LÍQUIDO ABSORBENTE.

Nº de corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35			
t / °C	900	400	400	900	150	150	151.60	153.24	50	50	50	215.26	50	50	50	215.81	50	50	50	216.31	40	44.38	44.38	15	34.31	29.67	400	400	1200	250	250	250	40	40	40			
p / bar	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6.85	6.85	6.85	6.85	23.47	23.47	23.47	23.47	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4			
Fracción de vapor / mol·mol <sup>-1</sup>	1	1	1	1	1	0	0	0	0.7769	0	1	1	0.9612	0	1	1	0.9887	0	1	1	0.9999	0	1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	1	0.9963	0	1	
Fracción de líquido / mol·mol <sup>-1</sup>	0	0	0	0	0	1	1	0	0.2231	1	0	0	0.0388	1	0	0	0.0113	1	0	0	0.0001	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0.0037	1	0		
Fracciones molares / mol·mol <sup>-1</sup>																																						
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0.7261	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	0.2139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
CO	0	0	0	0.2494	0.2494	0	2.5E-04	0.2502	0.2502	1.3E-07	0.3220	0.3220	0.3220	4.8E-07	0.3350	0.3350	0.3350	1.8E-06	0.3388	0.3388	0.3388	5.84E-06	0.3402	0	0.0267	0.3506	0.3506	0	0.3713	0.3713	0	0.2607	0.2607	2.63E-06	0.2617			
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0.1397	0.1397	0	5.5E-04	0.1401	0.1401	6.5E-06	0.1803	0.1803	0.1803	2.3E-05	0.1876	0.1876	0.1876	8.2E-05	0.1898	0.1898	0.1898	2.53E-04	0.1905	0	0.1871	0.1677	0.1677	0	0.144202	0.144202	0	0.2115	0.2115	1.98E-04	0.2123			
H <sub>2</sub>	0	0	0	0.2804	0.2804	0	3.9E-05	0.2813	0.2813	2.7E-07	0.3621	0.3621	0.3621	9.8E-07	0.3767	0.3767	0.3767	3.7E-06	0.3810	0.3810	0.3810	1.30E-05	0.3825	0	2.06E-03	0.3988	0.3988	0	0.4826	0.4826	0	0.5215	0.5215	1.13E-05	0.5234			
H <sub>2</sub> O	0	0	1	0.2653	0.2653	0	0.1071	0.2643	0.2643	0.9969	0.0539	0.0539	0.0539	0.9904	0.0161	0.0161	0.0161	0.9737	5.10E-03	5.10E-03	5.10E-03	0.9342	1.49E-03	1	0.7447	3.95E-04	3.95E-04	0	3.40E-04	3.40E-04	1	4.93E-03	4.93E-03	0.9998	1.20E-03			
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0.0588	0.0588	0	1.07E-04	0.0590	0.0590	3.02E-07	0.0759	0.0759	0.0759	1.09E-06	0.0789	0.0789	0.0789	3.93E-06	0.0799	0.0799	0.0799	1.21E-05	0.0802	0	0.0152	0.0811	0.0811	0	3.73E-11	3.73E-11	0	3.41E-11	3.41E-11	3.37E-15	3.42E-11			
O <sub>2</sub>	0	0.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	0.0558	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	4.20E-03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
H <sub>2</sub> S	0	0	0	2.83E-04	2.83E-04	0	3.01E-06	2.84E-04	2.84E-04	3.39E-07	3.66E-04	3.66E-04	3.66E-04	1.20E-06	3.81E-04	3.81E-04	3.81E-04	4.00E-06	3.85E-04	3.85E-04	3.85E-04	1.17E-05	3.86E-04	0	1.20E-03	2.04E-04	2.04E-04	0	1.75E-04	1.75E-04	0	1.61E-04	1.61E-04	4.28E-06	1.61E-04			
NH <sub>3</sub>	0	0	0	4.06E-03	4.06E-03	0	8.25E-05	4.07E-03	4.07E-03	3.11E-03	4.34E-03	4.34E-03	4.34E-03	9.57E-03	4.13E-03	4.13E-03	4.13E-03	2.62E-02	3.88E-03	3.88E-03	3.88E-03	6.55E-02	3.64E-03	0	0.0228	1.32E-07	1.32E-07	0	1.13E-07	1.13E-07	0	1.04E-07	1.04E-07	2.88E-06	9.33E-08			
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0	0	0	1.26E-03	1.26E-03	0	0.0706	1.26E-08	1.26E-08	1.93E-16	1.62E-08	1.62E-08	1.62E-08	6.67E-16	1.68E-08	1.68E-08	1.68E-08	1.90E-15	1.70E-08	1.70E-08	1.70E-08	1.42E-15	1.71E-08	0	1.07E-07	1.75E-40	1.75E-40	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	1	0.8212	2.63E-05	2.63E-05	5.93E-40	3.39E-05	3.39E-05	3.39E-05	1.85E-39	3.52E-05	3.52E-05	3.52E-05	5.00E-39	3.56E-05	3.56E-05	3.56E-05	1.47E-38	3.58E-05	0	2.24E-04	4.50E-60	4.50E-60	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
N <sub>2</sub>	0	0.01	0	8.46E-04	8.46E-04	0	8.21E-07	8.49E-04	8.49E-04	5.57E-10	1.09E-03	1.09E-03	1.09E-03	2.03E-09	1.14E-03	1.14E-03	1.14E-03	7.38E-09	1.15E-03	1.15E-03	1.15E-03	2.30E-08	1.15E-03	0	8.43E-05	1.19E-03	1.19E-03	0	1.19E-03	1.19E-03	0.01	1.38E-03	1.38E-03	0	1.26E-03	1.26E-03	1.60E-08	1.27E-03
Flujo molar / kmol·h <sup>-1</sup>	2598.69	3255.18	12129.71	38466.60	38466.60	563.28	684.70	38345.18	38345.18	8554.88	29790.30	29790.30	1155.03	28635.26	28635.26	28635.26	324.98	28310.29	28310.29	28310.29	109.45	28200.84	3318.85	4499.00	27020.69	27020.69	1107.35	31416.89	31416.89	2880.96	34297.85	34297.85	127.85	34170.00				
Flujo de entalpía / Gcal·h <sup>-1</sup>	-263.059	9.021821	-662.533	-1087.26	-1349.62	-109.004	-111.266	-1347.36	-1469.74	-582.454	-887.286	-848.795	-899.797	-78.2662	-821.531	-784.465	-825.674	-21.7494	-803.924	-767.048	-808.528	-7.11933	-801.408	-227.138	-313.945	-714.61	-634.809	3.052844	-433.516	-681.99	-184.467	-869.059	-928.19	-8.74573	-922.749			

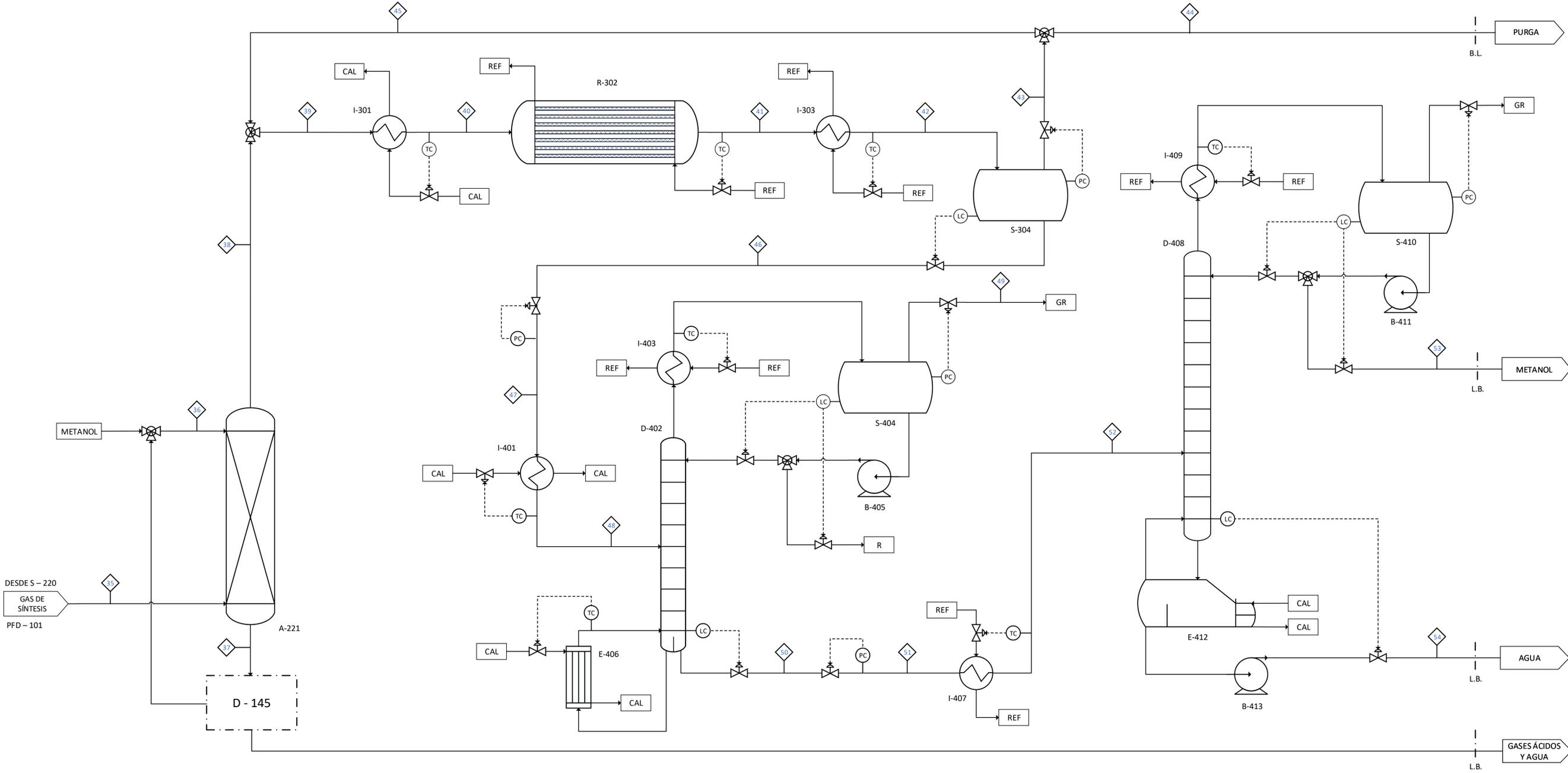
REV 00  
 DATE 21/06  
 BY IRENE  
 APPRV

A1 - PFD - 101 - 00  
 SECCIÓN 1 Y 2: GASIFICACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS  
 CASTILLA Y LEÓN, ESPAÑA  
 IRENE SUERO MARTÍN  
 22/06/21 PAGE 1/2

A-221 GAS DE SÍNTESIS ABSORBEDOR RECTISOL  
 I-301 GAS DE SÍNTESIS INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 R-302 GAS DE SÍNTESIS REACTOR DE METANOL  
 I-303 METANOL CRUDO INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S-304 METANOL CRUDO SEPARADOR LIQUIDO-VAPOR  
 I-401 METANOL INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 D-402 METANOL COLUMNA DE DESTILACIÓN 1  
 I-403 REFLUJO DE LA COLUMNA 1 INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S-404 REFLUJO DE LA COLUMNA 1 SEPARADOR LIQUIDO-VAPOR  
 B-405 REFLUJO DE LA COLUMNA 1 BOMBA

E-406 FLUJO DE COLAS DE LA COLUMNA 1 EBULLIDOR TERMOSIFÓN  
 I-407 METANOL INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 D-408 METANOL COLUMNA DE DESTILACIÓN 2  
 I-409 REFLUJO DE LA COLUMNA 2 INTERCAMBIADOR DE CALOR  
 S-410 REFLUJO DE LA COLUMNA 2 SEPARADOR LIQUIDO-VAPOR  
 B-411 REFLUJO DE LA COLUMNA 2 BOMBA  
 E-412 FLUJO DE COLAS DE LA COLUMNA 2 EBULLIDOR KETTLE  
 B-413 METANOL PURIFICADO BOMBA

NOTAS:  
 REF SIGNIFICA REFRIGERACIÓN  
 CAL SIGNIFICA CALEFRACCIÓN  
 GR SIGNICA GASES RESIDUALES  
 R SIGNIFICA RESIDUAL



NOTAS GENERALES:  
 D-145 (EN LOS LÍMITES DE BATERIA). REPRESENTA EL SISTEMA DE DESORCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL LÍQUIDO ABSORBENTE.

Nº de corriente	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
t / °C	40	0	32.87	9.88	-15.09	235	235	10	-35.88	-35.88	-35.88	-35.88	-33.81	140	49.88	164.62	64.10	63	62.05	89.66
p / bar	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	20	20	20	20	1	1	1	1
Fracción de vapor / mol·mol <sup>-1</sup>	1	0	0	1	0.9965	1	1	0.7103	1	1	1	0	3.64E-03	0.2568	1	0	0.3509	3.62E-03	0	0
Fracción de líquido / mol·mol <sup>-1</sup>	0	1	1	0	3.46E-03	0	0	0.2897	0	0	0	1	0.9964	0.7432	0	1	0.6491	0.9964	1	1
Fracciones molares / mol·mol <sup>-1</sup>																				
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> OH	0	1	0.7408	6.40E-03	0.0035	0.0035	0.2654	0.2654	5.90E-05	5.90E-05	5.90E-05	0.8602	0.8602	0.8602	0.0340	0.9806	0.9806	0.9806	0.9979	6.63E-02
CO	0.2617	0	0.0370	0.3078	0.2118	0.2118	0.0670	0.0670	0.09659	0.0966	0.0966	5.94E-04	5.94E-04	5.94E-04	4.67E-03	3.30E-10	3.30E-10	3.30E-10	3.36E-10	1.81E-26
CO <sub>2</sub>	0.2123	0	0.1589	0.05	0.06	0.06	0.0861	0.0861	0.0720	0.0720	0.0720	0.1176	0.1176	0.1176	0.9226	3.61E-04	3.61E-04	3.61E-04	3.68E-04	8.13E-15
H <sub>2</sub>	0.5234	0	0.0619	0.6343	0.6397	0.6396	0.4471	0.4471	0.6461	0.6461	0.6461	1.04E-03	1.04E-03	1.04E-03	8.14E-03	3.51E-11	3.51E-11	3.51E-11	3.58E-11	2.97E-28
H <sub>2</sub> O	1.20E-03	0	1.08E-03	1.64E-25	1.13E-07	1.13E-07	5.14E-03	5.14E-03	2.49E-07	2.49E-07	2.49E-07	0.0167	0.0167	0.0167	2.11E-05	0.0191	0.0191	0.0191	0.0018	0.9337
CH <sub>4</sub>	3.42E-11	0	4.38E-12	4.10E-11	1.07E-09	1.07E-09	1.62E-09	1.62E-09	2.30E-09	2.30E-09	2.30E-09	1.08E-10	1.08E-10	1.08E-10	8.49E-10	5.96E-15	5.96E-15	5.96E-15	6.07E-15	2.37E-28
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	1.61E-04	0	1.45E-04	4.49E-08	2.93E-08	2.93E-08	4.45E-08	4.45E-08	1.06E-08	1.06E-08	1.06E-08	1.21E-07	1.21E-07	1.21E-07	8.56E-07	1.34E-08	1.34E-08	1.34E-08	1.36E-08	2.35E-16
NH <sub>3</sub>	9.33E-08	0	8.40E-08	2.69E-14	1.52E-14	1.52E-14	2.31E-14	2.31E-14	1.22E-15	1.22E-15	1.22E-15	7.22E-14	7.22E-14	7.22E-14	4.69E-13	1.44E-14	1.44E-14	1.44E-14	1.47E-14	1.39E-18
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	1.27E-03	0	1.64E-04	1.51E-03	0.0851	0.0851	0.1293	0.1293	0.1853	0.1853	0.1853	3.89E-03	3.89E-03	3.89E-03	3.06E-02	1.59E-08	1.59E-08	1.59E-08	1.62E-08	7.45E-24
Flujo molar / kmol·h <sup>-1</sup>	34170.00	28269.97	37950.13	24489.84	44906.03	44906.38	29540.44	29540.44	20426.40	10.21	20416.19	9114.04	9114.04	9114.04	1159.00	7955.04	7955.04	7955.04	7807.19	147.85
Flujo de entalpía / Gcal·h <sup>-1</sup>	-922.749	-1630.68	-2225.49	-327.943	-528.233	-443.649	-627.034	-760.528	-200.39	-0.1002	-200.29	-579.028	-579.028	-525.423	-102.492	-426.764	-426.764	-451.777	-442.337	-9.85431

REV	00			
DATE	21/06			
BY	IRENE			
APPR'V				

A1 - PFD - 201 - 00  
 SECCIONES 3 Y 4: LAZO DE SÍNTESIS DE METANOL Y PURIFICACIÓN DEL PRODUCTO FINAL  
 CASTILLA Y LEÓN, ESPAÑA  
 IRENE SUERO MARTÍN  
 22/06/2021 PAGE 2/2



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**  
**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**ANEXO III**

**TABLAS DE CORRIENTES**

Nº de corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
t / °C	900	400	400	900	150	150	151.60	153.24	50	50	50	215.2586	50	50	50	215.81	50	
p / bar	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6.85	6.85	6.85	6.85	23.47	23.47	
Fración de vapor / molmol <sup>-1</sup>	1	1	1	1	1	0	0	1	0.7769	0	1	0.9612	0	1	1	0.9887	0.9887	
Fración de líquido / molmol <sup>-1</sup>	0	0	0	0	0	1	1	0	0.2231	1	0	0	0.0388	1	0	0	0.0113	
Flujos molar / kmol <sup>-1</sup>																		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	1886.80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	555.88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	9592.70	9592.70	0	0.17	9592.53	9592.53	1.12E-03	9592.53	9592.53	9592.53	5.56E-04	9592.53	9592.53	9592.53	9592.53
CO <sub>2</sub>	0	0	0	5372.76	5372.76	0	0.38	5372.38	5372.38	5.58E-02	5372.32	5372.32	5372.32	0.03	5372.30	5372.30	5372.30	5372.30
H <sub>2</sub>	0	0	0	10786.18	10786.18	0	0.03	10786.15	10786.15	2.29E-03	10786.15	10786.15	10786.15	1.13E-03	10786.15	10786.15	10786.15	10786.15
H <sub>2</sub> O	0	0	12129.71	10206.29	10206.29	0	73.35	10132.95	10132.95	8528.242	1604.70	1604.70	1604.70	1143.95	460.75	460.75	460.75	460.75
CH <sub>4</sub>	0	0	0	2260.82	2260.82	0	0.07	2260.75	2260.75	2.58E-03	2260.75	2260.75	2260.75	1.26E-03	2260.75	2260.75	2260.75	2260.75
O <sub>2</sub>	0	3222.632	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	145.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	10.90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	10.90	10.90	0	2.06E-03	10.90	10.90	2.9E-03	10.90	10.90	10.89904	1.38E-03	10.90	10.90	10.90	10.90
NH <sub>3</sub>	0	0	0	156.01	156.01	0	0.06	156.96	156.96	26.57	129.38	129.38	129.3842	11.05	118.33	118.33	118.33	118.33
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0	0	48.37	48.37	0	48.37	48.2E-04	48.2E-04	1.65E-12	48.2E-04	48.2E-04	48.2E-04	7.70E-13	48.2E-04	48.2E-04	48.2E-04	48.2E-04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0	0	0	0	0	0	563.28	562.27	1.01	1.01	5.07E-36	1.01	1.01	1.01	2.14E-36	1.01	1.01	1.01
N <sub>2</sub>	0	32.55	0	32.55	32.55	0	5.6E-04	32.55	32.55	4.76E-06	32.55	32.55	32.55	2.34E-06	32.55	32.55	32.55	32.55
TOTAL	2598.69	3255.18	12129.71	38466.60	38466.60	563.28	684.70	38345.18	38345.18	8554.88	29790.30	29790.30	29790.30	1155.03	28635.26	28635.26	28635.26	28635.26
Flujo volumétrico m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	126208.2	91130.1	338412.5	1876709	1876709	240.2	256.5	679692.4	679692.4	399908.7	159.2	399749.5	176763.2	112055.6	21.6	112034.1	49876.9	32228.6
Flujo de entalpia / Gcalh <sup>-1</sup>	-263.06	9.02	-662.53	-1087.26	-1349.62	-109.00	-111.27	-1347.36	-1469.74	-582.45	-887.29	-848.80	-899.80	-78.27	-821.53	-784.46	-825.67	

Nº de corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
t / °C	900	400	400	900	150	150	151.60	153.24	50	50	50	215.26	50	50	50	215.81	50	
p / bar	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6.85	6.85	6.85	6.85	23.47	23.47	
Fración de vapor / molmol <sup>-1</sup>	1	1	1	1	1	0	0	1	0.7769	0	1	0.9612	0	1	1	0.9887	0.9887	
Fración de líquido / molmol <sup>-1</sup>	0	0	0	0	0	1	1	0	0.2231	1	0	0	0.0388	1	0	0	0.0113	
Fracciones molares / molmol <sup>-1</sup>																		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	0.7261	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	0.2139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0.2494	0.2494	0	2.5E-04	0.2502	0.2502	1.3E-07	0.3220	0.3220	0.3220	4.8E-07	0.3350	0.3350	0.3350	0.3350
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0.1397	0.1397	0	5.5E-04	0.1401	0.1401	6.5E-06	0.1803	0.1803	0.1803	2.3E-05	0.1876	0.1876	0.1876	0.1876
H <sub>2</sub>	0	0	0	0.2804	0.2804	0	3.9E-05	0.2813	0.2813	2.7E-07	0.3621	0.3621	0.3621	9.8E-07	0.3767	0.3767	0.3767	0.3767
H <sub>2</sub> O	0	0	1	0.2653	0.2653	0	0.1071	0.2643	0.2643	0.9969	0.0539	0.0539	0.0539	0.9904	0.0161	0.0161	0.0161	0.0161
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0.0588	0.0588	0	1.07E-04	0.0590	0.0590	3.02E-07	0.0759	0.0759	0.0759	1.09E-06	0.0789	0.0789	0.0789	0.0789
O <sub>2</sub>	0	0.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	0.0558	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	4.20E-03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	0	0	0	2.83E-04	2.83E-04	0	3.01E-06	2.84E-04	2.84E-04	3.39E-07	3.66E-04	3.66E-04	3.66E-04	1.20E-06	3.81E-04	3.81E-04	3.81E-04	3.81E-04
NH <sub>3</sub>	0	0	0	4.06E-03	4.06E-03	0	8.25E-05	4.07E-03	4.07E-03	3.11E-03	4.34E-03	4.34E-03	4.34E-03	9.57E-03	4.13E-03	4.13E-03	4.13E-03	4.13E-03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0	0	1.26E-03	1.26E-03	0	0.0706	1.26E-08	1.26E-08	1.93E-16	1.62E-08	1.62E-08	1.62E-08	6.67E-16	1.68E-08	1.68E-08	1.68E-08	1.68E-08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0	0	0	0	0	1	0.8212	2.63E-05	2.63E-05	5.93E-40	3.39E-05	3.39E-05	3.39E-05	1.85E-39	3.52E-05	3.52E-05	3.52E-05	3.52E-05
N <sub>2</sub>	0	0.01	0	8.46E-04	8.46E-04	0	8.21E-07	8.49E-04	8.49E-04	5.57E-10	1.09E-03	1.09E-03	1.09E-03	2.03E-09	1.14E-03	1.14E-03	1.14E-03	1.14E-03
TOTAL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Entalpia molar / kcalmol <sup>-1</sup>	-101.23	2.77	-54.62	-28.26	-35.09	-193.52	-162.50	-35.14	-38.33	-68.08	-29.78	-28.49	-30.20	-67.76	-28.69	-27.40	-28.63	
Entropía molar / calmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-80.48	4.73	-5.18	-14.86	-5.70	-474.86	-397.89	-5.85	-3.22	-38.54	6.92	7.70	3.24	-38.54	4.93	5.70	-2.08	

Nº de corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
t / °C	900	400	400	900	150	150	151.60	153.24	50	50	50	215.26	50	50	50	215.81	50	
p / bar	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6.85	6.85	6.85	6.85	23.47	23.47	
Fración de vapor / kgkg <sup>-1</sup>	1	1	1	1	1	0	0	1	0.7945	0	1	0.9651	0	1	1	0.9898	0.9898	
Fración de líquido / kgkg <sup>-1</sup>	0	0	0	0	0	1	1	0	0.2055	1	0	0	0.0349	1	0	0	0.0102	
Flujos máscicos / kg h <sup>-1</sup>																		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	305929.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	118862.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	268899.4	268899.4	0	4.8	268899.6	268899.6	3.15E-02	268899.6	268899.6	268899.6	1.56E-02	268899.6	268899.6	268899.6	268899.6
CO <sub>2</sub>	0	0	0	236453.9	236453.9	0	16.5	236437.4	236437.4	2.5	236434.9	236434.9	236434.9	1.2	236433.7	236433.7	236433.7	236433.7
H <sub>2</sub>	0	0	0	21743.6	21743.6	0	5.37E-02	21743.6	21743.6	4.61E-03	21743.6	21743.6	21743.6	2.29E-03	21743.6	21743.6	21743.6	21743.6
H <sub>2</sub> O	0	0	218520.2	183869.2	183869.2	0	1321.4	182547.9	182547.9	153638.7	28909.2	28909.2	28909.2	2008.6	8300.6	8300.6	8300.6	8300.6
CH <sub>4</sub>	0	0	0	36269.8	36269.8	0	1.2	36268.7	36268.7	4.15E-02	36268.6	36268.6	36268.6	2.03E-02	3626			

Nº de corriente	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
t / °C	50	50	216.31	40	44.38	44.38	15	34.31	29.67	400	400	1200	250	250	250	40	40	40	
p / bar	23.47	23.47	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	
Fracción de vapor / molmol <sup>-1</sup>	0	1	1	0.9999	0	1	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0.9963	0	1	
Fracción de líquido / molmol <sup>-1</sup>	1	0	0	0.0001	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0.0037	1	0	
Flujos molar / kmolh <sup>-1</sup>																			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CO	5.81E-04	9592.53	9592.53	9592.53	6.39E-04	9592.53	0	120.01	9472.52	9472.52	0	11665.08	11665.08	0	8942.39	8942.39	3.37E-04	8942.39	
CO <sub>2</sub>	0.03	5372.27	5372.27	5372.27	0.03	5372.24	0	841.87	4530.37	4530.37	0	4530.37	4530.37	0	7253.06	7253.06	2.53E-02	7253.04	
H <sub>2</sub>	1.20E-03	10786.15	10786.15	10786.15	1.42E-03	10786.15	0	9.27	10776.88	10776.88	0	15162.00	15162.00	0	17884.69	17884.69	1.44E-03	17884.69	
H <sub>2</sub> O	316.43	144.32	144.32	144.32	102.25	42.08	3318.85	3350.24	10.68	10.68	0	10.68	10.68	2880.96	168.95	168.95	127.82	41.13	
CH <sub>4</sub>	1.28E-03	2260.74	2260.74	2260.74	1.32E-03	2260.74	0	68.18	2192.56	2192.56	0	1.17E-06	1.17E-06	0	1.17E-06	1.17E-06	4.31E-13	1.17E-06	
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1096.28	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H <sub>2</sub> S	1.30E-03	10.90	10.90	10.90	1.28E-03	10.89508	0	5.389284	5.505796	5.505796	0	5.505796	5.505796	0	5.505796	5.505796	0.000547	5.505249	
NH <sub>3</sub>	8.51	109.82	109.82	109.82	7.17	102.6501	0	102.6466	0.003556	0.003556	0	0.003556	0.003556	0	0.003556	0.003556	0.000368	0.003188	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	6.19E-13	4.82E-04	4.82E-04	4.82E-04	1.55E-13	4.82E-04	0	0.000482	4.74E-36	4.74E-36	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.62E-36	1.01	1.01	1.01	1.61E-36	1.01	0	1.008883	1.22E-55	1.22E-55	0	0	0	0	0	0	0	0.00E+00	
N <sub>2</sub>	2.40E-06	32.55	32.55	32.55	2.52E-06	32.55143	0	0.379386	32.17204	32.17204	11.07353	43.24557	43.24557	0	43.24557	43.24557	2.04E-06	43.24557	
TOTAL	324.98	28310.29	28310.29	28310.29	109.45	28200.84	3318.85	4499.00	27020.69	27020.69	1107.35	31416.89	31416.89	2880.96	34297.85	34297.85	127.85	34170.00	
Flujo volumétrico m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	6.1	32222.5	14652.5	9028.2	2.1	9153.7	59.6	106.4	8461.6	19290.1	784.3	48463.4	17470.2	70.7	19027.1	11067.0	2.4	10641.9	
Flujo de entalpía / Gcalh <sup>-1</sup>	-21.75	-803.92	-767.05	-808.53	-7.12	-801.41	-227.14	-313.95	-714.61	-634.81	3.05	-433.52	-681.99	-184.47	-869.06	-928.19	-8.75	-922.75	

Nº de corriente	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
t / °C	50	50	216.31	40	44.38	44.38	15	34.31	29.67	400	400	1200	250	250	250	40	40	40	
p / bar	23.47	23.47	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	
Fracción de vapor / molmol <sup>-1</sup>	0	1	1	0.9999	0	1	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0.9963	0	1	
Fracción de líquido / molmol <sup>-1</sup>	1	0	0	0.0001	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0.0037	1	0	
Fracciones molares / molmol <sup>-1</sup>																			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CO	1.8E-06	0.3388	0.3388	0.3388	5.84E-06	0.3402	0	0.0267	0.3506	0.3506	0	0.3713	0.3713	0	0.2607	0.2607	2.63E-06	0.2617	
CO <sub>2</sub>	8.2E-05	0.1898	0.1898	0.1898	2.53E-04	0.1905	0	0.1871	0.1677	0.1677	0	0.144202	0.144202	0	0.2115	0.2115	1.98E-04	0.2123	
H <sub>2</sub>	3.7E-06	0.3810	0.3810	0.3810	1.30E-05	0.3825	0	2.06E-03	0.3988	0.3988	0	0.4826	0.4826	0	0.5215	0.5215	1.13E-05	0.523E-01	
H <sub>2</sub> O	0.9737	5.10E-03	5.10E-03	5.10E-03	0.9342	1.49E-03	1	0.7447	3.95E-04	3.95E-04	0	3.40E-04	3.40E-04	1	4.93E-03	4.93E-03	0.9998	1.20E-03	
CH <sub>4</sub>	3.93E-06	0.0799	0.0799	0.0799	1.21E-05	0.0802	0	0.0152	0.0811	0.0811	0	3.73E-11	3.73E-11	0	3.41E-11	3.41E-11	3.37E-15	3.42E-11	
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.99	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H <sub>2</sub> S	4.00E-06	3.85E-04	3.85E-04	3.85E-04	1.17E-05	3.86E-04	0	1.20E-03	2.04E-04	2.04E-04	0	1.75E-04	1.75E-04	0	1.61E-04	1.61E-04	4.28E-06	1.61E-04	
NH <sub>3</sub>	2.62E-02	3.88E-03	3.88E-03	3.88E-03	6.59E-02	3.64E-03	0	0.0228	1.32E-07	1.32E-07	0	1.13E-07	1.13E-07	0	1.04E-07	1.04E-07	2.88E-06	9.33E-08	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.90E-15	1.70E-08	1.70E-08	1.70E-08	1.42E-15	1.71E-08	0	1.07E-07	1.75E-40	1.75E-40	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	5.00E-39	3.56E-05	3.56E-05	3.56E-05	1.47E-38	3.58E-05	0	2.24E-04	4.50E-60	4.50E-60	0	0	0	0	0	0	0	0	
N <sub>2</sub>	7.38E-09	1.15E-03	1.15E-03	1.15E-03	2.30E-08	1.15E-03	0	8.43E-05	1.19E-03	1.19E-03	0.01	1.38E-03	1.38E-03	0	1.26E-03	1.26E-03	1.60E-08	1.27E-03	
TOTAL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Entalpía molar / kcalmol <sup>-1</sup>	-66.93	-28.40	-27.09	-28.56	-65.05	-28.42	-68.44	-69.78	-26.45	-23.49	2.76	-13.80	-21.71	-64.03	-25.34	-27.06	-68.41	-27.00	
Entropía molar / calmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-38.58	2.53	3.31	-0.41	-39.09	-0.25	-39.56	-30.17	-0.06	6.20	-2.66	13.96	5.44	-28.60	3.27	-0.97	-39.18	-1.03	

Nº de corriente	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
t / °C	50	50	216.31	40	44.38	44.38	15	34.31	29.67	400	400	1200	250	250	250	40	40	40	
p / bar	23.47	23.47	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4	
Fracción de vapor / kgkg <sup>-1</sup>	0	1	1	0.9994	0	1	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0.9962	0	1	
Fracción de líquido / kgkg <sup>-1</sup>	1	0	0	0.0006	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0.0038	1	0	
Flujos mássicos / kg/h																			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CH <sub>3</sub> OH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CO	1.63E-02	268690.6	268690.6	268690.6	1.79E-02	268690.6	0	3361.5	265329.1	265329.1	0	326743.6	326743.6	0	250479.9	250479.9	9.43E-03	250479.9	
CO <sub>2</sub>	1.2	236432.6	236432.6	236432.6	1.2	236431.3	0	37050.6	199380.7	199380.7	0	199380.7	199380.7	0	319205.8	319205.8	1.1	319204.7	
H <sub>2</sub>	2.41E-03	21743.6	21743.6	21743.6	2.87E-03	21743.6	0	18.7	21724.9	21724.9	0	30564.8	30564.8	0	36053.4	36053.4	2.91E-03	36053.4	
H <sub>2</sub> O	5700.6	2600.0	2600.0	2600.0	1842.0	758.0	59790.0	60355.6	192.4										





**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**ANEXO IV**

**TABLAS CURVA COMPUESTA Y CURVA  
GRAN COMPUESTA**

Curva CC			
HOT COMPOSITE		COLD COMPOSITE	
t / °C	ΔH / Gcalh <sup>-1</sup>	t / °C	ΔH / Gcalh <sup>-1</sup>
-35.9	0	-33.8	948.84
10	18.89	-15.1	954.61
40	36.69	29.7	983.55
50	47.79	140	1078.66
63	84.87	235	1131.25
64.1	113.02	400	1166.81
150	358.07	1200	1365.05
153.2	368.44		
215.3	493.54		
215.8	494.48		
216.3	495.21		
235	518.1		
235	701.48		
250	710.95		
250	713.55		
900	1110.94		
900	1281.63		
1200	1360.09		

MINIMUM COOLING	948.8	Gcalh <sup>-1</sup>
MINIMUM HEAT	5	Gcalh <sup>-1</sup>

Curva GCC	
t / °C	ΔH / Gcalh <sup>-1</sup>
1210	4.96
1190	0
890	4.12
890	174.81
410	349.32
245	414.64
240	414.93
240	417.53
225	418.7
225	602.08
206.3	614.62
205.8	615.07
205.3	615.71
150	696.58
143.2	704.39
140	711.97
54.1	882.97
53	910.17
40	936.04
39.7	936.13
30	940.61
0	939.01
-5.1	937.82
-23.8	939.75
-45.9	948.84