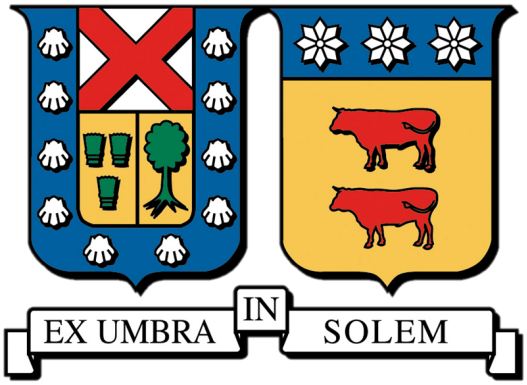
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



EQUILIBRIO DE FASES DE MEZCLAS DE HIDROGENACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A ALTA PRESIÓN

EDUARDO ANTONIO SANDOVAL CORNEJO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Guía: DR. GONZALO ALEXIS NÚÑEZ MONTOYA
Co-referentes: DR. IVÁN ANDRÉS CORNEJO GARCÍA

Julio, 2026

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: EQUILIBRIO DE FASES DE MEZCLAS DE HIDROGENACIÓN DE DIÓDIOXIDO DE CARBONO A ALTA PRESÍON

Nombre del candidato(a): Eduardo Antonio Sandoval Cornejo

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Química

Campus: San Joaquín **Departamento:** Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, **Gonzalo Alexis Núñez Montoya**, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por **(marcar una opción)**:

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

_____

_____

_____

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 15/10/2026 **Firma:** _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 15/10/2026 **Firma:** _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

La hidrogenación de dióxido de carbono para la síntesis de metanol es una vía tecnológica relevante para la valorización de carbono, pero su modelación rigurosa presenta un desafío clave: el efluente del reactor puede transitar desde un régimen puramente gaseoso hacia condiciones donde aparece condensación (metanol/agua), fenómeno que depende simultáneamente de la cinética y del equilibrio líquido–vapor. En este contexto, la presente memoria evalúa el comportamiento termodinámico y cinético de la mezcla multicomponente asociada al proceso, con énfasis en cómo el modelo cinético condiciona la composición de salida y, por ende, la predicción del equilibrio de fases bajo condiciones industriales.

Metodológicamente, se desarrolló un esquema de simulación en Aspen Plus y MATLAB para: (i) seleccionar modelos termodinámicos adecuados para el sistema polar y altamente no ideal metanol–agua, (ii) comparar cinéticas tipo LHHW (Vanden Bussche–Froment, VBF, y Graaf reajustado), validadas contra datos industriales, y (iii) integrar cinética y equilibrio de fases mediante cálculos de flash y generación de envolventes de punto de rocío (P–T), identificando la temperatura a la cual la fracción de vapor alcanza $V_f = 1$.

Los resultados muestran que ecuaciones cúbicas estándar como Peng–Robinson no representan adecuadamente el ELV del sistema, mientras que PC-SAFT entrega una simulación exitosa y SRK-Polar resulta una alternativa viable con menor complejidad computacional. En la validación cinética, VBF presentó el mejor desempeño predictivo a condiciones iniciales de 69,7 bar y 225 °C. Al integrar cinética y fases, se observó que el efluente bajo condiciones industriales reales (no isotérmico y con caída de presión) es menos condensable que en escenarios idealizados, desplazando las curvas del orden de decenas de kelvin (30 K para Graaf real vs. ideal y hasta 45 K al emplear VBF). En particular, a 200 °C y 300 bar, el modelo validado (VBF) predice una sola fase de vapor sobrecalentado, en contraste con estudios idealizados que reportan equilibrio bifásico.

Se concluye que el acoplamiento entre cinética y equilibrio de fases es determinante para una simulación realista del proceso y que la selección del modelo cinético y del paquete termodinámico condiciona directamente la predicción de condensación y, por tanto, las decisiones de diseño y operación de la etapa de separación.

Abstract

Carbon dioxide hydrogenation to methanol is a relevant technological route for carbon valorization; however, rigorous process modeling faces a key challenge: the reactor effluent may shift from a purely gaseous regime to conditions where condensation (methanol/water) occurs, a phenomenon governed simultaneously by reaction kinetics and vapor–liquid equilibrium (VLE). In this context, this thesis evaluates the thermodynamic and kinetic behavior of the multicomponent mixture involved in the process, emphasizing how the selected kinetic model determines the outlet composition and, consequently, the prediction of phase equilibrium under industrial operating conditions.

Methodologically, an Aspen Plus–MATLAB simulation framework was developed to: (i) select appropriate thermodynamic models for the highly non-ideal, polar methanol–water system, (ii) compare LHHW-type kinetic models (Vanden Bussche–Froment, VBF, and a re-fitted Graaf model) validated against industrial data, and (iii) couple kinetics and phase equilibrium through flash calculations and dew-point (P–T) envelope generation, identifying the temperature at which the vapor fraction reaches $V_f = 1$.

Results show that standard cubic equations of state such as Peng–Robinson do not adequately represent the system VLE, whereas PC-SAFT provides successful predictions and SRK-Polar is a viable alternative with lower computational complexity. In the kinetic validation, VBF exhibited the best predictive performance at initial conditions of 69.7 bar and 225 °C. When coupling kinetics and phase equilibrium, the effluent under realistic industrial conditions (non-isothermal operation and pressure drop) was found to be less condensable than in idealized scenarios, shifting dew-point curves by tens of kelvin (30 K for real vs. ideal Graaf and up to 45 K when using VBF). In particular, at 200 °C and 300 bar, the validated model (VBF) predicts a single superheated vapor phase, in contrast to idealized studies reporting a two-phase equilibrium.

It is concluded that coupling kinetics and phase equilibrium is critical for realistic process simulation, and that the choice of kinetic model and thermodynamic package directly affects condensation predictions and, therefore, design and operational decisions for the separation section.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi profesor guía, el profesor Gonzalo Núñez, por su orientación a lo largo de este camino. Sus constantes revisiones semana por medio y su disposición amigable en cada una de nuestras reuniones fueron fundamentales no solo para el desarrollo de este trabajo, sino también para hacer de este proceso una experiencia de aprendizaje cercana y enriquecedora.

Asimismo, extiendo mi gratitud a mi profesor correferente, Iván Cornejo. A pesar de asumir este rol en el último momento, sus vastos conocimientos en el área y su agudo criterio técnico me permitieron elevar la calidad de esta investigación y me impulsaron a superarme a mí mismo como profesional.

A mis amigos y compañeros de la universidad de la generación 2020, que en mi no tan humilde opinión, somos la generación dorada de la carrera (sin desmerecer a las otras): gracias por todos los gratos momentos que quedarán para siempre en mi memoria. Compartir algo tan simple como una conversación, relajarse, jugar, hacer deporte o "carretear" significó un tremendo soporte psicológico que hizo mucho más amenos los periodos académicos difíciles y estresantes. Agradezco sinceramente a mis compañeras y amigas Victoria, Ignacia, Constanza, Verónica, Javiera, Valeria, las Fernandas, y a todas las demás que son muchas para nombrar, por su calidez y amistad. Asimismo, a mis compañeros y amigos Matayo, Heyser, Peña, Seba, Bairon, Xavi, Wise, Thomas, Garay, Andrés, Jesús, Cristián, Bampi, Diego, y a todo el resto que el espacio no me permite escribir aquí: gracias por los buenos momentos, por las duras noches de desvelo para sacar la carrera adelante y, sobre todo, por su amistad fuera de clases, la cual queda fielmente representada por el milenario proverbio latino: *"Beati Hispani, quibus vivere bibere est".*

Finalmente, dedico este logro a mi familia, quienes han sido mi pilar fundamental. A mi mamá y a mi papá, por su paciencia infinita y su incondicional apoyo emocional a pesar de la distancia física entre Chillán y Santiago. De igual manera, agradezco profundamente a todos mis tíos por estar siempre presentes; en especial a mis tíos Lorena y Marcelo, por abrirme las puertas de su hogar y acogerme con tanto cariño durante tres años de este proceso. Asimismo, agradezco con especial afecto a mis dos abuelos Ximena y Carlos, con quienes tuve la fortuna de vivir un año y que además cuidaron de mí. A todos ellos, gracias por hacer posible este cierre de etapa.

Tabla de Contenidos

1 Introducción **1**

2 Objetivos y Alcances **3**

3 Estado del Arte y Marco Teórico **5**

3.1 Estado del Arte 5

3.1.1 Avances en catálisis y reacción 5

3.1.2 Equilibrio químico y Equilibrio Líquido-Vapor 9

3.1.3 Tecnologías industriales de síntesis de metanol 11

3.2 Marco Teórico 21

3.2.1 Reacciones Químicas 21

3.2.2 Equilibrio Químico 22

3.2.3 Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) 24

3.2.4 Ley de Arrhenius 25

3.2.5 Equilibrio de fases 27

3.2.6 Balances de Materia, Energía y Presión 34

4 Materiales y Métodos **37**

4.1 Definición del sistema 37

4.2 Modelado del sistema 40

4.2.1 Equilibrio de fases 40

4.2.2 Velocidad de reacción 41

4.2.3 Equilibrio químico 41

4.2.4 Balances de materia y energía 42

4.3 Simulación del sistema 42

4.3.1 Matlab 42

4.3.2 Aspen Plus 44

4.3.3 Condiciones de simulación 46

5 Resultados y Discusión **49**
5.1 Modelado del Equilibrio de Fases 49
5.2 Cinética Química 50
5.3 Integración de resultados y evaluación de variables 53
5.3.1 Curva del Punto de Rocío Máximo 53
5.3.2 Comportamiento de los gases permanentes del proceso 55
5.3.3 Distribución de Fases vs. Temperatura 57
5.3.4 Análisis y contraste del equilibrio químico y de fases a alta presión 61

6 Conclusiones y Recomendaciones **65**
6.1 Conclusiones 65
6.2 Recomendaciones 66

Referencias **68**

A Reactor real a simular **I**

B Esquemas de la industria real **I**

C % Error del cálculo computacional de las ecuaciones diferenciales **I**

D Tabla de escenarios de la simulación **I**

E Datos reales y simulación de la planta Tuha Oil Field Company **I**

Lista de Tablas

3.1 Composición y rendimiento de algunos catalizadores comerciales de metanol. 8
3.2 Comparación de diferentes tecnologías en los reactores de síntesis de Metanol 14
3.3 Comparación de reactores de lecho fluidizado y fase líquida. 17
3.4 Comparación de tecnologías comerciales de síntesis de metanol (fase gas) con referencias industriales. 20
3.5 Parámetros cinéticos y de adsorción para el modelo de Graaf et al. reajustado. . . . 26
3.6 Parámetros cinéticos y de adsorción para el modelo de Vanden Bussche-Froment. . . 27
3.7 Coeficientes de interacción binaria para los componentes de interés 32
3.8 Propiedades críticas, factores acéntricos y factores de corrección por polaridad para los componentes involucrados en la síntesis de metanol. 32

4.1 Especificaciones del reactor y del catalizador a simular. 39
4.2 Datos a la entrada del reactor Lurgi de la planta de metanol de Tuha Oil field Company, Xinjiang, China. 40
4.3 Parámetros ajustados para Aspen Plus del modelo cinético de Graaf et al. reajustado. 44
4.4 Parámetros ajustados para Aspen Plus del modelo cinético de Vanden Bussche–Froment. 45
4.5 Resultados a la salida del reactor Plug Flow de la planta Tuha Oil Field Company . 46

5.1 Ecuaciones de estado evaluadas para la simulación del proceso. 49
5.2 Resultados de la simulación de la hidrogenación de CO_2 y comparación con datos industriales. 51
5.3 Modelamientos para mezcla vapor multicomponente resultante de la hidrogenación de CO_2 para 300 bar y 200 °C. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15/8/3 %vol. 62
5.4 Modelamientos para mezcla líquida multicomponente resultante de la hidrogenación de CO_2 para 300 bar y 200 °C. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15/8/3 %vol. 63

D.1 Matriz sintética de escenarios de simulación e integración de variables. II

E.1 Especificaciones y composición de la corriente de alimentación (Entrada del Reactor). I
E.2 Composición y flujos molares de la corriente del efluente (Salida del Reactor PFR). I
E.3 Resultados globales de la simulación de la hidrogenación de CO_2 y comparación de perfiles absolutos. II

Lista de Figuras

1.1 Concentración de CO_2 en la atmósfera por año. 1

3.1 Capacidad disociativa de enlace C–O de diferentes metales de transición y sus comportamientos catalíticos en la hidrogenación de CO_2. 6
3.2 Desarrollo histórico de los catalizadores y tecnologías para la síntesis de metanol . . 7
3.3 Concentraciones al equilibrio de los gases permanentes después de la reacción. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol. 10
3.4 Gráfico de concentraciones de la fase y su fracción de fase respectivo en función de la Temperatura de operación. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol. Fase Vapor (a). Fase Líquida (b). . . 11
3.5 Ciclo de síntesis convencional para metanol, DME y combustibles del proceso Fischer-Tropsch. 12
3.6 Reactores de refrigeración directa e indirecta, (a) Reactor adiabatico con refrigeración indirecta intermedia, (b) Reactor quench con refrigeración directa intermedia. (Palma, 2018) 15
3.7 (a) Reactor refrigerado a gas (GCC), (b) Reactor SRC o reactor a agua hirviendo (BWR). (Palma, 2018) & (Dieterich et al., 2020) 16

4.1 Figura de un reactor Lurgi convencional utilizado en la producción de metanol. . . . 38
4.2 Diagrama de bloques de la metodología en Matlab 43

5.1 Perfil de temperatura del gas de síntesis a través del largo del reactor. $P_0 = 69,7$ bar (elaboración propia). 51
5.2 Comparación del máximo punto de rocío en gráfico de presión vs temperatura. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol. Curva roja: Condiciones ideales con modelo de Graaf et al. (original), obtenido del trabajo de Van Bennekom et al., 2012. Curva azul: Condiciones reales con modelo Graaf et al. reajustado. Curva verde: Condiciones reales con modelo Vanden Bussche-Froment. 53

5.3 Concentraciones al equilibrio de los gases permanentes después de la reacción. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4 = 67{,}0/24{,}4/3{,}5/5{,}1$ %vol (Autoría propia con modelo de Graaf et al reajustado) (a). (Autoría propia con modelo de Vanden Bussche-Froment) (b) 56
5.4 Gráfico de concentración de la fase de vapor y la fracción de vapor en función de la Temperatura de operación. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4 = 67{,}0/24{,}4/3{,}5/5{,}1$ %vol. (Autoría propia con modelo de Graaf et al. reajustado) (a). (Autoría propia con modelo de Vanden Bussche-Froment) (b). 58
5.5 Gráfico de concentración de la fase líquida y la fracción de líquido en función de la Temperatura de operación. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4 = 67{,}0/24{,}4/3{,}5/5{,}1$ %vol (Autoría propia con modelo de Graaf et al. reajustado) (a). (Autoría propia con modelo de Vanden Bussche-Froment) (b). 60

A.1 Ilustración de un reactor cuasi-isotérmico Lurgi para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono (Chen et al., 2011). I

B.1 Esquema del proceso de síntesis de metanol a baja presión ICI (Palma, 2018). . . . I
B.2 Esquema del proceso de síntesis de metanol a baja presión Haldor Topsoe A/S (Palma, 2018). II
B.3 Esquema del proceso Lurgi: (a) Columnas de metanol puro, (b) Columna de ligeros, (c) Intercambiador de calor, (d) *Cooler*, (e) Separador, (f) Reactor, (g) Compressor de etapa de reciclado (Palma, 2018). III

C.1 Error porcentual relativo en el perfil axial del reactor para la función de flujo másico, evaluando el resolvedor explícito ode23 frente al algoritmo rígido ode15s en las condiciones de las tablas 4.1 y 4.2 I
C.2 Error porcentual relativo en el perfil axial del reactor para la función de flujo másico, evaluando el resolvedor explícito ode23 frente al algoritmo rígido ode23s en las condiciones de las tablas 4.1 y 4.2. II

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
A	Factor preexponencial de Arrhenius, unidades según la expresión de k
a_i	Actividad del componente i, –
C_i	Concentración del componente i, $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$
C_p	Capacidad calorífica a presión constante, $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
E_a	Energía de activación, $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$
F_i	Flujo molar del componente i, $\mathrm{mol \cdot s^{-1}}$
f_i	Fugacidad del componente i, bar
G	Energía libre de Gibbs, $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$
H	Entalpía, $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$
K_{eq}	Constante de equilibrio (en fugacidades/actividades), –
$\ln K_{eq}$	Logaritmo natural de la constante de equilibrio, –
K_i	Constante de adsorción del componente i (LHHW), $\mathrm{bar^{-1}}$
$\ln K_i$	Logaritmo natural de la constante de adsorción del componente i, –
k	Constante cinética (Arrhenius/LHHW), unidades según el modelo
L_f	Fracción de líquido (cálculo flash/ELV), –
P	Presión total, bar
P_i	Presión parcial del componente i, bar
Q	Calor transferido, W
r	Velocidad de reacción (base volumétrica), $\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}$
r'	Velocidad de reacción (base masa de catalizador), $\mathrm{mol \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}}$
R	Constante universal de los gases, 8.314 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
T	Temperatura, K
T_{dew}	Temperatura de rocío (punto de rocío), K
$T_{reactor}$	Temperatura del reactor, K
V_f	Fracción de vapor (cálculo flash/ELV), –

Continúa en la siguiente página

Símbolo	Significado, unidades
W_{cat}	Masa acumulada de catalizador, kg_{cat}
x_i	Fracción molar en fase líquida del componente i, –
y_i	Fracción molar en fase vapor del componente i, –
Z	Factor de compresibilidad, –
α_i	Parámetro/coeficiente del modelo asociado al componente i (según correlación usada), –
γ_i	Coeficiente de actividad del componente i, –
ϕ_i	Coeficiente de fugacidad del componente i, –
ν_i	Coeficiente estequiométrico del componente i, –
ΔG°	Cambio estándar de energía libre de Gibbs, $\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$
ΔH°	Cambio estándar de entalpía, $\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$
i	Componente químico (CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_3OH, CH_4)
L	Fase líquida
V	Fase vapor
eq	En equilibrio
$\circ$	Condición estándar
cat	Referido al catalizador
dew	Asociado al punto de rocío
$n,\ n-1$	Paso actual y anterior de integración numérica
ELV / VLE	Equilibrio líquido–vapor
LHHW	Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson
RWGS	Reverse Water Gas Shift
EoS	*Equation of State* (Ecuación de estado)
PR	Peng–Robinson
SRK	Soave–Redlich–Kwong
SRK-Polar	Soave–Redlich–Kwong con corrección polar
PC-SAFT	*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, el dióxido de carbono (CO_2) es reconocido como el principal vector de origen antropogénico responsable del forzamiento climático en la atmósfera. Como gas de efecto invernadero (GEI), su acumulación progresiva se vincula directamente con el incremento de la temperatura media global y la desestabilización climática sistémica. Este fenómeno es consecuencia directa de matrices energéticas e industriales dependientes de la quema de combustibles fósiles y de procesos de combustión no mitigados.

Esta crisis climática ha impulsado un cambio de paradigma tecnológico, transitando desde la simple reducción de emisiones hacia estrategias avanzadas de Captura y Utilización de Carbono (CCU), orientadas a reincorporar el CO_2 como materia prima en la cadena de valor industrial.

Para evidenciar la urgencia de estas tecnologías, la Figura 1.1 ilustra el incremento sostenido de la concentración de dióxido de carbono atmosférico, superando los umbrales críticos históricos en las últimas décadas (NASA, 2025):

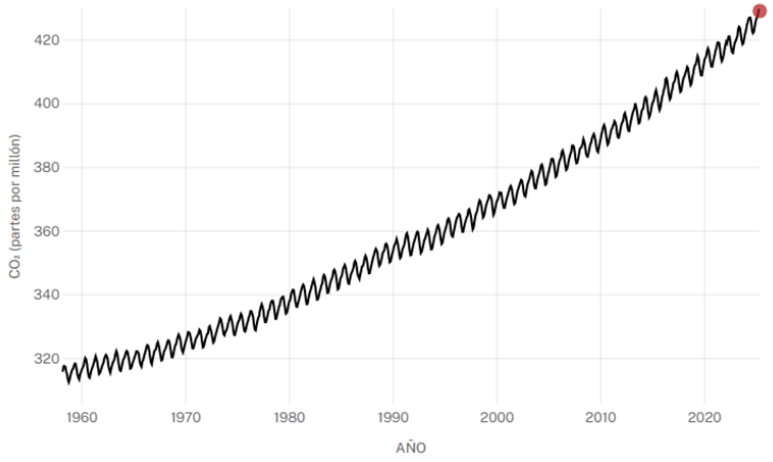


Figura 1.1: Concentración de CO_2 en la atmósfera por año.

Con el propósito de mitigar los escenarios más severos del cambio climático, la comunidad internacional consolidó en 2015 el Acuerdo de París durante la COP21. Este tratado establece el compromiso vinculante de limitar el incremento de la temperatura global bien por debajo de los 2 °C, realizando esfuerzos adicionales para no superar el umbral de 1,5 °C en comparación con la era preindustrial. Bajo este marco, las naciones en vías de desarrollo y las economías industrializadas buscan implementar esquemas de economía circular del carbono que aceleren la transición hacia la carbono neutralidad para el año 2050.

En este escenario, la conversión catalítica de CO_2 mediante corrientes de hidrógeno verde surge como una de las rutas de valorización más prometedoras. La hidrogenación directa de dióxido de carbono permite la síntesis de metanol (CH_3OH), un compuesto químico versátil de alto valor agregado, mediante la siguiente reacción termoquímica (ecuación 1.1):

$$CO_2 + 3H_2 <-> CH_3OH + H_2O \tag{1.1}$$

$$\Delta H^\circ = -49,5 \frac{kJ}{mol}$$

La relevancia estratégica del metanol radica en su dualidad como precursor químico esencial para la síntesis de formaldehído, ácido acético, dimetil éter (DME), MTBE y olefinas, así como en su viabilidad para ser mezclado con gasolinas comerciales o utilizado directamente en celdas de combustible convencionales. Adicionalmente, dadas sus características físicas en condiciones estándar, el metanol destaca como un vector líquido altamente eficiente para el almacenamiento químico y transporte seguro de hidrógeno.

A pesar de sus ventajas competitivas, la implementación de este proceso a escala comercial enfrenta severas restricciones de naturaleza termodinámica. La naturaleza exotérmica de la reacción y la co-producción estequiométrica de agua imponen severas limitaciones a la conversión por paso en el reactor. Asimismo, el comportamiento del sistema multicomponente metanol-agua-hidrógeno exhibe desviaciones críticas de la idealidad, lo cual dificulta la predicción precisa del equilibrio de fases y el diseño óptimo de las unidades de separación post-reacción. Por lo tanto, se vuelve mandatorio desarrollar un análisis riguroso que integre de forma precisa el equilibrio químico y el equilibrio líquido-vapor (ELV) bajo regímenes de operación industrial reales.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

Objetivo General

Evaluar el comportamiento termodinámico y cinético de la mezcla multicomponente resultante de la hidrogenación catalítica de CO_2 bajo condiciones industriales relevantes.

Objetivos Específicos

- Determinar la precisión de diferentes modelos termodinámicos (SRK-Polar y PC-SAFT) frente a ecuaciones cúbicas convencionales para la predicción del equilibrio líquido-vapor (ELV) en mezclas polares de alta presión.
- Validar el desempeño de los modelos cinéticos de Vanden Bussche-Froment y Graaf et al. mediante el uso de herramientas computacionales, cuantificando su ajuste frente a datos de balances de masa y energía de una operación industrial real.
- Cuantificar el impacto de las variables de operación (presión, temperatura y composición) sobre las curvas de punto de rocío y de burbuja de la mezcla efluente, estableciendo las desviaciones generadas entre los regímenes industriales reales y los modelos ideales de laboratorio.

Alcances

Este análisis se centra en el estudio técnico del sistema multicomponente $CH_3OH - H_2O - H_2 - CO_2 - CO - CH_4$ (con principal interés en metanol, agua e hidrógeno) que surge de la transformación del dióxido de carbono a través de la hidrogenación, tratando tanto el balance químico como el balance de fases desde un punto de vista termodinámico y cinético.

Específicamente, el análisis se basa en la conducta del sistema bajo circunstancias operativas típicamente industriales, con el propósito de entender cómo factores como la temperatura, la presión

y la relación molar de reactivos influyen en la distribución de fases, la transformación del CO_2 y la factibilidad del proceso.

Dado que la reacción genera productos condensables (metanol y agua) en presencia de un gas no condensable en exceso (hidrógeno), el sistema resultante presenta un comportamiento altamente no ideal, lo que justifica la necesidad de un estudio que combine enfoques de simulación termodinámica, análisis cinético y modelado del equilibrio simultáneo.

Los principales alcances del trabajo son los siguientes:

- El trabajo incluye un análisis del equilibrio líquido-vapor (ELV) del sistema multicomponente mencionado anteriormente a través de diferentes modelos termodinámicos en el ambiente de simulación Aspen Plus, teniendo en cuenta las ecuaciones de estado cúbicas mediante un enfoque phi-phi debido a las altas presiones. Esto facilita la detección de la susceptibilidad del comportamiento de fases a diversos modelos y parámetros, y la definición de condiciones operativas que promuevan la separación de productos.

- También se considera la implementación de modelos cinéticos de referencia basado en la literatura, específicamente para la síntesis de metanol desde CO_2 e hidrógeno, bajo condiciones de presión elevada (> 60 bar) y temperatura moderada (200 – 290 °C). Este modelo será programado en MATLAB, permitiendo simular perfiles de conversión y evaluar la influencia de parámetros cinéticos clave. El modelo considerará además efectos de inhibición por productos, lo que es relevante para reflejar con mayor precisión el comportamiento real del sistema.

- Por último, se incluye un estudio paramétrico integral para identificar el impacto de factores como la temperatura del reactor, la presión total y la relación molar H_2/CO_2 en la transformación del CO_2, la composición del sistema y el esquema de fases existente. Todo lo anterior facilita la identificación de áreas operativas beneficiosas, fronteras técnicas y potenciales áreas de dos fases, que necesitan ser consideradas en el diseño de unidades de separación.

Fuera de alcance de este estudio:

- No se incluyen pruebas de laboratorio ni obtención de datos experimentales sin registro anterior, fundamentándose la investigación únicamente en simulaciones y datos documentados en la literatura técnica e industrial.

- No se tratan temas vinculados a la viabilidad financiera, evaluación de costos, expansión industrial o efecto cuantitativo en el medio ambiente.

- No se consideran mecanismos microcinéticos detallados a nivel de superficie catalítica, ni la evaluación de la estabilidad estructural de catalizadores específicos y su decaimiento.

Capítulo 3

Estado del Arte y Marco Teórico

3.1 Estado del Arte

La síntesis de metanol a partir de CO_2 e hidrógeno, representa una alternativa estratégica para valorizar un gas de efecto invernadero y avanzar hacia una economía baja en carbono. Esta reacción, a pesar de ser conocida por décadas, ha despertado un nuevo interés en el marco del cambio climático y los compromisos globales, lo que fomenta el avance de tecnologías de captura y utilización de carbono (CCU).

3.1.1 Avances en catálisis y reacción

En la industria, el sistema catalítico más utilizado es $Cu/ZnO/Al_2O_3$, con modificaciones que incluyen promotores como Zr, Mg, o Si para mejorar la estabilidad térmica y prevenir la sinterización por agua, uno de los factores clave de desactivación catalítica (Palma, 2018).

Adicionalmente, se ha informado sobre la utilización de catalizadores alternativos como InO_3, Au / ZnO o Pd, que muestran una selectividad prometedora, pero todavía no están completamente desarrollados para su uso en la industria (Palma, 2018).

Desde un punto de vista fundamental, la capacidad de los metales como catalizadores para activar enlaces C–O y C–H condiciona las rutas de reacción posibles, así como la formación de productos deseados y subproductos.

En este contexto, la figura 3.1 presenta una comparación cualitativa de la capacidad de disociación del enlace C–O de distintos metales de transición, organizada de acuerdo con su posición en la tabla periódica. Se observa que metales como Mo, W o Re, exhiben una alta capacidad de disociación C–O, lo que favorece rutas de reacción asociadas a la ruptura directa del CO_2 o CO, conduciendo frecuentemente a productos indeseados como metano o hidrocarburos ligeros. Por el contrario, metales como Cu, Ag y Au presentan una menor capacidad de disociación, lo que

limita la ruptura completa del enlace C–O y favorece rutas de hidrogenación más selectivas hacia alcoholes, particularmente metanol.

A continuación, se presenta la figura 3.1 (Hu et al., 2024):

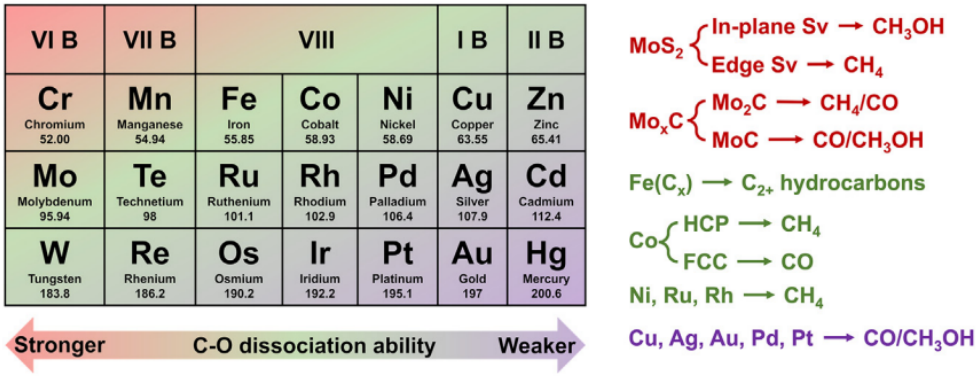


Figura 3.1: Capacidad disociativa de enlace C–O de diferentes metales de transición y sus comportamientos catalíticos en la hidrogenación de CO_2.

Este comportamiento explica por qué el cobre constituye el componente activo principal en los catalizadores industriales $Cu/ZnO/Al_2O_3$, ampliamente utilizados en la síntesis de metanol. En estos sistemas, el cobre promueve la hidrogenación del CO_2 a través de intermediarios parcialmente oxigenados, mientras que los óxidos de zinc y aluminio actúan como soportes estructurales y promotores, mejorando la dispersión del metal, la estabilidad térmica y la resistencia a la sinterización y a la desactivación por agua.

Asimismo, investigaciones recientes han explorado catalizadores alternativos basados en In_2O_3, aleaciones Cu–Zn modificadas y sistemas soportados sobre ZrO_2, los cuales han mostrado mejoras en selectividad y estabilidad bajo determinadas condiciones, aunque aún enfrentan desafíos para su implementación industrial a gran escala (Palma, 2018).

Desde una perspectiva histórica, el desarrollo de catalizadores y tecnologías de reactor para la síntesis de metanol ha evolucionado de forma paralela, en respuesta a las limitaciones cinéticas, térmicas y de equilibrio del proceso. La figura 3.2 ilustra una línea de tiempo representativa del desarrollo de catalizadores y tecnologías asociadas a la síntesis de metanol, desde los primeros descubrimientos de la hidrogenación catalítica a comienzos del siglo XX hasta las plantas modernas de conversión de CO_2 a metanol (Hu et al., 2024):

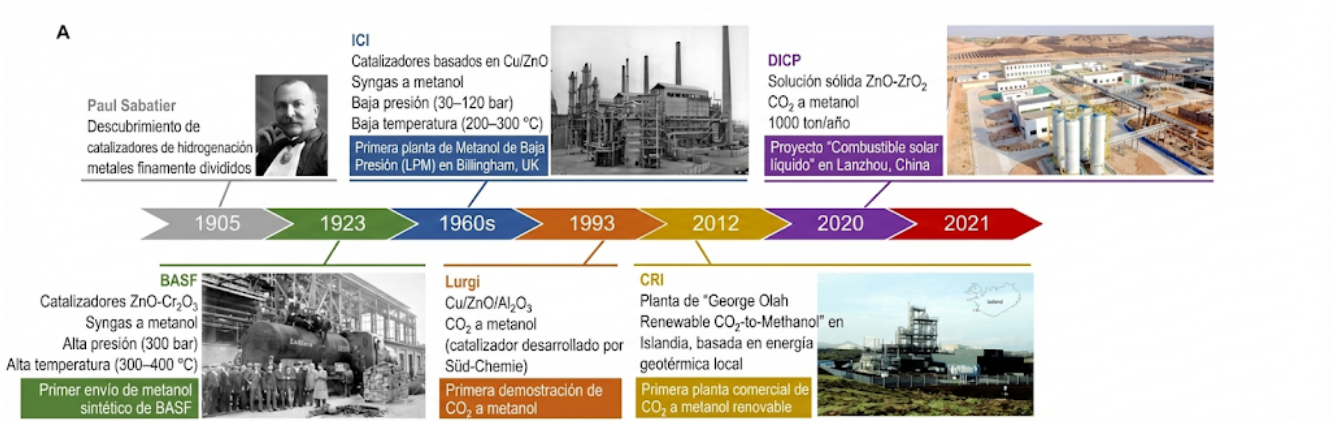


Figura 3.2: Desarrollo histórico de los catalizadores y tecnologías para la síntesis de metanol

Inicialmente, los procesos industriales se basaron en catalizadores de ZnO/Cr_2O_3 operando a altas presiones (aproximadamente 300 bar) y temperaturas elevadas, lo que implicaba altos costos energéticos y restricciones operacionales. Posteriormente, la introducción de catalizadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$ permitió reducir significativamente las presiones de operación (30–120 bar) y las temperaturas (200–300 °C), dando lugar a los primeros procesos de metanol de baja presión, como los desarrollados por ICI y Lurgi, que marcaron un punto de inflexión en la viabilidad industrial del proceso.

En décadas recientes, el enfoque se ha desplazado hacia la utilización directa de CO_2 como materia prima, impulsado por la necesidad de mitigar emisiones de gases de efecto invernadero y avanzar hacia esquemas de captura y utilización de carbono (CCU). En este marco, se han desarrollado proyectos demostrativos y comerciales de conversión de CO_2 a metanol, como plantas integradas con fuentes de energía renovable y sistemas avanzados de control térmico, destacando la creciente relevancia del equilibrio químico y de fases en condiciones de alta presión.

En complemento al análisis conceptual del rol catalítico del cobre y sus promotores, resulta relevante examinar el desempeño de catalizadores comerciales representativos bajo condiciones industriales de síntesis de metanol. En este sentido, la Tabla 3.1 presenta una comparación de la composición, condiciones de operación y formación de subproductos para distintos catalizadores comerciales utilizados en la conversión de corrientes basadas en CO y CO_2 (Dieterich et al., 2020):

Tabla 3.1: Composición y rendimiento de algunos catalizadores comerciales de metanol.

Licenciante	Composición[a] $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (% en peso)	T (°C)	p (bar)	Subprod.[b] (% en peso)
Gas de alimentación basado en CO[c]				
Süd Chemie	65–68 / 21–23 / 10–12	250	50	0.3–0.4
BASF	40 / 52 / 9	230	50	< 0.6
ICI	62 / 32 / 6	240	51	< 0.2
Shell	65 / 29 / 0 / 6 (di)	250	53	Trazas
		300	53	< 1.3
Casale	30 / 50 / 3 / 16 (Cr_2O_3)	250	100	n.a.
MGC	34 / 26 / 3 / 36 (Zr)	264	100	n.a.
Topsoe (MK-121)	> 55 / 21–55 / 8–10	200–310	39–122	n.a.
Topsoe (MK-101)	$\times/\times/\times$	221[d]	67[d]	n.a.
ICI	40 / 41 / 0 / 19 (Cr_2O_3)	260	41	< 0.1
		260	41	< 0.1
		260	81	< 0.1
Metallgesellschaft	60 / 30 / 0 / 10 (Cr_2O_3)	250	41	n.a.
		250	101	n.a.
NIRE/RITE	$\times/\times/\times$ / ZrO_2 / SiO_2	250	50	n.a.

[a] Parcialmente calculado con base en la relación atómica dada.
[b] Excepto agua.
[c] H_2:CO $> 2{:}1$ (H_2 65–90%, CO 5–25%, CO_2 4–14%).
[d] Rango de temperatura aplicable 200–310 °C, rango de presión 20–150 bar.

Tal como se observa, la mayoría de los sistemas industriales se basan en formulaciones $Cu/ZnO/Al_2O_3$ con variaciones en la proporción relativa de cada componente y la incorporación ocasional de óxidos promotores como Cr_2O_3. Estas diferencias composicionales responden principalmente a estrategias de optimización de la actividad catalítica, estabilidad térmica y resistencia a la desactivación, más que a cambios fundamentales en el mecanismo de reacción. En general, el contenido de cobre se sitúa en rangos elevados, reflejando su rol como fase activa dominante para la hidrogenación selectiva hacia metanol.

Desde el punto de vista operacional, la tabla evidencia que los catalizadores comerciales operan típicamente en un rango de temperaturas entre 200 y 310 °C y presiones moderadas a altas (40–100 bar), condiciones que representan un compromiso entre limitaciones cinéticas, termodinámicas y de transferencia de calor. Estas condiciones son consistentes con los procesos industriales de metanol de baja y media presión desarrollados a partir de catalizadores de cobre, y refuerzan la relevancia del equilibrio químico en la determinación de la conversión máxima alcanzable.

Un aspecto particularmente relevante que se desprende de la Tabla 3.1 es la baja formación

de subproductos reportada para la mayoría de los catalizadores comerciales. En varios casos, el contenido de subproductos se encuentra por debajo del 0,1% en peso o incluso se reporta únicamente como trazas. Este comportamiento concuerda con lo descrito en la literatura para catalizadores modernos de cobre, los cuales presentan una selectividad superior al 99% hacia metanol (excluyendo agua) cuando se utilizan corrientes de alimentación adecuadamente purificadas. No obstante, se ha reportado que la formación de alcoholes superiores, ésteres y otros compuestos oxigenados puede verse favorecida bajo condiciones de altas presiones, temperaturas elevadas, relaciones CO/H_2 o CO_2/H_2 altas y mayores tiempos de residencia, lo que subraya la sensibilidad del sistema a las condiciones operacionales (Klüver et al., 2012).

3.1.2 Equilibrio químico y Equilibrio Líquido-Vapor

La transformación de CO_2 a metanol mediante la hidrogenación de dióxido de carbono es una reacción con alta capacidad de generación de calor, ya que es exotérmica, así las altas temperaturas promueven la cinética, pero afectan negativamente el equilibrio. Esto implica una problemática técnica entre la conversión y la rapidez de respuesta, sumado al hecho de que la generación conjunta de agua altera el balance hacia los reactivos.

La mezcla multicomponente que surge de la reacción incluye tres componentes más relevantes: metanol, agua e hidrógeno en exceso. Esta combinación ternaria se aleja fuertemente de la idealidad debido a las diferencias químicas de los compuestos y sobre todo cuando se presentan en circunstancias industriales de alta presión.

Es fundamental tener un entendimiento exacto del equilibrio líquido-vapor (ELV) para el diseño de reactores y unidades de separación, y se necesita la aplicación de modelos termodinámicos (Ecuaciones de estado), siendo más utilizadas en las investigaciones Soave-Redlich-Kwong de manera histórica, y PC-SAFT recientemente.

En relación a lo anterior, un estudio experimental y de modelado, particularmente relevante, es el desarrollado por Van Bennekom et al., 2012, quienes investigaron el equilibrio químico y de fases durante la síntesis de metanol a partir de CO_2 en un reactor *plug flow batch* a escala de laboratorio, operando a 19,7 MPa y con una alimentación representativa de gas de síntesis.

La Figura 3.3 muestra las concentraciones de equilibrio de los gases permanentes (H_2, CO, CO_2 y CH_4) en función de la temperatura. Se observa que la concentración de hidrógeno aumenta con la temperatura, mientras que CO y CO_2 presentan un incremento progresivo, reflejando la disminución de la conversión de CO_2 a metanol a temperaturas más altas, consistente con la naturaleza exotérmica de la reacción (Van Bennekom et al., 2012):

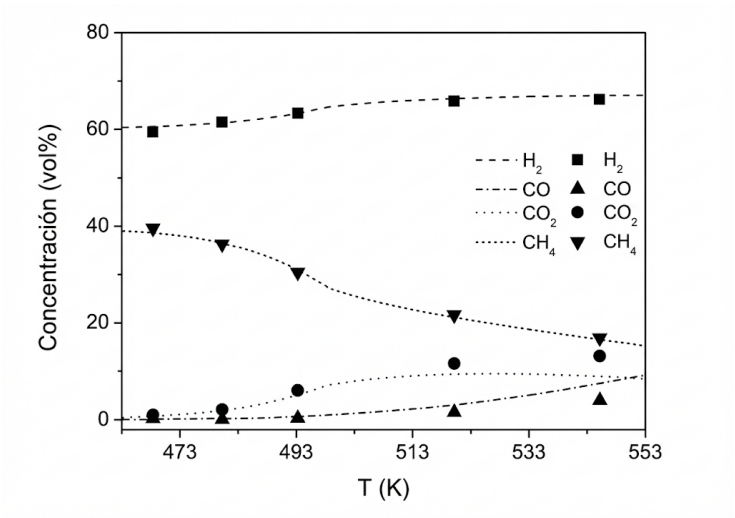
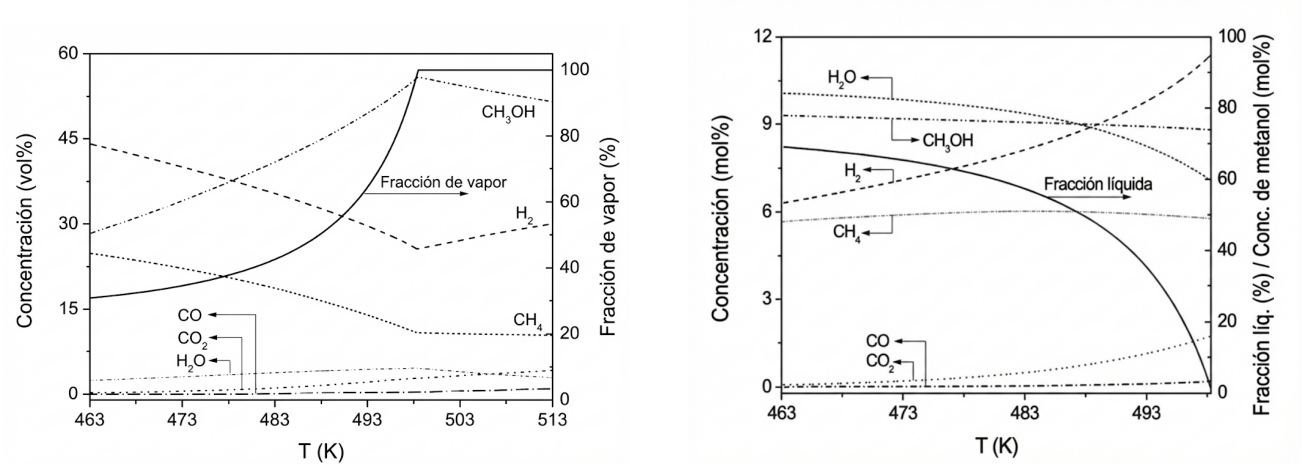


Figura 3.3: Concentraciones al equilibrio de los gases permanentes después de la reacción. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol.

Asimismo, el comportamiento del metano como gas inerte resulta particularmente ilustrativo. Su concentración es mayor a bajas temperaturas y disminuye a medida que la temperatura aumenta, lo que está asociado a cambios en la fracción de vapor del sistema y a la redistribución de componentes entre fases. Los resultados experimentales presentados por Van Bennekom et al. muestran una buena concordancia con las predicciones del modelo termodinámico-cinético, incluso bajo condiciones de fuerte no idealidad, lo que valida el enfoque de equilibrio utilizado.

La interacción entre equilibrio químico y equilibrio de fases se aprecia con mayor claridad en la Figura 3.4, donde se representan las concentraciones de los componentes y la fracción de fase en función de la temperatura, tanto para la fase vapor como para la fase líquida. A temperaturas inferiores al punto de rocío máximo (aproximadamente 498 K), el sistema se encuentra en régimen bifásico, coexistiendo una fase líquida rica en metanol y agua con una fase vapor dominada por hidrógeno y gases no condensables. En este régimen, la fracción líquida aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo, reflejando la intensificación de la condensación de metanol y agua (Van Bennekom et al., 2012):



(a) (b)

Figura 3.4: Gráfico de concentraciones de la fase y su fracción de fase respectivo en función de la Temperatura de operación. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol. Fase Vapor (a). Fase Líquida (b).

Al superar la temperatura del punto de rocío máximo, el sistema transita hacia un régimen monofásico vapor, desapareciendo la fase líquida. Este cambio de régimen se manifiesta como una discontinuidad en la fracción de vapor y en las concentraciones de algunos componentes, evidenciando la fuerte acoplación entre el equilibrio químico y el equilibrio líquido-vapor. En particular, las concentraciones de metanol y agua en la fase vapor presentan comportamientos no monótonos en el entorno del punto de rocío, mientras que CO_2 muestra una tendencia creciente en todo el intervalo de temperatura analizado.

Estos resultados ponen de manifiesto que, bajo condiciones de alta presión, típicas de la síntesis industrial de metanol, la aparición de una fase líquida no sólo afecta la distribución de especies entre fases, sino que también influye directamente en la conversión alcanzable y en el estado de equilibrio químico del sistema. En consecuencia, cualquier análisis riguroso del proceso debe considerar de forma simultánea ambos equilibrios, tal como se aborda en la presente investigación, mediante el uso de modelos termodinámicos avanzados y algoritmos de equilibrio acoplados.

3.1.3 Tecnologías industriales de síntesis de metanol

Las tecnologías industriales de síntesis de metanol, dimetil éter (DME) y combustibles del tipo Fischer–Tropsch comparten una estructura de proceso común, conocida como lazo o ciclo de síntesis, cuyo diseño responde principalmente a la naturaleza fuertemente exotérmica de las reacciones involucradas y a las limitaciones impuestas por el equilibrio químico. En estos procesos, la conversión directa de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno hacia productos oxigenados se ve favorecida a bajas temperaturas desde el punto de vista termodinámico, mientras que la cinética

de reacción mejora a temperaturas más elevadas. Esta contraposición hace necesario un control cuidadoso de la temperatura y el uso de esquemas de recirculación del gas no convertido para alcanzar conversiones globales razonables. (Dieterich et al., 2020)

La figura 3.5 muestra un diagrama simplificado de un ciclo de síntesis convencional, aplicable a la producción de metanol, DME y combustibles Fischer–Tropsch. En este esquema, la corriente de alimentación fresca, compuesta por gas de síntesis rico en H_2, CO y/o CO_2, se mezcla con una corriente de gas de recirculación, proveniente de la salida del reactor. Esta mezcla permite diluir la alimentación, moderar el aumento de temperatura en el reactor y mejorar la estabilidad operativa del sistema (Dieterich et al., 2020):

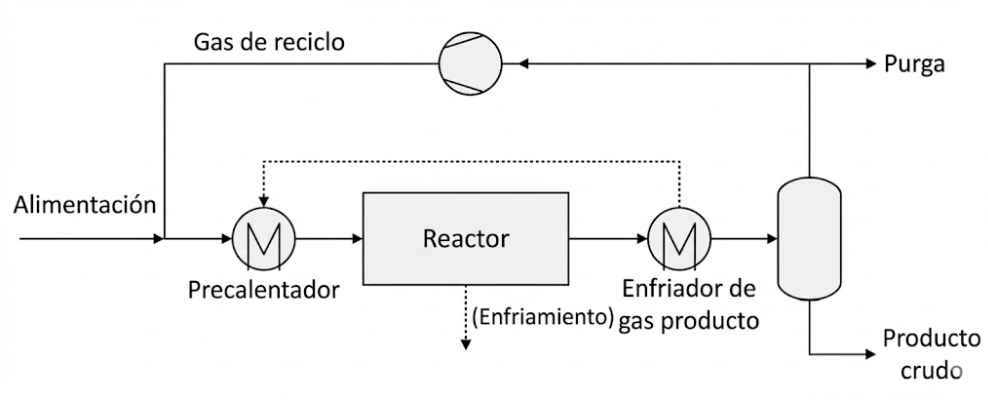


Figura 3.5: Ciclo de síntesis convencional para metanol, DME y combustibles del proceso Fischer-Tropsch.

Previo a su ingreso al reactor, la corriente combinada puede ser precalentada, ajustando la temperatura de entrada a valores adecuados para iniciar la reacción catalítica. El reactor de síntesis constituye el núcleo del proceso, donde ocurre la conversión parcial del gas de síntesis sobre un catalizador sólido, típicamente basado en cobre para la producción de metanol.

Debido a la liberación significativa de calor asociada a la reacción, el control térmico del reactor es un aspecto crítico del diseño, y puede lograrse mediante diferentes configuraciones industriales, como reactores tubulares enfriados por agua, reactores adiabáticos con enfriamiento intermedio o diseños cuasi-isotérmicos.

La corriente gaseosa a la salida del reactor que contiene productos formados junto con reactivos no convertidos, es posteriormente enfriada en un intercambiador de calor. Este enfriamiento provoca la condensación de los productos líquidos, principalmente metanol y agua, que son separados en una unidad de separación de fases. El producto condensado se extrae como producto crudo, el cual debe someterse, posteriormente, a etapas de purificación para cumplir con las especificaciones comerciales requeridas.

El gas no condensado, rico en hidrógeno y otros componentes ligeros, es mayoritariamente

recirculado al reactor, cerrando el ciclo de síntesis. No obstante, una fracción de esta corriente debe ser purgada para evitar la acumulación de gases inertes, como metano o nitrógeno, que no participan en la reacción y que, de acumularse, reducirían la presión parcial de los reactivos activos, afectando negativamente la conversión y la eficiencia del proceso.

Este esquema de operación pone de manifiesto que el desempeño global del proceso de síntesis de metanol no depende únicamente de la actividad del catalizador, sino también de la interacción entre el equilibrio químico, el equilibrio de fases y el diseño del lazo de síntesis. En particular, la presencia de recirculación y condensación selectiva de productos permite desplazar efectivamente el equilibrio químico, aumentando la conversión global más allá de la conversión por paso, lo que resulta fundamental para la viabilidad industrial del proceso.

A continuación, en la tabla 3.2, se presenta una comparación sintética de las principales configuraciones de reactores industriales utilizadas en la síntesis de metanol, considerando su modo de operación, disposición del catalizador, estrategia de enfriamiento, así como sus ventajas y limitaciones desde el punto de vista del diseño y la operación. Estas configuraciones responden fundamentalmente a la necesidad de controlar la liberación de calor asociada a la reacción exotérmica de síntesis de metanol, evitando puntos calientes que puedan comprometer la estabilidad del catalizador y el equilibrio químico del sistema (Dieterich et al., 2020):

Tabla 3.2: Comparación de diferentes tecnologías en los reactores de síntesis de Metanol

Reactor	**Adiabático**	***Quench***	**SRC**[a]	**GCC**[b]
Modo de operación	Adiabático	Politrópico	Isotérmico	Politrópico
Estado del catalizador	Lecho del catalizador	Lecho del catalizador dividido en secciones	Catalizador cargado en el lado de la coraza o de los tubos	Catalizador cargado en el lado de la coraza o de los tubos
Enfriamiento	Serie de reactores con enfriamiento intermedio	Se inyecta gas de alimentación frío entre las secciones	Enfriado por evaporación de agua en el lado opuesto del catalizador	Enfriado por precalentamiento de gas frío que pasa a través del lecho de catalizador en tubos
Ventajas	Escalado sencillo, sin estrés mecánico del catalizador, tiempo de residencia definido	Sin estrés mecánico del catalizador, mejor control de temperatura	Recuperación de calor muy eficiente, buena transferencia de calor y control de temperatura	
Desventajas	Menor transferencia de calor, peligro de puntos calientes, múltiples recipientes a presión y tuberías	Gran volumen de catalizador	Gran número de tubos, costoso	Transferencia de calor limitada

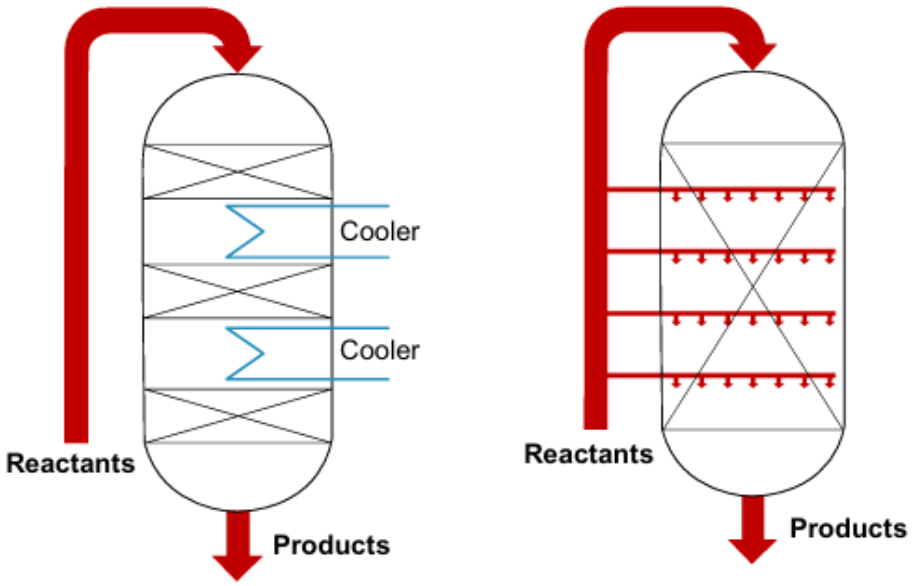
[a] SRC = convertidor generador de vapor.
[b] GCC = convertidor enfriado por gas.

Los reactores adiabáticos, generalmente dispuestos en serie con etapas de enfriamiento intermedio, representan una solución de diseño relativamente simple y robusta. En estos sistemas, el control térmico se logra mediante la división del proceso en múltiples lechos catalíticos, lo que permite reducir la temperatura entre etapas. sin embargo, la limitada transferencia de calor dentro de cada reactor adiabático incrementa el riesgo de formación de puntos calientes, lo que puede afectar negativamente la selectividad y la vida útil del catalizador, además de restringir la conversión por paso. Es por esto que suele dividirse en lechos adiabáticos con refrigeración intermedia, como el caso de la refrigeración indirecta (ver figura 3.6a)

Una alternativa a los reactores adiabáticos convencionales son los reactores tipo quench, en los cuales el lecho catalítico se divide en secciones separadas por inyecciones de gas frío. Esta estrategia permite un control más efectivo de la temperatura sin introducir superficies adicionales de transferencia de calor, reduciendo el estrés térmico del catalizador (ver figura 3.6b). Sin embargo, esta configuración suele requerir un mayor volumen total de catalizador y un diseño más complejo del sistema de distribución de gas, lo que puede incrementar los costos de inversión.

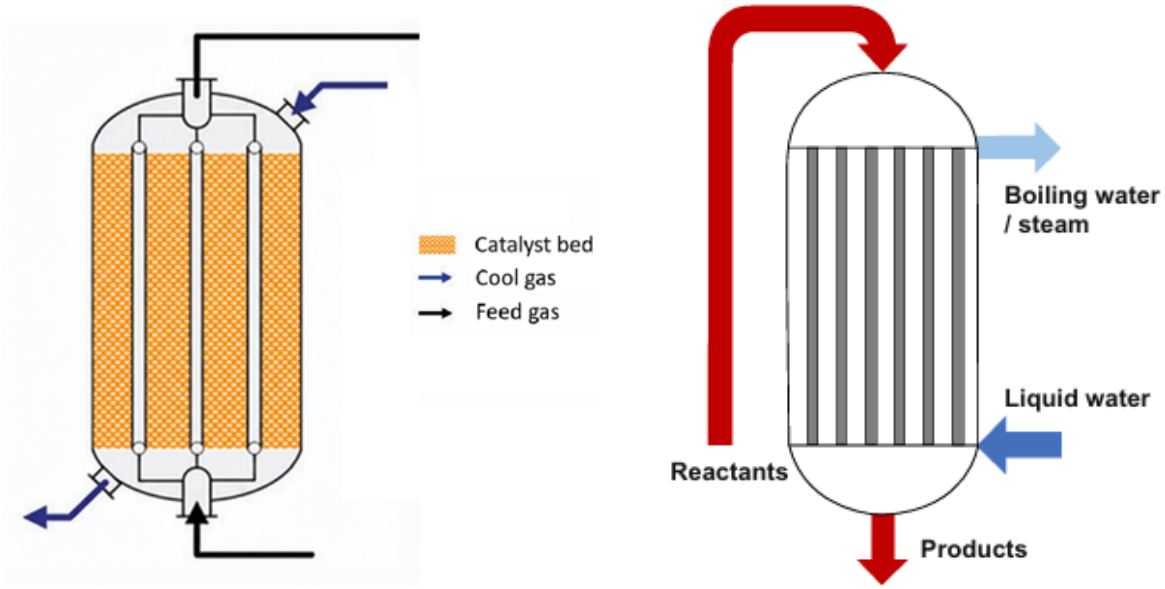
Por su parte, los reactores isotérmicos (o cuasi-isotérmicos), representados por los convertidores generadores de vapor (SRC), ofrecen un control térmico superior al remover el calor de reacción mediante la evaporación de agua en el lado opuesto al lecho catalítico o a través de los tubos que contienen el catalizador. Esta configuración permite mantener el reactor cercano a condiciones isotérmicas, favoreciendo tanto la estabilidad del catalizador como el control del equilibrio químico. La recuperación eficiente de calor constituye una de las principales ventajas de este diseño, aunque el elevado número de tubos y la complejidad constructiva pueden traducirse en mayores costos de fabricación y mantenimiento (ver figura 3.7b).

Finalmente, los reactores enfriados por gas (GCC) emplean una corriente de gas frío que fluye a través del lecho catalítico tubular para remover el calor generado por la reacción. Si bien este enfoque permite una integración térmica más directa con el proceso, su capacidad de transferencia de calor es generalmente inferior a la de los sistemas enfriados por agua, lo que puede limitar su aplicación a ciertas escalas o condiciones operativas específicas (ver figura 3.7a).



(a) (b)

Figura 3.6: Reactores de refrigeración directa e indirecta, (a) Reactor adiabatico con refrigeración indirecta intermedia, (b) Reactor quench con refrigeración directa intermedia. (Palma, 2018)



(a) (b)

Figura 3.7: (a) Reactor refrigerado a gas (GCC), (b) Reactor SRC o reactor a agua hirviendo (BWR). (Palma, 2018) & (Dieterich et al., 2020)

Por otro lado, en la tabla 3.3 se complementa la información y comparación de tecnologías de reactor al incorporar configuraciones menos convencionales en la síntesis de metanol, específicamente los reactores de lecho fluidizado y los reactores en fase líquida.Estas alternativas han sido investigadas principalmente con el objetivo de mejorar el control térmico del sistema y aumentar la eficiencia de transferencia de calor, aspectos críticos dada la naturaleza altamente exotérmica de la reacción de síntesis de metanol (Dieterich et al., 2020):

Tabla 3.3: Comparación de reactores de lecho fluidizado y fase líquida.

Reactor	**Reactor de lecho fluidizado**	**Reactor en fase líquida**
Modo de operación	Isotérmico	Isotérmico
Estado del catalizador	Catalizador en lecho fluidizado	Catalizador suspendido en hidrocarburos líquidos
Enfriamiento	Intercambiador de calor de serpentín sumergido	Hidrocarburos líquidos como medio de transferencia de calor; calor eliminado en un intercambiador de calor interno
Ventajas	Altos coeficientes de transferencia de calor, distribución de temperatura uniforme	Excelente rendimiento de transferencia de calor, perfil de reacción isotérmico
Desventajas	Tiempo de residencia no uniforme (formación de burbujas), atrición del catalizador, erosión de componentes internos, escalado difícil	Alto estrés mecánico del catalizador

En el caso de los reactores de lecho fluidizado, el catalizador se mantiene en suspensión mediante el flujo ascendente del gas reactante, lo que permite una excelente mezcla gas–sólido y favorece una distribución de temperatura altamente uniforme. Gracias a estas características, estos reactores pueden operar bajo condiciones cercanas a la isotermicidad, mitigando la formación de puntos calientes y reduciendo el riesgo de desactivación térmica del catalizador. Adicionalmente, la elevada transferencia de calor facilita la extracción eficiente del calor de reacción mediante intercambiadores de calor internos, como serpentines sumergidos en el lecho fluidizado.

sin embargo, estas ventajas se ven contrarrestadas por importantes desafíos operacionales. La no uniformidad del tiempo de residencia, asociada a la formación de burbujas de gas, puede generar desviaciones en la conversión local y afectar la selectividad global del proceso. Asimismo, la fricción constante entre partículas catalíticas y componentes internos conduce a fenómenos de atrición del catalizador y erosión de equipos, lo que limita la vida útil del sistema y dificulta su escalamiento industrial.

Por otra parte, los reactores en fase líquida representan una aproximación radicalmente distinta, en la cual el catalizador se encuentra suspendido en un medio líquido, típicamente hidrocarburos, que actúa simultáneamente como medio de reacción y como fluido de transferencia de calor. Esta configuración permite un control térmico excepcional, ya que el calor de reacción se disipa eficientemente a través del líquido, manteniendo un perfil de temperatura prácticamente isotérmico en todo el reactor. Como resultado, se minimizan gradientes térmicos y se favorece una operación estable desde el punto de vista del equilibrio químico.

Sin embargo, el uso de reactores en fase líquida introduce nuevas limitaciones, principalmente asociadas al alto estrés mecánico del catalizador, provocado por la agitación y el contacto continuo con el medio líquido. Este fenómeno puede acelerar la degradación física del catalizador y afectar su desempeño a largo plazo. Adicionalmente, la presencia de una fase líquida compleja dificulta la separación de productos y reactivos, así como la modelación rigurosa del equilibrio químico y de fases, lo que ha restringido la adopción de esta tecnología en aplicaciones industriales de gran escala.

En la industria contemporánea, la producción de metanol se lleva a cabo en fase gaseosa, en circunstancias de elevada presión (60–100 bar) y temperaturas moderadas (200–300 °C), empleando gas de síntesis o combinaciones de CO_2 e hidrógeno. La reacción sucede en catalizadores sólidos (por ejemplo: $Cu/ZnO/Al_2O_3$) en distintos reactores en los que los procesos de transferencia de masa, transferencia de calor y reacción química deben ser equilibrados para optimizar la conversión y selectividad hacia el metanol. Las tecnologías comerciales más destacadas se categorizan en función de su método para regular la temperatura en el lecho catalítico y la manera en que se emite el calor producido por la reacción exotérmica. Estas tecnologías son las siguientes (Sarvestani et al., 2024):

- Lurgi / MegaMethanol (BWR, SRC y arreglos en serie): Los diseños asociados a Lurgi han sido históricamente dominantes en síntesis de metanol, destacando configuraciones tipo BWR (Boiling Water Reactor) o SRC, donde el calor de reacción se remueve mediante agua en ebullición y/o generación de vapor (típicamente vapor de media presión, del orden de 40–50 bar). Se reportan rangos típicos para ciertos arreglos SRF alrededor de 230–265 °C y 5–10 MPa, con capacidades single-pass en el orden de 1.500–2.200 t/d, dependientes de la "actividad" del gas. Para gran escala se desarrollan configuraciones en serie (por ejemplo, combinaciones gas-cooled + water-cooled en la familia "MegaMethanol") que permiten elevar capacidad y eficiencia de recuperación de calor.

- Haldor Topsøe (WCR/BWR con integración adiabática + reformado): Haldor Topsøe propone diseños donde se optimiza el uso de la sección refrigerada *"Water cooled reactor"/"Boiling water reactor"* (WCR/BWR), incorporando un lecho adiabático aguas arriba para que el sistema enfriado se utilice principalmente en extracción de calor, reduciendo el uso "ineficiente" de superficie de intercambio para precalentamiento. Se reportan impactos relevantes de esta integración, como reducciones de costo/volumen de catalizador del orden de 15–25% y posibles incrementos de capacidad hasta $\tilde{2}0\%$. Además, se integra fuertemente con tecnologías de generación de gas de síntesis (p. ej., reformado "two-step"), reportándose rangos de capacidad de 1.500 a 7.000 t/d y relaciones S/C típicas en torno a 1,5–1,8, así como casos de alta eficiencia energética.

- Mitsubishi (super converter / diseño cuasi-isotérmico): Los conceptos asociados a Mitsubishi enfatizan la operación cuasi-isotérmica y la reducción de la caída de presión. Se describen diseños donde la transferencia de calor se gestiona de manera efectiva (por ejemplo, configuraciones internas que favorecen una disminución progresiva de temperatura a lo largo del reactor), con perfiles reportados que pueden ir aproximadamente desde 260 °C cercanos a la entrada hasta alrededor de 210 °C hacia la salida. Estos esquemas buscan minimizar gradientes térmicos, extender vida catalítica y mejorar estabilidad operativa, con reportes de consumo energético específico competitivo en ciertos escenarios.

- Casale (ARC, multilecho adiabático y/o tube-cooled): Casale desarrolla soluciones enfocadas en gran escala y flexibilidad operativa. Se describen configuraciones adiabáticas multilecho con quench/enfriamiento intermedio (ARC), apoyadas en elementos internos de distribución que permiten mantener la temperatura bajo control sin recurrir necesariamente a un solo gran intercambiador. Complementariamente, se reportan diseños tipo TCC (tube-cooled converter), en los que la extracción de calor se realiza mediante enfriamiento en tubos, aumentando la capacidad de control térmico y la recuperación energética.

- Johnson Matthey /Davy /ICI (A-SRC y R-SRC, mejoras catalíticas): Las tecnologías JM/Davy se centran en convertidores "steam-raising" (SRC axiales y radiales) que convierten parte del calor de reacción en vapor útil para integración energética. En paralelo, se reportan avances catalíticos orientados a elevar conversión sostenida y estabilidad (p. ej., formulaciones tipo KATALCO), con mejoras reportadas en conversión por pasada y aumentos acumulados de producción en horizontes multianuales para plantas en operación.

- Toyo Engineering (MRF-Z radial, interenfriamiento y gran escala integrada): Toyo propone diseños tipo MRF-Z (flujo radial con enfriamiento intermedio), orientados a disminuir caída de presión, mejorar recuperación de calor y reducir requerimientos de catalizador. Se reportan reducciones del volumen de catalizador del orden de 30% respecto de convertidores quench equivalentes y caídas de presión bajas (del orden de $< 0{,}5$ bar a través del lecho en configuraciones específicas). A nivel de escalamiento, se describen capacidades de gran magnitud mediante trenes ("single-train") y/o arreglos en paralelo para superar limitaciones de tamaño de equipos.

- Linde (reactor isotérmico): Finalmente, Linde destaca por diseños isotérmicos que buscan minimizar hotspots y estrés térmico, lo que reduce riesgos de desactivación y aumenta vida útil. Se reporta operación industrial en múltiples plantas y capacidades relevantes (del orden de miles de toneladas por día). La uniformidad térmica y la integración energética se presentan como ventajas clave para operación estable y eficiente.

Aunque cada tecnología tiene particularidades, todas comparten la lógica de operar en fase gas dentro del reactor, y difieren principalmente en el compromiso entre: (i) control térmico (isotérmico vs adiabático con etapas), (ii) recuperación energética (steam-raising), (iii) caída de presión (axial vs radial), y (iv) escalabilidad y complejidad operativa. Esta realidad industrial fundamenta la necesidad de investigaciones que acoplen cinética y equilibrio de fases, ya que pequeñas variaciones en la composición predicha del efluente pueden desplazar el punto de rocío y modificar el diseño/operación de enfriamiento y separación aguas abajo.

A continuación, se presenta un resumen de estas tecnologías mencionadas anteriormente, a través de una tabla comparativa (ver tabla 3.4) (Sarvestani et al., 2024):

Tabla 3.4: Comparación de tecnologías comerciales de síntesis de metanol (fase gas) con referencias industriales.

Tecnología	**Tipo de reactor**	**Manejo térmico**	**Rangos**	**Ventajas**	**Notas**	**Referencias Industriales (Dieterich et al., 2020)**
Lurgi	Tubular /BWR /SRC	Remoción de calor por agua en ebullición	Vapor MP ∼40-50 bar; 1.500-2.200 t/d	Alta robustez; buena integración	Escalamiento limitado por tamaño y ΔP.	> 55 plantas
Mega Methanol	Arreglos en serie	Enfriamiento combinado	Proyectos gran escala ∼2,3 Mt/año	Escalabilidad; eficiencia energética	Mayor complejidad e integración.	> 10 plantas
Haldor Topsøe	WCR/BWR (sec. adiabática)	Optimiza zona enfriada	Capacidad +20%; 1.500-7.000 t/d	Buen balance CAPEX /energía	Dependencia del esquema de syngas.	> 40 plantas
Mitsubishi	Super Converter	Perfil térmico controlado	Perfil 260 → 210 °C; bajo consumo	Alta estabilidad; menor estrés térmico	Requiere control interno cuidadoso.	9 plantas
Casale	ARC / TCC	Quench o enfria. tubular	Gran escala 7.000-10.000 t/d	Flexibilidad operativa; escalabilidad	Complejidad de internos y distribución.	9 plantas

Continúa en la siguiente página...

Tabla 3.4 – Continuación de la página anterior

Tecnología	Tipo de reactor	Manejo térmico	Rangos	Ventajas	Notas	Referencias Industriales (Dieterich et al., 2020)
Johnson Matthey / Davy / ICI	A-SRC / R-SRC	Generación de vapor	Aumento de conversión sostenida	Integración energética; mejoras cat.	Requiere compatibilidad con la planta.	-
Toyo (MRF-Z)	Radial, inter -enfriamiento	Baja ΔP + recup. de calor	Reducción cat. ∼30%; $\Delta P < 0,5$ bar	Menor ΔP; gran escala	Diseño depende de restricciones de transporte.	6 proyectos
Linde	Isotérmico	Control térmico uniforme	Capacidades hasta ∼10.000 t/d	Menos hotspots; vida cat. estable	Requiere integración térmica específica.	8 plantas

3.2 Marco Teórico

La síntesis de metanol a partir de CO_2 y H_2 implica una compleja interacción entre moléculas, equilibrio químico y equilibrio de fases. La consideración de estos parámetros es crucial para predecir el comportamiento del sistema y diseñar procesos eficientes.

3.2.1 Reacciones Químicas

La síntesis de metanol a partir de la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono es, en realidad, un conjunto de múltiples reacciones reversibles que ocurren en paralelo. De ellas, las tres reacciones gaseosas principales que generalmente se consideran debido a las condiciones típicas del sistema,

son presentadas en las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 (Bos et al., 1989):

$$\mathrm{CO} + 2\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3OH} \quad \Delta H^\circ = -91\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{3.1}$$

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \quad \Delta H^\circ = +41\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{3.2}$$

$$\mathrm{CO_2} + 3\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3OH} + \mathrm{H_2O} \quad \Delta H^\circ = -49\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{3.3}$$

Donde ΔH° representa la entalpía estándar de reacción. Cabe destacar que el símbolo "$^\circ$" denota las condiciones de estado estándar a la temperatura de referencia de 298 K (25°C).

Durante la síntesis de metanol pueden ocurrir reacciones secundarias que conducen a la formación de alcoholes superiores y compuestos oxigenados, tales como etanol, propanol y formiato de metilo. Estas reacciones son consideradas indeseadas debido a que disminuyen la selectividad hacia metanol y complejizan las etapas posteriores de separación y purificación del producto. Las reacciones indeseadas mostradas en las Ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6 contribuyen a la formación de subproductos durante el proceso (Chen et al., 2011).

$$2\,\mathrm{CO} + 4\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{C_2H_5OH} + \mathrm{H_2O} \tag{3.4}$$

$$2\,\mathrm{CO} + 2\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{HCOOCH_3} \tag{3.5}$$

$$3\,\mathrm{CO} + 6\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{C_3H_7OH} + 2\,\mathrm{H_2O} \tag{3.6}$$

Cabe aclarar que para este estudio no se consideran estas reacciones indeseadas debido a que actualmente, con los catalizadores en la industria, su importancia es despreciable. Aun así, podría ser interesante su relevancia cuando el proceso es realizado a alta presión (como en este enfoque).

3.2.2 Equilibrio Químico

La producción de metanol mediante la hidrogenación de dióxido de carbono se ve fuertemente controlada por múltiples reacciones químicas reversibles que conllevan a un estado de equilibrio químico (y de fases termodinámicas). El dónde se ubique este equilibrio establecerá la conversión máxima posible de reactivos (CO_2, H_2) en productos (metanol, agua) bajo ciertas condiciones. El principio de Le Chatelier entrega un razonamiento lógico para entender cómo las variaciones en la presión, temperatura y composición del sistema influyen en la posición de equilibrio (Atkins & de Paula, 2010).

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al reducir la temperatura, la posición del equilibrio de las reacciones exotérmicas se traslada hacia los productos para neutralizar el cambio a través

de la liberación de calor. Es decir, las temperaturas relativamente bajas promueven una mayor conversión de equilibrio hacia el metanol.

El principio de Le Chatelier sostiene que incrementar la presión en un sistema equilibrado desplazará dicho sistema en una dirección que disminuya la cantidad total de moles de gas. Es por esto por lo que, para este caso, presiones operativas más elevadas promueven de manera significativa conversiones de equilibrio más elevadas a metanol.

Las concentraciones de los reactivos y productos también afectan en el equilibrio químico. Incrementar la cantidad de reactivos o reducir la de productos (metanol, agua) cambiará el equilibrio en favor del producto. Por ende, las altas presiones parciales de H_2 generalmente resultan beneficiosas para la mayor producción de metanol.

Es por esto que, según el principio de Le Chatelier, la condensación en el lugar de la reacción de productos, especialmente de agua y/o metanol, es una condición altamente efectiva para utilizar las restricciones del equilibrio químico a favor de la producción de metanol e impulsar la reacción hacia conversiones más elevadas (actualmente el reactor industrial real es en fase gaseosa y la condensación sucede en un proceso posterior).

A continuación, se presentan las expresiones para el cálculo del equilibrio químico para cada una de las reacciones presentadas con anterioridad en las ecuaciones 3.7, 3.8 y 3.9, respectivamente (Graaf et al., 1986):

$$K_I = \left[\frac{\varphi_{CH_3OH} \, P_{CH_3OH}}{\varphi_{CO} \, \varphi_{H_2}^2 \, P_{CO} \, P_{H_2}^2} \right]_{eq} \tag{3.7}$$

$$K_{II} = \left[\frac{\varphi_{CO} \, \varphi_{H_2O} \, P_{CO} \, P_{H_2O}}{\varphi_{CO_2} \, \varphi_{H_2} \, P_{CO_2} \, P_{H_2}} \right]_{eq} \tag{3.8}$$

$$K_{III} = K_I \cdot K_{II} \tag{3.9}$$

Donde: K_I, K_{II} y K_{III} representan las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrogenación de CO, desplazamiento agua–gas e hidrogenación de CO_2, respectivamente; φ_i corresponde al coeficiente de fugacidad del componente i; P_i es la presión parcial del componente i; y el subíndice *eq* indica que los valores se evalúan en condiciones de equilibrio.

Las expresiones que determinan cada constante de equilibrio químico dependen de la temperatura

de operación, siendo estas (Graaf et al., 1986):

$$\begin{aligned} \log_{10}(K_{eq_{CO_2}}) &= \frac{3066}{T} - 10.592 \\ \log_{10}(K_{eq_{RWGS}}) &= -\frac{2073}{T} + 2.029 \\ \log_{10}(K_{eq_{CO}}) &= \frac{5139}{T} - 12.621 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Donde las constantes están expresadas en bar.

3.2.3 Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

El modelo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) es un enfoque frecuentemente empleado en el análisis de diversas reacciones catalíticas, como la producción de metanol. Este modelo fusiona elementos de adsorción de reactivos en la superficie del catalizador, la interacción entre las especies adsorbidas y la liberación de productos resultantes. El principio general del modelo cinético se encuentra a continuación en la ecuación 3.11 (Aspen Technology, Inc., 2023):

$$r = \frac{\text{Kinetic Factor} \times \text{Driving Force}}{\text{Adsorption Term}} \tag{3.11}$$

Donde: el factor cinético representa la constante de velocidad ajustada por temperatura (dependiente de Arrhenius); la fuerza controladora es una expresión que cuantifica cuánto impulso tiene la reacción hacia la formación de productos; el término de adsorción refleja el grado de ocupación de los sitios activos en el catalizador y puede expresarse como una suma ponderada de presiones parciales y constantes de adsorción. Esta estructura evidencia que la velocidad de la reacción no solo se basa en las concentraciones o presiones, sino también en los fenómenos superficiales que restringen o promueven la transformación química. Dado esto, la velocidad de reacción para un sistema genérico como: W+X $<->$ Y+Z Presenta el modelo genérico tipo LHHW como en la ecuación 3.12:

$$r = \frac{k\ (K_W[W][X] - K_{W'}[Y][Z])}{1 + K_W[W] + K_X[X] + K_Y[Y] + K_Z[Z]} \tag{3.12}$$

Donde: k = constante cinética de la reacción (dependiente de la temperatura); [i] = Concentración del componente "i"; K-i = Constante de adsorción del componente "i" sobre el catalizador (dependiente de la temperatura).

A través del tiempo se han realizado diversos estudios cinéticos para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO_2, donde una investigación destacable sería la de (Graaf et al.,

1986), ya que se basó en experimentación hasta 80 bar y considera las 3 reacciones principales ocurridas en el proceso (ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3):

$$r_{CO_2-CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^3 K_{eq,CO_2}} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2})^2 \left(f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} f_{H_2O} \right)} \tag{3.13}$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_2 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{eq,RWGS}} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2})^2 \left(f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} f_{H_2O} \right)} \tag{3.14}$$

$$r_{CO-CH_3OH} = \frac{k_3 K_{CO} \left(f_{CO} f_{H_2}^3 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^3 K_{eq,CO}} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2})^2 \left(f_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} f_{H_2O} \right)} \tag{3.15}$$

donde las velocidades de reacción se expresan en mol s^{-1} kg_{cat}^{-1} y las fugacidades en bar, mientras que el resto de las constantes y sus unidades de medida se encuentran en la tabla 3.5 y en las ecuaciones 3.10.

También se encuentra el modelo propuesto por Vanden Bussche-Froment (Vanden Bussche & Froment, 1996), que por contrario al modelo anterior, este se basa en las presiones parciales de los componentes y solo contempla las reacciones de hidrogenación de CO_2 y RWGS (ecuaciones 3.16 y 3.17):

$$r_{MeOH} = \frac{k_5 K_3' K_4' K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2}^3 \left[1 - \left(\frac{1}{K^*} \right) \left(\frac{p_{H_2O} p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}} \right) \right]}{\left[1 + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_3' K_4' K_{H_2}} \right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2}} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} \right]^3} \tag{3.16}$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_1' p_{CO_2} \left[1 - K_3^* \left(\frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}} \right) \right]}{\left[1 + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_3' K_4' K_{H_2}} \right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2}} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} \right]^1} \tag{3.17}$$

donde las velocidades de reacción se expresan en mol s^{-1} kg_{cat}^{-1} y las presiones en bar, mientras que el resto de las constantes y sus unidades de medida se encuentran en la tabla 3.6 y en las ecuaciones 3.20 y 3.21.

3.2.4 Ley de Arrhenius

La ley de Arrhenius describe cómo la temperatura afecta la velocidad de una reacción química, especialmente en sistemas donde la etapa determinante es activada energéticamente. La relación es

expresada como en la ecuación 3.18 (Atkins & de Paula, 2010):

$$k = A\, e^{-\frac{Ea}{RT}} \tag{3.18}$$

O también como en la ecuación 3.19

$$\kappa = A^* \exp\left[-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{av}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{3.19}$$

donde: k corresponde a la constante a utilizar en el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (k, K y Keq); A junto con A* son el factor pre-exponencial o frecuencia de colisiones; Ea es la energía de activación; R corresponde a la constante de los gases ideales; T corresponde a la temperatura absoluta a la que se encuentra la reacción y T_{av} corresponde a una temperatura de referencia o promedio.

Según la misma investigación (Graaf et al., 1986), se proponen las siguientes expresiones de ley de Arrhenius para la obtención de las constantes del modelado cínetico LHHW propuesto en las ecuaciones (ver tabla 3.5) (F. Bisotti et al., 2021):

Tabla 3.5: Parámetros cinéticos y de adsorción para el modelo de Graaf et al. reajustado.

Parámetro	**Expresión de Arrhenius**	**Unidad**
k_1	$9{,}205 \times 10^{1} \cdot e^{-\frac{45889}{RT}}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_2	$4{,}241 \times 10^{13} \cdot e^{-\frac{149856}{RT}}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_3	$2{,}240 \times 10^{7} \cdot e^{-\frac{106729}{RT}}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
K_{CO_2}	$8{,}206 \times 10^{-9} \cdot e^{\frac{76594}{RT}}$	bar^{-1}
K_{CO}	$1{,}540 \times 10^{-3} \cdot e^{\frac{14936}{RT}}$	bar^{-1}
$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2}}$	$3{,}818 \times 10^{-9} \cdot e^{\frac{97350}{RT}}$	$\text{bar}^{-1/2}$

Mientras que el modelo de Vanden Bussche-Froment, con $T_{\text{av}} = 501{,}57$ K, propone los siguientes valores para la expresión de Arrhenius extendida (ver tabla 3.6) (Vanden Bussche & Froment, 1996):

Tabla 3.6: Parámetros cinéticos y de adsorción para el modelo de Vanden Bussche-Froment.

κ	$\mathbf{A}^*$	**Ea**
$\sqrt{K_{\mathrm{H_2}}}$	30,82	17,197
$K_{\mathrm{H_2O}}$	558,17	124,119
$\dfrac{K_{\mathrm{H_2O}}}{K_8 K_9 K_{\mathrm{H_2}}}$	3453,38	–
$k_5' K_2' K_3'\ K_4 K_{\mathrm{H_2}}$	7070,34	36,696
k_1'	1,65	-94,765

Por último, es importante mencionar que mediante la ley de Arrhenius es posible expresar el equilibrio químico, donde para un rango entre 200 y 300 °C (Graaf et al., 1986), una buena estimación de manera simple (expresada en bar) es la siguiente (ver ecuaciones 3.20 3.21):

$$\log_{10}(K_{eq,CO_2}) = \frac{3066}{T} - 10,592 = \log_{10}\left(\frac{1}{k_1^*}\right) \tag{3.20}$$

$$\log_{10}(K_{eq,RWGS}) = \frac{2073}{T} + 2,029 = \log_{10}(K_3^*) \tag{3.21}$$

3.2.5 Equilibrio de fases

La mezcla multicomponente a alta presión presenta considerables desviaciones a la idealidad, ya sea para la ley de los gases ideales como también la ley de Raoult. La combinación de estos compuestos hace que interactúen sus características físicas y químicas variadas, que abarcan gases apolares o de escasa polaridad y moléculas de alta polaridad que se unen y tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno (Smith et al., 2018).

Las fuerzas intermoleculares y el limitado volumen ocupado por las partículas adquieren relevancia. Entonces, el principio de fugacidad y su coeficiente respectivo, determinados a través de una Ecuación de Estado apropiada, debe utilizarse para detallar con exactitud las características termodinámicas (y químicas), como también el comportamiento del equilibrio de más de una fase (Sandler, 2006).

Por otro lado, las interacciones intermoleculares en la fase líquida, al igual que las interacciones entre elementos polares y apolares, llevan a desvíos considerables de la Ley de Raoult. Este alejamiento a la idealidad de la fase líquida debe ajustarse también a través de una Ecuación de Estado debido a que los modelos con enfoque en coeficientes de actividad, solamente son aplicables a sistemas que presenten bajas presiones, por lo que el enfoque mayoritariamente utilizado en este tipo de estudios es el enfoque phi-phi (utilización de una ecuación de estado para las dos fases). A continuación, se presenta la igualdad de fugacidades según este enfoque en las ecuaciones 3.22 y

3.23 (Sandler, 2006):

$$f_i^v = f_i^l \tag{3.22}$$

$$P\, y_i\, \varphi_i^v = P\, x_i\, \varphi_i^l \tag{3.23}$$

donde P corresponde a la presión total del sistema (Pa); y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor (adimensional); x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida (adimensional); f_i^v y f_i^l representan las fugacidades del componente i en las fases vapor y líquida, respectivamente (Pa); φ_i^v y φ_i^l son los coeficientes de fugacidad del componente i en las fases vapor y líquida (adimensionales).

A continuación se presentan las ecuaciones de estado Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong Polar y PC-SAFT.

Peng-Robinson (PR)

La ecuación de estado de Peng–Robinson (PR) fue desarrollada originalmente para mejorar la predicción de propiedades termodinámicas de sistemas no ideales. La forma original es (Peng & Robinson, 1976):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \tag{3.24}$$

donde P corresponde a la presión total del sistema (Pa), T es la temperatura absoluta (K), V es el volumen molar ($m^3 \cdot mol^{-1}$), R es la constante universal de los gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), $a(T)$ es el parámetro atractivo dependiente de la temperatura ($Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$) y b es el parámetro repulsivo asociado al volumen propio de las moléculas ($m^3 \cdot mol^{-1}$).

De manera análoga a la ecuación SRK, la ecuación de Peng–Robinson puede expresarse en su forma cúbica adimensional, en función del factor de compresibilidad Z, definida como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{3.25}$$

donde los parámetros adimensionales A y B se definen como:

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \quad ; \quad B = \frac{bP}{RT} \tag{3.26}$$

El coeficiente de fugacidad del componente i en una mezcla se obtiene a partir de la ecuación de estado Peng–Robinson, mediante la siguiente expresión:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left[\frac{2\sum_{j=1}^{n} y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right] \ln\left(\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right) \tag{3.27}$$

donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del componente i (adimensional), y_i corresponde a la fracción molar del componente i en la fase vapor, a_{ij} es el parámetro de interacción cruzada entre los componentes i y j, y n es el número total de componentes del sistema.

El parámetro repulsivo del componente puro b_i se calcula a partir de sus propiedades críticas según:

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \tag{3.28}$$

Por su parte, el parámetro atractivo dependiente de la temperatura se define como:

$$a_i(T) = a_{c,i}\alpha_i(T) \tag{3.29}$$

donde el valor del parámetro atractivo en el punto crítico está dado por:

$$a_{c,i} = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \tag{3.30}$$

La función adimensional $\alpha_i(T)$, que incorpora el efecto de la temperatura y del factor acéntrico, se expresa como:

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{T_{r,i}}\right)\right]^2 \tag{3.31}$$

donde $T_{r,i} = T/T_{c,i}$ es la temperatura reducida del componente i; y el parámetro m_i se calcula a partir del factor acéntrico ω_i mediante la correlación original propuesta por Peng y Robinson:

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \tag{3.32}$$

Para el caso de mezclas multicomponente, el parámetro atractivo global se obtiene mediante la regla de mezcla cuadrática:

$$a = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} y_i y_j a_{ij} \tag{3.33}$$

donde el término cruzado a_{ij} se define como:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij}) \tag{3.34}$$

siendo k_{ij} el parámetro de interacción binaria (adimensional), que se ajusta generalmente a partir de datos experimentales de equilibrio líquido–vapor.

Finalmente, el parámetro repulsivo global de la mezcla se calcula como:

$$b = \sum_{i=1}^{n} y_i b_i \tag{3.35}$$

Soave-Redlich-Kwong Polar (SRK-Polar)

La expresión de la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong en su forma original es en función de presión, volumen y temperatura (Soave, 1972):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V\left(V+b\right)} \tag{3.36}$$

También es posible expresarla en su forma cúbica adimensional (en función del factor de compresibilidad):

$$Z^3 - Z^2 + \left(A - B - B^2\right) Z - AB = 0 \tag{3.37}$$

Luego, el coeficiente de fugacidad se puede obtener con la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong según la ecuación 3.38:

$$\ln \varphi_i^v = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B}\left[\frac{2\sum_{j=1}^{n} y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right] \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \tag{3.38}$$

donde P corresponde a la presión total del sistema (Pa); T es la temperatura absoluta (K); V es el volumen molar (m^3 mol^{-1}); R es la constante universal de los gases (J mol^{-1} K^{-1}); Z es el factor de compresibilidad, definido como $Z = PV/(RT)$ (adimensional); $a(T)$ es el parámetro atractivo de la ecuación de estado, dependiente de la temperatura (Pa m^6 mol^{-1}); b es el parámetro repulsivo asociado al volumen propio de las moléculas (m^3 mol^{-1}); A y B son los parámetros adimensionales de la ecuación de estado, definidos como $A = a(T)P/(R^2T^2)$ y $B = bP/(RT)$, respectivamente.

Asimismo, φ_i representa el coeficiente de fugacidad del componente i (adimensional); b_i es el parámetro repulsivo del componente puro i (m^3 mol^{-1}); a_i es el parámetro atractivo del componente puro i (Pa m^6 mol^{-1}); a_{ij} corresponde al parámetro de interacción entre los componentes i y j (Pa m^6 mol^{-1}), definido como $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij})$, donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria (adimensional); y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor (adimensional); y n representa el número total de componentes del sistema.

El parámetro repulsivo b_i, asociado al volumen propio de las moléculas, se calcula a partir de las propiedades críticas según:

$$b_i = 0,08664\frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \tag{3.39}$$

Es importante resaltar, que en caso de mezclas el parámetro b global se expresa como:

$$b = \sum_{i=1}^{n} y_i b_i \tag{3.40}$$

Por su parte, el parámetro atractivo $a_i(T)$ se define como:

$$a_i(T) = a_{c,i}\alpha_i(T) \tag{3.41}$$

donde $a_{c,i}$ corresponde al valor del parámetro atractivo en el punto crítico:

$$a_{c,i} = 0.42747\frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \tag{3.42}$$

y $\alpha_i(T)$ es una función adimensional que incorpora el efecto de la temperatura y del factor acéntrico del componente. Para la ecuación SRK, esta función se expresa como:

$$\alpha_i^{1/2}(T) = 1 + m_i\left(1 - \sqrt{T_{r,i}}\right) - p_i(1 - T_{r,i})(0.7 - T_{r,i}) \tag{3.43}$$

donde $T_{r,i} = T/T_{c,i}$ es la temperatura reducida. El parámetro m_i depende únicamente del factor acéntrico ω_i y se calcula según la correlación propuesta por Mathias, 1983:

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \tag{3.44}$$

El término adicional p_i corresponde a la corrección por polaridad, introducida para mejorar la predicción del equilibrio de fases en compuestos polares como el metanol y el agua. Este parámetro es empírico y se ajusta a partir de datos experimentales de presión de vapor, permitiendo extender la aplicabilidad de la ecuación SRK a sistemas no ideales con interacciones dipolares significativas.

Por ultimo, es importante notar que para el caso de mezclas, el parametro a global se expresa como:

$$a = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} y_i y_j a_{ij} \tag{3.45}$$

Para el caso de las ecuaciones de estado cúbicas, los coeficientes de interacción binaria se exponen en la tabla 3.7 (Aspen Technology, Inc., 2023):

Tabla 3.7: Coeficientes de interacción binaria para los componentes de interés

	CO	**CO_2**	**H_2**	**H_2O**	**CH_4**	**N_2**	**CH_3OH**
CO		0,1164	$-7{,}00 \times 10^{-4}$	$-0{,}5594$	$2{,}04 \times 10^{-2}$	$1{,}30 \times 10^{-2}$	0
CO_2	0,1164		0,1164	$-0{,}12155$	$9{,}56 \times 10^{-2}$	$-1{,}71 \times 10^{-2}$	$1{,}70 \times 10^{-2}$
H_2	$-7{,}00 \times 10^{-4}$	0,1164		$-0{,}7544$	$1{,}00 \times 10^{-4}$	$-1{,}00 \times 10^{-3}$	0
H_2O	$-0{,}5594$	$-0{,}12155$	$-0{,}7544$		0,5	$-0{,}69648$	$-9{,}00 \times 10^{-2}$
CH_4	$2{,}04 \times 10^{-2}$	$9{,}56 \times 10^{-2}$	$1{,}00 \times 10^{-4}$	0,5		$3{,}12 \times 10^{-2}$	$-3{,}50 \times 10^{-2}$
N_2	$1{,}30 \times 10^{-2}$	$-1{,}71 \times 10^{-2}$	$-1{,}00 \times 10^{-3}$	$-0{,}69648$	$3{,}12 \times 10^{-2}$		$-0{,}2141$
CH_3OH	0	$1{,}70 \times 10^{-2}$	0	$-9{,}00 \times 10^{-2}$	$-3{,}50 \times 10^{-2}$	$-0{,}2141$	

Para llevar a cabo un modelado preciso del equilibrio de fases y del comportamiento cinético en la síntesis de metanol, es fundamental contar con las propiedades termofísicas de cada una de las especies involucradas. Estos parámetros permiten calcular propiedades derivadas como la fugacidad, la densidad y los coeficientes de actividad mediante ecuaciones de estado (como SRK o PR). Entre estas propiedades se encuentran (Sandler, 2006):

Presión (P_c) y Temperatura Crítica (T_c): Representan el punto máximo en el que las fases líquida y gaseosa pueden coexistir en equilibrio.

Factor Acéntrico (ω): Parámetro que mide la desviación de la esfericidad de las moléculas; es crucial para mejorar la predicción de la presión de vapor.

Factor de Corrección por Polaridad (p): Ajuste necesario para componentes altamente polares, como el agua y el metanol que presentan interacciones moleculares fuertes no consideradas en los modelos de fluidos simples. Este factor es utilizado por la EoS Soave-Redlich-Kwong polar (Mathias, 1983).

En la tabla 3.8 se presentan los valores para cada componente (Van Bennekom et al., 2012):

Tabla 3.8: Propiedades críticas, factores acéntricos y factores de corrección por polaridad para los componentes involucrados en la síntesis de metanol.

	CO	CO_2	Metanol	H_2	Agua	CH_4	N_2
P_c (MPa)	3.494	7.374	8.097	1.293	22.064	4.599	3.398
T_c (K)	132.85	304.12	512.64	32.98	647.14	190.56	126.19
ω (–)	0.045	0.225	0.565	−0.217	0.344	0.011	0.0372
p (–)	0	0	0.2359	0	0.1277	0	0

PC-SAFT

Por otro lado, se encuentra el modelo PC-SAFT (Gross & Sadowski, 2001) que no corresponde al grupo de ecuaciones de estado cúbicas. Esta ecuación de estado plantea que las moléculas se conciben como cadenas compuestas por segmentos esféricos. El potencial de interacción entre los

segmentos de una cadena se rige por un potencial de pozo cuadrado modificado, lo cual permite describir la repulsión suave y la atracción dispersiva.

Para definir un componente puro no asociativo, el modelo requiere tres parámetros fundamentales: Número de segmentos por cadena (m). Diámetro del segmento, independiente de la temperatura (σ). Profundidad del potencial o energía de interacción entre segmentos (ϵ/k).

El punto de partida de PC-SAFT es la energía libre de Helmholtz residual (A^{res}), a partir de la cual se derivan todas las demás propiedades termodinámicas. La contribución total se expresa como la suma de una parte de cadena dura (hard-chain) y una parte atractiva o de dispersión:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc}$$

Donde A^{res} es la energía libre de Helmholtz residual, N es el número total de moléculas, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. Los términos $\tilde{a}^{hc}$ y $\tilde{a}^{disp}$ corresponden a las contribuciones de cadena dura (hard-chain) y de dispersión (dispersion), respectivamente.

La Contribución de Cadena Dura ($\tilde{a}^{hc}$) representa la energía de formación de la cadena a partir de esferas duras independientes, basada en la teoría de perturbación termodinámica de primer orden de Wertheim; Contribución de Dispersión ($\tilde{a}^{disp}$): Da cuenta de las fuerzas atractivas de largo alcance (Van der Waals) entre las cadenas, utilizando la teoría de perturbación de Barker y Henderson.

Por su parte, el término $\tilde{a}^{assoc}$ representa la contribución por asociación, fundamental para modelar sistemas con interacciones altamente direccionales como los puentes de hidrógeno entre el agua y el metanol, y se define matemáticamente como:

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right]$$

Donde M_i es el número de sitios de asociación activos en la molécula del componente i, y X^{A_i} es la fracción de moléculas del componente i que no están asociadas en el sitio específico A_i, calculada resolviendo iterativamente el balance de sitios a partir de la densidad numérica y el volumen del pozo de asociación. Para efectos de las simulaciones, Aspen Plus emplea los parámetros y esquemas de asociación internos (banco de datos AP-VLE-IG / PURE32).

La ecuación de estado se puede expresar en términos del factor de compresibilidad, sumando las contribuciones del gas ideal (id) y la parte residual derivada respecto a la densidad reducida (η) a temperatura (T) y composición (x_i) constantes, como se muestra a continuación:

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T,x_i}$$

Para sistemas multicomponentes, se definen parámetros promedio de la mezcla. El número medio de segmentos ($\bar{m}$) se calcula como:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i$$

Para las interacciones entre segmentos de distintos componentes (i, j), se utilizan las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}(1 - k_{ij})$$

Donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria introducido para corregir las interacciones entre cadenas distintas.

El coeficiente de fugacidad (φ_k), vital para los cálculos de Equilibrio Líquido-Vapor (ELV), se relaciona con el potencial químico residual (μ_k^{res}) derivado de la energía de Helmholtz residual:

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} - \ln Z$$

Es importante destacar que PC-SAFT utiliza una serie de constantes universales (a_{ij} y b_{ij}) obtenidas al ajustar datos experimentales de series homólogas como los n-alcanos, lo que le otorga una gran capacidad predictiva para una amplia variedad de fluidos industriales.

3.2.6 Balances de Materia, Energía y Presión

El comportamiento macroscópico del reactor catalítico de lecho fijo puede describirse mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que representan los balances de materia, energía y cantidad de movimiento (caída de presión). Para un reactor tipo PFR, es conveniente formular los balances en función de la masa acumulada de catalizador W_{cat}, lo cual permite relacionar directamente la evolución de la composición y la conversión con la cantidad de catalizador a lo largo del lecho.

El balance de materia en un reactor catalítico PFR se expresa de la siguiente forma (ver ecuación 3.46):

$$\frac{dF_i^V}{dW_{cat}} = r_i' \tag{3.46}$$

donde F_i^v corresponde al flujo molar de la especie i en la fase vapor ($\mathrm{mol\,s^{-1}}$), W_{cat} es la masa acumulada de catalizador ($\mathrm{kg_{cat}}$ y r_i') representa la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador ($\mathrm{mol\,kg_{cat}^{-1}\,s^{-1}}$). El índice i denota las especies consideradas en el modelo, típicamente CO, CO_2, CH_3OH, H_2, H_2O y CH_4.

Para el balance de energía, considerando un reactor con intercambio de calor en contra corriente

se tiene la variación de la entalpía de formación de cada especie con la temperatura, que se calcula mediante la ecuación 3.47:

$$\Delta H_{f,i}(T) = \Delta H_{f,i}(298.2\ \mathrm{K}) + \int_{T=298.2\ \mathrm{K}}^{T} Cp_i(T)\,\mathrm{d}T \tag{3.47}$$

donde $\Delta H_{f,i}(T)$ es la entalpía molar de formación de la especie i a la temperatura T ($\mathrm{J\,mol^{-1}}$), $\Delta H_{f,i}(298.2\,\mathrm{K})$ corresponde a la entalpía estándar de formación ($\mathrm{J\,mol^{-1}}$) y $Cp_i(T)$ es la capacidad calorífica molar a presión constante ($\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$), usualmente representada mediante correlaciones polinómicas.

Para un reactor de flujo pistón (PFR) multitubular que opera bajo un régimen no isotérmico y no adiabático, el perfil axial de temperatura a lo largo del lecho catalítico está gobernado por el equilibrio entre el calor generado por las reacciones químicas exotérmicas y el calor removido simultáneamente por el fluido refrigerante en la chaqueta o carcasa.

El balance diferencial de energía por unidad de masa de catalizador (W_{cat}) se expresa explícitamente mediante la siguiente ecuación diferencial ordinaria (ecuación 3.48):

$$\frac{dT}{dW_{cat}} = \frac{-\sum_i (\Delta H_{f,i} \cdot \frac{dF_i}{dW_{cat}}) + \frac{4 \cdot U}{d_t \cdot \rho_b} \cdot (T - T_c)}{\sum_j F_j \cdot C_{p,j}} + \frac{dP}{dW_{cat}} \frac{R \cdot T}{Cp_{mix} \cdot P} \tag{3.48}$$

En esta expresión, T representa la temperatura absoluta en el interior del tubo del reactor en Kelvin, mientras que W_{cat} denota la masa de catalizador acumulada a lo largo de la coordenada axial en kilogramos. El término de generación calórica está indexado para cada reacción i, donde $\Delta H_{f,i}$ representa su respectiva entalpía de reacción o formación en $\mathrm{kJ \cdot kmol^{-1}}$ a la temperatura del sistema, y la derivada $\frac{dF_i}{dW_{\mathrm{cat}}}$ constituye la velocidad de reacción equivalente expresada como el cambio del flujo molar del componente i por unidad de masa de catalizador en $\mathrm{kmol \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}}$. Por su parte, el término de remoción energética incorpora el coeficiente global de transferencia de calor entre el lecho del reactor y el refrigerante (U) expresado en $\mathrm{kW \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$, el diámetro interno de un tubo del reactor (d_t) en metros, la densidad aparente del lecho catalítico empacado (ρ_b) en $\mathrm{kg_{cat} \cdot m^{-3}}$, y la temperatura local del fluido refrigerante en la chaqueta (T_c) en Kelvin. El denominador de este primer bloque pondera la inercia térmica del flujo mediante el producto sumatorio de F_j y $C_{p,j}$, los cuales constituyen el flujo molar en $\mathrm{kmol \cdot s^{-1}}$ y la capacidad calorífica ideal en $\mathrm{kJ \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}}$ para cada uno de los componentes j pertenecientes a la mezcla efluente.

Finalmente, el segundo bloque del lado derecho de la ecuación incorpora el término aditivo multiplicativo entre el gradiente de presión axial respecto a la masa de catalizador ($\frac{dP}{dW_{\mathrm{cat}}}$) en $\mathrm{Pa \cdot kg_{cat}^{-1}}$ y el factor de compresibilidad volumétrica simplificado, compuesto por la constante universal de los gases (R) en $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$, la temperatura absoluta (T), la capacidad calorífica molar promedio de la mezcla (Cp_{mix}) en $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ y la presión total del sistema (P) en Pascales.

Esta contribución da cuenta explícita del cambio de temperatura provocado por la compresión o expansión adiabática del gas debido a la pérdida de carga a lo largo del lecho empacado, cuyo gradiente de presión se acopla formalmente a las variables geométricas y de flujo del sistema en los apartados posteriores mediante la ecuación de Ergun. Debido a que el sistema opera con agua presurizada en contracorriente, la variable T_c evoluciona axialmente acoplada a un balance térmico paralelo en el lado de la carcasa, siendo la expresión matemática fiel a los gradientes térmicos reales de la operación industrial.

Como aclaración, Cp_{mix} (la capacidad calorífica molar promedio de la mezcla $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$), es definida en la ecuación 3.49:

$$Cp_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{N} y_i \, Cp_i \tag{3.49}$$

Por último La caída de presión a lo largo del lecho fijo catalítico se estima mediante la ecuación de Ergun, que relaciona el gradiente de presión con las propiedades del fluido y la estructura del lecho (ecuación 3.50):

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho D_p}\left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}\right)\left[\frac{150(1-\epsilon)\mu}{D_p} + 1.75G\right] \tag{3.50}$$

donde P es la presión (Pa), z es la coordenada axial del reactor (m), G es la velocidad másica superficial del gas ($\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}$), ρ es la densidad del gas ($\mathrm{kg\,m^{-3}}$), μ es la viscosidad dinámica (Pa s), D_p es el diámetro equivalente de partícula del catalizador (m) y ε es la porosidad del lecho (adimensional).

Para acoplar la caída de presión con los balances formulados en función de W_{cat}, se emplea la relación geométrica:

$$\frac{dP}{dW_{cat}} = \frac{dP}{dz}\,\frac{dz}{dW_{cat}}, \qquad \text{con} \qquad \frac{dW_{cat}}{dz} = \rho_{cat}(1-\varepsilon)A \tag{3.51}$$

donde ρ_{cat} es la densidad aparente del lecho catalítico ($\mathrm{kg_{cat}\,m^{-3}}$) y A es el área transversal del reactor ($\mathrm{m^2}$). De esta forma, el sistema de ecuaciones diferenciales queda completamente acoplado, permitiendo calcular perfiles de composición, temperatura y presión a lo largo del reactor bajo condiciones representativas de síntesis industrial de metanol.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

En este capítulo se presenta la metodología empleada para modelar y analizar la síntesis de metanol a partir de CO_2 e hidrógeno en un reactor industrial tipo Lurgi. El sistema fue descrito mediante balances de materia, energía y presión en un reactor PFR multitubular, incorporando cinética heterogénea tipo Langmuir–Hinshelwood y modelos termodinámicos avanzados.

El análisis se desarrolló en Matlab y Aspen Plus, considerando equilibrio químico y equilibio de fases a alta presión. Finalmente, los resultados fueron validados con datos industriales reales y evaluados bajo escenarios idealizados y realistas de operación.

4.1 Definición del sistema

El sistema escogido es un reactor Plug-Flow (PFR) de tipo *steam raising converter* (SRC) (ver tabla 3.2 y figura 3.7b), específicamente se selecciona el reactor Lurgi *Boiling Water Reactor* (BWR) por su mayor popularidad como tecnología aplicada en plantas (ver tabla 3.4).

El reactor es considerado un sistema unidimensional en estado estacionario, asumiendo un comportamiento tipo plug-flow y propiedades promedio en la sección transversal; este sistema fue definido según la figura 4.1 (Sarvestani et al., 2024):

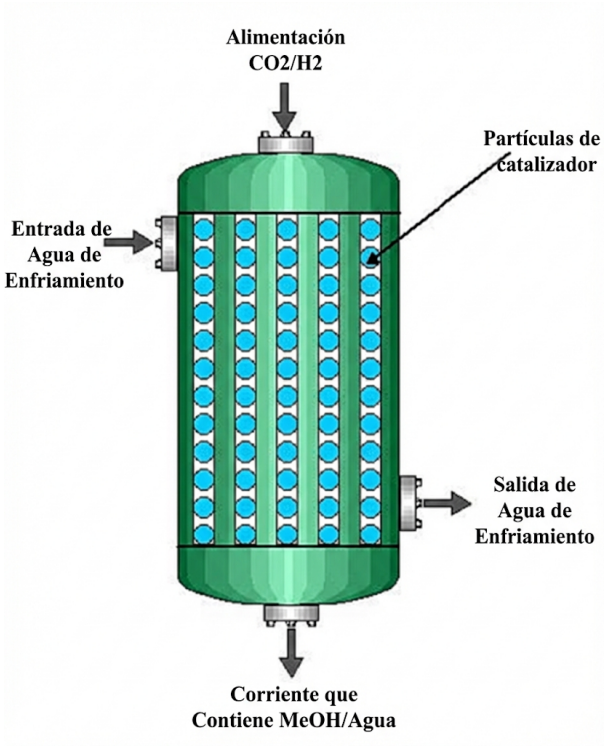


Figura 4.1: Figura de un reactor Lurgi convencional utilizado en la producción de metanol.

Como se muestra en la ilustración del reactor Lurgi, el sistema consta de 4 flujos de materia: Flujo de Alimentación CO_2/H_2, flujo de salida del PFR, flujo de entrada de agua de enfriamiento y el flujo de salida del agua de enfriamiento. También consta del equipo PFR multitubular, incluyendo el catalizador en su interior.

Dado lo anterior, para tener mayor punto de comparación y validez, los parametros y especificaciones del sistema se escogieron de una planta existente, específicamente del reactor Lurgi de la planta de metanol de Tuha Oil field Company, Xinjiang, China.

En la siguiente tabla (tabla 4.1) se presentan las especificaciones del reactor con catalizador (Chen et al., 2011):

Tabla 4.1: Especificaciones del reactor y del catalizador a simular.

Parámetro	**Valor**
Diámetro del tubo del reactor [m]	0,04
Longitud del reactor [m]	7
Número de tubos	1620
Forma de la partícula de catalizador	Cilindro
Diámetro del catalizador [mm]	5,4
Altura de la partícula de catalizador [mm]	5,2
Densidad de partícula del catalizador [$\mathrm{kg\,m^{-3}}$]	1190
Fracción de vacío del lecho [−]	0,285
Coeficiente de transferencia de calor [$\mathrm{J\,s^{-1}\,K^{-1}\,m^{-2}}$]	118,44

De estos datos (tabla 4.1), se hace posible extraer el área transversal total de flujo (A_T) a través de la cual circula la mezcla gaseosa se determinó multiplicando el área interna de un único tubo por el número total de tubos (N_t), siguiendo la expresión:

$$A_T = N_t \cdot \left(\frac{\pi \cdot d_t^2}{4} \right) = 1620 \cdot \left(\frac{\pi \cdot (0,04 \text{ m})^2}{4} \right) \approx 2,0358 \text{ m}^2$$

Por otra parte, la transferencia de calor externa hacia la chaqueta de enfriamiento está condicionada por el área superficial interna total de intercambio térmico (A_H). Esta propiedad macroscópica se calculó a partir del perímetro húmedo de los tubos y la longitud total del equipo mediante:

$$A_H = N_t \cdot (\pi \cdot d_t \cdot L) = 1620 \cdot (\pi \cdot 0,04 \text{ m} \cdot 7,0 \text{ m}) \approx 1425,03 \text{ m}^2$$

La cantidad de materia activa responsable de la conversión catalítica se cuantificó a través de la masa total de catalizador ($W_{\text{cat, total}}$) cargada en el reactor. Utilizando el volumen neto disponible de los tubos y la densidad aparente del lecho empacado ($\rho_b = 1190 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot (1 - 0,285)$, correspondiente al catalizador industrial comercial de $CuO/ZnO/Al_2O_3$), la masa total se define como:

$$W_{\text{cat, total}} = A_T \cdot L \cdot \rho_b = 2,0358 \text{ m}^2 \cdot 7,0 \text{ m} \cdot 1190 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot (1 - 0,285) \approx 12125,12 \text{ kg}$$

Finalmente, la relación entre la masa de catalizador acumulada (W_{cat}) en cualquier punto del reactor y la coordenada de posición axial (z), necesaria para acoplar las ecuaciones diferenciales de balance de materia, energía y pérdida de carga, se muestra en la siguiente función:

$$W_{\text{cat}}(z) = A_T \cdot \rho_b \cdot z = \left(1732,16 \frac{\text{kg}}{\text{m}} \right) \cdot z$$

Donde z representa la distancia medida desde la entrada del lecho en metros ($0 \leq z \leq L$).

Adicionalmente, en la siguiente tabla (tabla 4.2) se presentan los parámetros de entrada del reactor (Chen et al., 2011):

Tabla 4.2: Datos a la entrada del reactor Lurgi de la planta de metanol de Tuha Oil field Company, Xinjiang, China.

Propiedad	**Alimentación**	**Agua refrigerante**
Temperatura [°C]	225	220
Presión [bar]	69,7	29
Flujo molar [kmol·h^{-1}]	6264,8	766,0
Flujo másico [kg·h^{-1}]	57 282,8	13 800,0
Fracción de vapor	1	0
Flujo volumétrico [m^3·h^{-1}]	3835,4	13,8
Flujos másicos de los componentes [kg·h^{-1}]		
CO	10 727,9	–
CO_2	23 684,2	–
H_2	9586,5	–
H_2O	108,8	13 800,0
Metanol	756,7	–
CH_4	4333,1	–
N_2	8072,0	–
Etanol	0,6	–
Propanol	–	–
formiato de metilo	13,0	–

Luego, el sistema debe incluir (dependiendo del caso): CO, CO_2, H_2,H_2O, CH_3OH, CH_4 y N_2. Sus propiedades físicas y térmicas son extraidas de National Institute of Standards and Technology, 2026.

4.2 Modelado del sistema

4.2.1 Equilibrio de fases

Se realizó una simulación del sistema utilizando Matlab y confirmando con Aspen Plus, con la finalidad de determinar si hay convergencia para un equilibrio líquido-vapor a las condiciones de las tablas 5.3 y 5.4:

- Se utilizaron las propiedades de las tablas 3.7 y 3.8 para cada componente.
- Asumiendo las composiciones químicas a la salida del reactor catalítico (las composiciones presentadas en las tablas 5.3 y 5.4), se evaluó la termodinámica del sistema utilizando las

ecuaciones de estado Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong polar en Matlab, mientras que en Aspen Plus se incluye PC-SAFT (solo en Aspen Plus).

- Se contrastaron los parámetros en base a la información experimental/teórica de equilibrio de fases disponible en la literatura con el fin de determinar, si es posible (o no), que cada ecuación de estado sea capaz de modelar el equilibrio de fases para este proceso.

Hay que resaltar que para la evaluación de EoS no fue (ni es) necesario modelar/simular el sistema, sólo son necesarias las condiciones de salida del reactor, que para este paso se asumió la temperatura, presión y composición que se encuentran en las tablas 5.3 y 5.4), razón por la cual no se realizó ningún balance de materia, energía ni presión a este punto.

4.2.2 Velocidad de reacción

En esta sección se simularon las reacciones del proceso de hidrogenación de CO_2 hacia metanol, integrando los balances de masa y energía en un entorno de simulación riguroso. El enfoque principal fue la validación de la tasa de reacción frente a datos de una operación industrial real.

Se seleccionó y utilizó dos de los modelos cinéticos más robustos y referenciados en la literatura técnica para este sistema:

1. Modelo de Vanden Bussche-Froment (VBF): Basado en un mecanismo tipo Langmuir -Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), el cual considera que la síntesis de metanol ocurre principalmente a partir de la hidrogenación directa del CO_2 y de la reacción RWGS.

2. Modelo de Graaf et al. (Reajustado): También basado en un mecanismo tipo Langmuir -Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), el cual considera las mismas reacciones que VBF, con la diferencia de que sí considera la reacción de hidrogenación de CO. Se utilizó la versión reajustada por F. Bisotti et al., 2021, que adapta los parámetros originales de Graaf para mejorar la precisión en rangos de presión y temperatura más cercanos a la operación comercial.

La finalidad de esta simulación es contrastar los dos modelos cinéticos más importantes para el proceso (Graaf et al. y Vanden Bussche-Froment) y determinar sus diferencias en las composiciones.

4.2.3 Equilibrio químico

El equilibrio químico se modeló según las ecuaciones 3.10, 3.20 y 3.21, las cuales impactan directamente en la velocidad de reacción y por ende, el posible equilibrio de fases, ya sea para el modelo de Vanden Bussche-Froment (ver ecuaciones 3.16 y 3.17) como el modelo de Graaf et al. (ver ecuaciones 3.3, 3.2 y 3.1) reajustado.

4.2.4 Balances de materia y energía

En tanto a balances de materia, se modeló segun la ecuación 3.46. Por su parte, el balance de de energía se realizó según las ecuaciones 3.47 y 3.48 para obtener el perfil de temperatura del reactor refrigerado por agua en contra corriente. Por último, se modeló la caida de presión dentro del lecho empacado del reactor mediante la ecuación de Ergun (ecuación 3.50).

4.3 Simulación del sistema

Para facilitar el seguimiento de las diferentes etapas de la simulación que se detallan a continuación, se estructuró una tabla de escenarios operativos (ver tabla D.1 en Anexo D), que separa con claridad la etapa de validación del modelo reactivo frente a datos de plantas industriales reales (condiciones de operación moderadas), de las etapas de análisis termodinámico puro y desempeño a elevadas presiones frente a referentes idealizados de la literatura técnica (300 bar).

4.3.1 Matlab

En primera instancia, se definió el sistema y sus propiedades (como en la sección "Definición del sistema"), con eso, en Matlab se simuló unicamente la reacción en estado gaseoso, es decir, en condiciones donde no existe equilibrio de fases, por lo que, la simulación solamente constó de de la simulación del reactor Lurgi de la planta de metanol Tuha Oil field Company, Xinjiang" utilizando las velocidades de reacción de Vanden Bussche-Froment (ver ecuaciones 3.16 y 3.17) y de Graaf et al. reajustado (ver ecuaciones 3.3, 3.2 y 3.1).

Siguiendo, por el lado de las ecuaciones de estado, sólo se utilizaron las cúbicas Soave-Redlich-Kwong y Peng Robinson, no se utilizó PC-SAFT por su mayor complejidad al momento de abordarla en código. Luego, para poder calcular y gráficar el perfil de presión, temperatura y de flujos del reactor, se empleó la función @ode23 en Matlab para resolver estas ecuaciones diferenciales.

A continuación, se presenta en la figura 4.2, esta metodología (explicada anteriormente), en un diagrama de bloques para una mejor comprensión:

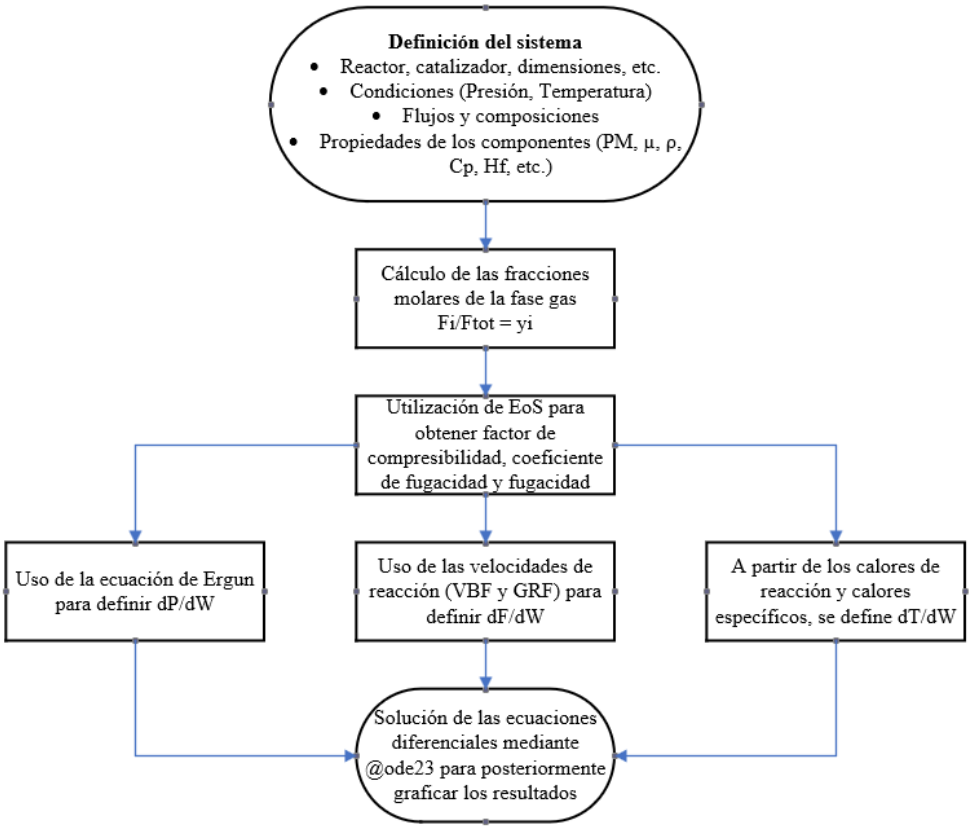


Figura 4.2: Diagrama de bloques de la metodología en Matlab

Para la resolución numérica del sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias ($\frac{dF_i}{dW_{\text{cat}}}$, $\frac{dT}{dW_{\text{cat}}}$ y $\frac{dP}{dW_{\text{cat}}}$), se seleccionó el resolvedor ode23. Si bien los modelos de reactores no isotérmicos industriales acoplados a cinéticas de adsorción pueden mostrar rigidez numérica, se realizó una evaluación preliminar comparativa utilizando resolvedores especializados para sistemas rígidos, específicamente ode23s y ode15s.

El error porcentual relativo de los flujos másicos a lo largo de longitud (eje axial) se cuantificó mediante la siguiente expresión matemática:

$$\text{Error } (\%) = \frac{\text{Ode23} - \text{Ode}_{\text{rígido}}}{\text{Ode}_{\text{rígido}}} \times 100\%$$

Donde $\text{Ode}_{\text{rígido}}$ representa alternadamente los resultados obtenidos por ode23s y ode15s. Como se exhibe detalladamente en las gráficas del Anexo C (Figuras C.1 y C.2), las desviaciones numéricas calculadas son relativamente pequeñas. El mayor porcentaje de error relativo a los 7 metros del reactor frente a ode23s no supera el $3 \times 10^{-2}\%$, mientras que la discrepancia con respecto a ode15s se mantiene en $5 \times 10^{-2}\%$. Esto demuestra que el sistema no presenta un fuerte grado de rigidez fuertemente bajo las condiciones de operación base. Entonces, se justificó el uso de ode23 debido a

su mayor simplicidad algorítmica y a su sustancial ahorro computacional.

4.3.2 Aspen Plus

Al igual que en el desarrollo en Matlab, la simulación en Aspen Plus requirió la especificación del sistema, los componentes puros y sus respectivas propiedades termodinámicas. Para el modelamiento del sistema de reacción, se utilizó el bloque RPlug, el cual fue configurado bajo un enfoque metodológico de dos etapas.

En la primera etapa, el reactor se parametrizó como un reactor de flujo pistón multitubular acoplado a las dimensiones de la planta real de Tuha Oil Field Company (ver tablas 4.1 y 4.2). La configuración térmica se definió como un sistema no isotérmico y no adiabático, gobernado por un perfil de temperatura variable con refrigerante en contracorriente (intercambio de calor). Por su parte, el lado del proceso incorporó la geometría de los tubos y las propiedades del lecho catalítico para calcular la caída de presión mediante la ecuación de Ergun (ver ecuación 3.50), mientras que el lado del refrigerante modeló la chaqueta empleando agua presurizada con cambio de fase por ebullición para la absorción del calor exotérmico. Esta primera configuración operativa se limitó estrictamente a una simulación en estado gaseoso homogéneo, actuando como la plataforma de validación preliminar para evaluar la convergencia conjunta y la precisión de los modelos cinéticos (VBF y Graaf reajustado) acoplados a las ecuaciones de estado.

Dado lo anterior, se presentan en las tablas 4.3 e 4.4 cómo se ajustaron las velocidades de reacción para el formato que acepta Aspen Plus, para Graaf et al. y Vanden Bussche-Froment respectivamente:

Tabla 4.3: Parámetros ajustados para Aspen Plus del modelo cinético de Graaf et al. reajustado.

	Hidrogenación de CO2		**Reversibilidad agua–gas shift**		**Hidrogenación de CO**	
	Directa	**Reversa**	**Directa**	**Reversa**	**Directa**	**Reversa**
A	-54,3085	-6,8936	-48,5520	-53,2239	-42,1660	9,9207
B	9212,6534	2152,9275	9212,6534	13985,9123	1796,4879	-10036,4970
	Adsorción					
	Término 1	**Término 2**	**Término 3**	**Término 4**	**Término 5**	**Término 6**
A	-5,7565	-30,8966	-23,7454	-48,8854	-35,8878	-61,0278
B	0	11709,1653	1796,4879	13505,6531	9212,6534	20921,8186

Tabla 4.4: Parámetros ajustados para Aspen Plus del modelo cinético de Vanden Bussche–Froment.

	Hidrogenación de CO_2		**Reversibilidad agua–gas shift**	
	Directa	**Reversa**	**Directa**	**Reversa**
A	-29,8693	17,5455	4,8039	0,1320
B	4413,5094	-2646,2165	-11397,5970	-6624,3379
	Adsorción			
	Término 1	**Término 2**	**Término 3**	**Término 4**
A	0	8,1471	-6,4520	-34,9509
B	0	0	2068,3214	14928,0676

Luego que se definió el sistema y la cinética química, se cumplió con la información requerida en Aspen Plus para poder simular.

En la segunda etapa, la metodología se orientó a evaluar el fenómeno de condensación in situ provocado por la alta tasa de producción de metanol y agua dentro del lecho. Debido a que las limitaciones cinéticas convencionales impiden observar el límite termodinámico de una mezcla reactiva condensable en longitudes comerciales, se procedió a configurar un escenario de reactor químicamente "infinito". Para forzar este estado, las dimensiones del bloque RPlug se sobredimensionaron drásticamente, incrementando el diseño a 9999 tubos catalíticos y extendiendo la longitud axial hasta 45 metros (manteniendo las otras caracteristicas del reactor iguales). Matemáticamente, la imposición de un volumen que tiende al infinito ($V \to \infty$) fuerza a que el gradiente espacial de los flujos molares de todos los componentes se anule en el tramo final del equipo, cumpliendo con la condición límite:

$$\lim_{W_{\text{cat}} \to \infty} \frac{dF_i}{dW_{\text{cat}}} = 0$$

Esta condición de frontera obliga a que las velocidades netas de reacción se aproximen a cero ($r_i \to 0$), lo que significa que se alcanza el valor de la constante de equilibrio químico (K_{eq}), induciendo un estado donde la energía libre de Gibbs de reacción se anula ($\Delta G_{\text{reacción}} = 0$). Al forzar este límite termodinámico en presencia de la ecuación de estado SRK-Polar, el simulador resuelve simultáneamente el equilibrio químico y el equilibrio de fases líquido-vapor mediante la igualdad de fugacidades ($f_i^V = f_i^L$), Es imperativo destacar que esta segunda etapa de modelamiento multifásico se ejecutó de forma exclusiva en el entorno de Aspen Plus. Lo anterior se justifica debido a que el software posee algoritmos multifásicos robustos. La programación de este nivel de acoplamiento en Matlab fue descartada debido a su extrema complejidad matemática, los elevados tiempos de cómputo requeridos para resolver bucles iterativos de fugacidad en cada paso de integración diferencial, y el riesgo latente de divergencia numérica ante la aparición de una

segunda fase física.

4.3.3 Condiciones de simulación

Condiciones de simulación para validación industrial de los modelos cinéticos

La precisión de los modelos cinéticos se evaluó comparando los resultados de la simulación con los datos de salida de la planta "Tuha Oil field Company, Xinjiang", presentados en Chen et al., 2011 expuestos en la tabla 4.2. El procedimiento a estas condiciones es el siguiente:

1. Se ingresó las condiciones exactas de alimentación (flujos de componentes, T y P) de la planta industrial al modelo, trabajando únicamente en estado gaseoso (sin equilibrio de fases). También se ingresaron las condiciones del flujo de servicio (agua).

2. Se ejecutó la simulación para ambos modelos cinéticos manteniendo fija la ecuación de estado SRK-Polar, y se calcularon los perfiles de temperatura, presión y composición del gas a través del reactor.

3. Finalmente, se calculó el error relativo porcentual ($\%Error$) para los flujos de masa, presión y temperatura a la salida. Esto es respecto a los valores reales de la planta Tuha Oil Field company y para una mejor visualización, se creó la plantilla de tabla (ver tabla 4.5) que posteriormente se rellenó (Chen et al., 2011):

Tabla 4.5: Resultados a la salida del reactor Plug Flow de la planta Tuha Oil Field Company

Variables	**Salida PFR**	**%Error GRF Reajustado**	**%Error VBF**
Presión (bar)	66,7		
Temperatura (°C)	255		
CO (kg/h)	4921		
CO_2 (kg/h)	18316,4		
Metanol (kg/h)	11283,1		
H_2 (kg/h)	8013,7		
Agua (kg/h)	2309,3		
N2 (kg/h)	8072		
CH4 (kg/h)	4333,1		
EOS	No Aplica	SRK polar	SRK polar

Identificación del punto de rocío (Gráfico de punto de rocío P-T)

Para construir la curva de punto de rocío en el diagrama de presión-temperatura (P-T), se implementó un algoritmo de búsqueda iterativa en Aspen Plus. Este procedimiento evitó la

ambigüedad matemática de la condición límite $V_f = 1,0$ en la región de una única fase de vapor sobrecalentado, definiendo el punto de rocío estrictamente como la frontera física de transición de fase donde ocurre la incidencia de la primera gota de líquido. El flujo de trabajo se detalla a continuación:

Definición de las Condiciones de Contorno: Se fijó la composición molar global de la alimentación gaseosa correspondiente a un efluente de referencia, siendo esta las fracciones volumétricas de $H_2/CO/CO_2/CH_4$ con valores de 67,0 / 24,4 / 3,5 / 5,1 vol %, respectivamente. El modelo de propiedades base se mantuvo constante utilizando la ecuación de estado SRK-Polar.

Variable de la Presión: El espacio de fases se barrió sistemáticamente variando la presión operativa del sistema en un rango discreto desde 12,5 MPa hasta 30,0 MPa, utilizando intervalos de paso fijos de 0,5 MPa.

Búsqueda Iterativa de la Frontera de Fases: Para cada nivel de presión prescripto, se ejecutó el modelo del reactor de longitud sobredimensionada ("reactor infinito"), variando de forma iterativa la temperatura de entrada del fluido (T_{entrada}). El criterio numérico estricto para localizar la frontera de fase consistió en identificar la temperatura máxima tolerable que mantuviera la condición de vapor saturado, acoplada a un análisis de perturbación térmica negativa discreta ($\Delta T = -1$ K).

Criterio de Convergencia y Validación: Una coordenada $(P, T_{\text{rocío}})$ se validó como un punto legítimo de la curva de rocío si, y solo si, se cumplían simultáneamente las siguientes condiciones de tolerancia:

$$V_f(T_{\text{rocío}}) = 1,0 \implies L_f(T_{\text{rocío}}) = 0,0$$

$$V_f(T_{\text{rocío}} - 1 \text{ K}) \leq 0,99 \implies L_f(T_{\text{rocío}} - 1 \text{ K}) \geq 0,01$$

Este criterio de cota inferior garantizó que la temperatura registrada correspondiera exactamente al punto de saturación (frontera de entre fase vapor y ELV) y no a un estado sobrecalentado.

Distribución de Fases vs. Temperatura

Para evaluar el impacto de la temperatura en la formación de líquido, se realizaron simulaciones de sensibilidad térmica, con un algoritmo similar al anterior ("Identificación del punto de rocío"), con la diferencia de que aquí se varió la temperatura:

1. Inicio: Se fijó la presión de operación industrial (19,7 MPa) y la composición de entrada ($H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol) para observar el desplazamiento de la zona de condensación según el modelo cinético aplicado.

2. La temperatura inicial se cambió de 418 K hasta 513 K, habiendo una simulación para cada temperatura. Para cada caso (cada temperatura), se obtiene la fracción de vapor (V_f), la fracción de líquido (L_f) y las composiciones individuales en cada fase.

3. Finalmente, se recopilan todas las variables dependientes y se grafican con la variable independiente (la temperatura).

Gases Permanentes vs. Temperatura

Para el análisis de los gases permanentes, la metodología es exactamente la misma que en la "Distribución de fases vs. temperatura", pero con una diferencia, a la mezcla saliente sólo se consideraron los gases H_2, CO, CO_2 y CH_4, ignorando del análisis los demás componentes y el rango de la variable independiente (temperatura) que fue entre 473 K y 553 K, todo esto para tener un mejor contraste con la literatura. La finalidad fue graficar un porcentaje de cada "gas permanente" por cada valor de temperatura para poder, posteriormente, analizar sus cambios al variar la temperatura.

Equilibrio químico y de fases a alta presión

Por último, en este caso se simuló a condiciones de entrada al PFR 300 bar y 200°C, con composiciones de $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15/8/3 %vol. Esto se hizo con el PFR en condiciones reales, es decir, con el mismo comportamiento térmico a través del reactor (perfil de temperatura) obtenido en un principio y se simuló con las dos cinéticas químicas (VBF y GRF REF).

Cabe aclarar que para asegurar la reproducibilidad del análisis comparativo, se definieron dos escenarios de integración:

1. Escenario Ideal (Referencia): Integración de cinética de Graaf original con EOS SRK en condiciones isotérmicas y sin caída de presión.

2. Escenario Real (Este trabajo): Integración de cinéticas (VBF y Graaf reajustada) con EOS SRK-Polar, considerando el perfil térmico no isotérmico y la pérdida de carga en el lecho catalítico.

Ambos escenarios se aplican para el análisis de resultados de la identificación del punto de rocío, la distribución de fases vs. temperatura, los gases permanentes vs. temperatura y el análisis de resultados del equilibrio químico y de fases a alta presión.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1 Modelado del Equilibrio de Fases

La correcta simulación del equilibrio de fases (ELV) en la hidrogenación de CO_2 a metanol, es fundamental dado que el sistema resultante presenta una alta no-idealidad en la fase líquida. Esta no-idealidad está dominada por la presencia de componentes polares y fuertemente asociativos: metanol y agua.

La ecuación de estado (EoS) cúbica Peng-Robinson (PR), demostró ser inadecuada para este sistema (Ver Tabla 5.1):

Tabla 5.1: Ecuaciones de estado evaluadas para la simulación del proceso.

Ecuación de Estado	**Complejidad**	**Polaridad**	**¿Funciona?**
Peng–Robinson	Baja	No polar	No
Soave–Redlich–Kwong (Polar)	Baja–moderada	Polar y No polar	Sí
PC–SAFT	Muy alta	Polar y No polar	Sí

La falla de PR radica en su incapacidad para modelar las interacciones específicas de puente de hidrógeno (auto-asociación H_2O-H_2O y CH_3OH-CH_3OH,y co-asociación H_2O-CH_3OH). El término de atracción de PR trata todas las interacciones de forma promediada, subestimando drásticamente la no-idealidad de la fase líquida y resultando en una predicción errónea de los coeficientes de fugacidad y, por ende, del equilibrio de fases.

Por el contrario, el modelo PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) proporcionó una simulación exitosa. A pesar de su "muy alta complejidad". Su ventaja teórica es decisiva, ya que PC-SAFT es una EoS basada en la física molecular que incluye un término de contribución de asociación explícito. Este término está diseñado específicamente para cuantificar la energía de los puentes de hidrógeno, permitiendo una descripción físicamente consistente y precisa

del comportamiento de la mezcla líquida metanol-agua.

Asimismo, la ecuación Soave-Redlich-Kwong (Polar), también resultó viable. Este enfoque, de complejidad "baja-moderada", representa una adaptación de la EoS cúbica, utilizando reglas de mezcla avanzadas que adaptan la EoS.

De este modo, la no-idealidad de la fase líquida, que el modelo de actividad describe bien, se incorpora correctamente al cálculo de la fugacidad de la EoS, logrando una representación robusta del ELV sin la complejidad computacional de PC-SAFT.

5.2 Cinética Química

En primera instancia, es importante tener en cuenta que la expresión general de la cinetica Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) es la presentada en la ecuación 3.11.

En Aspen Plus se reordenaron los valores de modelos ya existentes de tal manera que el factor cinético (Kinetic factor) sea igual a 1 y, por ende, los parámetros a ingresar únicamente sean la Fuerza impulsora (Driving Force) y el término de Adsorción (Adsorption term).

Se consideraron dos modelos de cinética química, donde ambos son de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-W (LHHW): El modelo de Graaf et al. reajustado por (F. Bisotti et al., 2021). y el Modelo de Vanden Bussche-Froment, expresados en las ecuaciones: 3.3, 3.2 y 3.1 para Graaf et al. reajustado y 3.16 y 3.17 para Vanden Bussche-Froment. Loa parámetros para Aspen Plus, son presentados en las tablas 4.3 y 4.4.

El sistema definido es el reactor de síntesis de metanol cuasi-isotérmico Lurgi, de la planta Tuha oil field company (Xinjiang, China) en la figura A.1 (imagen referencial) en el Apéndice A. Se mencionan sus especificaciones en la tabla 4.1 en la sección Materiales y Métodos. Por otro lado, haciendo énfasis en la temperatura y presión de entrada al reactor (225 °C y 69,7 bar respectivamente), se tienen las condiciones y composiciones de la corriente de entrada 4.2 (Materiales y Métodos).

Por último, es importante mencionar también, el flujo de agua líquida que pasa por contraflujo en la coraza del reactor, ya que determinará el perfil de temperatura de éste y, por ende, la tasa de reacción.

Como primer resultado, se obtiene un perfil de temperatura completamente no-ideal, similar al obtenido en M. Bisotti et al., 2022, donde, debido a las caracteristicas exotérmicas del proceso al inicio del reactor, se eleva la temperatura, alcanzando un máximo, para posteriormente disminuir su temperatura progresivamente a lo largo del resto del reactor debido a la refrigeración.

A continuación, se muestra el perfil de temperatura simulado con el modelo cinético de Graaf et al., reajustado en la figura 5.1, aclarando que en el modelo de Vanden Bussche-Froment se obtienen resultados similares:

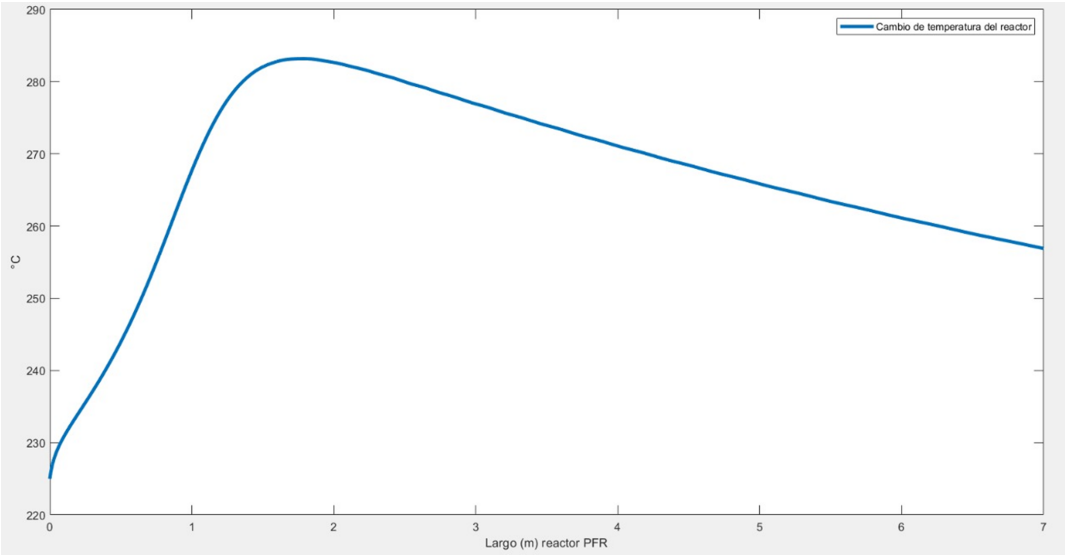


Figura 5.1: Perfil de temperatura del gas de síntesis a través del largo del reactor. $P_0 = 69{,}7$ bar (elaboración propia).

Del perfil de temperatura obtenido, se entiende que las condiciones en la industria (haciendo referencia a la refrigeración y transferencia de calor) son lejanas a la idealidad. Teniendo en cuenta esto, en la siguiente tabla (tabla 5.2) se exponen los resultados obtenidos para cada modelo cinético en porcentaje de error, comparados cada uno respecto a los valores reales medidos en la planta Tuha oil field company:

Tabla 5.2: Resultados de la simulación de la hidrogenación de CO_2 y comparación con datos industriales.

Variables	**Salida PFR**	**%Error Graaf et al. Reajustado**	**%Error VBF**
Presión (bar)	66,7	0,05	0,0063
Temperatura (°C)	255	0,85	0,67
CO (kg/h)	4921	−4,04	0,20
CO_2 (kg/h)	18316,4	−3,01	0,06
Metanol (kg/h)	11283,1	5,79	0,05
H_2 (kg/h)	8013,7	−1,31	0,03
Agua (kg/h)	2309,3	9,64	−0,34
N2 (kg/h)	8072	0	0
CH4 (kg/h)	4333,1	0	0
EOS	–	SRK polar	SRK polar

Los resultados de la tabla muestran que el modelo cinético de Vanden Bussche-Froment (VBF) es más preciso para representar el proceso industrial a presión baja. Dado esto, se realiza a continuación el análisis respectivo de cada modelo cinético.

El modelo Vanden Bussche-Froment (VBF) presenta un ajuste certero a los datos de la planta. El porcentaje de error para todos los componentes principales es inferior a ±1%. Destaca la predicción del Metanol, el producto de interés, con un error de apenas 0,05 %. De igual manera, los reactantes CO_2 (0,06 %) y H_2 (0,03 %), así como el CO (0,20 %) y el Agua (-0,34 %), se predicen con una precisión sobresaliente.

En contraste, el mmodelo Graaf et al. reajustado muestra desviaciones importantes. El error en la predicción de Metanol es de +5,79 % y el de Agua es de +9,64 %, lo que indica que el modelo sobreestima la conversión y la producción de productos. Simultáneamente, los errores negativos en los reactantes (CO: -4,04 %, CO_2: -3,01 %) confirman que el modelo predice un consumo de reactantes mayor al que realmente ocurre en el reactor industrial.

La notable diferencia en la precisión entre los dos modelos, a pesar de usar la misma EoS (SRK-Polar) y las mismas condiciones de alimentación, se atribuye fundamentalmente a la robustez y el rango de validez de los propios modelos cinéticos.

En relación con el rango de datos de los modelos cinéticos, la razón fundamental de la mejor predcción de VBF en este escenario radica en que las condiciones operacionales de la planta industrial de Tuha Oil se alinean con el dominio experimental del modelo. El modelo VBF fue desarrollado utilizando un conjunto de datos obtenidos en un reactor PFR tipo ICI, abarcando un rango para la relación de presiones parciales de entrada de $p_{CO}/p_{CO_2} = 0 - 4,1$ (Vanden Bussche & Froment, 1996).

A partir de los flujos de alimentación de la Tabla 4.2, la conversión a fracciones molares entrega composiciones de entrada reales de $y_{H_2} = 0,7593$, $y_{CO_2} = 0,0859$ y $y_{CO} = 0,0611$ (ver tabla E.1 Anexo E), lo que define una relación de presiones parciales inicial de $p_{CO}/p_{CO_2} = 0,711$. Al encontrarse este valor firmemente posicionado dentro del intervalo experimental de Bussche (0 a 4,1), se justifica la capacidad de respuesta del modelo y su menor margen de error global. Por su parte, el efluente calculado por la simulación arroja fracciones molares de salida de $y_{CH_3OH} = 0,0625$ y $y_{H_2O} = 0,0227$ (ver tabla E.2 Anexo E).

Por el contrario, el modelo de Graaf et al. fue ajustado empleando un reactor de laboratorio PFR tipo Haldor Topsoe MK-100 bajo un régimen de composiciones de entrada limitado a rangos de $y_{CO} = 0,1 - 0,2$ y $y_{CO_2} = 0,03 - 0,1$, acoplado a un espacio de salida de $y_{CH_3OH} = 0,01 - 0,15$ y $y_{H_2O} = 0,003 - 0,03$ (Graaf et al., 1986). Al contrastar estos límites con la operación real, se observa que si bien las fracciones de salida (0,0625 y 0,0227) (ver tabla E.2 Anexo E) se encuentran dentro del rango del autor, la fracción molar de alimentación $y_{CO} = 0,0611$ (ver tabla E.1 Anexo E) está por debajo del límite inferior requerido por el modelo (0,1).

Esta desviación obliga al algoritmo de Graaf a operar en una zona de extrapolación cinética para el monóxido de carbono, lo que altera el equilibrio competitivo por los sitios activos del catalizador. Esta inconsistencia en la entrada se traduce directamente en las desviaciones reportadas en la Tabla

5.2, donde el modelo sobreestima la producción de los condensables en un $+5,79\%$ para el metanol y un $+9,64\%$ para el agua, confirmando que el modelo de Graaf et al. pierde fidelidad cuando el proceso se aleja de las condiciones de idealidad de laboratorio.

5.3 Integración de resultados y evaluación de variables

5.3.1 Curva del Punto de Rocío Máximo

La curva de punto de rocío es una herramienta clave para esta integración, ya que representa la frontera de equilibrio termodinámico de la mezcla del flujo de salida del PFR, predicha por cada modelo cinético.

En la Figura 5.2 se comparan las curvas de punto de rocío para la mezcla de salida del reactor PFR (según presión y temperatura a la entrada del reactor), utilizando la EoS SRK-Polar bajo tres escenarios distintos, donde se varía el modelo cinético y las condiciones de operación:

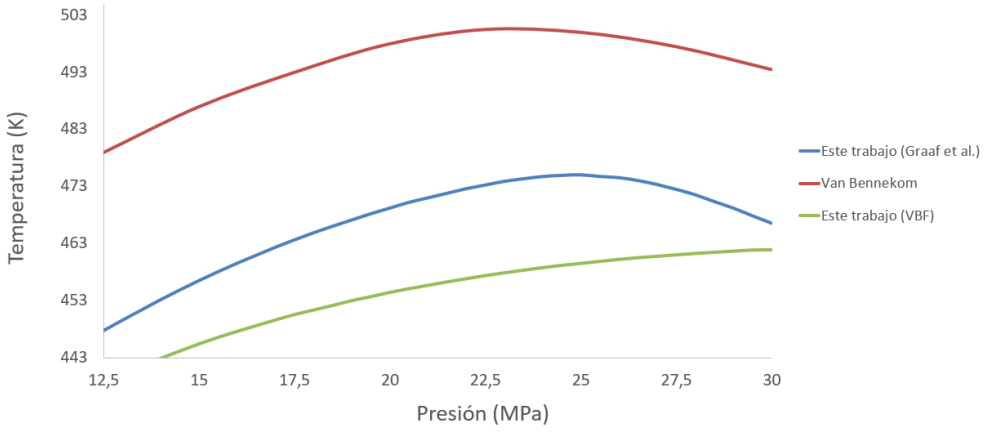


Figura 5.2: Comparación del máximo punto de rocío en gráfico de presión vs temperatura. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol. Curva roja: Condiciones ideales con modelo de Graaf et al. (original), obtenido del trabajo de Van Bennekom et al., 2012. Curva azul: Condiciones reales con modelo Graaf et al. reajustado. Curva verde: Condiciones reales con modelo Vanden Bussche-Froment.

La Curva Roja ((Van Bennekom et al., 2012)) representa un caso altamente idealizado (PFR isotérmico, sin ΔP), usando la cinética de Graaf et al. original, mientras que la Curva Azul (Este trabajo - Graaf et al.), utiliza la misma base cinética (Graaf et al. reajustado) pero aplicado a condiciones industriales reales (no isotérmico, con ΔP). Adicionalmente,la Curva Verde (Este trabajo - VBF) utiliza una cinética distinta a las anteriores (Vanden Bussche-Froment), con diferentes consideraciones, pero al igual que la curva Azul está aplicada en condiciones industriales reales (no isotérmico, con ΔP).

El análisis de las curvas de la figura 5.2 revela el impacto tanto de las condiciones de simulación (Ideales vs. Reales) como del modelo cinético (Graaf et al. vs. VBF).

Como se observa, las Curvas Azul y Verde se desplazan hacia temperaturas más bajas que la Curva Roja. Esto indica que el efluente del reactor simulado en condiciones reales, es menos condensable que el efluente del reactor idealizado (requiere menor T o mayor P para formar líquido). Este desplazamiento se debe a que las limitaciones del mundo real (transferencia de calor no ideal y caída de presión) impactan la conversión final y, por ende, la composición del gas de salida, diferenciándola del caso ideal.

Adicionalmente, sin importar los valores del punto de rocío, es posible notar que las curvas Roja y Azul son bastante similares en tanto a su forma, ya que, aunque no utilicen exactamente el mismo modelo cinético, si tienen la misma base, la de Graaf et al., por lo que pueden resultar en las mismas formas de curvas de rocío, pero distintos valores al someterse a distintas condiciones (Ideal vs. Real).

Por otro lado, la curva Verde muestra una forma diferente a las curvas Roja y Azul, debido a que se basa en la cinética de Vanden Bussche-Froment, una cinética diferente a las otras curvas. También, en cuanto a los resultados de punto de rocío, se asemeja más a la curva Azul, debido a que comparten las mismas condiciones de operación (Industrial real), a diferencia de la curva Roja que está sometida a condiciones altamente ideales.

Una comparación relevante es entre la Curva Azul (Graaf et al. - Real) y la Curva Verde (VBF - Real), ya que ambas se simularon bajo las mismas condiciones de proceso real (no isotérmico, con ΔP). La única diferencia entre ellas es el modelo cinético empleado.

La Curva Verde (VBF) se encuentra gráficamente por debajo de la Curva Azul (Graaf), es decir, requiere menores temperaturas o mayor presión para pasar de una mezcla gaseosa a una mezcla en equilibrio líquido-vapor. Entonces, lo que indicaría este modelo es que se requiere mayor o mejor refrigeración que el modelo de Graaf et al. en un proceso industrial, para alcanzar el equilibrio de fases, es decir, es más "pesimista" sobre las condiciones favorables para la existencia de un equilibrio líquido-vapor.

Para este caso, el rango de presión es mayormente elevado, pero si se asume que a las condiciones de operación indicadas en la figura 5.2, los modelos se comportan con tendencias similares a las condiciones simuladas en la tabla 5.2 de la sección 5.2, se podrían explicar las diferencias mencionadas entre las curvas Verde y Azul. Según la tabla, se expone que el modelo de Graaf et al. reajustado (Curva Azul) sobreestima la producción de Metanol (+5,79 %) y Agua (+9,64 %), respecto a la cantidad real en la planta. Entonces, una mezcla de gas con mayor concentración de componentes condensables (metanol y agua) tendrá, por lógica, un punto de rocío más alto, es decir, en condiciones de mayor temperaturas o presiones más bajas puede existir un equilibrio líquido-vapor.

En cambio, el modelo VBF (Curva Verde), para una temperatura inicial de 225 °C y una presión inicial 69,7 bar, resultó como un modelo preciso, ya que predice una cantidad más cercana a la realidad (y menor respecto a Graaf) de metanol (+0,05 %) y agua (-0,34 %), además de ser el más condensable.

Por lo tanto, la mezcla de efluente predicha por VBF, es menos condensable y su curva de punto de rocío (la Curva Verde) se sitúa realmente a temperaturas más bajas.

En cuanto a la forma, la Curva Verde no muestra un máximo en el rango de presión graficado, lo cual puede ser una característica de la composición de esa mezcla específica y de la predicción del modelo cinético, indicando que su punto máximo se encontraría (o no) a presiones superiores a 30 MPa.

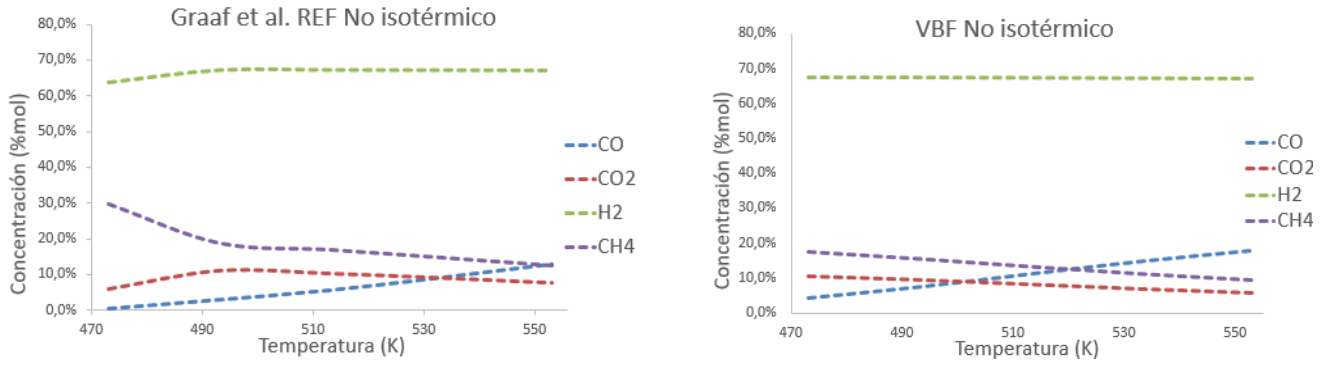
Esta integración es crucial, ya que demuestra que la elección de un modelo cinético no sólo cambia en predecir los flujos másicos (como se vio en la Tabla 5.2), sino que también lleva a una predicción diferente del equilibrio de fases del proceso.

5.3.2 Comportamiento de los gases permanentes del proceso

Para profundizar en la comparativa de los modelos cinéticos, esta sección compara el perfil de concentración de los gases permanentes, es decir H_2, CO, CO_2 y CH_4 en función de la temperatura de entrada al PFR.

Se les dice gases permanentes ya que son los gases que están desde la entrada al reactor y perduran a la salida de este, aunque cambien sus cantidades; por ejemplo, el H_2 generalmente está en exceso por lo que permanece en el proceso, el CH_4 actúa como gas inerte, y el CO con CO_2 no se consumen al 100% por equilibrio.

A continuación, se presentan resultados de la simulación de este trabajo en condiciones reales en la figura 5.3a (GRF reajustado) y en la figura 5.3b (VBF), mientras se contrastan con la figura 3.3 (datos experimentales y modelo cinético de Graaf original + SRK polar en condiciones ideales) encontrada en el Estado del Arte:



(a) (b)

Figura 5.3: Concentraciones al equilibrio de los gases permanentes después de la reacción. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol (Autoría propia con modelo de Graaf et al reajustado) (a). (Autoría propia con modelo de Vanden Bussche-Froment) (b)

Al comparar la Figura 3.3 (Condiciones Ideales - Graaf original) con la Figura 5.3a (Condiciones Reales - Graaf reajustado), se observa que ambos comparten la misma base cinética. Como resultado, las tendencias de las curvas de concentración son consistentes y tienen similitud. La concentración de CO aumenta con la temperatura (Triángulos / Línea Azul), mientras que la concentración de CO_2 disminuye con la temperatura (Círculos / Línea Roja).

Este comportamiento es producto de la Reacción Inversa de Conversión de Agua-Gas (RWGS: ecuación 3.2). Esta reacción es endotérmica, por lo que, según el Principio de Le Châtelier, un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha, consumiendo CO_2 y produciendo CO. El modelo de Graaf et al. (tanto el original como el reajustado) captura esta dependencia termodinámica.

Las diferencias en las magnitudes absolutas entre la Figura 3.3 y la 5.3a tienen lógica, ya que la primera representa un caso idealizado, mientras que la segunda 5.3a refleja las condiciones de un PFR no isotérmico y con caída de presión, lo que resulta en un perfil de conversión y equilibrio distinto.

El modelo VBF (Figura 5.3b) presenta un comportamiento notablemente diferente. Como se observa, las curvas de concentración para todos los gases permanentes (H_2, CO_2, CO, CH_4) son mucho más planas (casi lineales) en todo el rango de temperatura. Esta "linealidad" o falta de dependencia de la temperatura no implica un fallo del modelo, sino una predicción fenomenológica diferente.

El modelo VBF sugiere que, bajo las condiciones de alta presión (19,7 MPa) y con la composición de alimentación industrial, la red de reacciones (síntesis de metanol y RWGS) alcanza un estado de cuasi-equilibrio muy rápidamente, incluso a las temperaturas más bajas del rango (473 K). En contraste, el modelo de Graaf (Figura 5.3a) predice que el equilibrio de RWGS todavía está

progresando significativamente con la temperatura (especialmente entre 470 K y 490 K), mostrando una dependencia cinética más fuerte.

La diferencia fundamental entre los modelos radica en cuán rápido (o hasta qué punto) predicen que se alcanza el equilibrio de RWGS. Recordando la Sección 5.2 (Tabla 5.2), se demostró con datos industriales que el modelo VBF es el que predice de forma más cercana la composición de salida global, una presión inicial de 69,7 bar y 225 °C al inicio del reactor, mientras que el modelo cinético de Graaf et al. tiende a estimar una mayor cantidad de agua y metanol, tendiendo a ser más condensable que el caso anterior.

El modelo de Graaf et al. (Figura 5.3a) muestra una dependencia mayor a la temperatura, pero dejando de lado que la simulación de este trabajo se realizó en condiciones reales en vez de ideales, como se hizo en los datos de la figura 3.3, se podría decir entonces que, posiblemente el modelo cinético de Graaf et al. se ajustaría mejor debido a su mayor similitud en cuanto a las tendencias. Lo anterior indica que este modelo cinético podría ser el más adecuado para modelar el proceso cuando sus condiciones se asemejan a la idealidad (PFR isotérmico sin caida de presión), pero no necesariamente sucedería lo mismo al simular en condiciones industriales reales (PFR NO isotérmico con caida de presión). De hecho, según la tabla Tabla 5.2 de la sección 5.2 indicaría que para condiciones industriales reales (a relativamente baja presión), el mejor modelo es el de Vanden Bussche-Froment.

Entonces, la cinética de Graaf et al. (incluso reajustada) podría ser la mejor para modelar este proceso a alta presión, si las condiciones se acercan a la idealidad, pero no es seguro confirmar lo mismo para el caso de condiciones industriales reales debido a la falta de experimentación. Por otro lado, la cinética de Vanden Bussche-Froment demostró ser la más precisa en condiciones reales a baja presión, aun así, tampoco es seguro confirmar que a presiones altas esto se repita.

5.3.3 Distribución de Fases vs. Temperatura

Este análisis se centra en cómo las predicciones de los modelos cinéticos impactan directamente el comportamiento del equilibrio de fases (ELV) en función de la temperatura. Las Figuras 3.4 (Ideal-Graaf) y 5.4 [a y b] (Real-Graaf y Real-VBF) grafican la composición de la fase vapor y la fracción de vapor (V_f) del sistema en equilibrio. Estos gráficos muestran una compleja interacción donde, a bajas temperaturas, el sistema existe en dos fases (líquido-vapor), y a temperaturas más altas, pasa a una sola fase de vapor.

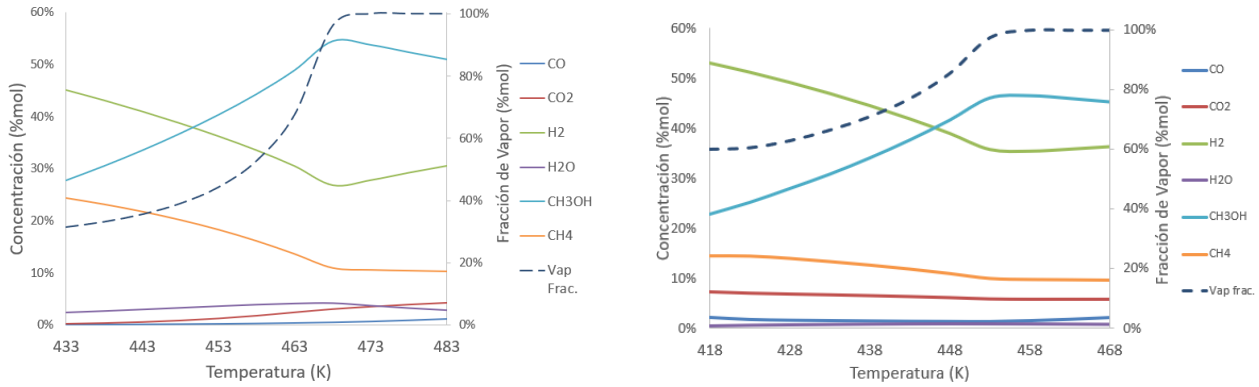
La Figura 3.4 (Ideal-Graaf) ilustra la física del proceso:

- Región de Dos Fases (T < 503 K): A bajas temperaturas, el CH_3OH y el H_2O condensan. A medida que la T aumenta (ej. de 463 a 503 K), este líquido se vaporiza, provocando el fuerte aumento de la Fracción de Vapor (línea sólida). Esto también "diluye" los gases menos

condensables (como el H_2, cuya concentración % molar disminuye).

- Región de Una Fase (T < 503 K): Una vez que $V_f = 100\%$, todo el sistema es gas. Ahora, el Principio de Le Châtelier domina al ser la síntesis de metanol exotérmica, un aumento de T (de 503 a 513 K) revierte la reacción, consumiendo CH_3OH (la línea de CH_3OH cae) y produciendo H_2 (la línea de H_2 sube).

Siguiendo la misma idea, a continuación se expone la Figura 5.4 que muestra la simulación de la fase vapor del sistema, con el modelo de Graaf et al. reajustado y el modelo de Vanden Bussche-Froment para contrastarlos posteriormente con la Figura 3.4a:



(a) (b)

Figura 5.4: Gráfico de concentración de la fase de vapor y la fracción de vapor en función de la Temperatura de operación. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol. (Autoría propia con modelo de Graaf et al. reajustado) (a). (Autoría propia con modelo de Vanden Bussche-Froment) (b).

Comparación de Modelos de Graaf en la fase vapor (Ideal vs. Real)

Al comparar la Figura 3.4 (Condiciones Ideales - Graaf et al.) con la Figura 5.4a (Condiciones Reales - Graaf et al. reajustado), se obtienen perfiles casi gráficamente idénticos debido a que se basan en la misma cinética, a pesar de uno utilizar el modelo de Graaf original mientras que el otro el reajustado.

A pesar de encontrarse en condiciones diferentes, lo anterior es posible gracias a un desplazamiento del eje de Temperatura en 30 K. al observar la figura 5.4a se puede notar que el eje horizontal se encuentra desplazado 30 K menos respecto al eje de la figura 5.4a, el punto clave es el desplazamiento del eje horizontal. La vaporización (el aumento de V_f) en el caso "Real" (Fig. 5.4a) ocurre a temperaturas 30 K más bajas que en el caso "Ideal" (Fig. 3.4).

Lo anterior implica que el efluente del reactor en condiciones industriales reales es menos condensable que en el caso ideal. Esto se alinea con la Sección 5.3: el reactor real (con ΔP y no

isotérmico) es menos eficiente, produce menos metanol/agua, y por lo tanto, el gas resultante tiene un punto de rocío más bajo. Entonces, para obtener tendencias similiares sin tener que desplazar el eje correspondiente a la temperatura, se tendría que mejorar o aumentar la refrigeración para el caso industrial real.

Comparación con VBF en la fase vapor (Real-Graaf vs. Real-VBF)

La comparación entre la Figura 5.4a (Real-Graaf) y la Figura 5.4b (Real-VBF) es crucial para el análisis de los modelos. Es por esto que se resaltan los siguientes puntos:

- Desplazamiento de Temperatura (45 K): La simulación de VBF (Fig. 5.4b) muestra que la condensación (o vaporización) ocurre a temperaturas aún más bajas (un desplazamiento total aproximado de 45 K respecto al ideal). Esto concuerda perfectamente con los resultados de la Figura 5.2 (la curva verde de punto de rocío), donde se demostró que el efluente del modelo VBF es el menos condensable de todos.

- Diferencia de Composición (CO_2): En las Figuras 3.4 y 5.4a (Graaf), la concentración de CO_2 en la fase de vapor es casi nula (1-3 %), mientras que en la Figura 5.4b (VBF), la concentración de CO_2 es significativamente más alta (7-8 %).

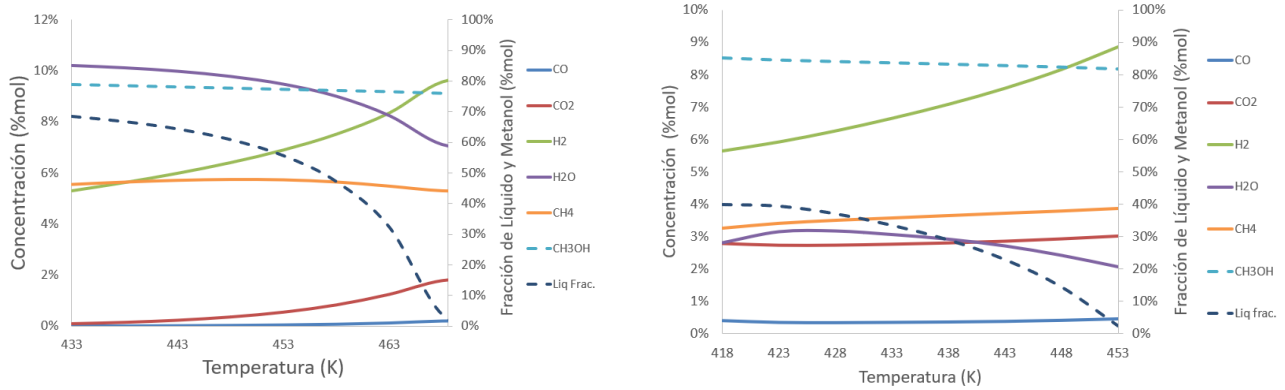
- Mismas tendencias, distintos valores: Las curvas de la Figura 5.4b tienen casi las mismas formas que las de la Figura 5.4a, pero tienen distintos valores. La simulación del modelo VBF (Fig. 5.4b) indica valores porcentuales en la fase vapor de los productos (Metanol y Agua) más bajos que el modelo cinético de Graaf et al. reajustado (Fig. 5.4a), mientras que para los reactantes pasa lo contrario.

  Adicionalmente, apesar de tener una tendencia similar, el modelo VBF indica una mayor composición de la fase vapor, mientras que el de Graaf et al. reajustado muestra una menor cantidad de vapor y por ende, mayor cantidad de líquido. Esto coincide con lo visto en las secciones anteriores ya que la cinética de Vanden Bussche-Froment tiende a ser más "pesimista" que la de Graaf et al., es decir, que predice una menor cantidad de productos (y mayor de reactantes) y por ende, una menor reacción respecto a la de Graaf et al.

Lo anterior es la reafirmación que une todas las secciones anteriores. La Tabla 5.2 (Sección 5.2) mostró que el modelo de Graaf sobreestima la conversión, prediciendo un error de -3,01 % para el CO_2 (consume demasiado). El modelo VBF fue preciso y tiende a sobreestimar en una menor medida la conversión (error 0,06 %). Los gráficos de Graaf (Fig. 3.4 y 5.4a) muestran el resultado de esa sobreestimación, un gas de salida donde el CO_2 está casi totalmente consumido. El gráfico de VBF (Fig. 5.4b) muestra el resultado del modelo más "pesimista", un gas de salida donde la conversión de CO_2 es menor y, por lo tanto, su concentración, en la fase de vapor, más alta.

Análisis de la Fase Líquida y Fracción de Líquido

Continuando con la integración del equilibrio de fases y la cinética, se analiza la composición de la fase líquida en equilibrio con el vapor, así como la fracción de líquido (L_f) en función de la temperatura. Este análisis es la contraparte del estudio de la fase vapor y es fundamental para el diseño de los separadores. Las Figuras 3.4b (Ideal-Graaf), 5.5a (Real-Graaf) y 5.5b (Real-VBF) muestran esta relación.



(a) (b)

Figura 5.5: Gráfico de concentración de la fase líquida y la fracción de líquido en función de la Temperatura de operación. Condiciones: $P = 19,7$ MPa. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 %vol (Autoría propia con modelo de Graaf et al. reajustado) (a). (Autoría propia con modelo de Vanden Bussche-Froment) (b).

La Figura 3.4b (Ideal-Graaf) ilustra el comportamiento esperado en la región de fase. Por un lado, la fase líquida está, como es lógico, dominada por los componentes condensables: Metanol (CH_3OH) y Agua (H_2O), per también contiene una cantidad apreciable de gases permanentes disueltos, principalmente Hidrógeno (H_2) y Metano (CH_4), debido a la alta presión de operación (19,7 MPa).

Por otro lado, la línea sólida (Fracción de Líquido) muestra el porcentaje (en base a 1) de la mezcla que corresponde a la fase líquida.

De las figuras es posible apreciar que a bajas temperaturas (por ejemplo 433 K), el sistema es mayoritariamente líquido. A medida que la temperatura aumenta, el líquido se vaporiza y la L_f cae a cero, indicando que se ha alcanzado la fase de vapor sobrecalentado, lo cual es consistente con la V_f llegando al 100% en la Figura 3.4a.

Comparación de Modelos de Graaf en la fase líquida (Ideal vs. Real)

Al igual que en el análisis de la fase vapor, la Figura 5.5a (Condiciones Reales - Graaf et al.) muestra un comportamiento fenomenológico idéntico a la Figura 3.4b (Condiciones Ideales - Graaf

et al.), pero con un claro desplazamiento en la temperatura.

Desplazamiento del Eje T: La curva de fracción de líquido (línea azul discontinua, L_f) en el modelo "Condiciones Reales - Graaf et al." (Fig. 5.5a) está desplazada aproximadamente 30 K hacia la izquierda (temperaturas más frías), en comparación con el caso "Ideal" (Fig. 3.4b). Esto valida lo analizado en la sección anterior, que el efluente del reactor real (menos ideal) produce menos condensables (metanol/agua), resultando en una mezcla que condensa (o evapora) a una temperatura más baja a la misma presión.

Comparación con VBF en la fase líquida (Real-Graaf vs. Real-VBF)

La comparación final entre la Figura 5.5a (Real-Graaf) y la Figura 5.5b (Real-VBF) permite completar esta sección con las dos fases de la simulación:

- Desplazamiento de Temperatura: El modelo VBF (Fig. 5.5b) muestra la curva de fracción de líquido desplazada a temperaturas aún más bajas (eje de 418 a 453 K). Esto es perfectamente coherente dado que el modelo VBF predice la menor cantidad de conversión (la cantidad validada por la planta). Su efluente es el menos condensable de los tres escenarios y, por lo tanto, su curva se sitúa correctamente en el rango de temperatura más baja.

- Diferencia Clave en Composición (CO_2): La diferencia más reveladora, que corrobora todos los hallazgos anteriores, se encuentra en la composición del líquido. Por un lado, el modelo Graaf (5.5a): Predice una concentración de CO_2 disuelto en el líquido muy baja, casi nula (línea roja, 1-2 %), mientras que, el modelo VBF (5.5b) predice una concentración de CO_2 disuelto, notablemente más alta (línea roja, 2-3,5 %).

Ahora, la Figura 5.5b muestra la consecuencia termodinámica de ese hecho: según la Ley de Henry para el equilibrio de fases, si la fase de vapor es más rica en CO_2 y CO (como predice VBF), la fase líquida en equilibrio (con ella) debe contener más CO_2 y CO disuelto.

El modelo de Graaf (Fig. 5.5a) tiende a predecir que se consume casi todo el CO_2 con el CO en la fase de vapor y, por consecuencia, predice una fase líquida con una cantidad mínima des estos gases. Con el modelo VBF (Fig. 5.5b) sucede lo contrario respecto al de Graaf; tiende a predecir un menor consumo de CO_2 con CO y, como resultado, una mayor cantidad de estos gases en ambas fases.

5.3.4 Análisis y contraste del equilibrio químico y de fases a alta presión

Para consolidar el contraste de los modelos, esta sección compara los resultados de la simulación de este trabajo con los datos de equilibrio de fases reportados en la literatura para la síntesis de

metanol. Las Tablas 5.3 y 5.4 comparan la composición de la fase vapor y líquida, respectivamente, a 200°C y 300 bar.

Tabla 5.3: Modelamientos para mezcla vapor multicomponente resultante de la hidrogenación de CO_2 para 300 bar y 200 °C. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15/8/3 %vol.

Referencia	**%CO**	**%CO_2**	**%Metanol**	**%H_2**	**%Agua**	**%CH_4**	**Frac. Vap**
Castier et al., 1989	$6 \cdot 10^{-3}$	0,05	20,53	65,89	4,73	8,75	0,5112
Gupta et al., 1991	0,01	0,04	20,40	66,93	3,74	9,15	0,5258
Stateva and Wakeham, 1997	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	Rastros	21,2	64,93	4,64	9,23	0,4968
Jalali and Seader, 1999	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,05	20,42	66,02	4,71	8,79	0,4863
Avami and Saboohi, 2011	Rastros	Rastros	16,55	70,91	3,53	9,02	0,4825
Van Bennekom et al., 2012	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,06	20,23	65,51	5,06	9,13	0,4848
Resultados (GRF REF)	0,08	0,61	**30,52**	**52,93**	**8,70**	7,17	0,6439
Resultados (VBF)	0,54	6,90	**28,81**	**53,31**	**5,71**	4,73	1

Análisis de la Fase Vapor (Tabla 5.3)

Es crucial notar una característica metodológica fundamental, todas las referencias son comparables con los resultados de Castier et al., 1989 realizados con un método isotérmico.

Por otro lado, los resultados de este trabajo (Graaf y VBF) son los efluentes de un reactor PFR simulado en condiciones industriales reales (no isotérmico, con ΔP y cinética específica), y validado en las secciones anteriores. La Tabla 5.3 revela uno de los puntos más importantes de este trabajo.

1. El Modelo VBF predice una Sola Fase de Vapor ($V_f = 1$)

El modelo de Vanden Bussche-Froment (VBF) predice una Fracción de Vapor de 1, lo que significa que, bajo condiciones industriales reales, a 200°C y 300 bar, el sistema no se encontrará en equilibrio líquido-vapor.

Esto difiere fuertemente a las simulaciones de los referentes (Castier, Gupta, etc.) para este punto de operación. Sus modelos "ideales" predicen de manera optimista un sistema de dos fases (con $V_f \approx 0,5$) porque sus suposiciones idealizadas calculan una conversión diferente, llevando a una composición de efluente con menores cantidades de reactivos y mayores cantidades de productos, haciendo que si sea posible la estimación de una condensación.

Por otro lado, al analizar las composiciones de la fase vapor, claramente se puede observar una mayor similitud entre los resultados del modelo de Graaf con los de VBF que con las otras referencias, donde posiblemente se deba a la relevancia de la condición industrial real por sobre el modelo. Adicionalmente, al comparar las composiciones es evidente la mayor cantidad de CO_2 y CO en VBF (6,90 % y 0,54 % respectivamente) que, en las referencias, la mayor es de 0,06 % por Van Bennekom et al.

Este resultado es perfectamente coherente con los análisis previos, que mostraron que el efluente predicho por VBF era el menos condensable y requería temperaturas mucho más bajas respecto a Graaf para comenzar a formar líquido.

2. Análisis del Modelo Graaf et al. Refitted (Reajustado)

El modelo de Graaf (Refitted) sí predice un equilibrio de dos fases ($V_f = 0,6439$), la explicación de esto es por la cinética de este modelo:

Como se demostró en la Tabla 5.2, el modelo de Graaf sobreestima la conversión de Metanol (+5,79 %) y Agua (+9,64 %), mientras que VBF subestima ligeramente la cantidad de agua (-0,34 %).

La Tabla 5.3 concuerda con esto, el modelo de Graaf predice 30,52 % de CH_3OH y 8,70 % de H_2O, valores más altos que los de VBF (28,81 % y 5,71 %) y los de la literatura (20 % y 4, 7 %).

Esta mayor producción de condensables (CH_3OH y H_2O) "fuerza" a la simulación a calcular una fase líquida, resultando en un V_f de 0,6439.

Análisis de la Fase Líquida (Tabla 5.4)

Tabla 5.4: Modelamientos para mezcla líquida multicomponente resultante de la hidrogenación de CO_2 para 300 bar y 200 °C. Gas de entrada: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15/8/3 %vol.

Referencia	**%CO**	**%CO_2**	**%Metanol**	**%H_2**	**%Agua**	**%CH_4**	**Frac. Liq**
Castier et al., 1989	Rastros	0,02	63,54	9,62	24,36	2,46	0,4888
Gupta et al., 1991	Rastros	0,01	67,09	4,20	27,32	1,56	0,4742
Stateva and Wakeham, 1997	Rastros	Rastros	63,71	9,48	24,88	1,93	0,5032
Jalali and Seader, 1999	Rastros	0,02	63,43	9,76	24,29	2,48	0,5137
Avami and Saboohi, 2011	Rastros	Rastros	66,87	5,47	25,33	2,33	0,5175
Van Bennekom et al., 2012	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	63,43	10,49	23,87	2,19	0,5152
Resultados (GRF REF)	0,02	0,27	**61,61**	**11,59**	**24,06**	2,46	0,3561
Resultados (VBF)	-	-	**-**	**-**	**-**	-	0

1. Ausencia de Fase Líquida en el Modelo VBF

La fila de VBF en la Tabla 5.4 está vacía, con una Fracción Líquida de 0. Esta información es coherente con lo expuesto anteriormente sobre la cinética VBF en la tabla de la fase vapor (Tabla 5.3). El modelo preciso (VBF) establece que a 200°C y 300 bar no existe fase líquida, la mezcla de gases es únicamente vapor sobrecalentado.

2. Comparación del Modelo Graaf (Real) vs. Literatura (Ideal)

Dado que el modelo de Graaf sí predice una fase líquida, se hace factible compararla con las predicciones de la literatura:

- Fracción de Líquido: El modelo de Graaf predice $L_f = 0,3561$ (que es $1 - V_f$), un valor significativamente menor que el promedio de la literatura ($L_f \approx 0,5$).
- Composición: Tal como se observa, las tendencias de la composición líquida de Graaf (Real) son similares a las de la literatura (Ideal). La fase líquida está dominada por CH_3OH (61,6 %) y H_2O (24,06 %), valores muy cercanos a los reportados por los referentes (ej. Castier: 63,5 % y 24,3 %).
- Gases Disueltos (H_2): El modelo de Graaf predice una mayor concentración de H_2 disuelto (11,59 %) que la mayoría de los referentes (9-10 %). Esto se debe a que a las condiciones reales simuladas, ocurre una menor tasa de reacción respecto a una condición ideal, por lo que se genera una menor cantidad de productos y sobra una mayor cantidad de reactivos (H_2 y H_2 con CO).

Las simulaciones bajo condiciones ideales (literatura) lógicamente tiende a ser más "optimista" con la reacción, obteniendo mayor producto condensable (Metanol y Agua), facilitando la existencia de dos fases a 200°C y 300 bar y estimando una fracción de vapor cercana a la fracción líquida.

El modelo VBF indica que a 200°C / 300 bar el sistema es 100 % vapor con una considerable composición de CO_2 en la mezcla gaseosa, debido a una peor tasa de reacción a condiciones industriales no ideales. Esto implica que para lograr la condensación y separación se requiere un enfriamiento adicional (por debajo de 180°C, según el análisis anterior).

El modelo Graaf que utiliza una cinética que favorece la estimación de condensables (Metanol y Agua), lo conduce a predecir un equilibrio de dos fases (similar a la literatura ideal), aunque con fracciones y composiciones más "pesimistas" debido a la no idealidad de las condiciones.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

Se evaluó el comportamiento termodinámico y cinético de la mezcla multicomponente resultante de la hidrogenación catalítica de CO_2 bajo condiciones industriales relevantes. Este análisis integral demostró que el acoplamiento directo entre las tasas cinéticas de reacción y el equilibrio de fases constituye el factor más crítico para lograr una simulación fiel del proceso. Al resolver de forma simultánea los balances moleculares y térmicos en un lecho empacado real no isotérmico y con pérdidas de carga (presión), se constató que las simplificaciones idealizadas tradicionales de la literatura difieren notablemente con el caso no idealizado al predecir el efluente, confirmando que diseño confiable de procesos de valorización de carbono es necesario considerar los procesos reales sin la simplificación ideal.

Se determinó la precisión de diferentes modelos termodinámicos avanzados, específicamente SRK-Polar y PC-SAFT, frente a ecuaciones cúbicas convencionales para la predicción del equilibrio líquido-vapor (ELV) en mezclas polares de alta presión. Los resultados cuantitativos revelaron que modelos tradicionales como Peng-Robinson son estructuralmente incapaces de manejar la hidrofilidad del sistema.Por el contrario, la incorporación de operadores explícitos de polaridad y términos de asociación molecular en SRK-Polar y PC-SAFT garantizó una predicción adecuada de los coeficientes de fugacidad en la fase condensada.

Se validó el desempeño de los modelos cinéticos de Vanden Bussche-Froment (VBF) y Graaf et al. reajustado mediante el uso de herramientas computacionales, cuantificando su ajuste frente a datos de balances de masa y energía de una operación industrial real. El algoritmo basado en la cinética de Vanden Bussche-Froment demostró una precisión certera frente a los datos de la planta comercial de Tuha Oil Field Company, exhibiendo un error máximo de apenas 0,67 % en la predicción de todos los componentes del efluente. Esta alta fidelidad se atribuye a que la relación de presiones parciales de la alimentación real ($p_{CO}/p_{CO_2} = 0,711$) se posiciona firmemente dentro del dominio

experimental del autor. En contraste, el modelo de Graaf et al. incurrió en desviaciones severas de +5,79% en metanol y +9,64% en agua debido a un fenómeno de extrapolación matemática, gatillado porque la fracción molar de monóxido de carbono en la entrada ($y_{CO} = 0,0611$) se encuentra muy por debajo del límite mínimo de calibración de su estudio de laboratorio.

Se cuantificó el impacto de las variables de operación (presión, temperatura y composición) sobre las curvas de punto de rocío y de burbuja de la mezcla efluente, estableciendo las desviaciones generadas entre los regímenes industriales reales y los modelos ideales de laboratorio. El análisis paramétrico determinó que la composición gobernada por la cinética de VBF genera una mezcla gaseosa notoriamente menos condensable que la predicha bajo suposiciones de equilibrio ideal, provocando un desplazamiento drástico de las envolventes de fase de entre 30 K y 45 K hacia temperaturas más frías. Este comportamiento impone una restricción de diseño esencial para la ingeniería del proceso, demostrando que para alcanzar la condensación y recuperar eficientemente el metanol y el agua post-reacción, las unidades de separación industrial requerirán sistemas de refrigeración mecánicamente más severos que los estimados originalmente mediante aproximaciones teóricas idealizadas.

6.2 Recomendaciones

Respecto a las fronteras conceptuales y las advertencias técnicas del modelo implantado en esta investigación, es imperativo reconocer que las expresiones matemáticas de velocidad de reacción de Vanden Bussche-Froment y Graaf et al. corresponden a correlaciones empíricas calibradas a presiones moderadas que no superan los 100 bar. Por lo tanto, su aplicación en los escenarios de alta presión constituye una extrapolación teórica. Aunque el acoplamiento con los coeficientes de fugacidad residuales de las ecuaciones de estado avanzadas corrige rigurosamente las desviaciones del comportamiento del gas, el modelo matemático asume selectividades ideales y no contempla potenciales alteraciones físico-químicas en la superficie del catalizador, modificaciones en las etapas limitantes de la adsorción o fenómenos de desactivación acelerada inducidos por la importante cantidad de agua. Asimismo, la composición química del efluente se limitó estrictamente a los componentes mayoritarios de la síntesis de metanol y de la reacción inversa de conversión del gas de agua (RWGS), excluyendo las cinéticas de formación de alcoholes superiores o subproductos oxigenados secundarios con el fin de acotar la extensión del modelo computacional a las exigencias propias de una investigación de pregrado.

Como proyecciones y líneas de investigación futuras orientadas a expandir los horizontes de este estudio, se recomienda prioritariamente el diseño y ejecución de experimentos a escala de laboratorio operando a 300 bar (o a presiones mayores a 100 bar), lo cual permitirá colectar datos empíricos directos de equilibrio líquido-vapor y refinar los parámetros de interacción binaria bajo condiciones

extremas. De igual manera, se sugiere extender la complejidad termodinámica del sistema mediante la inclusión de las fracciones de compuestos orgánicos secundarios para evaluar la potencial aparición de un equilibrio líquido-líquido-vapor (V-L-L) y analizar la distribución multifásica con modelos asociativos polares extendidos. Desde la perspectiva del diseño de reactores, resulta de gran valor evaluar el comportamiento de la mezcla utilizando reactores de geometrías alternativas al reactor de flujo pistón clásico, tales como reactores de lecho fluidizado, sistemas Quench o arreglos de lechos adiabáticos con enfriamiento intermedio, incorporando simultáneamente ecuaciones diferenciales de desactivación catalítica y decaimiento estructural. Finalmente, se recomienda complementar el análisis mediante metodologías de optimización basadas en la minimización directa de la energía libre de Gibbs para contrastar la estabilidad de los resolvedores numéricos, cerrando el ciclo del proyecto con una evaluación de viabilidad económica y un Análisis de Ciclo de Vida que cuantifique el impacto ambiental neto de la planta industrial.

Referencias

Aspen Technology, Inc. (2023). Aspen plus v12.2 [Software de simulación de procesos].

Atkins, P., & de Paula, J. (2010). *Physical chemistry* (9th ed.). Oxford University Press.

Avami, A., & Saboohi, Y. (2011). A simultaneous method for phase identification and equilibrium calculations in reactive mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*(10), 1901–1912.

Bisotti, F., Fedeli, M., Prift, K., Galeazzi, A., D'Angelo, A., Barbieri, M., Pirola, C., Bozzano, G., & Manenti, F. (2021). Century of technology trends in methanol synthesis: Any need for kinetics refitting? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*, 16032–16053. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02877

Bisotti, M., Bozzano, G., & Manenti, F. (2022). Impact of kinetic models on methanol synthesis reactor predictions: In silico assessment and comparison with industrial data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *61*(5), 2206–2226. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04476

Bos, A. N. R., Borman, P. C., Kuczynski, M., & Westerterp, K. R. (1989). The kinetics of the methanol synthesis on a copper catalyst: An experimental study. *Chemical Engineering Science*, *44*(11), 2435–2449. https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85209-X

Castier, M., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1989). Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems. *Chemical Engineering Science*, *44*(2), 237–248.

Chen, L., Jiang, Q., Song, Z., & Posarac, D. (2011). Optimization of methanol yield from a Lurgi reactor. *Chemical Engineering & Technology*, *34*(5), 817–822. https://doi.org/10.1002/ceat.201000282

Daejna, A., Saeidi, S., & Venderbosch, R. (2018). The enigma of methanol synthesis by $Cu/ZnO/Al_2O_3$-based catalysts. *Catalysis Science & Technology*, *8*(7), 1839–1851. https://doi.org/10.1039/C7CY02198K

Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spiehoff, H., & Fendt, S. (2020). Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch fuels: A review. *Energy & Environmental Science*, *13*, 3207–3252. https://doi.org/10.1039/D0EE01187H

Graaf, G. H., Sijtsema, P. J., Stamhuis, E. J., & Joosten, G. E. H. (1986). Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, *41*(11), 2883–2890. https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)80019-7

Gross, J., & Sadowski, G. (2001). Perturbed-chain saft: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *40*(4), 1244–1260. https://doi.org/10.1021/ie0003887

Gupta, A. K., Bishnoi, P. R., & Kalogerakis, N. (1991). A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems. *Fluid Phase Equilibria*, *63*, 65–84.

Hu, J., Cai, Y., Xie, J., Hou, D., Yu, L., & Deng, D. (2024). Selectivity control in CO_2 hydrogenation to one-carbon products. *Chem*, *10*, 1084–1117. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.02.017

Jalali, F., & Seader, J. D. (1999). Homotopy continuation method in multi-phase multi-reaction equilibrium systems. *Computers & Chemical Engineering*, *23*(9), 1319–1332.

Klüver, M., Appl, M., & Schaub, G. (2012). Methanol synthesis. In *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3

Mathias, P. M. (1983). A versatile phase equilibrium equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *22*(3), 385–391. https://doi.org/10.1021/i200022a008

Naciones Unidas. (2025). *Acuerdo de París*. Retrieved April 2025, from https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement

NASA. (2025). *Climate change: Carbon dioxide*. Retrieved April 2025, from https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/dioxido-de-carbono/

National Institute of Standards and Technology. (2026). Nist chemistry webbook, nist standard reference database number 69 [Accedido el 22 de enero de 2026]. https://doi.org/10.18434/T4D303

Palma, V. (2018). State of the art of conventional reactors for methanol production. In *Methanol* (pp. 29–51). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00002-9

Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, *15*(1), 59–64. https://doi.org/10.1021/i160057a011

Sandler, S. I. (2006). *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics* (4th ed.). John Wiley & Sons.

Sarvestani, M. E., Norouzi, O., Di Maria, F., & Dutta, A. (2024). From catalyst development to reactor design: A comprehensive review of methanol synthesis techniques. *Energy Conversion and Management*, *302*, 118070. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118070

Slotboom, Y., Bos, M. J., Pieper, J. L., & Kapteijn, F. (2020). Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol. *Chemical Engineering Journal*, *389*, 124348. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124348

Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., & Swihart, M. T. (2018). *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (8th). McGraw-Hill Education.

Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, *27*(6), 1197–1203. https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4

Stateva, R. P., & Wakeham, W. A. (1997). Phase equilibrium calculations for chemically reacting systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *36*(12), 5474–5482.

Van Bennekom, J. G., Winkelman, J. G. M., Venderbosch, R. H., Nieland, S. D. G. B., & Heeres, H. J. (2012). Modeling and experimental studies on phase and chemical equilibria in high-pressure methanol synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(38), 12233–12243. https://doi.org/10.1021/ie3017362

Vanden Bussche, K. M., & Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst. *Journal of Catalysis*, *161*(1), 1–10. https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156

Apéndice A

Reactor real a simular

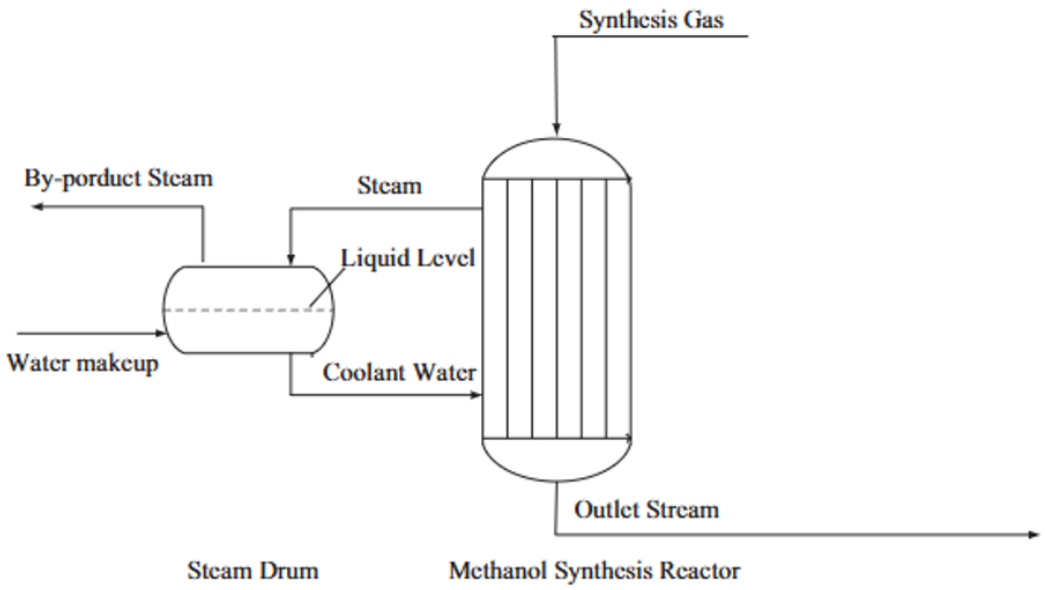


Figura A.1: Ilustración de un reactor cuasi-isotérmico Lurgi para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono (Chen et al., 2011).

Apéndice B

Esquemas de la industria real

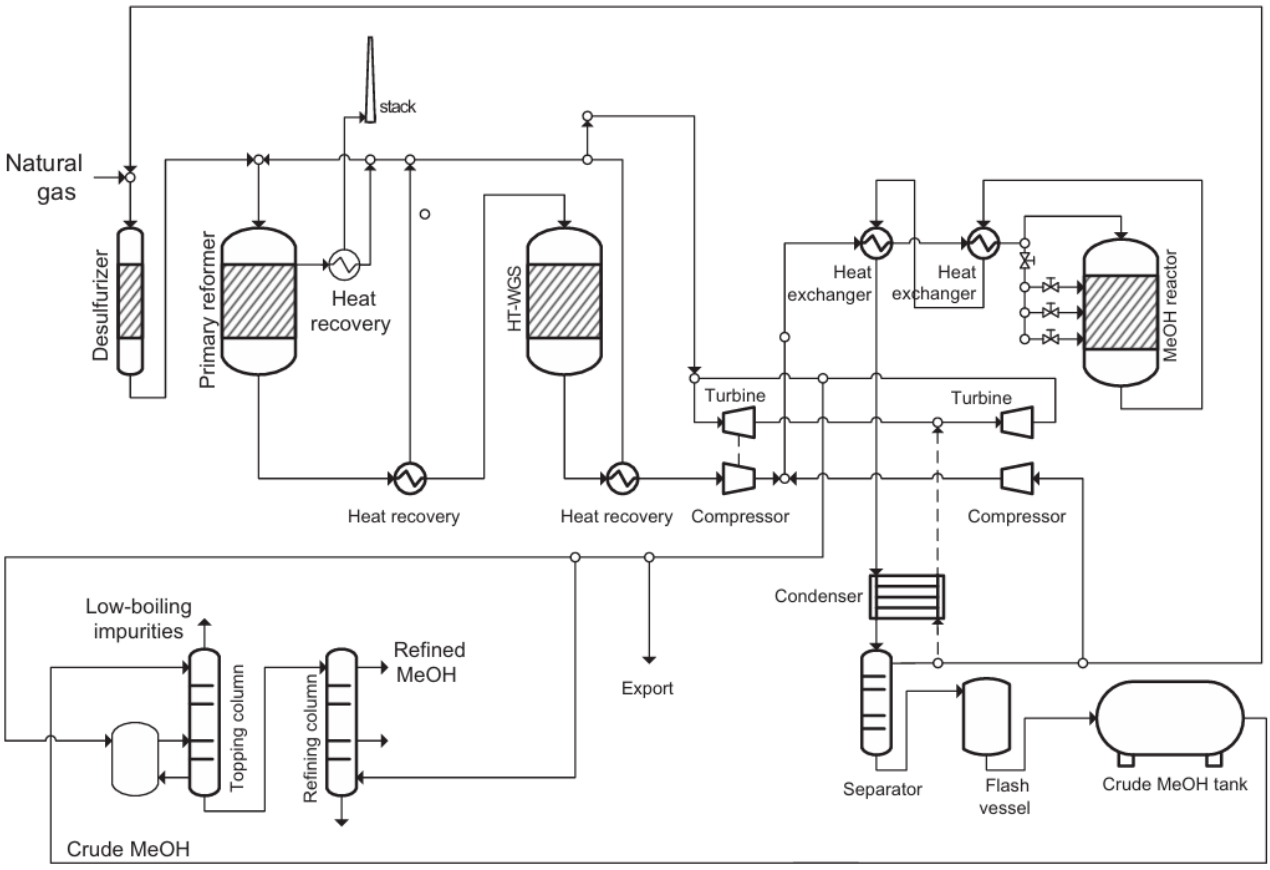


Figura B.1: Esquema del proceso de síntesis de metanol a baja presión ICI (Palma, 2018).

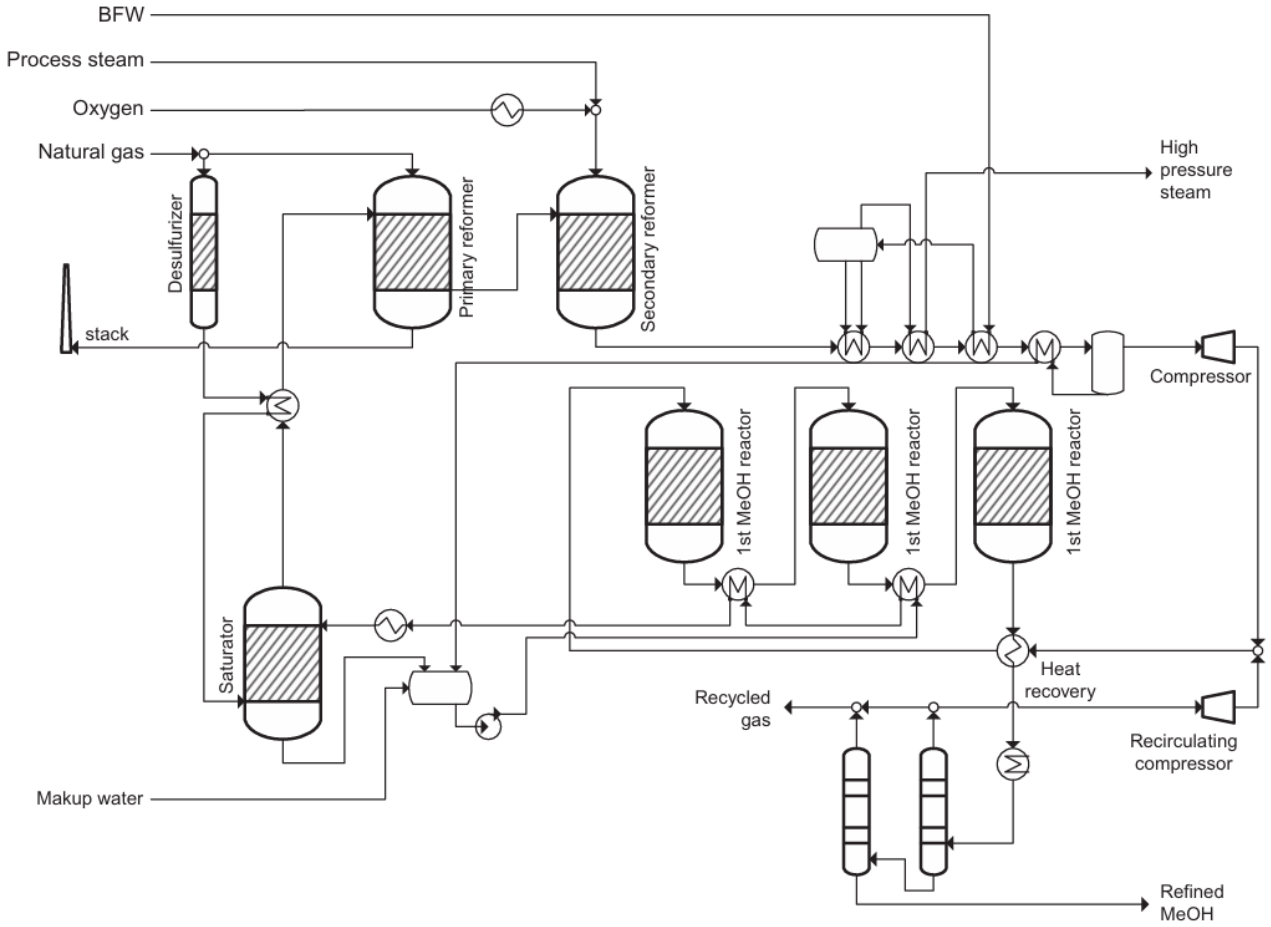


Figura B.2: Esquema del proceso de síntesis de metanol a baja presión Haldor Topsoe A/S (Palma, 2018).

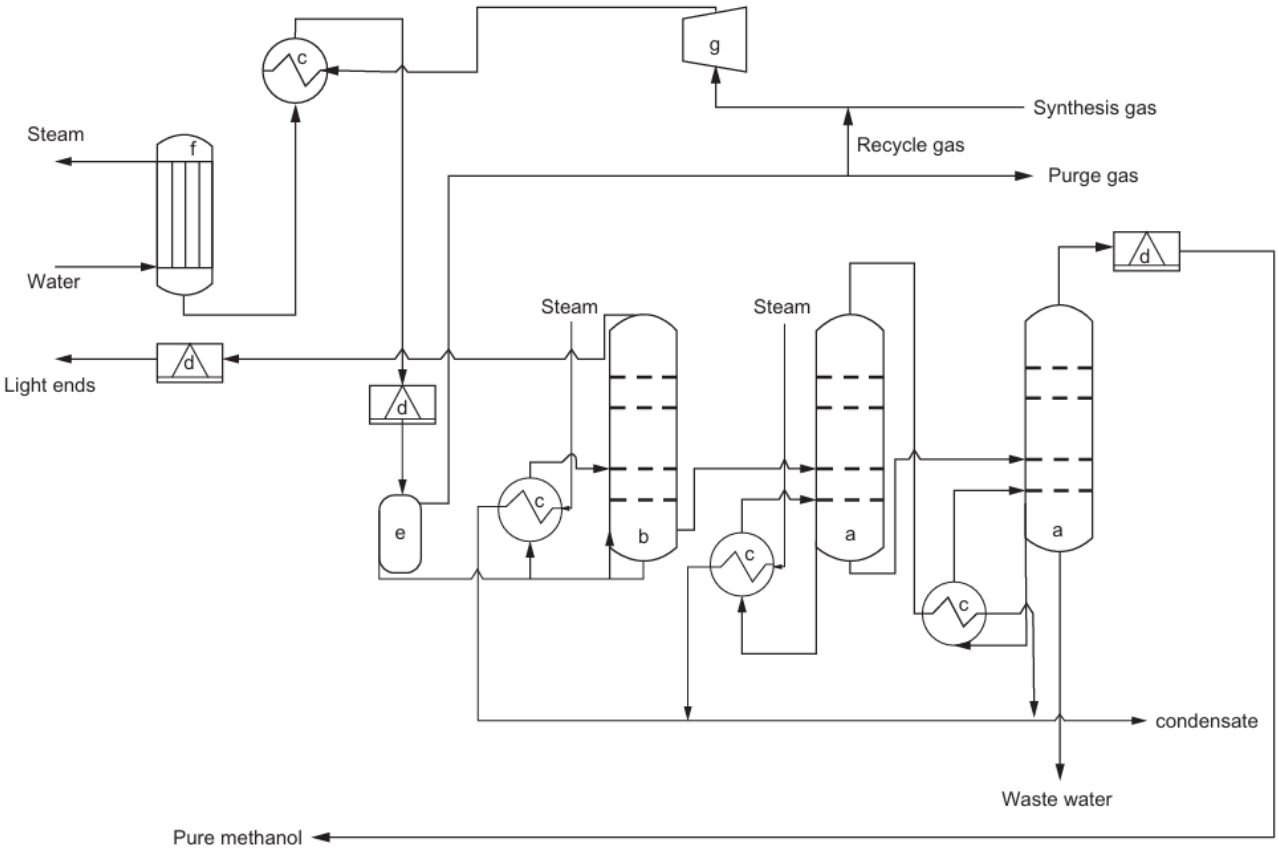


Figura B.3: Esquema del proceso Lurgi: (a) Columnas de metanol puro, (b) Columna de ligeros, (c) Intercambiador de calor, (d) *Cooler*, (e) Separador, (f) Reactor, (g) Compressor de etapa de reciclado (Palma, 2018).

Apéndice C

% Error del cálculo computacional de las ecuaciones diferenciales

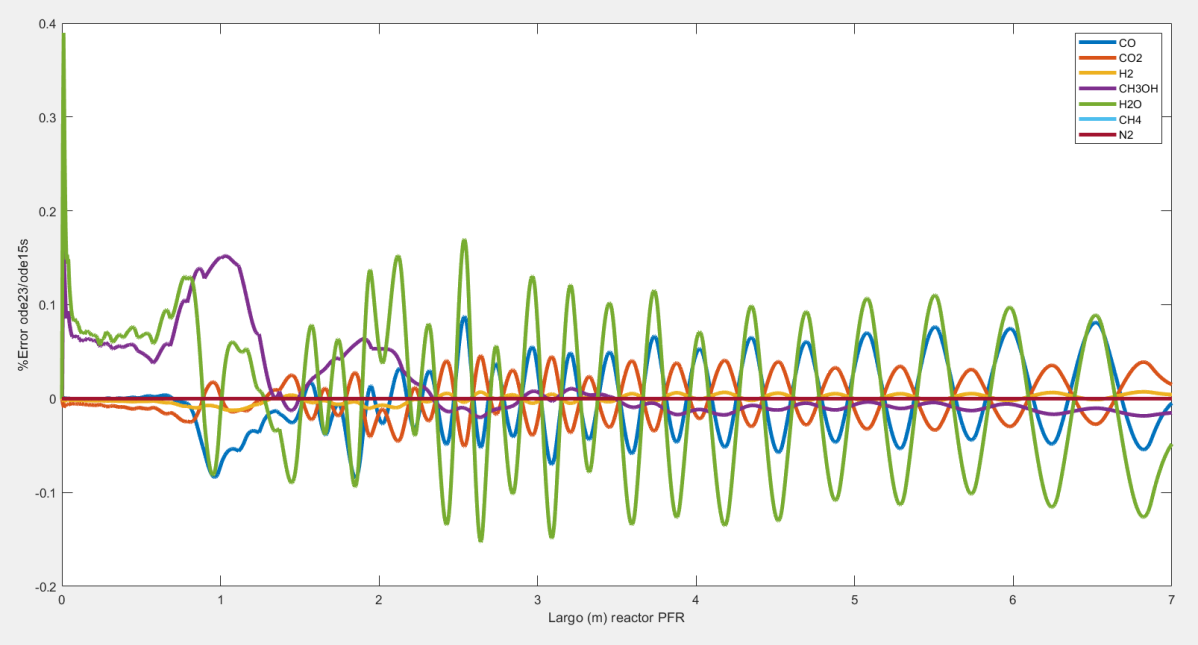


Figura C.1: Error porcentual relativo en el perfil axial del reactor para la función de flujo másico, evaluando el resolvedor explícito ode23 frente al algoritmo rígido ode15s en las condiciones de las tablas 4.1 y 4.2

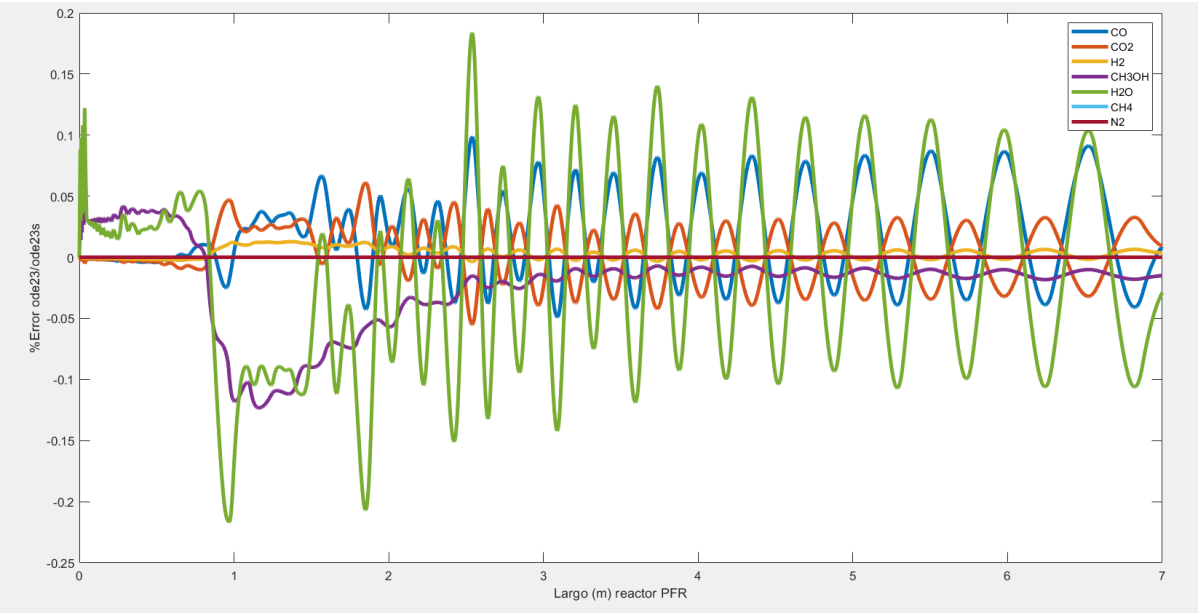


Figura C.2: Error porcentual relativo en el perfil axial del reactor para la función de flujo másico, evaluando el resolvedor explícito ode23 frente al algoritmo rígido ode23s en las condiciones de las tablas 4.1 y 4.2.

Apéndice D

Tabla de escenarios de la simulación

Tabla D.1: Matriz sintética de escenarios de simulación e integración de variables.

Escenario / Bloque	**Objetivo Técnico**	**Condiciones de entrada (T / P)**	**Composición de Alimentación**	**Modelo Cinético**	**Ecuación de Estado (EoS)**	**Tipo de Cálculo y Software**
I. Validación Industrial (Tuha Oil)	Validar la precisión de las cinéticas frente a datos de balances de una planta comercial homogénea en fase gas.	Entrada: 225 °C / 69,7 MPa. Salida de planta: 255 °C / 66,7 bar (ver tabla 4.2).	Flujos másicos reales de planta presentados en la tabla 4.2 (H_2, CO, CO_2, H_2O).	VBF y Graaf et al. Reajustado.	SRK-Polar	Reactor PFR no isotérmico y no adiabático con pérdida de carga (Ergun) (ver tabla 4.1). Matlab (`ode23`) y Aspen Plus (*RPlug*).
II. Envolvente de Fases (Punto de Rocío)	Trazar las curvas de punto de rocío reales para identificar el inicio de la incidencia de líquido.	P: 12,5 a 30,0 MPa. T: Variable iterativa de saturación.	Mezcla gaseosa inicial: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 % vol.	VBF y Graaf et al. Reajustado.	SRK-Polar	Análisis de perturbación térmica iterativa y algoritmos de una gota. Solo Aspen Plus. Mismo PFR de la tabla 4.1, pero con 9999 tubos y 45 metros de largo.
III. Sensibilidad Térmica y Gases	Cuantificar las fracciones de fase (V_f, L_f) y la solubilidad de incondensables frente al cambio térmico.	P fija: 19,7 MPa. T variable: 418 K a 513 K (Gases: 473 K a 553 K).	Mezcla gaseosa inicial: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 67,0/24,4/3,5/5,1 % vol.	VBF y Graaf et al. Reajustado.	SRK-Polar	Análisis de sensibilidad térmica y balances multifásicos para distribución molar. Solo Aspen Plus. Mismo PFR de la tabla 4.1, pero con 9999 tubos y 45 metros de largo.
IV. Validación Cruzada Alta Presión (Ideal)	Reproducir las referencias de la literatura bajo la suposición de equilibrio ideal sin limitaciones cinéticas.	T: 200 °C. P: 30,0 MPa (300 bar).	Mezcla sintética de literatura: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15,0/8,0/3,0 % vol.	VBF y Graaf et al. Reajustado.	SRK polar.	Simulación acoplada mediante reactor completamente isotérmico de volumen sobredimensionado ("infinito", 45 m y 9999 tubos). Solo Aspen Plus (*RPlug*).
V. Validación Cruzada Alta Presión (Real)	Evaluar el efluente real industrial bajo el límite termodinámico de condensación *in situ*.	T: 200 °C. P: 30,0 MPa (300 bar).	Mezcla sintética de literatura: $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 74,0/15,0/8,0/3,0 % vol.	VBF y Graaf et al. Reajustado.	SRK-Polar	Simulación acoplada mediante reactor de volumen sobredimensionado ("infinito", 45 m y 9999 tubos). Solo Aspen Plus (*RPlug*).

Apéndice E

Datos reales y simulación de la planta Tuha Oil Field Company

Tabla E.1: Especificaciones y composición de la corriente de alimentación (Entrada del Reactor).

Componente	**Flujo Másico (kg/h)**	**Flujo Molar (kmol/h)**	**Fracción Molar (y_i)**
CO	10727,9	383,14	0,06
CO_2	23684,2	538,28	0,09
H_2	9586,5	4793,25	0,76
H_2O	108,8	6,04	0,00
CH_3OH	756,7	23,65	0,00
N_2	8072,0	288,29	0,05
CH_4	4333,1	270,82	0,04

Tabla E.2: Composición y flujos molares de la corriente del efluente (Salida del Reactor PFR).

Componente	**Flujo Másico (kg/h)**	**Flujo Molar (kmol/h)**	**Fracción Molar (y_i)**
CO	4921,0	175,75	0,0312
CO_2	18316,4	416,28	0,0738
H_2	8013,7	4006,85	0,7106
H_2O	2309,3	128,29	0,0228
CH_3OH	11283,1	352,60	0,0625
N_2	8072,0	288,29	0,0511
CH_4	4333,1	270,82	0,0480

Tabla E.3: Resultados globales de la simulación de la hidrogenación de CO_2 y comparación de perfiles absolutos.

Variables	**Salida PFR**	**Graaf et al.**	**VBF**
Presión (bar)	66,7	66,7339	66,7042
Temperatura (°C)	255	257,17	256,718
CO (kg/h)	4921	4721,97	4930,87
CO_2 (kg/h)	18316,4	17764,8	18327,5
Metanol (kg/h)	11283,1	11936,9	11288,2
H_2 (kg/h)	8013,7	7908,59	8015,99
Agua (kg/h)	2309,3	2531,91	2301,54
N_2 (kg/h)	8072	8072	8072
CH_4 (kg/h)	4333,1	4333,1	4333,1
EOS	–	SRK-Polar	SRK-Polar