



Universidad de Oviedo

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO DE UNA PLANTA PARA LA PRODUCCIÓN
DE METANOL VERDE EN ASTURIAS**

***DESIGN OF A PLANT FOR THE PRODUCTION OF GREEN
METHANOL IN ASTURIAS***

por

Gonzalo Hernández Esteban

Oviedo, Mayo 2023

ÍNDICE

RESUMEN	8
<i>EXECUTIVE SUMMARY</i>	9
1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. METANOL	11
1.2. METANOL RENOVABLE	11
1.3. APLICACIONES:	13
2. OBJETO.....	18
3. VIABILIDAD TECNOLÓGICA	21
3.1. PRODUCCIÓN DE METANOL NO RENOVABLE:.....	22
3.2. PRODUCCIÓN DE METANOL RENOVABLE:	23
3.3. ELECCIÓN PROCESO:.....	24
3.4. COMPARACIÓN ENTRE EL PROCESO CONVENCIONAL Y LA HIDROGENACIÓN DEL CO ₂	25
3.5. DESCRIPCIÓN MATERIAS PRIMAS.....	26
4. DISEÑO DEL PROCESO	29
4.1. CAPACIDAD DE LA PLANTA	29
4.2. CATALIZADORES	36
4.3. CINÉTICAS.....	38
5. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA	51
5.1. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA	56
5.2. INDICADORES TÉCNICOS DEL PROCESO	56
6. EVALUACIÓN ECONÓMICA:.....	58
6.1. CONSIDERACIONES PREVIAS:.....	58
6.2. COSTES DE PRODUCCIÓN	58
6.3. COSTE CAPITAL INMOVILIZADO	63
6.4. INGRESOS.....	63
6.5. BENEFICIOS:	66
7. CONCLUSIONES.....	70
7.1. CRÉDITOS DE CARBONO:.....	70
7.2. ANÁLISIS ESTRATEGIAS:.....	70
7.3. ESCENARIO FUTURO	71

8. BIBLIOGRAFÍA.....	73
9. ANEXOS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Demanda actual y futura del metanol según su fuente.	12
Figura 2: Tipos de hidrógeno según su proceso de producción y su fuente de energía.	27
Figura 3: Exportación de metanol a nivel global y su distribución en porcentaje (OEC, 2019).	33
Figura 4: Exportación de metanol a nivel global y su distribución en porcentaje (OEC, 2019).	33
Figura 5: Clasificación del metanol producido según el proceso y el origen de las materias primas empleadas.	21
Figura 6: Esquema global del proceso de producción de metanol.	43
Figura 7: Esquema global de la producción de metanol verde (IRENA 2021).	44
Figura 8: Diagrama del proceso de captura de CO ₂ (Van-Dal, 2013).....	45
Figura 9: Etapa de compresión del H ₂	51
Figura 10: Etapa de compresión de CO ₂	51
Figura 11: Etapa de mezcla y reacción de los reactivos.	51
Figura 12: 1ª etapa de separación. Separación reactivos no reaccionados.	52
Figura 13: 2ª etapa de separación. Separación reactivos no reaccionados.	53
Figura 14: 3ª etapa de separación. Separación metanol/agua.	54
Figura 15: Diagrama de flujo del proceso sin integración energética.	55
Figura 16: Senda de precios del CO ₂ para los años 2021-2050.	59
Figura 17: Evolución del precio del H ₂ para distintas fuentes de energía (IRENA, 2019).	60
Figura 18: Senda de precios de la electricidad para los años 2020-2050.	62
Figura 19: Precio del e-metanol máximo, mínimo y promedio.....	65
Figura 20: Representación de la curva compuesta global.....	80
Figura 21: Representación de las curvas compuestas caliente y fría.....	80
Figura 22: División de las corrientes frías y calientes en el pinch.	81
Figura 23: Corrientes frías y calientes por encima del pinch.	82
Figura 24: División de la corriente 16 en 3 subcorrientes.....	83
Figura 25: Red de intercambiadores de calor por encima del pinch.....	83
Figura 26: Red de intercambiadores de calor por encima del pinch.....	84
Figura 27: Corrientes frías y calientes por debajo del pinch.....	84
Figura 28: Red de intercambiadores de calor por debajo del pinch.	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Emisiones de CO ₂ por tipo de actividad en la región de Asturias (Principado de Asturias, 2019).....	31
Tabla 2: Demanda, Producción y demanda insatisfecha para los años seleccionados.	36
Tabla 3: Demanda insatisfecha para todos los años de vida útil de la planta.....	36
Tabla 4: Propiedades físicas del reactor (Van-Dal, 2013).....	38
Tabla 5: parámetros A y B (B en unidades de J/mol) para las ecuaciones cinéticas..	40
Tabla 6: Parámetros A y B reajustados para las ecuaciones cinéticas	41
Tabla 7: Número de compresores para cada materia prima.	46
Tabla 8: indicadores técnicos del proceso.	56
Tabla 9: Coste del CO ₂ actual y para el año 2050 de distintas fuentes industriales (Irlam, 2017) (IEA, 2012).....	59
Tabla 10: Coste del CO ₂ actual de distintas fuentes industriales (Irlam, 2017) (IEA, 2012).	59
Tabla 11: Precios de la electricidad para los distintos años.	62
Tabla 12: Coste laboral detallado según el tipo de trabajador.	62
Tabla 13: Precios del metanol fósil para el horizonte 2030 y 2050.	64
Tabla 14: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 1.....	67
Tabla 15: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 2.....	67
Tabla 16: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 3-1.....	68
Tabla 17: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 3-2.....	68
Tabla 18: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 3-3.....	68
Tabla 19: Rentabilidad de cada estrategia del proyecto.....	70
Tabla 20: Balance energético de los intercambiadores de calor.	78
Tabla 21: Temperatura real y desplazada de cada intercambiador de calor.	79
Tabla 22: Resultados de la cascada de energía.	79
Tabla 23: Industrias productoras de metanol renovable, junto con su producción anual y su PEM (IRENA, 2021 y Methanol Institute, 2023).	87
Tabla 24: Coste laboral detallado según el tipo de trabajador.	90
Tabla 25: Detalle de las partidas del capital inmovilizado total (Global CO ₂ Initiatives, 2018).	92
Tabla 26: detalle de los costes de producción (miles de €).	93
Tabla 27:Detalle de los costes y beneficios junto con sus indicadores económicos..	96

RESUMEN

El metanol es un compuesto que ha ido ganando interés en los últimos años debido a su alta versatilidad y su gran número de aplicaciones que presenta en mezclas directas como combustible, como intermedio para otros combustibles y productos químicos, su uso en el sector de transporte y para generar electricidad y energía.

El objeto del presente proyecto es, por un lado, estudiar y analizar el potencial que tiene la región de Asturias para producir metanol y, en segundo lugar, diseñar un proceso para la obtención de metanol por medio de la hidrogenación catalítica de CO_2 , que se adapte a las exigencias del mercado y que se transforme hasta conseguir un proceso con una huella de carbono neutra. Las materias primas que fijan la base de la producción metanol por hidrogenación catalítica del CO_2 son el propio CO_2 e H_2 . El catalizador que se va a utilizar es $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Se van a analizar los distintos procesos existentes de producción de metanol y finalmente, se va a seleccionar el proceso que se adapte a las necesidades actuales, y de forma gradual, se va a adaptar este proceso siguiendo el horizonte de descarbonización marcado.

La capacidad de producción de diseño de la planta es de 100.000 toneladas anuales, siendo de las más altas con respecto a las existentes mundialmente. Permite cubrir el consumo de metanol a nivel nacional y, además, se podrá exportar a nivel europeo.

Para el correcto desarrollo de este proyecto, se establecen una serie de objetivos, tales como un análisis exhaustivo de la competencia, del mercado actual y su tendencia, y de la legislación europea. De esta forma, se desarrollan unos conocimientos muy amplios que se plasman a lo largo del proyecto, donde se aprecia un gran criterio a la hora de tomar decisiones.

A su vez, se establecen una serie de objetivos secundarios, tales como la simulación del proceso y los balances de materia y energía. De esta forma, se podrán obtener parámetros claves para realizar la evaluación económica.

En cuanto a la evaluación económica, se elabora un presupuesto de la planta y un análisis del VAN (Valor Actual Neto) y la TIR (Tasa Interna de Retorno) que permite obtener la rentabilidad y viabilidad del proceso. Además, para esta etapa, se van a plantear varios escenarios futuros, dependiendo de cómo evolucionen las políticas regulatorias, relativas a la bonificación de productos sostenibles y con huella de carbono neutra, o a la penalización de productos fósiles, siendo el exponente de esta parte los créditos de carbono.

De esta forma, se analizarán varias estrategias que podrá tomar la planta de cara a estar bien posicionados en el mercado tanto nacional y europeo de e-metanol. También se analizarán los riesgos y las posibles soluciones a las barreras del proyecto.

EXECUTIVE SUMMARY

Methanol is a chemical compound that has gained relevant interest lately due to its high versatility and the large amount of applications that it has such as mixed directly with other fuels, as an intermediate for other fuels and chemical utilities and its use in the transport sector and to generate electricity and energy.

The object of the current project is, on one hand, to study and analyze the potential that the region of Asturias has to manufacture methanol, and, on other hand, to develop a process for the synthesis of methanol by catalytic hydrogenation of CO₂, so that it can adapt to the market demand and transform the process until it can reach the zero-carbon emissions footprint. The feedstock that defines the basis of the synthesis of methanol by catalytic hydrogenation of CO₂ are CO₂ itself and H₂. The catalyst used is Cu/ZnO/Al₂O₃.

The different current processes of the methanol synthesis are going to be analyzed eventually and then the process that best fits the current needs is going to be selected. Gradually, this process is going to be modified so that it adapts the market demand and the decarbonization goals of the zero-carbon emissions goal.

The production capacity of the plant is 100.000 tons per year, making this plant one of the highest in comparison to the current plants globally. It allows to cover the national consumption of methanol, and, besides, it is going to be exported to other European countries.

For the right development of this project, there are several objectives set, such as an exhaustive analysis of the methanol competitors, the current market and its trend, and the European legislation.

In this way, there is going to be develop wide knowledge that are expressed lengthwise in the project, where it can be appreciated a great judgement when making decisions.

In addition, there are established different secondary objectives, such as the process simulation and mass and energy balances. To this extent, the key parameters are going to be obtained in order to conduct the economic evaluation.

Regarding the economic evaluation, a budget of the plant is elaborated, in addition to an analysis of the NPV (Net present value) and IRR (Internal Rate of Return). This allows to obtain the profitability and viability of the project. Besides, for this step, different future scenarios are going to be considered, depending on the evolution of the regulatory politics, regarding the boost of sustainable products with a carbon-zero footprint, or the sanction of fossil products, being the carbon credit the main exponent.

In such manner, various strategies for the plant are analyzed, in order to be well-positioned in the market of e-methanol, both national and international. As well, the risk and the barriers of the project are going to be analyzed.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. METANOL

El metanol (CAS Número: 67-56-1), también conocido como alcohol metílico, es un líquido incoloro con un fuerte olor a alcohol. Es un compuesto orgánico con una fórmula química CH_3OH . El metanol es una forma simple de un alcohol usado comúnmente como combustible, disolvente, y como una materia prima para la producción de plásticos, aditivos, combustibles y productos químicos especializados.

En condiciones estándar (20°C y 1 atm) se encuentra en estado líquido. El metanol es un compuesto volátil con un punto de ebullición de $64,7^\circ\text{C}$ y un punto de fusión de $-97,6^\circ\text{C}$. Tiene una densidad relativa de 0,792 a 20°C . El metanol es miscible con la mayoría de los líquidos comunes, incluyendo agua, éter y benceno, y es una sustancia inflamable que puede descomponerse en ácido fórmico y monóxido de carbono cuando se quema.

Además, es un compuesto extremadamente tóxico que puede dañar el sistema nervioso, los riñones, el hígado y la piel (Ott et al., 2012).

El metanol, además, es un recurso energético en el transporte marino, terrestre (tanto en mezclas directas en combustibles convencionales, como intermedio de combustibles más avanzados) y en el sector eléctrico. Y, sobre todo, es un recurso que se puede obtener de manera renovable.

Estas características están otorgando un rol cada vez más relevante desde el punto de vista medioambiental y económico, convirtiéndolo en una alternativa muy atractiva para ser usado como combustible para automóviles y barcos, para la producción de productos químicos especializados y para el calentamiento de las casas.

1.2. METANOL RENOVABLE

El metanol es un producto clave en la industria química. Principalmente, se utiliza como intermedio en la producción de otros compuestos químicos como formaldehído, ácido acético y plásticos. Se estima que 98 millones de toneladas de metanol se producen anualmente, siendo el origen de la producción mayoritaria de fuentes fósiles (gas natural o carbón fundamentalmente).

Las emisiones del ciclo de vida de la producción actual de metanol y su uso se estiman en 0,3 gigatoneladas de CO_2 anuales (alrededor del 10% de las emisiones totales del sector químico) (IRENA, 2021).

El metanol, tanto de origen fósil como de origen renovable, tiene la misma estructura: CH_3OH . Por lo tanto, el metanol de origen renovable o metanol verde podría reemplazar el metanol fósil en cualquiera de sus aplicaciones, como, por ejemplo, como alimentación en la

producción de diferentes productos químicos, combustibles y plásticos; además de su versatilidad como combustible para el transporte y para el calentamiento y producción de electricidad. Además, el metanol verde puede reemplazar la mayoría de combustibles fósiles que se basan en hidrocarburos y productos petroquímicos, ya sean por el uso directo del metanol o a través del uso del metanol como intermedio en la producción de un combustible avanzado. Esta gran versatilidad, le otorga al metanol un gran potencial en el mercado tanto nacional como internacional. De hecho, la producción mundial anual de metanol se espera que alcance los 120 millones de toneladas para el año 2025 (MMSA, 2020) y 500 millones de toneladas para el año 2050; siendo más del 75% del metanol producido de origen no fósil, como se puede ver en el siguiente gráfico:

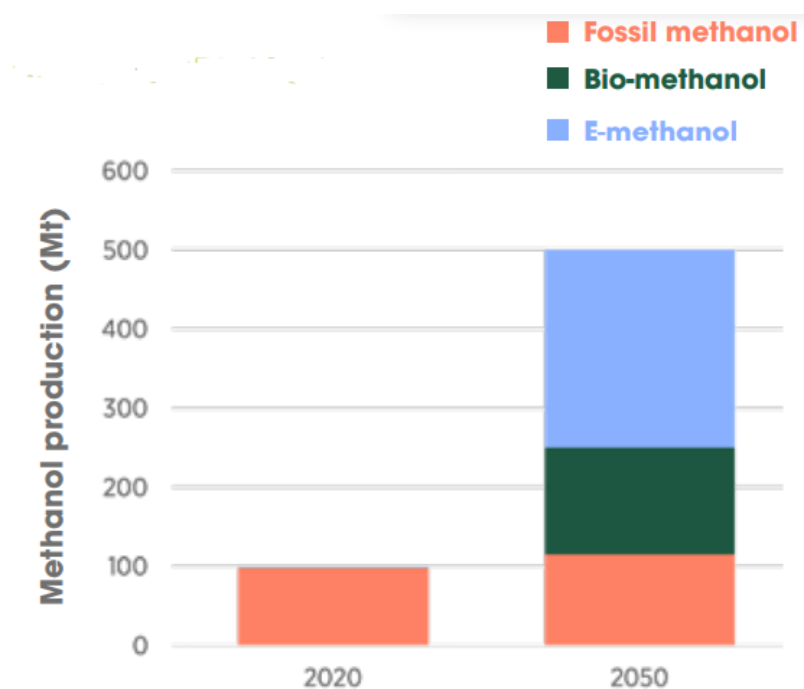


Figura 1: Demanda actual y futura del metanol según su fuente.

El sector químico va a seguir jugando un rol muy importante en el crecimiento de la demanda del metanol. La tendencia es que el incremento de la producción del metanol sea progresivo y que varíe de origen fósil a origen renovable.

La introducción del metanol verde podría facilitar la transición de la economía y la producción hacia un horizonte más sostenible y hacia la economía circular en la industria química, y sectores como el transporte y la energía. No obstante, el crecimiento del metanol renovable está frenado debido a su mayor coste en comparación con el metanol de origen fósil. El metanol renovable, sigue siendo uno de los combustibles más fáciles de implementar y es un compuesto intermedio prometedor en el sector químico. Además, se estima que sus costes sigan disminuyendo.

Como cualquier otro combustible alternativo y producto químico, para que la producción del metanol de origen renovable tenga una tendencia de crecimiento más fuerte y

certera, se tienen que favorecer factores como una buena política regulatoria, que bonifique los combustibles verdes con una huella de carbono baja e incluso neutra, seguir aumentando los créditos de carbono, y dar facilidades a la hora de tramitar proyectos que fomenten la economía circular y la sostenibilidad.

Un ejemplo de esto es el proyecto RED II de la Unión Europea (European Commission, 2018), el cual obliga al cumplimiento de que un 14% de la energía utilizada en el transporte venga de fuentes renovables para el año 2030. A su vez, otros países están aumentando su demanda de combustibles renovables debido a restricciones más severas. Por todo ello, el mercado del metanol renovable actual se concentra, sobre todo, en satisfacer las necesidades del sector del transporte, ya que están a la vanguardia del uso de productos químicos (en este caso, combustibles) con un origen renovable. No obstante, se espera que el sector de la energía y el sector químico y de los plásticos sigan estos pasos y que demanden productos con una huella de carbono más baja (IRENA, 2021).

1.3. APLICACIONES:

1.3.1. Metanol como materia prima:

En 2019, de los casi 100 Mt de metanol producidos al año, en torno al 55% se utilizó para sintetizar productos químicos como formaldehído, ácido acético, metacrilato de metilo y etileno y propileno a través de la ruta metanol-a-olefinas (Methanol-to-olefins, MTO). Estos productos químicos básicos se procesan posteriormente para fabricar cientos de productos que están presentes en toda nuestra vida diaria, desde pinturas y plásticos hasta materiales de construcción y piezas de automóvil.

El formaldehído sigue siendo el producto químico de mayor volumen derivado del metanol y se utiliza principalmente para preparar resinas de fenol, urea y melamina y poliacetal, así como butano-1,3-diol y 4-fenil isocianato (MDI). La espuma MDI se utiliza, por ejemplo, como aislante en refrigeradores, puertas y tableros y guardabarros de automóviles. Las resinas de formaldehído se emplean principalmente como adhesivos en la industria de la madera para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo la fabricación de tableros de partículas, madera contrachapada y otros paneles de madera.

Entre los usos nuevos del metanol, el proceso MTO como alternativa a la producción más tradicional de etileno y propileno a través de rutas petroquímicas, ha experimentado un crecimiento tremendo en los últimos 10 años en China para la producción de polietileno y polipropileno. De una producción prácticamente nula en 2010, el MTO actualmente representa alrededor del 25% del consumo global de metanol (MMSA, 2020).

El metanol tiene muchos otros usos, incluyendo como disolvente, anticongelante, líquido para limpiar parabrisas y para la desnitrificación en plantas de tratamiento de aguas residuales (Olah, 2018).

1.3.2. Metanol como combustible.

El uso del metanol como combustible ha crecido rápidamente desde mediados de la década de 2000. En 2018, aproximadamente el 45% del consumo de metanol se destinó a combustibles, como el metil ter-butil éter (MTBE), el biodiésel, el metanol puro como combustible para vehículos de combustión interna e híbridos avanzados, así como para celdas de combustible. El MTBE se usa como aditivo *anti-knock* oxigenado en gasolina desde la década de 1980. A pesar de su prohibición en algunos países, su uso ha aumentado en otros, incluido Asia y México. Por otro lado, el biodiésel se produce mediante la reacción de metanol con grasas y aceites. El metanol tiene aproximadamente la mitad de la densidad de energía volumétrica de la gasolina y el diésel, por lo que se deben realizar ajustes en el tamaño del tanque si se desea lograr una eficiencia similar. Además de su uso como combustible, el metanol también se utiliza en estufas de cocina, debido a que no produce hollín, humos ni olor (Dolan, 2020). El 1,2-dimetoxietano (DME), producido a partir de metanol por deshidratación simple, es un gas que se licúa a presión moderada y se usa como sustituto del diésel por su alto índice cetano y por no emitir hollín (Arcoumanis et al., 2008).

El metanol puede reemplazar al gas licuado del petróleo (GLP) en aplicaciones como calefacción y cocina. Hasta un 20% de DME se puede mezclar con GLP sin modificaciones o con muy pocas modificaciones en el equipo existente (Temchin, 2003). El metanol también se usa como combustible para producir calor y vapor en calderas industriales, y para la generación de energía eléctrica en turbinas de gas. En 2018, más de 1.000 unidades de caldera en China consumieron 2 Mt de metanol (Dolan, 2020).

1.3.2.1. TRANSPORTE TERRESTRE:

El metanol es un candidato atractivo como alternativa a combustibles basados en petróleo porque tiene un alto índice de octano, es relativamente barato de producir a partir de carbón y gas natural, y se puede usar con solo una pequeña modificación a las flotas de vehículos y las infraestructuras de distribución existentes. Durante los años 1980 y 1990 fue ampliamente probado tanto como mezcla en combustibles como un combustible puro en grandes flotas en muchos países, con el objetivo de reducir la contaminación del aire. Sin embargo, a finales de la década de 1990, varios avances tecnológicos solucionaron en gran medida el problema asociado a la contaminación de los vehículos impulsados por gasolina. Esto, junto con los precios bajos del petróleo, significó que, a pesar de ser un éxito técnico, el metanol no fue un éxito comercial (Olah et al., 2018). Mientras que el interés en los vehículos

alimentados por metanol disminuyó en los países desarrollados, China se ha mantenido activa promoviendo el metanol como combustible para el transporte, en gran parte para disminuir su dependencia de los combustibles importados. Numerosos fabricantes automotrices chinos ofrecen vehículos alimentados con metanol, incluidos autos, camionetas, camiones y autobuses capaces de funcionar con M85 (85% metanol, 15% gasolina) y M100 (metanol puro), así como otras mezclas con menor grado de metanol (IRENA, 2019a; Olah et al., 2018), sin que esto aumente el precio de los vehículos.

El metanol como combustible es una alternativa prometedora para vehículos de transporte terrestre. Está siendo utilizado en una flota de taxis y camiones de uso pesado en China, que consume 4,8 Mt de metanol por año (Dolan, 2020). Además, hay interés creciente en otros países como Israel, India y Europa para la utilización del metanol como combustible para trenes y maquinaria pesada (IRENA, 2021). El metanol puede utilizarse tanto en motores de combustión interna (ICE) convencionales como en vehículos híbridos avanzados y de celdas de combustible (FCV). El uso de metanol líquido para alimentar celdas de combustible ofrece la ventaja de eliminar la necesidad de sistemas a bordo costosos para almacenar y transferir hidrógeno a alta presión (350-700 bar). Esta tecnología ya se ha demostrado a escala práctica a través de prototipos desarrollados por varias empresas automotrices (Olah et al., 2018). Los vehículos más recientes desarrollados por *Gumpert Airways* y *Palcan Energy* (IRENA, 2021) permiten un rango de EV o FCV de más de 1.000 km con un llenado de combustible de metanol de 3 minutos.

1.3.2.2. TRANSPORTE MARÍTIMO:

El uso del metanol como combustible marino puede ser una alternativa prometedora para reducir las emisiones de contaminantes y GEI asociadas con el transporte marítimo. Esto se debe a su combustión libre de azufre, lo que hace que el metanol sea un combustible más eficiente que el combustible marino tradicional. Además de ser una opción viable para la industria naviera, ya que se puede adaptar los barcos existentes para que usen metanol, sin necesidad de invertir una gran cantidad de dinero. A su vez, los nuevos barcos construidos tienen un coste de inversión similar a los barcos tradicionales (IRENA, 2021).

1.3.2.3. TRANSPORTE AÉREO:

Para la aviación, el metanol no se considera generalmente el combustible más adecuado debido a su menor densidad energética en comparación con el keroseno. Sin embargo, podría ser un candidato para aviones híbridos más avanzados que usen una combinación de celda de combustible y batería para alimentar turbofanos o turbohélices eléctricos. Esto permitiría una reducción del uso de energía en el rango del 40-60% (Wormslev

and Broberg, 2020). Además, se han probado con éxito celdas de combustible de metanol en vehículos aéreos no tripulados e incluso drones.

2. OBJETO

Como se ha descrito previamente, el metanol es un compuesto químico que tiene un gran número de aplicaciones, desde fuente de energía y combustible hasta un producto intermedio para la formación de otros productos químicos y combustibles.

Por tanto, el metanol tiene una gran oportunidad de desarrollo debido a que es una molécula con una gran adaptabilidad, es decir, a partir del metanol se pueden obtener diferentes productos de alto valor económico e industrial, y de ahí, que se pueda modificar el proceso y el producto obtenido de manera sencilla. De esta forma, produciendo metanol, se va a obtener un producto que se va a adaptar a las condiciones de mercado, asegurando en todo momento beneficio económico.

En segundo lugar, el metanol se puede obtener con una huella de carbono neutra, dependiendo del tipo de proceso y las materias primas utilizadas. Además, el proceso puede ser adaptado de forma gradual desde un proceso de bajas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) hasta un proceso de emisiones de GEI neutras. Todo esto, mediante el uso de los materiales y las tecnologías más competitivas y económicas en todo momento.

Finalmente, el metanol es una fuente de combustible y energía, lo que lo convierte en un recurso estratégico. Este aspecto tiene un mayor peso debido al momento de inestabilidad a nivel internacional, debido al contexto de la guerra y a la alta dependencia de los países que explotan recursos fósiles. Esto tiene graves implicaciones en la cadena de suministro de España y otros países europeos. Debido a este punto, es necesario generar un producto químico como el metanol, con tanta variabilidad y tantas aplicaciones de relevancia tanto en la industria como en el día a día de las personas, y de esta forma, convertir a España, y en concreto a la región de Asturias en un polo de producción industrial que utilice las materias primas y recursos de su entorno, evitando así la frágil estabilidad de terceros países.

Por tanto, y haciendo una reflexión de estos puntos, diseñar una planta de metanol podría potenciar el desarrollo industrial y la estabilización de Asturias como una región industrial e innovadora, que podría proveer tanto a España como a otros países europeos de un recurso estratégico, que, además, se puede producir de una manera sostenible, y así, al mismo tiempo, contribuir a frenar el cambio climático.

En conclusión, se propone un proyecto muy dinamizador y ambicioso para la región de Asturias por 3 motivos:

- Producir un compuesto con gran adaptabilidad en el mercado, que presenta grandes beneficios económicos.
- Aumentar el grado de independencia energética, respecto de países fuera de Europa y de los recursos fósiles, debido al contexto tan inestable a nivel internacional.

Convirtiendo así a la región de Asturias en el referente de la producción de metanol, combustibles sintéticos y productos químicos sostenibles.

- Contribuir a frenar el cambio climático y a reducir las emisiones GEI y desarrollar un proceso con bajas emisiones de carbono, teniendo como objetivo la producción de metanol con una huella de carbono neutra. Paralelamente, el hecho de poder reutilizar CO₂ residual de las industrias cercanas, presentará una solución para que estas empresas sigan con su actividad manufacturera, siempre y cuando realicen una captura del CO₂ que generan. Es decir, este proyecto podría, nuevamente, estabilizar a las industrias energéticamente intensivas de la región de Asturias, sin que tengan que reducir su actividad manufacturera.

3. VIABILIDAD TECNOLÓGICA

En este punto, se van a describir los diferentes procesos existentes de producción y síntesis de metanol, considerando las rutas que se llevan a cabo y las materias primas de las que parten. Además, se van a valorar los diferentes procesos y se va a decidir cuál es el proceso elegido para desarrollar la planta de metanol.

El metanol se puede producir a partir de diferentes fuentes basadas en el carbono, como gas natural, carbón, biomasa, corrientes residuales de la industria e incluso del propio CO₂ presente en la atmósfera, utilizando para ellos sistemas directos de captura de aire (sistemas DAC, del inglés Direct Air Capture) (Olah et al., 2018; Bertau et al., 2014).

En la siguiente figura, se puede observar un esquema de los distintos procesos y materias primas utilizados para obtener los distintos tipos de metanol. No obstante, debido a razones puramente económicas, el metanol sigue siendo prácticamente producido a partir de fuentes fósiles. Alrededor del 65% de la producción del metanol está basada en el reformado del gas natural (metanol gris) y el 35% restante está basado en la gasificación de carbón (metanol marrón). (Dolan, 2020). Solamente, un 0,2% del metanol producido proviene de fuentes renovables (metanol verde).

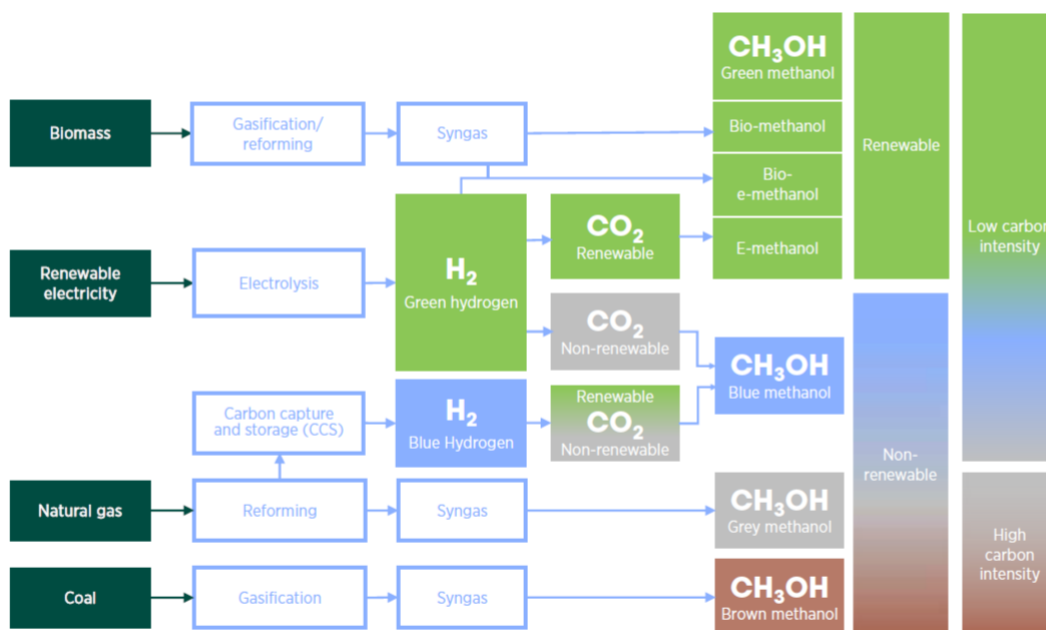


Figura 2: Clasificación del metanol producido según el proceso y el origen de las materias primas empleadas.

Dependiendo del origen de las materias primas utilizadas, el metanol producido tendrá una huella de carbono asociada, de esta forma se puede dividir el metanol en función de su alta o baja huella de carbono.

De esta forma, el metanol producido a partir de carbón o gas natural sin captura de CO₂ o energía renovable utilizada en el proceso, se considera generalmente como un metanol con una alta huella de carbono (metanol gris o marrón).

A su vez, el metanol producido utilizando energía renovable, fuentes fósiles con captura de CO₂ o una combinación de estas, está considerado ser un metanol con una huella de carbono intermedia, una solución a corto plazo que pueda ayudar a mitigar gradualmente las emisiones de CO₂ en la industria (metanol azul).

Finalmente, el metanol verde sería aquel en el que todas las materias primas utilizadas son de origen renovable y los procesos utilizados utilizan energía renovable.

3.1. PRODUCCIÓN DE METANOL NO RENOVABLE:

El metanol, como se ha comentado, desde sus comienzos se ha producido a partir de materias primas fósiles, ya sea el carbón o el gas natural. En este proceso convencional, hay que convertir las materias primas fósiles en gas de síntesis (*syngas*). El *syngas* es una mezcla de monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂).

3.1.1. PRODUCCIÓN A PARTIR DE CARBÓN

En el caso del carbón, se puede obtener gas de síntesis por medio de la gasificación.

En el proceso de gasificación, y por medio del uso de un agente oxidante, los componentes más volátiles se convierten en gas de síntesis. En cambio, los componentes más pesados que no se llegan a convertir se utilizarán para quemarlos en la planta y así aprovechar su alto poder calorífico. Este proceso se puede combinar con la oxidación parcial y el reformado con vapor a elevadas temperaturas (entre 800 y 1800°C, dependiendo del tipo de proceso y de la calidad del carbón que se utilice) (Suganal et al., 2021).

No obstante, el carbón, pese a ser un material muy económico y abundante, presenta varias desventajas. Entre ellas, la principal es que requiere un mayor pretratamiento y condicionamiento para eliminar impurezas y contaminantes como alquitranes, polvo e incluso compuestos sulfurados (IRENA, 2021).

3.1.2. PRODUCCIÓN A PARTIR DE GAS NATURAL

Para producir gas de síntesis a partir de gas natural, hay una serie de procesos disponibles que satisfacen esta demanda.

Entre estos procesos se encuentran el reformado con vapor (*steam reforming*), la oxidación parcial y reformado en seco (*partial oxidation dry reforming*), el reformado autotérmico (*autothermal reforming*) o una combinación de las anteriores. Al igual en el caso del carbón, se tratan de procesos que operan a elevada temperatura (> 800°C) (IRENA, 2021).

Aunque se comentara más adelante, el proceso de producción de metanol a partir de biogás es análogo al de gas natural, solo habría que ajustar las condiciones de operación del reformado.

3.1.3. REFORMADO DEL GAS DE SÍNTESIS:

Idealmente, el gas de síntesis después de la etapa de condicionamiento debería tener una relación H_2 a CO de al menos dos a uno para una síntesis óptima de metanol. Debido a la baja relación hidrógeno/carbono (H/C) del carbón, el gas de síntesis obtenido es rico en óxidos de carbono (CO y CO_2) y presenta déficit de hidrógeno. Antes de enviarlo a la unidad de producción de metanol, el gas de síntesis debe someterse a una reacción de cambio de gas-agua (WGS) para aumentar la cantidad de hidrógeno formado. Algunos de los CO_2 producidos en el proceso también deben ser separados y generalmente se ventilan a la atmósfera. El gas natural tiene menos impurezas, que son más fáciles de separar, y una relación H/C mucho mayor, lo que significa que se necesita mucho menos condicionamiento para el gas de síntesis. Debido a su mayor relación H/C, las emisiones de CO_2 asociadas con la producción de metanol a partir de gas natural también son sustancialmente menores que las del carbón (aproximadamente 0,5 kg de dióxido de carbono equivalente por kg de metanol para el gas natural, en comparación con 2,6-3,8 kg CO_2 -eq/kg de metanol para el carbón (Kajaste et al., 2018; MI, 2020c).

Después de la etapa de condicionamiento, el gas de síntesis se convierte en metanol por un proceso catalítico generalmente basado en catalizadores de cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio (Bertau et al., 2014; Olah et al., 2018). A continuación, se realiza la destilación del metanol crudo para eliminar el agua generada durante la síntesis de metanol y cualquier subproducto.

Una planta típica de metanol a escala mundial que utiliza gas natural como materia prima tiene una capacidad de producción de aproximadamente 3.000 - 5.000 t por día o 1-1,7 Mt por año (Sheldon, 2017).

3.2. PRODUCCIÓN DE METANOL RENOVABLE:

Como el principal enfoque de este trabajo es presentar una instalación de metanol con cero emisiones de CO_2 , hay que analizar cuál es la alimentación del proceso que mejor se adapta a este objetivo. Las diferentes alimentaciones posibles son: biomasa, un gas residual industrial (de industrias energéticamente intensivas) o capturando directamente el CO_2 del aire mediante un proceso de captura de aire directo (DAC).

En primer lugar, el proceso DAC es una tecnología aún no muy madura y los costes de utilizar esta serían extremadamente altos, haciendo imposible crear una instalación

rentable de este tipo. De hecho, actualmente no hay ninguna instalación industrial de este tipo en funcionamiento.

Por lo tanto, las dos posibles alimentaciones del proceso son: biomasa o un gas residual industrial.

3.2.1. PRODUCCIÓN A PARTIR DE BIOMASA

La tecnología utilizada en la producción de metanol a partir de biomasa es relativamente conocida. La síntesis de metanol a partir de biomasa se lleva a cabo de manera similar a su producción a partir de carbón y aceite residual pesado. Se genera CO_2 en el gasificador debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones de gasificación. Además de eso, debido a su composición química, estas materias primas producen una mezcla de *syngas* con una baja relación H_2/CO . Para ajustar esta relación, parte del CO del *syngas* se convierte con agua en H_2 mediante la reacción WGS. Esto también crea CO_2 excesivo, que se separa y generalmente se ventila a la atmósfera. Debido a que la producción de metanol a partir de biomasa genera mucho CO_2 , la tasa de conversión aparente de biomasa en metanol se reduce (Reschetilowski, 2013). La eficiencia global del carbono como materia prima en este proceso se encuentra alrededor del 50%, lo que significa que solo alrededor del 50% del carbono que constituye las materias primas termina en metanol; el resto se emite en forma de CO_2 .

3.2.2. PRODUCCIÓN A PARTIR DE UNA CORRIENTE RESIDUAL DE LA INDUSTRIA:

El CO_2 proviene de diversas fuentes industriales, incluyendo plantas térmicas de energía o fábricas de acero y cemento.

La tecnología que se utiliza en la síntesis de metanol renovable o e-metanol es muy similar a la utilizada para la producción de metanol a partir del *syngas* de combustibles fósiles y, por lo tanto, es una tecnología madura. El catalizador tradicional $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sólo tiene que ser ligeramente modificado para adaptarse a la generación de mayores cantidades de agua durante la síntesis de e-metanol. Dichos catalizadores ya están disponibles comercialmente de diferentes proveedores, incluyendo *Haldor Topsoe*, *Johnson Matthey* y *Clariant*. La reacción se opera a temperaturas entre 200°C y 300°C y presiones de 50-100 bar.

3.3. ELECCIÓN PROCESO:

Por lo tanto, la producción de metanol a partir de biomasa y de gas residual industrial es técnicamente viable en los dos casos.

No obstante, la forma de producción de metanol verde que mejor se va a adaptar a la región de Asturias y que va a aportar de forma más significativa a la economía circular y a fijar otras industrias en la región, es mediante el uso de CO₂ procedente de otras industrias.

Esto se puede justificar porque la biomasa como materia prima es bastante más escasa, cuando se quiere aplicar a una escala industrial, y al mismo tiempo presenta otros problemas indirectos, como puede ser el encarecimiento de otros bienes básicos (como los alimentos) al competir con la biomasa en la producción de metanol. Esto no ocurre en el caso del CO₂ procedente de las corrientes residuales de la industria. De hecho, para una producción anual de 100.000 toneladas anuales de metanol, solo se utilizaría el 0,6% del CO₂ emitido de la industria energéticamente intensiva de la región de Asturias.

Además, como la planta de metanol se va a instalar en la región de Asturias, se debe poner el foco en los recursos disponibles aquí. Y como se ha explicado previamente, la región de Asturias es una de las regiones que más CO₂ emiten a la atmósfera de toda España y es la primera en emisión de CO₂ per cápita. Esto quiere decir que la región de Asturias cuenta con un gran número de industrias que requieren una alta cantidad de energía y que por ello son intensivas en emisión de CO₂, lo que hará que se cuente con un gran número de industrias interesadas en incluir procesos de captura de CO₂ en sus procesos y suministrar el CO₂ para esta planta de metanol.

Por lo que se va a utilizar el CO₂ procedente de la industria como fuente de carbono.

3.4. COMPARACIÓN ENTRE EL PROCESO CONVENCIONAL Y LA HIDROGENACIÓN DEL CO₂

En el proceso convencional de producción de metanol, el metanol se produce a partir de compuestos fósiles, en concreto del gas de síntesis, a través de la hidrogenación de CO y CO₂ y la reacción WGS. La producción de metanol a escala industrial a partir del gas de síntesis utiliza el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃.

Recientemente, la producción de metanol mediante hidrogenación directa de CO₂ ha adquirido un especial interés. El proceso tiene un alto potencial en la tarea de mitigar las emisiones de CO₂ a la atmósfera. La producción de metanol utilizando CO₂ directamente, (utilizando CO₂ y H₂ como materias primas) tiene numerosas ventajas frente al proceso convencional, ya que resulta en una menor producción de productos secundarios y requiere menor energía en la etapa de purificación. No obstante, el coste de producir metanol por hidrogenación directa del CO₂ es en torno a 2-2,5 veces mayor que el coste de producción convencional. Esto se debe, mayoritariamente, al mayor precio de las materias primas que se utilizan, en especial el hidrógeno verde (Borisut P. y Nuchitprasittichai A., 2019).

La formación de metanol a partir de *syngas* es un proceso altamente exotérmico. Por lo tanto, la principal prioridad en el diseño del reactor es la eliminación del calor generado

durante la reacción. Además, el tipo de reactor *boiling water* es el reactor utilizado en las plantas convencionales de síntesis de metanol a partir de *syngas*, ya que este tipo de reactor facilita la disipación del calor generado. Al contrario, el control térmico dentro del reactor durante la síntesis de metanol a partir del CO₂ es más sencilla debido al menor perfil térmico del proceso. En este caso, se puede utilizar un reactor de carcasa y tubos e incluso un reactor de un solo tubo para controlar la temperatura en la síntesis de metanol a partir de CO₂, lo que hace reducir los costes y la eficiencia en la operación (Guil-López et al., 2019).

3.5. DESCRIPCIÓN MATERIAS PRIMAS

3.5.1. HIDRÓGENO:

El hidrógeno (CAS Número: 1333-74-0) es un gas incoloro, inodoro con una fórmula química H₂. Está presente en el agua, la atmósfera y otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

El hidrógeno es un gas muy ligero con una densidad relativa de 0.08988 g/L a 0° C y 1 atmósfera de presión. El punto de ebullición del hidrógeno es de -252.87° C y el punto de fusión es de -259.14° C. El hidrógeno es muy inflamable y su combustión produce agua.

El hidrógeno tiene un amplio uso en la industria química, algunas de sus aplicaciones son la producción de amoníaco, su uso en refinerías, hidrogenación de grasas, entre otras. Adicionalmente, se usa como combustible para automóviles y otros (NCBI, 2023).

Existen distintos métodos de producción de hidrógeno. Se puede producir a partir de distintas materias primas, distintas fuentes de energía y por distintos procedimientos, como se puede observar en la siguiente figura.

El hidrógeno puede ser producido localmente, en grandes instalaciones centrales o en pequeñas unidades ubicadas cerca del punto de uso. Esto significa que todas las zonas, incluso áreas remotas, puedan convertirse en productores de energía.

Tipos según la tecnología empleada en su producción



Figura 3: Tipos de hidrógeno según su proceso de producción y su fuente de energía.

El objetivo de la planta será producir metanol a partir de hidrógeno verde, es decir, del hidrógeno que se obtiene de la electrólisis del agua utilizando energía renovable. La demanda de este tipo de hidrógeno se analizará en los siguientes anexos, así como la rentabilidad del proceso dependiendo del tipo de hidrógeno utilizado.

3.5.2. DIÓXIDO DE CARBONO:

El dióxido de carbono (CAS Número: 124-38-9) es un gas incoloro e inodoro con una fórmula química CO₂. Es un compuesto químico naturalmente presente en la atmósfera y generalmente se encuentra en forma gaseosa.

El dióxido de carbono tiene un punto de ebullición de - 56,6°C y un punto de fusión de -78,5°C. Esta molécula es miscible con la mayoría de los líquidos, como el agua y los disolventes orgánicos. El dióxido de carbono es una sustancia inerte que no es inflamable y no es tóxico para la mayoría de los seres.

En la actualidad, el dióxido de carbono es uno de los gases de invernadero más importantes en la atmósfera. Se estima que el dióxido de carbono representa alrededor del 80% de todos los gases de efecto invernadero generados por la actividad humana. Esta sustancia se produce principalmente a partir de la combustión de combustibles fósiles, como el carbón y el petróleo, y contribuye al calentamiento global (PCBI, 2023).

4. DISEÑO DEL PROCESO

CONSIDERACIONES PREVIAS

En este punto, se va a realizar el diseño del proceso.

Por un lado, se va a calcular la capacidad de la planta, es decir, se van a obtener las toneladas de producto que se van a producir anualmente, y para el cuál va a haber demanda insatisfecha en el mercado tanto nacional como europeo.

Por otro lado, se van a describir los catalizadores que se van a emplear en el proceso, junto con las propiedades de los mismos.

A continuación, se van a describir las cinéticas que se van a emplear en el proceso y se van a ajustar para poder simular este proceso en el software Aspen Plus.

Finalmente, se van a describir las etapas del proceso. De esta forma, el proceso va a quedar completamente esclarecido y va a permitir que se lleven a cabo los balances de materia y energía de la planta en el siguiente apartado.

4.1. CAPACIDAD DE LA PLANTA

La planta de producción de metanol se va a colocar en el principado de Asturias. Es por ello, que, en este punto, se va a realizar un análisis de la demanda que hay de las materias primas y del producto final, el metanol.

A su vez, se proyecta que la planta tarde 3 años en construirse, desde la elaboración del proyecto hasta su PEM. Por ello, la fase de construcción de la planta será del 2023-2026.

Adicionalmente, la planta tendrá una vida útil de 20 años, por lo que estará en operación los años 2026-2046.

El objetivo de estudiar la demanda de las materias primas es ver la disponibilidad que hay de estos compuestos, para así poder asegurar la cadena de suministros de la planta.

Así mismo, estudiar la demanda del metanol, permitirá sentar las bases para luego realizar un análisis económico y así comprobar la viabilidad de nuestro producto y si existe una demanda insatisfecha en el mercado.

Una vez se haya realizado el análisis de la demanda de los productos y materias primas, se podrá elegir una capacidad de producción anual de metanol, que se adaptará, de esta forma, a las exigencias del mercado.

Finalmente, para decidir la capacidad de la planta y las toneladas de metanol que se van a producir anualmente, se consideran dos parámetros:

- La disponibilidad de materias primas para la vida útil de la planta.
- La demanda insatisfecha de metanol verde en el mercado nacional y europeo, junto con su tendencia.

4.1.1. DISPONIBILIDAD MATERIAS PRIMAS

HIDRÓGENO:

En España, las importaciones en el año 2019 de hidrógeno fueron de 38tm y las exportaciones, a su vez, fueron de 33tm. Esto deja un balance negativo, aunque su valor sea pequeño. Estos valores de importación y exportación son significativamente pequeños en comparación con las cifras de producción en España que se describen a continuación. Y esta baja cantidad de hidrógeno comercializada se explica debido a la falta de infraestructura disponible para su transporte. No obstante, España va a liderar proyectos tan relevantes internacionalmente como la construcción del hidroduto H₂Med, el cual podrá transportar el 10% del hidrógeno total consumido en Europa. Lo cual, facilitará y ampliará la exportación e importación de este recurso.

A su vez, la hoja de ruta de la Unión Europea espera producir 1M tm de hidrógeno renovable para el año 2024 y de 10M tm de hidrógeno renovable para 2030, de las cuáles España aportará el 20% de la demanda, esto es, 2M tm. Por último, la proyección de la disponibilidad del hidrógeno es muy favorable. Según el consejo europeo, el objetivo es que el hidrógeno se convierta en un vector estratégico y que su uso corresponda al 18% del consumo energético total para el año 2050 (Hydrogen Council, 2017). Además, según instituciones como el Fondo Monetario Internacional o la Unión Europea, España podría convertirse en uno de los *hubs* estratégicos de producción de hidrógeno debido a sus ventajas como su geolocalización y la facilidad de instalación de energías renovables.

Por todo ello, se puede asegurar la disponibilidad del hidrógeno para los años de vida útil de la planta.

DIÓXIDO DE CARBONO:

El CO₂ es de los productos con mayor potencial de disponibilidad que existen actualmente. Esto se debe, a que la gran mayoría de los países a nivel global continúan teniendo una economía basada en los productos de origen fósil. Siendo la tendencia actual la de descarbonizar la economía, las industrias se están transformando para que sus procesos cada vez sean más circulares y que el CO₂ producido como resultado de su actividad, se capture y se pueda utilizar como materia prima.

En este aspecto, se pueden observar las emisiones que se produjeron en el principado de Asturias en el año 2019:

Emisiones Totales (KtCO₂)	17.447,17
1. Procesado de la energía	15.623,07
A. Actividades de combustión	15.604,02
1. Industrias del Sector Energético	6.859,13

2. Industrias manufactureras y de la construcción	5.310,16
3. Transporte	1.873,30
4. Otros Sectores	1.555,84
5. Otros	5,59
B. Emisiones fugitivas de los combustibles	19,04
1. Combustibles sólidos	19,04
2. Petróleo y gas natural	0,00
2.. Procesos Industriales	1.821,39
A. Productos Minerales	786,15
B. Industria química	
C. Producción metalúrgica	1.018,97
D. Productos no energéticos y uso de disolventes	16,27
E. Industria electrónica	
F. Uso de sustitutivos de los GEIs	
G. producción y uso de otros productos	
H. Otros	
3. Agricultura	2,71
A. Fermentación entérica	
B. Gestión del estiércol	
C. Cultivo de arroz	
D. Suelos agrícolas	
E. Quemadas planificadas de sabanas	
F. Quema en el campo de residuos agrícolas	
G. Enmiendas calizas	
H. Fertilización con urea	2,34
I. Aplicación fertilizante con carbono	0,37
4. Cambios de uso del suelo y silvicultura	0,00
5. Tratamiento y eliminación de residuos	0,00
6. Otros	0,00

Tabla 1: Emisiones de CO₂ por tipo de actividad en la región de Asturias (Principado de Asturias, 2019).

Dentro de estas emisiones, las procedentes de las industrias energéticamente intensivas fueron 13.188Ktm (Principado de Asturias, 2019). Las industrias que destacan por ser energéticamente intensivas en Asturias son las acereras, cementeras, químicas y térmicas.

Además, como se indicó en la introducción, Asturias es la región que mayor cantidad de CO₂ y de CO₂ equivalente emite per cápita en España.

Por último, de cara al año 2050, uno de los objetivos de la Unión Europea del cuál se ha suscrito España es que la economía sea neutra en emisiones.

Por todo ello, se puede asegurar el suministro de CO₂ para los años de vida útil de la planta, hasta el año 2046. Ya que este proceso, el de producción de metanol verde es neutro en emisiones de CO₂.

4.1.2. PRODUCTOS:

METANOL.

En el caso del metanol, se va a estudiar la demanda para el metanol de forma global y se va a hacer un análisis del metanol verde.

Las importaciones de metanol en España en el año 2019 fueron de 185M\$. A su vez, en Europa, las importaciones para el mismo año fueron de 3.020M\$ tm. Es decir, Europa importó el 29,32% de metanol a nivel mundial (CEPII, 2020).

A su vez, las exportaciones de metanol en España para el año 2019 fueron de 14,8M\$ tm y en Europa de 1190M\$.

Como se puede observar, existe un gran déficit de metanol tanto en España como en Europa, lo que significa que hay una gran oportunidad de desarrollo de negocio.

Para poder tener una mayor idea del origen fósil del metanol a nivel mundial y de la importancia de conseguir una independencia de este producto mediante el empleo de procesos renovables, se va a observar una gráfica con los países que mayor cantidad de metanol exportaron el año 2019.

Como se puede ver, los principales países exportadores de metanol fueron los países del golfo pérsico, Venezuela, EEUU, Trinidad y Tobago, Malasia y Rusia, cubriendo el 70% de las exportaciones a nivel mundial.

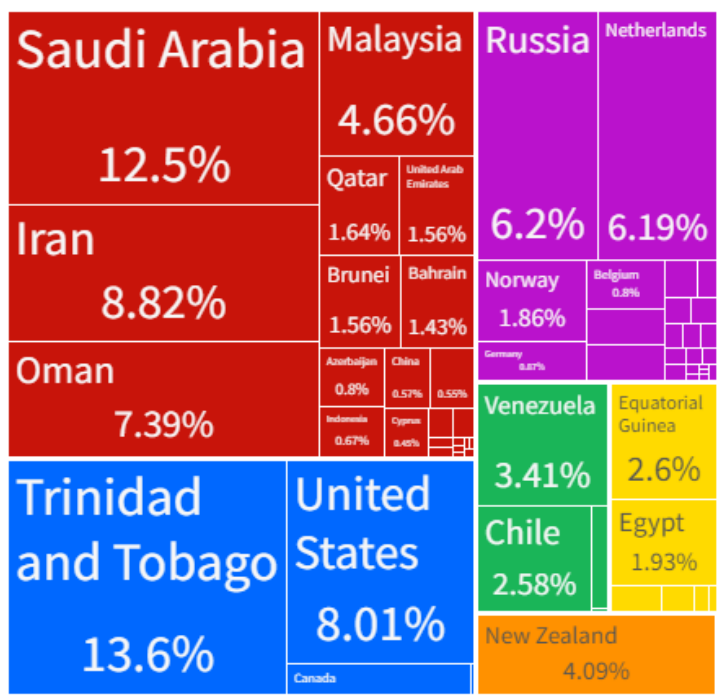


Figura 4: Exportación de metanol a nivel global y su distribución en porcentaje (OEC, 2019).

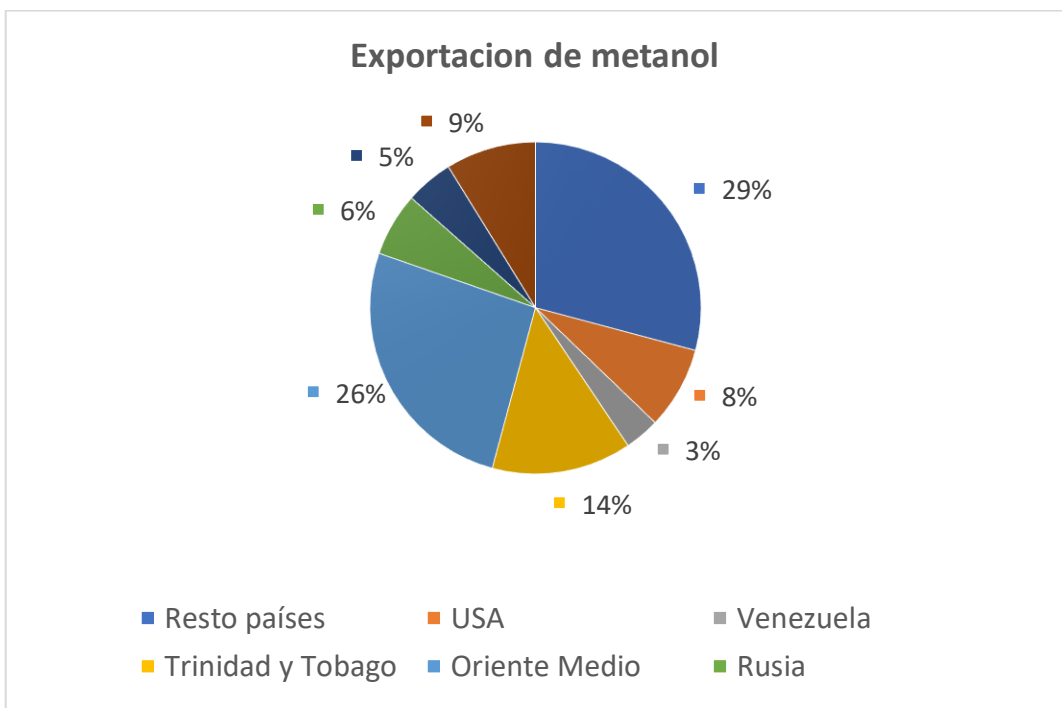


Figura 5: Exportación de metanol a nivel global y su distribución en porcentaje (OEC, 2019).

Esto indica la clara dependencia de este producto de los países con gran industria petroquímica y la gran demanda insatisfecha que hay en la región de Europa (exceptuando a Rusia) del metanol.

Esto refuerza el objetivo de este trabajo, el cuál es poner en perspectiva la oportunidad que tiene la región de Asturias para convertirse en el hub energético y proporcionar tanto a España como a Europa, regiones con una clara demanda insatisfecha de este producto, con

metanol y derivados del metanol. Además, se proporcionaría a estos países europeos de un producto que va a seguir la tendencia marcada por organismos como la Unión Europea o las Naciones Unidas.

4.1.3. ANÁLISIS DE LA DEMANDA DEL METANOL VERDE:

Actualmente, la demanda de metanol verde a nivel mundial está en torno al 0,2% (IRENA, 2021). Ya que, como se ha explicado, los costes de producción del metanol verde todavía se encuentran lejos de ser competitivo frente al metanol de origen fósil.

No obstante, para el año 2050 se considera que la demanda de metanol verde a nivel global será del 75% de la demanda total, siendo la demanda del metanol fósil solo del 25%. A su vez, la demanda del metanol espera que aumente de los 100Mt actuales hasta los 500Mt, lo que supone un crecimiento del 500%.

Es por ello, que se espera un crecimiento exponencial del metanol verde, sobre todo en Europa y EE.UU.

A lo largo de esta década se espera que tenga un gran crecimiento el metanol verde y se esperan que se pongan en operación un gran número de plantas. Este crecimiento, va a estar marcado por diferentes parámetros, siendo el precio de la electricidad, del hidrógeno verde y las políticas regulatorias, los principales factores.

Teóricamente, para que la demanda del metanol verde sea de 250Mt para el año 2050, en 2030 su demanda global debería ser de cerca de 80Mt y cerca del 35% de la demanda total de metanol. No obstante, este pronóstico es excesivamente optimista, ya que la mayoría de plantas a escala industrial están empezando a proyectarse actualmente.

Una estimación más conservadora podría cifrar la demanda de metanol verde global en torno a los 8,5Mt anuales para el año 2027 (IRENA, 2021). Esto, junto con una tasa de crecimiento anual compuesto del 39,63% para el periodo de 2021-2030 daría como valor una demanda de metanol verde global para el año 2026 de 6,087Mt y para el año 2030 de 23,14Mt. Como se ha explicado, la demanda de metanol verde a nivel global estará distribuida mayoritariamente entre las regiones más desarrolladas, siendo la Unión Europea una de las regiones más relevantes. No obstante, no es sencillo realizar una estimación de la demanda del metanol verde, por lo que se fijarán varios escenarios futuros.

Adicionalmente, se considera que en el momento que los costes de producción de metanol verde sean competitivos frente al metanol fósil, y, por tanto, el metanol producido se pueda vender en el mismo mercado que el metanol fósil, se asegurará una demanda completa de nuestro producto.

Escenario actual

La Unión Europea aprueba diferentes normativas que tienen como objetivo aumentar el uso de combustibles renovables, de entre las cuales destaca la RED II, que marcan que el 14% de los combustibles utilizados en el transporte tiene que ser renovable. Esto provocaría una demanda de metanol verde de cerca de 2,5Mt solo para sus aplicaciones en transporte (IRENA, 2021). Por otro lado, si la demanda del metanol verde para el resto de aplicaciones (en torno al 55%) es proporcional al crecimiento de la demanda del metanol verde para combustibles, esta se situaría sobre los 3Mt.

Por lo tanto, la demanda del metanol verde según el escenario actual en la Unión Europea se estima en torno a los 5,5Mt.

Escenario conservador

No obstante, para un escenario más conservador, se podría considerar que normativas como la RED II no llegan a aplicarse o se sustituyen por una legislación menos severa, debido al impacto económico que tendría en las industrias utilizar combustibles más económicos.

Para un escenario más conservador, se puede considerar que una demanda un 15% menor comparado con el anterior escenario.

Entonces, para este escenario se tiene una demanda de 4,675Mt.

PRODUCCIÓN DE METANOL VERDE

La producción de metanol verde de cara al año 2030 en la Unión Europea es de 4.561.650t y en España es de 607.750t.

Análogamente, para el año 2026 se tiene una producción de 1.185.050Mt en la Unión Europea y de 552.900Mt en España. El detalle de las diferentes plantas proyectadas en la Unión Europea se puede ver en el anexo C.

4.1.4. DEMANDA INSATISFECHA

Considerando el escenario más conservador, se tiene que la demanda de metanol verde correspondiente a la Unión Europea es del 20,20% a nivel mundial y del 2,82% para España.

No obstante, hay que considerar todos los años de vida útil de la planta:

- Años 2026-2030.

La demanda, la producción y la demanda insatisfecha en la Unión Europea es la siguiente:

Año	Demanda (t/a)	Producción (t/a)	Demanda insatisfecha (t/a)
2026	1.229.891	1.185.050	44.841

2027	1.717.296	1.658.920	58.377
2028	2.397.861	2.325.966	71.896
2029	3.348.134	3.261.430	86.704
2030	4.675.000	4.561.650	113.350

Tabla 2: Demanda, Producción y demanda insatisfecha para los años seleccionados.

- Años 2030-2046: se considera que la demanda de metanol verde seguirá creciendo tanto en la Unión Europea como en España. Por lo tanto, aunque la producción industrial aumente, se considera que será proporcional a la demanda y que, por tanto, se garantice el mercado de nuestro producto.

Considerando ambos escenarios, la mejor opción es elegir un escenario más conservador, que garantiza que se vaya a comercializar todo el metanol verde producido. Teniendo en cuenta los valores analizados, se tienen las siguientes demandas insatisfechas:

Años	Demanda Insatisfecha (t/a)
2026	44.841
2027	58.377
2028	71.896
2029	86.704
2030-2046	113.350

Tabla 3: Demanda insatisfecha para todos los años de vida útil de la planta.

Por lo tanto, se va a fijar una capacidad de la planta de metanol verde de 100.000t/a, el cual se va a comercializar entre España y otras regiones de la Unión Europea.

4.2. CATALIZADORES

4.2.1. ANTECEDENTES:

La primera vez que se produjo metanol a escala industrial a partir de gas de síntesis, el proceso se realizaba a elevada presión y empleaba un sistema de catalizadores constituido por ZnO y Cr₂O₃. Este catalizador, que operaba a unas condiciones de 25-35 MPa y 300-450°C, era altamente estable respecto de los compuestos de azufre y cloro presentes en el gas de síntesis (Hawkins et al., 1988) (Natta, 1955). La empresa que consiguió sintetizar metanol mediante este proceso fue *Imperial Chemical Industries* (ICI), una empresa química británica con sede en Londres que fue fundada en 1926, la cual fue uno de los mayores fabricantes del mundo de productos químicos y plásticos.

No obstante, la producción de metanol con catalizadores ZnO/Cr₂O₃ ya no es económica, materializándose con el cierre de la última planta de metanol basada en este proceso a mediados de la década de 1980.

Mucho antes de que ICI realizara la síntesis de metanol a baja presión en la década de 1960, se sabía que los catalizadores que contenían Cu eran sustancialmente más activos y selectivos que los catalizadores ZnO/Cr₂O₃. Los catalizadores de Cu/ZnO y su uso en la producción de metanol fueron descritos por *BASF* a principios de 1920 (Mittasch et al., 1923). Estos catalizadores operaban a 15 MPa y 300°C.

Sin embargo, su uso industrial se vio frenado por una significativa sensibilidad hacia las impurezas de azufre y haluros que estaban presentes en el gas de síntesis disponible en ese momento.

La primera vez que se usó un catalizador a baja presión para la síntesis de metanol fue en el proceso desarrollado por ICI en 1966. Este catalizador de Cu/ZnO estaba térmicamente estabilizado con alúmina. Esto se logró gracias al uso de un gas de síntesis extremadamente puro (es decir, libre de compuestos de azufre y cloro, H₂S < 0.1 ppm) bajo condiciones muy suaves. Bajo estas condiciones, los catalizadores fueron altamente selectivos y mostraron una excelente estabilidad. En la actualidad, todos los sistemas de catalizadores disponibles comercialmente se basan en Cu/ZnO/ Al₂O₃ con diferentes aditivos y promotores. Estos promotores tienen una influencia significativa en la dispersión y el tamaño de partícula del Cu, así como en su movilidad en la superficie del catalizador (Courty y Marceilly, 1993).

Los catalizadores tienen un área BET total de 60-100 m²/g y se activan mediante reducción controlada con 0.5-2% de hidrógeno a 150-250 °C, con gas de síntesis o CO. Deben evitarse los puntos calientes ya que llevan a un envejecimiento prematuro del catalizador. En su forma reducida, las superficies de cobre sintéticas activas de los catalizadores comerciales tienen un área superficial de 20-30 m²/g (Ott et al., 2012).

Actualmente, la investigación se centra en la optimización de la ruta de síntesis para los sistemas de catalizadores basados en Cu/ZnO.

4.2.2. ELECCIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ es el mejor para llevar a cabo la síntesis de metanol mediante hidrogenación del CO₂ debido a sus características únicas. El cobre y zinc presentes en este catalizador tienen una alta actividad catalítica, que acelera el proceso de reacción. Además, la alúmina tiene una función de soporte, lo que les permite soportar temperaturas más altas. Esto mejora la estabilidad y la resistencia del catalizador durante el proceso de síntesis (Ott et al., 2012).

Además, el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ es muy selectivo y genera productos de muy alta pureza. Lo que permite que el proceso de síntesis sea más eficiente y que los productos obtenidos sean de mejor calidad.

4.2.3. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CATALIZADOR

Las ecuaciones cinéticas que se van a utilizar se han obtenido del trabajo de *Van-Dal* (2013) para la obtención de metanol por hidrogenación del CO₂. Consecuentemente, el catalizador va a tener las propiedades utilizadas experimentalmente, para que así el modelado y la simulación reflejen lo máximo posible el comportamiento de la reacción en el reactor. Las propiedades físicas del catalizador de CU/ZnO/Al₂O₃ se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Propiedad	Valor
Densidad	1.775 kg _{cat} /m ³ _{cat}
Diámetro de partícula	5,5 mm
Porosidad	0,4

Tabla 4: Propiedades físicas del reactor (Van-Dal, 2013)

A su vez, se considera que el catalizador se cambiará anualmente, durante los tiempos de parada programada de la planta.

4.3. CINÉTICAS

Hoy en día existen numerosos modelos matemáticos que pretenden simular este proceso de síntesis.

Los primeros modelos asumían que la reacción principal en la síntesis de metanol era la hidrogenación catalítica de CO, ya que experimentalmente se observa que la proporción de agua a la salida del reactor es muy baja, y por tanto se deduce que la síntesis de metanol por hidrogenación de CO₂ es minoritaria. Además, el calor liberado durante el proceso también se correspondía con el de hidrogenación de CO. Uno de los primeros modelos que se desarrollaron fue el propuesto por Natta (1955). Este modelo operaba con catalizadores de ZnO/Cr₂O₃, por lo que sus condiciones de operación eran algo más severas.

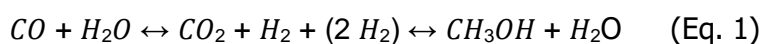
En 1973 Lenovo publica un nuevo modelo matemático, el primero desarrollado para procesos que utilizan catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, lo que supuso un gran avance ya que permitía operar a una presión mucho más suave, entre (50 – 100) bar. Esto significó que se abandonaran por completo los procesos de síntesis de metanol que utilizaban ZnO/Cr₂O₃. No obstante, este modelo seguía considerando el CO como la principal fuente de carbono y no tenía en cuenta la influencia del CO₂ en la corriente de alimentación.

Pocos años más tarde, en 1985, se publica una nueva investigación que demuestra la influencia de la *wáter-gas shift* en los procesos de síntesis de metanol. Sin embargo, el mayor avance llega con la publicación, entre 1986 y 1988, de la mano de G. H. Graaf y E. J. Stamhuis (1988), de un nuevo modelo que tiene en cuenta las dos reacciones de hidrogenación

catalítica y de la *water-gas shift*, además de considerar coeficientes de transporte de materia en los procesos de absorción y desorción en el catalizador. Este estudio supone el punto de partida para muchos otros, como el modelo de Vanden Bussche y Froment, que utilizan sus ecuaciones de equilibrio químico.

4.3.1. MODELO DE VANDEN BUSSCHE Y FROMENT

El modelo de Vanden Bussche y Froment (1996) supone que la síntesis de metanol se produce solo por la hidrogenación catalítica de CO₂, y que este CO₂ es regenerado en el medio de reacción a través de la reacción *water-gas shift*. De esta forma, el agua es, por un lado, generado durante la reacción de síntesis y, por otro lado, consumido durante la reacción *water-gas shift*, lo que explicaría la baja concentración de agua a la salida del reactor y el calor de reacción global observado. El proceso de síntesis según este modelo se puede resumir según la siguiente reacción:



Por tanto, este modelo destaca por describir la síntesis del metanol mediante el uso del catalizador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃ y obtener unos resultados que se ajustan enormemente a los resultados experimentales. Fue el primer gran modelo matemático para dicho catalizador y estableció las bases para el desarrollo de modelos extremadamente precisos, como el que se usará en la síntesis del metanol y en los cálculos de los balances de materia y energía.

4.3.2. MODELO CINÉTICO DE MIGNARD Y PRITCHARD

El modelo cinético de Mignard y Pritchard (2008) presenta una serie de ventajas respecto al modelo de Vande Bussche y Froment, las cuáles se muestran a continuación:

- Le da una mayor relevancia al CO₂ frente al CO como fuente directa de carbono en la síntesis de metanol.
- Deja de considerar como inhibitoria, la influencia de la presión parcial del CO₂ en la síntesis de metanol.
- A su vez, deja de considerar como inhibitorio el efecto del agua, incluso cuando el exceso de agua se deriva del exceso de concentración de CO₂ debido a la reacción inversa del WGS).

4.3.3. ECUACIONES CINÉTICAS

El reactor cuenta con un lecho empacado que contiene el catalizador comercial Cu/ZnO/ Al₂O₃. Este modelo, por tanto, permite describir con una gran precisión las reacciones en la síntesis del metanol y las reacciones WGS (*Water-Gas Shift*).

Este modelo, como se ha visto, considera que el CO₂ es la principal fuente de carbono en la síntesis de metanol.

Las cinéticas de las reacciones se muestran a continuación:

Para la síntesis de metanol:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_{eq1}} x \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)}{\left(1 + K_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + K_3 P_{H_2}^{0,5} + K_4 P_{H_2O}\right)^3} \left[\frac{mol}{kgcat s}\right] \quad (Eq. 2)$$

Para la reacción WGS inversa:

$$r_{RWGS} = \frac{k_5 P_{CO_2} \left(1 - K_{eq2} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}}\right)}{\left(1 + K_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + K_3 P_{H_2}^{0,5} + K_4 P_{H_2O}\right)} \left[\frac{mol}{kgcat s}\right] \quad (Eq. 3)$$

En ambas ecuaciones, la presión está expresada en bar y la temperatura en Kelvin.

Las constantes cinéticas siguen la ecuación de Arrhenius (Eq. 4):

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad (Eq. 4)$$

Los parámetros A y B se muestran en la siguiente tabla:

Ki	Parámetro	Valor
K ₁	A ₁	1,07
	B ₁	40.000
K ₂	A ₂	3453,38
	B ₂	-
K ₃	A ₃	0,499
	B ₃	17.197
K ₄	A ₄	6,62 x 10 ⁻¹¹
	B ₄	124.119
K ₅	A ₅	1,22 x 10 ⁻¹⁰
	B ₅	-98.084

Tabla 5: parámetros A y B (B en unidades de J/mol) para las ecuaciones cinéticas..

Las constantes termodinámicas de equilibrio se recogen del trabajo de Graaf et al. (1986):

$$\log_{10} k_{eq1} = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (Eq. 5)$$

$$\log_{10} \frac{1}{k_{eq2}} = \frac{2073}{T} + 2,029 \quad (Eq. 6)$$

Siendo T la temperatura expresada en Kelvin.

Por tanto, este sería el modelo cinético y termodinámico que se va a emplear para obtener unos datos que se ajusten a la realidad en el reactor para la síntesis del metanol.

4.3.4. MODELO MATEMÁTICO EMPLEADO

Para poder aplicar estas ecuaciones cinéticas, se va a utilizar el software Aspen Plus.

Este software va a permitir llevar a cabo una simulación de las síntesis del metanol en el reactor de la manera más precisa posible. De esta forma, será posible llevar a cabo los balances de materia y energía para la producción de metanol.

No obstante, para poder aplicar estas ecuaciones cinéticas, primero hay que transformarlas de manera que se adapten al formato de Aspen Plus.

Para ello, en primer lugar, se incorporaron las ecuaciones del equilibrio termodinámico en las ecuaciones cinéticas para así satisfacer los requisitos de Aspen Plus.

Las ecuaciones reajustadas son las siguientes: Para la síntesis de metanol:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} - k_6 P_{H_2O} P_{CH_3OH} P_{H_2}^{-2}}{(1 + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_3 P_{H_2}^{0,5} + K_4 P_{H_2O})^3} \left[\frac{mol}{kgcat\ s} \right] \quad (Eq. 7)$$

Para la reacción WGS inversa:

$$r_{RWGS} = \frac{k_5 P_{CO_2} - k_7 P_{H_2O} P_{CO} P_{H_2}^{-1}}{1 + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_3 P_{H_2}^{0,5} + K_4 P_{H_2O}} \left[\frac{mol}{kgcat\ s} \right] \quad (Eq. 8)$$

Siendo los parámetros A y B reajustados de las constantes cinéticas los siguientes:

Ki	Parámetro	Valor
K ₁	A ₁	-29,87
	B ₁	4811,2
K ₂	A ₂	8,147
	B ₂	0
K ₃	A ₃	-6,452
	B ₃	2.068,4
K ₄	A ₄	-34,95
	B ₄	14.928,9
K ₅	A ₅	4,804
	B ₅	-11.797,5
K ₆	A ₆	17,55
	B ₆	-2.249,8
K ₇	A ₇	0,1310
	B ₇	-7023,5

Tabla 6: Parámetros A y B reajustados para las ecuaciones cinéticas

En estas ecuaciones, la presión está expresada en Pa y la temperatura en Kelvin.

4.3.5. MODELO TERMODINÁMICO:

Se va a emplear el modelo termodinámico Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Este modelo termodinámico se recomienda para proceso de gases y aplicaciones petroquímicas. A su vez, para mezclas de compuestos ligeramente polares como hidrógeno, CO₂, y alcoholes se ajusta con gran precisión. Por último, este modelo termodinámico es muy preciso y ofrece resultados coherentes en un amplio espectro de temperaturas y presiones. Además, de ser muy indicado cuando los procesos transcurren a temperaturas y presiones elevadas (Aspen Technology, 2001).

Como este proceso trabaja a presiones y temperaturas medias (210°C y 78 bar), se puede esperar que se adapte con gran precisión.

Adicionalmente, este modelo se utiliza en numerosos artículos (Global CO₂ Initiatives, 2018; Rohit et al., 2016; Filippo et al., 2022,).

Por otra parte, se utilizará el modelo cinético LHHW (Langmuire-Hinshelwoode-Hougene-Watson) de Aspen Plus.

Se utiliza el modelo cinético LHHW en la simulación de este proceso porque es un enfoque más efectivo y mucho más lógico para modelar las reacciones que transcurren en el proceso, ya que considera que las concentraciones de las superficies de los reactivos influyen significativamente en la reacción (Aslam et al., 2016).

4.4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO:

El proceso de producción de metanol, como se ha justificado previamente, será mediante la hidrogenación directa de CO₂.

Además, el origen del CO₂ será de corrientes residuales derivadas de la industria energéticamente intensiva de la región de Asturias y el hidrógeno procedente de la electrólisis del agua mediante energías renovables.

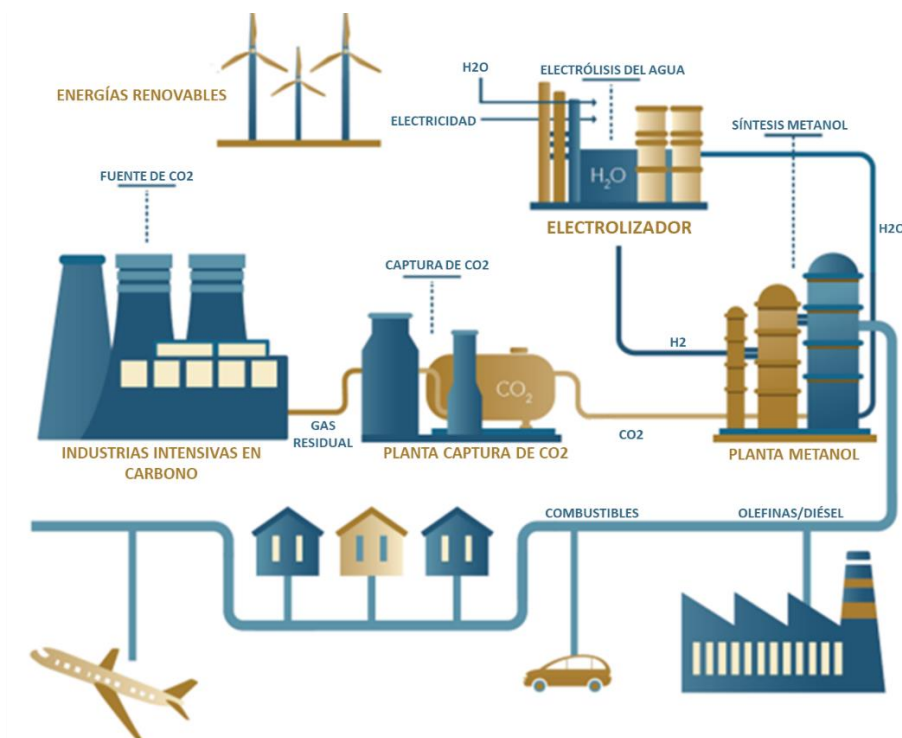


Figura 6: Esquema global del proceso de producción de metanol.

Por tanto, el proceso de producción de metanol se puede dividir en las siguientes etapas:

- Captura del CO₂ de las corrientes residuales de las industrias
- Obtención del hidrógeno por electrólisis del agua
- Síntesis del metanol y purificación.

A continuación, se van a describir las etapas del proceso de producción de metanol. No obstante, y según se ha considerado en las bases de este proyecto, la descripción de las etapas se centra en el proceso de la síntesis del metanol, del cual se realizarán posteriormente los balances de materia y energía. Por tanto, no se van a realizar balances de materia y energía, ni se va a diseñar la captura del CO₂ y la obtención del hidrógeno por electrólisis. De esta forma, se considera tanto el hidrógeno como el CO₂ directamente como alimentación al proceso.

No obstante, se va a describir el proceso de electrólisis del agua para producir hidrógeno y el proceso de captura de CO₂ para así tener una visión más amplia del proceso global de obtención de metanol.

4.4.1. ELECTRÓLISIS DEL AGUA. OBTENCIÓN DE H₂.

La electrólisis del agua es la descomposición del agua (H₂O) en los gases oxígeno (O₂) e hidrógeno (H₂) por medio de una corriente eléctrica continua, por una fuente de alimentación, una batería o una pila, que se conecta mediante electrodos al agua.

Se trata de una tecnología que está en pleno auge. En la última década, la producción de hidrógeno por medio de la electrólisis del agua ha evolucionado desde proyectos a escala de KW a GW, debido a que la tecnología de la electrólisis es plenamente conocida y se ha convertido en una tecnología madura probada a escala industrial. No obstante, todavía es necesario un mayor desarrollo de esta tecnología y una optimización para reducir los costes que permitan así la producción de hidrógeno verde de forma competitiva y a gran escala (IRENA, 2019). La electricidad que consume el proceso puede ser generada mediante cualquier tipo de energía. No obstante, para que el proceso sea sostenible y poder producir hidrógeno verde, se necesita que el origen de la energía sea renovable.

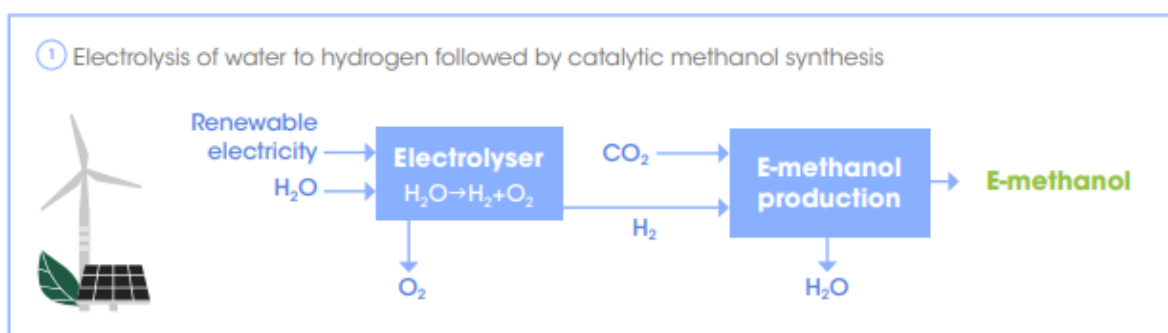


Figura 7: Esquema global de la producción de metanol verde (IRENA 2021).

Para el desarrollo a gran escala de la electrólisis y obtener hidrógeno verde, las energías renovables, y en concreto la energía solar y eólica, tienen un rol principal. El desarrollo, la optimización y la reducción de costes de estas energías tienen el potencial de poder cumplir con los objetivos de desarrollo sostenible. Además, son las energías que más rápido crecen a nivel global, y en el caso de España, estas fuentes de energía llegaron a aportar el 33,6% de la energía total en el año 2022 (41,3% si se suma la energía hidráulica y otras renovables), siendo el objetivo del 74% para el año 2030 (MITECO, 2019).

La electrólisis del agua para producir hidrógeno y oxígeno es una tecnología madura con una eficiencia que actualmente se sitúa en torno al 75-85% para electrolizadores alcalinos y aquellos basados en la tecnología PEM (Polymer electrolyte membrane). Los electrolizadores alcalinos son los más comunes en el mercado, además de ser los más económicos. De hecho, hay unidades modulares que van desde 10 hasta los 20 MW que se pueden combinar para desarrollar plantas electrolizadoras de más de 100MW y una vida útil de más de 30 años con una disponibilidad del 98%. Los electrolizadores PEM permiten producir hidrógeno a mayor presión (30 bar o más), lo cual puede reducir el coste durante la presurización en la síntesis del metanol. No obstante, este tipo de electrolizador es más costoso que el electrolizador alcalino (IRENA, 2019). Por último, los electrolizadores de óxidos sólidos también se están desarrollando y podrían obtener mayores eficiencias operando a temperaturas mucho más altas (>700°C). Por otro lado, también será necesario diseñar equipos de almacenamiento de hidrógeno que permitan la operación en continuo de la síntesis

del metanol. Adicionalmente, a gran escala, los costes de producción de hidrógeno verde dependen directamente del coste de la electricidad de origen renovable. (IRENA, 2021).

El hidrógeno se alimentará a la planta a unas condiciones de 25°C y 30bar.

4.4.2. CAPTURA DE CO₂:

El CO₂ se captura por absorción química utilizando MEA (monoetanolamina) en una concentración másica del 30% como disolvente. en la siguiente figura se puede observar el proceso de captura de CO₂ y regeneración térmica del MEA.

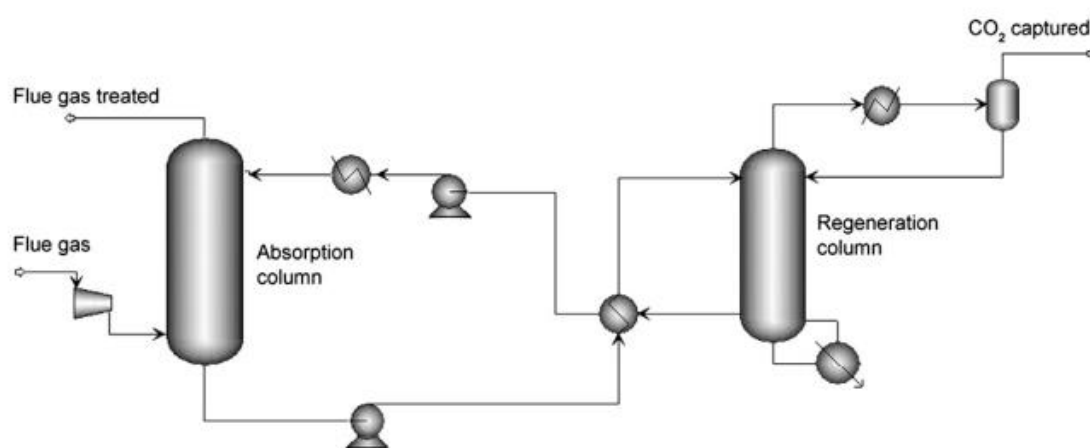


Figura 8: Diagrama del proceso de captura de CO₂ (Van-Dal, 2013)

Los gases residuales que contienen CO₂ se van a comprimir antes del proceso de captura de CO₂, para así compensar la caída de presión de la columna de absorción. A continuación, se introducen en la parte inferior de la columna de absorción, mientras que el disolvente, pobre en CO₂, se introduce en la parte superior de la columna. A lo largo de la columna, el MEA reacciona con el CO₂. El gas que sale por la parte superior de la columna contiene una concentración baja de CO₂. Por el contrario, el disolvente saldrá por la parte inferior de la columna habiendo recuperado el CO₂ de la corriente gaseosa, para posteriormente introducirse en la columna de regeneración, pero previamente, se tienen que precalentar utilizando la corriente de disolvente tratado que sale de la columna de regeneración. La columna de regeneración incluye un calderín y un condensador. El calderín recupera energía de la condensación de vapor de baja presión (LP) para así revertir la reacción entre el MEA y el CO₂. El vapor de agua contenido en la corriente gaseosa de la columna de regeneración se condensa y se reintroduce en la columna. El disolvente regenerado, a su vez, se alimenta de nuevo a la columna de absorción, después de haber precalentado la corriente de disolvente rica en CO₂ (como se explicó previamente). El gas recuperado que sale por la parte superior de la columna de absorción está principalmente compuesto por CO₂, con una pureza del 99,9% en volumen (IPCC, 2005), y vapor de agua.

El CO₂ capturado se alimenta a 1 bar y 25°C a la planta de metanol.

4.4.3. SÍNTESIS DEL METANOL

Una vez se ha obtenido el CO₂ y el H₂, se dispondrá de las materias primas necesarias para llevar a cabo la síntesis del metanol.

A su vez, la síntesis del metanol se puede dividir en las siguientes etapas:

- Compresión de las materias primas
- Etapa de reacción
- Purificación del metanol

4.4.3.1. COMPRESIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

El hidrógeno y el CO₂, como se ha visto, van a reaccionar a una temperatura de 210°C y una presión de 78 bar. Para ello, va a ser necesario una primera etapa de compresión.

Las condiciones de presión y temperatura en la que van a llegar estas utilites a nuestra planta son:

Por un lado, el CO₂ normalmente se almacena a presiones bajas y a 20°C.

Por otro lado, el H₂ va a llegar a la planta a una presión de 30 bar y 20°C.

Por ello, primero se introduce en un sistema de compresores con intercambiadores de calor intercalados, ya que debido al efecto Joule-Thompson la temperatura de los gases va a aumentar al ser comprimidos.

El número de compresores que se van a necesitar se calcula directamente con la siguiente ecuación:

$$\sqrt[n]{P_2/P_1} \leq 4 \quad (\text{Eq. 9})$$

Siendo, P₂ la presión de salida; P₁ la presión de entrada; y n el número de compresores.

Además, se asume una eficiencia de los compresores del 90% y que estos operan como compresores politrópicos.

Por tanto, el número de compresores necesario para llegar a las condiciones de operación va a ser de:

Materia prima	Presión inicial	Presión final	Nº compresores
H ₂	30	78	1
CO ₂	1	78	4

Tabla 7: Número de compresores para cada materia prima.

A continuación, se mezclan ambas corrientes, obteniéndose así la corriente de entrada al reactor a las condiciones de operación. La proporción H₂:CO₂ deberá ser de al menos 3 a 1 (Global CO₂ Initiatives, 2018), para así optimizar las cinéticas y maximizar la conversión de metanol.

4.4.3.2. SÍNTESIS DEL METANOL:

La reacción se va a llegar a cabo a una temperatura de 210°C y una presión de 78 bar.

El reactor va a ser de flujo pistón y con un lecho fijo que contenga las partículas del catalizador, Cu/ZnO/Al₂O₃.

A su vez, el reactor va a poder ser adiabático o isoterma. Históricamente, se han utilizado ambos reactores para la síntesis de metanol a partir del reformado de gas natural. No obstante, como se ha comentado, la exotermicidad de la hidrogenación del CO₂ es mayor que en el proceso convencional. Por ello, para poder llevar un mayor control de la reacción, el reactor va a trabajar en régimen isoterma.

Seguidamente, saldrán los productos del reactor a la misma temperatura, pero a una menor presión. Esta menor presión en la salida del reactor se debe a la caída de presión que sucede en el reactor y que se ha cuantificado por medio de la ecuación de Ergun.

La conversión por paso en el reactor es baja, en torno al 35% por mol de CO₂. No obstante, la conversión global llega a alcanzar hasta un 94,65% por mol de CO₂ (Global CO₂ Initiatives, 2018). Por ello, se deberá optimizar las posteriores etapas de separación y purificación del producto para recircular la máxima cantidad de reactivos no reaccionados.

4.4.3.3. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DEL PRODUCTO

Finalmente, se va a llevar a cabo la separación del metanol de tanto los reactivos no reaccionados como de los subproductos de la reacción, que en este caso va a ser el agua generada en la reacción 1. Es decir, la corriente de salida del reactor va a ser una corriente gaseosa que va a contener metanol, agua, CO₂ e H₂ principalmente, y pequeñas concentraciones de CO generado en la etapa de WGSR.

Por ello, la primera etapa será enfriar la corriente de salida del reactor y reducir su presión parcialmente mediante el empleo de válvulas. En estas condiciones, los productos de la reacción (metanol y agua) van a condensar y se separarán en un separador líquido-vapor de los gases que no han reaccionado (CO₂ e H₂).

La razón de utilizar un separador flash previo a una columna de destilación es que, en la corriente de salida del reactor, los reactivos no reaccionados, especialmente el hidrógeno, tienen una elevada volatilidad, por lo que, en una separación líquido-vapor se va a conseguir separar un gran porcentaje de estos compuestos con un consumo energético inferior al de una columna de destilación.

De esta unidad van a salir dos corrientes:

- Una con los productos de la reacción que se van a llevar a una columna de destilación, para separar todo el CO₂ e H₂ que no se haya podido separar y así seguir purificando el metanol.
- La segunda corriente, con la mezcla de gases no reaccionados. Esta segunda corriente se va a purgar para impedir la acumulación de inertes y productos secundarios. Seguidamente, se va a llevar esta corriente al mezclador previo al reactor, para así recircular gran parte de los reactivos no reaccionados.

Siguiendo con la corriente de los productos, con una pureza del metanol en este punto del 50% molar, se va a calentar e introducir en una columna de destilación. Esta separación es análoga a la anterior, ya que el objetivo es eliminar los posibles gases no reaccionados. De esta unidad se obtienen dos corrientes:

- Por cabeza se obtienen los gases no reaccionados residuales. Esta corriente se va a recircular, pero previamente se va a purgar para evitar la acumulación de inertes.
- Por colas saldrá mayoritariamente el metanol y el agua generada en la reacción.

La corriente de metanol y agua, en este punto apenas va a contener otros compuestos.

La última etapa de purificación consiste en separar el metanol y el agua. Para ello, se va a emplear una columna de destilación. Esta separación es relativamente simple. De esta unidad van a salir dos corrientes:

- Por cabezas, se va a obtener metanol con pequeñas trazas de gases no reaccionados.
- Por colas, se va a obtener el agua, con una pureza muy elevada. El agua, no obstante, al tratarse un producto secundario de la reacción, no se va a recircular, si no que se va a llevar a una unidad de tratamiento de agua.

De esta forma, el metanol obtenido tendrá una pureza del 99.89%.

4.4.3.4. ETAPAS ADICIONALES

Además de estas etapas necesarias para la producción de metanol, se llevará a cabo la integración energética de las corrientes del proceso.

4.4.4. TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO:

4.4.4.1. Almacenamiento a gran escala:

El metanol se puede almacenar a gran escala en tanques cilíndricos, similares a los utilizados para producto petrolíferos con capacidades comprendidas entre 100 y 100.000m³. Además, para aumentar las medidas de seguridad, se suelen utilizar tanques con un sistema de lavado o techos flotantes.

4.4.4.2. Transporte a gran escala:

El metanol se comercializa en todo el mundo. Debido a la tendencia global de trasladar la producción a países con suministro de gas natural más económico, se vuelve necesario transportar grandes cantidades de metanol (hasta un 30% del metanol producido a nivel mundial) a países consumidores (Japón, Europa y EE.UU). Por este motivo, existen tanques con capacidades de hasta 40.000t disponibles para su transporte. Adicionalmente, se pueden utilizar barcos construidos para transportar productos petrolíferos. No obstante, la mayor parte del metanol se transporta por buques especializados.

El Puerto europeo más importante para la comercialización de metanol es el puerto de Rotterdam. Posteriormente, el metanol se transporta hacia las regiones industriales del interior en buques con capacidades comprendidas entre 1.000 – 2.000t.

A su vez, también se transporta el metanol por vía terrestre ya sea con camiones cisterna o por ferrocarril.

Por último, cabe señalar que el transporte por tubería no tiene un rol importante en la actualidad y solo se recurre a este método para el suministro de metanol dentro de los propios complejos industriales (Ott et al., 2012).

5. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

A continuación, se muestra la descripción detallada del proceso. Para ello, se ha utilizado el software Aspen Plus v11.

- Etapa de compresión del H₂:

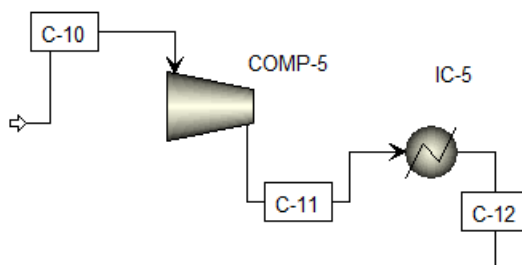


Figura 9: Etapa de compresión del H₂.

El hidrógeno, que llega a la planta a una presión de 30 bar y una temperatura de 20°C, y se va a llevar a las condiciones de operación, 210°C y 78 bar, mediante el empleo de un compresor (COMP-5) y un intercambiador de calor (IC-5).

- Etapa de compresión del CO₂:

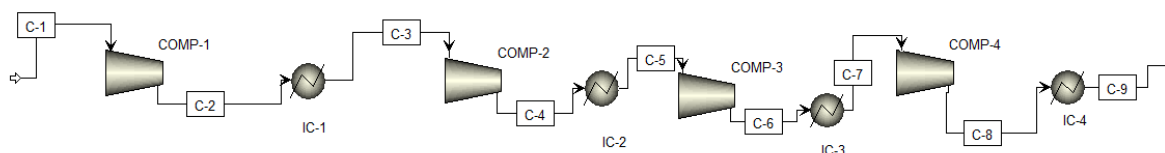


Figura 10: Etapa de compresión de CO₂.

El CO₂, llega a la planta a una presión de 1 bar y una temperatura de 20°C, se va a llevar a las condiciones de operación, 210°C y 78 bar, mediante el empleo de 4 compresores con refrigeración intermedia y un intercambiador de calor final (IC-4) para llegar a la temperatura de 210°C.

- Mezcla de materias primas y etapa de reacción:

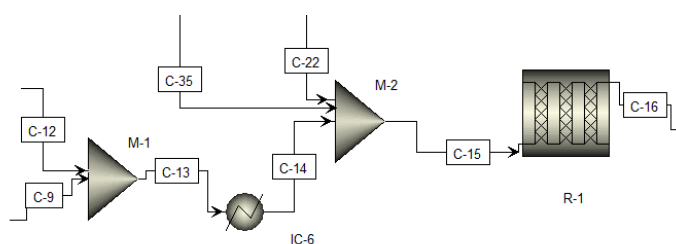


Figura 11: Etapa de mezcla y reacción de los reactivos.

Los reactivos, a las condiciones de operación y con una relación $H_2:CO_2$ próxima a 3, se mezclan y se introducen en el reactor.

Previamente, los reactivos se mezclan junto con las recirculaciones procedentes de las dos primeras etapas de separación, obteniéndose la corriente C-15.

Los productos de reacción (C-16) salen a la misma temperatura y a una presión de 77,3 bar, debido a la caída de presión experimentada en el reactor.

- 1ª separación. Separación reactivos no reaccionados. Columna flash (F-1):

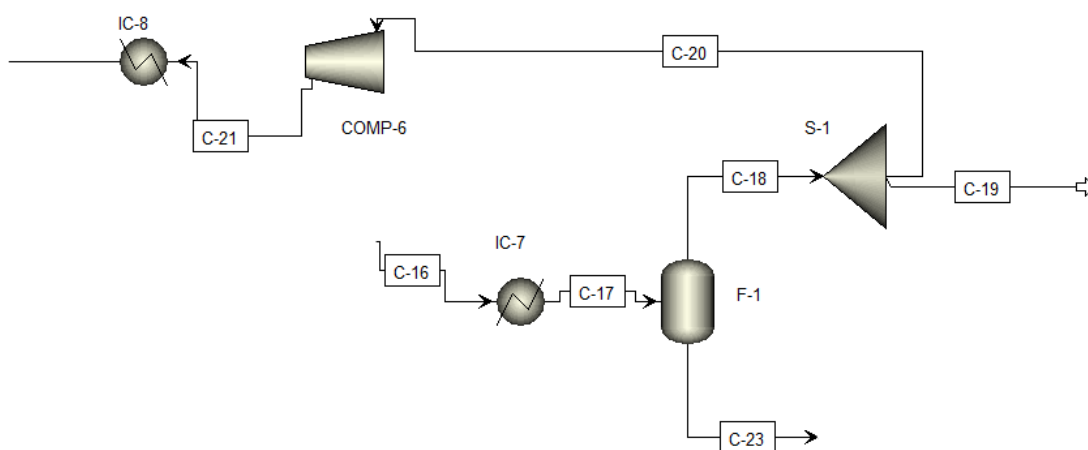


Figura 12: 1ª etapa de separación. Separación reactivos no reaccionados.

Los productos de la reacción se van a llevar a las condiciones de 20°C y 77,3 bar. Estas condiciones son las óptimas para separar los reactivos no reaccionados, CO_2 y H_2 , que presentan una volatilidad mayor que el metanol.

Se obtienen dos corrientes:

- Por cabezas se obtienen los reactivos no reaccionados (H_2 y CO_2) en una concentración del 99,8% en volumen (C-18). El 0,2% restante corresponde a trazas de metanol y agua. Esta corriente se va a recircular, pero previamente se va a purgar un 5%. Adicionalmente, esta corriente de recirculación se va a llevar a las condiciones de reacción por medio de un compresor (COMP-6) y un intercambiador de calor (IC-8).
- Por colas se obtiene una corriente rica en metanol y agua (C-23). Esta corriente se va a seguir purificando.

- 2ª separación. Separación reactivos no reaccionados. Columna de destilación:

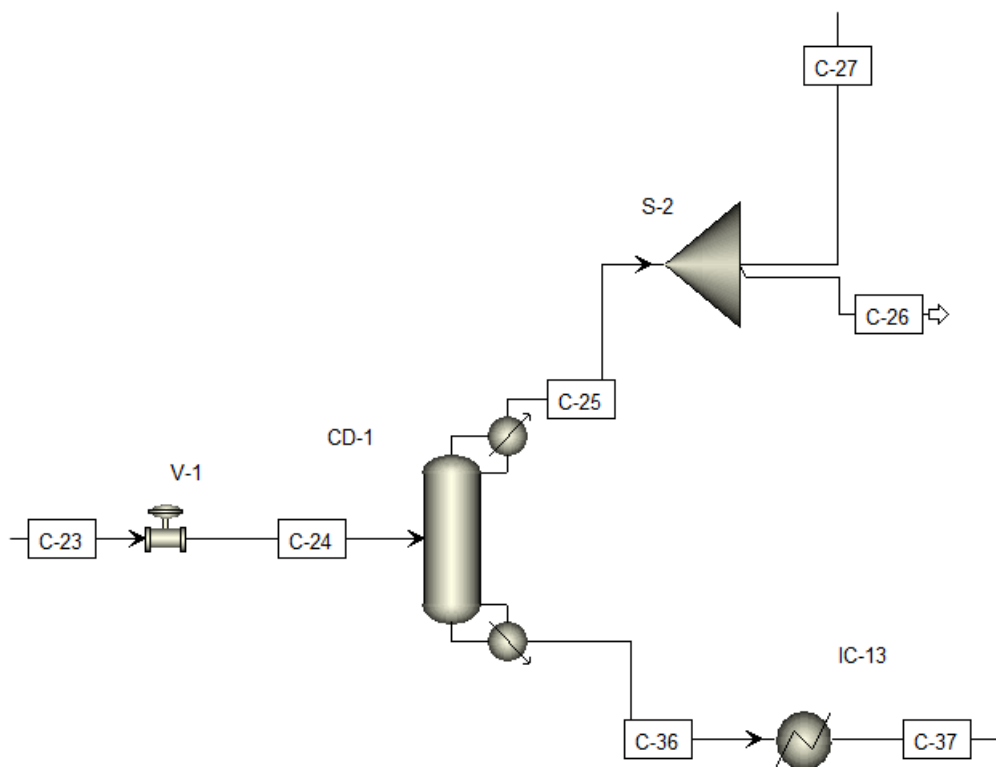


Figura 13: 2ª etapa de separación. Separación reactivos no reaccionados.

La corriente C-23 se va a expandir por medio de la válvula V-1 hasta 1 bar y se va a introducir en una columna de destilación (CD-1) para eliminar todo el CO₂ posible que no se ha eliminado previamente.

La columna de destilación cuenta con 42 etapas y la alimentación se va a introducir en la etapa 27. A su vez, la relación de reflujo es de 1,8 (Luyben, 2010).

Se obtienen dos corrientes:

- Por cabezas se obtienen una corriente rica en CO₂ y el H₂ remanente (C-25). A su vez, esta corriente va a contener pequeñas trazas de metanol, y en menor medida de agua. Análogamente, esta corriente se va a recircular, pero previamente se va a purgar un 5%. La corriente que se va a recircular se va a llevar a las condiciones de reacción; para ello, se van a utilizar 4 compresores y 4 intercambiadores de calor.
- Por colas se obtiene una corriente rica en metanol y agua (C-36), con una concentración del metanol y agua del 99,69% en volumen, es decir, en torno al 0,3% en volumen son trazas de H₂, CO₂ y CO. Esta corriente se va a seguir purificando.

- 3ª separación. Separación metanol /agua. Columna de destilación:

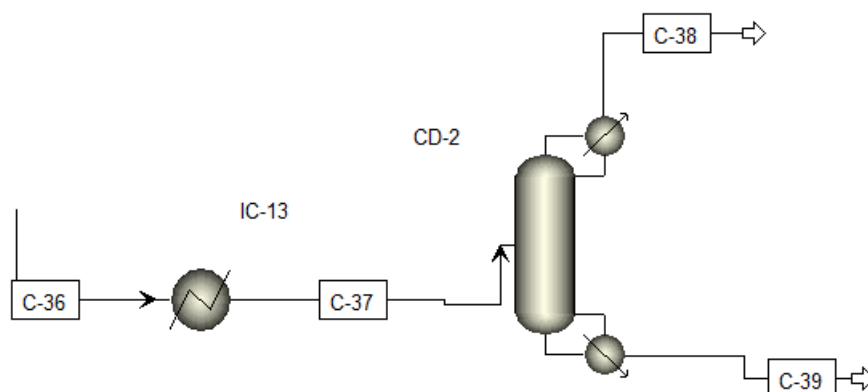


Figura 14: 3ª etapa de separación. Separación metanol/agua.

La corriente C-36 se va a llevar a las condiciones de 1bar y 60°C y se va a introducir en una columna de destilación para eliminar toda el agua posible.

La columna de destilación (CD-2) cuenta con 23 etapas y la alimentación se va a introducir en la etapa 17. A su vez, la relación de reflujo es de 1,6. (Rather y Lone, 2015).

Se obtienen dos corrientes:

- Por cabezas se obtiene el producto deseado del proceso, el metanol (C-38). La concentración de salida del metanol es de 99,85% en volumen.
- Por colas se obtiene una corriente de agua (C-39) prácticamente pura, con una concentración del 99,99% en volumen. Esta corriente no se va a recircular, ya que el agua se trata de un producto no deseado. Por tanto, el agua producida se va a llevar a tratar en una planta de tratamiento.

DIAGRAMA DE FLUJO

El diagrama de flujo del proceso completo se puede observar a continuación. Cabe destacar, que no se ha realizado la integración energética del proceso, pero, sirve para poder clarificar el proceso y la posterior integración energética.

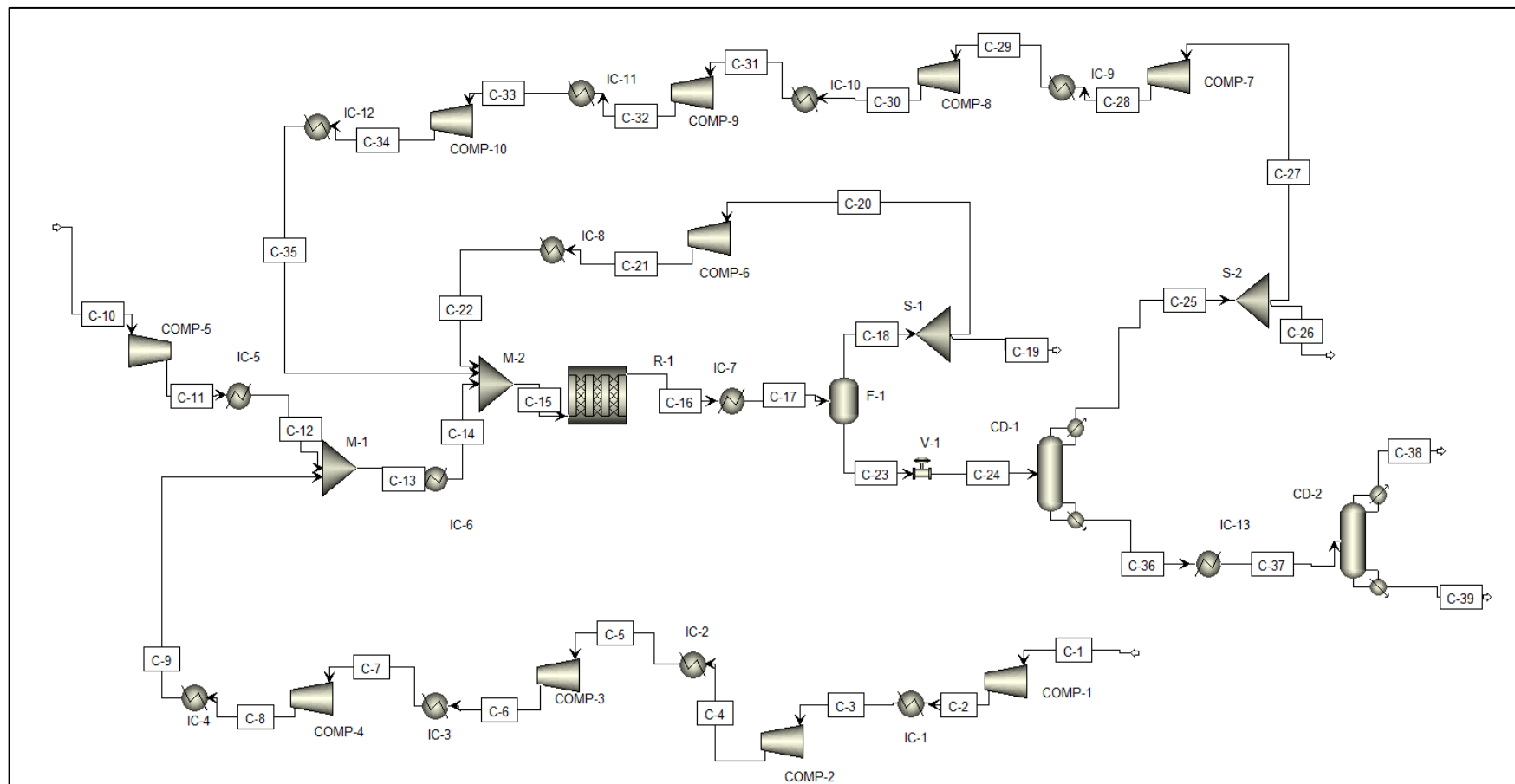


Figura 15: Diagrama de flujo del proceso sin integración energética.

5.1. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA

Sin llevar a cabo la integración energética, el consumo energético es de 15052,46 KJ/s, y de 0,5418 MWh / t CH₃OH.

Una vez realizado la integración energética, el consumo energético es de 5638,38KJ/s, y de 0,2029 MWh / t CH₃OH. Lo que supone una reducción del 62,54%.

Para llevar a cabo la integración energética, se utilizó el método del pinch, que se sitúa en 154,63 °C. El detalle de la integración energética se puede ver en el anexo A.

El diagrama de flujo del proceso con la integración energética se puede observar en el anexo B.

5.2. INDICADORES TÉCNICOS DEL PROCESO

A continuación, se indican los indicadores técnicos que se han obtenido en la simulación del proceso. Estos parámetros son fundamentales para la correcta elaboración de la evaluación económica.

Indicador	Valor
Conversión CO ₂ por paso	37,41%
Conversión CO ₂ global	93,60%
Consumo energético (KJ/s)	5638,38
Consumo energético (MWh / t CH ₃ OH)	0,2029
Relación H ₂ :CO ₂	3,07
t H ₂ / t CH ₃ OH	0,202
t CO ₂ / t CH ₃ OH	1,472
Agua generada / t CH ₃ OH	0,563

Tabla 8: indicadores técnicos del proceso.

6. EVALUACIÓN ECONÓMICA:

6.1. CONSIDERACIONES PREVIAS:

A continuación, se van a calcular y a detallar los costes y los ingresos que tiene la planta desde su periodo de construcción hasta su último año de vida útil. Además, se va a realizar este cálculo para cada año de operación de la planta.

Siempre que aplique, se va a considerar una revalorización anual de los diferentes bienes del 2%.

6.2. COSTES DE PRODUCCIÓN

6.2.1. PRECIO DEL CO₂:

El CO₂ históricamente ha tenido ciertas aplicaciones en diferentes áreas industriales, entre las que destacan:

- Industria de Metales: en la fabricación de moldes de fundición para mejorar su dureza.
- Usos para la Fabricación y la Construcción: El dióxido de carbono se usa a gran escala como gas de protección en soldadura.
- Industrias Química, Farmacéutica y Petroquímica: como materia prima en la industria de procesos químicos, especialmente para la producción de metanol y urea.
- Industria alimentaria: El dióxido de carbono líquido o sólido se usa para congelación rápida, congelación superficial, enfriamiento y refrigeración en el transporte de alimentos.

No obstante, el interés por desarrollar procesos de captura de CO₂ está evolucionando muy rápidamente. Además, las aplicaciones del CO₂ están creciendo y se están diversificando en la mayoría de las áreas de la industria. De estas nuevas aplicaciones, destacan la producción de combustibles sintéticos, como sería el caso de este proyecto, y productos químicos convencionales en los que se siga una ruta alternativa utilizando CO₂ como materia prima, obteniendo así productos y combustibles con una huella de carbono baja e incluso neutra.

Otro factor que ha sido clave en el desarrollo de mayores aplicaciones utilizando CO₂ como materia prima ha sido el aumento del coste del CO₂ en las emisiones, coste que se conoce como derechos de emisión del CO₂, siendo el coste medio anual para el año 2022 de 80,87 €/t CO₂ (European Commission, 2023), y la previsión es que continúe creciendo y alcance un valor estable de 100€/t CO₂ a lo largo de la década, 2021-2030.

Para poder obtener la estimación del precio de compra del CO₂ para su uso en la producción de metanol, hay que analizar los costes necesarios de capturar ese CO₂ en las industrias correspondientes.

Fuente	Coste CO ₂ 2021 (\$/t CO ₂)	Coste CO ₂ 2050 (\$/t CO ₂)
Planta térmica	43-97	46-55
Planta térmica con oxidación	52-75	52
Industria metalúrgica	55-77	40-65
Industria cementera	35-125	20-103
Síntesis de amoníaco	20-25	24

Tabla 9: Coste del CO₂ actual y para el año 2050 de distintas fuentes industriales (Irlam, 2017) (IEA, 2012).

En el caso de la región de Asturias, la principal actividad industrial viene de los sectores metalúrgicos (5,84% de las emisiones totales de CO₂), cementeros (30,44%) y de la generación de energía (39,31%).

El coste medio de sectores industriales mencionados es, por tanto, el siguiente:

Fuente	Coste CO ₂ 2021 (\$/t CO ₂)	Coste medio CO ₂ (\$/t CO ₂)
Planta térmica	43-97	60
Industria metalúrgica	55-77	66
Industria cementera	35-125	80

Tabla 10: Coste del CO₂ actual de distintas fuentes industriales (Irlam, 2017) (IEA, 2012).

Se puede tomar un coste de 80\$/t CO₂, lo que equivale a 75€/t CO₂ (actualizado Marzo 2023). De esta forma, se asegura que el precio de compra del CO₂ en la práctica será igual o menor que el considerado.

Análogamente, para el año 2050, se tienen un coste del CO₂ de 61\$/t CO₂, lo que equivale a 56,5€/t CO₂.

Por lo tanto, para los años de vida útil de la planta (2026-2046), se tiene el siguiente coste medio del CO₂ por año:

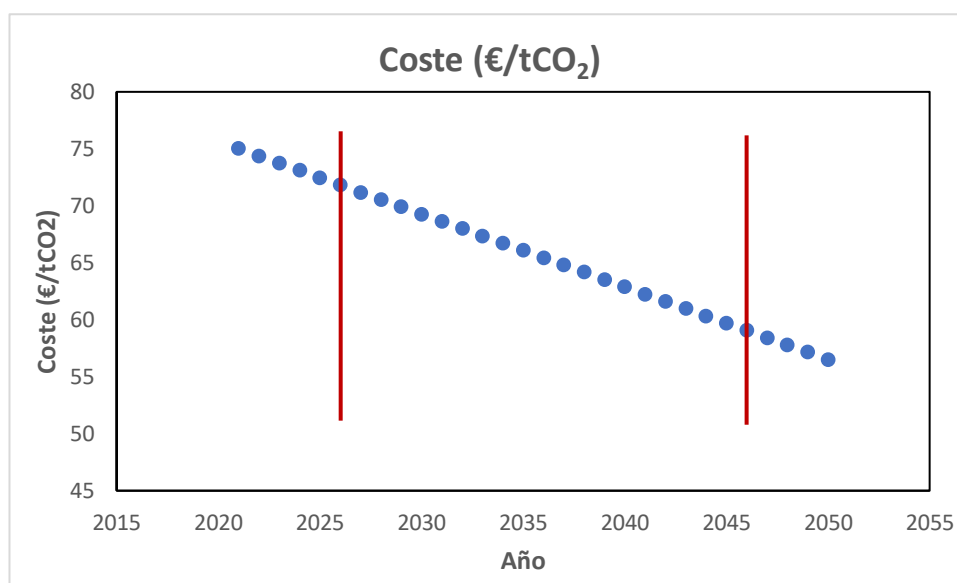


Figura 16: Senda de precios del CO₂ para los años 2021-2050.

6.2.2. PRECIO DEL HIDRÓGENO:

El precio del hidrógeno depende fundamentalmente del origen de su producción.

De acuerdo con un estudio publicado por el International Energy Association (IEA) en 2022, el precio promedio del hidrógeno verde se encuentra en el rango de USD\$4-6/Kg, mientras que el precio del hidrógeno de origen fósil se sitúa en el rango de USD\$1.50-3.50/Kg.

Sin embargo, se espera que el precio del hidrógeno verde disminuya significativamente en los próximos años debido a la creciente inversión en energías renovables y la mejora en la eficiencia de los electrolizadores. De acuerdo con un estudio realizado por el International Renewable Energy Agency (IRENA) en 2019, se espera que el precio del hidrógeno verde disminuya a USD\$2-3/Kg a partir de 2030, y a USD\$1/Kg para 2050. Por el contrario, el precio del hidrógeno de origen fósil se espera que se mantenga estable en los próximos años y que empiece a aumentar según se vaya encareciendo el carbón y el gas natural y entren en vigor normativas más severas, dirigidas a penalizar los productos con una alta huella de carbono.

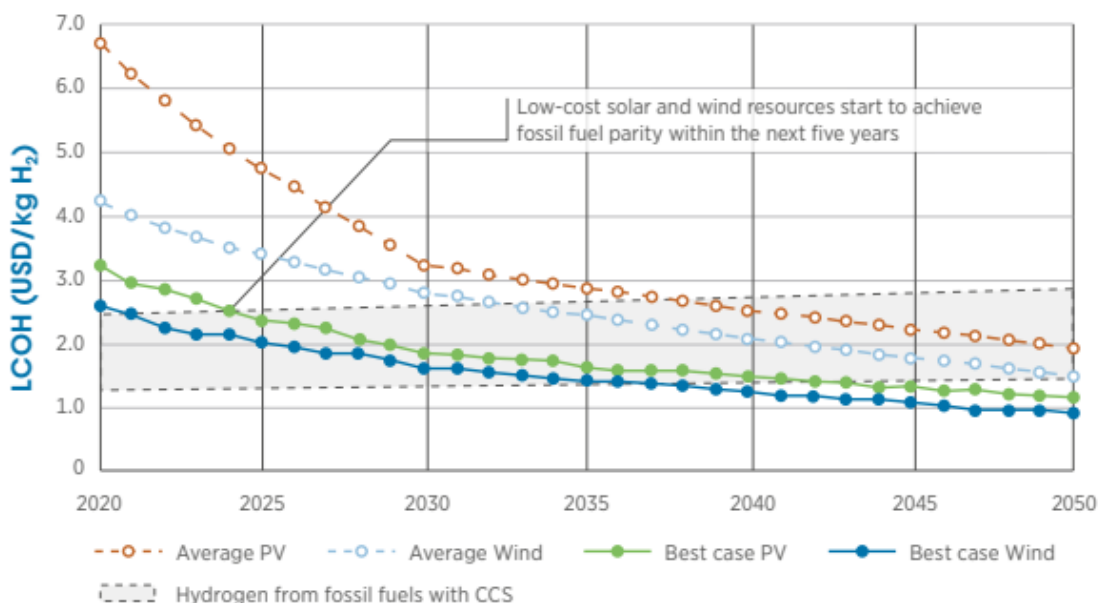


Figura 17: Evolución del precio del H₂ para distintas fuentes de energía (IRENA, 2019).

Como la fecha de puesta en marcha de la planta será el año 2026, y su vida útil de operación concluirá en el año 2046, hay que poder asignar un precio para el hidrógeno verde para los años de operación de la planta.

Como se ha descrito previamente, el precio del hidrógeno se espera que siga disminuyendo significativamente, por lo que se va a fijar un precio para el año 2026 y otro para el año 2046. De esta forma, se podrá obtener un precio de producción del metanol que variará a lo largo de los años.

- Año 2026: el precio del hidrógeno verde estará comprendido entre los 3,4-4,6\$/kg. En el mejor de los casos, este precio será muy cercano a los 2\$/kg.

- Año 2046: el precio del hidrógeno verde estará comprendido entre los 2-1,5\$/kg. En el mejor de los escenarios, este precio será muy cercano a 1\$/kg.

No obstante, como se espera que el hidrógeno disminuya su precio de forma más notable hasta el año 2030, habría que fijar otro precio adicional para el hidrógeno, y así poder obtener una estimación de los precios más precisa y en dos periodos temporales: 2026-2030 y 2030-2046.

- Año 2030: el precio del hidrógeno verde estará comprendido entre 2,8-3,2\$/kg. En el escenario más favorable, este precio disminuirá hasta los 1,6-2\$/kg.

Por último, cabe destacar que España ha sido seleccionado por *Cranmore Partners* y *Energy Estate* (2021) como el segundo mejor país para invertir en hidrógeno de 40 países seleccionados, por delante de EE.UU., Australia, Francia, Italia, Japón, etc. Solo superada por Alemania. Por ello, no es arriesgado tomar un valor intermedio para el precio del hidrógeno verde.

Hidrógeno azul

Adicionalmente, se va a contemplar el hidrógeno como materia prima para algunos de los escenarios que se contemplan en el apartado 6.5.1: Estrategias.

Su precio, como es lógico, va a estar comprendido entre el precio del metanol verde y el metanol gris o fósil. El precio se sitúa en 2€/t H₂. (Oni, A. et al., 2022). A su vez, se espera que este precio se mantenga estable hasta 2030 y que comience a aumentar a un ritmo similar que el hidrógeno gris a partir de 2030.

6.2.3. PRECIO DEL CATALIZADOR:

El precio del catalizador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, según Pérez-Fortes (2016) es de 95,2€/kg. La cantidad de catalizador que se va a necesitar comprar anualmente es de 0,0934kgcat/tCH₃OH producido (Global CO₂ Initiatives, 2018). Por tanto, para una producción anual de 100.000 t de metanol, la masa de catalizador necesaria será de 9339,29kg de catalizador que serán necesarios comprar anualmente.

6.2.4. PRECIO ELECTRICIDAD

En primer lugar, el consumo eléctrico de la síntesis de metanol es de 0,2029 MWh/tCH₃OH. Por tanto, para una producción anual de 100.000 t de metanol, el consumo eléctrico anual será de 20.298 MWh.

En cuanto a los precios de la electricidad, estos dependen de forma directa del tipo de fuente utilizada para generar electricidad. Para el caso de las energías renovables, se espera que sus precios disminuyan significativamente, especialmente en el caso de España.

Por ello, se van a analizar los precios de la electricidad producida por energías renovables (mix de fotovoltaica y eólica) para 3 sendas temporales: 2020, 2030 y 2050 (Concawe y Aramco, 2022).

Año	2020	2030	2050
Precio (€/MWh)	54	49	46

Tabla 11: Precios de la electricidad para los distintos años.

Por lo tanto, se puede obtener el precio de la electricidad para los años de operación de la planta (2026-2046).

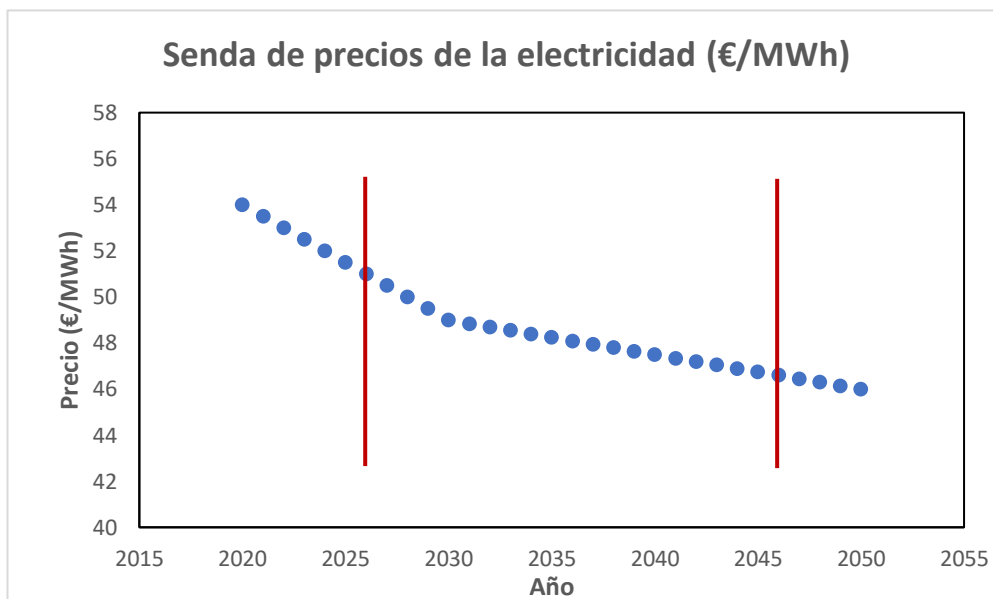


Figura 18: Senda de precios de la electricidad para los años 2020-2050.

6.2.5. COSTE UTILITIES:

Consumo agua como servicio auxiliar es de 4,49t agua/ t metanol.

Siendo el coste del agua como servicio auxiliar de 0,25€/t para el año 2018 (Global CO₂ initiatives, 2018).

6.2.6. COSTE MANO DE OBRA:

El número de trabajadores junto con su coste laboral se detalla en la siguiente tabla:

Tipo de trabajador	Nº de trabajadores	Coste laboral por trabajador (€)	Coste total (€)
Operarios	19	50.648,36	962.318,84
Supervisor	2	63.310,45	126.620,9
D. Ingeniería	1	75.972,54	75.972,54
D. General	1	91.167,048	91.167,048
TOTAL			1.256.079,33

Tabla 12: Coste laboral detallado según el tipo de trabajador.

Adicionalmente, cabe señalar que no se está considerando una disminución del número de operarios por la mayor automatización de la planta y los procesos.

La metodología empleada para calcular el número de trabajadores y su coste laboral se detalla en el anexo D.

6.3. COSTE CAPITAL INMOVILIZADO

A continuación, se va a calcular los costes de capital inmovilizado, esto es, los costes por los que solo habrá que realizar un único pago, donde se incluyen los costes de los equipos, el sistema de tuberías, I&C, sistema eléctrico, la construcción de la planta, de la sala de control, los terrenos, etc.

El coste del capital inmovilizado asciende a 131.186.215 €. El detalle y la metodología utilizada para calcular las diferentes partidas aparece en el anexo D.

6.4. INGRESOS

Para obtener los ingresos por la venta del metanol, hay que fijar un precio de venta del metanol. Para ello, se va a analizar el precio de venta del metanol fósil y el metanol verde. A continuación, se explicará el criterio utilizado para estimar los ingresos y los escenarios que se plantean.

6.4.1. Precio de venta del metanol fósil:

El precio en la serie histórica 2018-2022 fue de 390€/t y fluctuó entre los 570 y los 235€/t. Por ello, es difícil estimar cuál va a ser el precio del metanol para los años de vida útil de la planta (Methanex, 2023). No obstante, cabe señalar que este producto fluctúa enormemente, ya que, como se ha explicado, su producción actual es completamente dependiente del precio del gas natural o el carbón.

Si se analizan los precios del gas natural, se observa que su precio va a aumentar un 32% de cara al año 2030, tomando como referencia el año 2015, y un 70% de cara al año 2050. Análogamente, para el carbón se observa un aumento del 27% de cara al año 2030. Aunque el objetivo para el año 2030 en Europa es eliminar plenamente el uso del carbón. (European Commission, 2017).

Para el año 2015 se tienen un precio medio del metanol fósil de 342€/t. Por tanto, aplicando la misma lógica, se espera que el encarecimiento del metanol sea directamente proporcional al encarecimiento del gas natural. A continuación, se observan los precios estimados del metanol fósil:

Año	Precio metanol fósil (€/t)	Aumento (%)
2015	342	-

2030	451,44	32
2050	581,4	70

Tabla 13: Precios del metanol fósil para el horizonte 2030 y 2050.

6.4.2. Precio de venta del metanol verde:

El precio de venta del metanol verde es difícil de estimar, ya que actualmente la producción y comercialización de este producto es ínfima. No obstante, su precio va a depender de varios factores, pero el más relevante de todos va a ser la legislación vigente.

La legislación vigente va a marcar, no solo el precio, si no la demanda futura que habrá de metanol. Si se legisla desde un punto de vista medioambiental y se obliga al cumplimiento de un porcentaje significativo de metanol verde en mezclas de combustibles, en calefacción de las casas, en la fabricación de olefinas y plásticos... se obligará al consumidor a comprar metanol independiente del precio que tenga este. No obstante, si no se regula su uso, el metanol verde no podrá competir con el metanol de origen fósil debido a sus menores costes.

No obstante, el precio de venta del metanol verde para el horizonte temporal comprendido entre 2018 y 2050 es el siguiente (IRENA; 2021):

- Año 2018: el coste de producción del metanol fluctúa enormemente y se sitúa entre los 755€/t y los 1490€/t. Apenas hay plantas a escala industrial y el metanol verde todavía está lejos de ser competitivo.
- Año 2030: con los precios de la producción de H₂ disminuyendo rápidamente, el coste de producción del metanol se sitúa entre los 377 y 690 €/t. El e-metanol empieza a ser una alternativa en aquellos países en los que se invirtió en energías renovables y que, por tanto, disponen de un coste del H₂ más moderado.
- Año 2050: el e-metanol constituye cerca del 50% de la demanda total del metanol y es muy competitivo frente al metanol de origen fósil; cuyos precios no paran de aumentar. Su precio se sitúa entre los 230 y 580€/t.

Estos datos se pueden visualizar en el siguiente gráfico:

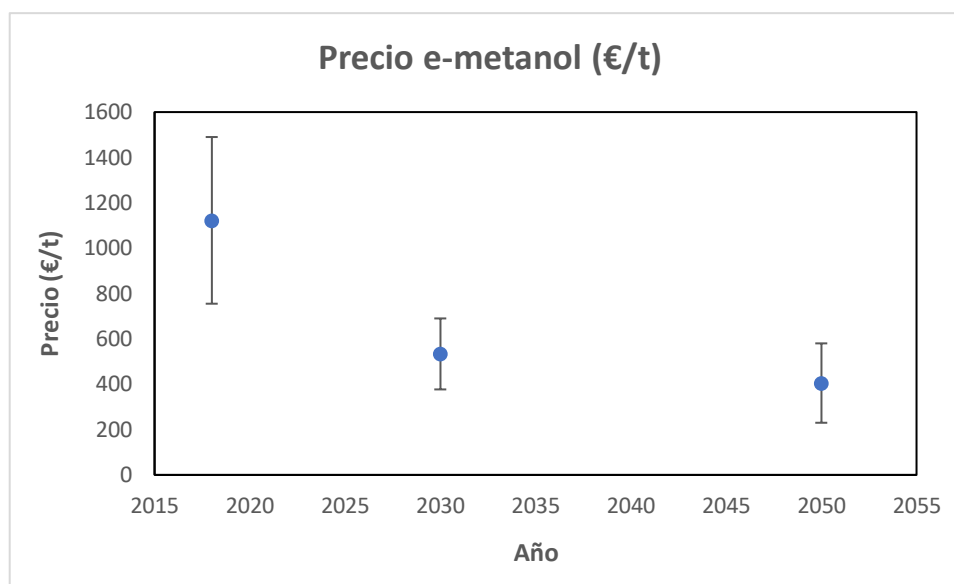


Figura 19: Precio del e-metanol máximo, mínimo y promedio.

6.4.3. Precio de venta del metanol azul:

De cara a poder valorar todos los escenarios posibles para la producción de metanol, también se va a analizar el precio de venta del metanol azul.

El metanol azul, como es lógico, tiene un precio comprendido entre el metanol gris y el verde. Análogamente, su precio también oscila ampliamente.

Su precio, es entre un 14,28 y un 22,47% mayor al precio de venta del metanol gris (Methanex, 2023). Además, se espera que su precio evolucione de forma paralela al metanol gris. Por ello, se va a considerar un precio del metanol azul un 15% superior al precio de venta del metanol gris, es decir, se toma un valor bastante conservador.

6.4.4. INGRESOS POR VENTA:

Como se analizó en el apartado 4.1: *Capacidad de la planta*, para el año 2030 en adelante, toda el e-metanol producido se va a poder vender al precio de mercado.

De cara al periodo 2026-2029, hay una mayor incertidumbre, ya que la demanda de este producto es bastante baja y hay un gran número de plantas con fechas PEM para ese periodo. Por ello, puede ser necesario buscar una alternativa para el periodo 2026-2029, una vez se analicen los beneficios.

6.4.4.1. INGRESOS POR VENTA. 2030-2046:

Durante este periodo, se ha comprobado que existe una demanda insatisfecha para la producción de e-metanol. Por tanto, el e-metanol se podrá vender al precio de mercado. El precio que se va a considerar es el precio medio de mercado.

6.4.4.2. INGRESOS POR VENTA. 2026-2029:

La demanda insatisfecha para el año 2026 solo cubre un 44% de la producción, aunque esta demanda aumenta a un ritmo del 39,64% anual, también lo hace la competencia. Por tanto, hay que buscar alternativas.

- 1- Vender un mix de e-metanol y metanol azul (utilizando hidrógeno azul). Es decir, alimentar a la planta con hidrógeno verde e hidrógeno azul. De esta forma, no cambia el proceso ni hay que realizar paradas para cambiar la alimentación. Se podría vender todo el e-metanol que demande el mercado y vender metanol azul a un precio intermedio entre el metanol verde y el fósil.
- 2- Disminuir la producción y producir solo el e-metanol que se vaya a vender.
- 3- Retrasar la vida útil de la planta.

6.5. BENEFICIOS:

Los beneficios se obtienen en base a la siguiente fórmula:

$$\text{Beneficios} = \text{Ingresos} - \text{Costes} \quad (\text{Eq. 10})$$

Adicionalmente, se van a calcular 3 indicadores económicos que van a dar un gran detalle de la rentabilidad del proyecto para los distintos escenarios: VAN, TIR y el periodo de recuperación de la inversión (PRI). La metodología seguida y el detalle anual de los beneficios está explicada en el anexo E.

6.5.1. ESCENARIOS:

Se van a plantear una serie de escenarios. Estos escenarios se plantean de acuerdo a dos criterios:

Crédito de carbono:

Los créditos de carbono son certificados intercambiables que permiten a su propietario emitir una cierta cantidad de CO₂, siendo un crédito de carbono el equivalente a una tonelada de CO₂.

Los créditos de carbono son un término general que aplica dentro de varios sistemas regulatorios a nivel internacional, acerca de la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero. A las empresas se les proporciona automáticamente un número de créditos de carbono dependiendo de su industria.

A su vez, tanto industrias como organizaciones pueden obtener créditos de carbono comprando o adquiriendo cualquier tipo de producto certificado que esté involucrado en la reducción o captura de las emisiones de CO₂. En la Unión Europea, el organismo que regula los créditos de carbono es el EU-ETS (European Union Emissions Trading System).

Se van a plantear 5 escenarios: un proyecto sin crédito de carbono, y escenarios con un crédito de carbono de 50€/t, 80€/t, 100€/t y de 120€/t.

Estrategia para los años 2026-2029:

Como se ha explicado, la demanda insatisfecha durante ese periodo es menor que para los años 2030-2046. Por tanto, hay que seguir una estrategia que haga optimizar la planta durante ese periodo. Para ello, se han propuesto 3 estrategias:

- 1- Vender un mix de e-metanol y metanol azul
- 2- Disminuir la producción y producir solo el e-metanol que se vaya a vender
- 3- Retrasar la vida útil de la planta

6.5.1.1. RENTABILIDAD ESTRATEGIA 1

Durante los años 2026-2029, se va a vender todo el e-metanol que demanda el mercado y se va a vender metanol azul a un precio intermedio entre el metanol verde y el fósil.

La rentabilidad de la planta para los 5 créditos de carbono es:

Crédito de carbono (€/t)	VAN (2046) (€)	TIR (%)	PRI (año)
Sin crédito de carbono	-139.971.203	-13,21	2154,17
50	-29.999.816	-2,01	2050,26
80	43.243.976	2,62	2041,69
100	98.052.060	5,64	2037,51
120	144.834.526	8,03	2035,19

Tabla 14: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 1.

6.5.1.2. RENTABILIDAD ESTRATEGIA 2

Durante los años 2026-2029, se va a disminuir la producción y se va a producir solo el e-metanol que se va a vender. La rentabilidad de la planta para los 5 créditos de carbono es:

Crédito de carbono (€/t)	VAN (2046) (€)	TIR (%)	PRI (año)
Sin crédito de carbono	-151.671.609	-13,61	2114,90
50	-39.111.406	-2,53	2051,56
80	31.370.557	1,79	2044,30
100	78.762.789	4,31	2040,19
120	123.425.691	6,33	2037,85

Tabla 15: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 2.

6.5.1.3. RENTABILIDAD ESTRATEGIA 3

Se van a mostrar los diferentes indicadores de rentabilidad de la planta si se retrasa la PEM de la planta 2 años (2028) y 4 años (2030).

Para el año 2028, se van a volver a plantear los escenarios de las estrategias 1 y 2. Al contrario, para el año 2030, no se va a plantear ningún escenario especial, ya que la operación de la planta no abarca los años 2026-2029.

ESCENARIO 3-1: Retrasar PEM hasta 2048 y bajar producción.

Crédito de carbono (€/t)	VAN (2048)	TIR (%)	PRI (año)
Sin crédito de carbono	-141.719.325	-12,06	2110,56
50	-21.923.221	-1,36	2051,97
80	52.684.127	2,96	2043,07
100	99.091.136	5,35	2039,96
120	149.189.820	7,72	2037,64

Tabla 16: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 3-1.

ESCENARIO 3-2: Retrasar PEM hasta 2048 y vender mix CH₃OH verde y azul.

Crédito de carbono (€/t)	VAN (2048) (€)	TIR (%)	PRI (año)
Sin crédito de carbono	-137.868.028	-11,93	2151,57
50	-18.652.668	-1,17	2051,48
80	54.528.145	3,14	2042,81
100	109.960.017	6,03	2039,45
120	156.362.738	8,33	2037,14

Tabla 17: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 3-2.

ESCENARIO 3-3: Retrasar PEM hasta 2050.

Crédito de carbono (€/t)	VAN (2048) (€)	TIR (%)	PRI (año)
Sin crédito de carbono	-126.038.149	-9,32	2146,55
50	-2.706.882	-0,16	2051,92
80	70.431.415	3,86	2043,97
100	126.876.987	6,63	2040,69
120	172.430.759	8,83	2038,75

Tabla 18: Indicadores económicos para los escenarios de la estrategia 3-3.

7. CONCLUSIONES

7.1. CRÉDITOS DE CARBONO:

Se ha comprobado que el proyecto sin crédito de carbono es completamente inviable económicamente. Esto se debe, a que el precio del e-metanol es muy elevado en comparación del metanol fósil y hay muy poca demanda de este producto.

Para un crédito de carbono de 80€/t, el proyecto empieza a ser rentable, aunque esta rentabilidad es muy baja como para invertir en el proyecto y asumir un riesgo tan grande.

No obstante, para un crédito de carbono de 100€/t, los proyectos empiezan a tener rentabilidades, que, sin estar subvencionados, empiezan a ser rentables y competitivos.

El crédito de carbono actual se cifra en los 80€/t, habiendo llegado a la barrera de los 100€/t en Febrero de 2023. A su vez, se espera que este valor siga aumentando y que se mantenga en los 100€/t durante esta década y que pueda llegar a duplicarse de cara al año 2050.

Es por ello, que considerar un crédito de carbono de 120€/t para los años de operación de la planta es muy acertado e incluso un valor conservador. Por ello, se pueden tomar los indicadores de rentabilidad del proyecto como valores completamente fiables, e incluso se puede esperar que su valor sea más favorable.

7.2. ANÁLISIS ESTRATEGIAS:

Se han planteado 3 estrategias distintas para el desarrollo de la planta. Los resultados, para un crédito de carbono de 120€/t fueron los siguientes:

Estrategia	Descripción	TIR (%)
1	Venta mix e-metanol y metanol azul	8,03
2	Bajar producción	6,33
3-1	Retrasar PEM hasta 2048 - Venta mix CH ₃ OH verde y azul	8,33
3-2	Retrasar PEM hasta 2048 - Bajar producción.	7,72
3-3	Retrasar PEM hasta 2050	8,83

Tabla 19: Rentabilidad de cada estrategia del proyecto.

Como se puede ver, la mayor rentabilidad la presenta la estrategia en la que se retrasa la PEM del proyecto hasta 2030. Esto es lógico, ya que como se ha explicado a lo largo del proyecto, los costes actuales de producción de e-metanol durante los primeros años son muy elevados y la demanda se mantiene baja. Por ello, retrasar la PEM de la planta implica que aumente la demanda y que los precios se moderen ligeramente, lo que convierte el proyecto ligeramente más rentable.

No obstante, la rentabilidad bajo esta estrategia no es mucho mayor y presenta ciertos riesgos. Al retrasar la PEM del proyecto, se corre el riesgo que otra empresa de la competencia ocupe el hueco en el mercado y aproveche la oportunidad que supone producir metanol verde, pese a que los primeros años supongan una baja rentabilidad.

Por ello, analizando todas las estrategias, se considera que la venta de un mix de e-metanol y metanol azul sin retrasar la PEM de la planta es la mejor estrategia. Esto es, porque presenta una mayor rentabilidad que la estrategia en la que se disminuye la producción y, además, permite flexibilizar la producción en gran medida. Adicionalmente, se podría llegar a producir metanol utilizando hidrógeno gris como materia prima si la planta atraviesa una situación excepcional. Este no es el objetivo, pero permitiría flexibilizar y adaptar la planta si fuese necesario.

Por el contrario, disminuir la producción supone un riesgo añadido, y es que habría que analizar cuál es el mínimo técnico de operación de todas las unidades y cuáles son los riesgos que supone utilizar dichos equipos con una producción menor que para la cual están diseñados.

7.3. ESCENARIO FUTURO

Una vez termine la vida útil de la planta, para el año 2046, hay que plantear que decisiones tomar acerca del negocio.

Como se ha visto, los años en los que más rentabilidad se obtiene de la venta del e-metanol son los últimos años de vida útil de la planta. Esto, según se ha explicado, se debe a que los precios de las materias primas y especialmente el precio del hidrógeno renovable van a disminuir enormemente.

De cara al año 2046, lo más coherente es continuar con la producción de e-metanol por medio de la hidrogenación del CO₂. No obstante, habría que volver a realizar un estudio de la viabilidad del CO₂ como materia prima, ya que en este horizonte temporal se prevé que la disponibilidad de CO₂ haya disminuido significativamente y sus emisiones estén muy restringidas.

Una de las alternativas futuras para obtener CO₂ como materia prima, sería la utilización de la tecnología DAC. Esta tecnología se considera que va a evolucionar enormemente y supondría realizar un proceso de obtención de metanol con huella de carbono negativa, ya que extraería el CO₂ de la propia atmósfera.

Por ello, se considera que este proyecto, aunque su vida útil sea hasta 2046, se puede transformar y modernizar para poder seguir proporcionando e-metanol.

8. BIBLIOGRAFÍA

Arcoumanis, C. et al. (2008), "The potential of Di-Methyl Ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", *Fuel*, Vol. 87, p. 1014.

Aspen Technology. Aspen Physical Property System. Physical Property Methods and Models 11.1. Ten Canal Park. USA. September 2001

BASF, DE 441433, 1923 (A. Mittasch, M. Pier, K. Winkler).

Bertau, M. et al. (eds.) (2014), *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today*, Springer.

Borisut Prapatsorn, Nuchitprasittichai Aroonsri. Methanol Production via CO₂ Hydrogenation: Sensitivity Analysis and Simulation—Based Optimization. *Frontiers in Energy Research*. Vo. 7. 2019. DOI=10.3389/fenrg.2019.00081.

Cranmore Partners y Energy Estate. Hydrogen Investability Index. *Emerging Hydrogen Superpowers*. Octubre 2021.

Dimitri Mignard, Colin Pritchard. On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels. *Chemical Engineering Research and Design*. Volume 86, Issue 5. 2008. Pages 473-487. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2007.12.008>.

Dolan, G. A. (2020), "Methanol: emerging global energy markets", Methanol Institute, presentation for 16th Annual State of the Energy Industry Forum, Washington, DC, 23 January.

European Commission. Directive (EU) 2018/2001 of the European parliament and of the council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). December. 2018

European Comission. EU Emissions Trading System (EU ETS). 2023.

European Comission. EU28 fuel prices for 2015, 2030 and 2050. Deliverable 6.1: Future fuel price review. Heat Roadmap Europe. November 2017.

Éverton Simões Van-Dal. Chakib Bouallou. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation, *Journal of Cleaner Production*, Volume 57. 2013. Pages 38-45. ISSN 0959-6526,

F. Marschner, F.W. Moeller, *Appl. Ind. Catal.* 2 (1983) 349–411.

Filippo Bisotti, Matteo Fedeli, Kristiano Prifti, Andrea Galeazzi, Anna Dell'Angelo, and Flavio Manenti. Impact of Kinetic Models on Methanol Synthesis Reactor Predictions: In Silico Assessment and Comparison with Industrial Data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2022. P. 61 (5), 2206-2226. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c04476.

Gaulier, G. and Zignago, S. (2010) BACI: International Trade Database at the Product-Level. The 1994-2007 Version. CEPII Working Paper, N°2010-23. BibTex. Centre d'Etudes Prospectives et d'Informations Internationales (CEPII). Enero, 2020.

G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, and A. A. C. M. Beenackers, "Kinetics of lowpressure methanol synthesis," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 12, pp. 3185– 3195, 1988, doi: 10.1016/0009-2509(88)85127-3.

Gobierno de España. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030. 2019

Guil-López R, Mota N, Llorente J, Millán E, Pawelec B, Fierro JLG, Navarro RM. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials (Basel)*. 2019 Nov 26;12(23):3902. doi: 10.3390/ma12233902.

Hydrogen Council. Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. November, 2017.

IEA (2012), *Energy Technology Perspectives 2012: Pathways to a Clean Energy System*, International Energy Agency, Paris

IEA (2022), *Global Hydrogen Review 2022*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>, License: CC BY 4.0

IPCC, 2005. Carbon dioxide capture and storage. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York

INE. Encuesta trimestral de coste laboral. Cuarto trimestre de 2022. Madrid. Instituto Nacional de Estadística.

IRENA (2019), *Hydrogen: A renewable energy perspective*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi

IRENA (2019a), "Advanced biofuels. What holds them back?", International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi

IRENA and methanol institute (2021), *Innovation Outlook: Renewable Methanol*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi

Irlam, L. (2017), *Global Cost of Carbon Capture and Storage. 2017 Update*, Global CCS Institute,

Kajaste, R. et al. (2018), "Methanol – managing greenhouse gas emissions in the production chain by optimizing the resource base", *AIMS Energy*, Vol. 6, pp. 1074-1102.

K. M. Vanden Bussche and Gilbert F. Froment. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu / ZnO / Al₂O₃ Catalyst. 1996.

Luyben, W. Design and Control of a Methanol Reactor/Column Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010 49 (13), 6150-6163. DOI: 10.1021/ie100323d

Methanex. About Methanol. Methanex posts regional contract methanol prices for Europe, North America, Asia and China. 2023

Methanex. The Global Methanol Leader. Investor Relations. Corporate Presentation. Q2 Report. May, 2023.

Methyl alcohol. The observatory of economic complexity (OEC). 2020. <https://oec.world/en/profile/hs/methyl-alcohol>

MI (2020c), Methanol Safe Handling Manual 5th Edition, Methanol Institute, <https://www.methanol.org/>

Michailos, Stavros; Sanderson, Peter; Villa Zaragoza, Ana; McCord, Stephen; Armstrong, Katy; Styring, Peter; Mason, Fred; Stokes, Gerald; Williams, Ellen; Zimmermann, Arno; Wunderlich, Johannes; Buchner, Georg; Schomäcker, Reinhard; Müller, Leonard; Bardow, André; Marxen, Annika; Naims, Henriette. Methanol Worked Examples for the TEA and LCA Guidelines for CO₂ Utilization. 2018. DOI: 10.3998/2027.42/145723.

MMSA (Methanol Market services Asia) (2020), "Methanol price and supply/demand", Methanol Institute

National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 783, Hydrogen.

National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 280, Carbon Dioxide.

Natta, G. (1955). Direct Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from CO and H₂. Catalysis. (P. H. Emmett, Ed.) New York: Reinhold, pp. 131-114, 349.t

Olah, G. A. et al. (2018), Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany

Oni, A., Anaya, K., Giwa, T., Di Lullo, G. y Kumar, A. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions. Energy Conversion and Management. Volume 254. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245>.

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., et al. (2012). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methanol. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

P. Courty, C. Marceilly: Preparation of Catalysts III, Elsevier, Amsterdam 1983, pp. 485 ff.

Pérez-Fortes M, Tzimas E. JRC Science for Policy Report - Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production (Synthesis of CH₃OH and formic acid), in: European Commission – JRC Science for Policy Report, 2016, pp. tt.

Principado de Asturias. Conserjería de Medio Ambiente. Inventario de emisiones de efecto invernadero en Asturias. 2019.

Rabya Aslam, Muhammad R. Usman, Muhammad F. Irfan. A comparative study of LHHW and ER kinetic models for NO oxidation over Co₃O₄ catalyst. Journal of Environmental

Chemical Engineering. Volume 4, Issue 3. 2016. Pages 2871-2877. ISSN 2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.035>.

Rather, Mushtaq y Lone, Sohail. Modeling and Simulation of a Distillation Column using ASPEN PLUS for separating methanol/water mixture. March, 2015. Vol. 6. DOI: 10.14299/ijser.2015.03.002

R.J. Hawkins, R.J. Kane, W.E. Slinkard, J.L. Trumbley: "Methanol" in J.J. Ketta, W.A. Cunningham (eds.): Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, New York 1988, pp. 418–483.

Rohit Gaikwad, Atul Bansode, Atsushi Urakawa. High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. Journal of Catalysis. Volume 343. 2016. Pages 127-132. ISSN 0021-9517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.005>.

Soler A., Gordillo V., Lilley W., Schmidt P., Werner W., Houghton T., Dell'Orco S. Report nº 17/22. E-Fuels: A techno-economic assessment of European domestic production and imports towards 2050. Concawe and Aramco, with the collaboration of OGCI as Steering Committee. Brussels. November 2022

Suganal et al. 2021. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Study on coal to methanol of Arutmin coal. Sci. 882 012028

Sheldon, D. (2017), "Methanol production - A technical history", Johnson Matthey Technol. Rev., Vol. 61, pp. 172-182.

Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes: Pearson Education; 2008.

Temchin, J. (2003), "Analysis of market characteristics for conversion of liquid fueled turbines to methanol", prepared for The Methanol Foundation and Methanex by Electrotek Concepts.

Towler, G., Sinnott, R., 2008. Chemical Engineering Design. 2nd Edition. Elsevier

Wormslev, E. C. and M. K. Broberg (2020), "Sustainable jet fuel for aviation. Nordic Perspective on the use of advanced sustainable jet fuel for aviation", update 2019, Nordic Energy Research,

Zimmermann, A., Wunderlich, J., Buchner, G., Schomäcker, R., Müller, L., Bardow, A., Bardow, A., Marxen, A., & Naims, H. (2018). Methanol Worked Examples for the TEA and LCA Guidelines for CO₂ Utilization. Global CO₂ Initiatives. <https://doi.org/10.3998/2027.42/145723>