

DISEÑO ASISTIDO POR OPTIMIZACIÓN MULTI OBJETIVO DE UN REACTOR NO ISOTÉRMICO DE LECHO FIJO HETEROGÉNEO PARA LA PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE SYNGAS

Josué Julián Herrera-Velázquez ^{a,b,*}, Julián Cabrera-Ruiz ^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, 36050, México. jj.herreravelazquez@ugto.mx

^b Departamento de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Instituto Tecnológico Superior de Guanajuato, Carretera Guanajuato a Puentecillas km 10.5 Predio El Carmen, Guanajuato, 36262, México.

Resumen

El metanol es un compuesto de gran relevancia industrial, utilizado como disolvente y precursor químico de una diversidad de compuestos de interés. A nivel global, su demanda ha crecido significativamente, con China como principal productor. En México, la producción nacional es insuficiente, generando una fuerte dependencia de las importaciones. Ante esta problemática, se planteó el diseño conceptual de un reactor heterogéneo para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis (syngas), empleando un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ en configuración esférica. El modelo desarrollado considera transferencia de masa interna y externa, así como un enfoque no isotérmico. Se llevó a cabo una optimización multiobjetivo que incluyó la minimización del costo total anual *TAC* y la maximización de la conversión de CO₂. Los resultados muestran que existe una competencia clara entre eficiencia y costos: el diseño más económico logra una conversión del 73%, mientras que el de mayor conversión (100%) implica un incremento de costo de hasta 10 veces. Un diseño intermedio tipo *ASF* permite alcanzar una conversión del 97% con costos moderados y dimensiones adecuadas. El análisis de perfiles térmicos y de presión confirma la seguridad operativa del sistema propuesto. Esta investigación demuestra la viabilidad técnica de fortalecer la producción de metanol mediante diseño y optimización de reactores adecuados a las condiciones industriales.

Palabras clave: Metanol; Optimización multiobjetivo; Gas de Síntesis; Transferencia de Masa Interna; Transferencia de Masa Externa.

MULTI-OBJECTIVE OPTIMIZATION-ASSISTED DESIGN OF A NON- ISOTHERMAL HETEROGENEOUS FIXED-BED REACTOR FOR METHANOL PRODUCTION FROM SYNGAS

Abstract

Methanol is an industrially important compound widely used as a solvent and a chemical precursor for various valuable products. Global demand has increased significantly, with China being the leading producer. In Mexico, domestic production is insufficient, resulting in a strong dependence on imports. To address this issue, a conceptual design of a heterogeneous reactor for methanol synthesis from synthesis gas (syngas) was proposed, employing a $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst in spherical form. The developed model accounts for both internal and external mass transfer, as well as a non-isothermal operation. A multi-objective optimization was performed, targeting the minimization of the total annual cost (*TAC*) and the maximization of CO_2 conversion. Results indicate a clear trade-off between efficiency and cost: the most cost-effective design achieves a 73% conversion, whereas the highest conversion (100%) leads to a cost increase of up to tenfold. An intermediate *ASF*-type design achieves 97% conversion with moderate costs and suitable reactor dimensions. Analysis of thermal and pressure profiles confirms the operational safety of the proposed system. This study demonstrates the technical feasibility of enhancing methanol production through optimized reactor design adapted to industrial conditions.

Keywords: Methanol; Multi-objective optimization; Synthesis gas; Internal mass transfer; External mass transfer.

1. Introducción

El metanol (también conocido como alcohol metílico) es un alcohol inflamable y tóxico que se emplea principalmente como disolvente, combustible y anticongelante (Ott y col., 2012). Es soluble en agua y se puede mezclar con una amplia variedad de solventes orgánicos. Al ser un alcohol primario, puede reaccionar de varias maneras como la oxidación (ácidos carboxílicos), deshidratación (alquenos o éteres) y reacciones con ácidos (halogenuro de alquilo) y bases (alcoholatos). Sus aplicaciones pueden dividirse en tres sectores principales:

Disolvente y desnaturalizante: se usa como disolvente en procesos de fabricación de pinturas, adhesivos y tintas. Al mezclarse con el etanol se logra desnaturalizarlo.

Síntesis química: se usa principalmente para producir formaldehído, que a su vez es base para fabricar plásticos y resinas (como urea-formaldehído o melamina-formaldehído). También se usa para obtener ácido acético, metil-terc-butil éter (MTBE), dimetil éter (DME), y metilamina (Dalena y col., 2018).

Automotriz: se emplea como componente de anticongelantes en automóviles/industriales.

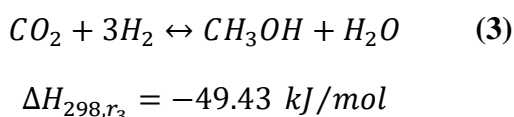
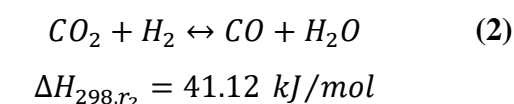
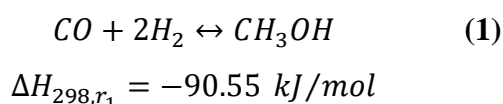
La producción de metanol ha percibido incrementos notables en el mercado debido a sus aplicaciones como precursor de una gran cantidad de productos químicos de interés actual. En 2016, la demanda mundial de metanol se situó en torno a los 80 millones de toneladas (Harris y col., 2021), mientras que en 2018 fue de 90 millones de toneladas, siendo China el principal consumidor y productor (Kajaste y col., 2018). El mercado global de metanol fue valorado en \$31.26 mil millones de dólares para el 2023, con una proyección de crecimiento a \$46.32 mil millones de dólares para 2032 (Fortune Business Insights, 2023).

México importó 106,520 toneladas de metanol en 2023, con un valor de \$37.5 millones de dólares. La gran mayoría provino de Estados Unidos con una pequeña cantidad de Alemania (WITS, 2025). Las exportaciones fueron limitadas, alcanzando \$1.41 millones de dólares, con destinos principales como Brasil, El Salvador y Guatemala (DATA MEXICO, 2025). México mantiene un déficit comercial en metanol, con importaciones significativamente superiores a las exportaciones. La producción interna es limitada y no satisface la demanda, lo que obliga a depender de importaciones (Hernández-Camacho y col., 2024).

2. Descripción del Modelo

2.1. Modelo Cinético

Las reacciones que ocurren para la formación de metanol a partir de syngas (gas de síntesis) son las descritas en las Ec. 1-3



En la bibliografía se reportan diferentes estudios alrededor de la cinética de reacción:

Natta (1955): Fue la primera cinética de reacción propuesta para la producción de metanol bajo el esquema de reacciones mencionadas en las Ec. 1-3. Para encontrar los parámetros se utilizó datos de la reacción catalizada con ZnO/Cr₂O₃.

Graaf y col. (1988): Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de doble sitio, donde el CO y el CO₂ se absorben en los sitios 1, y el H₂ y el H₂O se absorben en los sitios 2. Los datos experimentales se obtienen a temperaturas de 200 a 244 °C, presiones de 15 a 50 bar y con Cu/ZnO/Al₂O₃ como catalizador.

Skrzypek y col. (1991): Únicamente toma como base las reacciones de las Ec. 2 y 3 ya que demostró experimentalmente que el metanol no puede formarse de la reacción de CO y H₂ sin la presencia de agua. Usa un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde el CO₂ y el H₂ reaccionan en la superficie del catalizador. Lo obtuvieron para temperaturas de 187 a 277 °C, presiones de 30 a 90 bar y con catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃.

Aksgaard y col. (1995): La reacción inversa del agua gaseosa se produce mediante un mecanismo redox y la formación de metanol por hidrogenación sucesiva. Los parámetros del modelo se estiman a partir de la termodinámica de la fase gaseosa y las propiedades superficiales.

Vanden Bussche y Froment (1996): Mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. El metanol se forma por hidrogenación sucesiva, y la reacción inversa de desplazamiento de agua-gas ocurre mediante un mecanismo redox. El mecanismo se basa en mediciones de especies superficiales y en una revisión del mecanismo propuesto. Se obtuvo para temperaturas de 180 a 280 °C, presiones arriba de 51 bar y con catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃.

De los modelos propuestos, Graaf y col. (1988) ya ha mostrado un buen desempeño en diversos estudios de modelamiento de reactores heterogéneos para la producción de metanol con syngas (Lovik, 2001; De María

y col., 2013), por lo cual es el usado para este trabajo. Los modelos cinéticos se presentan en la Ec. 4-6 para las reacciones mencionadas respectivamente.

$$r'_{CH_3OH,A3} \left[\frac{mol}{kg_{cat} \cdot s} \right] = \frac{k'_{ps,A3} K_{CO} \left[P_{CO} P_{H_2}^{3/2} - \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2} K_{p1}^0} \right) \right]}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left[P_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{k_{H_2}^{1/2}} \right) P_{H_2O} \right]} \quad (4)$$

$$r'_{H_2O,B2} \left[\frac{mol}{kg_{cat} \cdot s} \right] = \frac{k'_{ps,B2} K_{CO_2} \left[P_{CO_2} P_{H_2} - \left(\frac{P_{H_2O} P_{CO}}{K_{p2}^0} \right) \right]}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left[P_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{k_{H_2}^{1/2}} \right) P_{H_2O} \right]} \quad (5)$$

$$r'_{CH_3OH,C3} \left[\frac{mol}{kg_{cat} \cdot s} \right] = \frac{k'_{ps,C3} K_{CO_2} \left[P_{CO_2} P_{H_2}^{3/2} - \left(\frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{3/2} K_{p3}^0} \right) \right]}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left[P_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{k_{H_2}^{1/2}} \right) P_{H_2O} \right]} \quad (6)$$

La presión P_i está evaluada en bar. Los coeficientes k_i son función de la temperatura y se dan por el modelo descrito en la Ec. 7. El valor de $R_g = 8.314 J/mol \cdot K$ y la temperatura T está evaluada en K . Los parámetros se dan en la Tabla 1.

$$k_i = A \cdot e^{\left(\frac{B}{R_g T} \right)} \quad (7)$$

En el caso de los parámetros de equilibrio K_{pi}^0 se utiliza la Ec. 8 para la reacción 1, Ec. 9 para la reacción 2 y la Ec. 10 para la reacción 3.

Tabla 1. Valores de los parámetros para los modelos cinéticos (Graaf y col., 1988).

Parámetro	A	B
$k'_{ps,A3}$	2.69×10^7	-109,900
$k'_{ps,B2}$	7.31×10^8	-123,400
$k'_{ps,C3}$	4.36×10^2	-65,200
K_{CO}	7.99×10^{-7}	58,100
K_{CO_2}	1.02×10^{-7}	67,400
$K_{H_2O}/k_{H_2}^{1/2}$	4.13×10^{-11}	104,500

$$K_{p_1}^0 = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO}y_{H_2}^2} \quad (8)$$

$$K_{p_2}^0 = \frac{y_{H_2O}y_{CO}}{y_{CO_2}y_{H_2}} \quad (9)$$

$$K_{p_3}^0 = K_{p_1}^0 \cdot K_{p_2}^0 \quad (10)$$

Donde:

$$y_i = \frac{F_i}{F_T} \quad (11)$$

F_i es el flujo del componente i y F_T es el flujo total. A su vez, las presiones p_i que se utilizan en las Ec. 4-6 se obtiene de la Ec. 12 donde P es la presión total.

$$p_i = y_i P \quad (12)$$

2.2. Modelo de Transferencia de Masa Externa

Considerando los fenómenos de transferencia de masa externa dentro de este sistema, se utiliza el siguiente modelo para la corrección de las velocidades de reacción. Diferentes estudios alrededor de la producción de metanol muestran resultados donde la transferencia de masa externa e interna no influyen en la reacción, es decir, que la reacción está controlada por la cinética química (Skrzypek y col., 1995), sin embargo, se integra para realizar el modelo lo

más robusto posible. Se utiliza la correlación de Sherwood (Ec. 13) para flujo alrededor de partículas esféricas para régimen turbulento y laminar (Fogler, 2008b).

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (13)$$

Re es el número de Reynolds (Ec. 14) y Sc es el número de Schmidt (Ec. 15).

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (14)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (15)$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla [kg/m^3], u es la velocidad del flujo en [m/s], d_p es el diámetro de partícula [m], μ es la viscosidad dinámica de la mezcla [$Pa \cdot s$] y D_{AB} es la difusividad [m^2/s]. Se ha comprobado que el mejor rango de presiones para operar esta reacción está entre 50 y 100 bar (Vanden Bussche y Froment, 1996), a su vez, estudios hechos por De María y col. (2013) muestran que la presión interviene poco en la conversión obtenida en comparación de otras variables, como la temperatura. La Tabla 2 muestra algunos parámetros de interés para el cálculo de propiedades requeridas. En el caso de la viscosidad μ se reporta un promedio para el rango de temperaturas de 180 a 280 °C.

Tabla 2. Resumen de datos requeridos para el análisis de transferencia de masa y algunos aspectos de seguridad calculados a 75 bar y en promedio para un rango de temperaturas de 180 a 280 °C (Chase, 1998).

	VISCOSIDAD (cP)	PESO MOLECULAR (g/mol)	TEMP. DE AUTOIGNICIÓN (K)	TEMP. CRÍTICA (K)	PRESIÓN CRÍTICA (bar)
CH₃OH	0.0439	32.0419	737.1500	512.60	80.90
CO₂	0.0248	44.0095	--	304.20	73.80
CO	0.0254	28.0101	882.15	132.90	34.50
H₂O	0.0979	18.0153	--	647.10	220.60
H₂	0.0128	2.0158	773.1500	33.20	12.80
N₂	0.0265	28.0134	--	126.20	33.50
CH₄	0.0175	16.0425	810.15	190.60	45.80

En la Tabla 2 se reportan las temperaturas y presiones críticas con la finalidad de asegurar que en las condiciones de operación establecidas (presión entre 50 y 100 bar y temperatura entre 180 y 280 °C) la mezcla de gases no se licúa o exista un cambio de fase a considerar en las propiedades. Por definición un gas no puede licuarse independientemente de la presión que se le aplique si se encuentra por encima de su temperatura crítica. En este sentido, el único compuesto que puede llegar a licuarse es el metanol (CH₃OH) y el agua (H₂O). Si se está por debajo o en el valor de la temperatura crítica, la única condición para que el gas se licue es que se esté por encima

de la presión crítica. En el caso del agua esto no sucede ya que su presión crítica está por encima de los valores de operación establecidos, pero en el caso del metanol, a presiones mayores de 80.90 bar existe la posibilidad de que este si se licue. Si se ajusta la operación a presiones menores que 80.90 bar, el sistema se puede considerar gaseoso, y a su vez como ideal, de tal modo que la densidad se calcula con la Ec. 16.

$$\rho = \frac{P \cdot \bar{M}}{R \cdot T} \quad (16)$$

P es la presión total [Pa], \bar{M} es el peso molecular promedio de la mezcla [kg/mol]

y T es la temperatura $[K]$. El cálculo del peso molecular promedio se calcula con la Ec. 17.

$$\bar{M} = \frac{\sum_i y_i \cdot M_i}{1,000} \quad (17)$$

Donde y_i es la fracción molar del gas i , M_i es el peso molecular del gas i $[g/mol]$. El cálculo de la viscosidad dinámica promedio se calcula con la Ec. 18, considerando las viscosidades reportadas en la Tabla 2.

$$\mu = \left(\sum_i y_i \cdot \mu_i \right) \cdot 0.001 \quad (18)$$

Donde μ_i es la viscosidad dinámica del gas i $[cP]$. Para el cálculo de la velocidad de flujo u , primero se calcula el flujo volumétrico con la Ec. 19.

$$F_{VOL} = \frac{F \cdot \bar{M} \cdot 3600}{\rho} \quad (19)$$

Donde F_{VOL} es el flujo volumétrico $[m^3/h]$ y F es el flujo molar $[mol/s]$. Posteriormente se calcula el área interna transversal del tubo con la Ec. 20.

$$Area_T = \frac{0.00006\pi d^2}{4} \quad (20)$$

Donde $Area_T$ es el área transversal interna del tubo $[m^2]$ y d es el diámetro interno del tubo $[in]$. Finalmente se calcula la velocidad de flujo u con la Ec. 21.

$$u = \frac{F_{VOL}}{Area_T \cdot 3,600} \quad (21)$$

El resto de los parámetros a utilizar se presentan en la Tabla 3 con sus respectivas referencias. El valor de la difusividad D_{AB} es un valor típico esperado en este tipo de reacciones. Para fines de este trabajo se considerará el mismo para las tres reacciones y solo se ajustará para la presión y temperatura con la Ec. 22 (Perry y col., 2012).

Tabla 3. Resumen de parámetros para el modelo de transferencia de masa externa.

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades	Referencia
D_{AB}	Difusividad promedio para el syngas en las condiciones de la reacción.	1×10^{-5}	m^2/s	(Perry y col., 2012)
d_p	Diámetro de la partícula típico para un catalizador esférico.	0.0054	m	(De María y col., 2013)

$$D_{AB}(T_2, P_2) = D_{AB}(T_1, P_1) \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1.75} \quad (22)$$

Una vez calculado el número de Sherwood, se calcula el coeficiente Global de transferencia de masa k_g con la Ec. 23.

$$k_g = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_p} \quad (23)$$

Respetando las unidades ya descritas anteriormente para cada variable y parámetro de la Ec. 23, k_g estaría dada en m/s . Se hace el cálculo de un pseudo-factor de efectividad externo η_{ext} adimensional (Froment & Bischoff, 1979) para las sustancias de interés, en el caso de la reacción 1 se realiza para el CO (Ec. 24), para la reacción 2 se realiza para el CO₂ (Ec. 25) y para la reacción 3 se realiza para el H₂ (Ec. 26).

$$\eta_{ext,r_1} = \frac{1}{1 + \frac{r'_{CH_3OH,A3} \cdot d_p}{k_g \cdot \left(\frac{p_{CO}}{R \cdot T} \right)}} \quad (24)$$

$$\eta_{ext,r_2} = \frac{1}{1 + \frac{r'_{H_2O,B2} \cdot d_p}{k_g \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{R \cdot T} \right)}} \quad (25)$$

$$\eta_{ext,r_3} = \frac{1}{1 + \frac{r'_{CH_3OH,C3} \cdot d_p}{k_g \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{R \cdot T} \right)}} \quad (26)$$

Siguiendo las unidades para cada una de las variables mencionadas.

2.3. Modelo de Transferencia de Masa Interna

Se utiliza la ecuación del factor de efectividad η_{int} para hacer una corrección de las velocidades de reacción (Fogler, 2008c). El factor de efectividad se calcula para cada reacción siguiendo el componente de interés descrito en la parte de transferencia de masa para cada reacción.

$$\eta_{int,r_1} = \frac{3}{\phi_{r_1}^2} (\phi_{r_1} \coth \phi_{r_1} - 1) \quad (27)$$

$$\eta_{int,r_2} = \frac{3}{\phi_{r_2}^2} (\phi_{r_2} \coth \phi_{r_2} - 1) \quad (28)$$

$$\eta_{int,r_3} = \frac{3}{\phi_{r_3}^2} (\phi_{r_3} \coth \phi_{r_3} - 1) \quad (29)$$

Para el cálculo del factor de Thiele ϕ para una partícula esférica, y para cada reacción se da en las Ec. 30-32.

$$\phi_{r_1} = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{\left[\frac{r'_{CH_3OH,A3}}{\left(\frac{p_{CO}}{R \cdot T} \right)} \right]}{D_e}} \quad (30)$$

$$\phi_{r_2} = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{\left[\frac{r'_{H_2O,B2}}{\left(\frac{p_{CO_2}}{R \cdot T} \right)} \right]}{D_e}} \quad (31)$$

$$\phi_{r_3} = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{\left[\frac{r'_{CH_3OH,C3}}{\left(\frac{P_{H_2}}{R \cdot T} \right)} \right]}{D_e}} \quad (32)$$

D_e es la difusividad efectiva que es una corrección de la difusividad D_{AB} por efectos de la trayectoria del flujo a través del catalizador. Este es el mismo para todas las reacciones y se calcula con la Ec. 33.

$$D_e = \frac{D_{AB} \cdot \phi_p \cdot \sigma_c}{\bar{\tau}} \quad (33)$$

ϕ_p es la porosidad de la partícula, σ_c es el factor de constricción y $\bar{\tau}$ es la tortuosidad. Estos parámetros se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resumen de parámetros para el modelo de transferencia de masa interna.

Parámetro	Valor	Referencia
ϕ_p	0.450	(Perry y col., 2012)
$\sigma_c/\bar{\tau}$	0.123	(De María y col., 2013)

Los datos dados son para el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃. La corrección de la velocidad de reacción de las Ec. 4-6 considerando la transferencia de masa externa e interna se da por las Ec. 34-36.

$$r'_1 = r'_{CH_3OH,A3} \cdot \eta_{ext,r_1} \cdot \eta_{int,r_1} \quad (34)$$

$$r'_2 = r'_{H_2O,B2} \cdot \eta_{ext,r_2} \cdot \eta_{int,r_2} \quad (35)$$

$$r'_3 = r'_{CH_3OH,C3} \cdot \eta_{ext,r_3} \cdot \eta_{int,r_3} \quad (36)$$

2.4. Modelo de Reactor PBR

Considerando la ecuación de diseño de un reactor de lecho empacado (PBR), el modelo se da por las siguientes ecuaciones diferenciales (Ec. 37-43).

$$\frac{d F_{CH_3OH}}{d W} = r'_1 + r'_3 \quad (37)$$

$$\frac{d F_{CO_2}}{d W} = -r'_2 - r'_3 \quad (38)$$

$$\frac{d F_{CO}}{d W} = -r'_1 + r'_2 \quad (39)$$

$$\frac{d F_{H_2O}}{d W} = r'_2 + r'_3 \quad (40)$$

$$\frac{d F_{H_2}}{d W} = -2r'_1 - r'_2 - 3r'_3 \quad (41)$$

$$\frac{d F_{N_2}}{d W} = 0 \quad (42)$$

$$\frac{d F_{CH_4}}{d W} = 0 \quad (43)$$

La W es la masa del catalizador en kg . En el caso del nitrógeno N_2 y el metano CH_4 estos no influyen en ninguna reacción, solo están presentes en el syngas como gases inertes.

2.5. Modelo Para Caída de Presión

Para modelar la caída de presión en un lecho empacado de tipo poroso con catalizadores esféricos se usa la Ec. de Ergun (Bird y col., 2002) modificada para ser expresada en función de la masa de catalizador en lugar de

la longitud. ρ_c es la densidad del catalizador, en este caso para el $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ es $1,770 \text{ kg/m}^3$ (De María y col., 2013). ε es la porosidad del lecho, para este caso se utiliza un valor típico de $\varepsilon = 0.45$. La Ec. 49 tiene unidades de bar/kg .

$$\frac{dP}{dW} = - \frac{u}{\rho_c \cdot Area_T \cdot (1 - \phi_p) \cdot d_p} \left(\frac{1 - \phi_p}{\phi_p^3} \right) \left[\frac{150(1 - \varepsilon)\mu}{d_p} + 1.75 \cdot \rho \cdot u \right] \left(\frac{1}{1 \times 10^5} \right) \quad (44)$$

2.6. Modelo No Isotérmico

El modelado no isotérmico del reactor PBR en estado estacionario para múltiples reacciones se da por la Ec. 45 (Fogler, 2008a).

$$\frac{dT}{dW} = \frac{-\sum_i r'_i \cdot \Delta H_{rxn,i} + UA \cdot (T_a - T)}{\sum_j C_{p,j} \cdot F_j} \quad (45)$$

Donde UA es el coeficiente global de transferencia de calor del equipo de intercambio de calor $[\text{W/K} \cdot \text{kg}]$. El valor utilizado para este trabajo es de $100 \text{ W/K} \cdot \text{kg}$. T_a es la temperatura del servicio utilizado $[\text{K}]$, $\Delta H_{rxn,i}$ es la entalpía de reacción i $[\text{J/mol}]$, r'_i es la velocidad de reacción de la reacción i $[\text{mol/kg} \cdot \text{s}]$ y $C_{p,j}$ es la capacidad calorífica del componente j $[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$.

La Tabla 5 presenta los parámetros para el polinomio de C_p que sigue la estructura de la Ec. 46 y 47.

$$C_p(t) = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2} \quad (46)$$

$$t = \frac{T[\text{K}]}{1,000} \quad (47)$$

Para el cálculo de la entalpía de reacción a la temperatura a la cual ocurre se utiliza la Ec. 48 para la reacción 1, la Ec. 49 para la reacción 2 y la Ec. 50 para la reacción 3. Se considera también que la temperatura del servicio T_a no permanece constante, por lo cual se propone una ecuación diferencial para modelar ese cambio en un arreglo co-corriente (Ec. 51). Donde F_a es el flujo másico de servicio, en este caso agua $[\text{kg/s}]$ y $C_{p,a}$ es la capacidad calorífica del servicio $[\text{J/kg} \cdot \text{K}]$.

Tabla 5. Resumen de datos termodinámicos para el modelo no isotérmico (Chase, 1998).

COMPONENTE	A	B	C	D	E	RANGO (K)
CH_3OH	-40.2694	474.9044	-856.2341	610.7336	0	345-585
CO_2	24.9973	55.1869	-33.6913	7.9483	-0.1366	298-1,200
CO	25.5675	6.0961	4.0546	-2.6713	0.1310	298-1,300
H_2O	30.0920	6.8325	6.7934	-2.5344	0.0821	500-1,700
H_2	33.0661	-11.3634	11.4328	-2.7728	-0.1585	298-1,200
N_2	28.9864	1.8539	-9.6474	16.6353	0.0001	100-500
	19.5058	19.8870	-8.5985	1.3697	0.5276	500-2,000
CH_4	-0.7030	108.4773	-42.5215	5.8627	0.6785	298-1,300

$$\Delta H_{rxn,1} = \Delta H_{298,r_1} + \int_{\frac{1}{298}}^t [C_{pCH_3OH}(t) - C_{pCO}(t) - 2 \cdot C_{pH_2}(t)] dt \quad (48)$$

$$\Delta H_{rxn,2} = \Delta H_{298,r_2} + \int_{\frac{1}{298}}^t [C_{pCO}(t) + C_{pH_2O}(t) - C_{pCO_2}(t) - C_{pH_2}(t)] dt \quad (49)$$

$$\Delta H_{rxn,3} = \Delta H_{298,r_3} + \int_{\frac{1}{298}}^t [C_{pCH_3OH}(t) + C_{pH_2O}(t) - C_{pCO_2}(t) - 3 \cdot C_{pH_2}(t)] dt \quad (50)$$

1

$$\frac{dT_a}{dW} = \frac{UA \cdot (T - T_a)}{F_a C_{p_a}} \quad (51)$$

temperatura del reactor y la Ec. 51 para la temperatura del servicio.

El modelo que resolver viene dado por las ecuaciones diferenciales Ec. 37-43 del modelo cinético ajustado por fenómenos de transferencia de masa externa e interna, la Ec. 44 para la caída de presión, la Ec. 45 para la

2.7. Modelo del Diseño Mecánico

El diámetro del catalizador d_p se considera constante. El diámetro interno del tubo d se propone, al igual que la temperatura del

servicio T_a y su flujo F_a . Dependiendo de la conversión de CO_2 deseada (que es el reactivo limitante), será la masa de catalizador W . Se calcula el largo del tubo L con la Ec. 52.

$$L = \frac{W}{\rho_c \cdot Area_T \cdot (1 - \phi_p)} \quad (52)$$

La única variable mecánica por proponer es el grosor del tubo que tolere la presión a la cual se llevará a cabo la reacción, para el cálculo de este se utiliza la fórmula de Barlow dada en la Ec. 53 (LANL, 2025).

$$e = \frac{P \cdot D}{2 \cdot S + P} \quad (53)$$

Donde e es el espesor mínimo requerido [in], P es la presión interna de operación [bar] y S el esfuerzo permisible del material [bar].

El esfuerzo permisible del material depende directamente del material de construcción del tubo. El hidrógeno puede causar fragilización en el acero al carbono convencional. Si no se controlan bien las especificaciones de operación, el H_2O contenido puede reaccionar con el CO y el CO_2 para formar ácidos carbonosos y carbónicos, por lo cual hay un riesgo de corrosión ácida. El metanol y el metano son altamente inflamables, por lo que se debe de tener una buena resistencia mecánica y térmica para evitar fugas. La

opción recomendada es el acero inoxidable AISI 316L ya que soporta presiones y temperaturas dentro de las especificaciones de la reacción y tiene compatibilidad química con los compuestos mencionados (LANL, 2025). La presión que se toma para el cálculo de la presión interna de operación es la presión máxima del perfil de presiones en el reactor, el resto de los datos alrededor del acero inoxidable AISI 316L se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Resumen de parámetros para el modelo de espesor mínimo requerido para el acero inoxidable AISI 316L.

Parámetro	Valor	Unidades
S	1,130	bar
$\rho_{\text{AISI 316L}}$	7,990	kg/m^3

Para el cálculo de la potencia del compresor se utiliza la Ec. 54.

$$\text{Potencia} = \quad (54)$$

$$\frac{F \cdot C_{p_M} \cdot T_1}{\eta} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

$$k = \frac{C_{p_M}}{C_{v_M}} = \frac{C_{p_M}}{C_{p_M} - R}$$

Donde Potencia es la potencia del compresor [kW], C_{p_M} es la capacidad calorífica de la

mezcla de gases $[kJ/kg \cdot K]$, F es el flujo del gas $[kg/s]$, T_1 es la temperatura inicial $[K]$, P_1 y P_2 es la presión inicial y final del gas $[bar]$, η es la eficiencia del compresor y para este caso $\eta = 0.7$.

2.8. Consideraciones Generales del Modelo

Los siguientes supuestos se consideraron para la formulación del modelo:

- Se asumió que las ecuaciones cinéticas de Graaf y col. (1988) son válidas en todo el rango de temperatura, presión y composición.
- No se consideraron reacciones secundarias como formación de hidrocarburos o desactivación catalítica.
- La forma del catalizador es esférica y homogénea.
- Se consideró el C_p solo es función de la temperatura, no de la presión.
- UA es constante, no depende de la longitud del reactor, el espesor del tubo o factores de ensuciamiento.
- Se considera una transferencia de calor sin pérdidas.
- No hay gradientes de temperatura radiales.

- La porosidad del lecho se mantuvo constante a lo largo de toda la longitud del reactor.
- El servicio (agua) se consideró en estado líquido en todo momento, sin cambio de fase ni gradientes significativos en sus propiedades físicas.
- La caída de presión se modeló sin correcciones para efectos de expansión térmica o compresibilidad del gas.
- El diseño del tubo se basó únicamente con la presión interna sin contemplar vibraciones ni efectos térmicos.
- El cálculo de la potencia de bombeo se realizó bajo la suposición de expansión adiabática reversible y con eficiencia mecánica constante.
- No se consideró variaciones en distribución no uniforme del catalizador ni formación de puntos calientes.

El modelo se programó en el lenguaje de programación Python utilizando el entorno de desarrollo integrado Spyder 4.1.5. Se utiliza la librería scipy utilizando la función odeint.

3. Descripción del Problema

El proceso de producción del metanol consta de tres partes principales: la preparación del syngas, la síntesis y la destilación del metanol. Este trabajo se enfoca en la zona reactiva donde se lleva a cabo la síntesis del metanol. Se propone una base de alimentación de 0.62 mol/s de flujo total a 76.8 bar y a una temperatura de alimentación de 503 K . Estas condiciones son reales para el estudio realizado por Rezaie y col. (2005) en una planta industrial, el reactor analizado es un banco de 2,962 tubos a las condiciones descritas para cada uno. Este trabajo solo analizará un tubo.

La reacción suele llevarse a cabo en recirculación, ya que si la alimentación entra como syngas únicamente se obtienen conversiones de hasta 25 – 26 %. De Maria y col. (2013) realizaron una simulación a las condiciones dadas de alimentación considerando modelos no isotérmicos y con transferencia de masa externa realizando purgas de gases durante las recirculaciones, donde llegaron a una composición de flujo estable que se reporta en la Tabla 7. Estos flujos simulan la recirculación establecida asumiendo que los equipos de purga son lo

suficientemente eficientes para mantener la composición constante.

Tabla 7. Composición del flujo de entrada al reactor una vez que se estableció la recirculación.

Componente	Fracción mol
CH_3OH	0.0050
CO_2	0.0940
CO	0.0460
H_2O	0.0004
H_2	0.6590
N_2	0.0930
CH_4	0.1026

CH_4 y N_2 son gases inertes que acompañan al syngas que deben de considerarse al realizar el modelo no isotérmico. Se propone un esquema de optimización multiobjetivo donde se optimice el Costo Total Anual (TAC) del reactor, así como también buscar tener la máxima conversión de CO_2 del sistema. Se definen las 4 variables de optimización del modelo, las cuales serán la masa de catalizador W , la temperatura del servicio T_a , el flujo del servicio F_a y el diámetro de la tubería interna d . Los límites de las estas son propuestos en la Tabla 8.

Tabla 8. Variables de optimización.

Variable	Unidades	Límite inferior	Límite superior
d	in	1	5
W	kg	5	40
T_a	K	400	600
F_a	kg/s	0.001	0.100

La función objetivo referente a la maximización de la conversión de CO_2 se plantea como muestra la Ec. 55. El acomodo de esta asegura que, para valores más pequeñas de esta, mayor será la conversión.

$$CONV = 1 - x_{CO_2} \quad (55)$$

$$CONV = 1 - \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,0}}$$

Donde $CONV$ función objetivo que minimizar, x_{CO_2} es la conversión del CO_2 , $F_{CO_2,0}$ y F_{CO_2} son el flujo inicial y final de CO_2 [mol/s], respectivamente. Para el cálculo del TAC se utiliza la Ec. 56.

$$TAC = \frac{C_{Tubo}}{Años} + C_a + C_E + C_c \quad (56)$$

Donde TAC función objetivo que minimizar [$USD/Año$], C_{Tubo} es el costo del reactor [USD], $Años$ son los años del retorno de la

inversión, para este caso de estudio 3 años, C_a , C_E y C_c son el costo del servicio de agua, electricidad y del catalizador anual, respectivamente [$USD/Año$].

Para calcular el costo del reactor solo se considera el costo del material. Se calcula el volumen del material y este se multiplica por el costo de este por kg (Ec. 57).

$$C_{Tubo} = \pi \cdot (R_{ext}^2 - R_{int}^2) \cdot L \cdot C_{AISI\ 316L} \cdot \rho_{AISI\ 316L} \quad (57)$$

Donde R_{int} y R_{ext} son el radio interno y externo, respectivamente [m], L es la longitud del reactor calculada con la Ec. 52, $C_{AISI\ 316L}$ es el costo del acero inoxidable AISI 316L [USD/kg], $\rho_{AISI\ 316L}$ es la densidad del acero inoxidable AISI 316L.

Para calcular el costo del servicio de agua se usa la Ec. 58.

$$C_a = F_a \cdot 3600 \cdot horas \cdot C_{agua} \quad (58)$$

Donde F_a es el flujo de servicio de agua [kg/s], $horas$ son las horas de operación anuales [$h/Año$] y C_{agua} es el costo del agua [USD/kg]. Para calcular el costo de electricidad se usa la Ec. 59.

$$C_E = Potencia \cdot horas \cdot C_{elec} \quad (59)$$

C_{elec} es el costo de la electricidad [USD/kWh]. Para calcular el costo del catalizador se usa la Ec. 60. Se asume un tiempo de vida de este de 1 año.

$$C_c = W \cdot C_{cat} \quad (60)$$

Donde C_{cat} es el costo del catalizador al año [USD/kg · Año]. Las variables de los costos se reportan en la Tabla 9.

Tabla 9. Resumen de los costos asociados al TAC para el 2025.

Parámetros	Unidades	Valor
$C_{AISI\ 316L}$	USD/kg	2.000
C_{cat}	USD/kg · Año	17.000
C_{agua}	USD/kg	0.0013
C_{elec}	USD/kWh	0.1880
horas	h	8,500

La optimización multiobjetivo se realiza utilizando la paquetería PYMOO con el algoritmo NSGA-II con los ajustes de variables y el uso de la técnica de pesos ASF propuesto por Herrera-Velázquez y col. (2023). El problema de optimización está dado por la Ec. 61.

$$\begin{aligned} \min(CONV, TAC) \\ = f(d, W, T_a, F_a) \end{aligned} \quad (61)$$

El problema se resuelve para 50 generaciones de 100 individuos, con un total de 5,000 iteraciones.

4. Resultados

En la Figura 1, se presenta el frente de Pareto obtenido para el problema de optimización de la Ec. 61. Se observa una clara competencia entre las funciones objetivo, X roja representa la solución que tiene un 50% de aporte de ambas funciones objetivo, lo cual la haría la solución ideal. En la Tabla 10 se presenta un resumen de diseños, tanto la solución con el menor TAC, la solución con la mejor conversión y la solución con 50% de aporte de cada una de las funciones objetivo-minimizadas con la nomenclatura ASF.

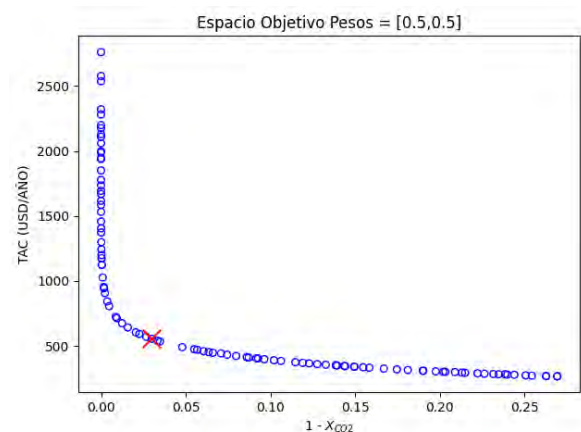


Figura 1. Gráfico del frente de Pareto obtenido para la optimización multiobjetivo.

En la Figura 2 se muestra el gráfico de avance de la conversión de CO_2 , en la Figura 3 se muestra el perfil de presión y en la Figura 4 se muestra el perfil de temperaturas del

reactor y del servicio, en la Figura 5 se muestran los perfiles de flujos, todos estos con respecto a la masa del catalizador y para el diseño ASF.

Tabla 10. Resumen de diseños del reactor PBR no isotérmico para la producción de metanol.

Parámetros	Unidades	min TAC	Mín CONV	ASF
d	in	4.9965	4.2573	4.6818
W	kg	5.0000	39.9772	11.3401
T_a	K	591.0	598.1	596.2
F_a	kg/s	0.0010	0.0237	0.0010
TAC	$USD/AÑO$	266.83	2,760.82	555.05
x_{CO_2}	$\%$	73.02	100.00	97.00
ΔP	bar	0.0002	0.0031	0.0006
e	mm	4.1804	3.5619	3.9171
L	m	0.4060	4.4714	1.0488
Potencia	kW	0.0001	0.0001	0.0001

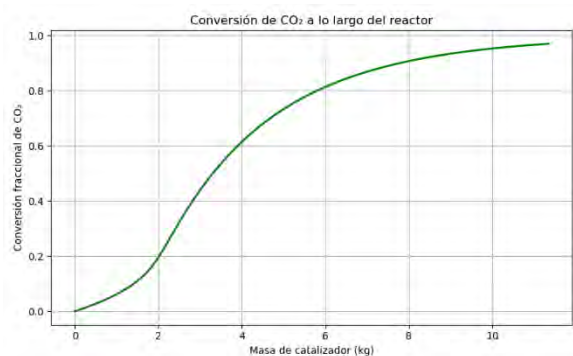


Figura 2. Gráfico de Conversión del CO_2 vs. Masa de catalizador para el diseño ASF.

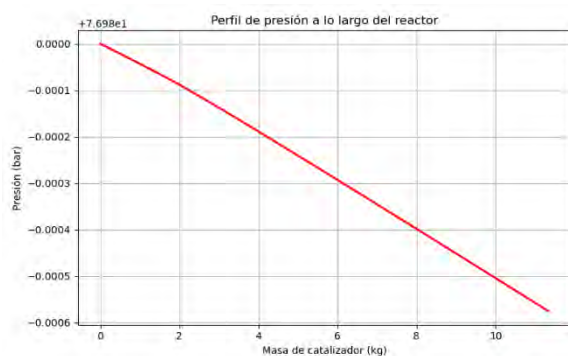


Figura 3. Gráfico de Perfil de presión vs. Masa de catalizador para el diseño ASF.

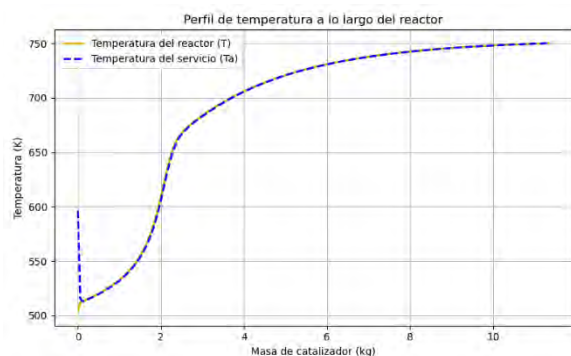


Figura 4. Gráfico de Perfil de temperaturas vs. Masa de catalizador para el diseño ASF.

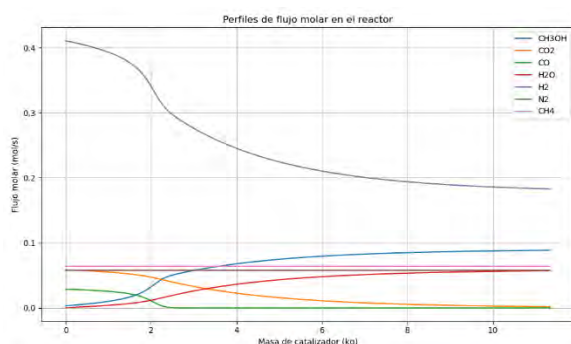


Figura 5. Gráfico de Perfiles de los flujos vs. Masa de catalizador para el diseño ASF.

5. Conclusiones

Se modeló y diseñó conceptualmente un reactor heterogéneo con ajuste de la transferencia de masa externa e interna con un modelo no isotérmico tanto para la temperatura del reactor como para la temperatura del servicio para la producción de metanol a partir de syngas en presencia del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ en forma de esferas de 0.54 cm de diámetro y con acero inoxidable AISI 316L en su tubo recipiente.

Se resolvió un problema de optimización multiobjetivo donde se minimizó el *TAC* considerando los costos del reactor y los costos de los servicios alrededor, también se maximizó la conversión de CO₂ (el cual es el reactivo limitante en la reacción con un exceso de H₂) con una función objetivo modificada que permitiera en su minimización la maximización de esta última. Los resultados obtenidos son los esperados para cada caso, ya que, en el diseño para el menor *TAC*, es decir, el menor costo, lleva todas las variables de optimización a los extremos: el mayor diámetro permisible, la menor cantidad de catalizador, la menor cantidad de servicios y una temperatura de servicios un poco acercada a su límite superior. En cuestión de las variables que impactaban directamente en el costo se minimizaron, pero con esto se obtuvo una conversión apenas del 73% para el CO₂. En el caso de la mayor conversión de CO₂ igual se tiene la respuesta esperada, la mayor temperatura del servicio y la mayor cantidad de catalizador, si se obtiene una conversión del 100% para el CO₂, pero el costo aumenta 10 veces más, sin mencionar el tamaño enorme de tubería. En el caso del diseño ASF se tiene un costo razonable a una conversión del 97% para el CO₂ con una tubería pequeña

y no tanto catalizador. Tanto el perfil de presiones (que no marca presiones negativas, simplemente son valores que se multiplican por el factor de escala reportado en la parte superior) como el perfil de temperaturas para la temperatura del servicio variable corresponden a un sistema típico de una reacción. El hecho de que la temperatura del servicio en todas las soluciones resultara ser mayor que la temperatura de entrada del flujo indica que el servicio está calentando al reactor, ya que una mayor temperatura ayuda a desplazar el equilibrio hacia los productos evitando los efectos de la reacción inversa, esto se puede observar en los perfiles de los flujos de cada componente. Un estudio más detallado de la parte térmica se puede realizar de forma más contundente si se define el modelo adecuado para el cálculo de UA . Con este diseño se observa que se llega a temperaturas de hasta $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero no se alcanza una temperatura de autoignición de los componentes involucrados, por lo cual es segura. La literatura consultada indica que para estas reacciones la transferencia de masa externa e interna impactan poco en el resultado, y esto se verifica con los resultados obtenidos donde la reacción está controlada directamente por la cinética. La optimización puede ser más rigurosa si se considera el costo

del compresor para el TAC e inclusive si se puede modificar la geometría y el tamaño de las piezas de catalizador.

Referencias bibliográficas

- Aksgaard, T.S., Nrskov, J.K., Ovesen, C.V. y Stoltze, P. (1995). A kinetic model of methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, 156(2), 229-242.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1250>
- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N. (2002). *Transport Phenomena (2a ed.)*. Wiley.
- Chase, M.W.Jr. (1998). *NIST-JANAF Thermochemical Tables (4th ed.)*. Journal of Physical and Chemical Reference Data.
- Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M. y Basile, A. (2018). Methanol production and applications: an overview. In: Basile, A., F. Dalena, F (Eds.) *Methanol Science and Engineering* (pp. 3–28). Elsevier.
- DATA MEXICO. (2025). *Metanol "Alcohol Metílico"*.
<https://www.economia.gob.mx/datamexico/es/profile/product/methanol-methyl-alcohol>
- De María, R., Díaz, I., Rodríguez, M. y Sáiz, A. (2013). Industrial Methanol from Syngas:

Kinetic Study and Process Simulation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11(1), 469-477.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2013-0061>

Fogler, H. (2008a). Cap. 8 Diseño de reactores no isotérmicos en estado estacionario. En *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas (4a ed.)* (pp. 471-511). Prentice Hall.

Fogler, H. (2008b). Cap. 11 Efectos de la difusión externa en reacciones heterogéneas. En *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas (4a ed.)* (pp. 757-792). Prentice Hall.

Fogler, H. (2008c). Cap. 12 Difusión y reacción. En *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas (4a ed.)* (pp. 813-866). Prentice Hall.

Fortune Business Insights. (2023). *Methanol Market*.
<https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/methanol-market-101552>

Froment, G.F. y Bischoff, K.B. (1979). Cap. 11 Fixed Bed Catalytic Reactors. En *Chemical Reactor Analysis and Design* (pp. 462-546). Wiley.

Graaf, G.H., Stamhuis, E.J. y Beenackers, A.A.C.M. (1988). Kinetics of low pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(12), 3185-3195.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85127-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3)

Graaf, G.H., Sijtsema, P.J.J.M., Stamhuis, E. J. y Joosten, G.E.H. (1986). Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Science*, 41(11), 2883-2890.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)80019-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)80019-7)

Harris, K., Grim, R.G., Huang, Z. y Tao, L. (2021). A comparative techno-economic analysis of renewable methanol synthesis from biomass and CO₂: opportunities and barriers to commercialization. *Applied Energy*, 303, 117637.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117637>

Hernández-Camacho, N.V., Gómez-Castro, F.I., Ponce-Ortega, J.M. y Martín, M. (2024). Production of methanol from renewable sources in Mexico: Supply chain optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 188: 108780.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2024.108780>

Herrera-Velázquez, J.J., Cabrera-Ruiz, J., Alcántara-Avila, J.R. y Hernández-Castro, S. (2023). Single and multi-objective optimization of heat integrated distillation columns using PYMOO. *Computer Aided Chemical Engineering*, (52): 897-902.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15274-0.50143-8>

Kajaste, R., Hurme, M. y Oinas, P. (2018). Methanol-managing greenhouse gas emissions in the production chain by optimizing the resource base. *AIMS Energy*, 6(6), 1074–1102.
<https://doi.org/10.3934/energy.2018.6.1074>

LALN. (2025). *ASME B31.3 Process Piping Guide*.
https://engstandards.lanl.gov/esm/pressure_safety/Section%20REF-3-R0.pdf

Lovik, I. (2001). *Modelling, Estimation and Optimization of the Methanol Synthesis with Catalyst Deactivation*. [Tesis de doctorado, Norwegian University of Science and Technology].

Natta, G. (1955). Chap. 8 Synthesis of methanol. En: *Catalysis (P.H. Emmett, Ed.)*. Vol. III (p. 349). Reinhold.

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., Weiss,

G. y Witte, C. (2012). *Methanol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley.

Perry, R., Green, D., y Maloney, J. (2012) Cap. 2 Datos Físicos y Químicos. En *Manual del Ingeniero Químico Volumen 1. (7th ed.)* (pp. 2-384 – 2-386). McGraw-Hill.

Rezaie, N., Jahanmiri, A., Moghtaderi, B. y Rahimpour, M.R. (2005). A comparison of homogeneous and heterogeneous dynamic models for industrial methanol reactors in the presence of catalyst deactivation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(8), 911-921.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.10.004>

Skrzypek, J., Lachowska, M. y Moroz, H. (1991). Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts. *Chemical Engineering Science*, 46(11), 2809-2813.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85150-V](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85150-V)

Skrzypek, J., Lachowska, M., Grzesik, M., Słoczyński, J. y Nowak, P. (1995). Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 58(2), 101-108.

[https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)02955-5](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02955-5)

Vanden-Bussche, K.M. y Froment, G.F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃

catalyst. *Journal of Catalysis*. 161(1): 1-10.

<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156>

WITS. (2025). *Mexico Methanol (methyl alcohol) imports by country in 2023*. <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/MEX/year/2023/tradeflow/Imports/partner/ALL/product/290511?>