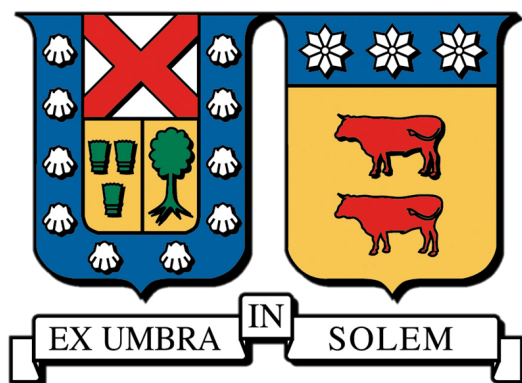


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



OPTIMIZACIÓN DE PRODUCCIÓN COSTO-COMPETITIVA
DE METANOL A PARTIR DE HIDRÓGENO VERDE
Y CO₂ CAPTURADO

ELIZABETH RAYEN HOLLOWAY HERNÁNDEZ

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

Guía: Iván Cornejo García
Co-referente: Daniel Navia López

Enero - 2025

Resumen

El metanol es un compuesto clave debido a su versatilidad como materia prima en procesos químicos, portador de energía, combustible y aditivo. Actualmente, su producción se basa principalmente en combustibles fósiles, lo que genera altas emisiones de CO_2 . Sin embargo, Chile, con su potencial en energías renovables, ofrece una oportunidad para producir H_2 verde que, combinado con CO_2 capturado, permite la síntesis de metanol de manera sostenible.

Esta memoria se centra en minimizar el costo nivelado de la producción de metanol a partir de H_2 verde y CO_2 capturado de fuentes industriales al manipular las condiciones del proceso. Para ello, se realizan simulaciones en Aspen Plus V.14, con la modelación de una planta con un reactor isotérmico de lecho fijo multitubular y catalizador sólido. Los resultados incluyen análisis de conversión, selectividad, rendimiento, emisiones de CO_2 y costos.

El estudio considera una relación estequiométrica fija de alimentación de $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 3:1 en moles, variando la presión, temperatura, flujo de alimentación y largo del reactor. Los resultados muestran que el metanol verde producido es carbono negativo, con una pureza técnica superior al 98%, en donde por cada kg de metanol generado, se eliminan 0.61 kg de CO_2 de la atmósfera.

El análisis paramétrico indica que el menor costo nivelado de metanol verde, de 1.3 USD/kg, se obtiene con un flujo de 10 ton/h, operando el reactor de largo 10.2 m a las condiciones de 100 bar y 260°C, dentro del rango estudiado (al evaluar flujos de alimentación de 1 y 10 ton/h, temperaturas de 220 a 300°C y presiones de 50 a 100 bar). Este costo es 2.9 veces mayor que el costo del metanol gris, considerado de 0.45 USD/kg. Este costo está correlacionado principalmente a los costos operacionales (OPEX), en particular a las materias primas al estimar un valor de 3 USD/kg el H_2 verde y 200 USD/ton el CO_2 capturado.

De este trabajo se observa la importancia de estudiar la síntesis de metanol considerando los beneficios ambientales y sus oportunidades de optimización.

Abstract

Methanol is a key compound due to its versatility as a raw material in chemical processes, energy carrier, fuel, and additive. Currently, its production is primarily based on fossil fuels, leading to high CO₂ emissions. However, Chile's potential in renewable energy presents an opportunity to produce green H₂, which, when combined with captured CO₂, enables the sustainable synthesis of methanol.

This thesis focuses on minimizing the levelized cost of methanol production from green H₂ and industrially captured CO₂ by optimizing process conditions. Simulations are conducted in Aspen Plus V.14, modeling a plant with a multitubular fixed-bed isothermal reactor and a solid catalyst. The results include analyses of conversion, selectivity, yield, CO₂ emissions, and costs.

The study considers a fixed stoichiometric feed ratio of H₂:CO₂ of 3:1 in moles, varying pressure, temperature, feed flow rate, and reactor length. The results show that the green methanol produced is carbon-negative, with a technical purity above 98%. For every kilogram of methanol generated, 0.61 kg of CO₂ is removed from the atmosphere.

The parametric analysis indicates that the lowest levelized cost of green methanol, 1.3 USD/kg, is achieved with a feed flow of 10 ton/h, operating a 10.2 m-long reactor at 100 bar and 260°C, within the studied range (evaluating feed flows of 1 and 10 ton/h, temperatures from 220 to 300°C, and pressures from 50 to 100 bar). This cost is 2.9 times higher than the cost of gray methanol, estimated at 0.45 USD/kg. The cost is primarily correlated to operational costs (OPEX), particularly raw materials, with green H₂ valued at 3 USD/kg and captured CO₂ at 200 USD/ton.

This study highlights the importance of studying methanol synthesis, considering its environmental benefits and optimization opportunities.

Agradecimientos

A mi mamá Verónica Paz, a mi papá Juan Patricio, que sin su dedicación y esfuerzo no hubiera podido ser quien soy y lograr estudiar Ingeniería Civil Química. A mi hermanita Sophie Millaray y a mi gatita Aneley Eluney que siempre están presente. Gracias a los cuatro por las ricas onces y comidas para celebrar todos nuestros momentos importantes. Gracias por soportarme y aceptarme en los momentos de estrés, por el constante amor, apoyo, las palabras de aliento, los consejos, las sonrisas que siempre me dan y me motivan a seguir dando lo mejor de mi.

A mi familia, los que están para poder abrazar, salir a despejarme los fines de semana, poder tener una video llamada y hablar de la vida. También a los que ya no puedo ver y me siguen acompañando espiritualmente día a día, que me cuidan y me protegen. Espero que desde donde estén puedan sentirse orgullosos de mi y mis logros, y esperen porque voy a lograr mucho más.

A mi pareja Cristóbal Antonio, por ser un gran compañero de vida, por tenerme mucha paciencia, cariño, respeto, por darme su ayuda y apoyo en todos los ámbitos, por cuidarme, acompañarme en mis locuras, entenderme y alegrarme.

A mis amigos del colegio, quienes a pesar del tiempo siguen a mi lado. A mis amigos que hice en mi etapa universitaria, que me aceptan tal como soy, me ayudan y me cuidan.

A los profesores que tuve a lo largo de la carrera, pero principalmente al profesor Iván, sus memoristas, tesisistas y ya egresados del magister, por su guía y retroalimentación constante, que me inspiran a ser mi mejor versión. Gracias al proyecto y al financiamiento que apoyan este trabajo.

A mis artistas, por su música que me acompaña a diario, me inspira y me ayuda tener motivación para enfrentar todos los desafíos. Por los conciertos, en donde puedo ir a gritar y cantar con todo. Por las series y las películas que me ayudan a distraer y entretenerme.

Gracias totales.

Tabla de Contenidos

1	Introducción	1
2	Objetivos y Alcances	11
2.1	Objetivo General	11
2.2	Objetivos Específicos	11
2.3	Alcances	12
3	Marco Teórico	13
3.1	Reactor de hidrogenación	13
3.2	Catalizadores	14
3.3	Síntesis de metanol	15
3.4	Cinética	16
3.5	Variables de salida	18
4	Metodología	20
4.1	Validación del modelo del reactor	20
4.2	Estudio Paramétrico	22
4.3	Simulación planta	23

4.4	Análisis de Sensibilidad	30
5	Resultados	31
5.1	Validación del modelo del reactor	32
5.2	Estudio paramétrico	33
5.3	Análisis de sensibilidad	36
5.4	Emisiones de CO ₂	38
5.5	Análisis Económico	40
5.5.1	Costo Nivelado	40
5.5.2	Costos de Capital (CAPEX)	42
5.5.3	Costos Operacionales (OPEX)	46
5.5.4	Análisis de costos	51
6	Conclusiones y Recomendaciones	54
6.1	Recomendación	55
	Referencias	56

Lista de Tablas

4.1	Condiciones de operación del catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).	21
4.2	Características del reactor de hidrogenación para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).	21
4.3	Condiciones de operación para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).	21
4.4	Composición de alimentación para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).	21
4.5	Parámetros del modelo cinético reorganizado (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).	22
4.6	Valores para el análisis paramétrico punto pivote.	22
4.7	Listado de componentes.	23
4.8	Descripción de equipos.	24
4.9	Características de los servicios utilizados (Aspen Technology, Inc.).	25
4.10	Características del catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).	25
4.11	Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo F1 = 1 ton/h.	26
4.12	Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo F1 = 10 ton/h a una presión de 60 bar y una temperatura de 260 °C.	26

4.13	Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo $F1 = 10$ ton/h a una presión de 70 bar y una temperatura de 260 °C.	26
4.14	Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo $F1 = 10$ ton/h para el resto de simulaciones.	27
4.15	Condiciones del equipo E08 en función de la temperatura evaluada.	28
4.16	Características de la torre de destilación de diseño sencillo para un flujo de 1 ton/h.	28
4.17	Características de la torre de destilación de diseño sencillo para un flujo de 10 ton/h.	28
4.18	Características genéricas de la torre de destilación con modelo riguroso para los flujos $F1$ de 1 y 10 ton/h.	29
5.1	Análisis de sensibilidad del largo del reactor.	38

Lista de Figuras

1.1	Tendencia de la temperatura global °C v/s años (IPCC, 2023).	2
1.2	Tendencia de emisiones de CO ₂ en miles de millones de toneladas v/s años (Ritchie and Roser, 2024).	2
1.3	Distribución de emisiones de GEI por sectores en Chile, 2016 (Gobierno de Chile, 2020).	3
1.4	Proyección del costo de la a) Energía Solar Fotovoltaica y b) Energía Eólica (Gobierno de Chile, 2020).	4
1.5	Proyección del costo del a) Gas natural, b) Fuel oil y c) Diésel (Gobierno de Chile, 2020).	5
1.6	Costos de producción y distribución de alternativas energéticas basadas en hidrógeno (Schorn et al., 2021).	7
1.7	Cadena de valor del metanol verde (Blue World Technologies, 2024).	8
1.8	Proyección de la demanda mundial de la industria del metanol (Methanol Institute, 2024).	9
4.1	Reactor de hidrogenación evaluado en Aspen Plus V.14 (Aspen Technology, Inc.). .	20
4.2	Simulación de la planta de metanol.	24
5.1	Validación del modelo cinético (Bussche and Froment, 1996).	32
5.2	Resultados de conversión % variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.	33

5.3	Resultados de selectividad % variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.	34
5.4	Resultados de rendimiento % variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.	34
5.5	Resultados del GHSV h^{-1} variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.	35
5.6	Análisis de sensibilidad de la conversión en función del largo del reactor, m.	37
5.7	Resultados de las emisiones de CO_2 para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión y para un flujo F1 de 10 ton/h, según c) Temperatura y d) Presión. . .	39
5.8	Resultados del costo nivelado y la producción de metanol, para F1 de 1 ton/h variando a) Temperatura y b) Presión; y para F1 de 10 ton/h variando c) Temperatura y d) Presión.	41
5.9	Costos de capital para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión. .	42
5.10	Costos de capital para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	43
5.11	Costos de los equipos y costo de su instalación para un flujo F1 de 1 ton/h, para una temperatura de 260°C y una presión de 80 bar.	44
5.12	Costos de los equipos y costo de su instalación para un flujo F1 de 10 ton/h, para una temperatura de 260°C y una presión de 80 bar.	45
5.13	Costos operacionales para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	46
5.14	Costos operacionales para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	47
5.15	Costos de operación, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	48
5.16	Desglose de costos de operación, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	49
5.17	Costos operacionales, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	50
5.18	Desglose costos operacionales, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.	51
5.19	Comparación del costo nivelado del metanol verde v/s el metanol en el mercado, con un flujo de 1 y 10 ton/h, variando a) Temperatura y b) Presión.	52

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
A_i, B_i	Constantes de Arrhenius
a_i, b_i	Constantes logarítmicas de Arrhenius
$F_{i,j}$	Flujo de compuesto i en la corriente j , con j la corriente de entrada o la salida del reactor.
P	Presión, bar
P_a	Producción anual de metanol
P_i	Presiones parciales, bar
R	Constante universal de los gases, J / mol·K
r_i	Velocidad de reacción, mol/kgcat·s
T	Temperatura, °C
Siglas	Significado
ALK	Electrólisis de de agua alcalina
APEA	Aspen Process Economic Analyzer
CAMERE	Hydrogenación de dióxido de carbono para formar metanol a través de la reacción RWGS
CAPEX	Costos de capital
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CRI	Carbon Recycling International
CTO	Carbón a olefinas
CTP	Carbón a propileno
ERNC	Energías renovables no convencionales
GEI	Gases de efecto invernadero
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, h ⁻¹
H ₂	Hidrógeno
LCO	Costo nivelado
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LOHCs	Portadores orgánicos líquidos de hidrógeno
MEA	Absorción química mediante una solución acuosa de Monoetanolamina
N	Número de años a evaluar la producción de metanol
OPEX	Costos operativos
PEM	Electrólisis de agua de membrana de intercambio de protones
PFR	Reactor de flujo pistón
PV	Energía solar fotovoltaica
RGWS	Reverse Water Gas Shift
SOEC	Electrólisis de óxido sólido
SRK	Soave-Redlich-Kwong
USD	Dólar estadounidense

Capítulo 1

Introducción

Actualmente, la humanidad posee una significativa necesidad de energía (Bozzano and Manenti, 2016). El continuo desarrollo industrial y energético está basado en combustibles fósiles tales como: petróleo, carbón y gas natural (Adnan and Kibria, 2020). Como consecuencia se emiten y se acumulan en la atmósfera gases de efecto invernadero (GEI). Dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, vapor de agua y ozono troposférico son los principales, los cuales capturan energía proveniente del sol y calientan la superficie del planeta provocando el calentamiento global (ENEL, 2024; Acciona, 2020). Esto ocasiona que la temperatura media aumenta aceleradamente, siendo el rango total de aumento entre 0.8°C a 1.3°C desde 1900 al 2019, comportamiento que se aprecia en la Figura 1.1 (IPCC, 2023). Al igual que el aumento de la temperatura del planeta, científicos han observado un considerable incremento en las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera desde la Revolución Industrial hasta la actualidad, como se observa en la siguiente Figura 1.2 (Ritchie and Roser, 2024; Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

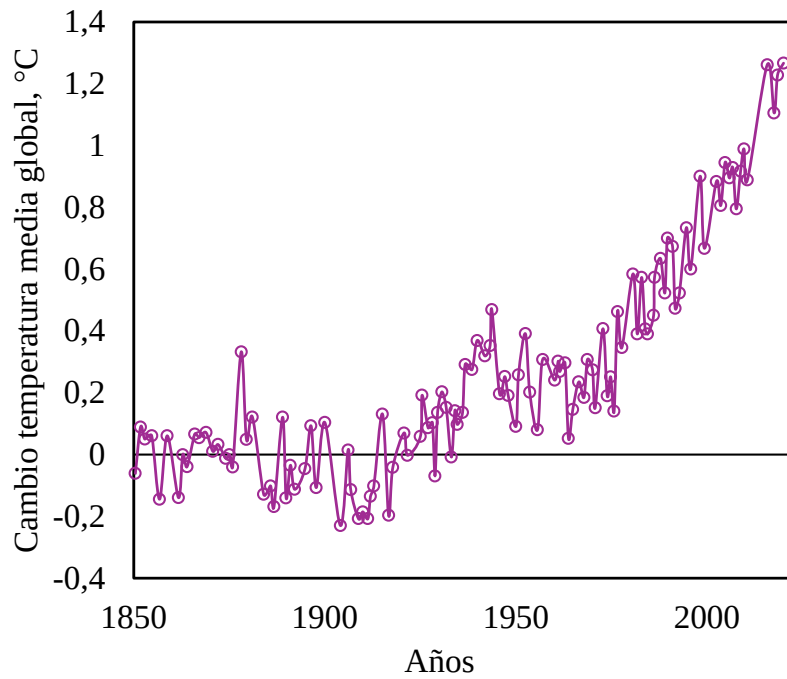


Figura 1.1: Tendencia de la temperatura global °C v/s años (IPCC, 2023).

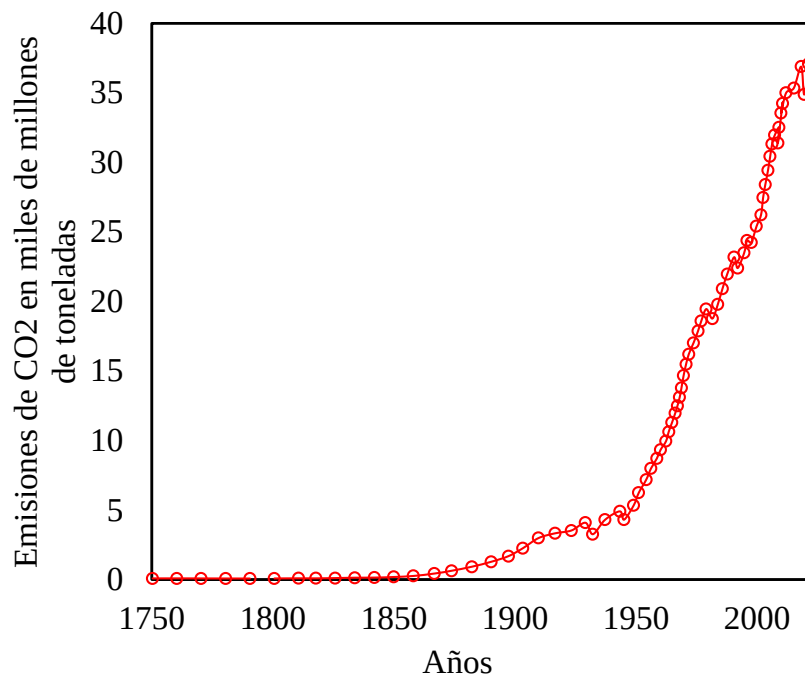


Figura 1.2: Tendencia de emisiones de CO₂ en miles de millones de toneladas v/s años (Ritchie and Roser, 2024).

El calentamiento global causa numerosos efectos perjudiciales para el medio ambiente y para la sociedad, entre ellos: acidificación de los océanos, el derretimiento de glaciares, la intensificación de temporales de vientos y de precipitaciones en ciclos tropicales, aumento de intensas olas de calor que afectan a la sequía e incendios forestales. Estos fenómenos impactan de forma negativa a los ecosistemas con la extinción de especies, además de afectar la actividad humana en la agricultura y a las migraciones masivas (Acciona, 2020; NASA, 2024; Comisión Europea, 2024).

En Chile, el sector energético es responsable del 78% de las emisiones de gases de efecto invernadero del país, debido a su uso tanto en el sector industrial como en el doméstico. La Figura 1.3 evidencia que las emisiones se distribuyen principalmente entre los sectores eléctrico, industrial y transporte (Gobierno de Chile, 2020).

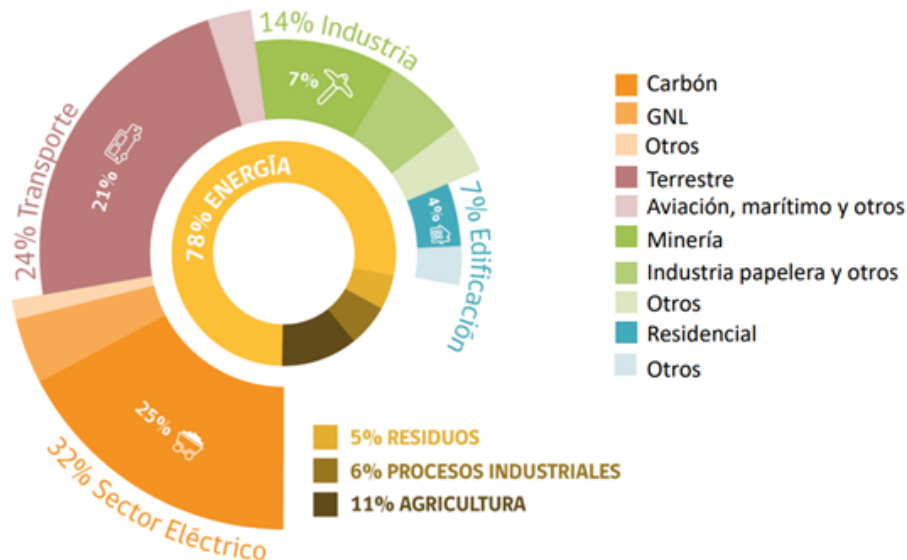


Figura 1.3: Distribución de emisiones de GEI por sectores en Chile, 2016 (Gobierno de Chile, 2020).

Con el objetivo de disminuir las emisiones de los GEI y la concentración de CO₂ en la atmósfera, cada vez hay mayor interés en la búsqueda de tecnologías y estrategias para reducir la dependencia y el uso de combustibles fósiles (Adnan and Kibria, 2020).

En las últimas décadas, los procesos enfocados en la sostenibilidad han ganado relevancia en los ámbitos económico, social, ético y político. La innovación tecnológica y las políticas ambientales juegan un papel crucial en satisfacer las necesidades tanto de las empresas como de la población. Un ejemplo es el Acuerdo de París, un compromiso mundial en el que 196 países se han propuesto implementar medidas y estrategias de desarrollo para reducir las emisiones de GEI, con el objetivo de limitar el calentamiento global a menos de 2°C, y preferiblemente a 1.5°C, en comparación con

los niveles preindustriales (D'Adamo et al., 2024; United Nations Climate Change, 2024).

Una estrategia global es fomentar el desarrollo de tecnologías para producir energías de fuentes renovables no convencionales (ERNC) como la eólica, hidroeléctrica y solar. Estos desarrollos no solo crecen anualmente en capacidad instalada, sino que también reducen sus costos asociados, tal como se muestra en la proyección de la Figura 1.4. Estas tendencias contrastan con las proyecciones de los costos de los combustibles fósiles, que se espera aumenten con el tiempo, como se observa en la Figura 1.5 (Adnan and Kibria, 2020; Bos et al., 2020; Gobierno de Chile, 2020).

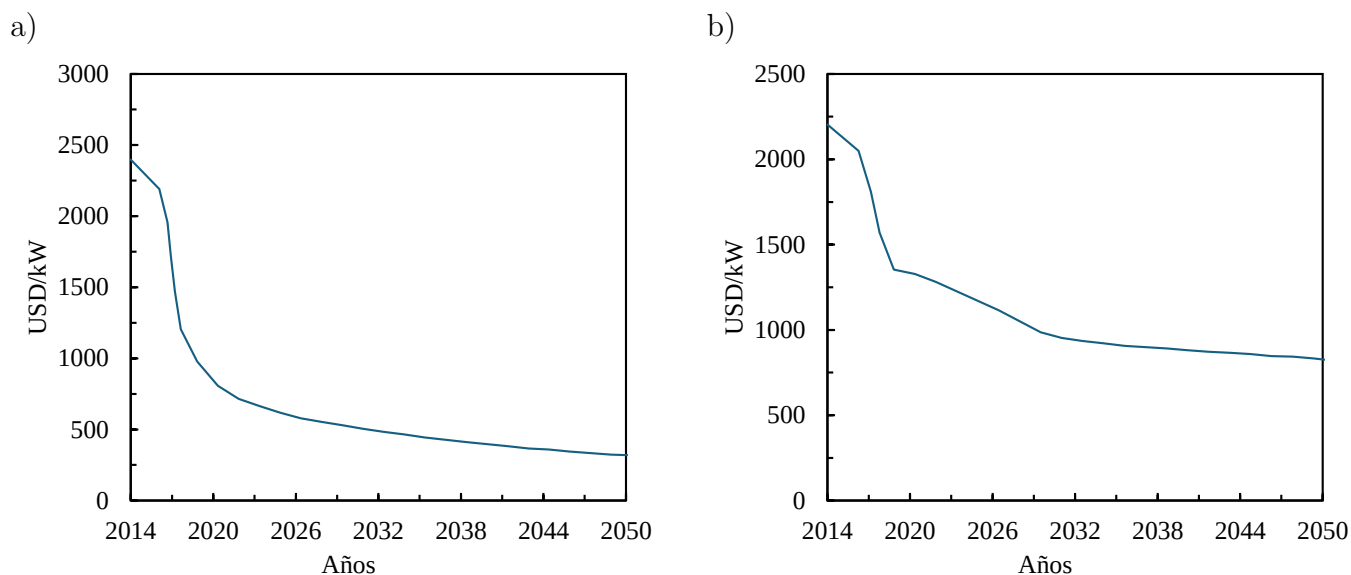


Figura 1.4: Proyección del costo de la a) Energía Solar Fotovoltaica y b) Energía Eólica (Gobierno de Chile, 2020).

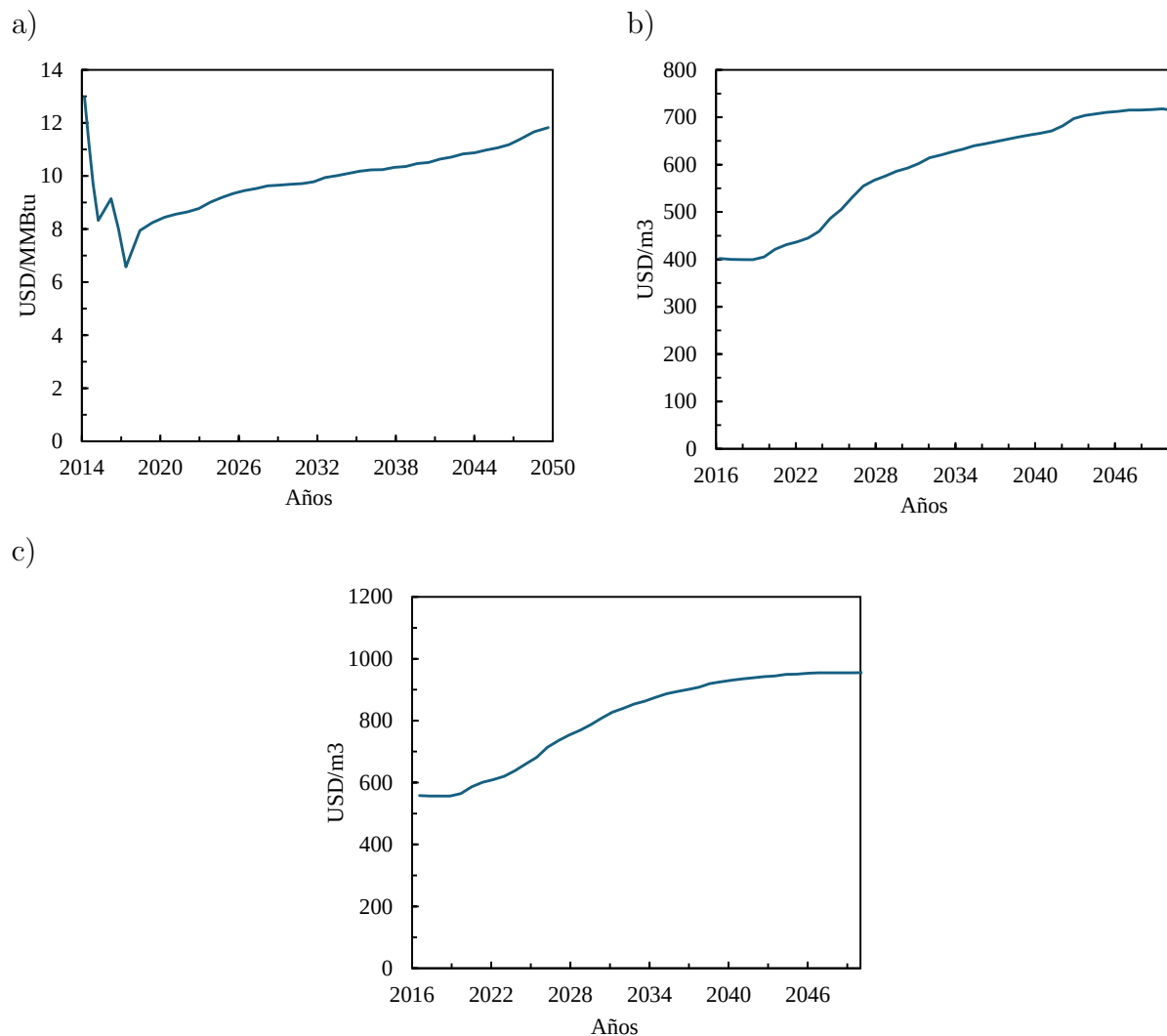


Figura 1.5: Proyección del costo del a) Gas natural, b) Fuel oil y c) Diésel (Gobierno de Chile, 2020).

Chile avanza rápidamente hacia un futuro de energía renovable, con un crecimiento notable en las capacidades solares y eólicas. El país se ha fijado como meta generar el 70% de su energía a partir de fuentes renovables para 2030 y alcanzar la neutralidad de carbono para 2050. Las capacidades solares y eólicas en Chile aumentaron de 202 MW (1.1%) en 2012 a 10476 MW (32%) en 2022 (Valenzuela-Venegas and Zeyringer, 2023). Se estima que la energía solar fotovoltaica (PV) contribuirá con el 86% de la generación eléctrica, lo que representará el 83% de la demanda total de energía final para 2050. Así, las fuentes renovables se presentan como una alternativa viable para reducir la dependencia de fuentes fósiles y disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (Boretti, 2013).

Las ERNC permiten la producción sostenible de hidrógeno a través de la electrólisis del agua, un proceso electroquímico en el que la electricidad proveniente de recursos renovables descompone el agua en oxígeno e hidrógeno. Este proceso es fundamental para la transición energética hacia sistemas bajos en carbono. Para producir un kilogramo de hidrógeno, se requieren aproximadamente 9 kg de agua en condiciones estequiométricas, como se describe en la Ecuación (1.1) (Beswick et al., 2021; Sabogal, 2023).



Este proceso es clave para la producción de hidrógeno verde, una pieza fundamental en la transición hacia una economía energética sostenible, a diferencia del hidrógeno gris, que se obtiene a partir de fuentes fósiles y genera emisiones significativas de gases de efecto invernadero. Gracias a estas características, el hidrógeno verde se perfila como un nuevo portador de energía capaz de desempeñar un papel similar al de los combustibles fósiles, pero con un impacto ambiental mucho menor.

Actualmente, existen tres principales tecnologías de producción de hidrógeno verde desde la disociación del agua por electrólisis, siendo estas: electrólisis de agua de membrana de intercambio de protones (PEM), electrólisis de agua alcalina (ALK) y electrólisis de óxido sólido (SOEC). La tecnología PEM es la más favorecida en la industria debido a que funciona con una mayor flexibilidad y adaptabilidad al cambio de voltaje de la energía renovable (Wang et al., 2023).

El transporte a larga distancia del hidrógeno puede realizarse tanto en su forma pura como a través de derivados, cada uno con ventajas y desafíos específicos. La licuefacción del hidrógeno es una opción viable, pero requiere una cantidad significativa de energía, lo que disminuye su eficiencia general. Los portadores orgánicos líquidos de hidrógeno (LOHCs) ofrecen una alternativa versátil, aunque también presentan altas demandas energéticas para la carga y descarga del hidrógeno. Entre los derivados, el amoníaco destaca por su facilidad de síntesis, manejo y transporte, aunque su toxicidad requiere precauciones. Por otro lado, el metano y el metanol, como portadores de energía con carbono, son altamente viables gracias a su compatibilidad con la infraestructura existente, como tuberías y sistemas de almacenamiento.

En particular, el metanol sobresale debido a su integración sencilla en los sistemas actuales y a sus menores costos de transporte en comparación con el hidrógeno puro, como se refleja en la Figura 1.6, estableciéndose como una elección adecuada. Además, su producción a partir de CO_2 e H_2 verde no solo contribuye a la descarbonización, sino que también posiciona al metanol como un enfoque clave en la transición energética (Schorn et al., 2021; Ghasemi et al., 2024; D'Adamo et al., 2024; Beswick et al., 2021).

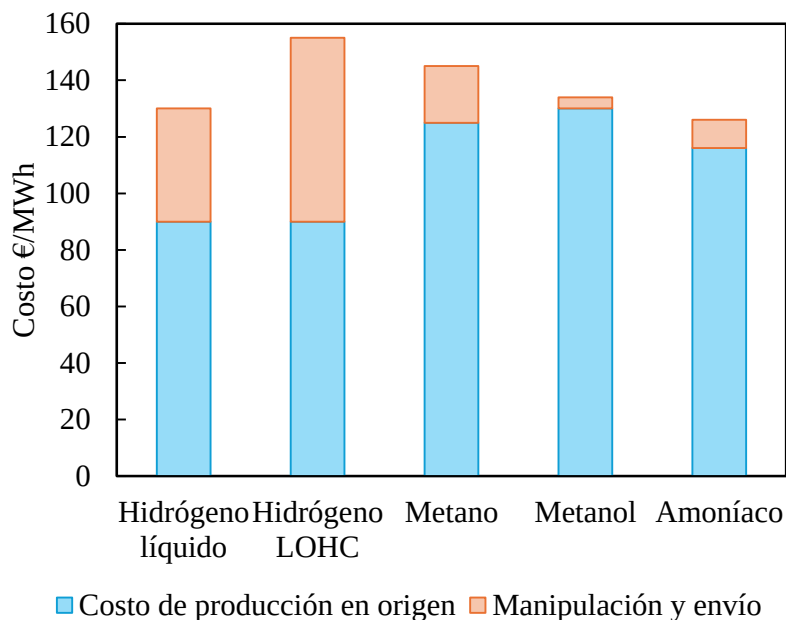


Figura 1.6: Costos de producción y distribución de alternativas energéticas basadas en hidrógeno (Schorn et al., 2021).

El metanol (CH_3OH) es un líquido incoloro, tóxico e inflamable a temperatura y presión ambiente. Con un peso específico de 0.8 g/cm^3 , es miscible en agua y se destaca por sus numerosas aplicaciones industriales. Este alcohol orgánico es una sustancia de gran interés en la industria, ya que se utiliza como combustible, blending, materia prima, disolvente, refrigerante y componente en anticongelantes (Methanol Institute, 2013).

Comercialmente, el metanol es producido de manera industrial desde la conversión catalítica del gas de síntesis, correspondiente a la mezcla gaseosa de CO , CO_2 , H_2O y H_2 los cuales, usualmente, derivan del carbón o del gas natural, conocidos como metanol marrón y metanol gris, respectivamente (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013). Por su parte, el metanol azul corresponde a la combinación de gas natural con CO_2 capturado, por lo tanto, es considerado menos contaminante (Iberdrola, 2024). El metanol también se puede obtener desde la gasificación de la biomasa, metanol verde llamado bio-metanol, el cual es el 0.2% del total de la producción mundial de metanol (Sollai et al., 2023).

Esta memoria se centra en el estudio del e-metanol, un metanol producido a partir de H_2 verde y CO_2 capturado. Este proceso representa una oportunidad significativa para la reutilización de CO_2 , contribuyendo a la descarbonización (Alsuhaibani et al., 2020).

Las tecnologías actuales de captura de dióxido de carbono, ya sea a través de procesos biogénicos, captura directa del aire (DAC) o de fuentes industriales, se clasifican según el tipo de interacción entre el sistema de captura y el dióxido de carbono en la mezcla de gases. Entre estas tecnologías se incluyen la absorción química, la separación física (que abarca absorción y adsorción), el uso de membranas y la separación criogénica. De todas ellas, la absorción química con aminas es la más madura y cuenta con solventes altamente desarrollados. La monoetanolamina (MEA) es la amina más utilizada debido a su alta reactividad química con el dióxido de carbono y su bajo costo de producción (GIZ, 2021). Sin embargo, la tecnología de captura de CO₂ del aire sigue en desarrollo, y se espera que en el futuro su costo y consumo energético disminuyan.

A partir de las materias primas identificadas, la cadena de valor del e-metanol se ilustra en la Figura 1.7 (Blue World Technologies, 2024).

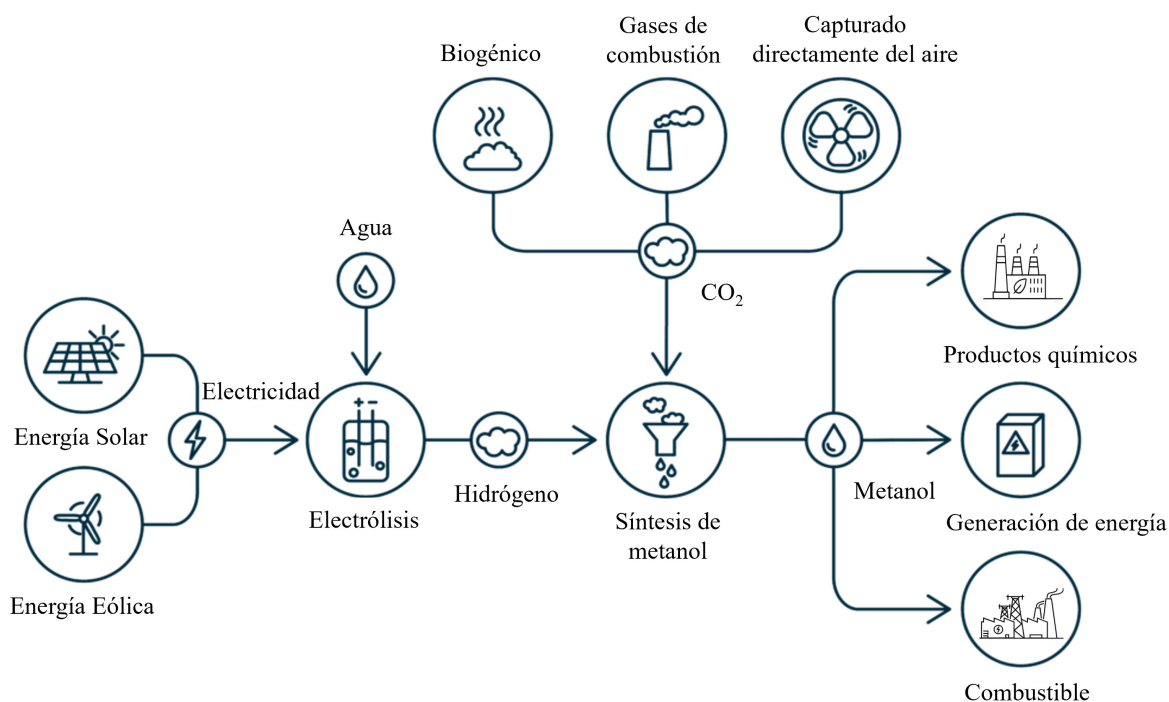


Figura 1.7: Cadena de valor del metanol verde (Blue World Technologies, 2024).

En 2019, la producción mundial de metanol tenía una capacidad mundial aproximada de 110 millones de toneladas métricas (Redondo et al., 2019). La Figura 1.8 ilustra el incremento en la demanda global de metanol desde 2019 hasta la actualidad y presenta una proyección hasta el año 2027, donde se pronostica que la demanda comercial de metanol continúe en aumento (Bozzano and Manenti, 2016). En la Figura 1.8 también se observa la demanda de metanol utilizado en procesos de carbón a olefinas (CTO) y carbón a propileno (CTP), que se proyecta con un crecimiento similar.

Sin embargo, el uso del metanol en los procesos de olefinas y poliolefinas no impacta directamente en el mercado de metanol comercial (Methanol Institute, 2024).

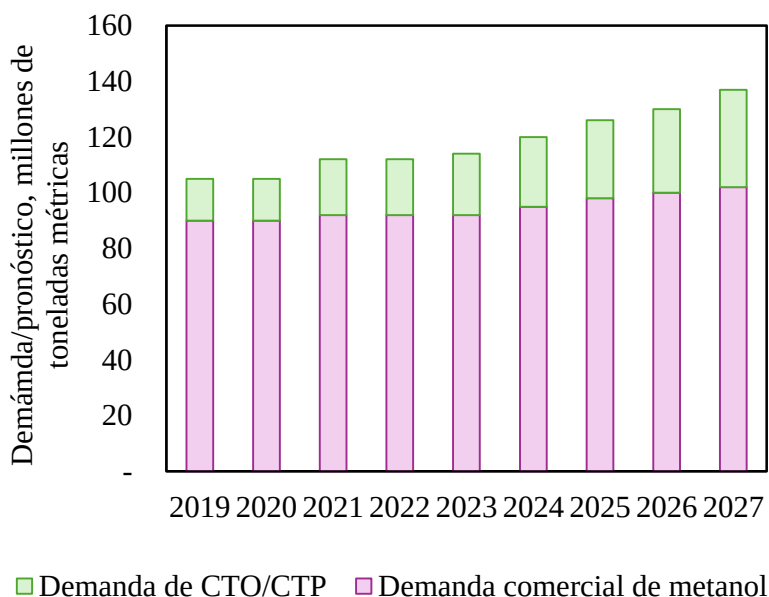


Figura 1.8: Proyección de la demanda mundial de la industria del metanol (Methanol Institute, 2024).

Esta proyección de crecimiento continuo en el mercado del metanol representa una oportunidad clave para utilizar CO_2 capturado en combinación con hidrógeno verde para producir metanol con balance de carbono negativo. Este enfoque permite eliminar más CO_2 del que se emite durante el proceso de producción, contribuyendo de manera efectiva a la mitigación del cambio climático (Good New Energy, 2024).

Por esto se considera de gran interés estudiar el proceso de producción de metanol a partir de H_2 verde. La tecnología de hidrogenación ha sido probada con éxito en la empresa Carbon Recycling International (CRI) en Islandia, que está operativa desde 2012 y lidera en la producción de metanol sostenible con una capacidad mayor a 200 kton anuales (Carbon Recycling International, 2024; Schorn et al., 2021).

Sin embargo, el metanol verde presenta un precio de mercado entre 0.7 y 1.1 USD/kg (Pratschner et al., 2023), lo que es superior al costo del metanol derivado de combustibles fósiles, con un valor aproximado de 0.45 USD/kg (Business Analyt IQ, 2024). Esta diferencia de precios lo hace poco competitivo en el mercado internacional (Lange, 2001). A pesar de su precio, el metanol verde

ofrece ventajas relacionadas con su perfil ambiental y puede ser considerado un producto de valor agregado en aplicaciones donde se valora su origen renovable. Asimismo, el metanol verde puede ser clasificado como un producto diferenciado de mayor calidad, comercializado bajo una etiqueta “premium” debido a sus características de sostenibilidad. Aunque estas propiedades lo distinguen del metanol fósil, al mercado global del metanol verde aún le falta desarrollo, el cual se podría incentivar a través de políticas regulatorias.

La motivación de este trabajo consiste en obtener que la producción de metanol verde sea más económicamente competitiva. De acuerdo con el Instituto Coreano de Ciencias y Tecnología, el proceso CAMERE es una evidencia que al reducir el tamaño del reactor de metanol, incrementa la eficiencia del proceso y disminuyen los costos operativos mediante ajustes en las variables de operación (Joo et al., 1999). En este contexto, se propone que la optimización de las condiciones operacionales, en comparación con las prácticas actuales de la industria, podría contribuir significativamente a reducir el costo nivelado de producción de metanol verde (Goeppert et al., 2018; Adnan and Kibria, 2020).

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

A continuación, se presenta el objetivo principal con los objetivos específicos de esta memoria, junto con sus alcances.

2.1 Objetivo General

Minimizar el costo de producción de metanol verde mediante la manipulación de variables de proceso.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Elaborar y validar un modelo computacional de un reactor de hidrogenación de CO_2 a metanol.
- ii. Determinar el impacto de la presión, temperatura, y flujo de alimentación en la eficiencia de conversión de H_2 verde y CO_2 a metanol mediante un estudio paramétrico.
- iii. Plantear una función objetivo que involucre todos los elementos del costo nivelado y llevar a cabo su minimización.
- iv. Cuantificar las diferencias del proceso optimizado con un caso base en términos de eficiencia de conversión y costo nivelado.

2.3 Alcances

Este trabajo se desarrolla mediante simulaciones computacionales en el programa Aspen Plus V.14, utilizando un reactor isotérmico de lecho fijo y multitubular, con el catalizador sólido $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ para la hidrogenación de CO_2 . El reactor se modeló como un flujo pistón (módulo RPlug en Aspen Plus), utilizando la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) y la ecuación de Ergun para la caída de presión.

Además, se empleó el complemento económico del programa, Aspen Process Economic Analyzer (APEA). Una herramienta que permite realizar la evaluación económica del proceso, estimando los costos de capital y de operación, en relación con los flujos, los servicios considerados y los equipos simulados con sus dimensiones.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Reactor de hidrogenación

En los procesos químicos, el reactor representa el equipo principal del sistema, desempeñando un papel fundamental en la eficiencia global del proceso. En el caso de la síntesis de metanol, caracterizada por reacciones exotérmicas, es esencial diseñar el reactor con un control térmico. Esto no solo implica la eliminación efectiva del calor generado durante las reacciones, sino también su posible recuperación para maximizar la eficiencia energética y reducir los costos operativos. Asimismo, lograr altas conversiones en cada etapa del proceso es vital para minimizar las operaciones de separación posteriores y optimizar el rendimiento económico.

Para la producción de metanol, existe una variedad de reactores que se adaptan a diferentes requerimientos del proceso. Estas tecnologías se agrupan principalmente en dos categorías: reactores de fase gaseosa y de fase líquida, cada uno con características específicas que responden a las condiciones particulares de la reacción y a los objetivos de producción.

Los reactores de fase gaseosa pueden ser típicamente adiabáticos o isotérmicos. Entre los reactores adiabáticos se encuentran las configuraciones de múltiples lechos, siendo la tecnología más aplicada en la industria con condiciones de funcionamiento de 50 y 80 bar entre 200 y 300°C, con un catalizador de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Son simples, fiables y aprovechan el calor de reacción, pero presentan distribución irregular de flujo y una baja conversión, requiriendo altas corrientes de recirculación (Arab et al., 2014).

Por otro lado, están los reactores isotérmicos, como los reactores Linde, Lurgi y Mitsubishi, que utilizan sistemas de intercambio térmico, con tubos helicoidales o de doble pared, para optimizar la transferencia de calor y minimizar la formación de subproductos. Estos diseños reducen el volumen de catalizador requerido, extienden la vida útil del catalizador y mejoran la recuperación de calor, lo que disminuye los costos operativos. Además, permiten altas capacidades de producción con configuraciones escalables y seguras (Tijm et al., 2001).

En comparación con los procesos en fase gaseosa, los reactores que operan en fase líquida logran mayores conversiones y menores tasas de recirculación. Sin embargo, presentan desafíos relacionados con la desactivación del catalizador, lo que requiere investigaciones adicionales. Asimismo, existen alternativas como los reactores de membrana, que pueden mejorar la selectividad y el rendimiento del metanol al eliminar el agua mediante una membrana permeable compuesta de sílice y alúmina durante la síntesis. No obstante, este enfoque ha sido analizado únicamente a escala de laboratorio (Bozzano and Manenti, 2016).

La selección del reactor más adecuado depende de múltiples factores, como la capacidad de eliminación y recuperación de calor, la conversión por paso, los costos operativos y de inversión, y la complejidad del diseño.

3.2 Catalizadores

Los catalizadores desempeñan un papel fundamental en la síntesis de metanol al facilitar la conversión eficiente de CO_2 e H_2 . Entre ellos, los catalizadores a base de cobre, como el $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, son los más utilizados en la industria gracias a su alta actividad catalítica y selectividad hacia el metanol. Estos catalizadores, activos en un rango de 200°C y 300°C , poseen una composición que varía entre un 20% y 80% de CuO , 15% y 50% de ZnO , y entre un 4% y 30% de Al_2O_3 , o bien, pueden incluir aditivos como el MgO para mejorar su estabilidad y rendimiento. Sin embargo, presentan ciertas limitaciones, como la susceptibilidad a la sinterización térmica y el envenenamiento por impurezas como el azufre (Bozzano and Manenti, 2016).

Adicionalmente, se han desarrollado catalizadores avanzados, como el $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, diseñados específicamente para la hidrogenación de CO_2 , con una actividad catalítica elevada que permite alcanzar rendimientos cercanos al 100%. Otras alternativas incluyen catalizadores basados en óxidos metálicos ($\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$), que ofrecen buena estabilidad hidrotérmica, y catalizadores de metales preciosos como el Pd/SiO_2 , aunque su alto costo limita su uso en aplicaciones industriales.

Un área de interés creciente es la optimización de soportes catalíticos como ZnO, ZrO₂ y CeO₂, que mejoran la adsorción y la hidrogenación de CO₂. Además, factores como el tamaño de partícula del catalizador influyen significativamente en su actividad y selectividad.

3.3 Síntesis de metanol

La memoria actual se centra en un reactor de lecho empacado isotérmico, específicamente de tubos y carcasa, con un catalizador sólido Cu/ZnO/Al₂O₃ cargado en los tubos, en donde las materias primas ingresan en forma de gases. Debido a la interacción fluido-sólido se trata de una reacción heterogénea, donde la velocidad de reacción depende de la masa del catalizador sólido (W).

Las reacciones tienen lugar en los sitios activos del catalizador y corresponden a: la síntesis de metanol desde CO, la síntesis de metanol desde CO₂ y la reacción inversa de desplazamiento de gas - agua, conocida como reverse water gas shift (RWGS). Estas reacciones son reversibles, lo que significa que la conversión de reactivos en productos y la conversión de productos en reactivos ocurren simultáneamente. Se presentan en las siguientes ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) respectivamente, en donde se destaca que una depende linealmente de las otras dos ecuaciones (Wang et al., 2023).



Las primeras dos reacciones correspondientes a la síntesis de metanol son exotérmicas, siendo sus entalpías de reacción de -90.8 y -49.2 kJ/mol, mientras que la tercera ecuación es endotérmica, con una entalpía de reacción de 41.6 kJ/mol (Slotboom et al., 2020). Debido a las diferencias en las entalpías, resulta fundamental examinar el efecto de los aspectos cinéticos y termodinámicos en el rendimiento del proceso, ya que están directamente relacionados con las condiciones de reacción, con especial énfasis en la temperatura y la presión del sistema.

Un parámetro a considerar en el reactor es la velocidad espacial, que relaciona el caudal con el tamaño del reactor. En este caso, la relación corresponde a la GHSV, o gas hourly space velocity, que se define mediante la Ecuación (3.4) (Couper, 2005).

$$\text{GHSV} [\text{h}^{-1}] = \frac{\text{Flujo de alimentación } [\text{Nm}^3/\text{h}]}{\text{Volumen del catalizador } [\text{m}^3]} \quad (3.4)$$

3.4 Cinética

La cinética de una reacción química es el estudio de la velocidad a la que se forman los productos o desaparecen los reactivos en una reacción química, de forma que se aproximan al equilibrio. Para estudiarla se miden los factores: concentración, temperatura, presión, presencia de catalizadores y el estado físico de los reactivos. Si una reacción se desarrolla en una sola etapa se denomina “Elemental”, mientras que si posee varias etapas “Completa o Compuesta” (Izquierdo and Torres, 2004).

Para este trabajo se empleó la cinética propuesta por los autores Vanden Bussche y Froment en 1996, un modelo cinético evaluado en el rango de temperaturas de 180 y 280°C y presiones de 15 a 51 bar. Asume que la principal fuente de carbono es el CO₂, y que existe un único sitio activo de adsorción en la superficie para la hidrogenación del CO₂ y la descomposición heterolítica del H₂ (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013). Además, no se incorpora la reacción de hidrogenación directa de CO a metanol. Las velocidades de reacción para la síntesis de CO₂ y la reacción inversa de desplazamiento de gas - agua (RWGS) se presentan en las ecuaciones (3.5) y (3.6), respectivamente (Bussche and Froment, 1996).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{p,\text{CO}_2}(T)} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}} \right)}{(1 + k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (3.5)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} P_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{p,\text{RWGS}}(T)} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}} \right)}{(1 + k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (3.6)$$

Se utilizó el Software Aspen Plus V.14, una herramienta para validar el modelo cinético y termodinámico de la hidrogenación de CO₂. Este software permite simular el comportamiento del reactor, evaluar la conversión de reactivos y analizar los costos asociados. Por lo tanto, es necesario reordenar estas ecuaciones como una expresión cinética para reacciones heterogéneas de tipo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), como se muestra en la Ecuación (3.7),

correspondiente a la ecuación genérica implementada en el programa (Aspen Technology, Inc.).

$$r = \frac{[\text{Factor cinético}] [\text{Fuerza impulsora}]}{[\text{Expresión de adsorción}]} \quad (3.7)$$

De esta reorganización de parámetros, se obtienen las ecuaciones (3.8) y (3.9) (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - k_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2}^{-2}}{(1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 P_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (3.8)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_5 P_{\text{CO}_2} - k_7 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{-1}}{(1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (3.9)$$

Donde r_i es la velocidad de reacción en mol/kg_{cat}·s, P_i representa las presiones parciales en Pa, $K_{p_i}(T)$ son las constantes de equilibrio dependientes de la temperatura en Kelvin y k_i son las constantes de velocidad cinética, descritas por la ecuación de Arrhenius (3.10) (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Para implementar este modelo en el Software, se utiliza la ecuación de Arrhenius como una regresión lineal entre las variables $\ln(k_i)$ y T^{-1} . Por esto, las constantes cinética se transforman a su forma logarítmica $A_i = \exp(a_i)$ y $B_i = -b_i R$. Esto da lugar a la Ecuación (3.11) (Slotboom et al., 2020).

$$\ln(k_i) = a_i - \frac{b_i}{T} \quad (3.11)$$

3.5 Variables de salida

En este estudio, se evalúa el efecto de la temperatura, la presión y el flujo de alimentación influyen en tres parámetros clave: la conversión, definida como la fracción del reactivo consumido durante la reacción química (ecuaciones (3.12) y (3.13)); la selectividad, que mide la proporción del producto deseado formado frente a posibles subproductos (ecuaciones (3.14) y (3.15)); y el rendimiento, que refleja la cantidad total de producto obtenido, descrito por las ecuaciones (3.16) y (3.17) (Kanuri et al., 2023). Cabe destacar que en las ecuaciones, $F_{i,j}$ corresponde al flujo molar del compuesto i en la corriente j , con j la corriente de entrada o la salida del reactor, con unidades de [kmol/h].

$$\text{Conversión (\%)} = \left(\frac{\text{Cantidad de reactivo consumido}}{\text{Cantidad de reactivo alimentado}} \right) \times 100 \quad (3.12)$$

$$\text{Conversión CO}_2(\%) = \left[1 - \left(\frac{F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \right) \right] \times 100 \quad (3.13)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \left(\frac{\text{Cantidad de producto deseado}}{\text{Cantidad de reactivo consumido}} \right) \times 100 \quad (3.14)$$

$$\text{Selectividad de CH}_3\text{OH (\%)} = \left[\frac{F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}}{F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}} + F_{\text{CO},\text{out}}} \right] \times 100 \quad (3.15)$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left(\frac{\text{Cantidad de producto obtenido}}{\text{Cantidad teórica de producto}} \right) \times 100 \quad (3.16)$$

$$\text{Rendimiento de CH}_3\text{OH (\%)} = \left[\frac{F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \right] \times 100 \quad (3.17)$$

En este trabajo, para comparar un valor teórico con un valor experimental se utiliza el error relativo, descrito en la Ecuación (3.18) (Rivera, 2017).

$$\text{Error relativo (\%)} = \left| \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{teo}}}{x_{\text{teo}}} \right| \times 100 \quad (3.18)$$

Para comparar dos valores experimentales y calcular su diferencia porcentual, se utiliza en este trabajo el error comparativo, descrito en la siguiente Ecuación (3.19). En esta expresión, $x_{\text{exp},1}$ y $x_{\text{exp},2}$ representan los valores experimentales a comparar, y se selecciona $x_{\text{exp},1}$ como el valor de referencia para el cálculo del porcentaje.

$$\text{Error comparativo (\%)} = \left| \frac{x_{\text{exp},1} - x_{\text{exp},2}}{x_{\text{exp},1}} \right| \times 100 \quad (3.19)$$

El objetivo principal de este trabajo consiste en disminuir el costo nivelado de producción de metanol verde, expresado mediante la Ecuación (3.20), donde $\text{LCO}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ representa el costo nivelado del metanol en USD/kg, CAPEX abarca los costos de inversión en USD, OPEX incluye los costos operacionales en USD/año, $P_a(\text{CH}_3\text{OH})$ se refiere a la producción anual de metanol en kg/año, y N el número de años a evaluar.

$$\text{LCO}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\text{CAPEX} + \text{OPEX} \cdot N}{P_a(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot N} \quad (3.20)$$

En la evaluación económica se ha considerado un período de análisis de 20 años, con un precio del hidrógeno verde de 3 USD/kg (Diario Motor, 2024) y un costo de 200 USD/ton para el dióxido de carbono capturado desde fuentes industriales (Bos et al., 2020). El catalizador tiene un costo de 13.7 USD/kg y una vida útil de 5 años (Tan et al., 2016).

Los costos de inversión (CAPEX) incluyen los equipos adquiridos y su instalación, así como la infraestructura necesaria, que abarca tuberías, obra civil, sistemas eléctricos, aislamiento, instrumentación y pintura. Además, se consideran los costos administrativos relacionados con la ingeniería, materiales y construcción, junto con contingencias destinadas a cubrir gastos adicionales para completar el proyecto. También se incluye un ítem denominado “Otros”, que abarca los costos de diseño e ingeniería, adquisición de materiales (incluyendo fletes e impuestos), y costos indirectos relacionados con el campo de construcción, como beneficios, consumibles, seguros, alquiler de equipos, supervisión en sitio y la puesta en marcha de la planta. Es importante destacar que se utilizan los valores sugeridos por el software, sin considerar el factor de transporte a Chile, que se estima similar al factor de envío a Brasil, cuyo valor es de 1.14 (Towler Gavin, 2008).

Por último, los costos operacionales (OPEX) consideran gastos relacionados con materias primas, catalizador, labor operacional, servicios, mantenimiento, cargos operativos, gastos generales y administrativos asociados a la planta.

Capítulo 4

Metodología

4.1 Validación del modelo del reactor

La simulación del reactor de hidrogenación de CO_2 a metanol se realizó en el software Aspen Plus V.14 (Aspen Technology, Inc.). El modelo del reactor se configuró como un flujo pistón (módulo RPlug en el software) bajo un régimen adiabático, siguiendo las condiciones de trabajo descritas por Bussche y Froment (1996), como se representa en la Figura 4.1. Además, se eligió la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) debido a su precisión para modelar la síntesis de metanol. La caída de presión en el reactor se trabajó mediante la ecuación de Ergun (Adnan and Kibria, 2020; Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

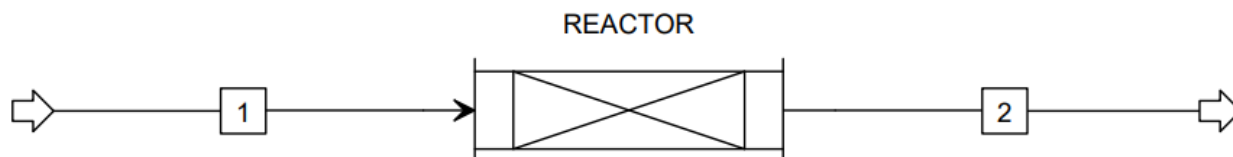


Figura 4.1: Reactor de hidrogenación evaluado en Aspen Plus V.14 (Aspen Technology, Inc.).

Respecto a las características del catalizador, del reactor y del flujo de entrada, se trabaja con los valores utilizados por Bussche y Froment en 1996, presentes en las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4.

Tabla 4.1: Condiciones de operación del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).

Parámetro	Valor
Densidad ($\text{kg}_{cat}/\text{m}^3$)	1775
Porosidad (m^3/m^3)	0.5
Masa (g)	34.8
Diámetro de pellet (m)	0.0005

Tabla 4.2: Características del reactor de hidrogenación para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).

Parámetro	Valor
Diámetro (m)	0.016
Largo (m)	0.15

Tabla 4.3: Condiciones de operación para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).

Parámetro	Valor
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	220
Presión (bar)	50
Flujo Másico (10^{-5} kg/s)	2.8

Tabla 4.4: Composición de alimentación para la validación de la cinética (Bussche and Froment, 1996).

Composición de alimentación	(mol %)
CO	4.00
H ₂ O	0.00
CH ₃ OH	0.00
H ₂	82.00
CO ₂	3.00
Inerte (Argon)	11.00

Para poder ingresar el modelo cinético de Bussche and Froment (1996) en el Software, se utilizó los términos reorganizados del trabajo realizado por Éverton Simões Van-Dal and Bouallou (2013), cuyos valores se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Parámetros del modelo cinético reorganizado (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

k_i	Unidad	Parámetro	Valor
k_1	$\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1})$	A_1	-29.87
		B_1	4811.2
k_2	-	A_2	8.147
		B_2	0.00
k_3	$\text{Pa}^{-0.5}$	A_3	-6.452
		B_3	2068.4
k_4	Pa^{-1}	A_4	-34.95
		B_4	14928.9
k_5	$\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1})$	A_5	4.804
		B_5	-11797.5
k_6	-	A_6	17.55
		B_6	-2249.8
k_7	Pa^{-1}	A_7	0.1310
		B_7	-7023.5

4.2 Estudio Paramétrico

Aunque la cinética propuesta por Bussche and Froment (1996) ha sido validada en un rango de presión de 15 a 51 bar, se decidió extrapolarla para evaluar el comportamiento del reactor a presiones superiores. Se llevó a cabo un análisis paramétrico utilizando un punto pivote. La presión se evaluó entre 60 y 100 bar, con incrementos de 10 bar, manteniendo la temperatura constante en 260°C, un valor intermedio dentro del rango estudiado. Asimismo, se fijó la presión en 80 bar y se exploró la variación de la temperatura entre 220 y 300°C, en incrementos de 20°C. La Tabla 4.6 presenta las simulaciones realizadas.

Tabla 4.6: Valores para el análisis paramétrico punto pivote.

Temperatura, °C	Presión, bar				
	60	70	80	90	100
220			Caso 1		
240			Caso 2		
260	Caso 6	Caso 7	Caso 3	Caso 8	Caso 9
280			Caso 4		
300			Caso 5		

4.3 Simulación planta

Se realizó la simulación de una planta industrial para la síntesis de metanol utilizando Aspen Plus V.14, con los componentes listados en la Tabla 4.7. La simulación abarcó una representación detallada de las principales unidades de proceso, incluyendo el reactor, el sistema de separación y las corrientes de reciclo, lo que permitió evaluar el comportamiento integral de la planta bajo diversas condiciones operacionales. Para garantizar la precisión del modelo, se trabajó con datos implementados en el Software acerca de los comportamientos termodinámicos y cinéticos confiables para cada compuesto, siendo considerado como una adecuada representación de las reacciones químicas y los fenómenos de transferencia de masa y energía.

Tabla 4.7: Listado de componentes.

Componente
CO
H ₂ O
CH ₃ OH
H ₂
CO ₂

La Figura 4.2 muestra la configuración de la planta simulada, mientras que la Tabla 4.8 detalla los equipos utilizados. Adicionalmente, la Tabla 4.9 resume los servicios empleados, especificando propiedades como temperaturas de entrada y salida, calor transferido y costos asociados, según la base de datos integrada del software Aspen Technology (Inc.).

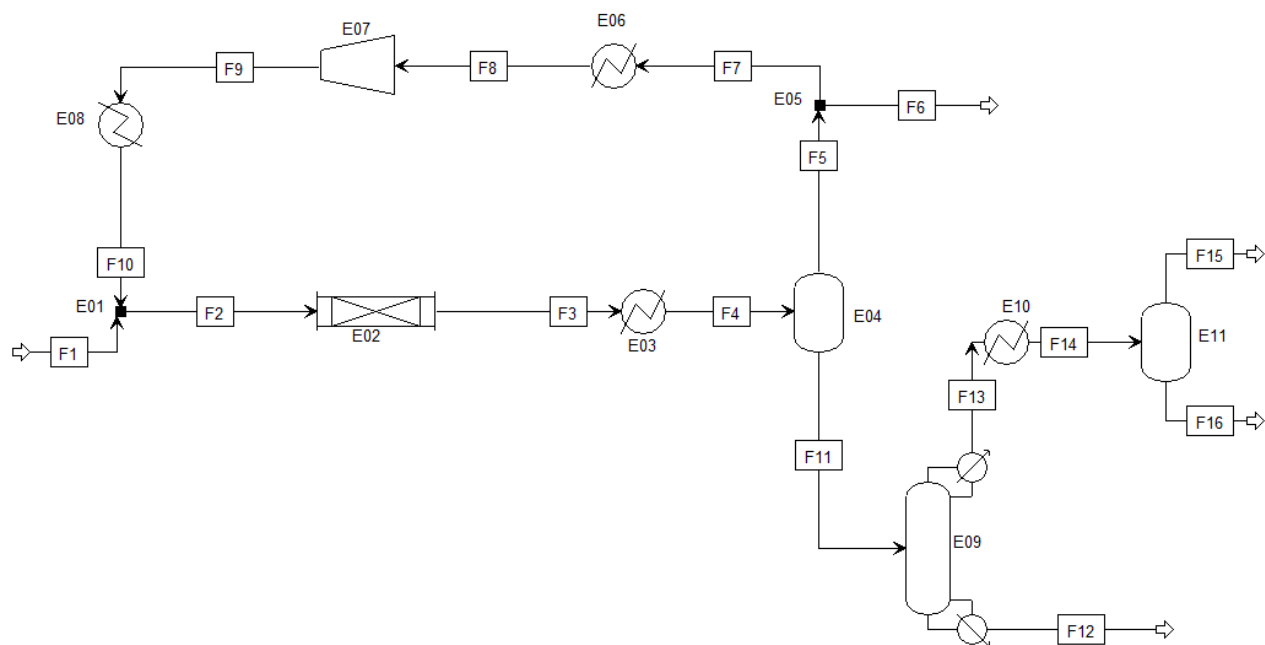


Figura 4.2: Simulación de la planta de metanol.

Tabla 4.8: Descripción de equipos.

TAG	Descripción
E01	Mezclador
E02	Reactor de hidrogenación
E03	Intercambiador de calor 1
E04	Separador flash 1
E05	Separador
E06	Intercambiador de calor 2
E07	Compresor
E08	Intercambiador de calor 3
E09	Columna de destilación
E10	Intercambiador de calor 4
E11	Separador flash 2

Tabla 4.9: Características de los servicios utilizados (Aspen Technology, Inc.).

Servicio	$T_{entrada}$ °C	T_{salida} °C	Q, kJ/kg	Precio
Electricidad				0.0775 \$/kWh
LPSteam	125	124		1.9e-06 \$/kJ
Hot Oil	280	250	90	3.5e-06 \$/kJ
FH1000	1000	400	600	4.25e-06 \$/kJ
Refrigerante 4	-103	-102	-1.341	8.53e-06 \$/kJ
Agua de enfriamiento	20	25		2.12e-07 \$/kJ

La corriente de entrada de alimentación fresca, el flujo F1, corresponde a una mezcla de H_2 verde y CO_2 capturado en razón molar estequiométrica 3:1, con las condiciones de presión y temperaturas evaluadas dependiendo de la simulación realizada. Se estudia con dos valores de flujo, 1 y 10 ton/h, lo que corresponde a un flujo anual de 8 y 87 kton respectivamente, con el fin de poder observar el efecto del cambio de escala en las variables de salida: conversión, selectividad, rendimiento y costo nivelado.

La alimentación ingresa al equipo E01, correspondiente a un mezclador, donde se une con el flujo del reciclo. La mezcla ingresa al reactor de hidrogenación, equipo E02 modelado como un flujo pistón isotérmico multitubular, cuyos tubos poseen una carga de catalizador sólido cuyas características se presentan en la siguiente Tabla 4.10. Cabe destacar que pese a que la validación de la cinética se realizó con un reactor adiabático porque eran las condiciones de trabajo de los autores a comparar, para la simulación de la planta se decidió cambiar a un reactor isotérmico puesto que ofrece un mejor control de la temperatura.

Tabla 4.10: Características del catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

Parámetro	Valor	Unidad
Densidad	1775	kg/m ³
Diámetro	5.5	mm
Porosidad	0.4	-
Factor de forma	1	-

Respecto a las características de los tubos del reactor, para el caso de estudio de F1 de 1 ton/h, se mantuvieron constantes las propiedades indicadas en la Tabla 4.11, lo que implica que el volumen de los tubos del reactor no varió durante el análisis paramétrico.

Tabla 4.11: Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo $F1 = 1$ ton/h.

Parámetro	Valor	Unidad
Número de tubos	100	-
Diámetro	0.05	m
Largo	8.6	m
Volumen de tubos	1.69	m ³

En cambio, para el estudio de $F1$ de 10 ton/h, se decidió variar el largo de los tubos mientras se mantenía constante su diámetro. Esto permitió analizar el efecto del volumen del reactor en la conversión del proceso. Como criterio para determinar el largo óptimo de los tubos se consideraron: maximizar la conversión del proceso y minimizar el costo nivelado de producción de metanol. Las tablas 4.12, 4.13 y 4.14 presentan los valores utilizados en estos análisis.

Se observó que, para presiones de 60 y 70 bar, era posible utilizar un largo de tubo menor en comparación con las otras simulaciones. Debido a la baja sensibilidad del largo del tubo respecto a la conversión y al costo, y con el objetivo de simplificar el análisis, se decidió mantener constante el largo del reactor para las otras condiciones de presión y temperaturas simuladas.

Tabla 4.12: Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo $F1 = 10$ ton/h a una presión de 60 bar y una temperatura de 260 °C.

Parámetro	Valor	Unidad
Número de tubos	1000	-
Diámetro	0.05	m
Largo	5.6	m
Volumen de tubos	10.99	m ³

Tabla 4.13: Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo $F1 = 10$ ton/h a una presión de 70 bar y una temperatura de 260 °C.

Parámetro	Valor	Unidad
Número de tubos	1000	-
Diámetro	0.05	m
Largo	8.4	m
Volumen de tubos	16.49	m ³

Tabla 4.14: Características de los tubos del reactor al evaluar el flujo $F1 = 10 \text{ ton/h}$ para el resto de simulaciones.

Parámetro	Valor	Unidad
Número de tubos	1000	-
Diámetro	0.05	m
Largo	10.2	m
Volumen de tubos	20.03	m ³

El equipo E03 es un intercambiador de calor tipo TEMA (Tubular Exchanger Manufacturers Association), también conocido como intercambiador de tubo y coraza. Su función es enfriar la corriente de salida del reactor hasta 10°C , sin considerar caída de presión. Para este proceso, se utiliza propano como refrigerante (Refrigerante 4 en la Tabla 4.9).

La corriente enfriada se dirige al equipo E04, un separador flash encargado de dividir la corriente gaseosa F5, correspondiente a los gases no convertidos, de la corriente líquida F11, donde principalmente hay metanol y agua.

La corriente F5 pasa al equipo E05, un separador que divide el flujo en dos partes: 5% de los gases no convertidos se descargan como gas de purga (F6), mientras que el 95% se recircula (F7), obteniendo una razón de recirculación del 95%. Esta corriente recirculada ingresa al equipo E06, otro intercambiador de calor, que ajusta su temperatura a 90°C con vapor a baja presión (LPSteam en la Tabla 4.9).

El equipo E07 es un compresor de tipo isentrópico, lo que significa que no posee transferencia de calor ya que comprime el gas en un cilindro aislado sin intercambio de calor con el entorno. Se diseñó con una eficiencia mecánica del 75%, considerando las posibles pérdidas relacionadas con la fricción y la lubricación. Además, se establece que utiliza el servicio de electricidad como fuente de energía para su funcionamiento (Electricidad en la Tabla 4.9).

La corriente F8 entra al compresor, y la corriente F9 sale con la presión ajustada según las condiciones de simulación, lo que convierte este parámetro en una variable iterativa. Finalmente, la corriente F9 entra al equipo E08, otro intercambiador de calor, cuyas condiciones operacionales se detallan en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15: Condiciones del equipo E08 en función de la temperatura evaluada.

	Bajo 260°C	Sobre 260°C
Tipo	TEMA	Horno
Servicio	Aceite caliente	Calentador encendido

La corriente F10 sale del equipo E08 y se mezcla con la corriente de alimentación en el equipo E01.

Respecto a la corriente líquida F11 que sale del equipo E04, principalmente compuesto por agua y metanol, ingresa al equipo E09, una columna de destilación simulada inicialmente como una columna de diseño sencillo de una sola alimentación y dos productos (módulo DSTWU en Aspen Plus). Su diseño consideró un condensador parcial con todo el destilado de vapor, con el fin de alcanzar una recuperación del destilado de 0.99 y del compuesto pesado 0.01 por el tope. Con este equipo se obtenían las características de la columna, para luego cambiar a una columna de destilación con un modelo riguroso (módulo RadFrac en Aspen Plus), en donde es de interés obtener por el tope una corriente rica en metanol y por el fondo, una corriente cuyo mayor componente es agua.

A continuación, en las tablas 4.16 y 4.17 se detallan las características de la torre de destilación de diseño sencillo, para un flujo de 1 y 10 ton/h, respectivamente.

Tabla 4.16: Características de la torre de destilación de diseño sencillo para un flujo de 1 ton/h.

Parámetro	Valor
Número de platos	40
Presión de condensador	2 bar
Presión de reboiler	2 bar

Tabla 4.17: Características de la torre de destilación de diseño sencillo para un flujo de 10 ton/h.

Parámetro	Valor
Número de platos	50
Presión de condensador	2 bar
Presión de reboiler	2 bar

Con las columnas de destilación de diseño sencillo evaluadas se obtenían características de la

separación como: el plato de alimentación, la temperatura de destilación y del fondo, el servicio de calor del hervidor, el servicio de calor del condensador y la fracción de destilado a alimentación. Luego, estos datos se podían introducir a la sección de la torre de destilación del modelo riguroso, cuyas consideraciones utilizadas en las simulaciones de ambos flujos, 1 y 10 ton/h, están descritas en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18: Características genéricas de la torre de destilación con modelo riguroso para los flujos F1 de 1 y 10 ton/h.

Parámetro	Valor
Tipo	Equilibrio
Condensador	Parcial - Vapor
Presión de condensación	2 bar
Servicio del condensador	Agua de enfriamiento
Reboiler	Kettle
Configuración Reboiler	Circulación sin baffle
Servicio del Reboiler	Aceite caliente
Fases	Vapor - Líquido
Proporción de destilado a alimentación	Aproximadamente 0.50 mol
Servicio de calor del condensador	Negativo cal/sec

Para todas las simulaciones del flujo F1 de 1 ton/h, se mantuvo un valor de 40 platos a evaluar, mientras que para el flujo F1 de 10 ton/h se consideraron 50 platos debido al aumento de flujo que llega a la columna de destilación. Por otro lado, cabe destacar que la proporción de destilado a alimentación (Distillate to feed ratio en Aspen Plus), el servicio de calor del condensador y el plato de alimentación a la torre varían dependiendo de los resultados de la columna de destilación de diseño sencillo en las diferentes condiciones de operación evaluadas.

A pesar de la separación previa, el metanol obtenido a través de la corriente F13 no alcanza la pureza técnica deseada. Para aumentar su nivel de pureza, se requiere un proceso de separación adicional. Para ello, se incorpora el equipo E10, un intercambiador de calor que utiliza Refrigerante 4 (propano) para disminuir la temperatura del flujo a 70 °C. Posteriormente, el flujo F14 ya refrigerado se dirige al equipo E11, un nuevo separador flash. En este separador se obtiene por abajo la corriente F16, que corresponde a metanol líquido con una pureza superior al 98%, mientras que por el tope se extrae una corriente gaseosa compuesta principalmente de dióxido de carbono (F15), el cual se libera a la atmósfera debido a que su flujo posee un valor similar al flujo que se libera por la purga.

4.4 Análisis de Sensibilidad

Se decidió analizar el efecto de la variación de la longitud de los tubos del reactor a la conversión y al costo nivelado de la producción de metanol.

Se utilizó la herramienta “Sensibilidad” presente en la parte “Model Analysis Tools” o “Herramientas de análisis de modelos” del software. Con esta herramienta se realizaron las simulaciones de la variación de la presión, considerando una temperatura constante de 260°C para un flujo F1 de 10 ton/h. Se varió el largo del reactor en un rango de 0.2 hasta 15 m, con un incremento de 0.2 m. Las variables evaluadas correspondían a los compuestos CO₂ en el flujo molar F2 y F3, con unidades de kmol/h, con el objetivo de evaluar la función de conversión del reactor. Para determinar la longitud óptima, se buscó maximizar la conversión del reactor y minimizar el costo nivelado de producción de metanol.

Se intentó realizar el análisis de sensibilidad para las simulaciones variando la temperatura para un flujo de F1 de 10 ton/h. No obstante, el programa presentaba un error que no fue posible arreglar. Por lo tanto, se decidió utilizar el mayor largo del reactor encontrado mediante el análisis de la presión.

Capítulo 5

Resultados

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas, las cuales fueron diseñadas para abordar los distintos objetivos planteados en el estudio.

En primer lugar, se discute la validación del modelo cinético empleado, evaluando su capacidad para predecir con precisión el comportamiento químico en el reactor bajo diversas condiciones de operación. Este análisis incluyó la comparación entre los datos experimentales disponibles y las predicciones del modelo.

Posteriormente, se lleva a cabo un análisis paramétrico que examina el impacto de la temperatura, presión, flujo de alimentación y largo del reactor en las variables dependientes. Este análisis permite identificar las condiciones óptimas para maximizar la eficiencia de conversión y, al mismo tiempo, evaluar la sensibilidad del sistema a variaciones en estas variables.

Finalmente, se presentan los resultados relacionados con la estimación de costos, incluyendo un desglose de los costos de capital y operacionales asociados a la producción de metanol verde. Este análisis tiene como objetivo cuantificar los beneficios económicos potenciales de la optimización del proceso, comparando los resultados de los costos de los flujos F1 de 1 y 10 ton/h.

5.1 Validación del modelo del reactor

En la Figura 5.1 se presentan con líneas continuas los datos obtenidos de la publicación original de Bussche and Froment (1996). Estos fueron comparados con los resultados de la simulación del reactor de hidrogenación de CO_2 a metanol realizada en el Software Aspen Plus V.14, representados mediante símbolos discontinuos.

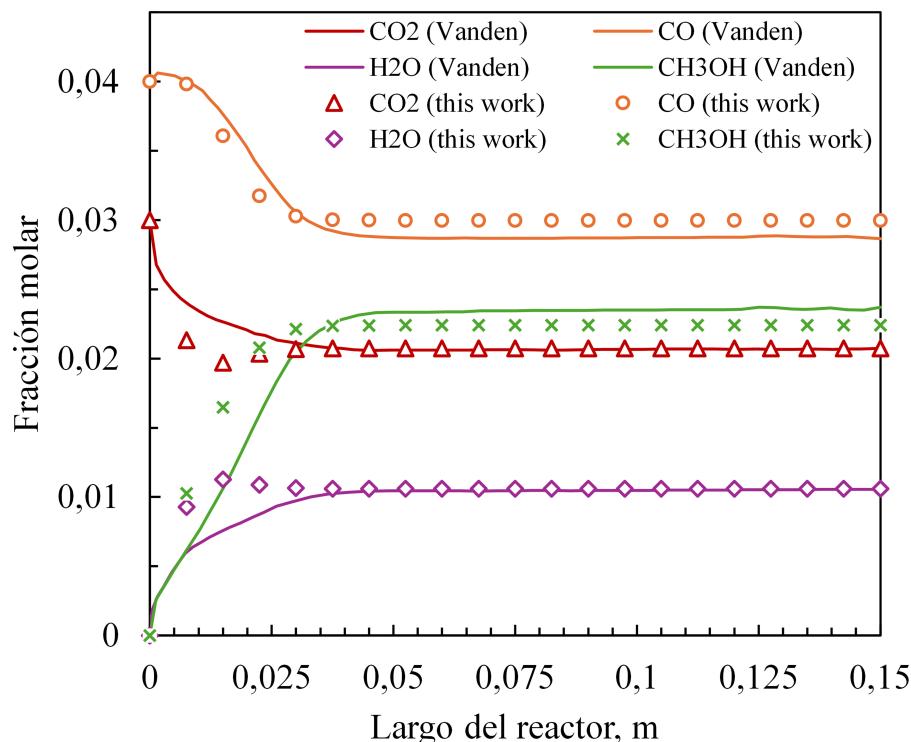


Figura 5.1: Validación del modelo cinético (Bussche and Froment, 1996).

Los resultados obtenidos poseen un comportamiento similar al observado en la referencia (Bussche and Froment, 1996). Sin embargo, se distingue que en el caso del producto CO , el resultado está subestimado mientras que el CH_3OH está sobreestimado. Esto afecta a la sobreestimación del resultado de la selectividad del metanol, que depende de estos dos componentes. Otras diferencias se observan, especialmente en el inicio del reactor, las cuales poseen errores relativos que varían entre el 3% y el 10%, siendo los valores más altos en los puntos iniciales del reactor, que luego van disminuyendo a medida que aumenta el largo del reactor hasta estabilizarse. Las discrepancias observadas se pueden atribuir a la diferencia entre la energía de activación utilizada en el trabajo realizado por Bussche and Froment (1996) y la energía de activación implementada en la simulación. No obstante, dado que los errores obtenidos son menores al 10%, se consideran los resultados

suficientes para los fines de este trabajo. Por lo tanto, se valida la cinética estudiada y es posible utilizarla para esta investigación.

5.2 Estudio paramétrico

En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones paramétricas del punto pivote. Las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 ilustran la conversión, selectividad y rendimiento del proceso de síntesis de metanol. La Figura 5.5 presenta el resultado del GHSV en los distintos casos estudiados. Todos los resultados se realizaron para dos diferentes flujos de alimentación: 1 y 10 ton/h, y se analizaron en función de la variación de la temperatura, manteniendo una presión constante de 80 bar, y de la variación de la presión, manteniendo una temperatura constante de 260°C.

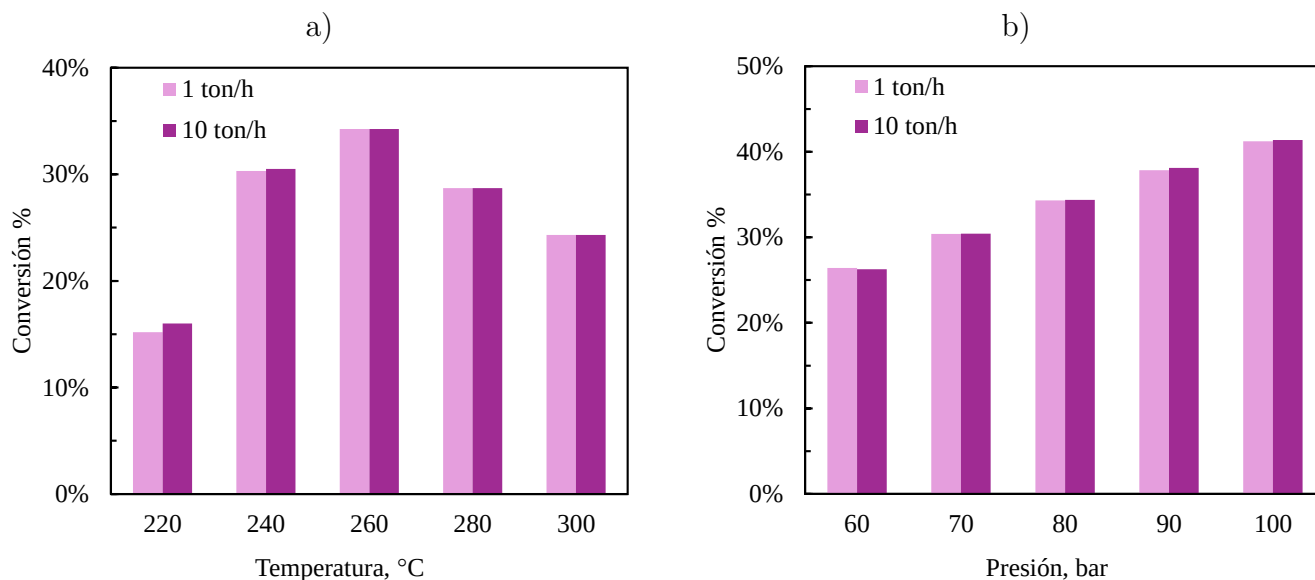


Figura 5.2: Resultados de conversión % variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.

La Figura 5.2 presenta los resultados obtenidos para la variable de salida conversión (%). Se puede analizar que a medida que la temperatura aumenta de 220°C a 300°C, la conversión de CO₂ incrementa y alcanza un máximo alrededor de los 260°C. Sin embargo, al continuar con el incremento de la temperatura, la conversión muestra una ligera disminución. Este comportamiento sugiere que existe un punto óptimo de temperatura para maximizar la conversión, que se puede analizar como el punto en el que alcanza el equilibrio. Además, se observa que la conversión de CO₂ crece continuamente con el aumento de la presión de 60 bar a 100 bar. Esto indica que una mayor presión en el rango analizado favorece la reacción hacia los productos.

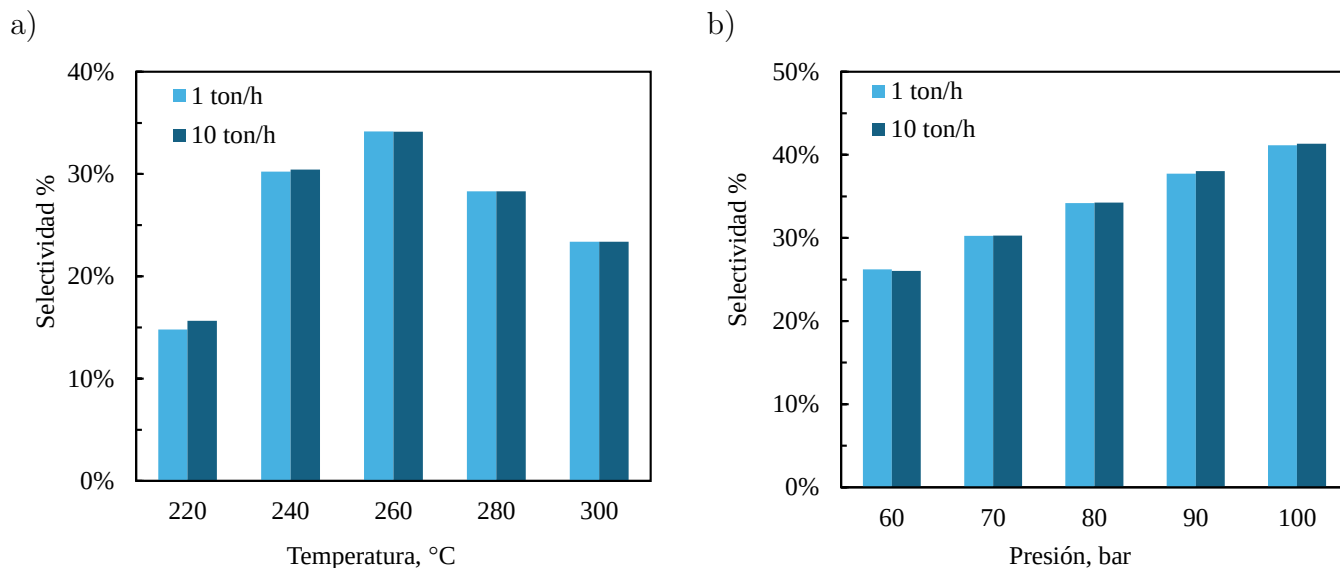


Figura 5.3: Resultados de selectividad % variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.

La Figura 5.3 indica que la selectividad hacia el metanol mejora entre 220°C y 260°C y luego de este punto disminuye. Esto puede estar relacionado con la mayor formación de subproductos a temperaturas altas, lo que reduce la obtención del producto deseado. Por otro lado, la selectividad aumenta al incrementar la presión dentro del rango estudiado. Esto se puede atribuir a que condiciones de alta presión limitan la formación de subproductos, redirigiendo la reacción hacia la producción de metanol.

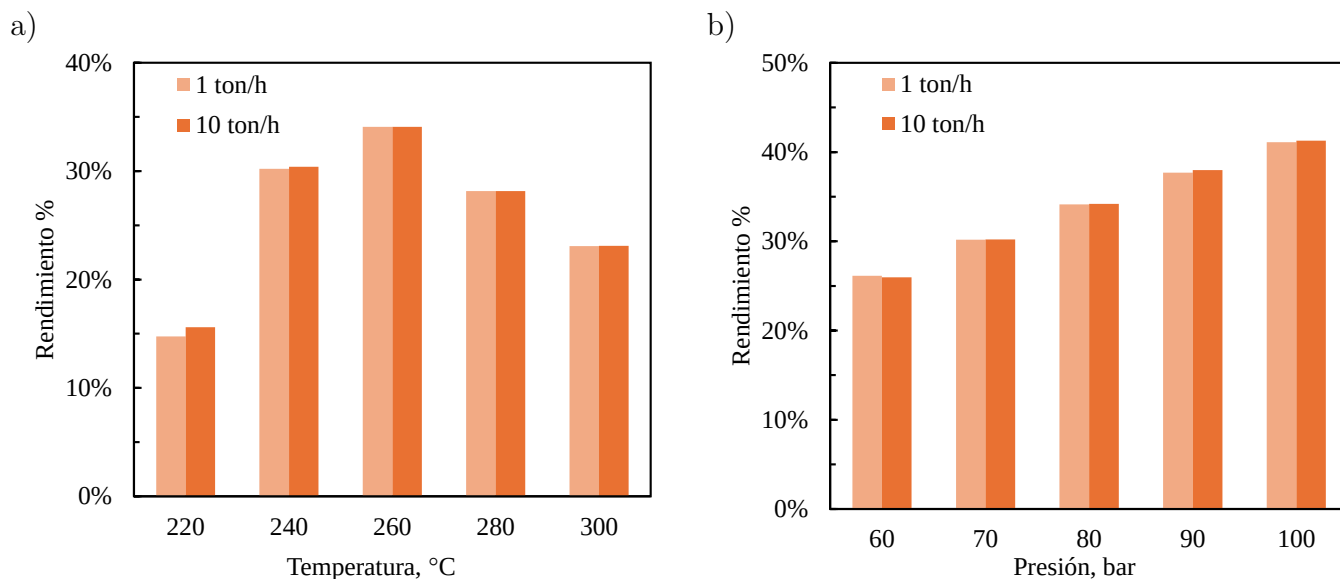


Figura 5.4: Resultados de rendimiento % variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.

En la Figura 5.4 se puede observar que el rendimiento sigue un patrón similar a lo analizado en las variables conversión y selectividad, con un máximo en los 260°C. La caída en el rendimiento a temperaturas superiores indica que, aunque la conversión sea alta, la producción neta de metanol puede disminuir debido a la formación de subproductos. Al igual que en los análisis anteriores, el rendimiento mejora con el aumento de la presión. A 100 bar se alcanza el rendimiento máximo, destacando la importancia de mantener presiones elevadas para lograr una mayor eficiencia.

Al comparar los flujos de alimentación de 1 y 10 ton/h, se observa que los valores de conversión, selectividad y rendimiento no se ven significativamente afectados por el aumento del flujo. Este resultado indica que el proceso de síntesis de metanol mantiene su eficiencia y desempeño independientemente de los cambios en la alimentación, lo cual es una ventaja considerable desde el punto de vista operacional.

Además, la estabilidad en estas variables de salida sugiere que el reactor y el catalizador están operando sin estar limitados por la cantidad de reactivos disponibles, sino que por otros factores como la eficiencia del catalizador o las condiciones de operación. Esto demuestra la importancia en el sistema que el diseño de reactor y características del catalizador estén bien configuradas.

En la siguiente Figura 5.5 se presentan los valores de GHSV (Ecuación 3.4) para las diferentes simulaciones.

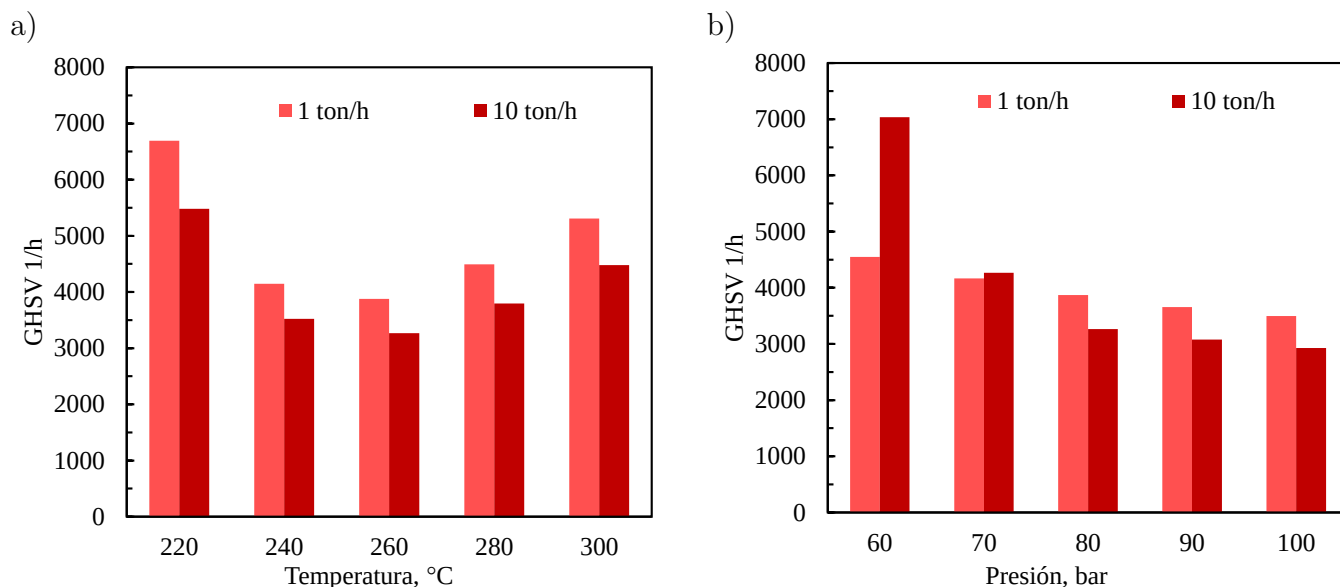


Figura 5.5: Resultados del GHSV h^{-1} variando: a) Temperatura a 80 bar, y b) Presión a 260°C.

Respecto al comportamiento según la variación de temperatura, se puede observar en la Figura

5.5 a) que el valor de GHSV va en disminución desde los 220°C hasta los 260°C, para luego incrementar hasta llegar a los 300°C. Por otra parte, en la Figura 5.5 b) se distingue una tendencia donde el GHSV va disminuyendo a medida que aumenta la presión en el rango estudiado, alcanzando su valor mínimo a los 100 bar.

Relacionando la Figura 5.5 con los resultados del estudio paramétrico, se puede observar que los menores valores de GHSV corresponden a los puntos óptimos de máxima conversión, selectividad y rendimiento. Esto tiene sentido debido a que influye el tiempo de residencia en la interacción de los reactivos con el catalizador del reactor.

Tanto los valores obtenidos de conversión, selectividad y rendimiento como los valores de GHSV están dentro de los rangos trabajados en la literatura, lo que confirma la coherencia de los resultados (Kiss et al., 2016; Wang et al., 2023).

5.3 Análisis de sensibilidad

Mediante la herramienta de análisis de sensibilidad, al utilizar una temperatura constante de 260°C, una composición de alimentación con una razón molar de H₂ verde y CO₂ de 3:1, y un flujo de alimentación F1 de 10 ton/h, se varió la presión y las longitudes del reactor. Las variables de salida obtenidas corresponden a la conversión y el costo nivelado del metanol, cuyos resultados se presentan en la Figura 5.6 y en Tabla 5.1, respectivamente.

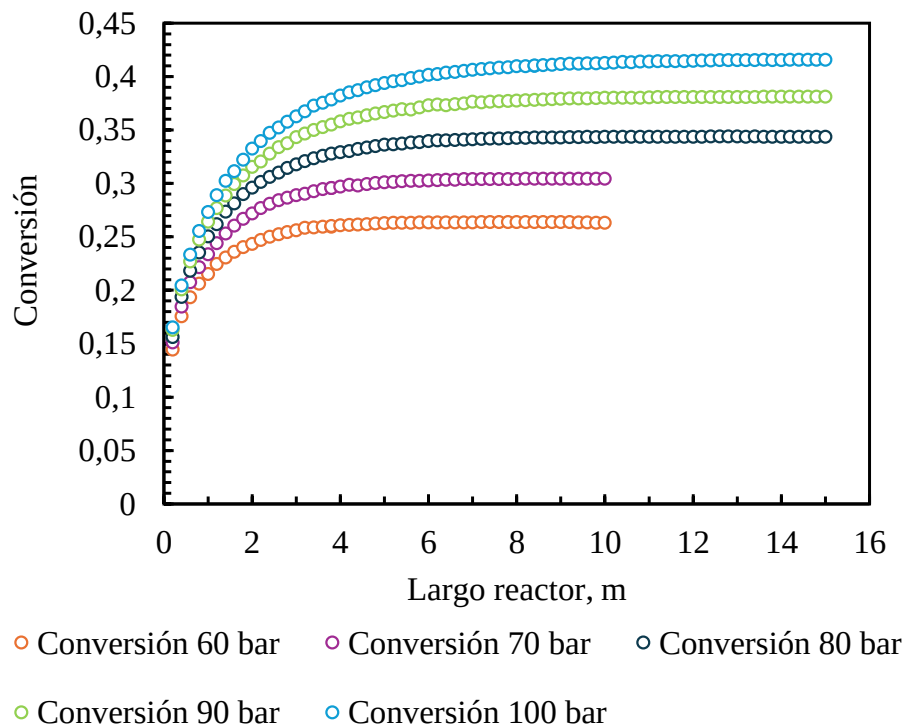


Figura 5.6: Análisis de sensibilidad de la conversión en función del largo del reactor, m.

La Figura 5.6 muestra los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad de la conversión de CO_2 a metanol en función de la longitud del reactor, en metros. Se observa que la conversión aumenta con la longitud del reactor. Este comportamiento tiene sentido y se debe a que un reactor más largo proporciona más tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador, permitiendo que más CO_2 se convierta en metanol. Además, expone que operar a presiones más altas del rango analizado, mejora la conversión en comparación con presiones más bajas. Sin embargo, se observa que las curvas se estabilizan después de alcanzar una longitud óptima del reactor. Esto sugiere que seguir aumentando el largo del reactor no proporciona mejoras significativas. Estos resultados subrayan la importancia de considerar tanto la longitud del reactor como la presión operativa para maximizar la conversión.

Tabla 5.1: Análisis de sensibilidad del largo del reactor.

Presión, bar	Largo reactor, m	Costo Nivelado, USD/kg	Error comparativo %
60	3.8	1.3730	0.5
	5.6	1.3656	
70	3.8	1.3514	0.8
	8.4	1.3413	
80	8.4	1.3274	0.2
	10.2	1.3247	0.03
	15.0	1.3250	
90	8.4	1.3140	0.2
	10.2	1.3109	0.2
	12.6	1.3132	
100	8.4	1.3030	0.1
	10.2	1.3013	0.1
	12.2	1.3022	

De la Tabla 5.1 se obtiene que, para cada una de las presiones evaluadas, los costos nivelados asociados a distintos largos del reactor presentan variaciones mínimas, con un error comparativo (Ecuación 3.19) inferior al 1% en cada caso. Esta baja variación indica que, dentro del rango de longitudes analizado, el impacto de este parámetro sobre el costo nivelado del metanol es de baja sensibilidad.

Este resultado sugiere que, desde una perspectiva económica, no es necesario sobre-dimensionar el reactor para reducir costos operativos, ya que un incremento en la longitud no representa una reducción apreciable en el costo nivelado. Por lo tanto, al optimizar el diseño del reactor, la prioridad debería centrarse en otros factores que sí tienen una influencia directa y significativa en la producción del proceso, como maximizar la conversión.

5.4 Emisiones de CO₂

Para el análisis ambiental, recordando que el proceso utiliza CO₂ capturado como materia prima, se obtuvieron las emisiones netas de CO₂ generadas en la elaboración de metanol verde, al considerar las emisiones producidas por el uso de los servicios. A partir de esto, la Figura 5.7 muestra la comparativa entre los resultados obtenidos con un flujo F1 de 1 ton/h y de 10 ton/h, variando la temperatura y la presión.

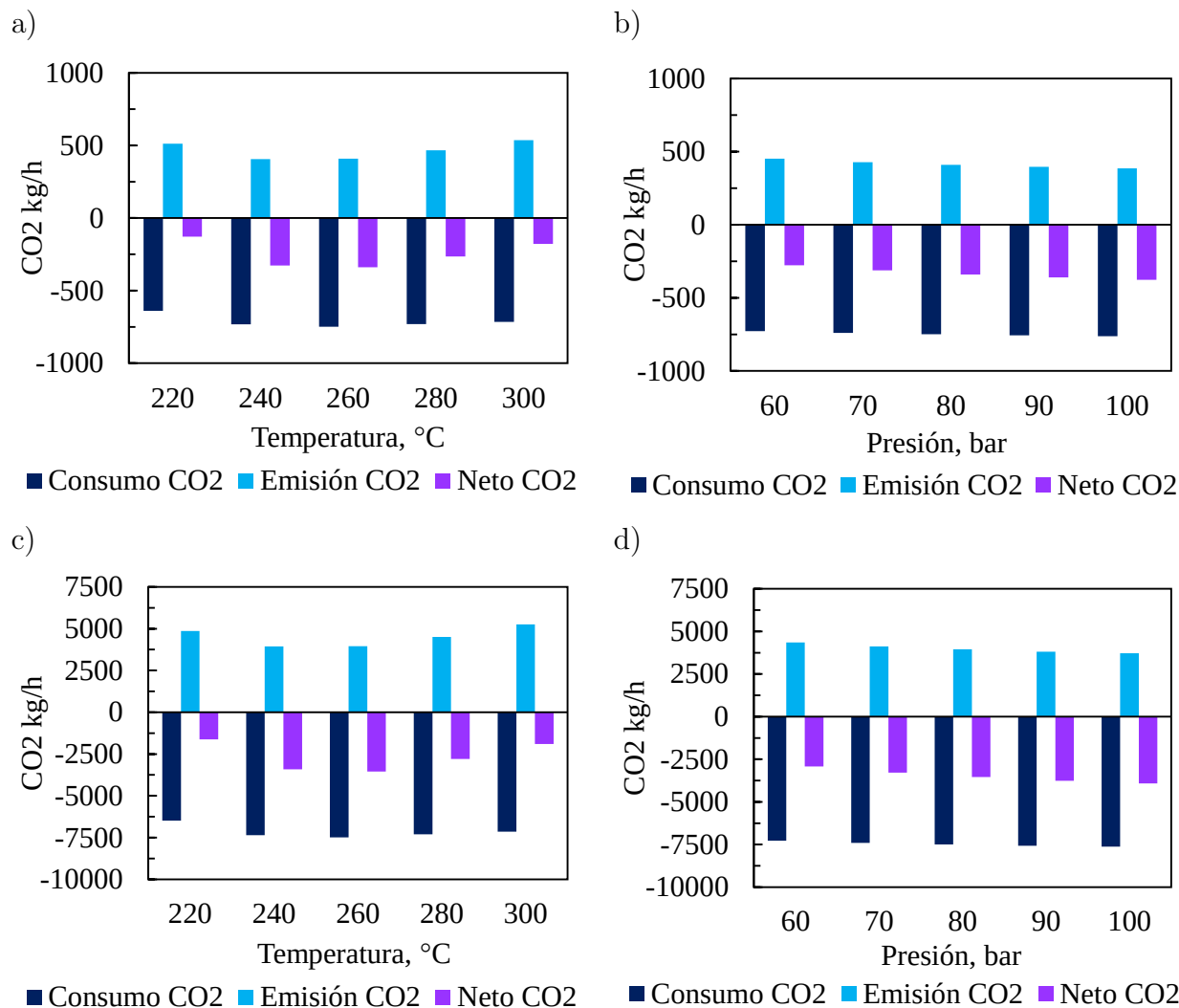


Figura 5.7: Resultados de las emisiones de CO₂ para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión y para un flujo F1 de 10 ton/h, según c) Temperatura y d) Presión.

El análisis de la Figura 5.7 muestra una tendencia consistente tanto al variar la temperatura como la presión. Se observa que, a medida que aumenta el flujo de alimentación, el consumo de CO₂ y las emisiones del proceso incrementan de manera proporcional. Esto se debe a que un mayor flujo de alimentación implica una mayor cantidad de CO₂ disponible para reaccionar, aumentando tanto su consumo como su emisión, resultando en un mayor valor neto de CO₂.

Respecto a la variación de la temperatura en el rango de 220°C a 300°C, se observa que el consumo de CO₂ sigue una tendencia creciente. Esto sugiere que las condiciones térmicas más elevadas favorecen las reacciones que consumen CO₂, como la hidrogenación del CO₂ para la producción de metanol. No obstante, las emisiones de CO₂ también aumentan levemente con la

temperatura, probablemente debido a la descomposición de subproductos o a la reacción inversa en condiciones térmicas elevadas. A pesar de este incremento en emisiones, el valor neto de CO₂ sigue siendo negativo, lo que implica que el proceso sigue siendo carbono negativo.

La variación de la presión en el rango analizado, correspondiente a 60 bar a 100 bar, se aprecia que tanto el consumo como la emisión de CO₂ aumentan. La presión elevada mejora la conversión del CO₂, dado que favorece las reacciones hacia productos condensables como el metanol, resultando en una reducción neta de CO₂ de 0.61 kg por cada kilogramo de metanol producido.

Al comparar los dos escenarios de flujo de alimentación (1 ton/h y 10 ton/h), se nota que el consumo y la emisión de CO₂ aumentan proporcionalmente con el flujo. No obstante, en ambos casos, el valor neto de CO₂ es negativo, independientemente del flujo de alimentación.

5.5 Análisis Económico

En esta sección se presentan los resultados del costo nivelado (LCO_{CH_3OH}), junto con el desglose de los costos de capital (CAPEX) y de los costos operacionales (OPEX). Luego se realiza un análisis de costos, comparando el costo nivelado de metanol verde obtenido en este trabajo con el costo del metanol gris del mercado.

5.5.1 Costo Nivelado

A continuación se presentan los resultados del costo nivelado y su relación con la producción de metanol verde, obtenido a través de simulaciones en el rango operacional estudiado, considerando los flujos de alimentación de 1 y 10 ton/h, variando la temperatura con una presión constante de 80 bar, y variando la presión manteniendo una temperatura constante de 260°C.

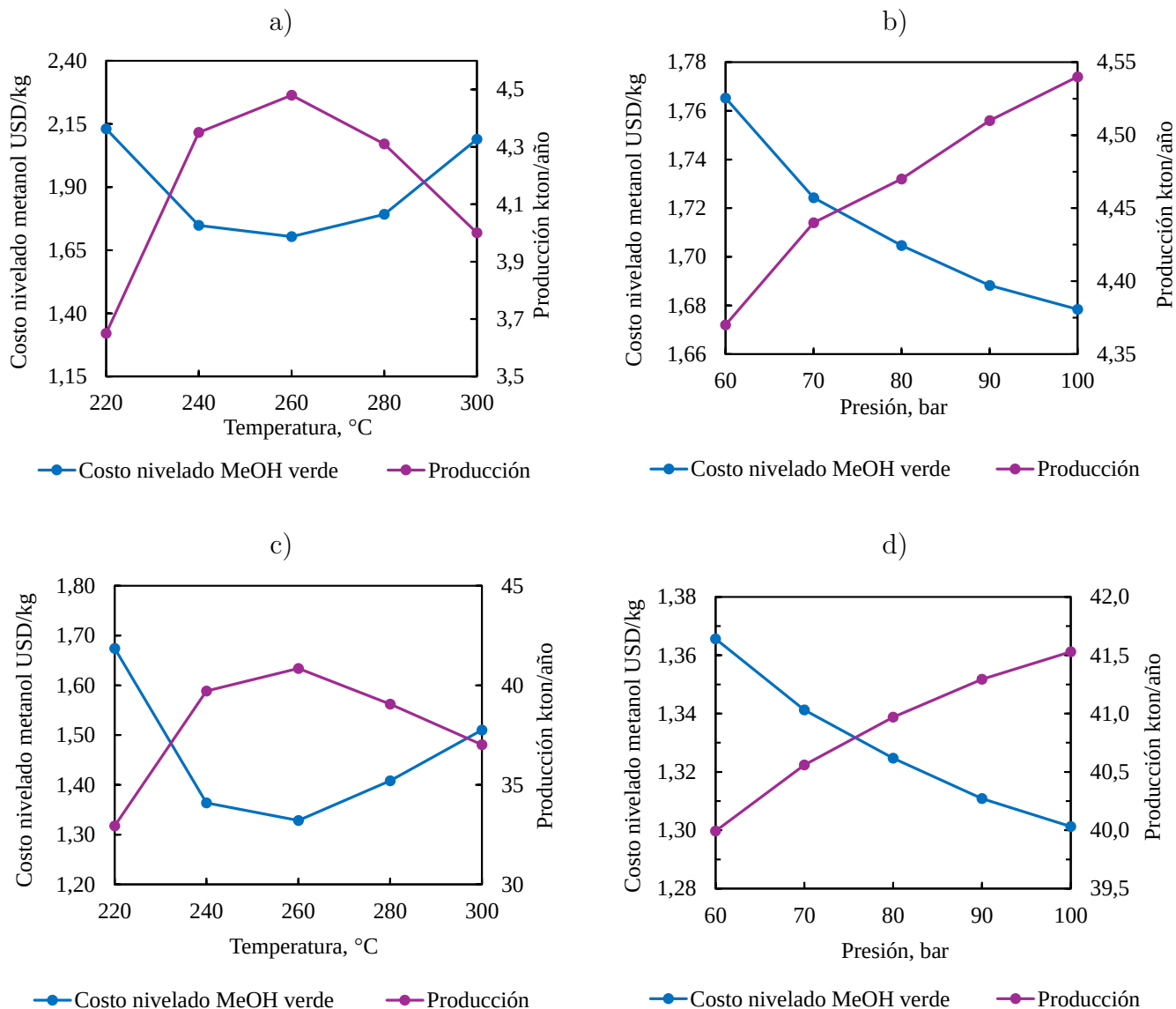


Figura 5.8: Resultados del costo nivelado y la producción de metanol, para F1 de 1 ton/h variando a) Temperatura y b) Presión; y para F1 de 10 ton/h variando c) Temperatura y d) Presión.

La Figura 5.8 presenta los resultados del costo nivelado del metanol verde en función de la temperatura y la presión, considerando flujos de alimentación de 1 ton/h y 10 ton/h. En las figuras 5.8 a) y c), se analiza la variación del costo nivelado respecto con la temperatura. Se observa que para ambos flujos de alimentación analizados, el costo disminuye a medida que la temperatura aumenta y luego de los 260°C el costo comienza a incrementarse. Se alcanza el costo mínimo de 1.33 USD/kg a los 260°C con F1 de 10 ton/h. Esto sugiere que, para el intervalo de temperaturas estudiado entre 220°C y 300°C, la temperatura óptima para maximizar la eficiencia económica y la

producción del proceso es a los 260°C.

Por otra parte, las figuras 5.8 b) y d) muestran la variación del costo nivelado con la presión. En este caso, el costo disminuye al incrementar la presión dentro del rango analizado, alcanzando un valor mínimo de 1.3 USD/kg a los 100 bar con F1 de 10 ton/h. También se puede observar que la producción de metanol aumenta con la presión hasta alcanzar un valor máximo de 41.5 kton/año en el rango de presión estudiado. Estos resultados destacan la importancia de operar a altas presiones para optimizar el rendimiento del proceso y confirman la evidencia ya que son consistentes con la literatura (Sá, 2014).

5.5.2 Costos de Capital (CAPEX)

La Figura 5.9 muestra los costos de capital para un flujo F1 de 1 ton/h en función de la temperatura y la presión. Los costos están desglosados en las categorías: Otros, Administrativos, Contingencia, Infraestructura y Equipos, cada uno representado por un color distinto en las barras apiladas.

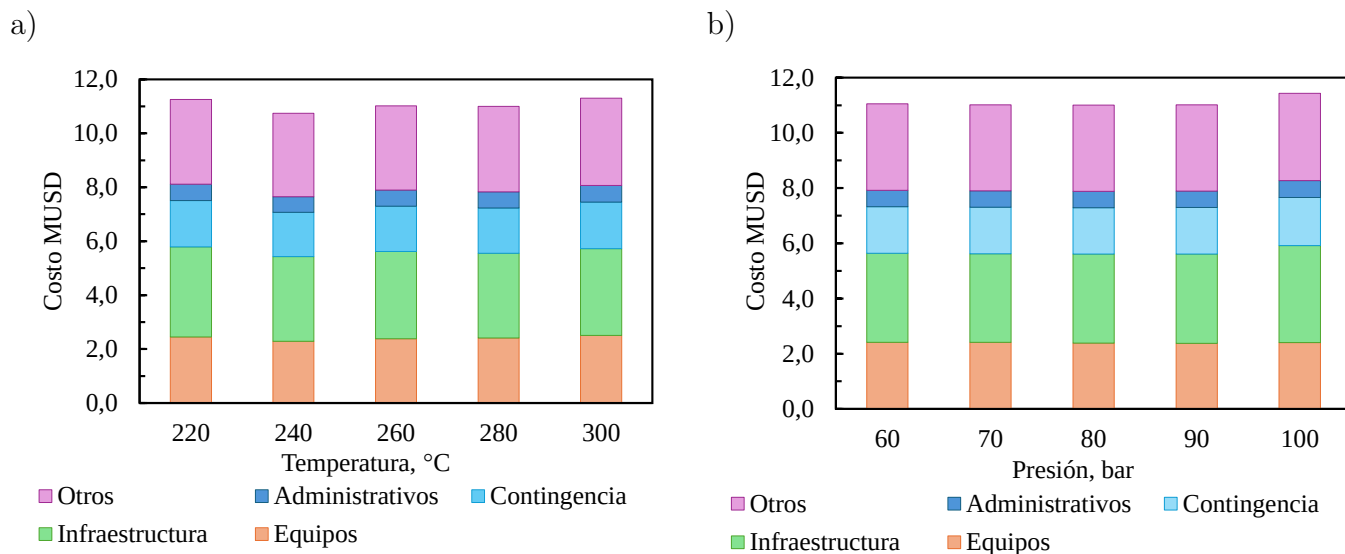


Figura 5.9: Costos de capital para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

La Figura 5.9 a) presenta la variación de los costos de capital en función de la temperatura, observándose una disminución del costo al pasar de los 220°C a los 240°C, con un valor de costo mínimo dentro del rango estudiado de 10.7 MUSD, para luego identificar un leve incremento en los costos a medida que la temperatura aumenta a 300°C, hasta alcanzar un valor de 11.3 MUSD.

Por otro lado, la Figura 5.9 b) ilustra los costos en función de la presión en un rango de 60 bar a 100 bar. A diferencia del comportamiento observado con la temperatura, los costos de capital no muestran una tendencia clara de aumento o disminución con la presión, manteniéndose relativamente constantes con un costo de 11 MUSD en el rango analizado, solo distinguiéndose un costo levemente mayor a los 100 bar, alcanzando un valor máximo de 11.4 MUSD.

Tanto para el caso de la temperatura como para la presión se puede identificar que la inversión en Infraestructura, Otros y Equipos son los que más influyen al costo final. Además, los resultados indican que para un flujo F1 de 1 ton/h, la temperatura tiene un impacto considerable en los costos de capital, mientras que la presión no afecta significativamente estos costos dentro del rango estudiado.

La Figura 5.10 muestra los costos de capital para un flujo F1 de 10 ton/h en función de la temperatura y la presión, siendo los costos divididos en las categorías: Equipos, Infraestructura, Contingencia, Administrativos y Otros.

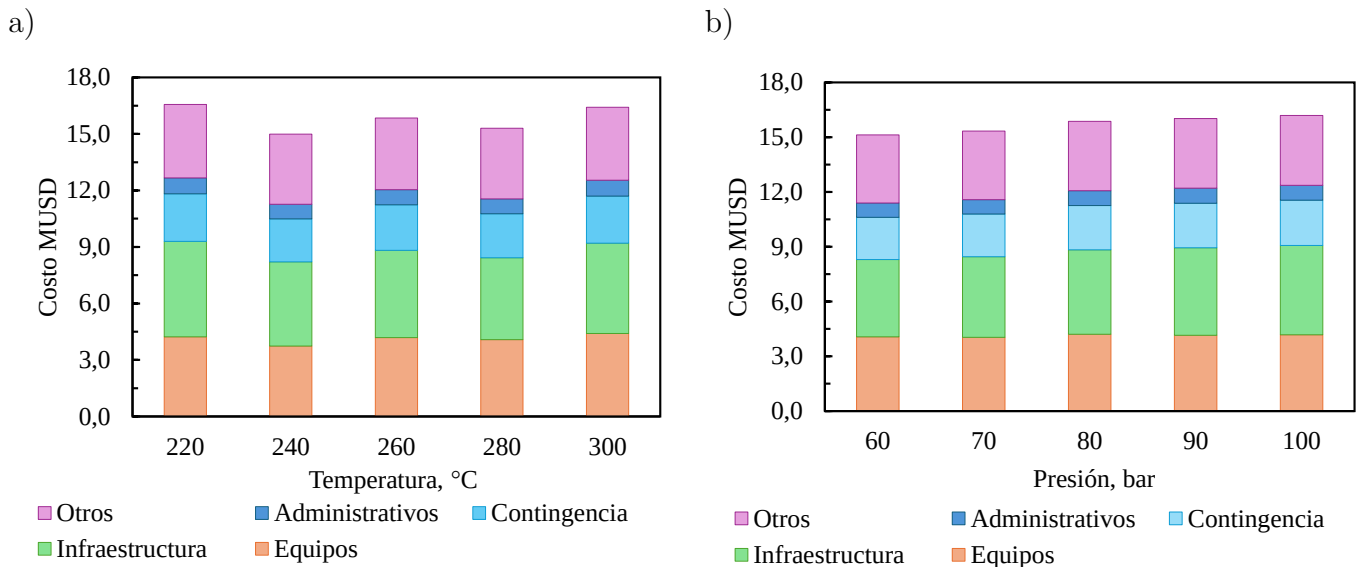


Figura 5.10: Costos de capital para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

En la Figura 5.10 (a), que presenta los costos en función de la temperatura, se distingue que entre 220°C y 240°C, el costo disminuye; sin embargo, al alcanzar los 260°C, este muestra un incremento. Posteriormente, entre 260°C y 280°C, el costo vuelve a disminuir, mientras que a 300°C se observa un aumento nuevamente. El costo mínimo dentro del rango analizado corresponde a 15 MUSD a una temperatura de 240°C.

En la Figura 5.10 b), que ilustra los costos en función de la presión, se observa que los costos aumentan levemente a medida que se incrementa la presión de 60 bar a 100 bar, siendo el costo mínimo un valor de 15.1 MUSD a una presión de 60 bar.

Las variaciones en los costos de capital son menos pronunciadas a los cambios de la presión que con la temperatura. Esto se debe porque el cambio de temperatura dentro del rango estudiado tiene un impacto directo en los materiales a utilizar tanto en los equipos como en la infraestructura del proceso, para ambos flujos analizados.

La Figura 5.11 muestra dos categorías: costo del equipo y costo de instalación. El costo del equipo corresponde al costo básico de cada equipo individual, mientras que el costo de instalación representa la suma total de los costos directos de materiales y mano de obra asociados con el equipo. Cabe mencionar que la herramienta Aspen Process Economic Analyzer (APEA) no presenta los costos de los equipos Mezclador (E01) y Separador (E05), por lo tanto, no se incluyen en el análisis.

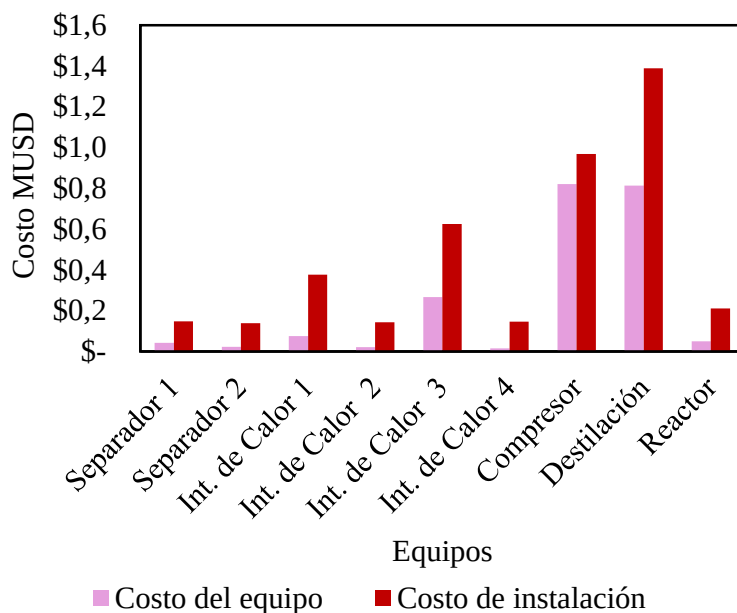


Figura 5.11: Costos de los equipos y costo de su instalación para un flujo F1 de 1 ton/h, para una temperatura de 260°C y una presión de 80 bar.

Los resultados de la Figura 5.11 muestran que para un flujo F1 de 1 ton/h, los costos de instalación son más altos que los costos de los equipos. El intercambiador de calor 1, identificado en la Figura 4.2 como el equipo E03, tiene un costo de instalación significativamente mayor que su costo de equipo. Similarmente, el intercambiador de calor 3 con un valor cercano a 1 000 000 USD,

mientras que su costo de equipo es considerablemente menor, con un valor de 300 000 USD. La columna de destilación destaca con el costo de instalación más alto, aproximadamente 1 400 000 USD, seguido por el costo de instalación del compresor de 1 000 000 USD. Por otra parte, la unidad con mayor costo de equipo corresponde al compresor, con un valor cercano a 800 000 USD.

Al igual que en la Figura 5.11, en la Figura 5.12 se distinguen dos categorías: costo del equipo y costo de instalación. Cabe destacar que en este análisis no se incluyen los costos asociados al Mezclador (E01) ni al Separador (E05).

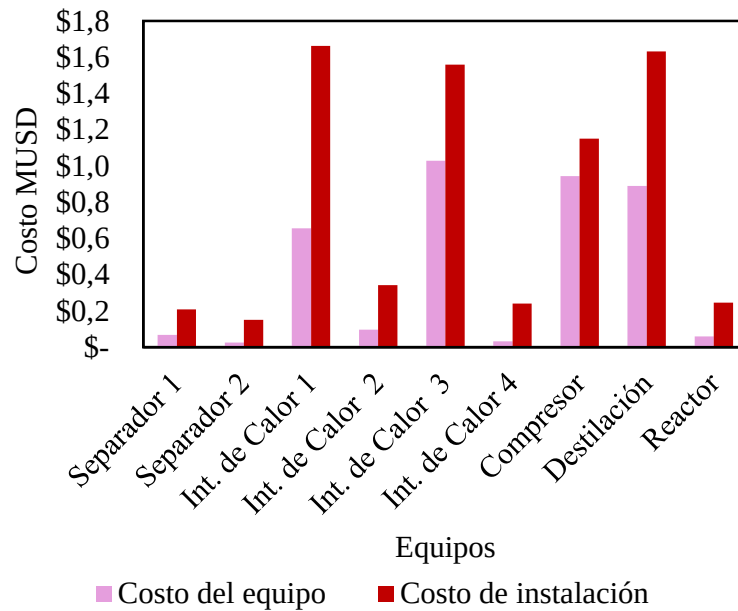


Figura 5.12: Costos de los equipos y costo de su instalación para un flujo F1 de 10 ton/h, para una temperatura de 260°C y una presión de 80 bar.

Desde la Figura 5.12 se observa que para un flujo F1 de 10 ton/h, los intercambiadores de calor 1 y 3, así como el compresor y la columna de destilación tienen costos de instalación significativamente más altos en comparación con sus costos de equipo. En particular, el intercambiador de calor 1 y la columna de destilación tienen los costos de instalación más altos, superando los 1 600 000 USD. Junto con esto, el intercambiador de calor 3 posee el mayor costo de equipo, con un valor cercano al 1 000 000 USD. Por otro lado, los separadores 1, 2, el intercambiador de calor 4 y el reactor tienen costos de instalación y de equipo relativamente bajos en comparación con las otras unidades, con valores menores a los 250 000 USD.

5.5.3 Costos Operacionales (OPEX)

La Figura 5.13 presenta los costos operacionales para un flujo F1 de 1 ton/h según la temperatura y la presión. Los costos se dividen en las siguientes categorías: CO₂ y H₂ como materia prima, Administración, Cargos operativos, Mantenimiento, Gastos generales, Catalizador, Servicio y Labor operacional.

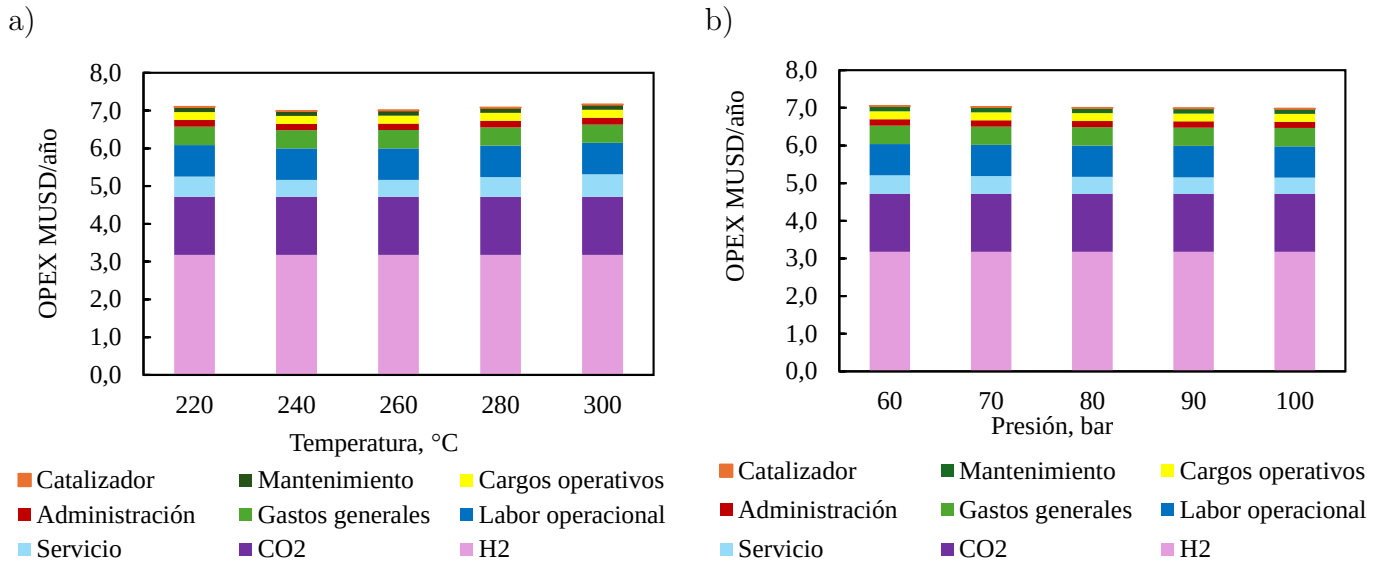


Figura 5.13: Costos operacionales para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

En la Figura 5.13 a) se observa una disminución en el costo operacional desde los 220°C a 240°C, y luego de los 260°C se distingue un leve incremento en los costos operacionales a medida que la temperatura aumenta. El menor costo operacional es de 7.0 MUSD/año en las temperaturas 240°C y 260°C, mientras que se obtiene el mayor costo operacional con un valor de 7.2 MUSD/año a los 300°C, la mayor temperatura estudiada en este trabajo. Se puede identificar que la categoría que más afecta al costo corresponde a la materia prima H₂.

En la Figura 5.13 b) los costos operacionales no muestran una tendencia clara de aumento o disminución con la variación de la presión. Los costos se mantienen relativamente constantes con un valor total de 7.0 MUSD/año en todo el rango de presiones estudiado. En este caso también es significativamente mayor el costo del H₂ verde en comparación con las otras categorías analizadas.

A partir de estos resultados, se observa que para un flujo F1 de 1 ton/h, la variación de temperatura tiene un leve impacto en los costos operacionales, mientras que modificar la presión

no afecta considerablemente a estos costos dentro del rango estudiado.

La Figura 5.14 corresponde a los resultados de los costos operacionales para un flujo F1 de 10 ton/h según las variables: temperatura y presión. Los costos están desglosados en las categorías: CO₂ y H₂ como materia prima, Administración, Cargos operativos, Mantenimiento, Gastos generales, Catalizador, Servicio y Labor operacional, representadas por distintos colores en las barras apiladas.

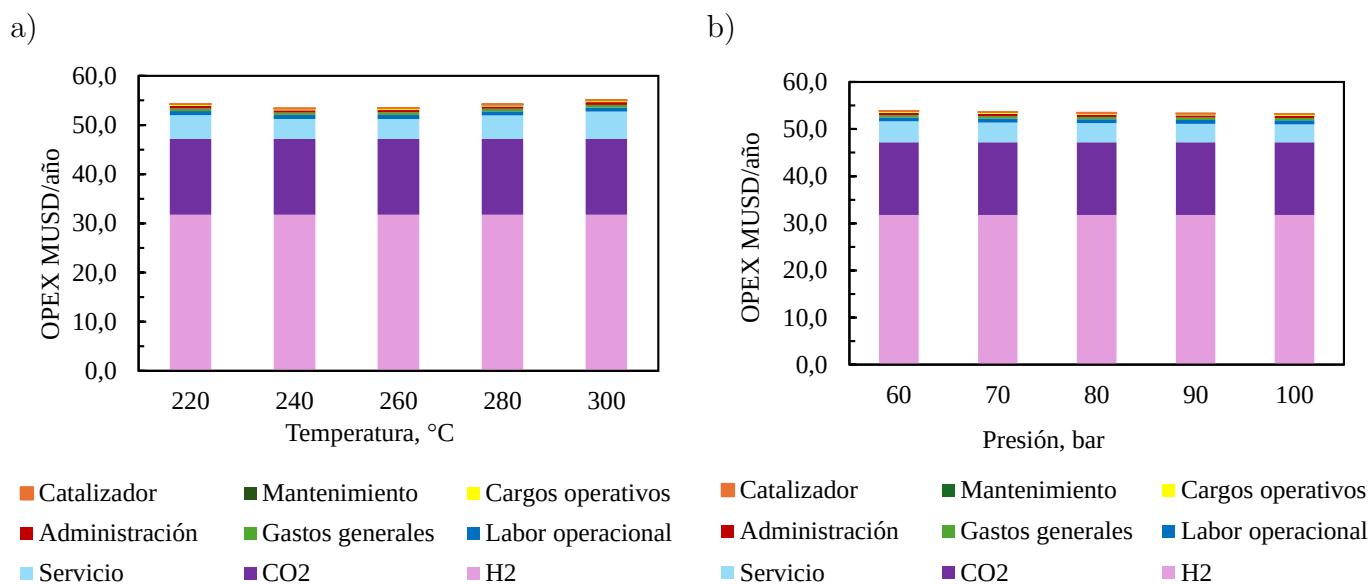


Figura 5.14: Costos operacionales para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

En la Figura 5.14 a), que presenta el OPEX en función de la temperatura, muestra una leve disminución en el costo desde los 220°C hasta los 240°C, para luego pasar a un leve incremento de los costos a medida que la temperatura aumenta de 240°C a 300°C. Se observa que el mayor costo operacional es a los 300°C con un valor de 55.1 MUSD/año, mientras que el menor costo operacional es de 53.4 MUSD/año a las temperaturas 240°C y 260°C.

En la Figura 5.14 b), que ilustra los costos en relación con la presión, se aprecia que los costos totales poseen una leve tendencia a disminuir, al variar la presión dentro del rango. Se puede observar que el valor máximo de costo es de 53.9 MUSD/año a los 60 bar, mientras que valor mínimo de costo es de 53.2 MUSD/año a los 100 bar. Este comportamiento sugiere que, en el rango de presiones estudiado, la presión no tiene un efecto tan pronunciado en los costos operacionales como la temperatura.

Para ambos flujos de alimentación estudiados, de 1 y 10 ton/h, la temperatura es un factor determinante en la variación de los costos operacionales, mientras que la presión muestra una

influencia mínima dentro del rango analizado. En cada caso, se observa que el costo del H₂ verde como materia prima es el principal factor que determina los costos operacionales, pese a que su flujo y composición permanecen constantes dentro de cada análisis. Esto se debe a que el H₂ verde es el componente más costoso del proceso, destacándose significativamente frente a otras variables.

Esto tiene sentido debido que para producir 1 kg de metanol a partir de CO₂ capturado y H₂ verde se requiere de 1.375 kg de CO₂ y 0.1875 kg de H₂ verde. Considerando que el precio del H₂ verde de 3 USD/kg (Diario Motor, 2024) y que CO₂ capturado tiene un valor de 200 USD/ton (Bos et al., 2020), el costo de asociado a las materias primas es de 0.8375 USD por kg de metanol producido, donde el mayor porcentaje del costo es a causa del precio del H₂ verde.

Con el objetivo de estudiar de manera más detallada la contribución de las demás categorías a los costos operacionales, se opta por excluir el impacto de las materias primas y realizar un nuevo análisis. La Figura 5.15 ilustra los costos operacionales para un flujo F1 de 1 ton/h según la temperatura y la presión, donde las categorías analizadas incluyen: Administración, Cargos operativos, Mantenimiento, Gastos generales, Catalizador, Servicio y Labor operacional, cada una representada por un color diferente en las barras apiladas.

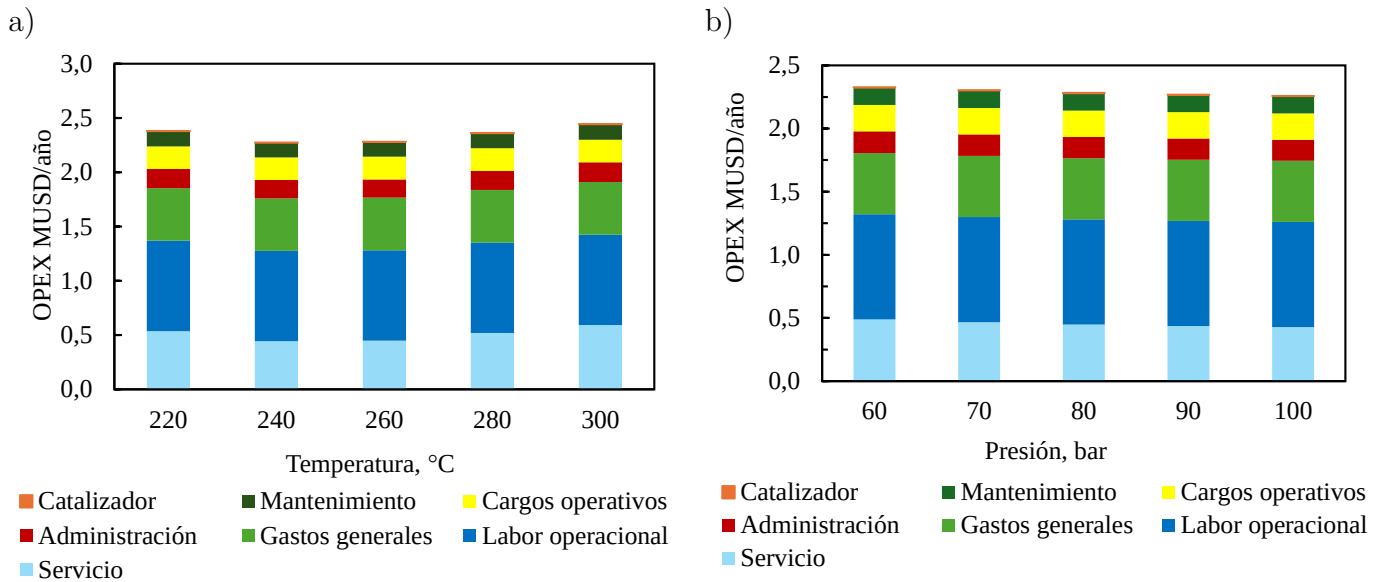


Figura 5.15: Costos de operación, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

En la Figura 5.15 a), que presenta los costos operacionales en función de la temperatura, se distingue que el OPEX disminuye levemente desde los 220°C hasta los 260°C, y luego se incrementa a medida que la temperatura alcanza los 300°C. Se observa que el menor costo se obtiene a los

240°C y a los 260°C con un valor de 2.28 MUSD/año, mientras que el mayor costo es de 2.45 MUSD/año a los 300°C.

La Figura 5.15 b) muestra los costos operacionales en función de la presión, y se percibe una leve tendencia a disminuir los costos totales al aumentar la presión, iniciando con un costo máximo de 2.33 MUSD/año a los 60 bar, y terminando con un valor mínimo dentro del rango analizado de 2.26 MUSD/año a los 100 bar.

En la Figura 5.16 se observa que la categoría que más influye en el OPEX para un flujo F1 de 1 ton/h corresponde a la Labor operacional, con un valor constante de 0.8 MUSD/año. En algunos casos, la segunda categoría con mayor impacto son los Servicios, cuyos costos varían dependiendo de la simulación realizada. Por otro lado, los Gastos generales también tienen un impacto significativo, pero se mantienen como un valor constante.

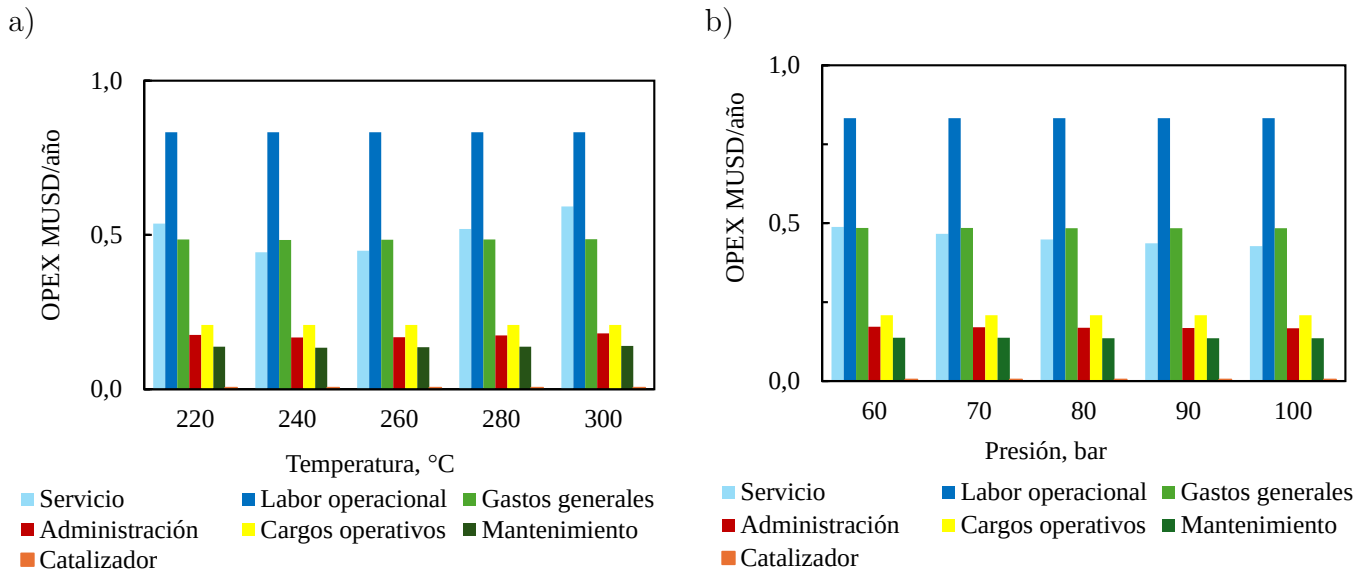


Figura 5.16: Desglose de costos de operación, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 1 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

De la Figura 5.17 se puede observar como se comportan los costos operacionales para un flujo F1 de 10 ton/h, con las categorías de: Administración, Cargos operativos, Mantenimiento, Gastos generales, Catalizador, Servicio y Labor operacional.

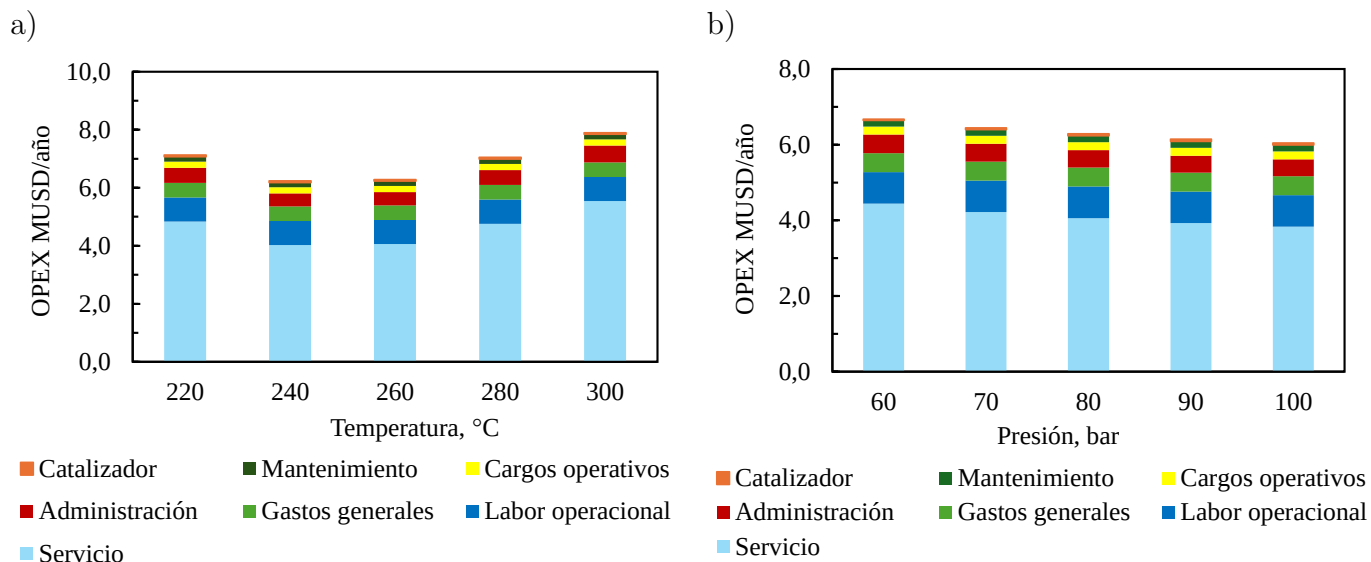


Figura 5.17: Costos operacionales, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

En la Figura 5.17 a) se observan los costos operacionales según la temperatura, con una tendencia decreciente desde los 220°C hasta alcanzar un mínimo de 6.2 MUSD/año en las temperaturas 240°C y 260°C. Luego, el costo va en aumento a medida que la temperatura incrementa, alcanzando un costo máximo de 7.9 MUSD/año a los 300°C.

La Figura 5.17 b), que representa los costos operacionales variando con la presión, se percibe una tendencia a la disminución de los costos con respecto al aumento de la presión. Se observa que inicia con un costo máximo de 6.7 MUSD/año a los 60 bar, mientras que el mínimo costo dentro del rango estudiado posee un valor de 6.0 MUSD/año a los 100 bar.

De la Figura 5.18 se puede observar que para el caso de un F1 de 10 ton/h, la variable que más influye en el OPEX es el Servicio, el cual va variando dependiendo de la simulación realizada.

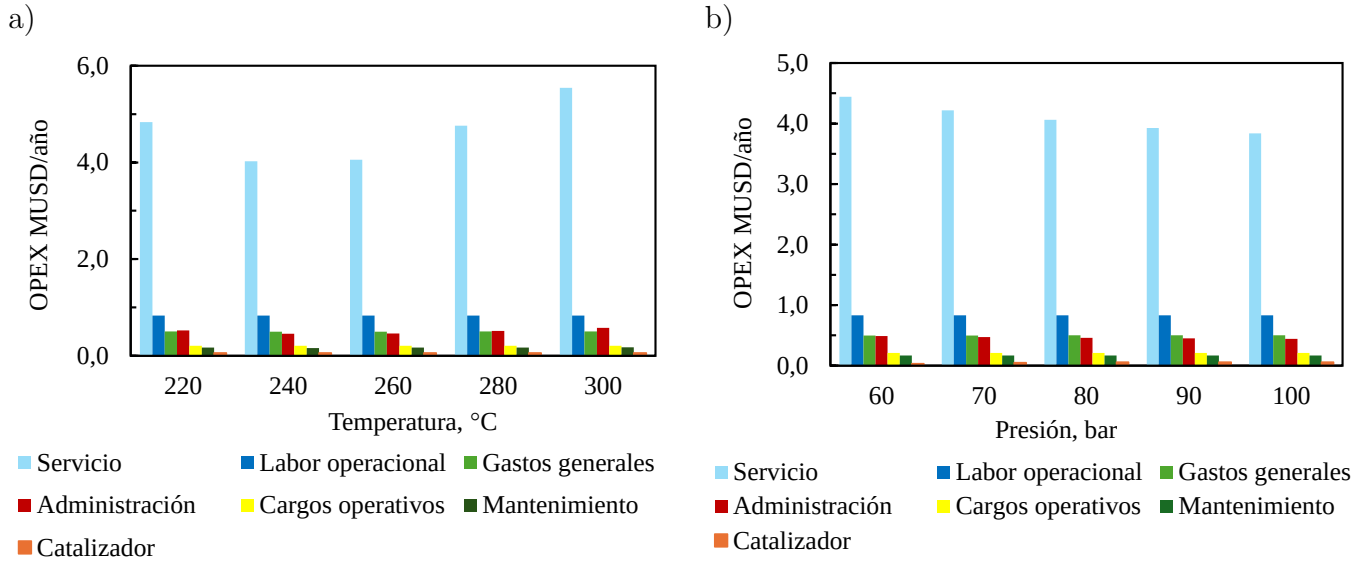


Figura 5.18: Desglose costos operacionales, sin considerar las materias primas, para un flujo F1 de 10 ton/h, según a) Temperatura y b) Presión.

En resumen, para ambos flujos de alimentación trabajados, se observan diferencias con la categoría con mayor influencia, siendo para 1 ton/h la Labor operacional, mientras que para 10 ton/h corresponde a los Servicios. Por otro lado, en todos los casos estudiados, se identifica un comportamiento similar dentro del rango analizado: el menor costo de OPEX se obtiene en las temperaturas 240°C y 260°C, y a una presión de 100 bar.

5.5.4 Análisis de costos

Como se analizó a partir de la Figura 5.8 d), el menor costo nivelado obtenido mediante las simulaciones es de 1.3 USD/kg, considerando una producción anual de metanol de 41.5 kton, con una composición molar de alimentación $y_{(H_2)} : y_{(CO_2)} = 3 : 1$. Las condiciones operacionales óptimas dentro de los rangos de estudio utilizado considera una presión de 100 bar, una temperatura de 260°C y un flujo de alimentación de 10 ton/h. En la Figura 5.19 se presenta un resumen de los costos obtenidos mediante barras, mientras que la línea gris indica el costo del metanol gris producido a partir de combustibles fósiles, considerado con un valor de 0.45 USD/kg (Business Analyt IQ, 2024).

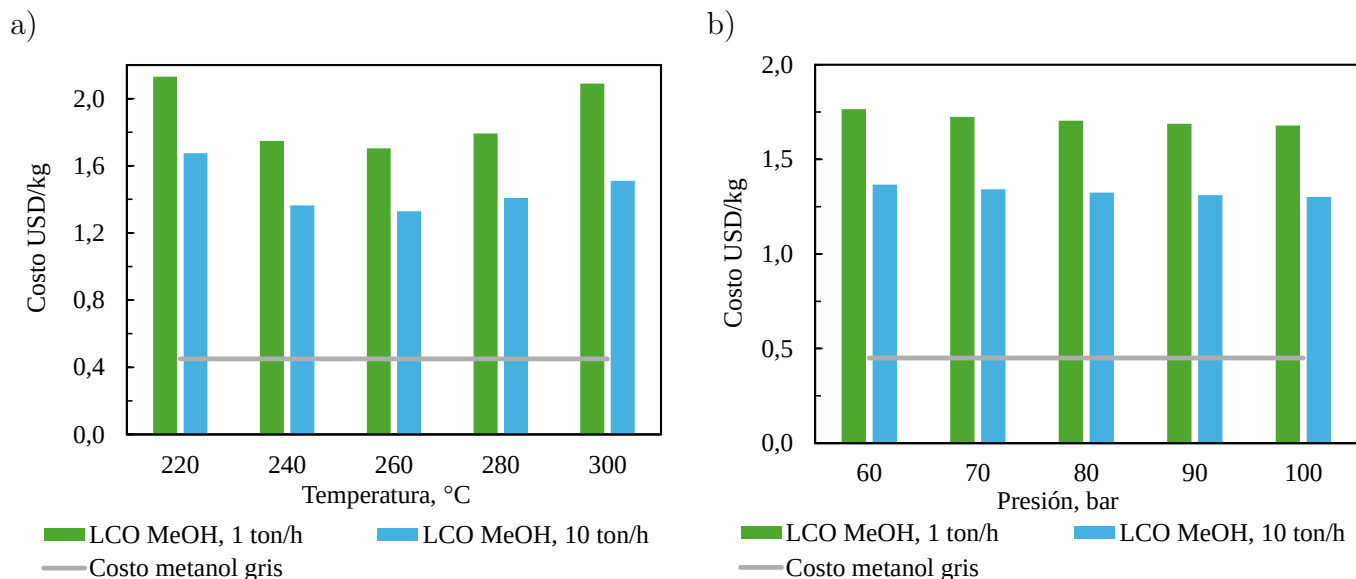


Figura 5.19: Comparación del costo nivelado del metanol verde v/s el metanol en el mercado, con un flujo de 1 y 10 ton/h, variando a) Temperatura y b) Presión.

De la Figura 5.19 a), el mayor costo nivelado de metanol verde obtenido tiene un valor 4.7 veces mayor que el costo del metanol gris, mientras que en la Figura 5.19 b) se puede distinguir que el menor costo nivelado de metanol verde es 2.9 veces mayor que el costo del metanol de origen fósil. Estos resultados son aceptables debido a que el metanol verde puede ser clasificado como un producto diferenciado de mayor calidad, y logrado ser comercializado bajo una etiqueta “premium” por sus características de sostenibilidad.

En el rango estudiado se observa que hay poca sensibilidad del costo a la razón de flujo. Esto se debe a que las simulaciones se realizaron con una composición molar de alimentación al proceso con un valor fijo, en proporción estequiométrica, lo que impide analizar con mayor detalle la influencia de esta variable en el costo total.

La temperatura, por otro lado, se identificó como una variable crítica en el análisis. La temperatura óptima es de 260°C dentro del rango evaluado, ya que temperaturas más bajas, como 220°C y 240°C, no permiten alcanzar el equilibrio de reacción, lo que afecta negativamente la producción de metanol. En contraste, temperaturas más altas, como 280°C y 300°C, incrementan los costos debido a la necesidad de cambiar el tipo de intercambiador de calor (E08) y su servicio asociado. Esto incrementa los costos de capital y los costos operacionales, afectando principalmente las categorías Infraestructura y Servicios, lo que impacta significativamente el costo total del proceso.

Por otro lado, se pudo notar que el costo posee una baja sensibilidad a la presión, teniendo una variación poco significativa dentro del rango analizado. Sin embargo, se observa una tendencia a disminuir el costo a medida que aumenta la presión, con un valor óptimo de 100 bar. Esta condición favorece una mayor producción de metanol, lo que contribuye a la reducción del costo nivelado del metanol.

Se identificó en el análisis de los costos de capital que el proceso de separación contribuye significativamente al costo total, debido a que la columna de destilación representa uno de los equipos más costosos tanto en términos de instalación como de operación.

En el análisis de los costos operacionales se observa que el costo del H_2 verde, utilizado como materia prima, tiene una influencia determinante. Esto se debe a que es el componente más caro del proceso, sobresaliendo considerablemente en comparación con las demás categorías analizadas. Esto concuerda con lo reportado en la literatura, en donde el alto costo es debido al alto precio de la electricidad y del electrolizador utilizado para su producción (Bos et al., 2020; Adnan and Kibria, 2020; Roode-Gutzmer et al., 2019)

Dentro del desglose de costos, se destaca que los costos de capital (CAPEX) poseen un valor que está dentro del mismo orden de magnitud que los costos operacionales (OPEX) de un año, por lo tanto, el costo nivelado del metanol está correlacionado al OPEX, que gana mayor relevancia al estar directamente relacionados con la duración del proyecto, considerado de 20 años.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

El modelo implementado en esta memoria se valida exitosamente a partir del modelo cinético de Bussche and Froment (1996), confirmando su capacidad para predecir con precisión el comportamiento del reactor de hidrogenación, lo cual es fundamental para estudiar y optimizar el proceso.

Se identifica como punto óptimo dentro del rango de estudio operar a una temperatura de 260°C y a una presión de 100 bar, en donde se distingue una correlación entre el óptimo químico y el económico. En estas condiciones, se maximiza la conversión, la selectividad y el rendimiento del proceso, mientras que se minimiza el costo nivelado de producción de metanol. Este punto óptimo es consistente con los valores reportados en la literatura, lo que respalda la validez de los resultados obtenidos en el trabajo.

Específicamente, la presión elevada dentro del rango analizado mejora significativamente el desempeño del proceso, mientras que temperaturas superiores a 260°C tienden a disminuir la eficiencia por la formación de subproductos y la reversibilidad de la reacción. Por otro lado, el incremento del flujo de alimentación de 1 a 10 ton/h disminuye el costo nivelado, lo que evidencia el impacto positivo del aumento en la capacidad de procesamiento sobre el proceso y permite alcanzar una producción anual máxima de 41.5 kton en el punto óptimo identificado dentro del rango trabajado.

En cuanto al costo nivelado de producción del metanol verde, se estima en 1.3 USD/kg bajo las condiciones óptimas, siendo 2.9 veces superior al costo del metanol gris, estimado en 0.45 USD/kg. El costo del metanol verde está principalmente influido por el costo de las materias primas, con un aporte de 0.8375 USD por kilogramo de metanol producido, donde el costo del H₂ verde se

identifica como el componente más significativo, con un precio de 3 USD/kg, lo que representa el mayor desafío económico del proceso. Por esto, el desarrollo de tecnologías que reduzcan el costo del H_2 verde es crucial para la competitividad del metanol verde, ya que este componente representa una parte significativa del costo total de producción.

6.1 Recomendación

Para futuras investigaciones, se sugiere realizar un estudio paramétrico que considere variaciones en la relación molar de H_2 verde y CO_2 de la alimentación, además de asegurar de que la relación se mantenga a la entrada del reactor de hidrogenación. Asimismo, sería valioso incluir CO como componente adicional en la corriente de entrada, para analizar su efecto en parámetros clave como la conversión, la selectividad, el rendimiento y los costos asociados.

En cuanto al análisis económico, se recomienda incorporar el impacto del transporte de los equipos desde el país de origen hasta el lugar de instalación, con el fin de proporcionar una estimación más realista y detallada de los costos totales del proceso, además de llevar a cabo un análisis de sensibilidad económica considerando escenarios pesimistas y optimistas en relación con los costos de las materias primas. También se sugiere valorizar los productos CO_2 , CO y H_2O , los cuales pueden reintegrarse al sistema, influyendo en los costos.

Adicionalmente, se sugiere evaluar el desempeño de diferentes tipos de catalizadores, ampliar el rango de exploración de la presión y aumentar el flujo de alimentación considerado en el estudio para enriquecer la comprensión del proceso y proporcionar una base más sólida para la optimización y escalamiento industrial.

En el contexto de la optimización energética del proceso, se recomienda implementar una estrategia de integración térmica mediante el aprovechamiento de la energía liberada por el reactor que genera excedentes térmicos, conectándola con aquellos equipos que requieren energía adicional. Para ello, se sugiere realizar un análisis detallado de los perfiles térmicos de cada equipo, identificando aquellos con potencial de recuperación energética y aquellos con necesidades de calentamiento.

Referencias

- Acciona (2020). ¿Qué es el cambio climático? Obtenido de https://www.acciona.com/es/cambio-climatico/?_adin=02021864894.
- Adnan, M. A. and Kibria, M. G. (2020). Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways. *Applied Energy*, 278.
- Alsuhaibani, A. S., Afzal, S., Challiwala, M., Elbashir, N. O., and El-Halwagi, M. M. (2020). The impact of the development of catalyst and reaction system of the methanol synthesis stage on the overall profitability of the entire plant: A techno-economic study. *Catalysis Today*, 343:191–198.
- Arab, S., Commenge, J. M., Portha, J. F., and Falk, L. (2014). *Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths*, volume 92. Institution of Chemical Engineers.
- Aspen Technology, Inc. (2020). Obtenido de <https://web.ist.utl.pt/ist11038/acad/Aspen/AspUserGuide10.pdf>. Aspen Plus User Guide Version 10.2.
- Beswick, R. R., Oliveira, A. M., and Yan, Y. (2021). Does the green hydrogen economy have a water problem? *ACS Energy Letters*, 6(9):3167–3169.
- Blue World Technologies (2024). Renewable methanol. Obtenido de <https://www.blue.world/renewable-methanol/>.
- Boretti, A. (2013). Renewable hydrogen to recycle co₂ to methanol. *International journal of hydrogen energy*, 38(4):1806–1812.
- Bos, M. J., Kersten, S. R., and Brilman, D. W. (2020). Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and co₂ air capture. *Applied Energy*, 264.

- Bozzano, G. and Manenti, F. (2016). Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 56:71–105.
- Business Analyt IQ (2024). List of indexes. Obtenido de <https://businessanalytiq.com/index/>.
- Bussche, K. M. V. and 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*, 161:1–10.
- Carbon Recycling International (2024). A proven carbon utilisation solution. Obtenido de <https://carbonrecycling.com/>.
- Comisión Europea (2024). Consecuencias del cambio climático. Obtenido de https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_es.
- Couper, J. R. (2005). *Chemical process equipment: selection and design*. Gulf professional publishing.
- D’Adamo, I., Gastaldi, M., Giannini, M., and Nizami, A. S. (2024). Environmental implications and levelized cost analysis of e-fuel production under photovoltaic energy, direct air capture, and hydrogen. *Environmental Research*, 246.
- Diario Motor (2024). Energía y sostenibilidad. Obtenido de <https://www.diariomotor.com/energia-sostenibilidad/hidrogeno-verde-precio-ridiculo/>.
- ENEL (2024). El cambio climático: causas, efectos y remedios. Obtenido de <https://www.enelgreenpower.com/es/learning-hub/transicion-energetica/cambio-climatico-causas-consecuencias>.
- Ghasemi, A., Rad, H. N., Izadyar, N., and Marefati, M. (2024). Optimizing industrial energy: An eco-efficient system for integrated power, oxygen, and methanol production using coke plant waste heat and electrolysis. *Energy Conversion and Management: X*, page 100571.
- GIZ, I. C. e. (2021). Análisis de la captura de carbono para la producción de combustibles sintéticos en chile. Obtenido de <https://4echile.cl/publicaciones/analisis-de-la-captura-de-carbono-para-la-produccion-de-combustibles-sinteticos-en-chile/>.
- Gobierno de Chile (2020). NDC y plan de carbono neutralidad 2050. https://mma.gob.cl/wp-content/uploads/2020/04/20200407_Ministro-Jobet_NDC_V5.pdf.
- Goeppert, A., Olah, G. A., and Prakash, G. K. S. (2018). Toward a sustainable carbon cycle: The methanol economy. *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, pages 919–962.

- Good New Energy (2024). Neutralidad de carbono. Obtenido de <https://goodnewenergy.enagas.es/sostenibles/neutralidad-carbono/>.
- Iberdrola (2024). Metanol verde. Obtenido de <https://www.iberdrola.com/conocenos/nuestra-actividad/hidrogeno-verde/metanol-verde>.
- IPCC (2023). Climate change 2023:synthesis report. contribution of working groups i, ii and iii to the sixth. Obtenido de https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC_AR6_SYR_LongerReport.pdf. [Accessed 01-09-2024].
- Izquierdo, J. F. and Torres, J. F. I. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*, volume 16. Edicions Universitat Barcelona.
- Joo, O. S., Jung, K. D., Moon, I., Rozovskii, A. Y., Lin, G. I., Han, S. H., and Uhm, S. J. (1999). Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas- shift reaction (the camere process). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38:1808–1812.
- Kanuri, S., Vinodkumar, J. D., Datta, S. P., Chakraborty, C., Roy, S., Singh, S. A., and Dinda, S. (2023). Methanol synthesis from co₂ via hydrogenation route: Thermodynamics and process development with techno-economic feasibility analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 40(4):810–823.
- Kiss, A. A., Pragt, J., Vos, H., Bargeman, G., and De Groot, M. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by co₂ hydrogenation. *Chemical engineering journal*, 284:260–269.
- Lange, J.-P. (2001). Methanol synthesis: a short review of technology improvements. *Catalysis Today*, 64:3–8.
- Methanol Institute (2013). Manual de manipulación segura del metanol. Obtenido de <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/Methanol-Safe-Handling-Manual-Final.Spanish.pdf>.
- Methanol Institute (2024). Methanol price and supply/demand. Obtenido de <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>.
- NASA (2024). The effects of climate change. Obtenido de <https://science.nasa.gov/climate-change/effects/>.
- Pratschner, S., Radosits, F., Ajanovic, A., and Winter, F. (2023). 1. techno-economic assessment of a power-to-green methanol plant. *Journal of CO₂ utilization*.

- Redondo, B., Shah, M. T., Pareek, V. K., Utikar, R. P., Webley, P. A., Patel, J., Lee, W. J., and Bhatelia, T. (2019). Intensified isothermal reactor for methanol synthesis. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 143:107606.
- Ritchie and Roser (2024). Our world in data. Obtenido de <https://ourworldindata.org/co2-emissions>.
- Rivera, S. M. (2017). Breve introducción a la teoría de errores y la graficación. Obtenido de https://editorial.uaa.mx/docs/breve_introduccion_teorias_errores.pdf.
- Roode-Gutzmer, Q. I., Kaiser, D., and Bertau, M. (2019). Renewable methanol synthesis. *ChemBioEng Reviews*, 6(6):209–236.
- Sá, J. (2014). *Fuel production with heterogeneous catalysis*. CRC Press.
- Sabogal, D. V. M. (2023). 2. tendencias recientes en aplicaciones de agua electrolizada: áreas de estudio y perspectivas. *Tip revista especializada en ciencias químico-biológicas*.
- Schorn, F., Breuer, J. L., Samsun, R. C., Schnorbus, T., Heuser, B., Peters, R., and Stolten, D. (2021). Methanol as a renewable energy carrier: An assessment of production and transportation costs for selected global locations. *Advances in Applied Energy*, 3.
- Slotboom, Y., Bos, M. J., Pieper, J., Vrieswijk, V., Likoza, B., Kersten, S. R., and Brilman, D. W. (2020). Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 389.
- Sollai, S., Porcu, A., Tola, V., Ferrara, F., and Pettinau, A. (2023). Renewable methanol production from green hydrogen and captured CO₂: A techno-economic assessment. *Journal of CO₂ Utilization*, 68.
- Tan, E. C., Talmadge, M., Dutta, A., Hensley, J., Snowden-Swan, L. J., Humbird, D., Schaidle, J., and Bidy, M. (2016). Conceptual process design and economics for the production of high-octane gasoline blendstock via indirect liquefaction of biomass through methanol/dimethyl ether intermediates. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(1):17–35.
- Tijm, P., Waller, F., and Brown, D. (2001). Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2):275–282.
- Towler Gavin, S. R. (2008). *Chemical engineering design*. Elsevier. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/book/9780080966595/chemical-engineering-design>.
- United Nations Climate Change (2024). El acuerdo de París. Obtenido de <https://unfccc.int/es/acerca-de-las-ndc/el-acuerdo-de-paris>.

- Valenzuela-Venegas, G. and Zeyringer, M. (2023). Studying renewable energy generation variability under future climate scenarios in chile. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, pages EGU–7130.
- Wang, D., Li, J., Meng, W., Liao, Z., Yang, S., Hong, X., Zhou, H., Yang, Y., and Li, G. (2023). A near-zero carbon emission methanol production through co2 hydrogenation integrated with renewable hydrogen: Process analysis, modification and evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 412.
- Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, C. (2013). Design and simulation of a methanol production plant from co2 hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57:38–45.