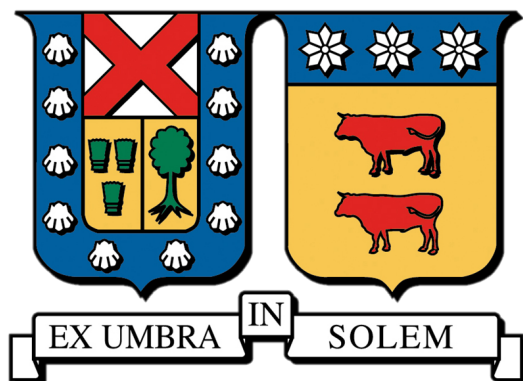


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



OPTIMIZACIÓN DE COMPOSICIÓN DE ENTRADA A REACTOR
DE HIDROGENACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE METANOL
VERDE

CAMILO ANDRÉS VIDAL MEDRANO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO/A CIVIL QUÍMICO/A

GUÍA: IVÁN CORNEJO GARCÍA

CO-REFERENTES: PATRICIO NUÑEZ MUÑOZ

CONSUELO REINAO FISHER

ENERO-2024

Resumen

El crecimiento en las emisiones globales de dióxido de carbono ha causado preocupación debido a la contribución de este compuesto al calentamiento global. En base a esto es que se han buscado nuevos métodos y soluciones para la transición a tecnologías limpias y sin emisiones, tanto en Chile como en el mundo, eligiendo como uno de los vectores candidatos para este cambio el hidrógeno verde. Las dificultades de almacenamiento y transporte de éste han dado paso a estrategias químicas de almacenamiento de su energía, como la reacción de éste y dióxido de carbono capturado para la generación de metanol verde como vector energético.

En el último tiempo se han desarrollado procesos de producción de metanol verde que mejoran el rendimiento de reacción mediante la adición de monóxido de carbono a la alimentación, pero aun existe oportunidad de mejora, optimizando la razón de utilización de estos reactivos para reducir la recirculación de gases no reaccionados, objetivo principal de este trabajo, el cual contribuye a disminuir el costo nivelado del proceso.

Para lograr este objetivo se hace uso de un modelo computacional que determina los flujos y composiciones a lo largo del proceso, siendo este validado a partir de datos bibliográficos. Gracias al modelo y una metodología de estudio paramétrico, se encuentra una tendencia clara con respecto a la recirculación, disminuyendo al ir en aumento la razón CO/CO_2 . Se determina además el mejor punto de operación entre distintas razones de hidrógeno a compuestos de carbono que fuera consecuente con la primera etapa del proceso, eligiendo la que representa un menor valor de recirculación de gases no convertidos, o sea, $H_2 : CO : CO_2 = 0,8334 : 0,1216 : 0,0450$. Se utiliza esta información para diseñar un proceso a escala piloto el cual posteriormente es usado para determinar el tamaño y costo de los equipos, y así poder determinar el costo de inversión necesario para hacer posible el proceso, siendo este comparado con el valor del proceso con la alimentación original. Estos valores corresponden a 1 660 000 y 1 925 000 USD respectivamente.

Con este estudio se determina que es posible encontrar una composición de entrada que disminuya la recirculación de reactivos no convertidos, incluso siendo esta opción más barata que el proceso con alimentación típica en lo que a costos de inversión se refiere. Aun así, es necesario estudiar más a fondo lo que respecta a costos operacionales para poder concluir si efectivamente se puede

llegar a reducir el costo nivelado del proceso.

Abstract

The growth in global carbon dioxide emissions has raised concerns due to its contribution to global warming. In response, new methods and solutions have been sought for the transition to clean and emission-free technologies, both in Chile and globally, with green hydrogen being chosen as one of the candidate vectors for this change. The storage and transportation challenges of green hydrogen have led to the exploration of chemical energy storage strategies, such as the reaction of green hydrogen and captured carbon dioxide to generate green methanol as an energy carrier.

Recent developments have focused on green methanol production processes that enhance reaction efficiency by adding carbon monoxide to the feed, but there is still room for improvement. Optimizing the utilization ratio of these reactants to reduce the recirculation of unreacted gases is the main objective of this work, contributing to lowering the levelized cost of the process.

To achieve this goal, a computational model is employed to determine the flows and compositions throughout the process, validated using bibliographic data. Through the model and a parametric study methodology, a clear trend is identified regarding recirculation, decreasing as the CO/CO_2 ratio increases. The best operating point is also determined among different hydrogen-to-carbon ratios that align with the first stage of the process, choosing the one representing the lowest value of recirculation of unconverted gases, i.e., $H_2 : CO : CO_2 = 0,8334 : 0,1216 : 0,0450$. This information is used to design a pilot-scale process, which is subsequently used to determine the size and cost of the equipment, thus establishing the investment cost required to make the process feasible, compared with the value of the process with the original feed. These values correspond to 1 660 000 and 1 925 000 USD, respectively.

This study determines that it is possible to find an input composition that reduces the recirculation of unreacted reactants, this option being even cheaper in terms of investment costs than the process with typical feed. However, further investigation into operational costs is necessary to conclude whether the levelized cost of the process can indeed be reduced.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis padres, hermanos y familiares que siempre estuvieron ahí para apoyarme en los malos momentos y para compartir mis logros.

Agradecer también a Roser, quien estuvo conmigo en las buenas y en las malas desde que entramos a la universidad, a su familia por aceptarme en su casa como uno más de ellos, a Pablo con quien tuvimos altos y bajos pero siempre fue un apoyo a lo largo de la carrera y a Diego, quien siempre tuvo tiempo para jugar un rato en las largas noches en las que necesitaba una distracción. Por último pero no menos importante al profesor Iván por tenerme tanta paciencia en este largo periodo que representó la memoria y al profesor Patricio, quien siempre me enseñó cosas nuevas y ayudó a resolver los problemas que tenía.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Cambio climático y nuevas energías limpias	1
1.2. Derivados del hidrógeno	5
1.3. Antecedentes del proceso	8
2. Objetivos y Alcances	13
2.1. Objetivo general	13
2.2. Objetivos específicos	13
2.3. Alcances	13
3. Marco Teórico	14
3.1. Materias primas y reacciones principales	14
3.2. Proceso propuesto	15
3.2.1. Etapa previa: RWGSR (R-1)	15
3.2.2. Separación de H_2O (S-1)	16
3.2.3. Hidrogenación (R-2)	16
3.2.4. Condensación y separación Flash (C-1 y SF-1)	21
3.2.5. Acondicionamiento de recirculación y mezcla (Ac-1 y Ac-2)	21
3.2.6. Destilación (D-1)	22
3.2.7. Estimación de costos	22
4. Modelo computacional y diseño experimental	23
4.1. Metodología de evaluación	23
4.1.1. Preparación de la matriz de datos a evaluar	23
4.2. Modelo del proceso	24
4.2.1. Reactor de equilibrio (REquilibrio)	26
4.2.2. Separador flash (SFlash)	26
4.2.3. Validación de cinética del PFR	27

4.2.4. Acondicionamiento de recirculación y mezcla	29
5. Resultados	31
5.1. Resultados obtenidos y análisis	31
5.2. Comparación en un reactor real escala piloto	34
6. Análisis de costos	38
7. Conclusiones y Recomendaciones	49
Bibliografía	51

Índice de tablas

4.1. Estructura general de la matriz de composiciones de alimentación	24
4.2. Parámetros para REquilibrio (Arab et al. (2014))	26
4.3. Parámetros por corriente para SFlash	27
4.4. Fracciones molares por corriente para SFlash	27
4.5. Datos para simulación de modelo experimental	28
4.6. Datos para simulación de modelo experimental (calculados)	28
5.1. Composiciones obtenidas	33
5.2. Recirculación de equilibrio para composición típica	34
5.3. Características del reactor real escala piloto con alimentación óptima	36
5.4. Características del reactor real escala piloto con alimentación estequiométrica	36
5.5. Comparación de reciclo según composiciones a distintos valores de GHSV	37
6.1. Distribución de costos para instalación de una planta industrial	38
6.2. Exponentes de escalamiento para diversos equipos	41
6.3. Corrección de costo de tanques según presión	44
6.4. Costo de los equipos principales en USD 2001 y USD 2022 para reactor propuesto	45
6.5. Costo de la planta piloto (composición propuesta)	45
6.6. Escalamiento del valor estimado para una planta de producción de syngas mediante RWGS	46
6.7. Costo de los equipos principales en USD 2001 y USD 2022 para reactor estequiométrico	46
6.8. Costo de la planta piloto (composición estequiométrica)	47
6.9. Comparación de producciones de metanol	47
6.10. Comparación de CAPEX entre las plantas estudiadas	47

Índice de figuras

1.1. Concentración atmosférica de CO_2 a través del tiempo (NOAA (2023))	1
1.2. Emisiones de CO_{2eq} en Chile (Ministerio de Energía (2020))	3
1.3. Representación de un sistema DAC (Climeworks (2021))	4
1.4. Cadena de valor del metanol (Araya et al. (2020))	6
1.5. Procesos de producción convencionales (de Campos Roseno et al. (2018))	7
1.6. Esquema de producción de metanol según colores (Hickling (2023))	8
1.7. Diagrama y condiciones del proceso CAMERE (Joo et al. (1999))	11
1.8. Diagrama de un proceso de hidrogenación directa de CO_2 (MAN Energy Solutions (2023))	11
3.1. Esquema del proceso propuesto	15
3.2. Representación de un reactor de lecho fijo (Zhu et al. (2022))	17
3.3. Representación de un reactor monolítico (Arab et al. (2014))	17
3.4. Etapas de una reacción catalítica heterogénea (Acevedo et al. (2019))	18
3.5. Factor de efectividad para placas (P), cilindros (C) y esferas (S) (Froment and Bischoff (1979))	19
4.1. Flowsheet proceso propuesto implementado en Aspen HYSYS V9	25
4.2. Producción de metanol en función del largo de la tubería para distintos tamaños de partícula	27
4.3. Validación de la simulación y datos de literatura (Arab et al. (2014))	29
5.1. Razón de recirculación en función de la composición de alimentación	32
5.2. Razón de recirculación en función de la composición de alimentación	33
5.3. Flowsheet proceso real	35
5.4. Comparación composición estequiométrica, su equilibrio y composición elegida . . .	37
6.1. Curvas para estimar costo de intercambiadores de calor	40
6.2. Curvas para estimar costo de intercambiadores de calor	42

6.3. Curvas para estimar costo de compresores	43
6.4. Curvas para estimar costo de tanques	44

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
T	Temperatura, K
R	Constante de los gases ideales, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
P	Presión, bar
ϕ	Módulo de Thiele, -
η	Factor de efectividad, -
d_p	Diámetro de partícula, m
r	Velocidad de reacción, $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
D_{eff}	Difusividad efectiva, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
C_s	Concentración de metanol, $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
r_{CO_2}	Velocidad de la reacción de producción de metanol, $\text{kmol}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
r_{RWGS}	Velocidad de la reacción RWGS, $\text{kmol}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
f_i	Fugacidad del compuesto i, bar
ρ_{bulk}	Densidad del lecho, $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_{cat}	Densidad de catalizador, $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{m}_{\text{cat}}^{-3}$
Φ	Fracción de vacío, -
R_c	Razón de compresión, -
n	Número de compresores, -
x	Exponente dependiente del equipo a escalar, -

Capítulo 1

Introducción

1.1. Cambio climático y nuevas energías limpias

El cambio climático y calentamiento global son problemáticas actuales ampliamente reconocidas en todo el mundo. El calentamiento global en específico se ha atribuido principalmente al aumento sostenido de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, siendo el dióxido de carbono uno de los compuestos que más relevancia ha adquirido en las últimas décadas. Hoy en día, la cantidad de este gas ha aumentado de una forma notoria, pasando desde una concentración de 335 ppm en 1980 hasta la cifra de más de 415 ppm en 2022 como se puede ver en la Figura 1.1 de la National Oceanic and Atmospheric Administration.

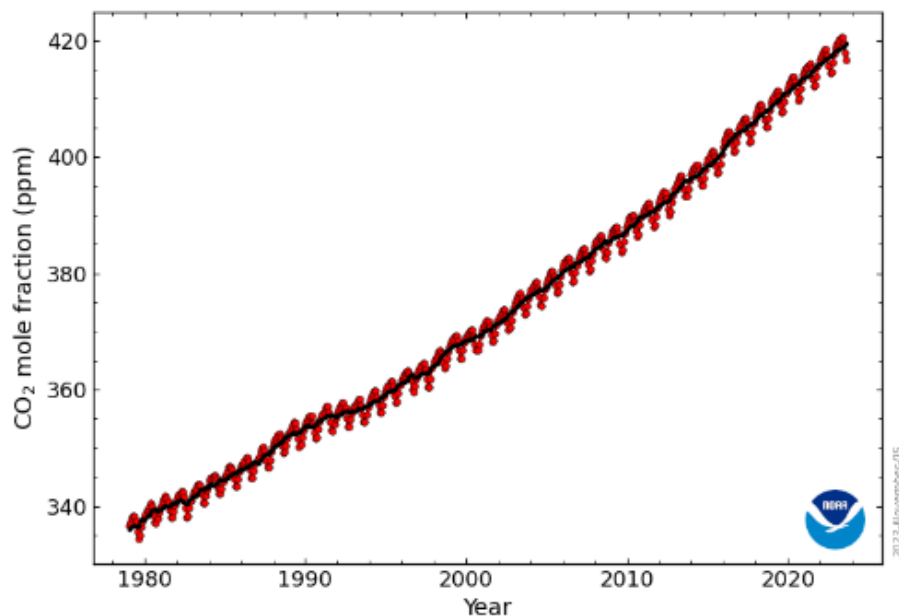


Figura 1.1: Concentración atmosférica de CO_2 a través del tiempo (NOAA (2023))

El efecto invernadero provocado por el CO_2 se debe a la absorción de fotones que rebotan desde la superficie terrestre, en específico luz infrarroja cerca del rango de los 15 micrones. Esta molécula, al igual que otras consideradas gases de efecto invernadero, absorbe la energía y la expresa como movimiento de sus enlaces y vibraciones. Posteriormente libera la energía, pudiendo ser hacia el espacio o hacia la superficie terrestre, provocando una acumulación de calor (Mobius and Kroll (2021)). Además el CO_2 tiene una vida media atmosférica muy larga debido a que esta puede mantenerse por más de un siglo en la atmósfera, no así otras moléculas como el metano, que reaccionan con el oxígeno del aire y la luz ultravioleta, provocando que se generen compuestos que pueden salir más fácilmente de la atmósfera. Las actividades humanas han generado que la cantidad de CO_2 liberada sea mucho mayor de la que puede ser naturalmente removida (Mobius and Kroll (2021)).

Es en base a esto que se buscan nuevas tecnologías y métodos que ayuden a controlar la liberación del dióxido de carbono a la atmósfera, surgiendo así la captura directa del gas en donde se puede almacenar o usar en otras aplicaciones.

En la misma línea, el sector más contaminante en nuestro país corresponde al energético (en donde se incluye el sector eléctrico, transporte, industria y edificación), el cual produce cerca del 78 % de las emisiones de carbono totales y es por lo mismo que se han propuesto e implementado cambios generalizados con respecto al uso de combustibles fósiles. Por ejemplo, se han firmado acuerdos internacionales para la reducción del uso de estos combustibles, generando una transición total para el año 2050 (Ministerio de Energía (2020)).

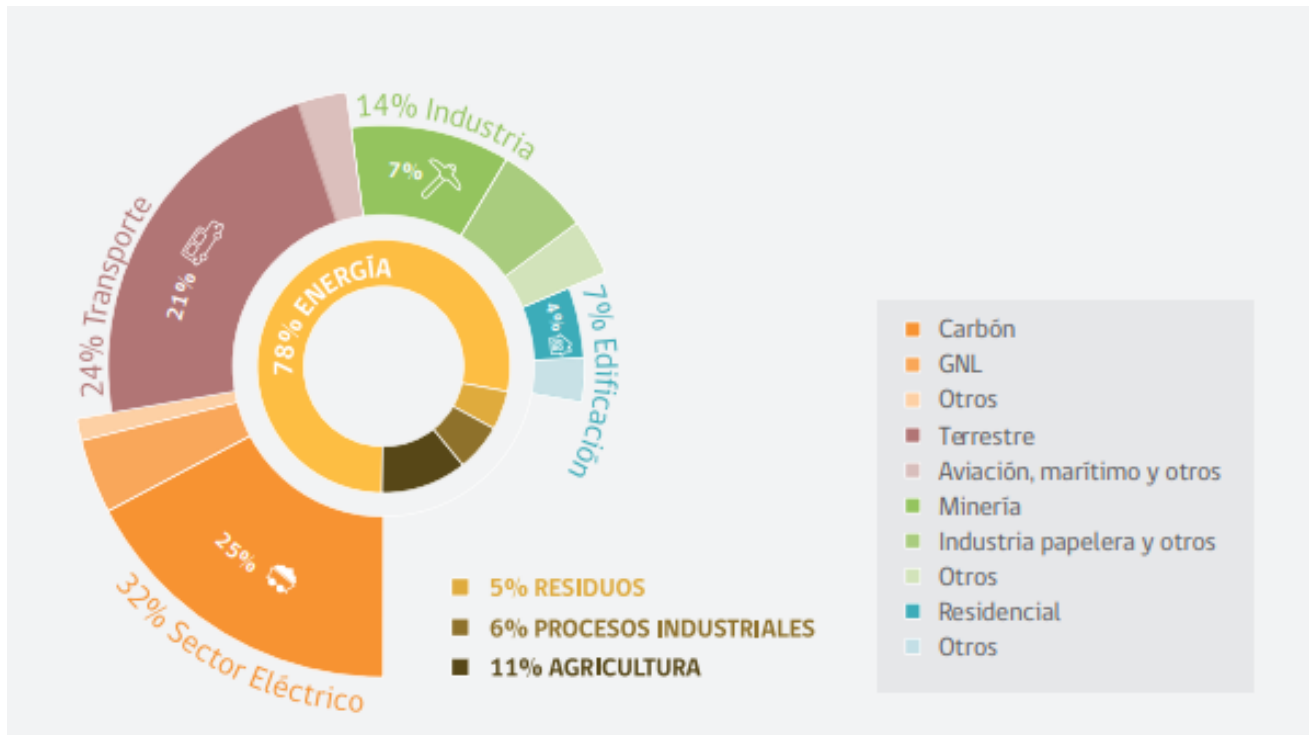


Figura 1.2: Emisiones de CO_{2eq} en Chile (Ministerio de Energía (2020))

Es en este contexto en que empiezan a popularizarse nuevas formas de descontaminación y energía limpia como, por ejemplo, la captura directa de CO_2 y el uso de hidrógeno verde (hidrógeno generado a partir de energías renovables) para su uso como combustible sin emisiones de carbono, aunque esta solución también conlleva algunas complicaciones relacionadas en su mayoría al almacenamiento y transporte.

Actualmente se han puesto en marcha proyectos para la captura directa de CO_2 (DAC por sus siglas en inglés) como el desarrollado por Climeworks (Climeworks (2021)), que además funciona en base a energías renovables o energía a partir de desechos. Este sistema funciona en tres pasos: en primer lugar el aire pasa a través de ventiladores que poseen filtros que capturan las partículas de CO_2 dejando pasar el resto de aire hacia la salida. Cuando este filtro se llena comienza la segunda etapa, se cierra el colector y se calienta el filtro a una temperatura cercana a $100^{\circ}C$ para liberar las partículas capturadas. Finalmente las partículas liberadas son capturadas, sirviendo como materia prima para otros procesos o simplemente almacenadas. La empresa CarbFix en Islandia proporciona una forma de almacenar el material capturado por la planta de DAC «Orca» bajo tierra, de manera que sea una solución permanente más que temporal (CarbFix (2023)).

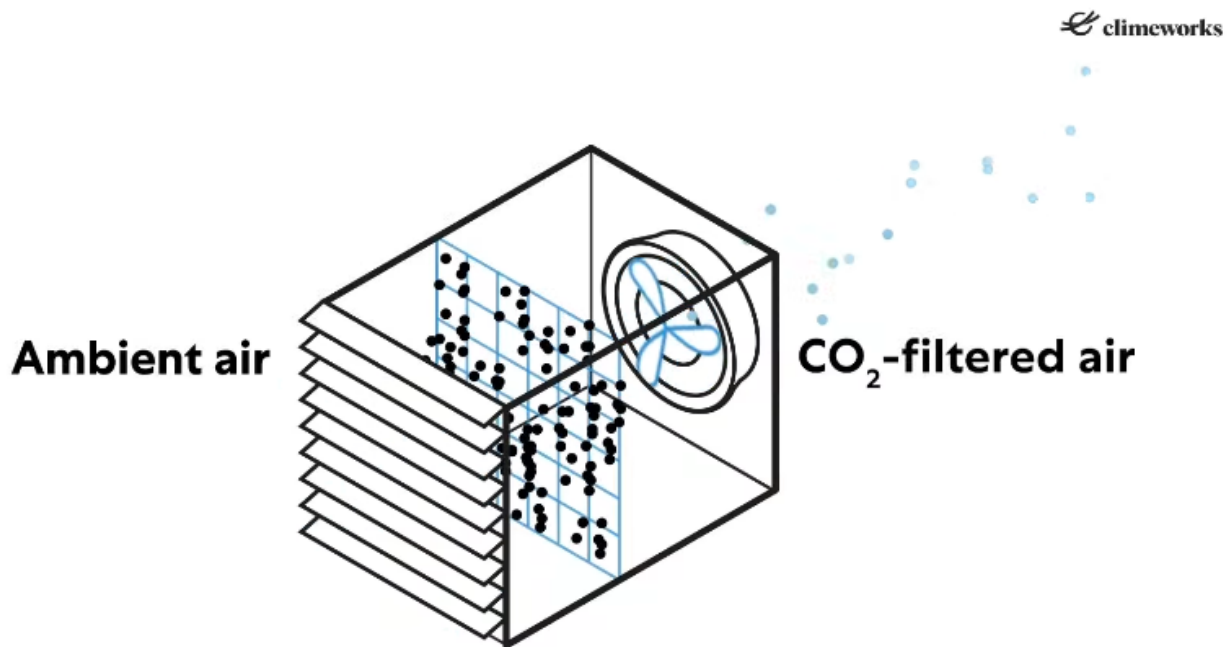


Figura 1.3: Representación de un sistema DAC (Climeworks (2021))

Esta forma de captura de CO_2 posee virtudes importantes como lo son la independencia del lugar en el cual se instale (aunque es posible mejorar el rendimiento y cantidad capturada en ciertos lugares estratégicos), es un proceso escalable y con capacidad de mediciones de captura precisas y, por último, hace un uso eficiente del espacio. Ya que la capacidad de remoción de esta tecnología es casi 1000 veces más grande que la de los mismos árboles (Climeworks (2021)).

Con respecto a la producción de hidrógeno, es importante mencionar los distintos procesos que dan origen a éste y su impacto con respecto a la huella de carbono y uso de combustibles fósiles para su generación. En primer lugar, se tiene la producción de hidrógeno mediante el uso de combustibles fósiles como materia prima, como lo son el carbón, gas natural u otras materias primas ricas en hidrocarburos. El proceso que lleva a cabo la transformación química de hidrocarburos a hidrógeno se denomina reformado por vapor, y el hidrógeno obtenido a través de este proceso se denomina hidrógeno gris o negro. Por otro lado, se tiene el hidrógeno azul, el cual es producido mediante procesos que tienen emisiones de gases a la atmósfera, pero que son capturados para utilizarlos como materia prima en otros procesos. Por último, es importante destacar el hidrógeno verde. Este hidrógeno es producido mediante electrólisis del agua, lo cual logra hacer que el proceso no tenga ningún tipo de emisión de carbono hacia la atmósfera. Adicional a eso, la energía eléctrica utilizada para el funcionamiento de este proceso es generada a partir de energías renovables como, por ejemplo, la energía solar que posee una alta disponibilidad en el norte de Chile o la energía eólica, la cual posee una gran disponibilidad hacia el sur del

país (Enagas (2021)).

Existen otros métodos de producción a partir de los cuales la denominación del hidrógeno cambia, por ejemplo, a hidrógeno amarillo o turquesa (Enagas (2021)), pero es el hidrógeno verde el que en un futuro tendrá una mayor presencia por ser generado sin emisiones de carbono, tanto en el proceso mismo, como en la producción de energía necesaria para llevarlo a cabo.

1.2. Derivados del hidrógeno

El hidrógeno es una molécula muy energética, pero, al mismo tiempo, muy pequeña. Esta es la molécula con mayor densidad energética gravimétrica (por unidad de masa) con un valor de 39,5 kWh/kg, en comparación con el petróleo que posee una densidad energética de 13,1 kWh/kg. Por el contrario, su densidad energética volumétrica en condiciones normales es de 2,2 kWh/m³, lo que representa un 0,02 % de la densidad volumétrica del petróleo (DEC Antoagasta (2021)). El almacenamiento del hidrógeno es un problema que no se encuentra completamente resuelto y se convierte en una limitante para su uso de forma masiva. Se han desarrollado tecnologías como el almacenamiento de hidrógeno a presiones cerca de 350-700 bar para almacenamiento de hidrógeno en estado gaseoso en tanques especializados o a una temperatura de $-256,8^{\circ}\text{C}$ y presión de una atmósfera para su almacenamiento en estado líquido (U.S. Department of energy (2020)). Una de las soluciones para el almacenamiento de la energía que representa el hidrógeno es sintetizar otras moléculas a partir de éste y utilizarlas como combustibles o simplemente para generar hidrógeno nuevamente luego del transporte. Un ejemplo de esto puede ser la planta de la empresa Air Products and Chemicals que se instalará en Arabia Saudita para el año 2025. Esta planta considera una producción de 650 toneladas de hidrógeno verde al día, el cual será transformado en amoniaco para ser usado como vector energético, como combustible o en la producción de acero, cemento y fertilizantes (Fuentes (2020)).

Una de los derivados que recientemente se ha investigado más a fondo por su potencial es el metanol. Este compuesto es un alcohol de fórmula química CH_3OH el cual se encuentra en estado líquido a condiciones ambientales y es mucho más seguro y fácil de transportar que el hidrógeno. Esto apunta también a hacer uso de los canales típicos de distribución de combustibles para poder proveer metanol, lo cual coopera a disminuir los costos de traslado. El metanol es un compuesto químico primario muy importante que se utiliza como reactivo para la síntesis de una gran variedad de productos químicos importantes para diversos usos, principalmente para la producción de ácido acético, formaldehído, metacrilato de metilo o metilterbutiléter (MBTE por sus siglas en inglés). Además, el metanol puede ser utilizado en mezcla con combustibles ya existentes, por ejemplo en M85, una mezcla de 85 % metanol y 15 % gasolina, o directamente como combustible para la partida de turbinas de combustión o incluso para hacer funcionar

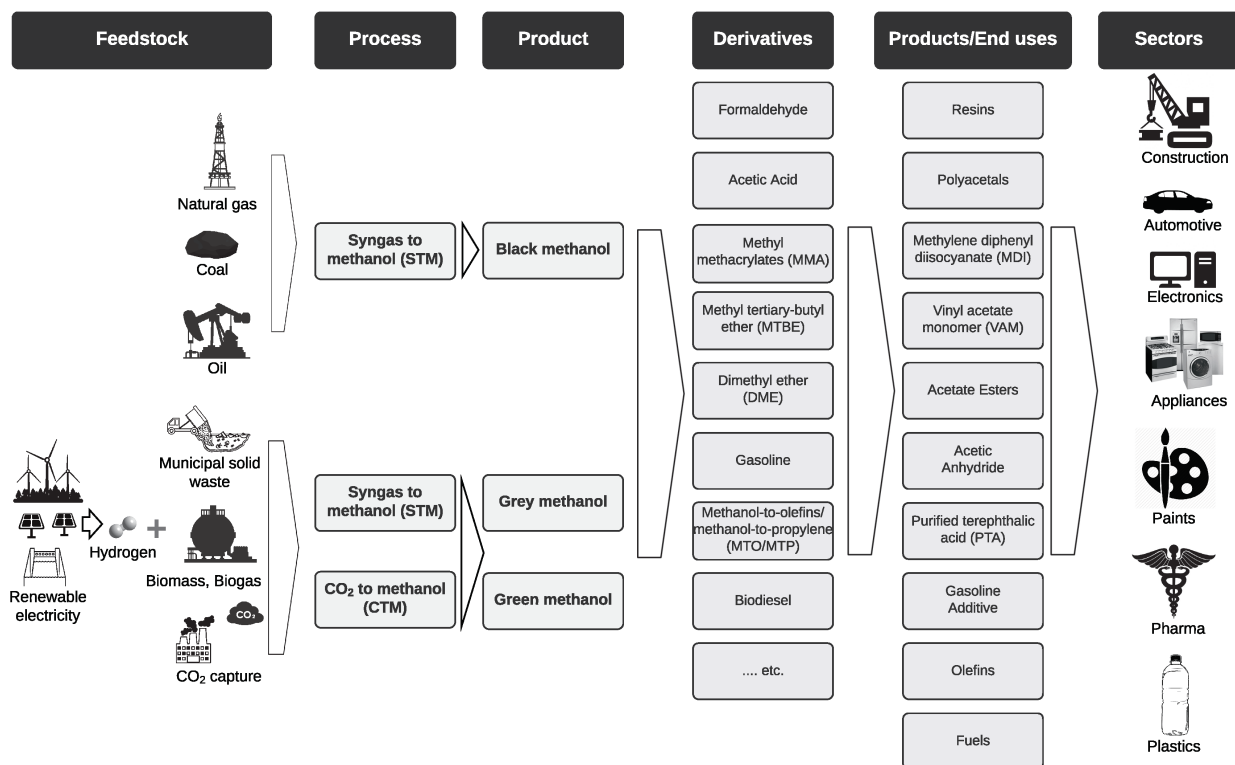


Figura 1.4: Cadena de valor del metanol (Araya et al. (2020))

vehículos, además de poder ser convertido en dimetiléter para hacer funcionar motores de Diésel (National Energy Technology Laboratory (2022)). Más derivados y usos de este compuesto se pueden ver en la Figura 1.4.

Actualmente, existen cuatro formas principales de generar metanol y a cada una se le asigna un color como identificación. En primer lugar se tiene la generación de metanol marrón o café la cual se basa en la utilización de un proceso de combustión de carbón u otros combustibles derivados del petróleo para generar hidrógeno y monóxido de carbono, los cuales reaccionan posteriormente en un reactor catalítico para producir el metanol.

Luego, se puede encontrar la producción de metanol gris, o sea, a partir de gas natural, para la cual el proceso consta de una etapa de reformado de los hidrocarburos generalmente lograda a través de 3 métodos convencionales, el proceso de reformado de metano con vapor, de oxidación parcial del metano y de reformado de metano en seco (de Campos Roseno et al. (2018)). Todos estos produciendo H_2 y CO a partir de metano (CH_4). Los gases producidos son usados posteriormente para producir metanol en un reactor catalítico.

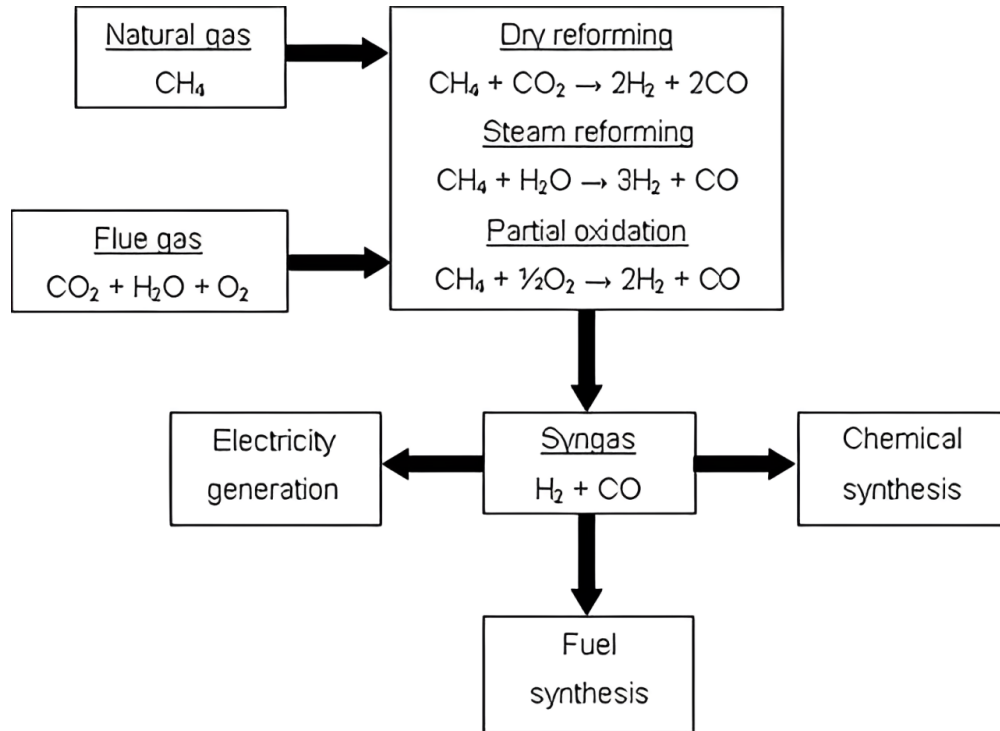


Figura 1.5: Procesos de producción convencionales (de Campos Roseno et al. (2018))

En tercer lugar encontramos el metanol azul, producido exclusivamente con hidrógeno azul mezclado con dióxido de carbono capturado o con dióxido de carbono logrado a partir de procesos grises en conjunto con hidrógeno verde.

Por último se tiene el metanol verde, el cual es producido exclusivamente a través de la reacción de hidrógeno verde y dióxido de carbono capturado, logrando una producción completamente limpia y, de cierta forma, carbono-negativa hasta este punto. Incluso, si posteriormente se utiliza el metanol como combustible, el dióxido de carbono liberado a la atmósfera sería la misma cantidad usada para sintetizarlo, haciendo que finalmente el combustible se pueda describir como carbono-neutral.

En la figura 1.6 se presenta un resumen de lo anterior:

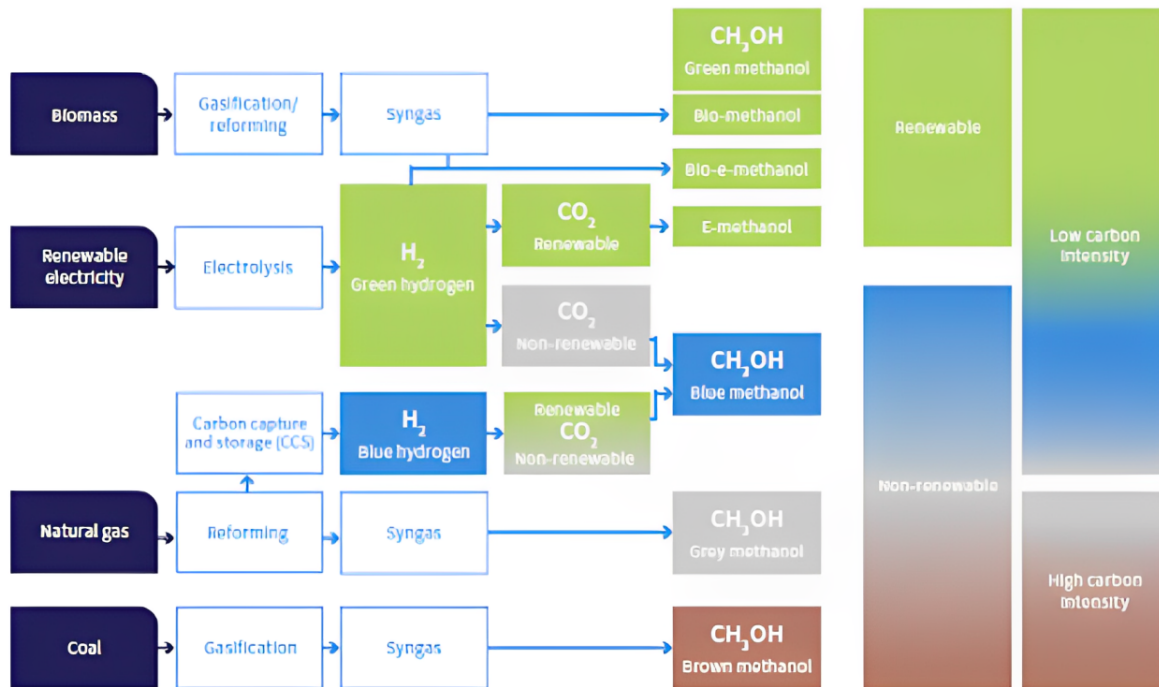


Figura 1.6: Esquema de producción de metanol según colores (Hickling (2023))

Como se puede ver, existen diversas formas de producir este alcohol, pero, las más utilizadas actualmente son las que hacen uso de combustibles fósiles como materia prima. De hecho, cerca del 60 % de la producción global de metanol usa gas natural como materia prima y poco más del 30 % usa carbón para el mismo fin (Alvarado (2017)). Mientras que para generar metanol de forma limpia, se ha desarrollado el proceso de hidrogenación de CO_2 , el cual aún presenta problemas de competitividad desde el punto de vista económico, representando aproximadamente el 10 % del mercado actual.

1.3. Antecedentes del proceso

Para la comparación de estos procesos, comúnmente se emplea un indicador conocido como el costo nivelado de metanol (LCOM por sus siglas en inglés «Levelized Cost Of Methanol»). Este indicador se define como la relación entre los costos totales de producción de metanol, es decir costos de inversión y operación, a lo largo de la vida útil de la planta y la cantidad total de metanol producido durante ese mismo periodo.

En la actualidad, los procesos que dependen de combustibles fósiles presentan un LCOM en el rango de 147-293 USD/ton. En contraste, los procesos que obtienen sus materias primas, es decir, hidrógeno y carbono a partir del agua y del entorno, exhiben un LCOM entre 513-855 USD/ton, considerando los créditos de CO_2 obtenidos mediante la tecnología DAC. Sin embargo,

si se plantea el uso del metanol como combustible, este rango se desplaza hasta 566-1005 USD/ton debido a la pérdida de dichos créditos (Arnaiz del pozo et al. (2022)).

Esta diferencia de precio resulta coherente con la necesidad de obtener hidrógeno a través de electrolizadores, donde los costos de las energías limpias representan aproximadamente el 50 % del LCOM, mientras que los electrolizadores tienden a superar el 10 % (Arnaiz del pozo et al. (2022)). A pesar de los significativos costos asociados a la obtención de energía eléctrica, se espera que, en el futuro, las políticas energéticas de Chile, que buscan alcanzar un 60 % de generación eléctrica a través de Energías Renovables No Convencionales (ERNC) para 2035 y un 70 % para 2050 contribuyan a reducir estos costos (Ministerio de Energía (2022a)).

Esta perspectiva positiva se ve respaldada por el entorno geográfico propicio para el desarrollo de estas tecnologías en territorio chileno, donde en los últimos años se han invertido \$20 800 MUSD en proyectos de ERNC (InvestChile (2022)). Esta inversión sugiere que, en el futuro, la energía renovable será más asequible y accesible. En consecuencia, Chile se ha convertido en un polo de desarrollo para la producción de hidrógeno verde (H_2V). A finales de 2020, el país presentó su estrategia nacional de hidrógeno verde, con una inversión prevista de \$330 000 MUSD (Ministerio de Energía (2022b)). Esta estrategia busca aprovechar la oportunidad de producir y exportar hidrógeno verde y sus derivados, incluido el metanol verde, estableciendo objetivos como producir el hidrógeno más económico del planeta para 2030, estar entre los tres principales exportadores para 2040, y contar con cinco GW de capacidad de electrólisis en desarrollo para 2025. Además, la estrategia estima que para el año 2050, el costo nivelado de hidrógeno verde (el costo de producir un kilogramo de hidrógeno considerando costos de operación y de capital) se ubicará entre 0,8-1,1 USD/kg, en comparación con los 3,0-7,5 USD/kg actuales, haciendo de este el hidrógeno de menor precio en el mundo (Ministerio de Energía (2022b)). Esta estrategia de abaratamiento en la producción de hidrógeno a nivel nacional puede tener un impacto significativo en el costo de producción del metanol verde y, por ende, disminuir significativamente su costo nivelado. Si el costo del H_2V disminuye en un 70 %, como está presupuestado, el LCOM del metanol verde podría alcanzar aproximadamente los 256 USD/ton, lo que permitiría competir con el metanol de origen fósil proveniente de Europa, aunque no necesariamente con el proveniente de Arabia Saudita (Arnaiz del pozo et al. (2022)). No obstante, es importante destacar que reducir el costo de producción de hidrógeno no garantiza una disminución proporcional en su precio de mercado. Por lo tanto, se deben explorar alternativas para optimizar el proceso de producción de metanol verde y lograr la competitividad económica de este recurso frente al metanol de origen fósil. En este sentido, al analizar la estructura del LCOM del metanol verde, se evidencia que la alternativa para abaratar aún más los costos es mejorar la eficiencia del proceso de producción de metanol (Arnaiz del pozo et al. (2022)). Actualmente, el mayor problema de la reacción de síntesis de metanol es que esta se encuentra

limitada por el equilibrio químico de la misma. En general se pueden obtener rendimientos (la razón entre la cantidad de producto obtenido y los reactivos usados) de aproximadamente el 30 % en condiciones típicas, esto es, a una temperatura y presión en rangos de a 200-300 °C y 40-60 bar respectivamente y sobre un catalizador de $CuO-ZnO-Al_2O_3$ o CZA como acrónimo (Bowker (2019)).

Una forma de aumentar ese rendimiento y reducir la cantidad de hidrógeno y gases que deben ser recirculados al reactor, es optimizar la composición de entrada al mismo, de forma que se maximice la conversión. La importancia de reducir la cantidad de gases recirculados radica en el LCOM directamente, ya que una mayor cantidad de gases sin reaccionar generan la necesidad del uso de equipos de acondicionamiento y reactores de mayor tamaño, impactando directamente tanto en los costos operacionales del proceso, como en la inversión necesaria para llevar a cabo este tipo de proyectos. Actualmente, y en la mayoría de los procesos de hidrogenación de CO_2 , es utilizada una razón estequiométrica de alimentación, o sea, una fracción molar de 0,75 para H_2 y de 0,25 para CO_2 . Por el contrario, se ha demostrado que la adición de CO podría mejorar el rendimiento de la operación (Joo et al. (1999)).

El proceso CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via RWGSR) es un proceso de producción de metanol a partir de CO_2 y H_2 que surge como una respuesta al desarrollo del proceso Lurgi, proceso que innova en la producción de metanol en base a CO_2 haciendo uso de una serie de dos reactores para mejorar la producción de éste (Goehna and Koenig (1994)). La principal idea de mejora en este proceso es la utilización de un reactor previo en el cual se intenta magnificar la producción de CO a partir de CO_2 , ya que esto provoca mejores conversiones y selectividades de metanol una vez esta mezcla pasa por el segundo reactor en comparación con la producción directa de metanol a partir de CO_2 y H_2 . El proceso CAMERE busca una mejoría en las condiciones de operación del proceso Lurgi, como por ejemplo, el uso de nuevos catalizadores en la primera etapa de reacción (como por ejemplo catalizadores modificados con Zr y Ga) en comparación con los catalizadores CZA ampliamente utilizados, logrando rendimientos hasta un 15 % mejores, además de optimizar el resto del proceso (Joo et al. (1999)). En la Figura 1.7 se muestra el diagrama del proceso CAMERE, en comparación con la Figura 1.8 que muestra un diagrama del proceso de hidrogenación directa de CO_2 :

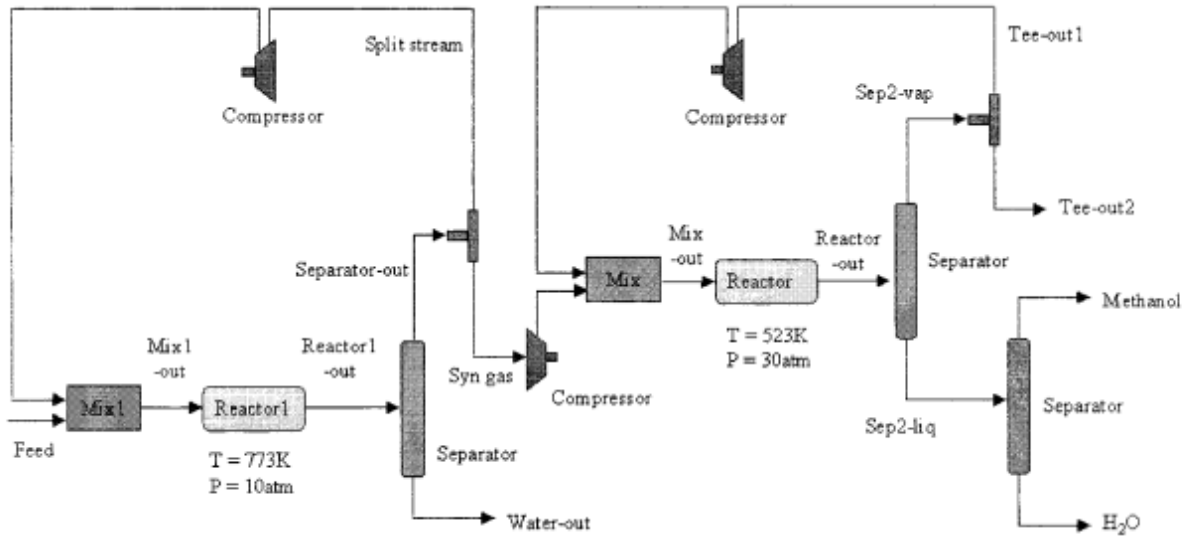


Figura 1.7: Diagrama y condiciones del proceso CAMERE (Joo et al. (1999))

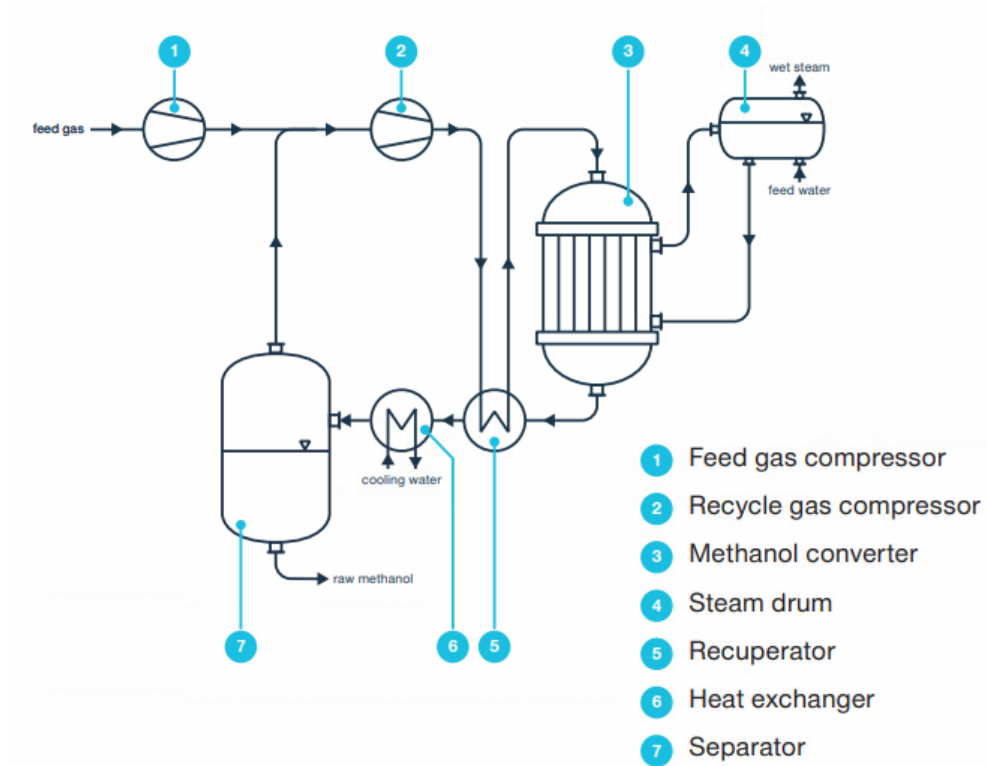


Figura 1.8: Diagrama de un proceso de hidrogenación directa de CO_2 (MAN Energy Solutions (2023))

El proceso CAMERE probó a través de una planta piloto que gracias a esta nueva metodología que incluye dos reactores la producción de metanol fue mejorada para las condiciones utilizadas,

pero no se ha demostrado que la composición de reactivos utilizada sea la óptima, o sea, que maximice la producción de metanol y minimice la cantidad de gas recirculado al reactor. Es por esto y considerando que se podría conseguir un avance a la viabilidad de implementación y posible disminución en el costo nivelado de la producción de metanol, es que se adquiere la motivación para este trabajo, para lo cual se propone determinar una composición molar de alimentación al reactor de metanol que minimice la recirculación al mismo.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

2.1. Objetivo general

Determinar una composición molar de $H_2/CO/CO_2$ para la alimentación al reactor de síntesis de MeOH que minimice la recirculación al mismo

2.2. Objetivos específicos

- i. Elaborar y validar un modelo computacional del proceso
- ii. Llevar a cabo un estudio de sensibilidad del impacto de la composición de la alimentación en la razón de recirculación del reactor
- iii. Estimar el CAPEX de la unidad de producción de metanol con la configuración óptima propuesta para una escala piloto de 300 kg/h de alimentación al reactor

2.3. Alcances

En el presente trabajo, se realizan simulaciones a partir de un modelo computacional implementado en Aspen HYSYS V9 para lograr determinar la razón molar de alimentación óptima en un proceso de hidrogenación de CO_2 en condiciones constantes de presión y temperatura. Se utilizan cinéticas de reacción y constantes de equilibrio ampliamente validadas obtenidas desde la literatura. Se considera que el reactor es de tipo tubos y coraza, en donde los tubos se encuentran rellenos con pellets de catalizador dispersos de forma aleatoria.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Materias primas y reacciones principales

Tal como se ha explicado en la introducción, las materias primas de este proceso corresponden a CO_2 y H_2 . El dióxido de carbono es un conocido gas de efecto invernadero y es a quien se le atribuye principalmente el calentamiento global, por lo cual su recuperación y utilización como materia prima de diversos procesos se convierte en una nueva forma de contribuir a la descontaminación atmosférica o por lo menos generar procesos carbono-neutrales. Las principales fuentes de esta materia prima que se buscan potenciar en la actualidad son la captura del gas a la salida de ciertos procesos industriales y la captura directa desde el aire como lo está haciendo actualmente el proyecto Orca en Islandia (Climeworks (2021)). Por otro lado el hidrógeno utilizado en este proceso proviene de la electrólisis de agua con el uso de electricidad generada en base a energías renovables como la solar o la eólica. Las principales reacciones que ocurren durante el proceso de síntesis de metanol son las siguientes:



Cabe mencionar que todas estas reacciones están limitadas por el equilibrio, por lo que es necesario usar condiciones y catalizadores específicos en cada reactor para lograr buenas conversiones que cumplan el objetivo de cada etapa. El catalizador genera una aceleración en las velocidades de reacción directas e inversas de forma pareja y al mismo tiempo puede llegar a inhibir alguna reacción no deseada que se genere en paralelo. Esto no afecta directamente al punto de equilibrio, solo la velocidad a la cual la reacción transcurre (Alviar-Agnew and Agnew (sf)).

Como se puede ver en la Ecuación (3.2) se puede notar que la presencia de agua afecta de manera negativa a la producción de metanol, debido a que el equilibrio se ve desplazado hacia el lado contrario. Además, en la Ecuación (3.3) el monóxido de carbono puede reaccionar directamente con hidrógeno para producir metanol, representando un mecanismo de reacción alternativo para la formación del producto. De ahí la hipótesis acerca de la mejora en el rendimiento de la reacción con la adición de este.

3.2. Proceso propuesto

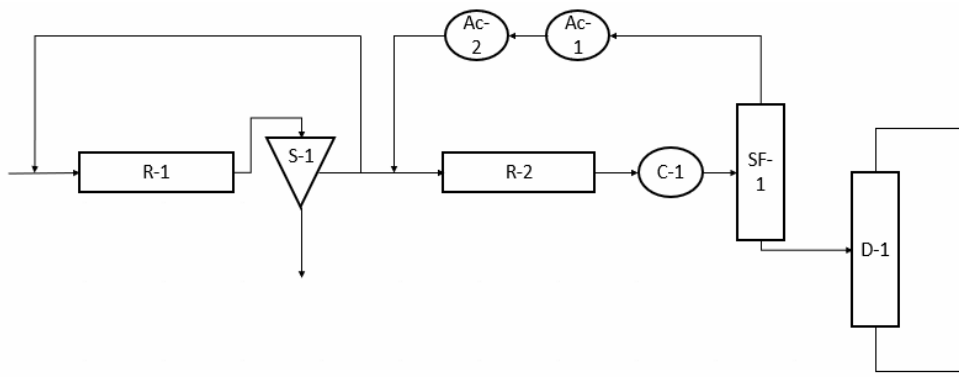


Figura 3.1: Esquema del proceso propuesto

3.2.1. Etapa previa: RWGSR (R-1)

La sigla RWGSR hace alusión a la «Reverse Water Gas Shift Reaction» en la cual el hidrógeno y el dióxido de carbono interactúan para generar monóxido de carbono y agua como se puede ver en la Ecuación (3.1).

El proceso hace uso de un reactor en condiciones que promueven esta reacción por sobre las otras dos, como lo es la utilización de catalizador en base a Zr y altas presiones. La existencia de este reactor tiene por objetivo que el reactor principal de producción de metanol tenga un punto de equilibrio aún más desplazado hacia los productos en comparación con el punto de equilibrio del proceso típico, debido al cambio en los reactivos, ya que se ha demostrado que si existe una mezcla de CO , CO_2 y H_2 en lugar de usar directamente las materias primas el rendimiento es mejorado (Joo et al. (1999)). Es importante mencionar que el equilibrio se desplaza hacia la derecha en condiciones de alta temperatura debido a que esta reacción es endotérmica y, por lo tanto, la producción de CO y H_2O se puede controlar directamente con la temperatura de operación.

3.2.2. Separación de H_2O (S-1)

La intención de esta etapa es retirar el agua producida en la RWGSR, ya que el agua altera el equilibrio de la reacción de producción de metanol en el reactor principal, promoviendo la reacción inversa y, por lo tanto, disminuyendo la producción.

Para llevar a cabo esto, es necesaria la utilización de un condensador y separador flash en condiciones de baja presión y temperatura para asegurar la condensación de prácticamente la totalidad del agua producida en la etapa anterior, manteniendo en estado gaseoso el resto de compuestos.

Posteriormente, mediante una serie de etapas de compresión e intercambio de calor, los gases adquieren las condiciones necesarias para entrar en la etapa de hidrogenación (R-2).

3.2.3. Hidrogenación (R-2)

Esta es la etapa de reacción principal del proceso, en donde el metanol es producido. Esta etapa se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura de 50 bar y 230 °C respectivamente en la gran mayoría de procesos de este tipo (Bowker (2019)). Además, se hace uso de un catalizador de $CuO - ZnO - Al_2O_3$ en forma de pellets para reactores de lecho fijo (los más utilizados desde el nacimiento del proceso) como se puede ver en la Figura 3.2 o recubriendo los canales de un reactor tubular monolítico, siendo la elección del reactor una decisión tomada en base a análisis y criterios. Este último se diferencia de uno de lecho fijo debido a que este funciona mediante el uso de una serie de tubos constantemente enfriados y rellenos de monolitos que poseen canales recubiertos de catalizador como se ve en la Figura 3.3, logrando una caída de presión muy baja y un perfil de temperatura más constante.

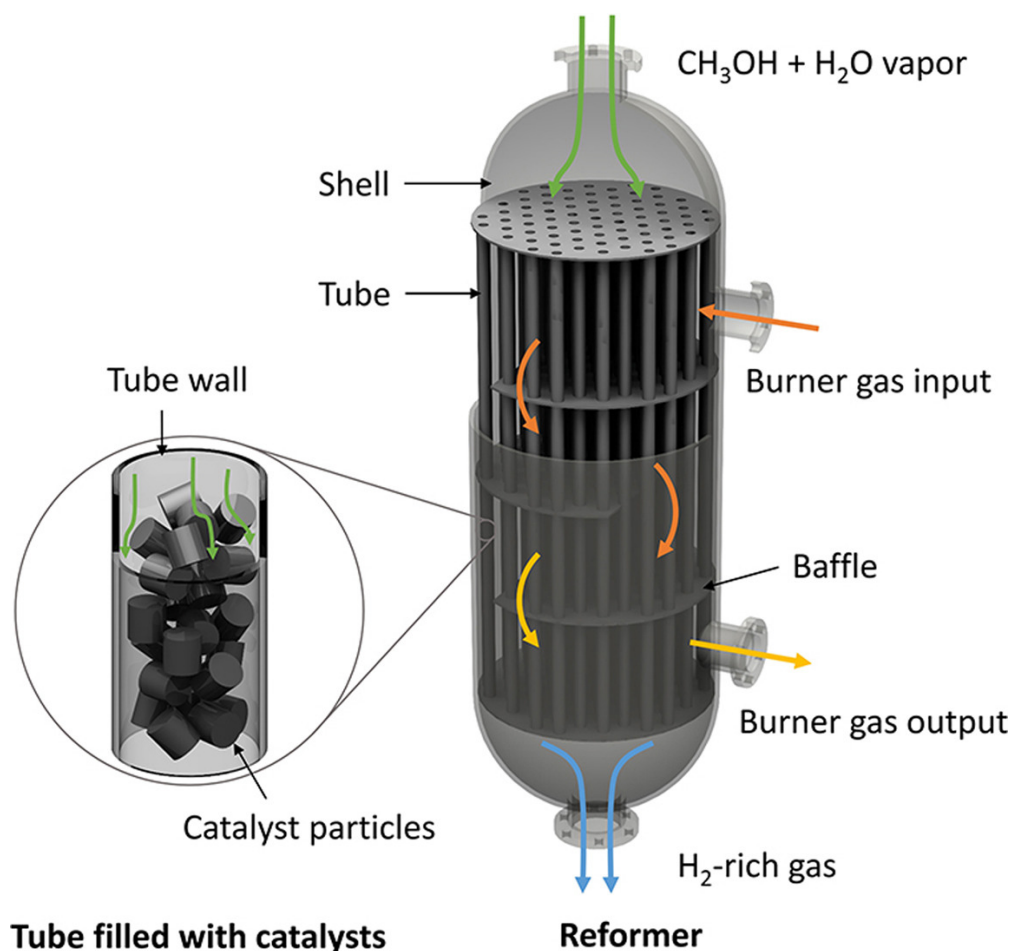


Figura 3.2: Representación de un reactor de lecho fijo (Zhu et al. (2022))

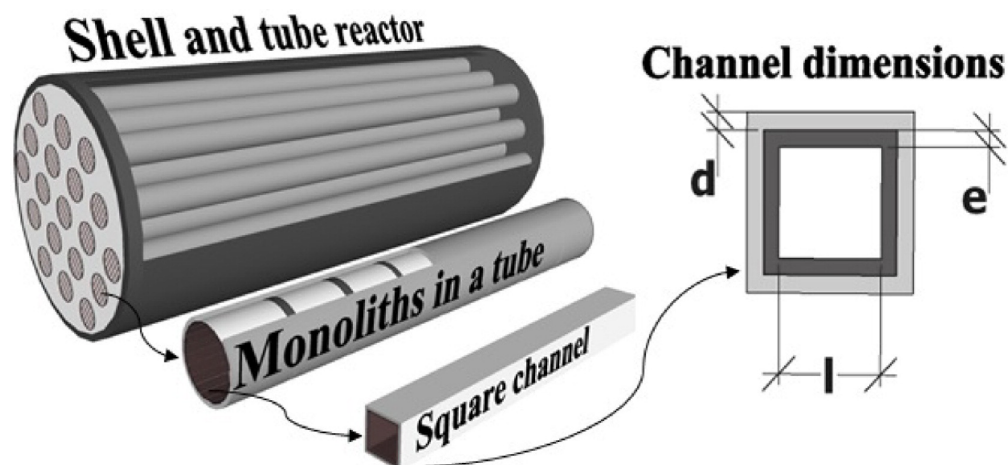


Figura 3.3: Representación de un reactor monolítico (Arab et al. (2014))

Al interior de este reactor ocurren todas las reacciones mencionadas anteriormente en la Sección 3.1

En las condiciones a las que se encuentra el reactor R-2, los productos pueden ser tratados como gases, por lo que son necesarias posteriores etapas de separación para lograr obtener un producto con alta pureza.

Cuando se habla de reactores catalíticos es de suma importancia la consideración de los mecanismos de reacción que se producen mediante la utilización de los catalizadores específicos para acelerar las reacciones químicas deseadas. La Figura 3.4 explica, a grandes rasgos, como ocurren las reacciones químicas cuando hay un catalizador CZA de por medio:

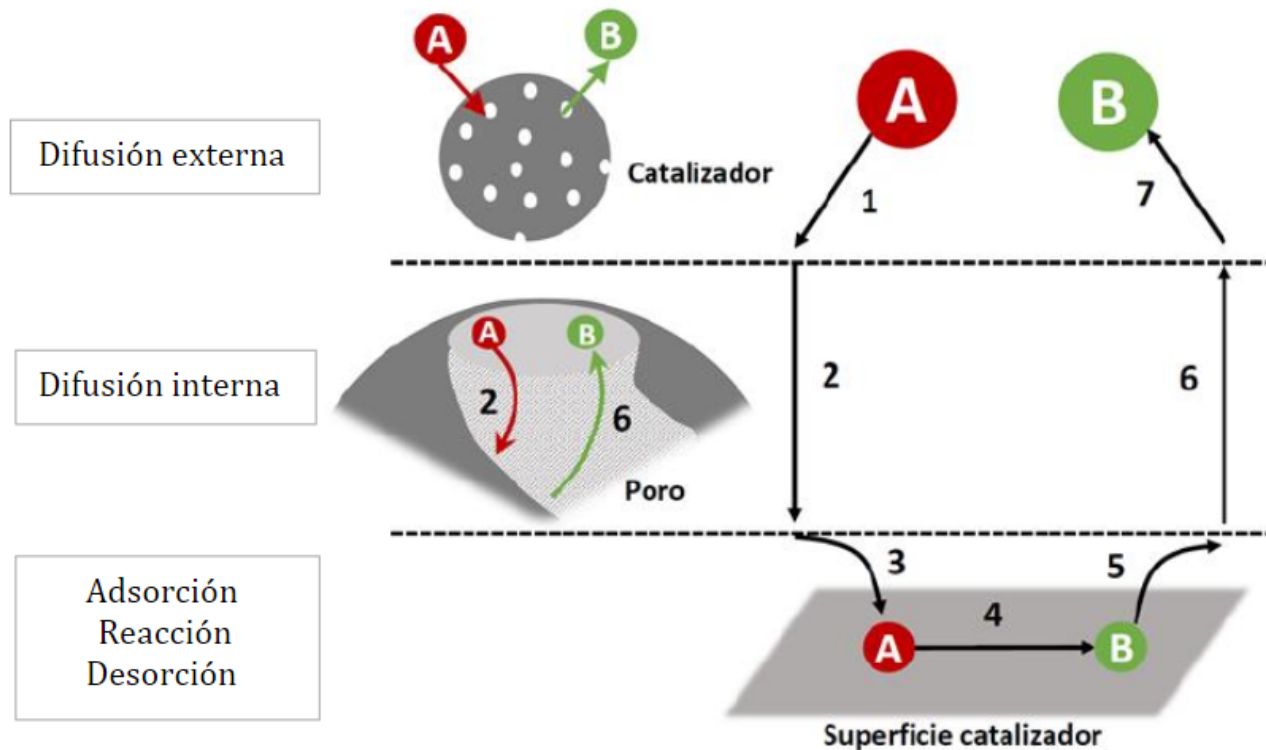


Figura 3.4: Etapas de una reacción catalítica heterogénea (Acevedo et al. (2019))

El hecho de que los reactivos deban difundir al interior de los poros de catalizador para poder llegar a la superficie activa genera limitaciones en la velocidad efectiva de la reacción. Es a partir de esto que se derivan los conceptos de módulo de Thiele y factor de efectividad.

El módulo de Thiele relaciona la velocidad de reacción y la velocidad de difusión al interior de los poros, mientras que el factor de efectividad relaciona la velocidad de reacción considerando la resistencia generada por la difusión de las especies en el poro y la velocidad de reacción directa en la superficie del catalizador. Esto visto como ecuación se presenta a continuación:

$$\text{Módulo de Thiele} = \phi = \frac{\text{Velocidad de reacción real}}{\text{Velocidad de difusión}} \quad (3.4)$$

$$\text{Factor de efectividad} = \eta = \frac{\text{Velocidad de reacción real}}{\text{Velocidad de reacción superficial}} \quad (3.5)$$

Es posible deducir la ecuación matemática que representa el módulo de Thiele mediante un balance de materia que considera la reacción y difusión efectiva al interior de los poros del catalizador, la cual se puede ver en la Ecuación (3.6). Esta ecuación es deducida para el caso en donde la geometría de las partículas de catalizador son esferas y se asume que la cinética de la reacción corresponde a una ley de potencia de primer orden o puede ser aproximada a la misma mediante algún método (Froment and Bischoff (1979)).

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{r(C_s)}{D_{eff}C_s}} \quad (3.6)$$

El factor de efectividad se relaciona directamente con el módulo de Thiele mediante la ecuación (3.7):

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{(3\phi)\coth(3\phi) - 1}{3\phi} \right) \quad (3.7)$$

El gráfico que típicamente representa esta relación se puede ver en la Figura 3.5:

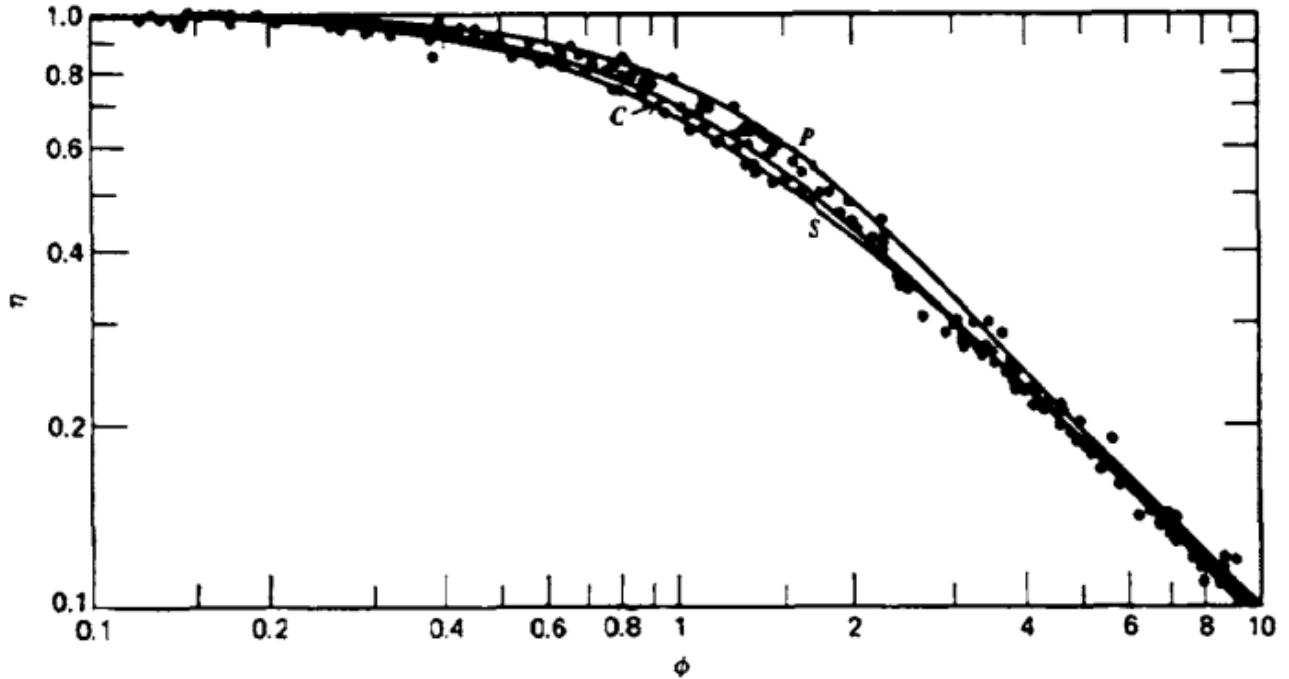


Figura 3.5: Factor de efectividad para placas (P), cilindros (C) y esferas (S) (Froment and Bischoff (1979))

Cuando el módulo de Thiele es bajo el factor de efectividad se acerca a la unidad, lo que indica que el reactor opera bajo régimen químico.

Es importante también conocer el comportamiento de la serie de reacciones, para lo cual se tienen las expresiones de la cinética y equilibrio del conjunto de reacciones para condiciones de presión, temperatura y catalizador del proceso tal como se especifica a continuación (Slotboom et al. (2020)):

$$r_{CO_2} = k_{CO_2} f_{CO_2} f_{H_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{p_{CO_2}}(T)} \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^3 f_{CO_2}} \right) \Theta^{*2} \quad (3.8)$$

$$r_{RWGS} = k_{RWGS} f_{CO_2} f_{H_2}^{1/2} \left(1 - \frac{1}{K_{p_{RWGS}}(T)} \frac{f_{CO} f_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{H_2}} \right) \Theta^* \quad (3.9)$$

En donde el parámetro Θ^* corresponde a:

$$\Theta^* = \left(f_{H_2}^{1/2} k_{H_2} + f_{H_2O} k_{H_2O/9} + f_{CH_3OH} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

También se especifican el resto de variables y constantes necesarias:

$$K_{p_{CO_2}} = 2,559 \times 10^{-11} \exp \frac{58\,694,6}{RT} \quad (3.11)$$

$$K_{p_{RWGS}} = 106,9 \times \exp \frac{-39\,684,9}{RT} \quad (3.12)$$

$$k_{CO_2} = 7,414 \times 10^{14} \exp \frac{-166\,000}{RT} \quad (3.13)$$

$$k_{RWGS} = 1,111 \times 10^{19} \exp \frac{-203\,700}{RT} \quad (3.14)$$

$$k_{H_2O/9} = 126,4$$

$$k_{H_2} = 1,099$$

Es importante considerar que las velocidades de reacción presentadas anteriormente tienen unidades de $\text{mol kg}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1}$ y las fugacidades deben ser utilizadas en *bar*. Para usos en programas de simulación en los cuales la unidad de velocidad de reacción deba ser usada en su versión volumétrica, se debe realizar la conversión haciendo uso de la densidad de lecho de catalizador, la cual se puede expresar en función de la densidad de catalizador puro y de la fracción de vacío del experimento/reactor:

$$\rho_{bulk} = \rho_{cat}(1 - \Phi) \quad (3.15)$$

Este modelo ha sido validado mediante la comparación de datos experimentales de la bibliografía y los resultados de la simulación en las mismas condiciones como se puede ver en la Sección 4.2.3.

3.2.4. Condensación y separación Flash (C-1 y SF-1)

Esta etapa se lleva a cabo en una línea compuesta por un condensador, que disminuye la temperatura de la mezcla producto de la reacción para condensar los líquidos, posteriormente pasan por una válvula isoentálpica para generar una disminución en la presión del flujo llegando este a un separador flash, en condiciones de baja presión y temperatura, para así lograr separar los productos líquidos (H_2O y CH_3OH) del resto de gases incondensables no reaccionados. Estos gases no reaccionados son acondicionados y recirculados a la entrada del reactor, para ser mezclados con los gases provenientes de la etapa de separación de agua. Del mismo modo, la fase líquida se redirige a la etapa de destilación, en la cual se separa el producto final del agua formada.

3.2.5. Acondicionamiento de recirculación y mezcla (Ac-1 y Ac-2)

Esta etapa consta de una serie de equipos auxiliares de compresión e intercambio de calor que cumplen la función de llevar a la corriente de gases recirculados desde las condiciones de la separación flash hasta las condiciones necesarias para la entrada a la etapa de hidrogenación. Para poder construir correctamente esta serie de etapas del proceso es necesario tener en cuenta parámetros como la presión y temperatura requeridas, y criterios de diseño como la temperatura de salida de los compresores e intercambiadores de calor, además de la caída de presión al interior de cada equipo.

Para estimar la razón de compresión de los compresores se utiliza la siguiente ecuación (Couper et al. (2005)):

$$R_c = \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{1/n} \quad (3.16)$$

En donde n representa el número de etapas de compresión. La razón de compresión recomendada para cada proceso depende netamente de los fluidos con los cuales se trabaje y el tipo de compresor que sea requerido, pero para gases que se puedan considerar ideales una razón cercana a 4 es aceptable.

De la misma forma, es necesario estimar las caídas de presión a través de los tubos en los equipos de intercambio de calor. Dependiendo del programa de simulación del cual se haga uso es posible que la caída de presión en los equipos de intercambio de calor sea determinada por el mismo. En el caso de Aspen HYSYS V9, el programa tiene la capacidad de estimar este parámetro por si mismo, por lo cual se hará uso de esa información para efectos de cálculo.

Este hace uso de diversas ecuaciones basadas en la densidad, velocidad, flujo másico y volumétrico de las corrientes a analizar, además de la geometría del problema y los fittings que sean requeridos según el equipo a analizar. Para encontrar un valor numérico de caída de presión el programa

traduce el flujo másico de la corriente en flujo volumétrico haciendo uso de la densidad de esta, luego usa el diámetro de tubería para obtener el área de flujo y por consiguiente su velocidad. Con estas variables resueltas es posible calcular la caída de presión (Aspen HYSYS (2020)).

3.2.6. Destilación (D-1)

En esta etapa del proceso se separa la corriente líquida que sale del separador flash la cual contiene una mezcla de metanol y agua formados en la etapa de reacción. Este proceso logra genera un producto con una pureza superior al 99 % en condiciones de presión y temperatura ampliamente usadas en procesos industriales de estas características (Ye et al. (2023)). Por la salida superior de esta etapa se obtiene el alcohol destilado (producto) mientras que por la parte inferior se obtiene el agua remanente.

3.2.7. Estimación de costos

Una vez se tiene el proceso completo y resultados asociados es necesario estimar el costo de los equipos para una escala piloto. Para lograr esto se escoge emplear la ecuación de estimación de costos para equipos escalados, la cual hace uso del costo de un equipo industrial conocido y lo escala según la característica principal del equipo elevado a un cierto exponente dependiente del equipo.

$$Costo_B = Costo_A \left(\frac{Caracteristica_B}{Caracteristica_A} \right)^x \quad (3.17)$$

El exponente x al cual se encuentra elevada la razón entre los equipos depende directamente del tipo de equipo que se esté escalando y posee un valor encontrado fácilmente en la literatura (Peters et al. (2003)).

Posterior a la determinación de costo de los equipos en base al escalamiento es necesario ajustar ese costo a un valor presente debido a que, en la mayor parte de la literatura los costos de equipos se encuentran en el valor al momento de ser publicado el libro. La ecuación que relaciona el valor pasado con el valor presente de la moneda en la cual se trabaje es la siguiente:

$$Valor_{presente} = Valor_{pasado} \frac{CEPCI_{presente}}{CEPCI_{pasado}} \quad (3.18)$$

En donde CEPCI es la sigla para «Chemical engineering plant cost index» y tiene un valor distinto y actualizado cada año con una tendencia al aumento.

Capítulo 4

Modelo computacional y diseño experimental

En esta sección se exponen la metodología utilizada para evaluar los datos obtenidos de las simulaciones y el modelo computacional propuesto e implementado para realizar las simulaciones.

4.1. Metodología de evaluación

4.1.1. Preparación de la matriz de datos a evaluar

Se preparan 5 matrices de datos de composiciones de entrada al reactor de hidrogenación. Cada matriz corresponde a la cantidad de gas recirculado luego de la reacción en función de la relación entre CO y CO_2 de la alimentación según el modelo que se presenta en la Sección 4.2.

Cada una de las matrices considera una razón distinta de $H_2/(CO + CO_2)$, esto debido a que no se conoce cual es la relación ideal de alimentación entre hidrógeno y compuestos de carbono, mientras que al mismo tiempo tampoco se conoce la relación óptima entre CO y CO_2 para los compuestos de carbono. De esta forma, se planea conocer la tendencia generada al cambiar las composiciones de cada uno de los compuestos y cómo esto afecta a la cantidad de material no reaccionado que se debe recircular.

Para la generación de cada una de las matrices, se toma una razón de $H_2/(CO + CO_2)$ de entre 1 y 5, cubriendo, de esta forma, la razón típica de 3, comúnmente usada porque se considera como la composición estequiométrica. En cada matriz se considera la relación de CO/CO_2 , abarcando un rango de valores de entre 0,2 a 5, espaciados de forma constante para los valores mayores a 1 y de forma geométrica para los restantes. A partir de los valores de esta relación se determina la composición no normalizada de cada uno de los compuestos al considerar que la composición de H_2 posee el valor de 1. Esto no genera ningún problema al introducir los valores a la simulación

debido a que Aspen HYSYS normaliza automáticamente los valores. Posteriormente una casilla de un valor constante de alimentación másica al reactor, una casilla para el valor del flujo másico de recirculación y finalmente la casilla que calcula la razón de recirculación porcentual mediante la Ecuación (4.1):

$$R(\%) = \frac{Recirculacion}{Alimentacion} \times 100 \quad (4.1)$$

Esta serie de matrices logra que el proceso sea netamente iterativo y se puedan ordenar fácilmente los datos para lograr obtener el resultado óptimo en el rango de valores en el cual se trabaja.

A continuación, en la Tabla 4.1 se presenta la estructura general de cada una de las matrices generadas, en este caso, para la composición estequiométrica de H_2 y compuestos de carbono:

Tabla 4.1: Estructura general de la matriz de composiciones de alimentación

$CO + CO_2$	CO	CO_2	CO/CO_2	Entrada (kg/h)	Recirculación (kg/h)	R (%)
0,333	0,278	0,056	5			
0,333	0,273	0,061	4,5			
...	...	...	...			
0,333	0,167	0,167	1			
0,333	0,133	0,200	0,667			
...	...	...	...			
0,333	0,056	0,278	0,2			

4.2. Modelo del proceso

El modelo del proceso se construye en el software Aspen HYSYS V9 y solo se consideran las etapas de hidrogenación y separación flash posterior, además de crear un sistema de acondicionamiento del flujo recirculado para que vuelva a entrar al reactor en las condiciones necesarias. Se incluye un punto de mezcla previo al reactor para conocer las propiedades y condiciones necesarias del flujo proveniente de las etapas previas según la composición de la recirculación.

El modelo final en el software tiene la forma que se ve en la Figura 4.1:

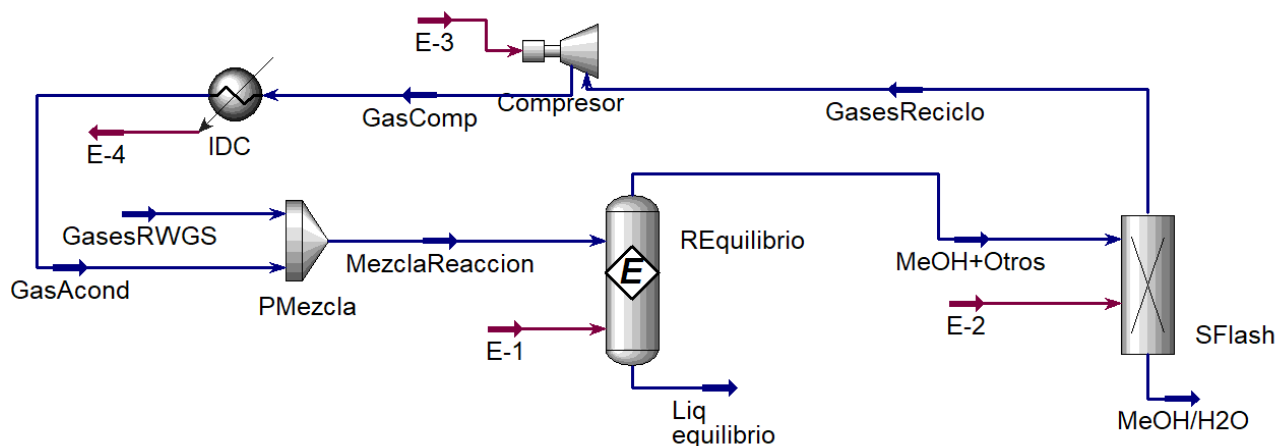


Figura 4.1: Flowsheet proceso propuesto implementado en Aspen HYSYS V9

En la Figura 4.1, REquilibrio es el reactor de hidrogenación, en el cual transcurren las reacciones mencionadas en las Ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3). El flujo GasesRWGS es el que proviene desde la etapa RWGSR mencionado en la Sección 3.2.1, cuya composición es el foco de estudio de esta memoria. El flujo GasesReciclo es la recirculación al reactor y la variable objetivo que se busca minimizar.

Como se puede ver, el proceso hace uso de un reactor de equilibrio, el cual tiene la función de proveer una corriente de productos basándose en que el conjunto de reacciones impuestas logran llegar a esta situación a las condiciones dadas, siendo este el caso «ideal» de análisis. Este tipo de reactor dentro del programa Aspen HYSYS V9 resuelve el problema mediante el cálculo del avance de las reacciones que hayan sido configuradas, basado en el cambio de la Energía Libre de Gibbs para el cálculo de la constante de equilibrio y ciertos parámetros que deben ser suministrados. El cálculo de Energía Libre de Gibbs es realizado automáticamente por el programa dependiendo de los compuestos que hayan sido configurados para las reacciones (Aspen Technology, Inc. (2005)).

En primer lugar, se debe configurar un conjunto de reacciones que ocurren dentro del reactor. Para poder configurarlas es necesario escoger los compuestos que participan en ellas desde la base de datos del programa, creando una lista de componentes. Posteriormente, se escoge un conjunto de ecuaciones termodinámicas acordes a los compuestos con los cuales se trabaja, en este caso se escoge el paquete PRSV (Ecuaciones de Peng-Robinson-Stryjec-Vera) debido a su flexibilidad para simulaciones con diversos compuestos. Finalmente, se genera un conjunto de dos reacciones de equilibrio, en este caso se usan las reacciones de las Ecuaciones (3.1) y (3.2) del marco teórico y se crean en base a la estequiometría de los compuestos elegidos. Además, se elige una constante de equilibrio determinada por el mismo software en base a la energía libre de Gibbs. Posteriormente el conjunto de reacciones se integra al paquete PRSV y con esto queda

preparado para usarse en la simulación. Por último, se conectan los flujos de entrada y salida al reactor en conjunto con un flujo de energía que representa el enfriamiento del reactor para que se mantenga a una temperatura constante.

Es importante mencionar que este reactor necesita una corriente de salida de líquidos para poder funcionar correctamente, incluso si la salida del reactor solo genera gases a las condiciones a las que se encuentra, por lo cual se agrega una y posteriormente el programa calcula que el flujo es nulo.

Posteriormente se usa la misma secuencia de corrientes y equipos, pero considerando un reactor tipo PFR con reacciones dependientes de la cinética basada en el catalizador usado y que sirve para poder dimensionar el reactor. Para hacer uso del reactor real es necesario verificar las ecuaciones de cinética y equilibrio mencionadas en la Sección 3.2.3.

4.2.1. Reactor de equilibrio (REquilibrio)

La utilización de un reactor de equilibrio hace uso de pocos parámetros, los cuales se enumeran en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2: Parámetros para REquilibrio (Arab et al. (2014))

Parámetro	Valor
Presión	5000 kPa
Temperatura	230°C
Flujo másico entrada	2450 kg/h

El valor de flujo másico de entrada fue obtenido a través del cálculo del volumen de un reactor industrial funcionando con un valor de WHSV de 4 h^{-1} y relleno de catalizador TMC-3/1 considerando un diámetro de partícula de 2 mm y una fracción de vacío de 0,4 (Arab et al. (2014)). Es importante mencionar que para el objetivo de esta memoria no es importante el valor de este flujo debido a que se requiere el cálculo del porcentaje de recirculación en función del flujo de alimentación.

4.2.2. Separador flash (SFlash)

Este equipo solo necesita una corriente de entrada y dos salidas, además de un flujo de energía como se puede ver en la Figura 4.1. Para poder funcionar es necesario especificar las condiciones de presión, temperatura, fracción de vapor y componentes de fracción molar nula de las corrientes de salida como se muestra en las Tablas 4.3 y 4.4:

Tabla 4.3: Parámetros por corriente para SFlash

Parámetro	Valor Tope	Valor Fondo
Presión	500 kPa	500 kPa
Temperatura	20°C	20°C
Fracción de vapor	1	0

Tabla 4.4: Fracciones molares por corriente para SFlash

Componente	Valor Tope	Valor Fondo
H_2O	0	
$MeOH$	0	
H_2		0
CO_2		0
CO		0

Este tipo de separador realiza los cálculos basándose en el balance de materia y energía de la operación unitaria, logrando de esta forma calcular todas las propiedades a la salida a partir de las propiedades de entrada.

4.2.3. Validación de cinética del PFR

Para la validación de las ecuaciones cinéticas presentadas anteriormente en la Sección 3.2.3 se toman resultados experimentales previamente validados desde (Arab, 2014), en específico la Figura 4.2 que representa la producción de metanol según el largo de tubería en un reactor catalítico tubular de lecho fijo que contiene catalizador de tipo CZA.

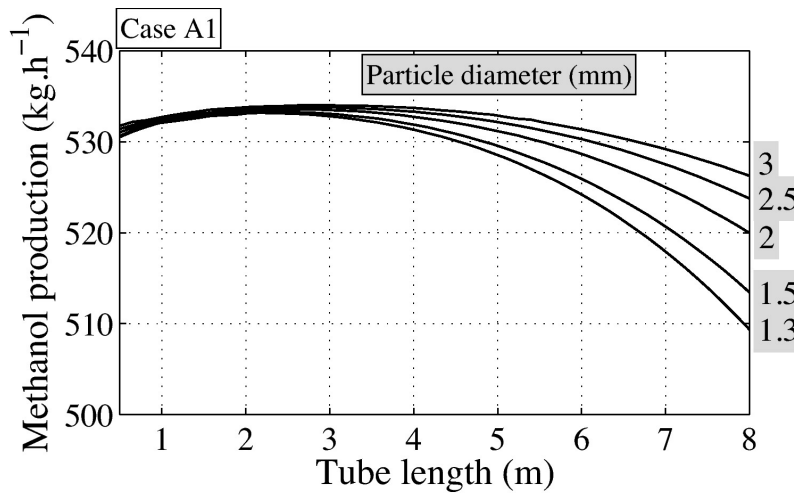


Figura 4.2: Producción de metanol en función del largo de la tubería para distintos tamaños de partícula

Los datos necesarios para simular en Aspen HYSYS el modelo experimental usado por el autor se presentan en la Tabla 4.5:

Tabla 4.5: Datos para simulación de modelo experimental

Variable	Valor
P_{in}	80 bar
ΔP	3 bar
T_{in}	250°C
T_{out}	260°C
D_{tubo}	0,02 m
$D_{partícula}$	0,002 m
Composición molar	$CO_2:H_2:N_2 = 24:72:4$
ρ_{cat}	1000 kg/m ³
ϕ_v	0,4
WHSV	4 h ⁻¹
M_{cat}	1000 kg
L_{tubo}	8 m

Haciendo uso de los datos se determinan las características y tamaño del reactor, flujo másico de entrada, densidad de lecho, y características de flujo de enfriamiento para la coraza. Todo esto se presenta en la Tabla 4.6:

Tabla 4.6: Datos para simulación de modelo experimental (calculados)

Variable	Valor
ρ_{bulk}	600 kg/m ³
Volumen de reacción	1,667 m ³
Flujo másico	4000 kg/h
Tubos	663

Es importante mencionar que la velocidad de reacción depende directamente de la fracción de vacío del reactor, por lo tanto, debe ser modificada en el software según la densidad de lecho en cada caso de estudio.

En base a todos los datos usados para la simulación, se genera el siguiente gráfico que compara la producción de metanol en cada punto del reactor con el mismo trabajo realizado por Arab et al. y se presenta en la Figura 4.3:

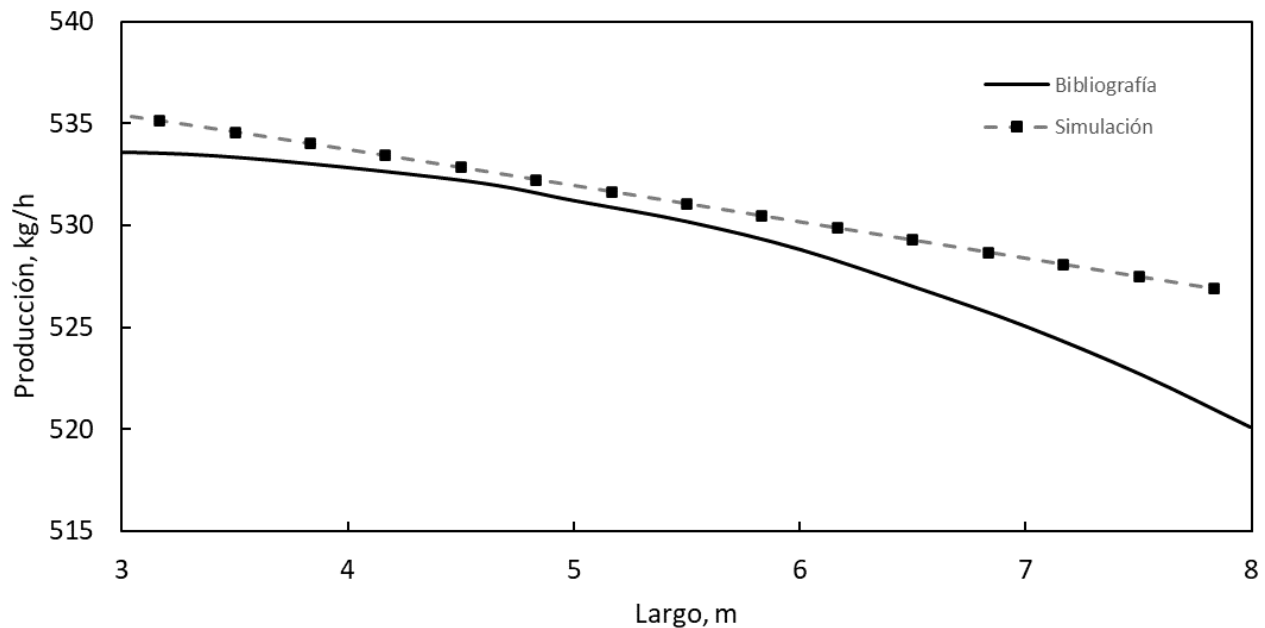


Figura 4.3: Validación de la simulación y datos de literatura (Arab et al. (2014))

Se puede notar que la comparación es llevada a cabo desde un largo de 3 metros del reactor en adelante, esto debido a que en los primeros metros del reactor se lleva a cabo la mayor parte de la reacción dando como resultado grandes variaciones en los resultados dependiendo de los modelos de transferencia de calor, masa y momento utilizados para el cálculo, induciendo un error que impide comparar correctamente cualquier par de simulaciones. Posterior a esta etapa inicial el problema se estabiliza haciendo posible la comparación.

Tal como se puede notar en la Figura 4.3, las curvas son muy similares y se encuentran en el mismo orden de magnitud teniendo una diferencia máxima de un 1 % en su punto mas alejado, notando además que poseen la misma tendencia. Es debido a esto que se puede decir que el modelo cinético utilizado para la resolución del problema queda validado y los resultados posteriormente obtenidos son confiables.

4.2.4. Acondicionamiento de recirculación y mezcla

Para determinar la cantidad de equipos de compresión/intercambio de calor según las condiciones de salida se determinó un valor inicial arbitrario de razón de compresión que diera como resultado una corriente con una temperatura menos a 200 °C, valor elegido como criterio de diseño (Couper et al. (2005)). Usando como presión de entrada la dada por el equipo SFlash y presión de salida la de entrada al reactor, se hace uso de la Ecuación (3.16) y se determina el número de etapas necesarias para alcanzar el valor inicial de razón de compresión. Posteriormente se aproxima

el número de etapas al menor valor entero más cercano y se despeja la razón de compresión necesaria. De esta forma, se determina que la cantidad de etapas debe ser 2 y con una razón de compresión de 3,149, para lograr el objetivo de compresión cumpliendo el criterio de diseño de temperatura.

Entre las etapas de compresión es necesario un intercambiador de calor para compensar el aumento de temperatura provocado por el primer compresor, por lo cual se utiliza un intercambiador cuyas características como caída de presión, área de intercambio de calor y diseño en general son determinadas por el mismo programa mediante el uso del modo de cálculo «Intercambiador de tubos y coraza riguroso». Gracias a este método de cálculo el programa propone un intercambiador de calor de tubos y coraza por defecto, detallando la cantidad de tubos, disposición de estos y muchos otros factores. El cálculo de las condiciones de salida se hace en base a los balances de energía entre los fluidos caliente y frío, además de calcular el calor transferido mediante la determinación de un coeficiente global de transferencia de calor (Aspen Technology, Inc. (2005)). Las condiciones de salida del intercambiador de calor posterior al segundo compresor corresponden a las de entrada al reactor. Se determina que la mejor forma de enfriar el flujo del condensador a la salida del reactor y del primer compresor es a través de amoníaco, por su capacidad refrigerante, mientras que el servicio de calentamiento del último intercambiador de calor corresponde a vapor de agua saturado a una temperatura mayor a la objetivo.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Resultados obtenidos y análisis

Para la obtención de los resultados se hace uso de los parámetros mencionados en la Sección 4.2.1 y se utiliza la metodología descrita en la Sección 4.1.1.

En base a los datos de las cinco matrices completadas con los datos de la serie de simulaciones, se puede notar un patrón claro en base al porcentaje de recirculación dependiendo de la relación de CO/CO_2 , el cual se mantiene para todos los casos de estudio. A medida que se aumenta la cantidad de CO en la alimentación se nota una tendencia a la disminución de la recirculación, mientras que un aumento en la cantidad de CO_2 provoca un aumento en la cantidad de material recirculado. Del mismo modo, se nota que para las composiciones de $H_2/(CO + CO_2)$ con valor de 1 y 2 el porcentaje de recirculación es bastante mayor que para los casos con valor 3, 4 y 5, en donde este es muy similar entre ellos. En base a estas tendencias se decide trabajar en mas detalle estos últimos tres casos, generando datos en base a un aumento en la relación de CO/CO_2 hasta un valor de 25 y agregando un dato extra correspondiente al uso de solo CO sin presencia de CO_2 como una forma de apreciar cual sería el valor mínimo alcanzable de recirculación en cada caso, lográndose resultados de 22,01 %, 22,95 % y 25,70 % para las curvas de razón 3, 4 y 5 respectivamente.

Posteriormente se ubican las curvas resultantes en un mismo gráfico el cual se presenta en la Figura 5.1:

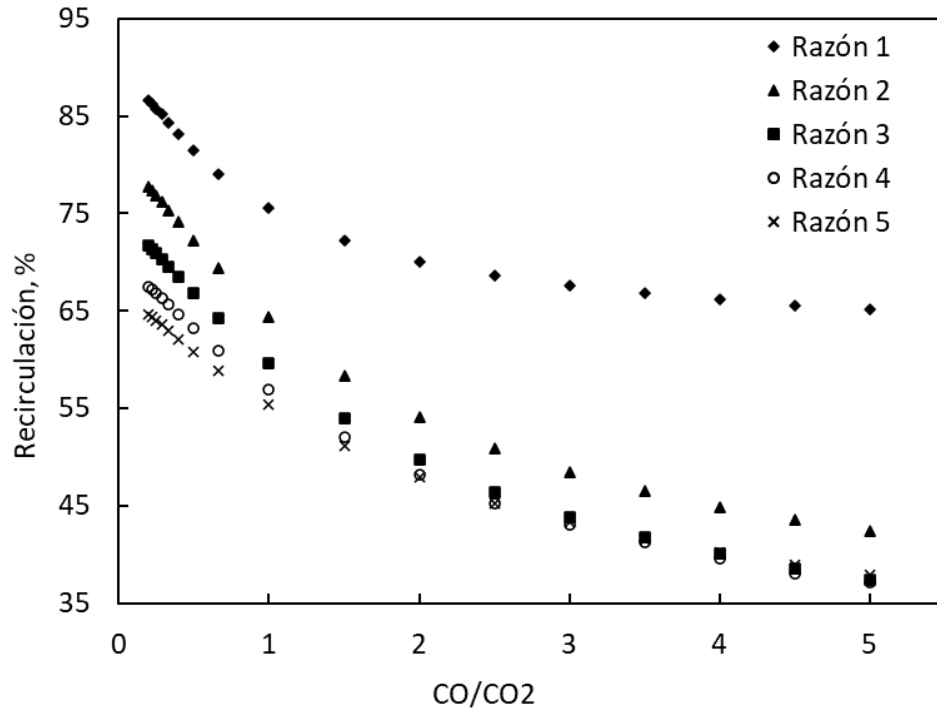


Figura 5.1: Razón de recirculación en función de la composición de alimentación

Para determinar una composición de compromiso de la mezcla $H_2/CO/CO_2$, se trazan dos rectas tangentes a cada una de las curvas, una al inicio y otra al final, con una pendiente representativa de cada extremo y visualmente se ubica el punto en donde estas rectas se cruzan. Al usar este método, se encuentra el punto en donde el cambio marginal en la pendiente de las curvas comienza a ser menos significativo, o sea, el momento en donde la tendencia a la disminución se vuelve difícil. Es importante recalcar que, tal como se puede apreciar en la forma de las curvas, siempre el mínimo absoluto de recirculación se alcanza al sustituir completamente la mezcla de gases de carbono por solo monóxido. En la Figura 5.2, se pueden visualizar las rectas tangentes que ayudan a determinar el punto de interés de cada curva:

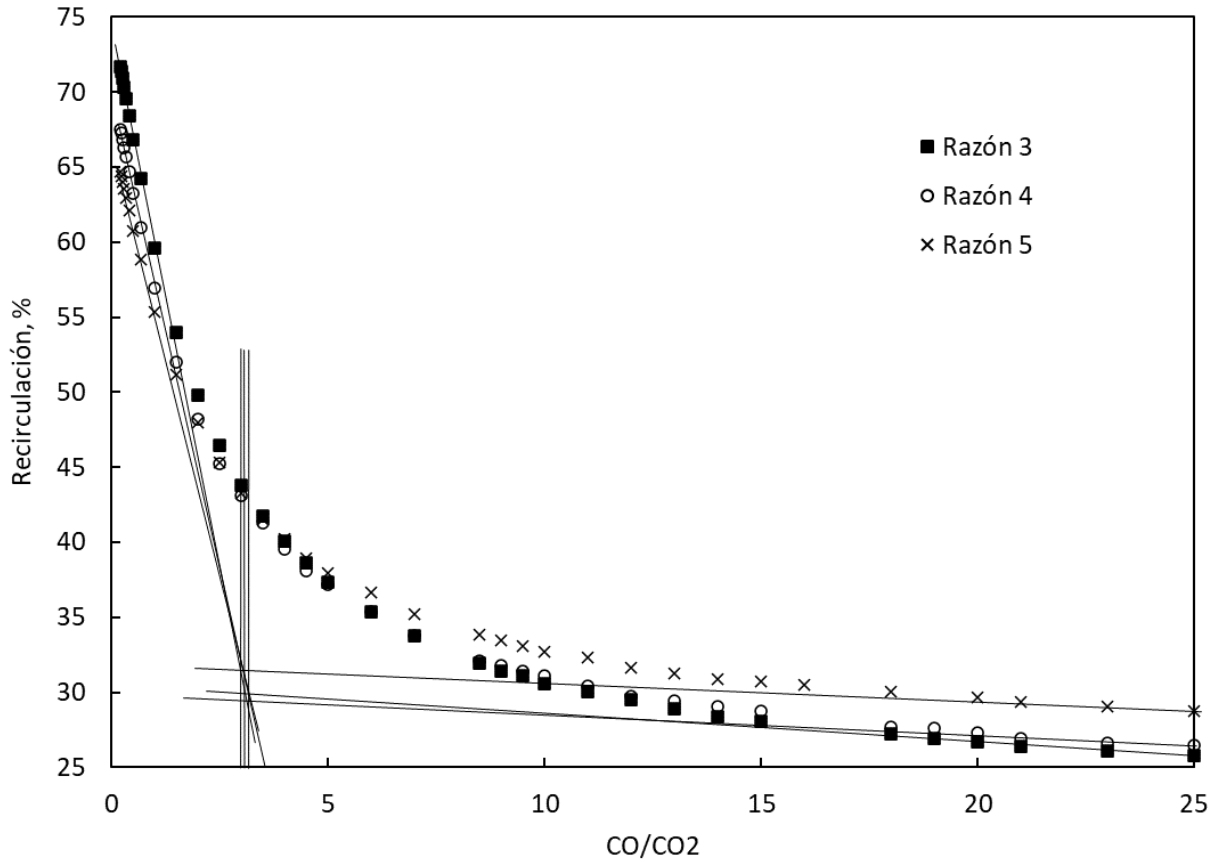


Figura 5.2: Razón de recirculación en función de la composición de alimentación

Los puntos de compromiso para cada curva se pueden apreciar en la Tabla 5.1:

Tabla 5.1: Composiciones obtenidas

$H_2/(CO + CO_2)$	CO/CO_2	H_2	CO	CO_2	Recirc. (kg/h)	R_{eq} (%)
3	2,85	0,7500	0,1851	0,0649	1092	44,57
4	2,6	0,8000	0,1444	0,0556	1100	44,90
5	2,7	0,8334	0,1216	0,0450	1089	44,45

A partir de los resultados obtenidos, se puede inferir que la composición que alcanza la menor recirculación posible es la que posee una relación de $H_2/(CO + CO_2)$ de 5 con una relación de CO/CO_2 de 2,7, pero de igual forma la relación de las otras composiciones de la tabla son muy cercanas y en un proceso industrial podrían llegar a ajustarse mejor dependiendo del costo de las materias primas al momento de ser implementado.

Tal y como se ha mencionado, la composición más ampliamente utilizada es de $H_2/CO_2 = 3 : 1$, por lo cual, también se ha probado esta composición generando el resultado de la Tabla 5.2:

Tabla 5.2: Recirculación de equilibrio para composición típica

H_2/CO_2	H_2	CO_2	Recirc. (kg/h)	R_{eq} (%)
3	0,7500	0,2500	1826	74,53

Como se puede apreciar, por los resultados obtenidos de recirculación porcentual, una mezcla de hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono promueve una mayor conversión de los gases de alimentación en comparación a una alimentación solo compuesta por hidrógeno y dióxido de carbono, logrando disminuir la recirculación de equilibrio en hasta 30 %.

Es importante recalcar que, tal como se ha explicado en la Sección 3.2.1 acerca de la RWGSR, la producción de CO se genera a partir del CO_2 proveniente de la captura directa desde el aire, por lo cual, es necesario encontrar en una próxima instancia las condiciones de operación requeridas o modificaciones necesarias del proceso para que se genere una mezcla con las composiciones de compromiso encontradas en este trabajo.

5.2. Comparación en un reactor real escala piloto

Debido a la forma en la cual se han generado los resultados de composición óptima para la alimentación al reactor, las cuales son las que minimizan la recirculación una vez alcanzado el equilibrio, es necesario comprobar el cambio real que puede tener en una instancia real en donde los más probable es que las dimensiones del reactor no alcancen para que la reacción se lleve a cabo completamente y por lo tanto no se alcance el equilibrio.

Para comprobar esto se ha propuesto el mismo Set-up experimental usado anteriormente (véase Figura 4.1 en la Sección 4.2), pero modificando el tipo de reactor utilizado por uno de estilo PFR, generando una etapa de acondicionamiento real en donde son necesarios dos compresores e intercambiadores de calor para lograr el correcto acondicionamiento de la corriente gaseosa a partir de criterios de diseño ampliamente utilizados en la industria y finalmente un condensador a la salida del reactor. El proceso resultante de estas modificaciones es el siguiente:

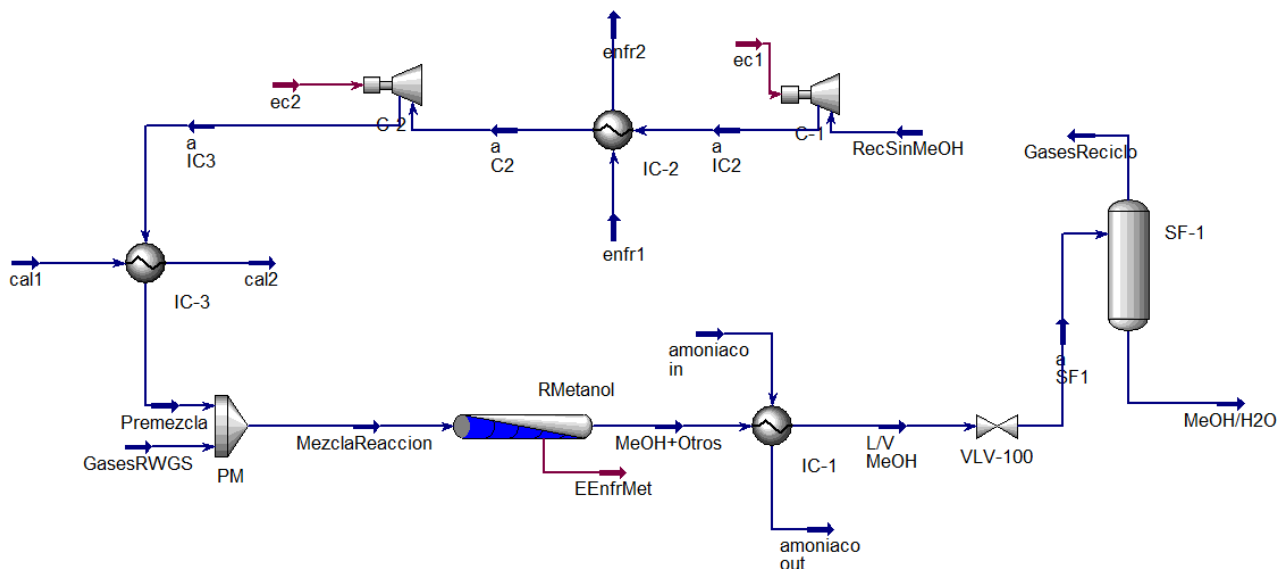


Figura 5.3: Flowsheet proceso real

Es importante mencionar que la salida del condensador a las condiciones de operación contiene una muy pequeña fracción de metanol y agua en la fase gaseosa debido al equilibrio líquido-vapor. La salida del separador flash está desconectada de la recirculación debido a que, para los alcances de este trabajo, se considera que la entrada del reactor contiene una mezcla de compuestos sin metanol ni agua, por lo cual se debe generar una corriente de acondicionamiento que tenga las mismas propiedades, o sea, considerando que sus composiciones de metanol y agua son 0. El espacio vacío que queda entre las corrientes representa algún tipo de separación perfecta del agua y metanol remanentes en la corriente gaseosa.

Se realizaron los cálculos correspondientes al módulo de Thiele y factor de efectividad del reactor para comprobar que el reactor se encontrara trabajando en régimen químico y no tener complicaciones con la cinética en las simulaciones posteriores considerando que las partículas de catalizador tienen el tamaño y características indicadas en la Tabla 5.3, obteniendo un valor de módulo de Thiele de aproximadamente 0,089 correspondiente a un factor de efectividad de 0,995 lo que indica que se confirma la suposición inicial y no es necesario realizar modificaciones a la cinética a causa de esto.

Se simularon 3 condiciones distintas de GHSV con las características que se ven en las Tablas 5.3 y 5.4 para generar una aproximación cercana a lo que se podría conseguir en condiciones industriales típicas:

Tabla 5.3: Características del reactor real escala piloto con alimentación óptima

Parámetro	Valor 1	Valor 2	Valor 3
Temperatura	230°C	230°C	230°C
Presión	5000 kPa	5000 kPa	5000 kPa
Caída de presión	19,97 kPa	39,94 kPa	79,88 kPa
GHSV	10 000 h ⁻¹	5000 h ⁻¹	2500 h ⁻¹
Flujo másico alimentación	300 kg/h	300 kg/h	300 kg/h
Flujo volumétrico alimentación	1004 Nm ³ /h	1004 Nm ³ /h	1004 Nm ³ /h
Diámetro de tubo	0,02 m	0,02 m	0,02 m
Largo de tubo	0,5326 m	1,065 m	2,131 m
Cantidad de tubos	600	600	600
Diámetro de partícula	0,002 m	0,002 m	0,002 m
Densidad de catalizador	2150 kg/m ³	2150 kg/m ³	2150 kg/m ³
Fracción de vacío	0,4	0,4	0,4

Tabla 5.4: Características del reactor real escala piloto con alimentación estequiométrica

Parámetro	Valor 1	Valor 2	Valor 3
Temperatura	230°C	230°C	230°C
Presión	5000 kPa	5000 kPa	5000 kPa
Caída de presión	11,27 kPa	22,55 kPa	45,10 kPa
GHSV	10 000 h ⁻¹	5000 h ⁻¹	2500 h ⁻¹
Flujo másico alimentación	300 kg/h	300 kg/h	300 kg/h
Flujo volumétrico alimentación	566,4 Nm ³ /h	566,4 Nm ³ /h	566,4 Nm ³ /h
Diámetro de tubo	0,02 m	0,02 m	0,02 m
Largo de tubo	0,3007 m	0,6014 m	1,203 m
Cantidad de tubos	600	600	600
Diámetro de partícula	0,002 m	0,002 m	0,002 m
Densidad de catalizador	2150 kg/m ³	2150 kg/m ³	2150 kg/m ³
Fracción de vacío	0,4	0,4	0,4

Como se puede ver es necesario hacer uso de 6 simulaciones, 3 para la operación con composición de alimentación ideal y 3 con composición de alimentación estequiométrica. Los parámetros más importantes que se deben conservar al momento de hacer la comparación son la presión, temperatura y GHSV, siendo este último el que impacta directamente en el volumen necesario de cada uno de los reactores, y por consiguiente, el largo de los tubos. Es por esto mismo que también la caída de presión se ve afectada. La densidad de catalizador usada es extraída de la consideración de que el catalizador es del tipo TMC-3/1.

Una vez realizada la simulación para ambos reactores se obtienen los resultados de la Tabla 5.5:

Tabla 5.5: Comparación de reciclo según composiciones a distintos valores de GHSV

Composición	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
Elegida	87,53	80,67	70,00
Estequiométrica	90,40	88,43	86,37

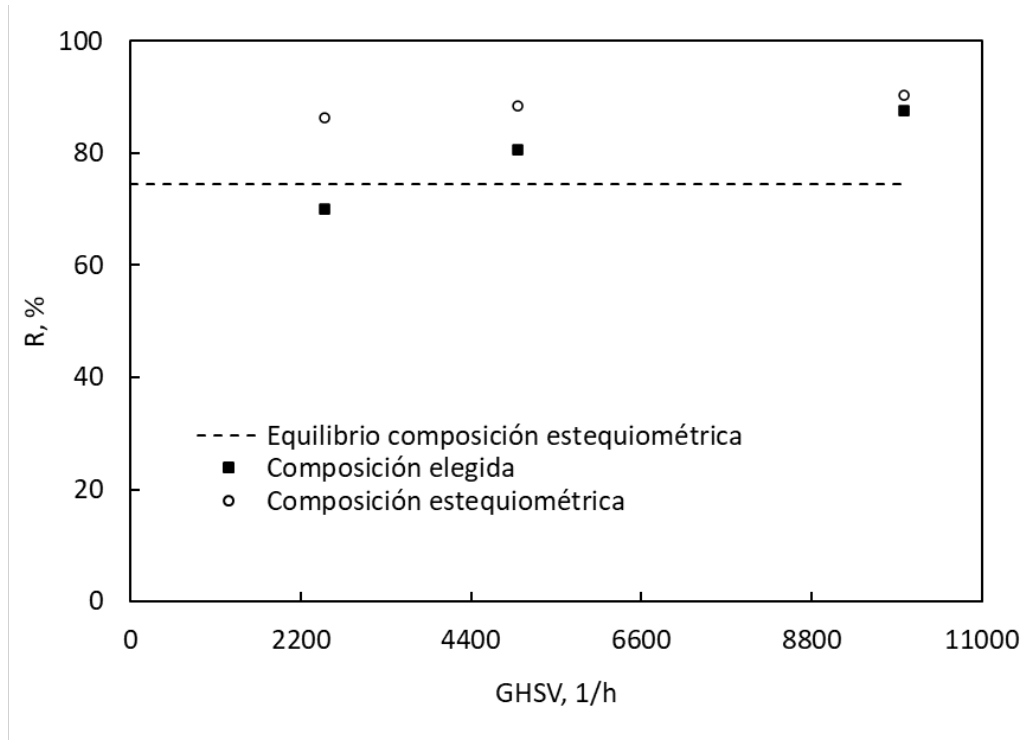


Figura 5.4: Comparación composición estequiométrica, su equilibrio y composición elegida

Como se puede apreciar en base a estos resultados, la composición de alimentación de interés encontrada genera una disminución de gases recirculados desde un 2,87% en el caso de $\text{GHSV} = 10\,000\text{ h}^{-1}$, hasta una diferencia de un 16,37% para el caso con un $\text{GHSV} = 2500\text{ h}^{-1}$. Se puede notar además que, para valores de GHSV bajos, la recirculación en base a la composición de interés es incluso más baja que la recirculación de equilibrio (máxima) a la que puede llegar una composición estequiométrica de alimentación.

Capítulo 6

Análisis de costos

Teniendo los resultados y análisis de la simulación se genera un análisis de costos en base a una planta de producción de metanol que considera el tamaño de los equipos utilizados para el mejor resultado encontrado, correspondiente a una alimentación óptima en un reactor con $GHSV = 2500 \text{ h}^{-1}$.

Para poder generar un análisis de costos aproximado para la implementación de la planta piloto se hace uso de los métodos y técnicas descritos en el libro «Plant Design and Economics for Chemical Engineers» (Peters et al. (2003)).

Tabla 6.1: Distribución de costos para instalación de una planta industrial

Component	Range of FCI, %
Direct costs	
Purchased equipment	15–40
Purchased-equipment installation	6–14
Instrumentation and controls (installed)	2–12
Piping (installed)	4–17
Electrical systems (installed)	2–10
Buildings (including services)	2–18
Yard improvements	2–5
Service facilities (installed)	8–30
Land	1–2
Indirect costs	
Engineering and supervision	4–20
Construction expenses	4–17
Legal expenses	1–3
Contractor's fee	2–6
Contingency	5–15

Gracias a la Tabla 6.1 se pueden estimar los costos directos e indirectos de la implementación de la planta completa en función del costo de los equipos principales del proceso. Esto puede tener un margen de error del 30 %, ya que, está basado en valores de plantas industriales conocidas y a gran escala y, por lo mismo, los valores reales de cada una de las estimaciones puede variar.

Para hacer uso de esta información, es necesario determinar el costo de los equipos principales del proceso. En este caso, los equipos necesarios son los siguientes:

- i. Reactor multitubular
- ii. Intercambiadores de calor (3)
- iii. Compresores (2)
- iv. Separador flash

El mezclador que se ve en la simulación no es considerado para este cálculo ya que es posible asumir que la mezcla de corrientes no se lleva a cabo en un equipo como tal.

Para el cálculo del costo del reactor se hace uso de una estimación considerando que el reactor es un intercambiador de calor de tubos y coraza, tal como se menciona en Peters et al (2003).

Para poder estimar su costo, es necesario utilizar gráficos estimativos dependiendo del tipo de equipo que se esté considerando, en este caso, un intercambiador de calor con tubos y coraza de acero correspondiente en este caso a la Figura 6.1:

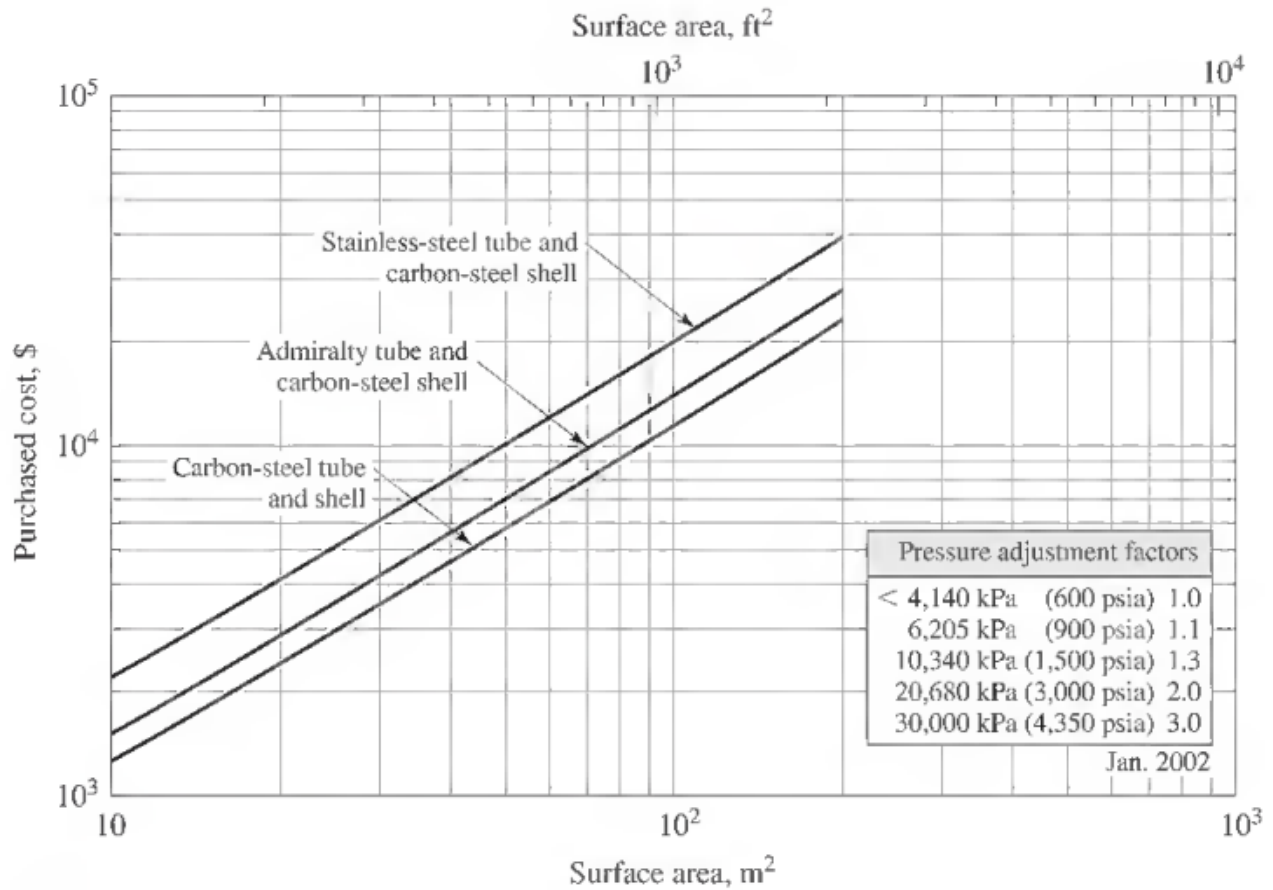


Figura 6.1: Curvas para estimar costo de intercambiadores de calor

El reactor no podría funcionar sin el catalizador necesario. Considerando que el cambio en el catalizador del reactor se ejecuta en intervalos relativamente largos es posible considerarlo como parte de la inversión inicial. Según los cálculos realizados y el tamaño del reactor a utilizar se estima que es necesaria una cantidad de 522 kg, equivalente a un costo de 6526 USD en valor actual considerando que el valor por tonelada de catalizador es de aproximadamente 12 500 USD (ENAP (2022)).

Para estimar el costo del armazón del reactor se hace uso de la Ecuación (3.17), la Figura 6.1 y la ayuda de la Tabla 6.2 con factores para escalamiento de equipos, de la cual se usa un exponente de 0,6:

Tabla 6.2: Exponentes de escalamiento para diversos equipos

Equipment	Size range	Exponent
Blender, double cone rotary, carbon steel (c.s.)	1.4–7.1 m ³ (50–250 ft ³)	0.49
Blower, centrifugal	0.5–4.7 m ³ /s (10 ³ –10 ⁴ ft ³ /min)	0.59
Centrifuge, solid bowl, c.s.	7.5–75 kW (10–10 ² hp) drive	0.67
Crystallizer, vacuum batch, c.s.	15–200 m ³ (500–7000 ft ³)	0.37
Compressor, reciprocating, air-cooled, two-stage, 1035-kPa discharge	0.005–0.19 m ³ (10–400 ft ³ /min)	0.69
Compressor, rotary, single-stage, sliding vane, 1035-kPa discharge	0.05–0.5 m ³ /s (10 ² –10 ³ ft ³ /min)	0.79
Dryer, drum, single vacuum	1–10 m ² (10–10 ² ft ²)	0.76
Dryer, drum, single atmospheric	1–10 m ² (10–10 ² ft ²)	0.40
Evaporator (installed), horizontal tank	10–1000 m ² (10 ² –10 ⁴ ft ²)	0.54
Fan, centrifugal	0.5–5 m ³ /s (10 ³ –10 ⁴ ft ³ /min)	0.44
Fan, centrifugal	10–35 m ³ /s (2×10 ⁴ –7×10 ⁴ ft ³ /min)	1.17
Heat exchanger, shell-and-tube, floating head, c.s.	10–40 m ² (100–400 ft ²)	0.60
Heat exchanger, shell-and-tube, fixed sheet, c.s.	10–40 m ² (100–400 ft ²)	0.44
Kettle, cast-iron, jacketed	1–3 m ³ (250–800 gal)	0.27
Kettle, glass-lined, jacketed	0.8–3 m ³ (200–800 gal)	0.31
Motor, squirrel cage, induction, 440-V, explosion-proof	4–15 kW (5–20 hp)	0.69
Motor, squirrel cage, induction, 440-V, explosion-proof	15–150 kW (20–200 hp)	0.99
Pump, reciprocating, horizontal cast-iron (includes motor)	1×10 ⁻⁴ –6×10 ⁻³ m ³ /s (2–100 gpm)	0.34
Pump, centrifugal, horizontal, cast steel (includes motor)	4–40 m ³ /s·kPa (10 ⁴ –10 ⁵ gpm·psi)	0.33
Reactor, glass-lined, jacketed (without drive)	0.2–2.2 m ³ (50–600 gal)	0.54
Reactor, stainless steel, 2070-kPa	0.4–4.0 m ³ (10 ² –10 ³ gal)	0.56
Separator, centrifugal, c.s.	1.5–7 m ³ (50–250 ft ³)	0.49
Tank, flat head, c.s.	0.4–40 m ³ (10 ² –10 ⁴ gal)	0.57
Tank, c.s., glass-lined	0.4–4.0 m ³ (10 ² –10 ³ gal)	0.49
Tower, c.s.	5×10 ² –10 ⁶ kg (10 ³ –2×10 ⁶ lb)	0.62
Tray, bubble cap, c.s.	1–3 m (3–10 ft) diameter	1.20
Tray, sieve, c.s.	1–3 m (3–10 ft) diameter	0.86

Para determinar el costo de los intercambiadores de calor, se hace uso de la Figura 6.2 considerando que están hechos de acero al carbono y se escala su costo según la Ecuación (3.17) en conjunto con el exponente de escalamiento para intercambiadores de calor de tubos fijos especificado en la Tabla 6.2. El tamaño de los intercambiadores de calor se estimó utilizando la herramienta de optimización de intercambiadores de calor de tubos y coraza «Rigorous Shell and Tube» lo cual genera el diseño y hoja de datos de los equipos. Es importante mencionar que los intercambiadores de calor corresponden a un condensador, un enfriador y un precalentador. El condensador y enfriador utilizan amoníaco líquido saturado a -15 °C como fluido de servicio mientras que el precalentador utiliza vapor de agua saturado a 230 °C como servicio con flujos de 310, 300 y 300 kg/h respectivamente

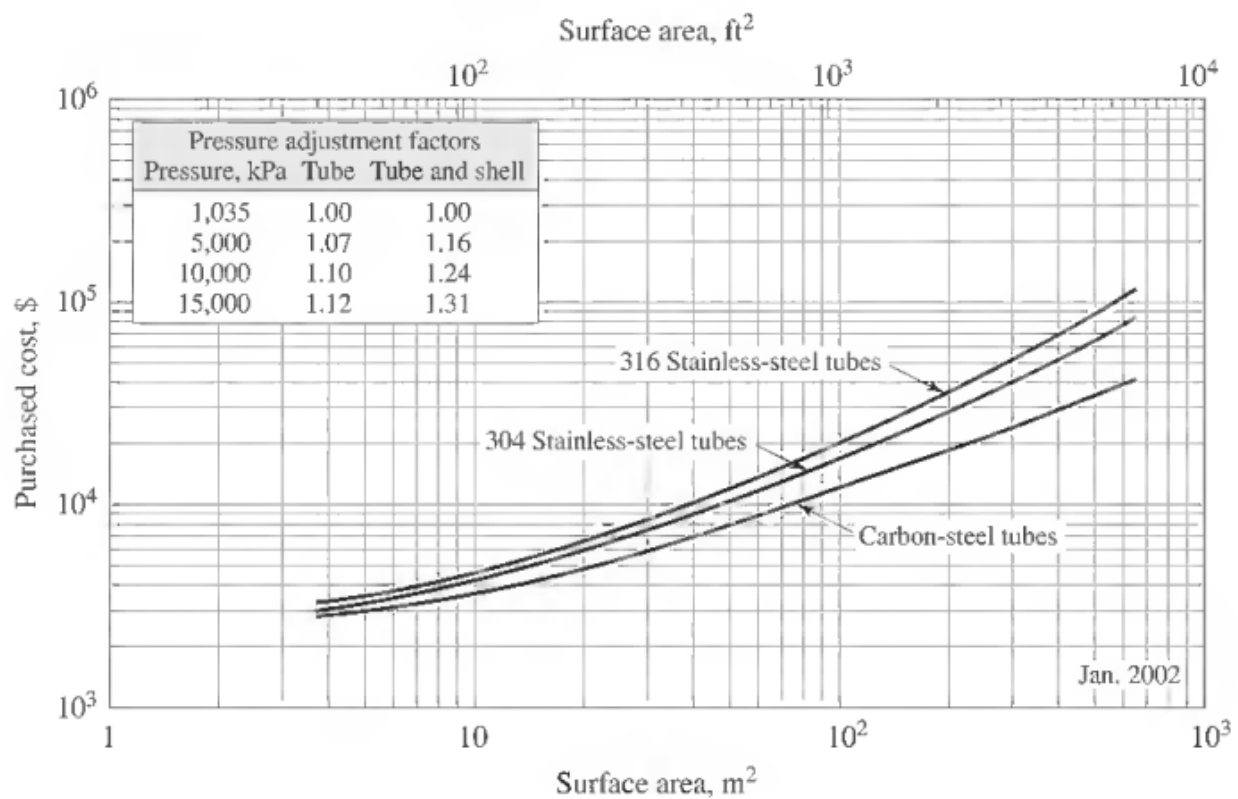


Figura 6.2: Curvas para estimar costo de intercambiadores de calor

Los compresores se eligen del tipo recíproco en base a la presión a la que deben llevar el flujo. Para determinar el costo de estos equipos, se usa la Ecuación (3.17) en conjunto con la Figura 6.3 considerando la curva «two-stage 5270-kPa» y el exponente de escalamiento para compresores recíprocos de la Tabla 6.2.

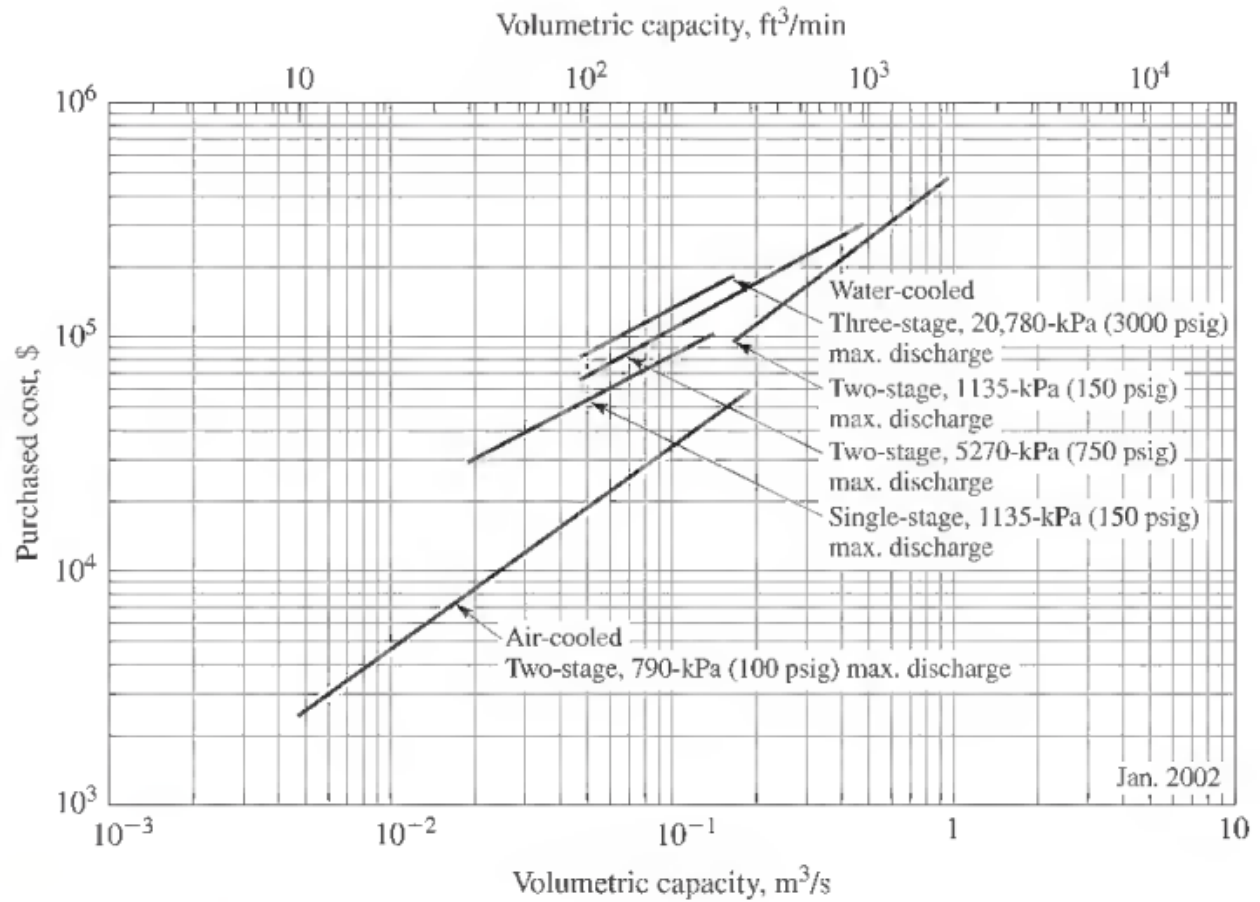


Figura 6.3: Curvas para estimar costo de compresores

Finalmente, para determinar el costo del separador es necesario hacer uso de la Figura 6.4, correspondiente al costo de tanques de acero al carbono y escalar el resultado usando la Ecuación (3.17), el exponente de escalamiento de tanques de cabeza plana y el factor de escalamiento para altas presiones que se puede ver en la Tabla 6.3:

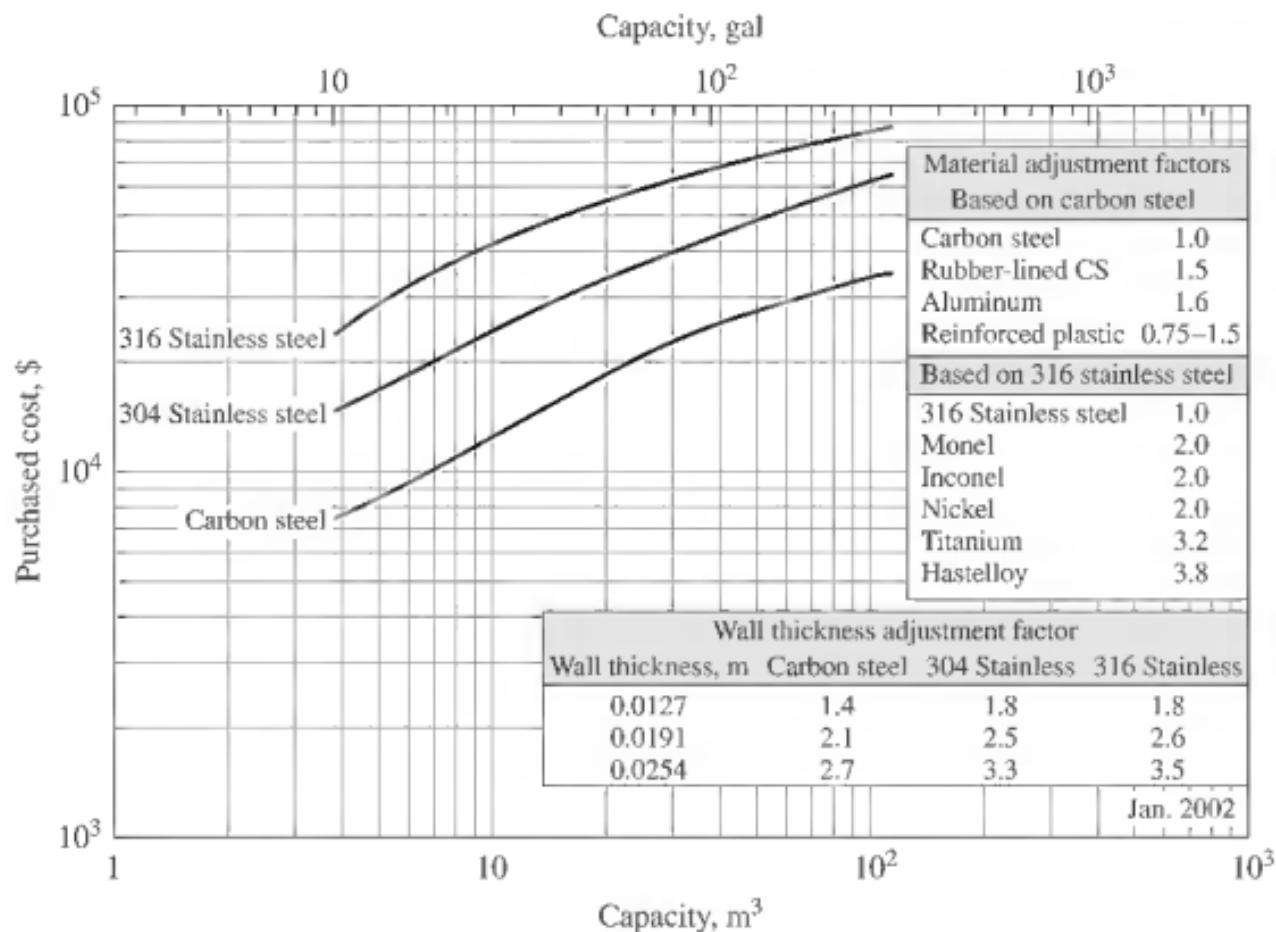


Figura 6.4: Curvas para estimar costo de tanques

Tabla 6.3: Corrección de costo de tanques según presión

Pressure level, kPa	Cost factor	Pressure level, kPa	Cost factor
Up to 425	1.0 (basis)	5,500	3.8
775	1.3	6,150	4.0
1450	1.6	6,850	4.2
2100	2.0	10,200	5.4
2800	2.4	13,600	6.5
3450	2.8	20,300	8.8
4150	3.0	27,000	11.3
4800	3.3	33,800	13.8

Posteriormente, es necesario convertir los valores anteriormente determinados al valor presente mediante el CEPCI según la Ecuación (3.18) de los años relacionados a los costos, en este caso

se usó el CEPCI del año 2001 y 2022 con valores de 394,3 y 816 respectivamente. La Tabla 6.4 resume los resultados, estimando los costos en función de la característica escalable de cada equipo.

Tabla 6.4: Costo de los equipos principales en USD 2001 y USD 2022 para reactor propuesto

Equipo	Característica	Valor	Costo (USD 2001)	Costo (USD 2022)
Reactor	Área IdC (m ²)	107,2	9967	20 628
IdC 1	Área IdC (m ²)	2,151	2401	4969
IdC 2	Área IdC (m ²)	2,352	2497	5168
IdC 3	Área IdC (m ²)	2,285	2466	5103
Compresor 1	Capacidad volumétrica (m ³ /s)	0,0429	55 525	114 909
Compresor 2	Capacidad volumétrica (m ³ /s)	0,0132	24 657	51 027
Separador	Volumen (m ³)	0,413	2590	5360

Esto proporciona un costo de equipos principales equivalente a 213 689 USD en valor actual. Gracias a este valor es posible estimar el costo de instalación de la planta según la Tabla 6.1, para lo cual se han escogido los valores de la Tabla 6.5 para la ponderación:

Tabla 6.5: Costo de la planta piloto (composición propuesta)

Componente	Tipo de costo	FCI (%)	Costo (USD 2022)
Equipos	Directo	30	213 689
Instalación	Directo	10	71 230
Instrum. y control	Directo	8	56 984
Piping	Directo	10	71 230
Sist. eléctricos	Directo	5	35 615
Edificios	Directo	8	56 984
Mejoras terreno	Directo	3	21 369
Producción servicios	Directo	20	142 459
Terreno	Directo	2	14 246
Ing. y superv.	Indirecto	10	71 230
Construcción	Indirecto	9	64 107
Costos legales	Indirecto	2	14 246
Contratistas	Indirecto	3	21 369
Contingencia	Indirecto	8	56 984
Totales		128	911 740

Es sumamente importante recordar que los equipos que son analizados para este caso requieren de las etapas anteriores que no fueron consideradas en este estudio como lo son la reacción previa y la separación posterior. Es por esto que se buscó información acerca del CAPEX que representaría una planta de producción de syngas que contenga los equipos no considerados para la realización de este trabajo encontrándose este valor en el trabajo de Rezaei et al. y

correspondiendo a 131,45 MUSD para una planta que produce 23 100 kmol/h de syngas de composición similar a la requerida para este trabajo (Rezaei et al. (2019)).

Para poder encontrar el CAPEX total del proceso es necesario sumar los valores de la producción de syngas con el de los equipos de hidrogenación, por lo cual primero es necesario escalar el CAPEX de las etapas anteriores según la cantidad necesaria para el proceso de hidrogenación, o sea, 7,959 kmol/h de syngas. Esto se logra mediante la Ecuación (3.17) pero tomando como característica de escalamiento la producción requerida y utilizando un exponente de 0,6 como criterio de ingeniería para escalamiento de plantas. Además es necesario conocer el valor presente considerando que el estudio del cual se obtiene la información fue publicado el año 2019, para lo cual se utiliza el CEPCI promedio de ese año, o sea, 607,5 (Jenkins (2020)). Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 6.6:

Tabla 6.6: Escalamiento del valor estimado para una planta de producción de syngas mediante RWGS

Producción (kmol/h)	CAPEX 2019 (USD)	CAPEX 2022 (USD)
23 100	66 940 000	
7,959	559 801	751 930

Con el objetivo de comparar el costo de esta planta con el costo que tendría una planta de las mismas características pero con la utilización del reactor con alimentación estequiométrica y el mismo GHSV se hizo el cálculo para un proceso con la misma estructura, pero con equipos del tamaño que implique el nuevo flujo de salida del reactor y recirculación de gases, obteniendo los resultados de la Tabla 6.7.

Tabla 6.7: Costo de los equipos principales en USD 2001 y USD 2022 para reactor estequiométrico

Equipo	Característica	Valor	Costo (USD 2001)	Costo (USD 2022)
Reactor	Área IdC (m ²)	60,5	7073	14 637
IdC 1	Área IdC (m ²)	4,354	3274	6777
IdC 2	Área IdC (m ²)	2,352	2497	5168
IdC 3	Área IdC (m ²)	2,016	2334	4829
Compresor 1	Capacidad volumétrica (m ³ /s)	0,0250	38 307	79 277
Compresor 2	Capacidad volumétrica (m ³ /s)	0,0079	17 326	35 856
Separador	Volumen (m ³)	0,413	2590	5360

Lo cual en conjunto con la adición del catalizador necesario (295 kg, 3684 USD) suma un costo total de 155 588 USD. El costo total de la planta en este caso se puede determinar con los mismos factores de ponderación usados anteriormente como se puede ver en la Tabla 6.8:

Tabla 6.8: Costo de la planta piloto (composición estequiométrica)

Componente	Tipo de costo	FCI (%)	Costo (USD 2022)
Equipos	Directo	30	155 588
Instalación	Directo	10	51 863
Instrum. y control	Directo	8	41 490
Piping	Directo	10	51 863
Sist. eléctricos	Directo	5	25 931
Edificios	Directo	8	41 490
Mejoras terreno	Directo	3	15 559
Producción servicios	Directo	20	103 725
Terreno	Directo	2	10 373
Ing. y superv.	Indirecto	10	51 863
Construcción	Indirecto	9	46 676
Costos legales	Indirecto	2	10 373
Contratistas	Indirecto	3	15 559
Contingencia	Indirecto	8	41 490
Totales		128	663 841

Teniendo el CAPEX de la planta de composición estequiométrica sin etapas previas es necesario hacer un escalamiento en función de la producción de ambas, ya que la planta de composición estequiométrica produce una cantidad de producto distinta que la planta que usa la composición elegida. Para esto se utiliza el mismo principio de escalamiento de CAPEX que se vio anteriormente con la planta de producción de syngas e igualando la producción a la mayor entre ambos procesos, logrando los resultados de las Tablas 6.9 y 6.10:

Tabla 6.9: Comparación de producciones de metanol

Planta	Producción actual (kg/h)	Producción objetivo (kg/h)
Comp. Elegida	84,45	84,45
Comp. Estequiométrica	14,31	84,45

Tabla 6.10: Comparación de CAPEX entre las plantas estudiadas

Planta	CAPEX escalado (USD)	CAPEX etapa anterior (USD)	Total (USD)
Comp. Elegida	911 740	751 930	1 663 670
Comp. Estequiométrica	1 925 928		1 925 928

Según los resultados calculados el costo de inversión de la planta con alimentación óptima es un 13,6 % más barato que el costo de instalación de la planta con alimentación estequiométrica. La razón de esto está basada en la cantidad de producto que genera cada una de las plantas, ya que la planta con composición óptima genera una corriente de producto con casi 6 veces la cantidad

de metanol que es capaz de producir la planta con composición estequiométrica para la misma alimentación másica al reactor. Esto provoca que sea necesario un escalamiento completo del proceso para poder generar una producción similar, o sea, que el tamaño de los equipos debe crecer y, por lo tanto, esto provoca un aumento de los costos de inversión de la planta.

De cualquier forma, es necesario hacer un estudio más detallado de los costos operacionales del proceso con la composición de entrada elegida para determinar si este es económicamente viable en términos de su costo nivelado en comparación con los procesos convencionales tanto de metanol verde como de metanol gris.

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos es posible asegurar que fue posible elaborar un modelo computacional del proceso de hidrogenación catalítica de CO_2 utilizando el software de simulación Aspen HYSYS V9 y validarlo comparando sus resultados con los de la literatura en las mismas condiciones. Gracias a esto fue posible llevar a cabo un estudio de sensibilidad del impacto de la composición de alimentación en la razón de recirculación del reactor, obteniendo valores óptimos de composición de entrada según la razón de alimentación de $H_2/(CO + CO_2)$, siendo estos los que se mencionan a continuación en base a un reactor de equilibrio:

- i. $CO_2=0,0649$, $CO=0,1851$ y $H_2=0,7500$ para la razón $H_2/(CO + CO_2)=3$, con un valor de recirculación del 44,57 %
- ii. $CO_2=0,0556$, $CO=0,1444$ y $H_2=0,8000$ para la razón $H_2/(CO + CO_2)=4$, con un valor de recirculación del 44,90 %
- iii. $CO_2=0,0450$, $CO=0,1216$ y $H_2=0,8334$ para la razón $H_2/(CO + CO_2)=5$, con un valor de recirculación del 44,45 %

Consecuentemente, esto llevó a la obtención de una recirculación de un 70 % al utilizar el mejor resultado de los anteriores en un reactor de tipo tubular catalizado y en una condición de GHSV=2500, disminuyendo el valor de recirculación en un 16,37 % en comparación a uno en las mismas condiciones impuestas pero con una composición de entrada estequiométrica e incluso sobrepasando el límite del equilibrio de este último. Además se comprobó que el reactor opera en régimen químico.

Con respecto al análisis de costos, se encontró que fue posible estimar los costos de una planta piloto con una alimentación de 300 kg/h mediante métodos aproximativos y en base a los resultados obtenidos en la simulación. También, gracias a la capacidad del software de simulación utilizado se pudieron obtener hojas de datos y descripciones detalladas de los equipos a utilizar en conjunto

con sus tamaños, lo que facilitó enormemente el cálculo económico asociado. Se encontró que la inversión asociada a la instalación de la planta es de 1 663 670 USD, lo que corresponde a un valor 13,6 % menor a la inversión necesaria para instalar la misma planta pero para un proceso con composición de entrada estequiométrica (1 925 928 USD). Esta diferencia se da principalmente por la diferencia de producción de metanol entre las plantas, siendo casi 6 veces mayor la producción de la planta simulada a partir de la composición escogida, por lo tanto esto implica que aunque los equipos simulados para la planta de composición estequiométrica sean de menor tamaño en la simulación, en términos de instalación de una planta deberían ser más grandes para asegurar la misma producción. Finalmente la viabilidad económica de la planta vendrá dada por los gastos operacionales asociados a la operación de cada planta y junto con esto el costo nivelado.

En base al trabajo realizado y teniendo en consideración los resultados obtenidos, se recomienda ampliar este estudio considerando las composiciones resultantes para las razones $H_2/(CO + CO_2)$ de 3 y 4, ya que es posible que el menor uso de hidrógeno en estos casos pueda llegar a disminuir los costos de implementación de la planta piloto sin disminuir en gran medida la cantidad y calidad de metanol producido. También sería recomendable complementar lo anterior con un estudio del OPEX de la planta piloto y utilizando las otras composiciones sugeridas para poder concluir finalmente la viabilidad económica del proceso propuesto. Por último, se recomendaría realizar un estudio paramétrico como el de este trabajo, pero para el proceso en distintas condiciones de presión y temperatura para, de esta manera, encontrar la totalidad de las condiciones óptimas para la producción de metanol.

Bibliografía

- Acevedo, J. C., Arenas, E., Zapata Benabithé, Z., and Psso, F. (2019). *Desarrollo e Innovación en Ingeniería*. Instituto Antioqueño de Investigación.
- Alvarado, M. (2017). Methanol industry overview, 35th world methanol conference, berlin, germany.
- Alviar-Agnew, M. and Agnew, H. (s.f.). The path of a reaction and the effect of a catalyst. <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/IntroductoryChemistry/IntroductoryChemistry/15>
- 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. *Chemical Engineering Research and Design*.
- Araya, S. S., Vincenzo, L., Cui, X., Li, N., Zhu, J., Sahlin, S. L., Jensen, S. H., Nielsen, M. P., and Kaer, S. K. (2020). A review of the methanol economy: The fuel cell route. *Energies*.
- Arnaiz del pozo, C., Cloete, S., and Jiménez Álvaro, (2022). Techno-economic assessment of long-term methanol production from natural gas and renewables. *Energy Conversion and Management*.
- Bowker, M. (2019). Methanol synthesis from co₂ hydrogenation. *ChemCatChem*.
- Climeworks (2021). Direct air capture. <https://climeworks.com/direct-air-capture>.
- Couper, J. R., Penney, W., Fair, J. R., and Walas, S. M. (2005). *Chemical Process Equipment*. Elsevier.
- de Campos Roseno, K. T., de B. Alves, R. M., Giucidi, R., and Schmal, M. (2018). *Biofuels - State of development*. Intech Open.
- Enagas (2021). Del gris al verde, los colores del hidrógeno. <https://goodnewenergy.enagas.es/innovadores/del-gris-al-verde-los-colores-del-hidrogeno>.

- Froment, G. F. and Bischoff, K. B. (1979). *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley I& Sons.
- Fuentes, V. (2020). Arabia saudita albergará la que aspira a ser la mayor planta de hidrógeno 'verde' del mundo: producirá 650 toneladas al día.
<https://www.motorpasion.com/coches-hibridos-alternativos/arabia-saudita-albergara-que-aspira-a-ser-mayor-planta-de-hidrogeno-verde-del-mundo-producira-650-toneladas-al-dia>
- Goehna, H. and Koenig, P. (1994). Producing methanol from CO_2 . *CHEMTECH*.
- Hickling, M. (2023). Methanol's colour coding conundrum.
<https://www.superyachtnews.com/technology/methanols-colour-coding-conundrum>.
- 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). *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Mobius, A. and Kroll, J. (2021). How do greenhouse gases trap heat in the atmosphere?
<https://climate.mit.edu/ask-mit/how-do-greenhouse-gases-trap-heat-atmosphere>.
- NOAA (2023). Trends in atmospheric carbon dioxide.
<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>.
- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., and West, R. E. (2003). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill.
- Slotboom, Y., Bos, M., Pieper, J., Vrieswijk, V., Likoza, B., Kersten, S., and Brilman, D. (2020). Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst. *Chemical Engineering Journal*.
- Aspen HYSYS (2020). How is the pressure drop across a swage fitting in a pipe segment calculated in aspen hysys? https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000056529.
- Aspen Technology, Inc. (2005). Hysys® 2004.2 user guide.
<https://sites.ualberta.ca/CMENG/che312/F06ChE416/HysysDocs/AspenHYSYSOperationsGuide.pdf>.
- CarbFix (2023). We turn CO_2 into stone. <https://www.carbfix.com/>.
- DEC Antoagasta (2021). Hidrógeno como alternativa sustentable a los combustibles fósiles.
<https://enlinea.santotomas.cl/actualidad-institucional/hidrogeno-como-alternativa-sustentable-a-los-combustibles-fosiles>
- InvestChile (2022). Chile es el país más atractivo para invertir en energías renovables.
<https://blog.investchile.gob.cl/blogs/chile-el-pais-mas-atractivo-para-invertir-en-energias-renovables>.

- MAN Energy Solutions (2023). Flexmethanol. <https://www.man-es.com/docs/default-source/document-sync/fle>
- Ministerio de Energía (2020). Carbono neutralidad en el sector energía proyección de consumo energético nacional 2020. https://energia.gob.cl/sites/default/files/pagina-basica/informe_resumen_cn2019_v07.pdf.
- Ministerio de Energía (2022a). Energía 2050 política energética de Chile. https://www.energia.gob.cl/sites/default/files/energia2050_politica_energetica_de_chile.pdf.
- Ministerio de Energía (2022b). H2v hidrogeno verde un proyecto país. https://energia.gob.cl/sites/default/files/documentos/hidrogeno_verde_un_proyecto_pais.pdf.
- National Energy Technology Laboratory (2022). Syngas conversion to methanol. <https://netl.doe.gov/research/carbon-management/energy-systems/gasification/gasifipedia/methanol>.
- U.S. Department of energy (2020). Hydrogen storage. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- Ye, Q., Bao, Y., Pan, H., Liu, Y., and Yuan, P. (2023). Thermodynamic and economic evaluation of a novel green methanol poly-generation system. *Processes*.
- Zhu, J., Cui, X., and Araya, S. S. (2022). Comparison between 1d and 2d numerical models of a multi-tubular packed-bed reactor for methanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- ENAP (2022). Estatus Catalizadores Refineria Aconcagua. *Confidencial* Rezaei, Ebrahim and Dzuryk, Stephen (2019). Techno-economic comparison of reverse water gas shift reaction to steam and dry methane reforming reactions for syngas production. *Chemical Engineering Research and Design*
- Jenkins, Scott (2020). 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average. <https://www.chemengonline>