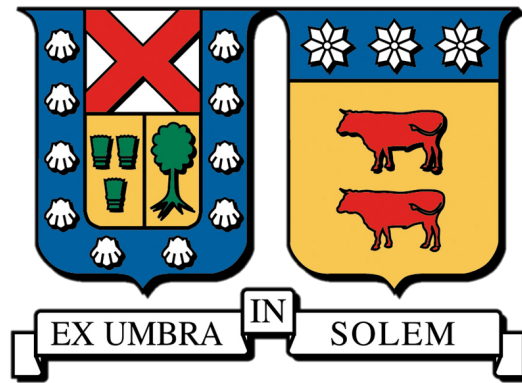


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



DIMENSIONAMIENTO DE PLANTA PILOTO BATCH PARA
LA PRODUCCIÓN DE METANOL VERDE

PEDRO TOMÁS TAPIA VERA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GUÍA: DR. IVÁN CORNEJO GARCIA

CO-REFERENTE: DRA. ALDONZA JAQUES

MARZO 2024

Resumen

En la actualidad, el cambio climático ha generado un alto impacto a la calidad de la vida de las personas. Para mitigar estos efectos se debe disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera, esto considera dos aspectos: eliminar el CO₂ ya presente (o capturar las nuevas emisiones) y también generar menos emisiones, para esto es clave descarbonizar la matriz energética y utilizar ERNC.

En Chile se tiene un alto potencial para la generación de ERNC, esencialmente solar y eólica, esta genera problemas por su disponibilidad no constante durante el día, por lo que puede ser usada para la producción de H₂ mediante electrólisis, es decir, H₂ verde, el cual junto con el CO₂ pueden ser utilizados para producir metanol verde, un vector energético de más fácil transporte y almacenamiento.

El proceso de producción de metanol considera acondicionar los reactivos, la conversión y posteriormente separar los productos y purificar el metanol producido. En este trabajo, mediante simulación en Aspen Plus V14, se evalúa técnica y económicamente este proceso frente a diferentes escalas de producción de H₂. Se considera un tamaño de planta de 400 kg/h de alimentación de H₂ fresco para una operación batch y de 340 kg/h para el proceso continuo. Los principales resultados para estas plantas dimensionadas son una producción nominal de metanol de 1315.2 y 1117.2 kg/h respectivamente, mientras que una producción efectiva de metanol de entre 14.4 y 1101.9 kg/h, y un reactor de 19.1 y 16.4 m³ respectivamente.

Respecto al análisis económico, el CAPEX de las plantas es de 44.4 y 35.9 M\$ respectivamente, siendo el principal costo el reactor, por otro lado el OPEX tiene un valor de entre 0.5 y 18.6 M\$/año dependiendo de la escala, siendo el principal costo las materias primas, H₂ y CO₂. El costo nivelado del metanol, evaluado a 25 años, está en un rango entre 2080 y 18413 \$/ton, lo que se ubica por sobre el valor del mercado.

A partir de lo anterior se concluye que el proceso de producción de metanol verde es técnicamente factible, pero no es competitiva económicamente, dependiendo esencialmente del precio del H₂ verde. En cuanto a la operación de la planta es recomendable asegurar una operación continua o una configuración *batch* que asegure una producción constante de metanol en el tiempo.

Abstract

Currently, climate change has significantly impacted people's quality of life. To mitigate these effects, reducing atmospheric CO₂ concentration is crucial, involving both eliminating existing CO₂ (or capturing new emissions) and minimizing new emissions. Key to this is decarbonizing the energy matrix and utilizing ERNC.

Chile holds significant potential for ERNC generation, primarily solar and wind power. However, their intermittency necessitates considering their use for H₂ production through electrolysis, known as green hydrogen, which combined with CO₂ can be employed to produce green methanol, a more easily transportable and storable energy carrier.

The methanol production process involves conditioning reactants, the conversion, and subsequent product separation and methanol purification. This study, utilizing simulation in Aspen Plus V14, evaluates the technical and economic aspects of this process across various H₂ production scales. For batch operation, a plant size of 400 kg/h fresh H₂ feed is considered, while for continuous processing, it is 340 kg/h. The main outcomes for these scaled plants are the nominal methanol production rates of 1315.2 and 1117.2 kg/h, respectively, while the effective methanol production rates ranges from 14.4 to 1101.9 kg/h, with reactor volumes of 19.1 and 16.4 m³.

Regarding economic analysis, the CAPEX for the plants is 44.4 and 35.9 M\$, respectively, with the reactor being the primary cost. On the other hand, OPEX ranges from 0.5 to 18.6 M\$/year, depending on the scale, with the main costs attributed to raw materials, H₂ and CO₂. The levelized cost of methanol, assessed over 25 years, falls within the range of 2080 to 18413 \$/ton, which is above the market value

From the above, it is concluded that the green methanol production process is technically feasible but currently not economically competitive, primarily depending in the price of green hydrogen. Regarding the operation of the plant, it is advisable to ensure continuous operation or a batch configuration that ensures constant methanol production over time.

Agradecimientos

Primero debo agradecer al Dr. Iván Cornejo, cuya confianza, motivación y preocupación fueron claves para el correcto desarrollo de esta memoria, así como para mejorar mi calidad de vida durante el último año de pregrado, ha sido para mí un honor trabajar con usted.

También agradezco a los profesores: Juan de la Fuente, Luis Vinnett y Aldonza Jaques, por permitirme ser ayudante de sus asignaturas, y desarrollarme profesionalmente dentro de la universidad. Sumo en esto también al *team termo*, quienes han sido como una segunda familia para mí por muchos años durante la U.

Voy a agradecer a todos mis ayudados(as), que durante estos 4 años me dieron siempre su cariño y respeto, en especial le agradezco a la generación 2020, por ser la motivación que me mantuvo a flote en los momentos más oscuros de estos 6 años.

Agradeceré a todos mis amigos(as) y conocidos(as), actuales y pasados, que han sido parte de mi vida universitaria, ya sea en el estudio, en la contención y/o en el disfrute. En especial agradeceré a mi pana Harold, gracias por estar acá desde siempre, por ponerme los pies en la tierra, y hacerme ver los problemas como algo que siempre van a salir bien; y también a mi pana Eduarda, manita, gracias por acompañarme en todo este proceso, desde FIS100 hasta acá, amiga, hermana, compañera y soporte, estos 6 años no hubieran sido lo mismo sin ti.

Gracias también a todos los miembros de mi familia que siempre confiaron en mí y me apoyaron, en especial a mi tía Ximena Tapia, quien ha sido un soporte emocional y económico, que siempre ha visto en mí un potencial, y me ha dado la confianza de creer que puedo llegar más allá.

Por último, la persona más importante, quiero agradecerle a mi mamá, Palmira Vera Maturana, gracias por siempre aguantarme mis malos ánimos, por siempre confiar en mí, y dejarme estos 6 años que desarrolle mi vida, confiando en que lo haré lo mejor que pueda, te lo debo todo porque tú me lo has dado todo.

Dijo Newton: “Si he visto más lejos es por estar sobre hombros de gigantes”. Y si yo he llegado lejos es porque tu me elevaste sobre tus hombros. En 6 años múltiples docentes y libros me han enseñado de todo, pero a ser persona y tener mis valores, eso ya lo sabía, porque lo aprendí de ti.

PD: Perdón por nunca haber aprendido de ti el valor de la puntualidad.

Tabla de Contenidos

1	Introducción	1
2	Objetivos y Alcances	3
2.1	Objetivo General	3
2.2	Objetivos Específicos	3
2.3	Alcances	3
3	Marco Teórico	4
3.1	Emisiones de CO ₂ y su captura	4
3.2	Chile, Energías Renovables e Hidrógeno Verde	8
3.3	Producción de Metanol	14
3.4	Proceso de Producción del Metanol	15
3.5	Producción de Hidrógeno Verde	16
3.6	Captura de CO ₂ atmosférico	19
3.7	Hidrogenación de CO ₂ a Metanol	24
3.8	Catalizadores en la Reacción	27
3.9	Velocidades de Reacción	29
4	Modelo del Proceso y Metodología	31
4.1	Componentes y Métodos Termodinámicos	31
4.2	Diagrama de Procesos con Aspen Plus	32
4.3	Compresores e Intercambiadores de Calor	34
4.4	Modelado del Reactor	34
4.5	Separación y Purificación del Metanol	38
4.6	Operación de la planta	38
4.7	Análisis Económico	41
5	Resultados	44
5.1	Formación de CO y purga de gases incondensables	44

5.2	Tamaño de Planta, Operación y Producción de Metanol a Distintas Escalas de Producción de H ₂ Verde	45
5.3	Resultados de la Simulación y Dimensionamiento	47
5.4	Costos de Capital y Operación de la Planta (CAPEX y OPEX) a Distintas Escalas de Producción de H ₂ Verde	52
5.5	Costo Nivelado del Metanol a Distintas Escalas de Producción de H ₂ Verde	54
5.6	Proyecciones Futuras de la Producción de Metanol Frente a Distintos Escenarios . .	56
6	Conclusiones y Recomendaciones	59
	Referencias	60

Lista de Tablas

4.1	Listado de equipos de la simulación.	33
4.2	Condiciones de entrada de reactivos.	34
4.3	Constantes cinéticas para las reacciones (3.19), (3.20) y (3.21)(Lombardelli et al., 2022).	35
4.4	Constantes de equilibrio y de adsorción (Lombardelli et al., 2022).	36
4.5	Parámetros para constantes cinéticas Aspen Plus.	36
4.6	Parámetros para la fuerza impulsora Aspen Plus.	37
4.7	Parámetros para la Adsorción Aspen Plus.	37
4.8	Especificaciones del catalizador (Bisotti et al., 2022).	38
4.9	Especificaciones de la torre de destilación en Aspen Plus.	38
4.10	Distintas escalas de producción de hidrógeno verde a nivel comercial.	39
4.11	Ítem considerados en la estimación del CAPEX (Peters et al., 2003).	41
4.12	Valores de referencia equipos para estimación precios.	42
4.13	Valores de referencia de precios de materias primas y servicios.	43
5.1	Resultado de la reacción para las cinéticas de Graaf y Bussche-Froment (BF).	44
5.2	Comparativa entre el tiempo de producción (TP) y el tiempo de consumo (TC) de H ₂ a las distintas escalas de producción.	46
5.3	Producción anual de metanol a distintas escalas de producción de H ₂ verde.	46
5.4	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (1/4).	47
5.5	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (2/4).	47
5.6	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (3/4).	48
5.7	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (4/4).	48
5.8	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (1/4).	48
5.9	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (2/4).	49
5.10	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (3/4).	49
5.11	Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (4/4).	49

5.12	Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 340 kg/h (1/2).	50
5.13	Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 340 kg/h (2/2).	50
5.14	Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 400 kg/h (1/2).	50
5.15	Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 400 kg/h (2/2).	50
5.16	Desglose del CAPEX para las plantas de 340 kg/h y 400 kg/h de H ₂ fresco.	52
5.17	Desglose del OPEX para las cuatro escalas de producción de H ₂	53
5.18	Desglose del costo nivelado del metanol para las 4 escalas de producción de H ₂	54

Lista de Figuras

1.1	Demanda del metanol según producto 2018. Adaptado de Argus (2018).	2
3.1	Efecto de la actividad humana y el cambio climático (IPCC, 2023).	5
3.2	Emisiones de CO ₂ per cápita en Chile 1990 - 2019. Adaptado de BM (2023).	6
3.3	Evolución de la matriz energética primaria en Chile 1973 - 2015 (IEA, 2018).	6
3.4	Evolución de la emisiones de CO ₂ en Chile por sector 1973 - 2015 (IEA, 2018).	7
3.5	Evolución de la matriz energética primaria en Chile 2010 - 2020 (MinEnergía, 2022).	7
3.6	Documentos publicados respecto a captura de CO ₂ 1955 - 2022.	8
3.7	Generación de electricidad según fuente de ERNC 2020 - 2022 (Systep, 2023).	9
3.8	Factor de planta promedio para distintas fuentes de energía (Bolson et al., 2022).	10
3.9	Factores de potencia para energía solar fotovoltaica y eólica en Chile: (a) energía solar y (b) energía eólica disponible en las regiones del SEN (Sistema Nacional Eléctrico) (c) energía eólica en territorios de la región de Magallanes (Santana, 2014; MinEnergía, 2021).	11
3.10	Matriz energética primaria en Chile proyectada para 2015 - 2050 (CCE, 2015).	12
3.11	Brecha de generación según la hora del día debido al uso de ERNC (CCE, 2015).	12
3.12	Esquema de la electrólisis del agua (EPO, 2024).	13
3.13	Esquema proceso de producción metanol verde (Elaboración Propia).	15
3.14	Esquema de la tecnología electrolizador alcalino (Keçebaş et al., 2019).	17
3.15	Esquema de la tecnología SOEC (Kim et al., 2018).	17
3.16	Esquema de la tecnología PEM (Keçebaş et al., 2019).	18
3.17	Efecto de la fracción molar de CO ₂ en la entrada, pureza y recuperación del CO ₂ en el proceso sobre la energía necesaria para capturar CO ₂ (Wu et al., 2022).	19
3.18	Ciclo de reacciones para capturar CO ₂ mediante absorción (Wu et al., 2022).	20
3.19	Clases de adsorbentes funcionalizados de amina (Didas et al., 2015).	22
3.20	Esquema del proceso de adsorción por cambio de humedad (Wu et al., 2022).	23

3.21 (A) Equilibrio del CO ₂ , en conversión y selectividad, con CO ₂ :H ₂ =1:3 para diferentes temperaturas y presiones: (a) 10 bar, (b) 30 bar, (c) 100 bar, (d) 200 bar, (e) 300 bar, (f) 400 bar, (g) 500 bar (Álvarez et al., 2017), (B) Efecto de la presión y temperatura en la conversión de CO ₂ y selectividad de metanol (MeOH) (Gaikwad et al., 2016).	25
3.22 Efecto de la temperatura sobre la conversión de CO ₂ y H ₂ , y sobre la selectividad del CO y metanol (MeOH), con P = 360 bar y CO ₂ :H ₂ =1:10 (Bansode and Urakawa, 2014).	26
3.23 Efecto de la razón CO ₂ :H ₂ sobre la conversión de CO ₂ y H ₂ , y sobre la selectividad del CO y metanol (MeOH), con P = 360 bar y T = 260°C (Bansode and Urakawa, 2014).	26
3.24 Tipos de materiales para catalizadores de hidrogenación de CO ₂ a metanol (Álvarez et al., 2017).	27
3.25 Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de CO ₂ a metanol (Wang et al., 2011).	28
3.26 Efecto del ZnO en la formación de metanol en función del porcentaje de CO ₂ en la alimentación (Studt et al., 2015).	28
4.1 Componentes de la simulación.	31
4.2 Flowsheet de la simulación.	32
4.3 Ciclo de operación para régimen batch.	39
4.4 Esquema simplificado de reactor.	40
4.5 Flujo normalizado a la entrada al reactor con respecto el número de reciclos de la alimentación a diferentes conversiones de la reacción.	40
5.1 Determinación del tamaño de planta.	45
5.2 Costo capital de los equipos de la planta a dos tamaños de producción y operación.	52
5.3 Costo operacional anual según distintas escalas de producción de H ₂ .	54
5.4 Costo nivelado del MeOH según distintas escalas de producción de H ₂ .	55
5.5 Efecto del precio del CO ₂ sobre el costo nivelado del metanol.	56
5.6 Efecto del precio del H ₂ sobre el costo nivelado del metanol.	57
5.7 Costo nivelado del H ₂ según la tecnología de producción a mediano y largo plazo (IEA, 2022).	58

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades	Símbolo	Significado, unidades
E	Costo total de equipos, M\$	m_i	Factor de costo item i , -
b_i	Constante de absorción de la especie i , Pa ⁻¹	Q	Flujo volumétrico entrada reactor, m ³ /h
Ea	Energía de Activación, kJ/kmol	r	Velocidad específica de reacción, kmol/kgMeOH h
F	Flujo molar entrada reactor, kmol/h	V	Volumen del reactor, m ³
k_0	Factor pre exponencial, -	τ	Tiempo de residencia del reactor, min
K_i	Parámetro cinético, -	χ	Conversión de la reacción, %
L	Largo del reactor, m		
Siglas	Significado	Siglas	Significado
ACC	Annualized capital cost	MOF	Metal-organic frameworks
BF	Bussche-Froment	MSA	Moisture swing adsorption
CAPEX	Capital expenditure	MTBE	Metil tert-butil éter
CCUS	Carbon capture, use and storage	NRTL	Non-random two-liquid
CEPCI	Chemical engineering plant cost index	OPEX	Operational expenditure
DAC	Direct air capture	PEI	Polietilaminas
DME	Dimetil éter	PEM	Proton exchange membrane
EoS	Equation of state	PSA	Pressure swing adsorption
ERNC	Energías renovables no convencionales	PtF	Power to fuels
FCI	Fixed capital cost	RKS	Redlich-Kwong-Soave
GEI	Gases de efecto invernadero	RWGS	Reverse water gas shift
GHSV	Gas hourly space velocity	SEN	Sistema eléctrico nacional
HX	Heat exchanger	SF	Scale factor
IPCC	Intergovernmental panel on climate change	SOEC	Solid oxide electrolyzer cell
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	TSA	Temperature swing adsorption
MeOH	Metanol	TVSA	Temperature vacuum swing adsorption
MMA	Metacrilato de metilo	VSA	Vacuum swing adsorption

Capítulo 1

Introducción

Durante este capítulo se aborda la motivación para el desarrollo de este trabajo, entendiendo al metanol como un producto llamado a revolucionar el mercado nacional e internacional, siendo este una alternativa sostenible de cara al futuro para ayudar a resolver el problema del cambio climático.

Para poder combatir el cambio climático es esencial descarbonizar la matriz energética, y para esto, a su vez, es necesario desarrollar tecnologías en dos áreas principalmente:

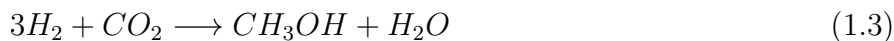
- La reducción de emisiones de CO₂, poniendo un énfasis en la captura de CO₂.
- El aumento del uso de ERNC, poniendo un énfasis en la necesidad de un vector energético que acompañe este cambio, siendo una alternativa muy sonada en la actualidad el hidrógeno verde.

El hidrógeno verde presenta algunos desafíos importantes, principalmente ligados a su alta difusividad, el cual genera la fragilización de los metales al estar en contacto con éste, dificultando su transporte y almacenamiento. Sumado a lo anterior, es inflamable y explosivo (Huang et al., 2023), por lo que su aplicación como vector energético aún tiene una amplia brecha tecnológica para tener un uso completamente eficiente y seguro.

En la actualidad, para acelerar el proceso de transición, se está recurriendo a una nueva alternativa, utilizar la energía almacenada en el hidrógeno y pasarla a un nuevo vector energético, los combustibles sintéticos carbono neutrales (*e-fuels* en inglés), estos procesos se conocen en inglés como *Power-to-Fuels (PtF)* (Nemmour et al., 2023).

Los principales *e-fuels* son tres: el metano (CH₄) verde (*e-methane*), el amoníaco (NH₃) verde (*e-ammonia*) y el metanol (CH₃OH) verde (*e-methanol*). Los tres esencialmente son producidos mediante reacciones de hidrogenación de CO₂ o N₂ como se presenta en las reacciones (1.1), (1.2) y (1.3) respectivamente.





En este trabajo se ha abordado la síntesis de metanol verde, considerando a éste como un vector energético capaz de utilizar las energías renovables, y el CO₂ atmosférico capturado para producir un combustible sintético carbono neutral, que permitiría reducir las emisiones que se generan actualmente en su producción mediante métodos convencionales.

El uso del metanol no se limita solo al de combustible, ya que, éste es una valiosa materia prima en la producción de múltiples productos químicos como el formaldehído, el dimetil éter (DME), metil tert-butil éter (MTBE), ácido acético, metacrilato de metilo (MMA) y otros productos como plásticos a través de su transformación a olefinas, y pinturas por su uso como solvente, lo cual transforma al producto en una excelente alternativa para avanzar en la descarbonización de la industria química (Nemmour et al., 2023).

A continuación, en la Figura 1.1 se presenta el mercado del metanol, teniendo para el 2018 un tamaño de 78.9 millones de toneladas métricas (Argus, 2018), destacando los usos previamente mencionados.

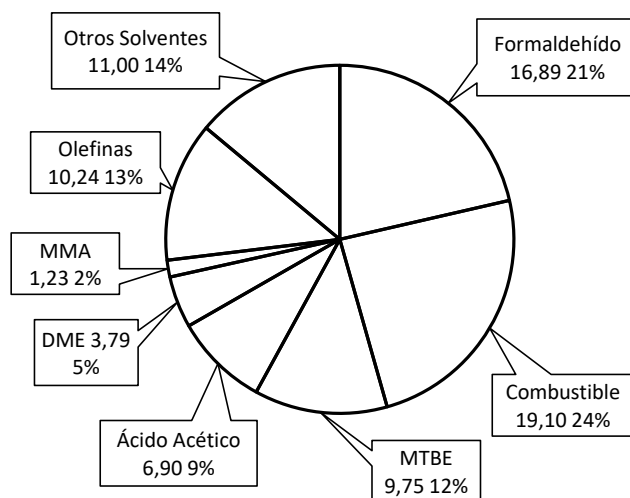


Figura 1.1: Demanda del metanol según producto 2018. Adaptado de Argus (2018).

Generalmente, por la economía de escalas, las plantas de metanol requieren tamaños considerables, que no son compatibles con el tamaño de las plantas de producción de H₂ verde y CO₂ capturado. En ese contexto, la producción *batch*, donde se acumula H₂ y luego se convierte por lotes, resulta una alternativa atractiva de evaluar. Por ello, esta memoria se focaliza en determinar la factibilidad técnica, y el costo nivelado de una planta de metanol, operando en régimen *batch* para distintas escalas de producción de H₂ verde.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

En este capítulo se presentan los objetivos generales y específicos de este trabajo, además de los alcances del mismo.

2.1 Objetivo General

- Dimensionar una planta piloto para la producción metanol verde, un combustible carbono neutral producido a partir de dióxido de carbono capturado del aire e hidrógeno verde.

2.2 Objetivos Específicos

- Evaluar la factibilidad técnica del proceso planteado a escala piloto y ver sus posibilidades de escalabilidad.
- Determinar el balance de masa y energía de la planta.
- Determinar los costos de inversión y operación asociados a la planta dimensionada.

2.3 Alcances

Para este trabajo se ha considerado que tanto el hidrógeno (H_2) como el dióxido de carbono (CO_2), ya fueron producidos previamente, y son materias primas del proceso a dimensionar.

El dimensionamiento del proceso se ha realizado mediante simulación, utilizando el programa Aspen Plus V14, considerando desde el acondicionamiento de reactivos hasta la obtención del producto final.

En cuanto a la estimación de costos, ha consistido en determinar el CAPEX y OPEX de la planta, y el costo nivelado del metanol verde.

Capítulo 3

Marco Teórico

Durante este capítulo se aborda una revisión de los antecedentes generales que sustentan lo planteado en la introducción (primeras dos secciones), y una revisión general de la producción de metanol y los distintos subprocesos que esta considera (secciones tres a siete).

3.1 Emisiones de CO₂ y su captura

Los gases de efecto invernadero (GEI) son el principal responsable del fenómeno conocido como calentamiento global, este consiste en un aumento sostenido de la temperatura superficial y atmosférica en el planeta, generando consigo múltiples efectos negativos como el derretimiento de las capas de hielo, y un aumento del nivel del mar, un cambio en ciertos fenómenos meteorológicos, como por ejemplo las precipitaciones, y a modo general una amenaza para la vida de todos los seres vivos en el planeta.

Según el IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), en su sexto reporte de evaluación (AR6), ha identificado como principales GEI el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y los óxidos nitrosos (N₂O), alcanzando actualmente concentraciones de 410 ppm, 1866 ppb y 332 ppb respectivamente, así mismo también ha establecido que la temperatura del planeta para esta última década ha aumentado en alrededor de 1.1°C en comparación con los valores en tiempos pre-industriales (1850-1900) (IPCC, 2023).

Haciendo énfasis que este aumento es de responsabilidad humana (causas antropogénicas), principalmente ligada al uso de combustibles fósiles y a emisiones de la industria. En el mejor escenario, de emisiones netas cero para 2050, al final del siglo la temperatura aumentaría hasta en 1.5°C, aunque lo más probable es que para esa fecha estemos con un aumento que supere los 2°C (IPCC, 2023).

En la Figura 3.1 se puede apreciar gráficamente el efecto de la actividad humana en el aumento de la temperatura superficial (a), las emisiones de GEI (como Gton_{CO_{2,eq}/año}) según su origen (b),

y el aumento de las concentraciones de los GEI (c) en el tiempo.

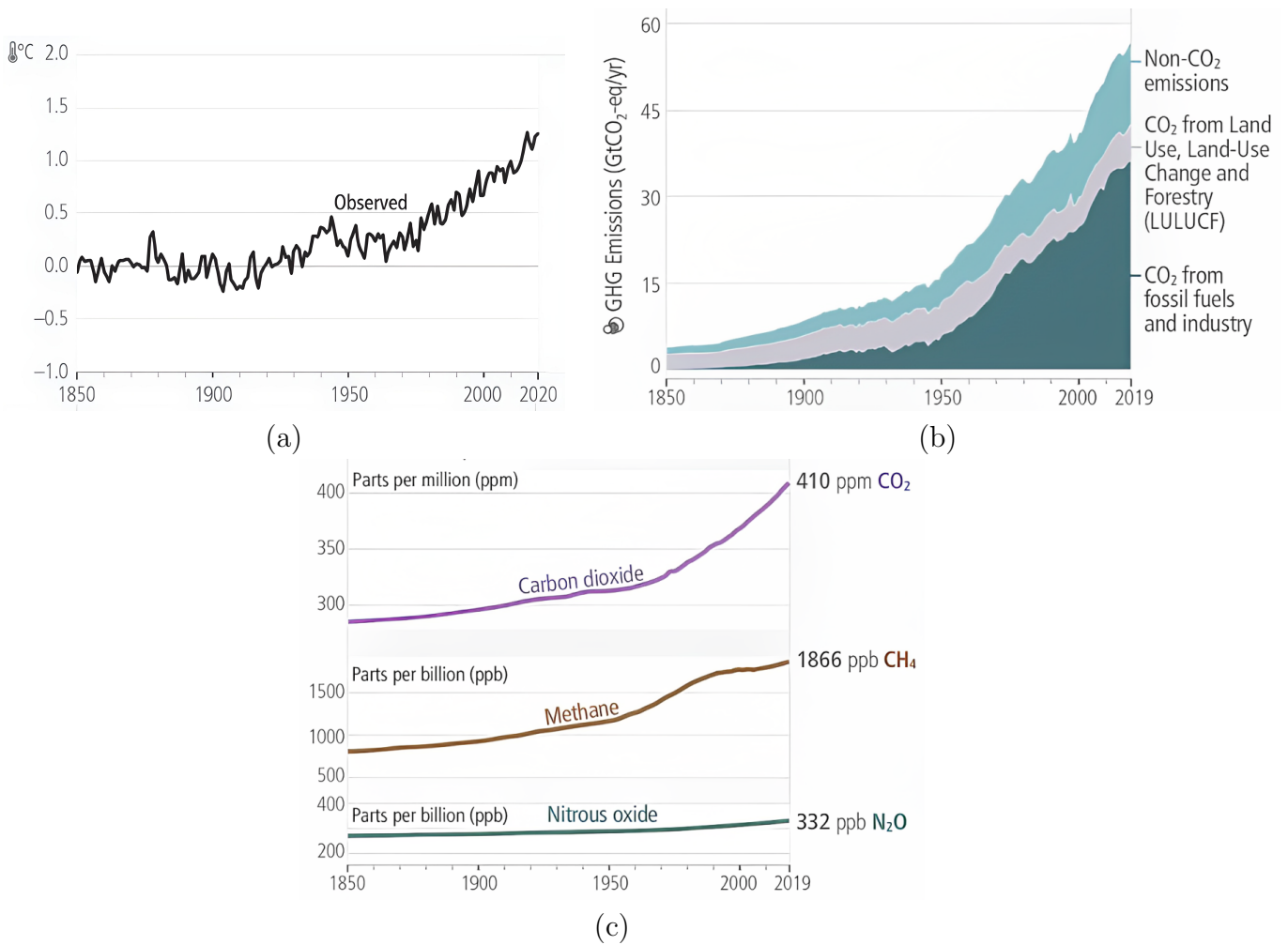


Figura 3.1: Efecto de la actividad humana y el cambio climático (IPCC, 2023).

En cuanto a Chile, las emisiones en comparación a países como EEUU, China o India son menores, pero en latinoamérica es el principal emisor per cápita, con 4.8 ton de CO_{2,eq} en 2019 (BM, 2023). La tendencia de las emisiones fue un crecimiento de cerca del 100% entre las décadas de 1990 - 2010, mientras que en la última década este crecimiento se ha ido ralentizando, como es posible apreciar en la Figura 3.2.

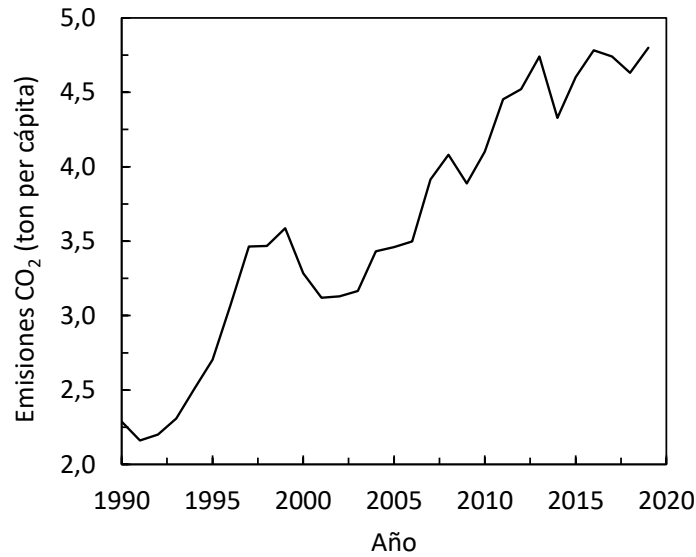


Figura 3.2: Emisiones de CO₂ per cápita en Chile 1990 - 2019. Adaptado de BM (2023).

Al estudiar la causa de las emisiones de CO₂, se encuentra la respuesta en que a partir de 1990 comienza una transformación de la matriz energética primaria en Chile, aumentando rápidamente la utilización de crudo de petróleo, carbón y gas natural (IEA, 2018), como se puede apreciar en la Figura 3.3.

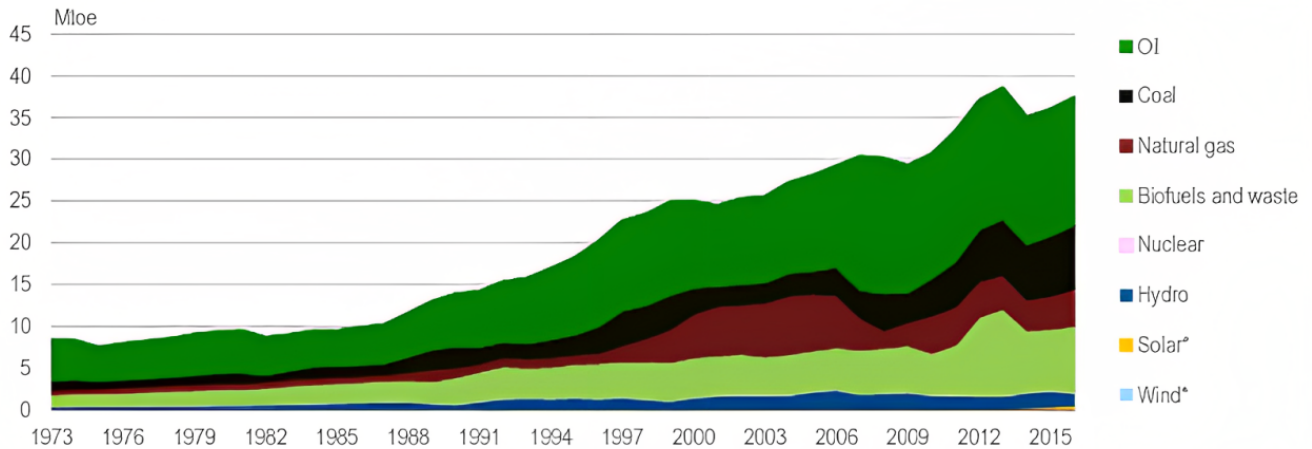


Figura 3.3: Evolución de la matriz energética primaria en Chile 1973 - 2015 (IEA, 2018).

El aumento en el consumo de combustibles fósiles se relaciona directamente con las emisiones de GEI, ya que a partir de 1990 también se eleva el aporte en emisiones del sector de generación de electricidad (termoeléctricas), y de transporte (combustibles) (IEA, 2018), ambos relacionados con combustibles fósiles, esto se muestra en la Figura 3.4

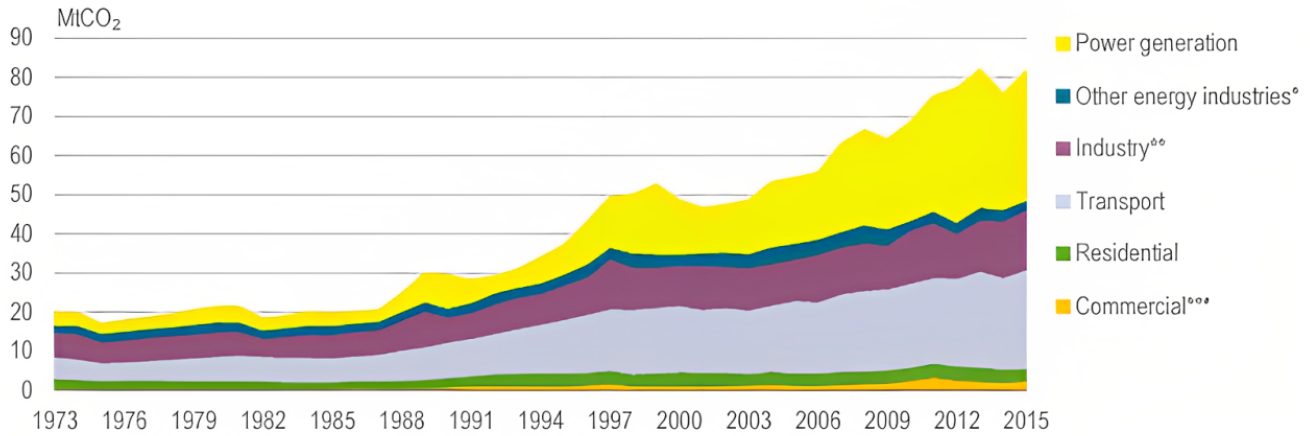


Figura 3.4: Evolución de la emisiones de CO₂ en Chile por sector 1973 - 2015 (IEA, 2018).

Si bien los datos anteriores corresponden a información hasta 2015, en los 5 años posteriores, 2015 al 2020, la composición de la matriz energética primaria en Chile no ha cambiado significativamente. Aún considerando la aparición de energías renovables no convencionales (ERNC) en la matriz, se tiene un predominio de combustibles fósiles (MinEnergía, 2022), apreciable en la Figura 3.5.

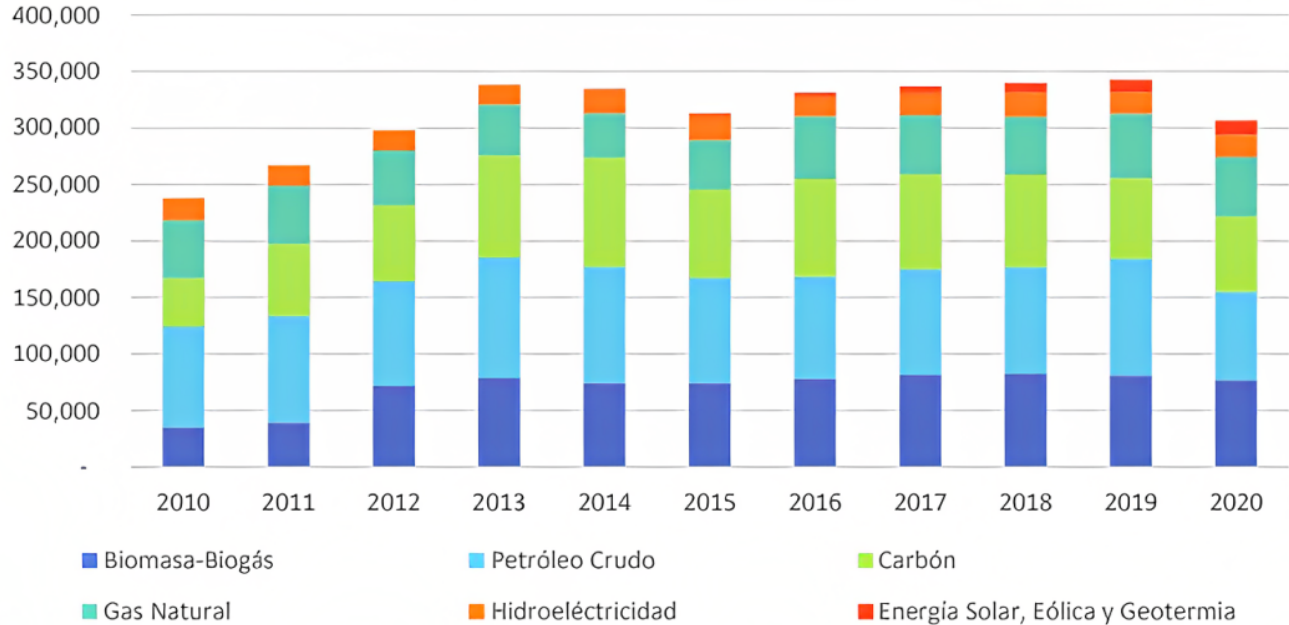


Figura 3.5: Evolución de la matriz energética primaria en Chile 2010 - 2020 (MinEnergía, 2022).

Frente a este escenario, en Chile durante los últimos años se ha comenzado a desarrollar un plan para descarbonizar la matriz energética, y con esto avanzar hacia la carbono-neutralidad, esto

es, emisiones netas cero de CO₂. Siendo desde Junio de 2022, Chile el primer país de latinoamérica en fijar esta meta por ley, a través de la Ley 21445 - Ley Marco Cambio Climático (MMA, 2022).

Alcanzar la carbono-neutralidad implica también el desarrollo de tecnologías que permitan capturar el CO₂, ya sea el emitido desde una fuente o el presente en la atmósfera, esta última tecnología se conoce como DAC (*Direct Air Capture*), y consiste en un avance hacia emisiones negativas. Se estima que para el 2050 la captura de CO₂ podría representar el 19% de la reducción de las emisiones (Quang et al., 2023).

El desarrollo de este tipo de tecnologías esta en auge, una revisión en *Scopus* nos permite notar el rápido crecimiento que ha tenido el desarrollo de documentos al respecto (Figura 3.6).

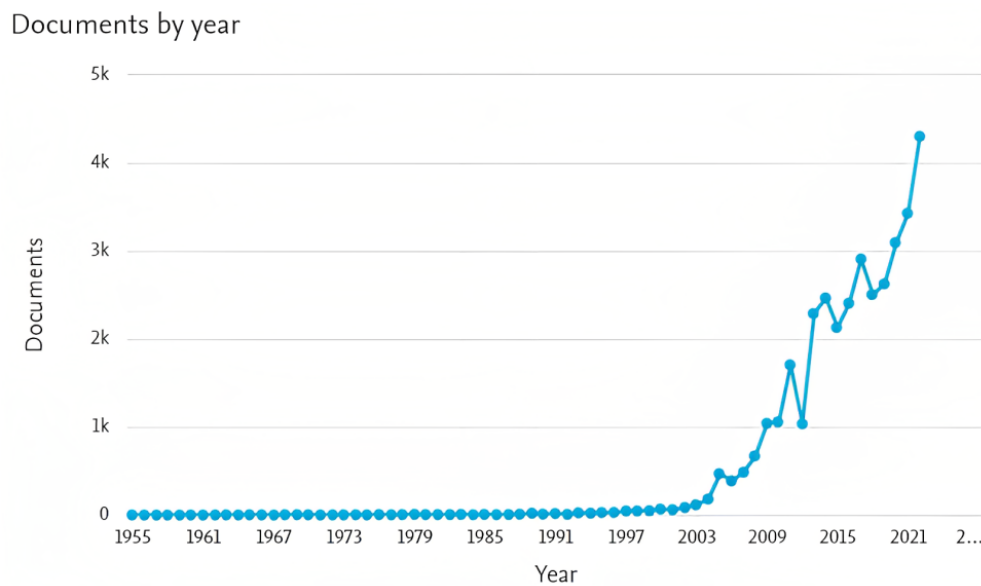


Figura 3.6: Documentos publicados respecto a captura de CO₂ 1955 - 2022.

3.2 Chile, Energías Renovables e Hidrógeno Verde

Una de las metas en Chile es alcanzar la descarbonización de la matriz energética, esto implica que en la matriz los combustibles fósiles disminuyan su participación como fuente primaria de energía, implícitamente lo anterior requiere la aparición de nuevas fuentes de energías que compensen la energía entregada por combustibles fósiles. Aquí aparecen las energías renovables no convencionales (ERNC), estas son aquellas que no se consumen ni agotan en una “escala humana” de tiempo (renovables), además que por su grado de incidencia y desarrollo tecnológico es posible considerarlas como “no convencionales”, dentro de estas encontramos la energía solar, eólica, biomasa, mareomotriz, geotérmica y mini-hidro (hidroeléctricas de capacidad instalada menor a 20 MW) según plantea la Ley 20257 (BCN, 2008).

Además, en la Ley 20257 se ha establecido que las empresas generadoras de electricidad, con capacidad superior a 200 MW, deben comercializar un porcentaje provenientes de fuentes de ERNC (BCN, 2008), posteriormente la Ley 20698 modificó el porcentaje, estableciendo un porcentaje de crecimiento obligatorio para el periodo entre 2014 y 2025, de modo de pasar del 5% en 2014 hasta el 20% en 2025 (BCN, 2013).

En la Figura 3.7 se observa como, en los últimos años (2020 al 2022), en Chile se ha avanzado en la generación eléctrica mediante ERNC, produciendo más del doble de lo que la ley obliga, siendo los principales participantes la energía solar (60%) y la energía eólica (29%) (Systep, 2023), abarcando entre ambas prácticamente la totalidad de la generación eléctrica por ERNC en Chile.

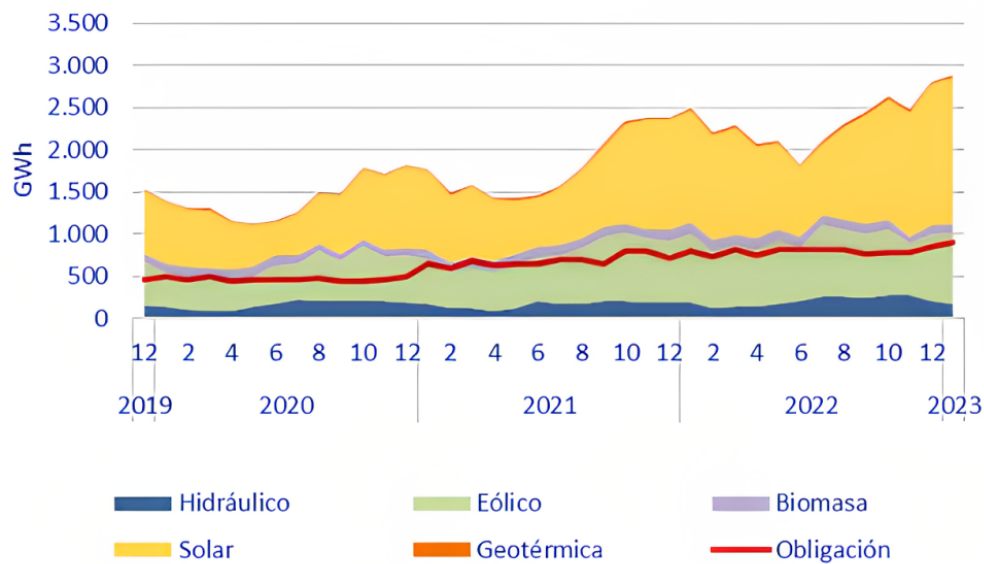


Figura 3.7: Generación de electricidad según fuente de ERNC 2020 - 2022 (Systep, 2023).

¿Por qué solar y eólica? Esto guarda relación con la alta eficiencia que tienen este tipo de plantas en Chile, esto último se debe a la buena disponibilidad de radiación solar y la alta velocidad de vientos en nuestro territorio. La eficiencia de una planta viene dado por el factor de planta (o *Capacity Factor* en inglés), este es la relación entre potencia promedio entregada y la potencia nominal (capacidad) de una planta (Bolson et al., 2022).

En la Figura 3.8, son presentados los factores de planta promedio (entre 2000 y 2017) para distintos tipos de fuentes de energía a nivel mundial, apreciando que para la energía solar y eólica los factores de planta son en promedio de 0.12 y 0.22 respectivamente (Bolson et al., 2022).

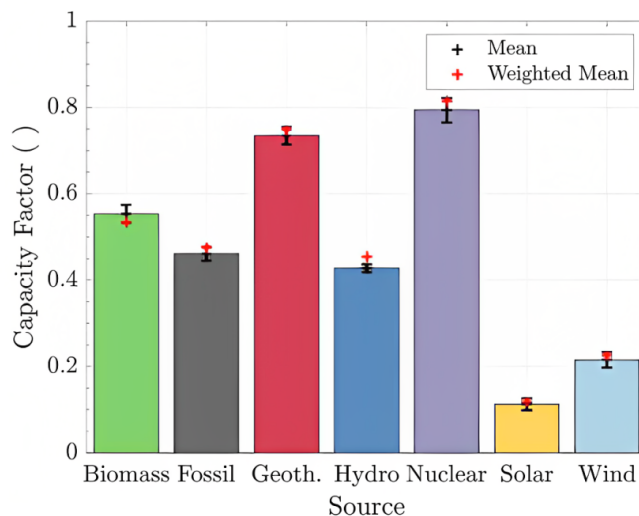


Figura 3.8: Factor de planta promedio para distintas fuentes de energía (Bolson et al., 2022).

Por otro lado, en Chile se han llevado a cabo estudios del potencial solar fotovoltaico y eólico del territorio. Encontrando principalmente un potencial solar fotovoltaico en la segunda región, teniendo una capacidad disponible de 1200.6 GW para paneles fotovoltaicos con seguimiento (Santana, 2014), y un potencial eólico moderado repartido entre la XV Región y la X Región, principalmente en Taltal y Chiloé, teniendo una capacidad disponible de 40.5 GW (Santana, 2014), así como también un alto potencial en la región de Magallanes con una capacidad disponible de 126.0 GW (MinEnergía, 2021).

En la Figura 3.9 es presentado el factor de potencia promedio durante las distintas horas del día y meses del año para distintas tecnologías y territorios del país. Apreciando que en el país se tienen factores de planta de hasta incluso 0.7 y 0.6 para fuentes de energía solar y eólica respectivamente, significando claramente una ventaja comparativa para que en Chile se produzcan ERNC respecto al resto del mundo, y por sobretodo de tipo solar y eólica.

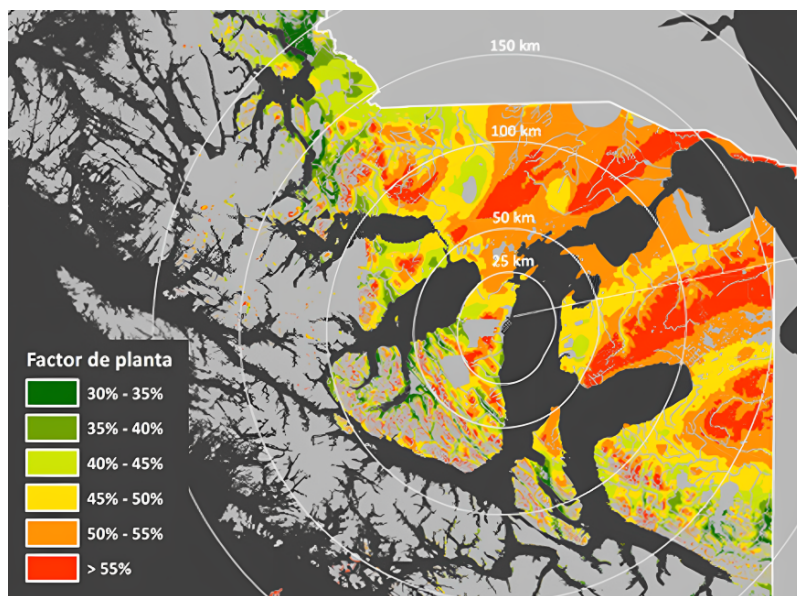
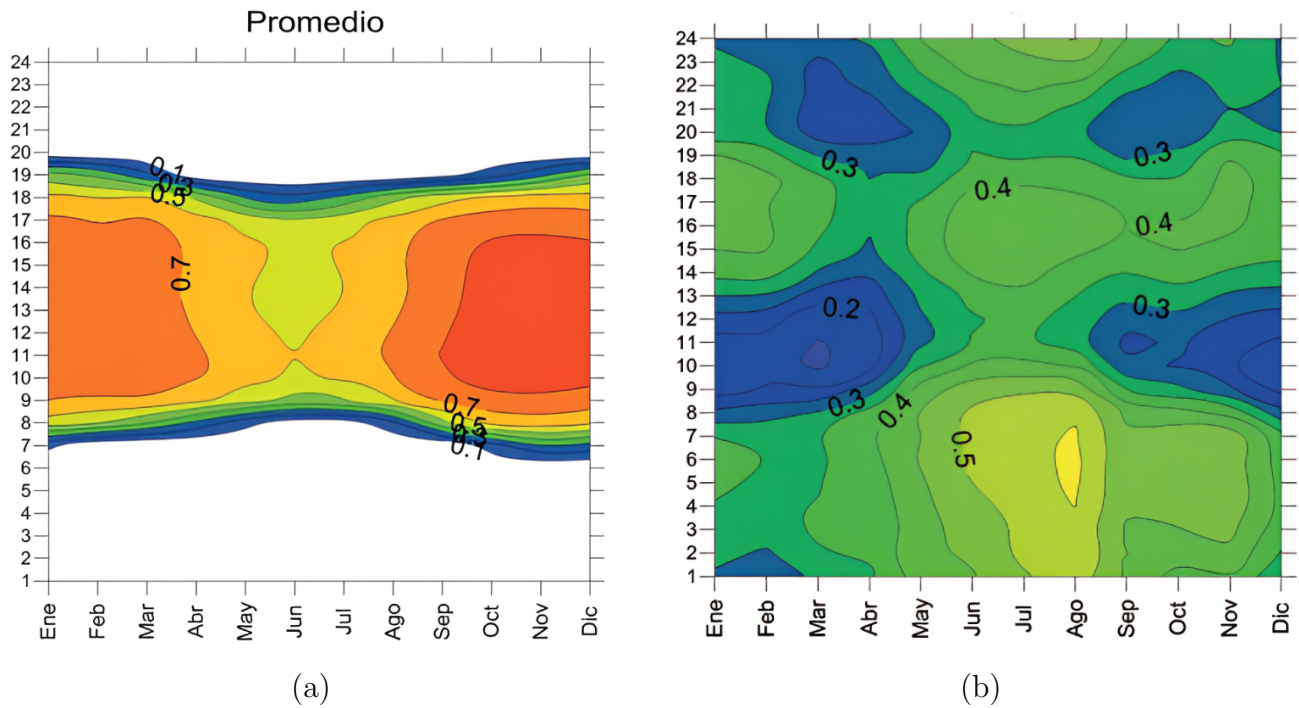


Figura 3.9: Factores de potencia para energía solar fotovoltaica y eólica en Chile: (a) energía solar y (b) energía eólica disponible en las regiones del SEN (Sistema Nacional Eléctrico) (c) energía eólica en territorios de la región de Magallanes (Santana, 2014; MinEnergía, 2021).

Considerando lo anterior, y si se continúa avanzando en políticas relacionadas a la descarbonización, se espera que para 2050 la matriz energética primaria en Chile evolucione a lo presentado en la Figura 3.10.

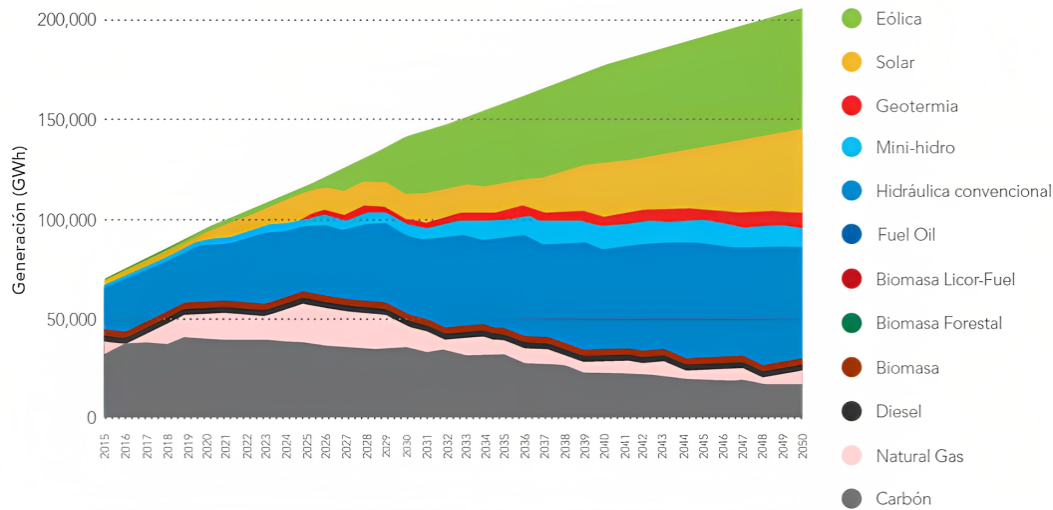


Figura 3.10: Matriz energética primaria en Chile proyectada para 2015 - 2050 (CCE, 2015).

Esto implica que la matriz esté principalmente dominada por la energía solar, eólica e hidroeléctrica Convencional, como tal esto presenta un desafío, según lo presentado en la Figura 3.11, para un día común de generación eléctrica en ese 2050, las ERNC presentan una brecha de generación durante la noche debido a la propia limitación asociada a la disponibilidad del recurso natural.

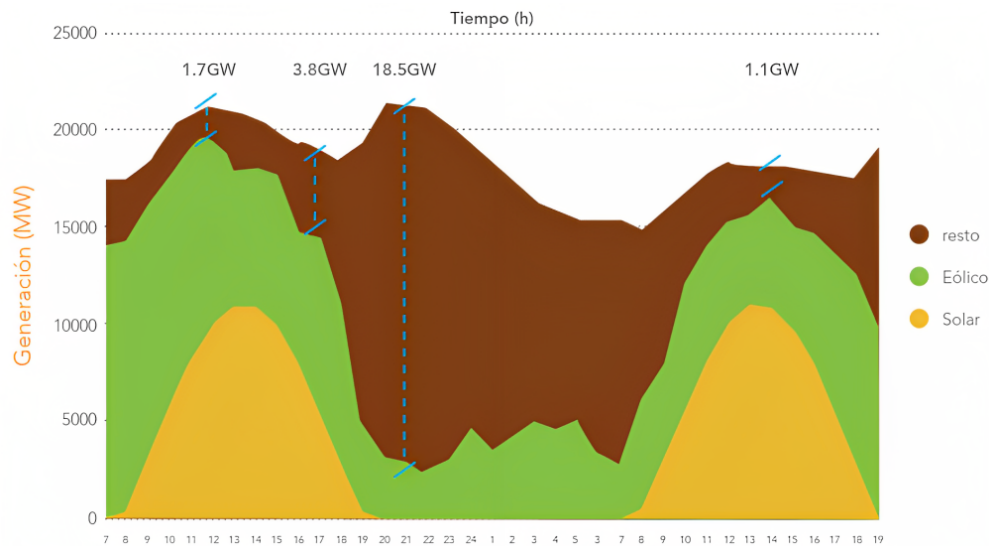


Figura 3.11: Brecha de generación según la hora del día debido al uso de ERNC (CCE, 2015).

Como tal, la brecha de generación debe ser suplida por alguna forma de almacenamiento de energía, la cual que nos permita llevar la energía producida durante el día hacia la noche, este concepto de “almacenamiento de energía” es lo que se conoce como gestión energética y esta

asociada al uso de un vector energético (*energy carrier* en inglés). El ejemplo más común de vector energético son las baterías, pero aquel que hoy en día tiene la mayor proyección es el hidrógeno verde (Huang et al., 2023).

Respecto del hidrógeno verde, éste es aquel producido por la electrólisis del agua, es decir, que mediante la aplicación de electricidad genera la separación de la molécula de agua (H₂O) en hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂), esto ocurre según la reacción (3.1), y en la Figura 3.12 es presentada esquemáticamente.

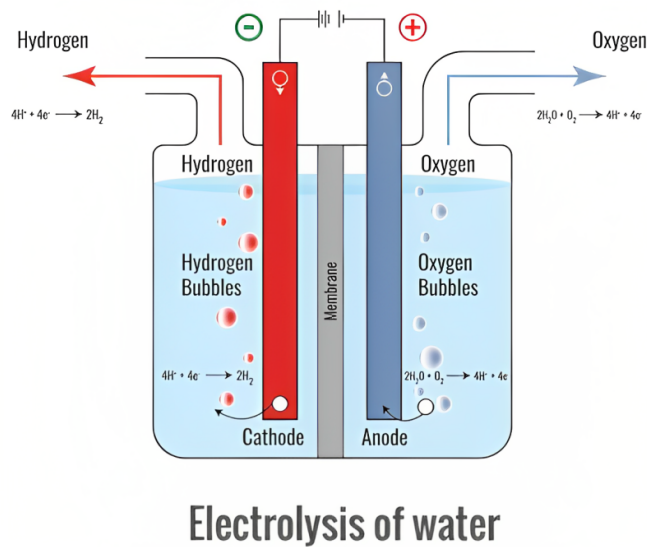


Figura 3.12: Esquema de la electrólisis del agua (EPO, 2024).

Además de la electrólisis, lo que hace que el hidrógeno sea verde es que la electricidad utilizada en el proceso provenga de una fuente de ERNC, ya que según el método utilizado para la producción del hidrógeno, este puede ser clasificado en “colores” (Huang et al., 2023), teniendo:

- **Hidrógeno Café:** Mediante la gasificación de carbón, generando grandes cantidades de CO₂.
- **Hidrógeno Gris:** Mediante el reformado con vapor de gas natural, generando moderadas emisiones de CO₂.
- **Hidrógeno Azul:** Mediante el reformado con vapor de gas natural, generando moderadas emisiones de CO₂, pero que son capturadas y almacenadas.

- **Hidrógeno Turquesa:** Mediante la pirólisis del metano, generando residuos de carbono sólido, pero siendo carbono neutral.
- **Hidrógeno Rosa:** Mediante electrolisis y en donde la electricidad proviene de un ciclo de potencia sustentado con energía nuclear.
- **Hidrógeno Verde:** Mediante electrolisis y en donde la electricidad proviene de fuentes renovables no convencionales.
- **Hidrógeno Blanco:** Mediante la extracción directa del gas desde yacimientos naturales.

3.3 Producción de Metanol

El metanol es producido a partir de hidrógeno (H_2) y una fuente de carbono, que en esencia es monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO_2). La producción de metanol, en su forma más general, considera tres etapas:

- **Producción Reactivos:** En esta se produce la mezcla gaseosa de H_2 , CO y/o CO_2 .
- **Síntesis de Metanol:** En esta los reactivos son transformados en metanol (MeOH).
- **Purificación Metanol:** En esta son separados los gases que no reaccionaron, y es purificado el metanol a especificación comercial.

Luego es posible comentar algunas características del proceso dependiendo de la fuente de carbono (Cifre and Badr, 2007):

- **Gas Natural:** Este es una mezcla de hidrocarburos, compuesta principalmente por metano (CH_4). Mediante el proceso de reformado (usualmente con vapor) se produce una mezcla de H_2 y CO, reacción (3.2), ésta se conoce como gas de síntesis o *syngas*, teniendo así nuestra mezcla de reactivos.



- **Carbón:** Para éste, es necesario llevar a cabo un proceso de gasificación, del cual se obtiene el gas de síntesis (similar a lo obtenido con gas natural).
- **Biomasa:** Este también implica la gasificación de la materia prima, pero debido a las distintas características de esta, se deberá purificar el gas de síntesis obtenido, esto usualmente implica aumentar la razón $H_2:CO_2$, ya sea removiendo el CO_2 o añadiendo H_2 .

- **Dióxido de Carbono (CO₂):** Este no implica la producción de gas de síntesis, sino que la captación del CO₂, ya sea a partir de fuentes puntuales o la atmósfera, a su vez también se le asocia la necesidad de una fuente de H₂, de preferencia verde.

La mayoría del metanol actualmente producido es mediante el camino de la reformación de gas natural (Goeppert et al., 2014). Éste tiene un alto impacto en las emisiones de CO₂, 1.6 kg_{CO₂}/kg_{MeOH}, comparado a un proceso teóricamente carbono neutral como lo es utilizar el CO₂ atmosférico (emisiones no mayores a 0.1 kg_{CO₂}/kg_{MeOH}) (Cifre and Badr, 2007).

3.4 Proceso de Producción del Metanol

A continuación, en la Figura 3.13 se aprecia un esquema general del proceso producción de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂.

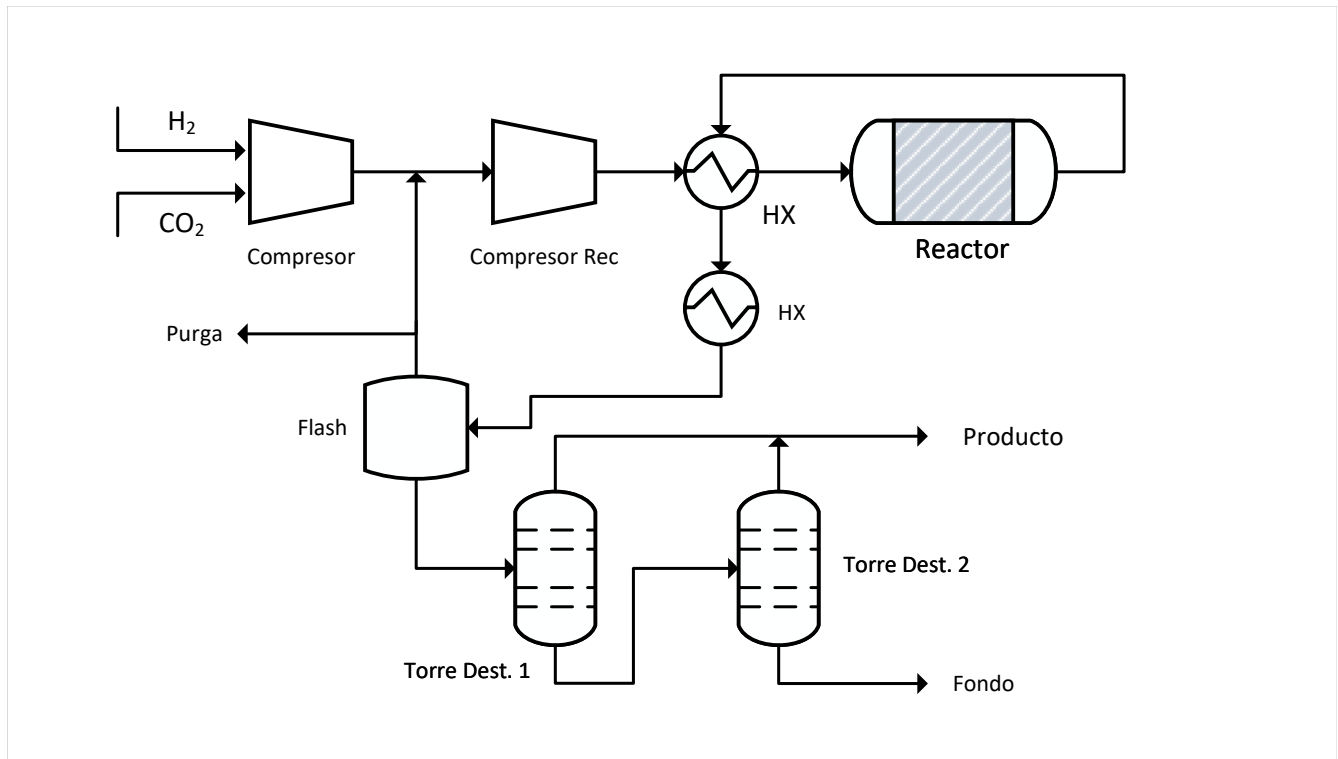


Figura 3.13: Esquema proceso de producción metanol verde (Elaboración Propia).

- **Compresión:** Existen dos sub-procesos de compresión, una para los reactivos (H₂ y CO₂) y otra para los reactivos que no reaccionaron y se recirculan (MAN, 2023). Lo anterior para llevar la presión a las condiciones necesarias en para el reactor.
- **Intercambiadores de calor (HX):** El intercambio de calor consiste de dos etapas, una primera en donde existe una integración energética, aquí los productos de reacción calientan

los reactivos para llevarlos a la temperatura de la reacción, y otra posterior para los productos, en donde se disminuye la temperatura de estos para favorecer una separación de los componentes.

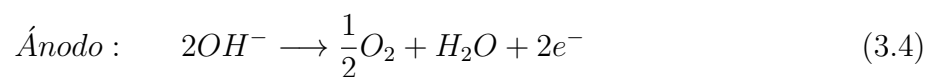
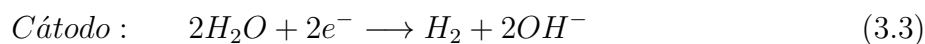
- **Separador flash:** Esta etapa es una separación por fases, en donde los gases no condensables (H_2 , CO_2 y CO) son separados del metanol ($MeOH$) y agua (H_2O) formados durante la reacción, de modo que una parte de los gases no condensables son recirculados al proceso de compresión y otra parte es purgada.
- **Destilación:** Esta etapa es una separación por volatilidades, por medio de torres de destilación son separados el metanol y el agua. La cantidad de torres de destilación utilizables es variable.

La Figura 3.13 ha mostrado un esquema para un proceso continuo, pero que puede ser extrapolado a una operación de tipo *batch*. En lo anterior no se comenta respecto a la obtención de CO_2 o H_2 , ni de la etapa de reacción, porque en las siguientes secciones se hablará específicamente de estas.

3.5 Producción de Hidrógeno Verde

El hidrógeno verde, como se ha comentado previamente, es producido mediante la electrólisis del agua, esto es la reacción (3.1), este proceso se puede hacer mediante tres tipos de tecnologías:

- **Electrolizador alcalino:** En inglés *alkaline electrolyzer*, ésta es una de las tecnologías más antiguas y utilizadas, en esta los electrodos están sumergidos en una solución alcalina de hidróxido de potasio (KOH) al 20-30 %, los electrodos se encuentran separados por un diafragma, cuyo fin es separar los gases productos (H_2 y O_2) y solo permitir el paso de los iones OH^- (Carmo et al., 2013). Las reacciones (3.3) y (3.4) corresponden a las semi-reacciones que ocurren en cátodo y ánodo respectivamente.



En la Figura 3.14 podemos apreciar que es en el cátodo que se forma el hidrógeno, liberando iones OH^- que pasan por el diafragma y se juntan en el ánodo para formar oxígeno y agua.

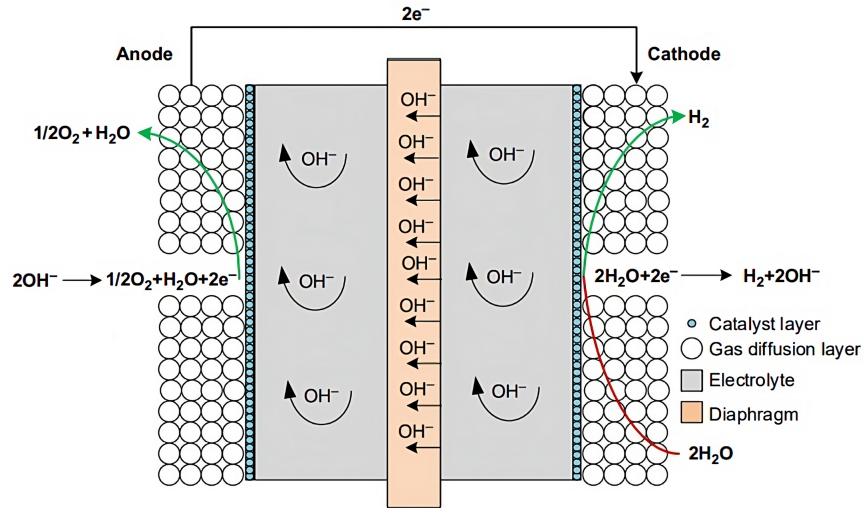


Figura 3.14: Esquema de la tecnología electrolizador alcalino (Keçebaş et al., 2019).

- **Electrolizador de Óxido Sólido (SOEC):** En inglés *solid oxide electrolyzer cell*, esta también se conoce como electrolisis de alta temperatura, ya que considera el uso de vapor de agua como alimentación. En este caso, la energía térmica reduce los requerimientos de energía eléctrica (Kim et al., 2018), de modo que el electrolito sólido debe permitir que difundan iones de oxígeno y/o protones.

En la Figura 3.15 se aprecian los tres tipos de SOEC, una en donde lo que difunde es el ión de oxígeno y ocurre la electrolisis en el cátodo (*oxygen-SOEC*), otra en donde difunden protones y ocurre la electrolisis en el ánodo (*proton-SOEC*), y una que es una mezcla de las anteriores en donde ocurren ambas reacciones (*hybrid-SOEC*) (Kim et al., 2018).

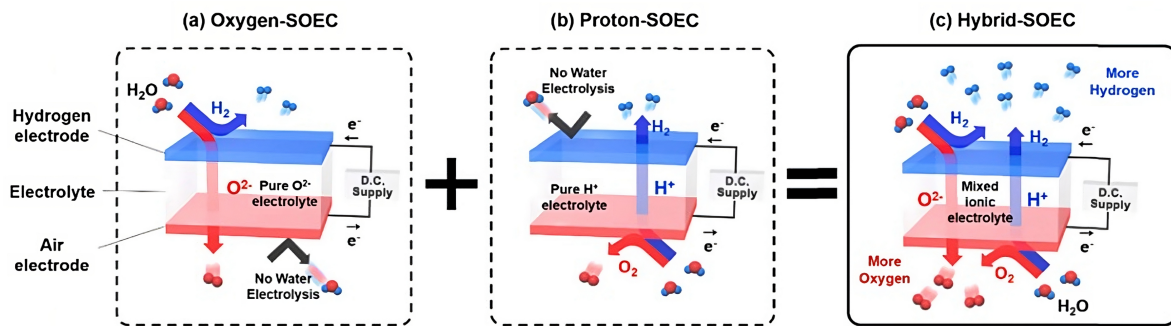
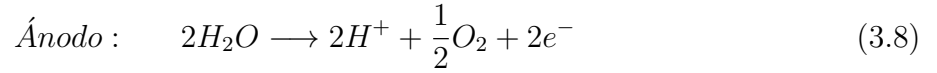
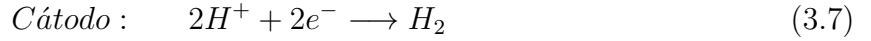
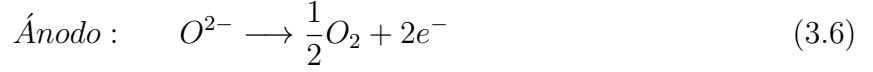
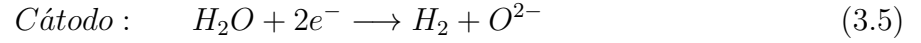


Figura 3.15: Esquema de la tecnología SOEC (Kim et al., 2018).

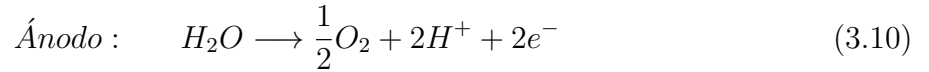
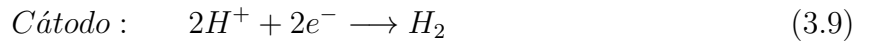
Las reacciones (3.5) y (3.6) corresponden a las semi-reacciones que ocurren en cátodo y ánodo respectivamente para *oxygen-SOEC*, y las reacciones (3.7) y (3.8) corresponden a las

semi-reacciones que ocurren en cátodo y ánodo respectivamente para *proton-SOEC*.



- **Electrolizador de Membrana de Intercambio de Protones (PEM):** En inglés *proton exchange membrane*, en este se tiene una membrana compuesta de un polímero que tiene la capacidad de conducir protones (H^+), un ejemplo es el Nafion [®] (Carmo et al., 2013).

Las reacciones (3.9) y (3.10) corresponden a las semi-reacciones que ocurren en cátodo y ánodo respectivamente.



En la Figura 3.16 se aprecia que en el ánodo que la molécula de agua se disocia en oxígeno y protones, estos protones difunden y se juntan en el cátodo para formar la molécula de hidrógeno.

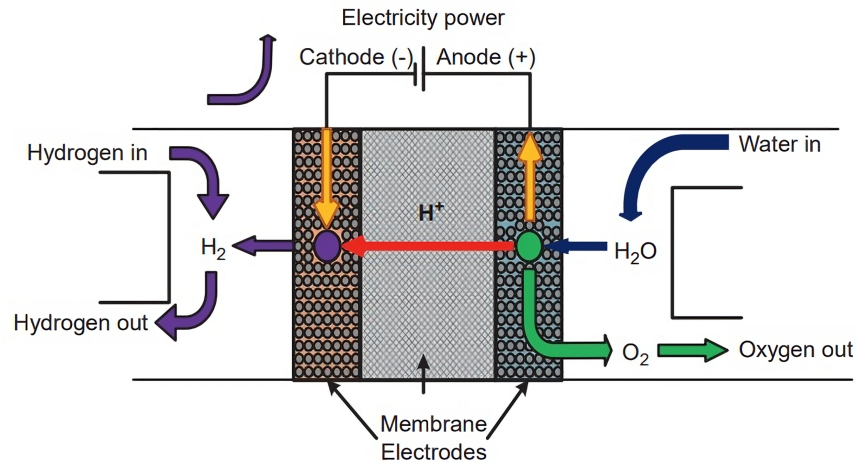


Figura 3.16: Esquema de la tecnología PEM (Keçebaş et al., 2019).

3.6 Captura de CO₂ atmosférico

El proceso de captura de CO₂ atmosférico (DAC en inglés, *Direct Air Capture*) representa múltiples desafíos, asociados principalmente a lo diluido que se encuentra el CO₂ en la atmósfera. Las cerca de 400 ppm a las que se encuentra en la atmósfera representa 250 veces menos que el 10% presente fuentes puntuales (Wu et al., 2022), y por tanto se asocia la necesidad de grandes volúmenes de aire para capturar una cierta cantidad de CO₂

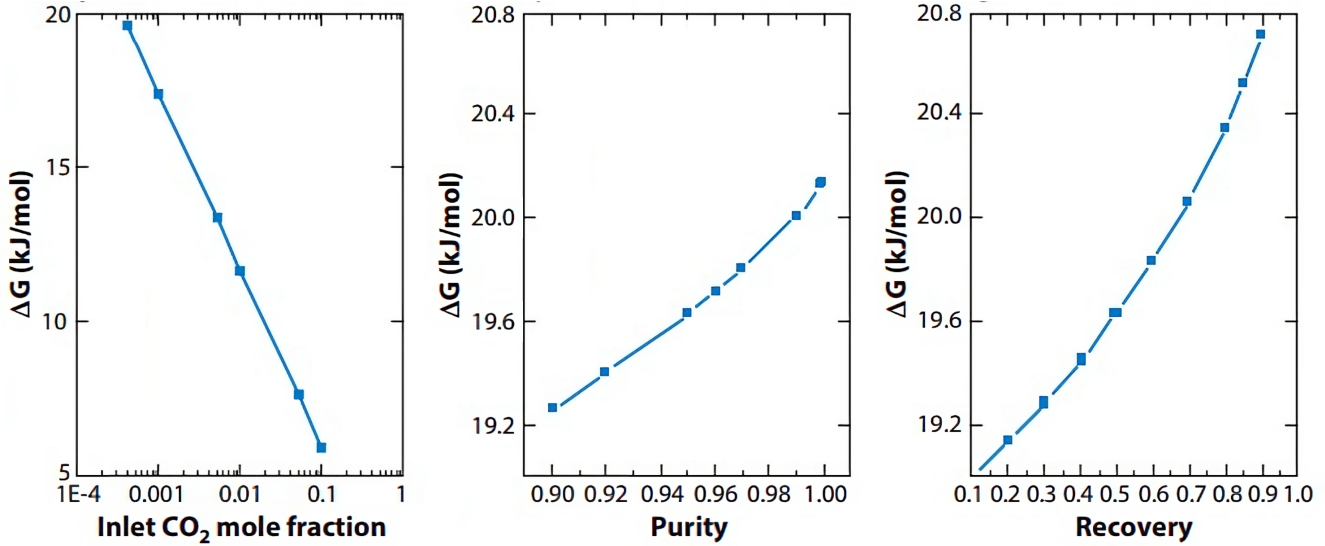
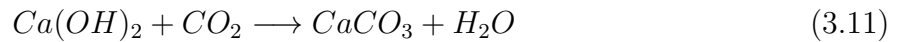


Figura 3.17: Efecto de la fracción molar de CO₂ en la entrada, pureza y recuperación del CO₂ en el proceso sobre la energía necesaria para capturar CO₂ (Wu et al., 2022).

En la Figura 3.17 es presentada la relación entre la energía necesaria en la captura del CO₂ frente a distintos parámetros, pudiéndose apreciar que exponencialmente aumenta a medida que se disminuye la fracción molar de CO₂ en la alimentación, y que aumenta de manera no lineal a medida que se alcanza una recuperación y pureza de 100% en el proceso.

A continuación, son presentadas algunas de las tecnologías más usadas para la captura de CO₂:

- **Absorción química:** En este tipo de tecnologías se utilizan soluciones alcalinas que tienen una fuerte afinidad con el CO₂ como soluciones de hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de calcio (Ca(OH)₂). Un ejemplo de como ocurre la absorción con Ca(OH)₂ es presentada en las reacciones (3.11), (3.12) y (3.13) (Leonzio et al., 2022).



De manera que el hidróxido reacciona con el CO_2 para obtener carbonato de calcio (CaCO_3), el cual es precipitado y secado para posteriormente ser calcinado a 900°C , obteniendo el CO_2 y el óxido de calcio (CaO), una vez obtenido el CO_2 se procede a rehidratar el óxido y regenerar el hidróxido (Leonzio et al., 2022). Este proceso es similar al utilizado en el proceso Kraft para la remoción de la celulosa en la madera (Sodiq et al., 2022).

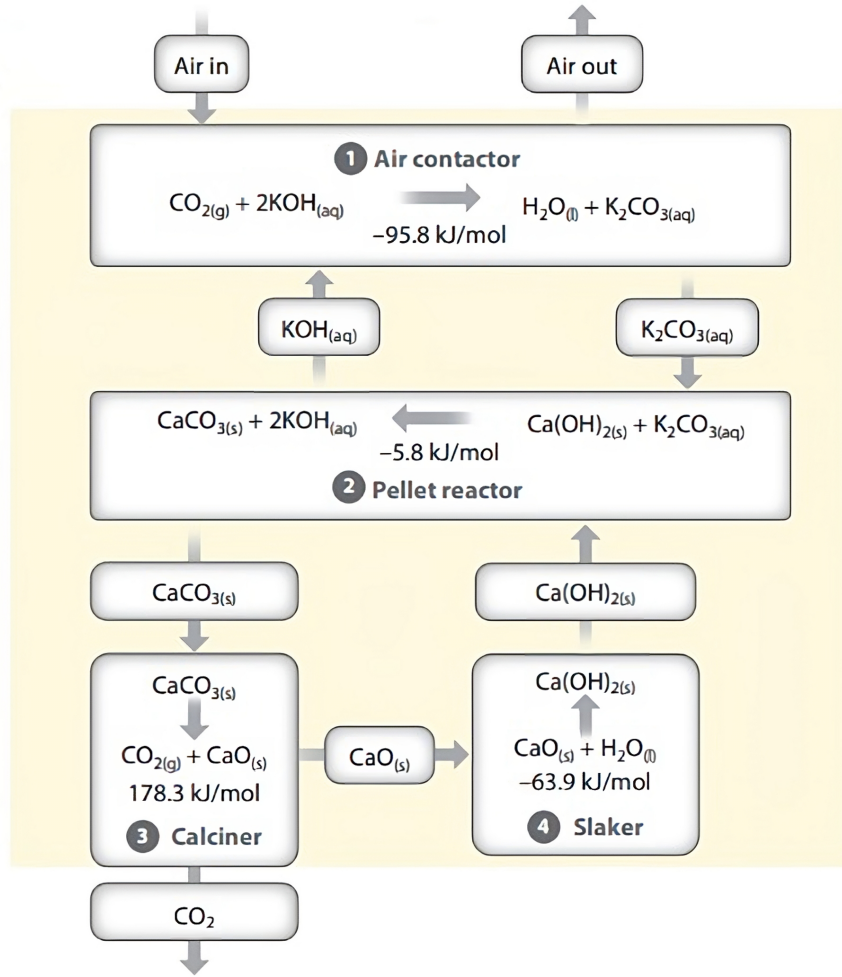


Figura 3.18: Ciclo de reacciones para capturar CO_2 mediante absorción (Wu et al., 2022).

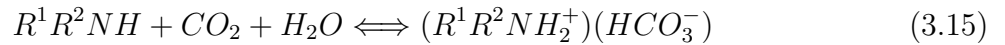
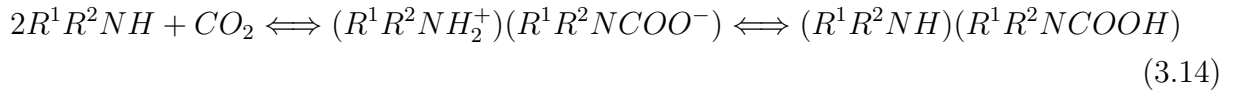
En la Figura 3.18 son presentadas las reacciones detrás para la absorción de CO_2 mediante una solución de KOH , notando que de todas formas es necesario añadir Ca(OH)_2 para formar el carbonato de calcio y así seguir todo proceso previamente descrito.

- **Adsorción física:** También conocida como fisiorción (en inglés *physisorption*), en esta la adsorción se da como consecuencia de una interacción física entre la superficie del adsorbente y el CO_2 , por tanto es deseable que el material posea una gran área superficial, es decir, una alta porosidad (Leonzio et al., 2022).

Algunos materiales comunmente utilizados son el carbón activado, las zeolitas y las armazones metal-orgánicas (MOF) (en inglés *metal organic frameworks*). En general este método no es recomendado para DAC, ya que se obtiene una baja adsorción a bajas presiones parciales de CO_2 , como en el aire donde el CO_2 está muy diluido, además de tener una baja eficiencia en presencia de humedad (Shi et al., 2020).

- **Adsorción química:** También conocida como quimisorción (en inglés *chemisorption*), en esta ocurre una unión química entre el CO_2 y un grupo amina que está presente en un material poroso. Estos se conocen como adsorbentes funcionalizados de amina (en inglés *amine-functionalized sorbents*) (Leonzio et al., 2022).

De modo que se producen dos tipos de reacciones de equilibrio dependiendo de la presencia de humedad o no, siendo estas las reacciones (3.14) y (3.15) respectivamente (Shi et al., 2020).



En ausencia de humedad se forma un equilibrio entre carbamato de amonio y ácido carbámico, mientras que en presencia de humedad se forma un bicarbonato.

Los adsorbentes funcionalizados de amina son clasificados en tres clases (Shi et al., 2020):

- **Clase I**, para aquellos obtenidos por impregnación física sobre un material poroso.
- **Clase II**, para aquellos en que químicamente se injerta un grupo amina en la superficie del material poroso.
- **Clase III**, para aquellos en que químicamente se injerta un grupo poliamina en la superficie del material poroso, esto se realiza mediante una reacción de polimerización.

Un esquema de lo anterior es presentado en la Figura 3.19, en donde como ejemplo se han utilizado polietilaminas (PEI).

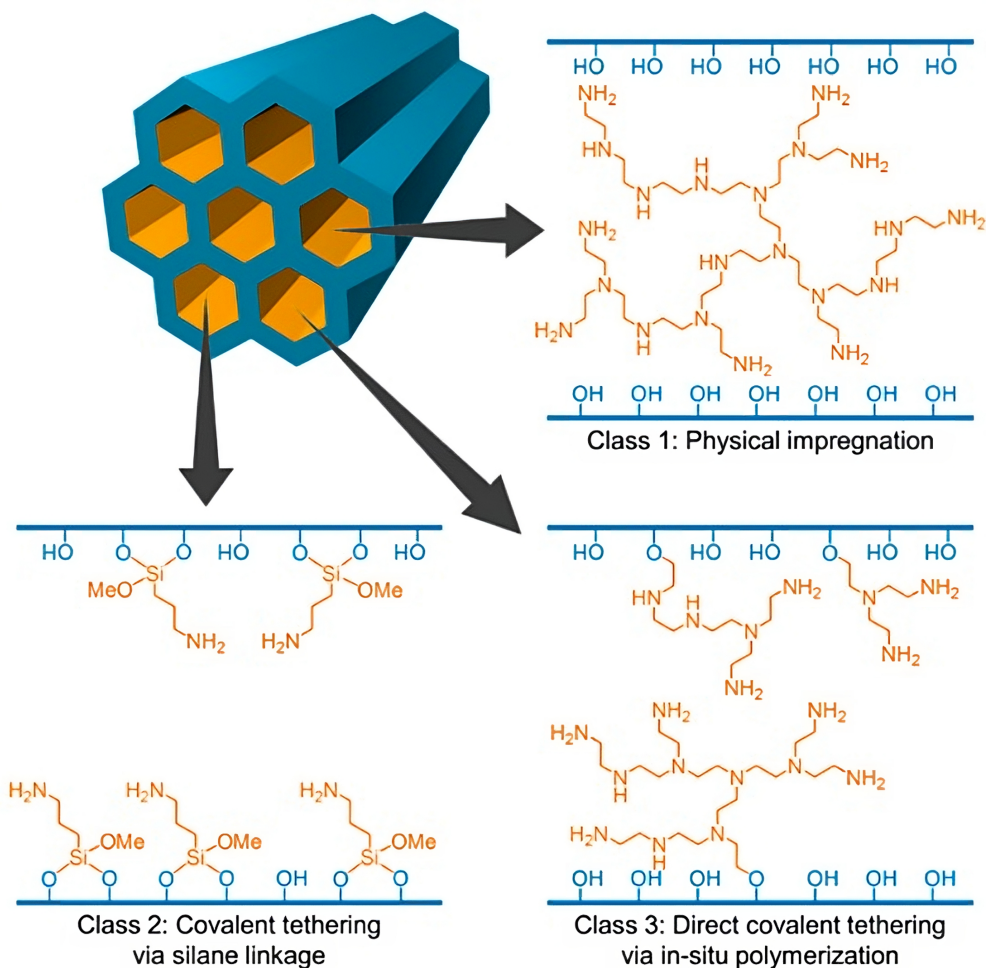


Figura 3.19: Clases de adsorbentes funcionalizados de amina (Didas et al., 2015).

Estos procesos de adsorción se aplican en tres tipos de tecnologías (TSA, PSA/VSA y TVSA):

- **Adsorción por Cambio de Temperatura (TSA)**: En inglés *temperatura swing adsorption*, este tipo de tecnología es la más utilizada para DAC, y consiste en que se adsorbe el CO₂ a temperatura ambiente, se carga el adsorbente, para posteriormente aplicar una mayor temperatura y llevar a cabo la desorción del CO₂ (Wu et al., 2022).
- **Adsorción por Cambio de Presión/Vacío (PSA/VSA)**: En inglés *pressure/vacuum swing adsorption*, en este tipo de tecnología la fuerza impulsora vendrá dada por la compresión de la alimentación (aumentar la presión), o por aplicar un vacío durante la etapa de la desorción del CO₂ (Wu et al., 2022).
- **Adsorción por Cambio de Temperatura en Vacío (TVSA)**: En inglés *temperatura vacuum swing adsorption*, en este la desorción del CO₂ se da por la aplicación de vacío en conjunto de un aumento de temperatura (Wu et al., 2022).

- **Adsorción por Cambio de Humedad (MSA):** En inglés *moisture swing adsorption*, en esta tenemos una resina de intercambio de iones, en donde hay presente un catión de amonio cuaternario (NR_4^+). El funcionamiento se basa en la disminución de la capacidad de adsorción del CO_2 a medida que se aumenta la humedad relativa (Leonzio et al., 2022).

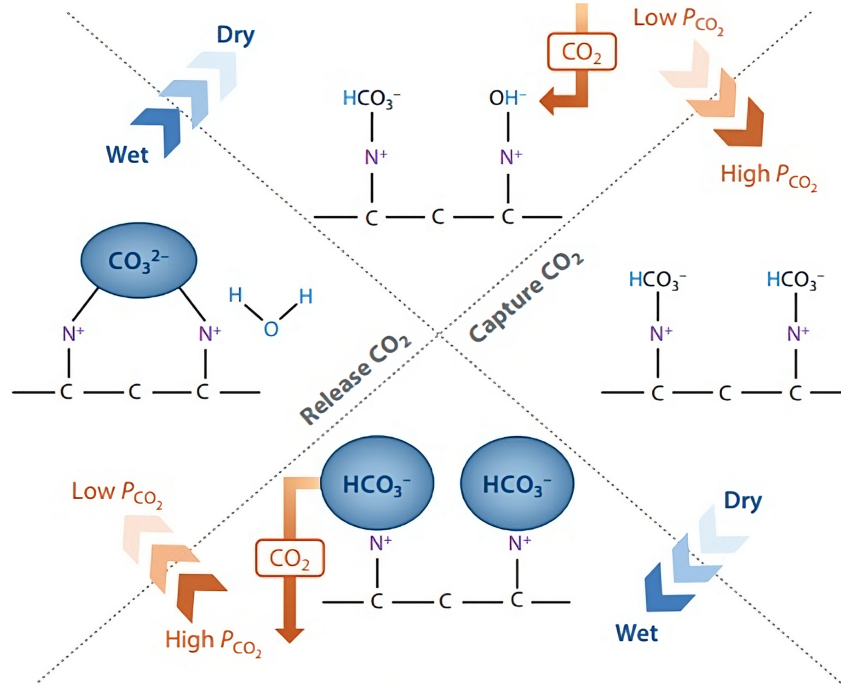
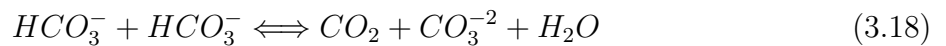
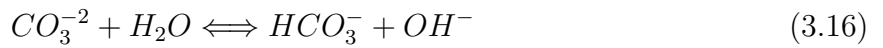


Figura 3.20: Esquema del proceso de adsorción por cambio de humedad (Wu et al., 2022).

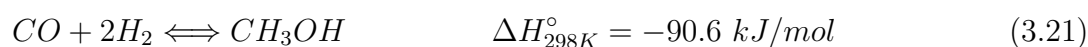
En la Figura 3.20 es presentado un esquema de como ocurre el proceso, siendo las reacciones (3.16), (3.17) y (3.18) las que plantean el mecanismo (Leonzio et al., 2022).



Cuando el sistema esta descargado de CO_2 y húmedo hay presente iones de carbonato (CO_3^{-2}) que interactúan con agua, de manera que a medida que se seca los iones de carbonato pasan a ser iones de bicarbonato (HCO_3^-) e iones hidróxido (OH^-), estos últimos tienen una afinidad de adsorción del CO_2 , por lo que a medida que el sistema se carga de CO_2 solo quedan iones de bicarbonato, luego cuando el sistema es humedecido se pierde esta afinidad, el CO_2 es liberado y se vuelven a regenerar los iones de carbonato.

3.7 Hidrogenación de CO₂ a Metanol

En la producción de metanol es posible considerar que principalmente ocurren tres reacciones de equilibrio (Álvarez et al., 2017): la reacción de hidrogenación del CO₂ (3.19), la reacción de desplazamiento del gas de agua inversa o RWGS (*reverse water-gas shift*) (3.20) y la reacción de hidrogenación del CO (3.21). De estas tres reacciones solo dos son independientes, la otra es la suma de las dos.



La reacción (3.19) corresponde a la reacción principal, de la cual se obtiene como producto el metanol (además de agua), pero ésta también compite con la reacción (3.20) en donde se va produciendo CO, esto no es deseado, aún cuando este también puede reaccionar según la reacción (3.21) para producir metanol. Cuando se estudia el comportamiento de estas reacciones con una alimentación de *syngas*, se ha propuesto el CO₂ como el precursor directo del metanol (Li et al., 2014), es decir, el CO pasa a CO₂ y este a metanol. De modo que la reacción principal no debería verse muy afectada para el escenario a estudiar.

Al considerar las tres reacciones se ha apreciado que el proceso es altamente exotérmico, y esto debe ser un factor importante para considerar en el dimensionamiento del reactor, ya que se debe retirar el calor producido. Así mismo al ser reacciones de equilibrio, por el principio de *Le Chatelier* la reacción se ve favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. Al estudiar distintas condiciones de operación son importante principalmente dos parámetros: la conversión de CO₂, es decir, cuanto del CO₂ ha reaccionado y la selectividad del MeOH, esto es cuanto del CO₂ que reaccionó ha pasado a ser metanol.

De la Figura 3.21 (A) se ha apreciado que las mejores condiciones se dan para presiones mayores a 200 bar y temperaturas entre 200-250°C (a mayores temperaturas tanto selectividad como conversión bajan), pero a nivel industrial los valores más típicos son presiones de entre 50-100 bar y temperaturas entre 200-300°C (Studt et al., 2015).

Lo anterior puede ser explicado ya que lo presentado en la Figura 3.21 (A) corresponde a una modelación del equilibrio usando una ecuación de estado (Álvarez et al., 2017), pero en la Figura 3.21 (B) se aprecia que con valores experimentales a bajas temperaturas no se alcanza el equilibrio, y a presiones más bajas se tiene una conversión relativamente constante frente a cambios de temperatura (porque si se alcanza el equilibrio).

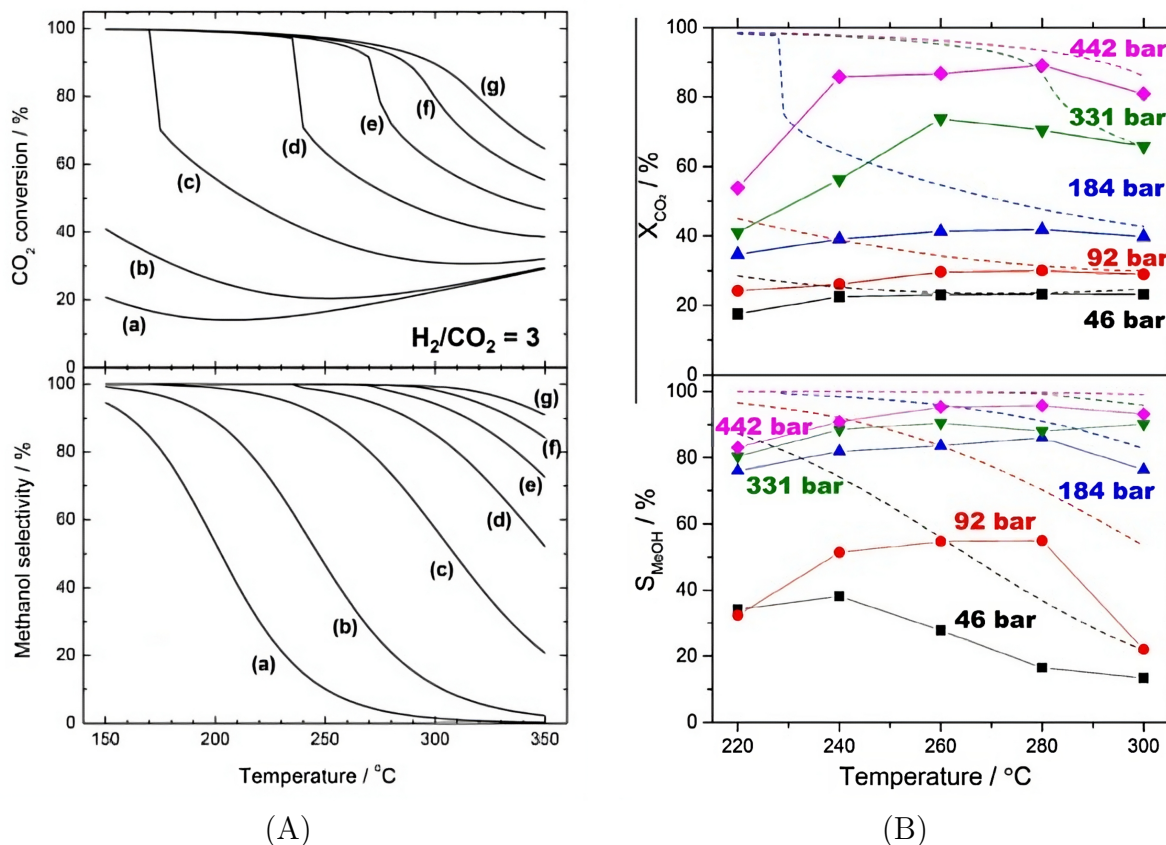


Figura 3.21: (A) Equilibrio del CO₂, en conversión y selectividad, con CO₂:H₂=1:3 para diferentes temperaturas y presiones: (a) 10 bar, (b) 30 bar, (c) 100 bar, (d) 200 bar, (e) 300 bar, (f) 400 bar, (g) 500 bar (Álvarez et al., 2017), (B) Efecto de la presión y temperatura en la conversión de CO₂ y selectividad de metanol (MeOH) (Gaikwad et al., 2016).

Además, de la Figura 3.22 se ha apreciado que desde un cierto punto, a medida que se aumenta más la temperatura también comienza a aumentar la selectividad del CO y disminuir la selectividad del metanol, encontrándose el punto óptimo entre 230-260°C. Por esto mismo, es que aún las condiciones óptimas de presión para llevar a cabo la reacción se sigue estudiando con el fin de mejorar el resultado final del proceso (Gaikwad et al., 2016; Bansode and Urakawa, 2014).

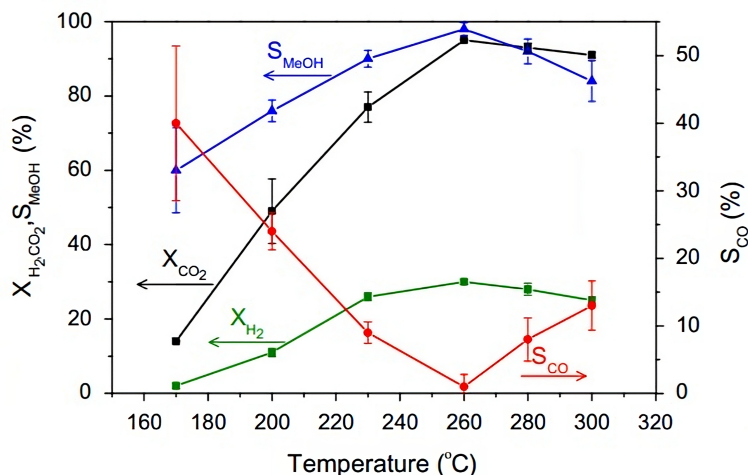


Figura 3.22: Efecto de la temperatura sobre la conversión de CO_2 y H_2 , y sobre la selectividad del CO y metanol (MeOH), con $P = 360$ bar y $CO_2:H_2=1:10$ (Bansode and Urakawa, 2014).

Un último factor a considerar para la reacción es la razón $CO_2:H_2$, a partir de la Figura 3.23 se ha apreciado que a medida que aumenta la razón desde 1:3, la razón estequiométrica, se tiene un aumento de la conversión del CO_2 , de la selectividad del metanol y una disminución de la selectividad del CO (a presión y temperatura constante), y por tanto es deseable aumentar la razón, encontrando como mejor valor 1:10, superior a este no se aprecian mejoras significativas (Bansode and Urakawa, 2014).

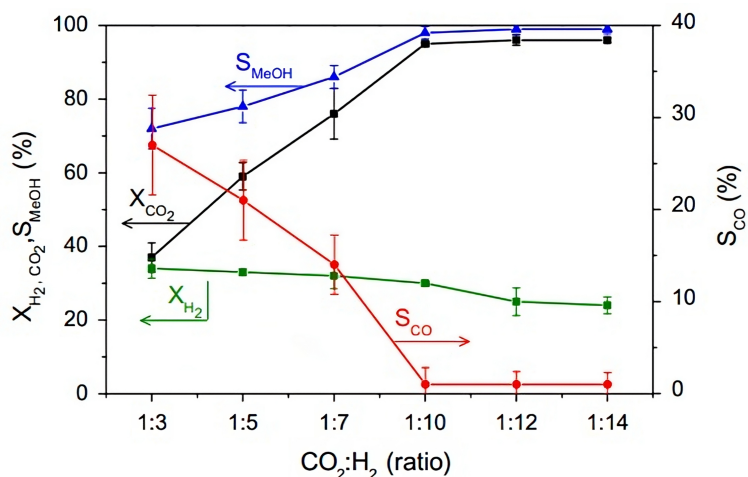


Figura 3.23: Efecto de la razón $CO_2:H_2$ sobre la conversión de CO_2 y H_2 , y sobre la selectividad del CO y metanol (MeOH), con $P = 360$ bar y $T = 260^\circ C$ (Bansode and Urakawa, 2014).

Por ello, es importante que exista una purga para la recirculación de los reactivos no reaccionados, ya que puede alterar la razón $CO_2:H_2$, y por consiguiente las respectivas conversiones y selectividades en la reacción.

3.8 Catalizadores en la Reacción

Es importante considerar que para llevar a cabo industrialmente toda la etapa de reacción se utilizan catalizadores (Álvarez et al., 2017). La información mostrada previamente fue obtenida utilizando un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, el más común a nivel industrial, pero a continuación se entrará en detalle respecto a este tema.

El CO₂ es un compuesto de características termodinámicas estables e inerte cinéticamente hablando, esto se traduce en altas energías de activación para desarrollar la reducción de este (Li et al., 2014). Aquí es donde aparece la necesidad de catalizadores para disminuir las energías de activación, si bien actualmente se está estudiando el uso de catalizadores homogéneos (Li et al., 2014), es decir, en la misma fase que los reactivos, los más comunes industrialmente son los catalizadores heterogéneos, es decir, sólidos.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, según la Figura 3.24, los principales son en base Cu (79 %), con presencia de algún óxido (como ZnO por ejemplo) y usando Al₂O₃ como soporte, significando estos cerca del 60 % de los catalizadores industriales utilizados. En menor medida aparecen los catalizadores en base de Pd con óxido de Galio (Ga₂O₃) y los catalizadores bimetálicos.

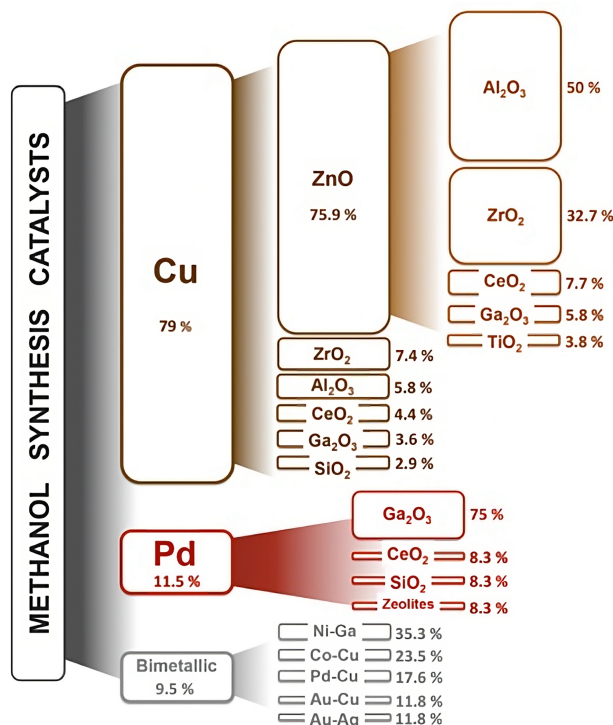


Figura 3.24: Tipos de materiales para catalizadores de hidrogenación de CO₂ a metanol (Álvarez et al., 2017).

Por lo que respecto a catalizadores se considera Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₂, Pd/Ga₂O₃ y

Cu/ZrO₂ como los más representativos. Estos cuatro tipos son principalmente realizados mediante un proceso de co-precipitación (Álvarez et al., 2017).

Un mecanismo de como ocurre la catálisis de la reacción fue propuesto para un ejemplo de Cu/ZrO₂ (Figura 3.25), se plantea que en el óxido del metal se adsorbe el CO₂ formando un compuesto bicarbonato, y luego molécula de H₂ se separa y se adsorbe en el Cu, así gradualmente se va produciendo la hidrogenación del CO₂ hasta formar el metanol y posteriormente ocurra la desorción de la molécula (Wang et al., 2011).

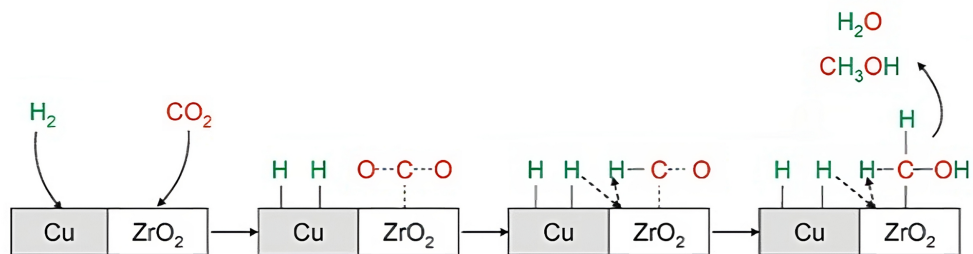


Figura 3.25: Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de CO₂ a metanol (Wang et al., 2011).

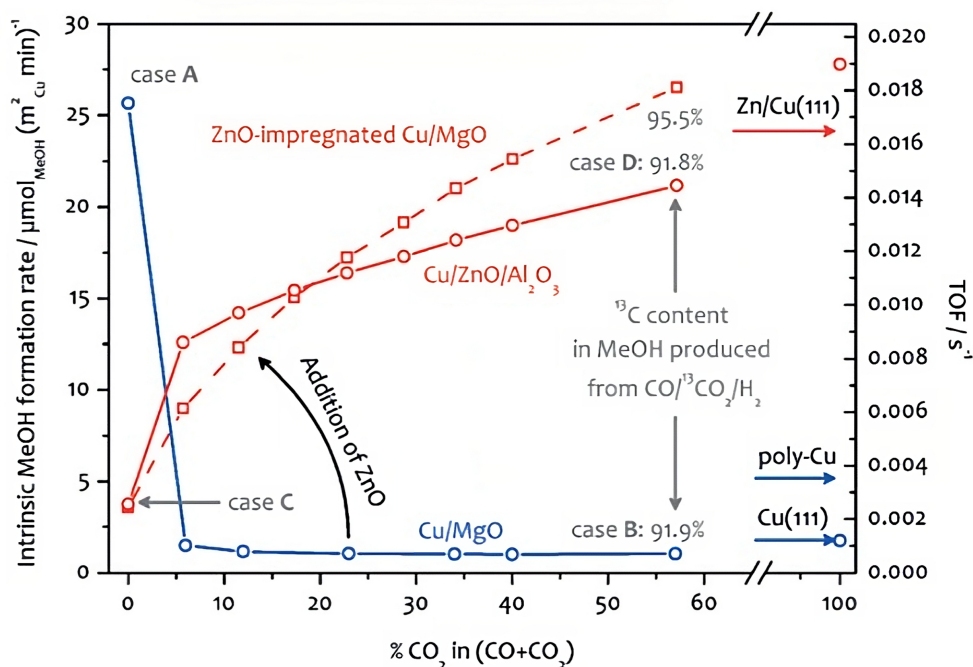


Figura 3.26: Efecto del ZnO en la formación de metanol en función del porcentaje de CO₂ en la alimentación (Studt et al., 2015).

Para entender la importancia de los componentes en los catalizadores distintos estudios se han sido realizados. Por ejemplo, en la Figura 3.26 se muestra el efecto de la presencia de ZnO, obte-

niendo que este aumenta la formación intrínseca de metanol a medida que aumenta el porcentaje de CO₂ en la alimentación (Studt et al., 2015), este resultado es una de las evidencias para pensar que el CO₂ es el precursor directo del metanol.

Otro efecto estudiado es el uso de ZrO₂ en reemplazo de Al₂O₃, el cual mejora el rendimiento, esto se asocia a una débil característica hidrofílica del ZrO₂ y por tanto permite una menor adsorción de las moléculas de agua que se forman (Schwiderowski et al., 2022), siendo prometedores los resultados en relación a su estabilidad a largo plazo.

3.9 Velocidades de Reacción

Para finalizar este capítulo, un último punto que se ha sido abordado son los modelos cinéticos de las reacciones presentadas. Para las reacciones catalíticas heterogéneas, un modelo muy utilizado es el *LHHW* (*Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson*), ya que, éste aplica para reacciones en donde tienen relevancia tanto fenómenos cinéticos como de adsorción.

Los modelos cinéticos se agrupan en función de la cantidad de sitios activos que son considerados en la formulación del mecanismo (Poto et al., 2022), encontrando:

- **Único sitio activo de adsorción:** En éste se considera que el metanol solo tiene el CO₂ como fuente de carbono y por tanto que solo ocurren las reacciones (3.19) y (3.20), ambas en la superficie de Cu del catalizador. Este trabajo fue principalmente desarrollado por Bussche y Froment (Bussche and Froment, 1996).
- **Dos sitios activos de adsorción:** En éste se considera el CO y CO₂ como fuentes de carbono en la formación de metanol, por tanto se consideran las tres reacciones: (3.19), (3.20) y (3.21). De modo que se supone que en un sitio activo se adsorben competitivamente el CO y el CO₂, y en el otro sitio activo se adsorben competitivamente el metanol y el agua. Este modelo fue principalmente desarrollado por múltiples trabajos de Graaf (Graaf et al., 1986, 1988, 1990).

El de dos sitios (*dual site*) es el más ampliamente usado, siendo congruente esto con el mecanismo planteado en la sección de catalizadores. A partir de ese modelo, se tiene las siguientes expresiones cinéticas de velocidad de reacción ((3.22), (3.23) y (3.24)) para las reacciones (3.19), (3.20) y (3.21) respectivamente (Graaf et al., 1988).

$$r_1 = k_1 b_{CO_2} \left(\frac{f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - \frac{f_{MeOH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^{3/2} K_1}}{(1 + b_{CO} f_{CO} + b_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}} \right) f_{H_2O} \right]} \right) \quad (3.22)$$

$$r_2 = k_2 b_{CO_2} \left(\frac{f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{CO} f_{H_2O}}{K_2}}{(1 + b_{CO} f_{CO} + b_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}} \right) f_{H_2O} \right]} \right) \quad (3.23)$$

$$r_3 = k_3 b_{CO} \left(\frac{f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - \frac{f_{MeOH}}{f_{H_2}^{1/2} K_3}}{(1 + b_{CO} f_{CO} + b_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}} \right) f_{H_2O} \right]} \right) \quad (3.24)$$

En las expresiones anteriores K_i corresponde a la constante de equilibrio de la reacción i , k_i corresponde a la constante cinética de la reacción i , b_i corresponde a la constante de adsorción de la especie i , y f_i corresponde a la fugacidad de la especie i en la mezcla de gases.

Los valores de K_i son propios de cada reacción y se encuentran en la literatura, mientras que los valores de k_i y b_i dependerán de las condiciones de operación y del catalizador utilizado (Portha et al., 2017). Estos son posible de expresar en función de la temperatura con expresiones de la siguiente forma:

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad \ln b_i = A_i + \frac{B_i}{T} \quad \ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T}$$

En donde a los A_i se le conocen como factores pre-exponenciales, y a los B_i se le conoce como energías de activación para las constantes de equilibrio y cinéticas, y como calores de adsorción para las constantes de adsorción.

Capítulo 4

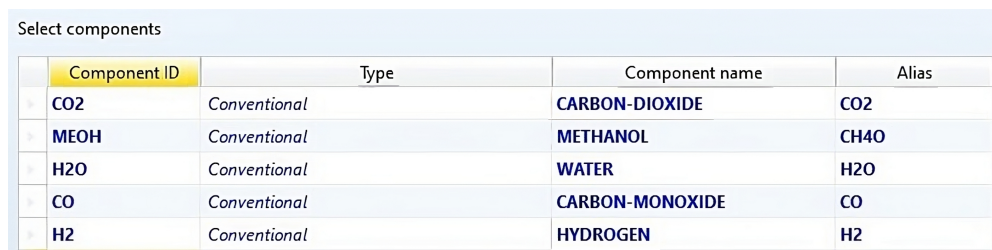
Modelo del Proceso y Metodología

En el siguiente capítulo se realiza la descripción de todos los detalles detrás de la simulación a realizar, así como también todas las consideraciones operacionales y económicas utilizadas para los resultados obtenidos.

4.1 Componentes y Métodos Termodinámicos

Previo a presentar el diagrama de procesos asociado a la simulación es importante definir los componentes presentes, y los métodos termodinámicos que se utilizan (ecuaciones de estado (*EoS*) y/o modelos de actividad).

Los componentes considerados fueron los que participan en las reacciones presentes en la producción de metanol (ec (3.19), (3.20) y (3.21)), es decir, CO₂, MeOH, H₂O, CO y H₂ (Figura 4.1).



Component ID	Type	Component name	Alias
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
MEOH	Conventional	METHANOL	CH4O
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2

Figura 4.1: Componentes de la simulación.

En la determinación de los métodos termodinámicos a utilizar en la simulación se recurre a la literatura previa al respecto (Van-Dal and Bouallou, 2013, 2012). Además se utiliza el algoritmo de Carlson para comprobar la rigurosidad asociada de usar estos (Carlson, 1996).

Considerando lo anterior se ha trabajado con la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave modificada con las reglas de mezclado de Huron-Vidal (RKSMHV2), para equipos que operan a presiones

Tabla 4.1: Listado de equipos de la simulación.

Nombre Equipo	Tipo Bloque	Descripción
COMP1	Compr	Comprime el hidrógeno.
COMP2	Compr	Comprime el dióxido de carbono.
COMP3	Compr	Comprime el dióxido de carbono.
COMP4	Compr	Comprime el dióxido de carbono.
COMP5	Compr	Comprime el dióxido de carbono.
DIST1	Distl	Separa el metanol del agua.
DIV1	FSplit	Separa el reciclo al reactor de la purga.
HX1	Heater	Enfriamiento intermedio de compresión dióxido de carbono.
HX2	Heater	Enfriamiento intermedio de compresión dióxido de carbono.
HX3	Heater	Enfriamiento intermedio de compresión dióxido de carbono.
HX4	HeatX	Intercambio de calor entre productos y reactivos.
HX5	Heater	Calentamiento final de reactivos.
HX6	Heater	Enfriamiento final de los productos.
MIX1	Mixer	Mezcla de los reactivos.
MIX2	Mixer	Mezcla de los reactivos con el reciclo.
REACTOR	RPlug	Reactor para producir metanol.
SEP1	Flash2	Separa gases incondensables del agua y metanol.
SEP2	Flash2	Separa gases consecuencia de la baja de presión previo a la torre de destilación.
SEP3	Flash2	Separa gases incondensables del condensador parcial de la torre de destilación.
VLV1	Valve	Disminuye la presión de la corriente que ingresa a la torre de destilación.

4.3 Compresores e Intercambiadores de Calor

Se considera que los reactivos entran a la simulación en las condiciones de salidas comúnmente entregadas por los respectivos equipos de captura de CO₂ y generador de H₂ (Tabla 4.2).

Tabla 4.2: Condiciones de entrada de reactivos.

	Presión, bar	Temperatura, °C
H ₂	30	25
CO ₂	1	25

Para llevar los reactivos a las condiciones de operación (80 bar y 200°C) se ha planteado inicialmente su compresión, y, considerado como recomendación que, cada etapa de compresión no debe tener un razón de compresión $\left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)$ superior a 3 (In-techGmbH, 2023).

En el caso del H₂, es necesario un único compresor (se ha definido la presión de salida como 80 bar), mientras que para el CO₂ se ha requerido de 4 compresiones con enfriamiento intermedio, de modo que en la última se ha definido la presión de salida como 80 bar, y en las tres primeras la razón de compresión como 3, en los enfriamientos intermedios se reduce la temperatura hasta 40°C.

Luego son mezclados los reactivos, y estos a su vez con el recirculado de los reactivos no reaccionados, estos pasan a un intercambiador de calor que esta integrado energéticamente con los productos del reactor, de modo que los reactivos salen a 180°C y posteriormente pasan un segundo intercambiador de calor que acondiciona los reactivos hasta los 200°C.

4.4 Modelado del Reactor

Para el modelado del reactor se ha seleccionado uno de tipo flujo pistón, con temperatura constante especificada (la de entrada, 200°C). Éste permite poder utilizar las expresiones de velocidad de reacción tipo LHHW, además de controlar parámetros de dimensionamiento del reactor.

Para la velocidad de reacción (*kinetic*) se consideró que la reacción ocurre en fase vapor, y que esta velocidad está en base a la masa de catalizador, además en la expresión de la misma es necesario especificar los términos cinéticos (*kinetic factor*), de fuerza impulsora (*driving force*) y de adsorción (*adsorption*). Para Aspen Plus la velocidad cinética LHHW se expresa como:

$$r = \frac{(Kinetic\ factor)(Driving\ force)}{(Adsorption\ term)} \quad (4.1)$$

Donde cada uno de los términos tiene la siguiente forma:

$$Kinetic\ factor = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (4.2)$$

$$Driving\ force = K_1 \cdot \prod F_i^\alpha - K_2 \cdot \prod F_i^\beta \quad (4.3)$$

$$Adsorption\ term = \left(\sum(K_i \prod F_i^\gamma)\right)^n \quad (4.4)$$

Donde F_i es la fuerza impulsora del componente i , mientras que los K_i son parámetros dependientes de la temperatura definidos según la siguiente estructura:

$$\ln K_i = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (4.5)$$

Según las expresiones de velocidad de reacción planteada por Graaf et al. (ec (3.22), (3.23) y (3.24)), se volvió necesario reescribir el denominador, de modo que este quedase de una forma implementable en Aspen Plus, obteniendo la siguiente expresión para el término de adsorción (válido para las 3 expresiones):

$$f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}}\right) f_{H_2O} + b_{CO} f_{CO} f_{H_2}^{1/2} + b_{CO} \left(\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}}\right) f_{CO} f_{H_2O} + b_{CO_2} f_{CO_2} f_{H_2}^{1/2} + b_{CO_2} \left(\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}}\right) f_{CO_2} f_{H_2O} \quad (4.6)$$

A partir de lo revisado en la literatura (Lombardelli et al., 2022) se utilizaron los siguientes valores para las constantes cinéticas, y constantes de equilibrio y de adsorción, presentados en las Tablas 4.3 y 4.4 respectivamente.

Tabla 4.3: Constantes cinéticas para las reacciones (3.19), (3.20) y (3.21)(Lombardelli et al., 2022).

Reacción	Unidad	Constantes Cinéticas
(3.19)	$kmols^{-1}kg^{-1}Pa^{-1}$	$k_1 = 1.484 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-86200}{RT}\right)$
(3.20)	$kmols^{-1}kg^{-1}Pa^{-0.5}$	$k_2 = 3.054 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-146400}{RT}\right)$
(3.21)	$kmols^{-1}kg^{-1}Pa^{-1}$	$k_3 = 2.470 \cdot 10^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-113300}{RT}\right)$

Tabla 4.4: Constantes de equilibrio y de adsorción (Lombardelli et al., 2022).

Término	A_i	B_i
K_1, Pa^{-2}	$-47.415 Pa^{-2}$	7060 K
$K_2, -$	4.672 -	-4773 K
K_3, Pa^{-2}	$-52.087 Pa^{-2}$	11833 K
b_{CO_2}, Pa^{-1}	$-25.678 Pa^{-1}$	7421 K
b_{CO}, Pa^{-1}	$-22.256 Pa^{-1}$	5629 K
$\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{1/2}}, Pa^{-0.5}$	$-24.628 Pa^{-0.5}$	10103 K

Considerando las expresiones para la velocidad de reacción planteada en las ec (3.22), (3.23) y (3.24), y adaptándola a la forma de la Ec. (4.2) con los datos de Tabla 4.3, para la simulación en Aspen, los *kinetic factor* utilizados son reportados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Parámetros para constantes cinéticas Aspen Plus.

Reacción	k_0	$Ea, \text{kJ/kmol}$
(3.19)	1.484×10^{-3}	86200
(3.20)	3.054×10^6	146400
(3.21)	0.247	113300

En el caso de los parámetros de la fuerza impulsora (*driving force*) se debe considerar que el término positivo es ingresado a la simulación como Término 1, y el negativo como Término 2. De modo que según las expresiones para la velocidad de reacción planteada en las ec (3.22), (3.23) y (3.24), y adaptándola a la forma de la Ec. (4.3) con la funcionalidad presentada en la Ec. (4.5), a partir de los datos de la Tabla 4.4, para la simulación en Aspen en la Tabla 4.6 son reportados los parámetros utilizados en la *driving force*, en cuanto a exponentes de la fugacidad de cada componente y constantes asociadas.

Tabla 4.6: Parámetros para la fuerza impulsora Aspen Plus.

Reacción (3.19)								
Término	CO ₂	H ₂	MeOH	H ₂ O	A	B	C	D
1	1	1.5	0	0	-25.678	7241	0	0
2	0	-1.5	1	1	21.737	361	0	0
Reacción (3.20)								
Término	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	A	B	C	D
1	1	1	0	0	-25.678	7241	0	0
2	0	0	1	1	-30.350	12194	0	0
Reacción (3.21)								
Término	CO	H ₂	MeOH		A	B	C	D
1	1	1.5	0		-22.256	5629	0	0
2	0	-0.5	1		29.831	-6204	0	0

Para el término de absorción, igual para las 3 reacciones, considerando la forma planteada en la Ec. (4.6) y con la funcionalidad presentada en la Ec. (4.5), a partir de los datos de la Tabla 4.4 para la simulación en Aspen se determinó $n = 1$, mientras que el resto de parámetros utilizados son reportados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Parámetros para la Adsorción Aspen Plus.

Término	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	A	B	C	D
1	0	0	0.5	0	0	0	0	0
2	0	0	0	1	-24.628	10103	0	0
3	1	0	0.5	0	-22.256	5629	0	0
4	1	0	0	1	-44.884	15732	0	0
5	0	1	0.5	0	-25.678	7421	0	0
6	0	1	0	1	-50.306	17524	0	0

La presión es definida a la entrada del reactor como 80 bar, y la caída de presión en el reactor es modelada internamente por el simulador a partir de la ecuación de Ergun.

Los parámetros del catalizador son obtenidos de la literatura, y reportados en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Especificaciones del catalizador (Bisotti et al., 2022).

Fracción de huecos del lecho, -	0.285
Densidad catalizador, kg/m ³	1190
Diámetro catalizador, mm	5.4

4.5 Separación y Purificación del Metanol

Los productos una vez intercambian calor con los reactivos pasan por otro intercambiador de calor, de modo que estos han reducido su temperatura a 30°C, a esta temperatura es favorecida la separación de gases incondensables del agua y metanol, al mismo tiempo que es obtenida una menor pérdida de metanol recirculado. Esta separación ocurre a 80 bar, donde parte de la corriente vapor se recicla y otra parte se va a purga (3 %), mientras que posteriormente la corriente líquida disminuye su presión hasta 1.2 bar para purificar el metanol.

Por el cambio de presión esta corriente a 1.2 bar pasó a ser líquido-vapor, por lo que continua a un separador flash, en donde el líquido entra a una torre de destilación con condensador parcial. Las especificaciones de la torre de destilación son reportadas en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Especificaciones de la torre de destilación en Aspen Plus.

Razón de reflujo, -	0.9
Recuperación de MeOH, -	0.99
Recuperación de H ₂ O, -	0.0001
Presión del condensador, bar	1.1
Presión del rehervidor, bar	1.1
Fracción de vapor destilado, -	0.16

De tal manera que el fondo corresponde a agua, y el tope a metanol con 98.4 % de pureza, donde la mayoría del CO₂ remanente abandona por la purga del condensador parcial.

4.6 Operación de la planta

Este trabajo ha considerado una planta batch, en donde el H₂ es almacenado hasta producir una cantidad suficiente que permita que el resto de la planta funcione de manera “continua” por un día (Figura 4.3).

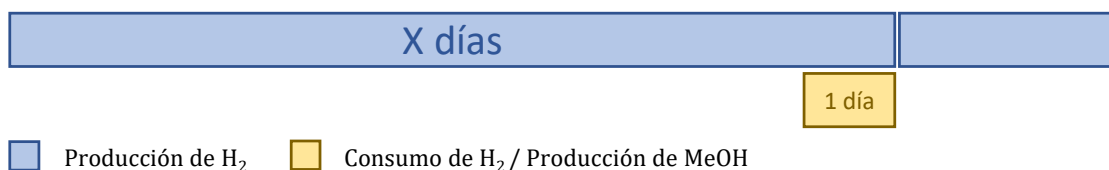


Figura 4.3: Ciclo de operación para régimen batch.

Dentro del análisis, se han comparado distintas escalas de producción de H₂, a partir de distintos electrolizadores comerciales presentados en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10: Distintas escalas de producción de hidrógeno verde a nivel comercial.

Marca	Modelo	Prod. H ₂ (Nm ³ /h)	Prod. H ₂ (kg/h)	Potencia (MW)	Ref.
Sinohy Energy	HGPS-50	50	4.4	0.25	Sinohy-Energy (2024)
H-TEC Systems	ME-450	210	18.6	1.0	H-TEC-Systems (2024)
Cummins	Hy-LIZER-1000	1000	88.8	4.0	Cummins (2021)
Siemens Energy	Silyzer 300	3850	340	17.5	Siemens (2020)

Para hacer una comparación equivalente de las distintas escalas se ha definido un tamaño de la planta “continua”, lo anterior en función del costo asociado al reactor, equipo principal del proceso, buscando el menor costo nivelado de este. Los tamaños del reactor se han determinado a partir de un proceso iterativo en la simulación en Aspen Plus, buscando asegurar que para los flujos obtenidos de entrada al reactor se cumpla un GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) igual a 2700 h⁻¹ (Rahmat et al., 2023).

Para determinar el metanol producido anualmente a cada escala, se ha considerado el flujo de metanol “continuo” producido (resultado de simulación) y el tiempo de producción de metanol, este último fue necesario definir si era similar al tiempo de consumo del H₂. Para esto se cuantificó una aproximación del tiempo en que se alcanza el estado estacionario dentro del reactor para ver si este era significativo.

En la Figura 4.4 se aprecia un esquema de como se ha trabajado el reactor, un sistema simplificado en donde se recircula un porcentaje de la alimentación, esto con el fin de determinar la cantidad de reciclos en el reactor necesarios para alcanzar el estado estacionario.

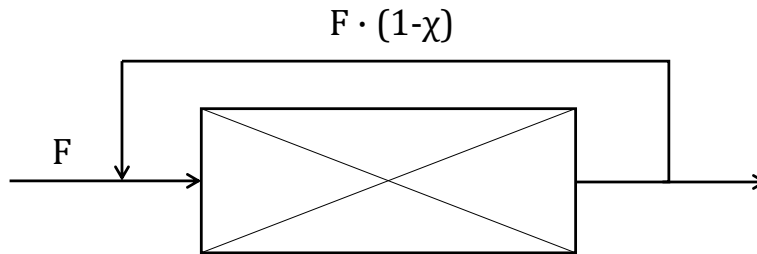


Figura 4.4: Esquema simplificado de reactor.

El tiempo para alcanzar el estado estacionario no depende de la alimentación fresca, sino que de la conversión de la reacción (χ), en la Figura 4.5 se presenta el resultado para una conversión de entre 10 % y 30 % (rango esperado de conversión de la reacción).

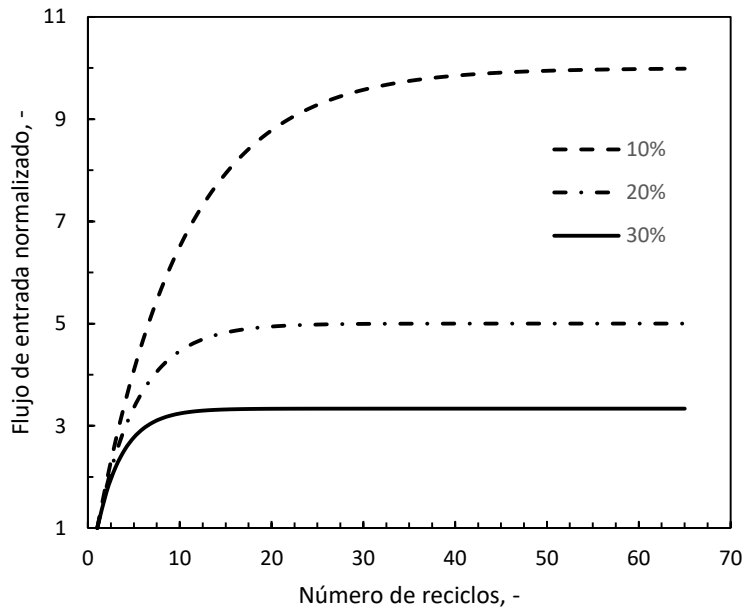


Figura 4.5: Flujo normalizado a la entrada al reactor con respecto el número de reciclos de la alimentación a diferentes conversiones de la reacción.

De lo anterior, se ha desprendido que como máximo se requirieren de cerca de 40 reciclos para alcanzar el estado estacionario, siendo el tiempo de estos el tiempo de residencia del reactor.

4.7 Análisis Económico

Para evaluar el CAPEX de la planta se ha considerado determinar todos costos fijos de capital de inversión, directos e indirectos, para esto se ha utilizado como método el de “porcentajes del costo total de equipos” (Peters et al., 2003). Como se presenta en la Ec. (4.7) esta considera que el costo capital fijo (FCI) es la suma de porcentajes promedio (m_i), asociado a cada ítem, del costo total de los equipos (E).

$$FCI = \sum(E + m_1 \cdot E + m_2 \cdot E + \dots) = E \cdot \sum(1 + m_1 + m_2 + \dots) \quad (4.7)$$

En la Tabla 4.11, se desglosan los ítem que han sido considerados dentro del FCI con su respectivo factor asociado. A partir de lo anterior, se ha concluido que los costos fijos de la planta son aproximadamente 5 veces los costos totales de los equipos.

Tabla 4.11: Ítem considerados en la estimación del CAPEX (Peters et al., 2003).

Ítem	m_i
Equipos	1
Instalación de equipos	0.47
Instrumentación y control	0.36
Tubería y accesorios	0.68
Sistema eléctrico	0.11
Construcciones	0.18
Instalaciones para servicios	0.70
Costos directos totales	3.5
Ingeniería y supervisión	0.33
Gastos de construcción	0.41
Gastos legales	0.04
Tarifa de contratistas	0.22
Contingencias	0.44
Costos indirectos totales	1.44
Costo total en capital fijo de inversión	4.94

Para determinar el costo de los equipos se han establecido referencias de precios de equipos similares, con su respectiva escala y año del precio del equipo (Tabla 4.12).

Tabla 4.12: Valores de referencia equipos para estimación precios.

Equipo	Escala Base	Unidad	Precio (M\$)	Año	CEPCI	SF	Ref
Reactor	2.7	kmol/s	8.9	2010	550.8	0.56	Haro et al. (2013)
Torre Destilación	398	kmol/h	2.1	2019	607.5	0.70	Poluzzi et al. (2022)
Compresor H ₂	0.7	MW	0.3	2010	550.8	0.67	Haro et al. (2013)
Compresor CO ₂	0.64	MW	0.8	2019	607.5	0.67	Rajae et al. (2024)
Estanque LH ₂	68	m ³	0.6	2021	708.0	0.57	Strategic-Analysis (2022)
Intercambiador de Calor	355	MW _t	42.4	2007	525.4	1.00	Atsonios et al. (2016)
Intercambiador de Calor	500	m ²	0.2	2019	607.5	0.60	Rajae et al. (2024)

Para estimar el costo se ha requerido ajustar los precios de referencia, con los factores de escala (SF, *scale factor*) para ajustar la producción, y con el índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) para ajustar el año del precio, tal como se presenta en la Ec. (4.8). El CEPCI de referencia utilizado es el de noviembre de 2023 correspondiente a 789.2 (Towering-Skills, 2024) (aún no se tiene el consolidado del año 2023)

$$Precio_{2023} = Precio_{Año,ref} \cdot \frac{CEPSI_{2023}}{CEPSI_{Año,ref}} \cdot \left(\frac{Escala_{real}}{Escala_{ref}} \right)^{SF} \quad (4.8)$$

En la determinación del estanque de hidrógeno criogénico líquido (LH₂) se ha considerado que a nivel industrial tienen un tamaño entre 4 y 1000 m³ (INOXCVA, 2024), y que la densidad del hidrógeno criogénico líquido es de 70.8 kg/m³ (Nikolaidis and Poullikkas, 2017).

Para determinar el OPEX, en la Tabla 4.13 se presentan los precios considerados de las materias primas y servicios. Para evaluar el costo asociado al reemplazo del catalizador se ha considerado que tiene una vida útil de 4 años (Poluzzi et al., 2022), además que para la planta se consideran 10 operadores trabajando.

Tabla 4.13: Valores de referencia de precios de materias primas y servicios.

Materia Prima o Servicio	Base	Precio (\$/base)	Ref
H ₂ verde	kg H ₂	5.1	Vásquez et al. (2019)
CO ₂ DAC	ton CO ₂	100	Cameli et al. (2024)
Catalizador	kg Cat	32.4	Palone et al. (2023)
Electricidad solar FV	MWh	56.3	Vásquez et al. (2019)
Agua enfriamiento	ton agua	0.5	Cameli et al. (2024)
Vapor baja presión	ton vapor	10.5	Kim et al. (2011)
Sueldo operario	año	12500	TuSalario.org (2024)

Para determinar el costo nivelado del metanol se ha considerado en el CAPEX anualizado que el tiempo del proyecto es 25 años, en la literatura usualmente se han usado valores de entre 20 y 30 años (Haro et al., 2013; Rajae et al., 2024; Poluzzi et al., 2022; Atsonios et al., 2016; Kim et al., 2011; Palone et al., 2023; Cameli et al., 2024).

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se entregan los principales resultados de la modelación, así mismo como el dimensionamiento de equipos principales, y el análisis económico de la planta obtenida a partir de estos resultados.

5.1 Formación de CO y purga de gases incondensables

Como resultado de ingresar al reactor una alimentación principalmente compuesta de H_2 y CO_2 , de la simulación se obtuvo la formación de CO. Para esto se ha contrastado dos tipos de cinéticas:

- Cinética de dos sitios activos, como la planteada por Graaf et al. (1988) y que se ha comentado en la parte de materiales y métodos.
- Cinética de un sitio activo, en donde solo se consideran las reacciones (3.19) y (3.20), es decir, no es considerada la hidrogenación del CO producido por la RGWS. Para esto se es utilizado el modelo y parámetros planteado por Bussche and Froment (1996).

Tabla 5.1: Resultado de la reacción para las cinéticas de Graaf y Bussche-Froment (BF).

Componente	Entrada (kmol/h)	Salida Graaf (kmol/h)	Salida BF (kmol/h)
H_2	1.5	1.243	1.294
CO_2	0.5	0.406	0.404
CO	0	0.013	0.041
MeOH	0	0.081	0.055
H_2O	0	0.094	0.096

A partir de los resultados reportados en la Tabla 5.1 se desprende que efectivamente el modelo de este trabajo (Graaf et al., 1988) si considera la hidrogenación del CO, ya que se ha apreciado un aumento en la producción de MeOH y una disminución en la producción de CO, pero aún así la tendencia neta determinada es la formación de CO. Por lo mismo, es necesaria la existencia de una purga en el sistema, ya que sino el CO se acumularía en el reactor. El problema de esta purga es que también se purgarían reactivos (H_2 y CO_2), considerando esto en la simulación se buscó la menor purga posible.

Al buscar lo anterior se ha obtenido un límite cercano al 15 %, esto es, aún un valor muy alto que representaba una purga de reactivos no reaccionados mayor que la alimentación fresca. Considerando lo anterior, se aumentó la tolerancia de la simulación, generando un desbalance del 0.7 %, pero logrando la convergencia de la simulación con una purga del 3 %.

5.2 Tamaño de Planta, Operación y Producción de Metanol a Distintas Escalas de Producción de H_2 Verde

En la Figura 5.1 se presenta el análisis del tamaño de planta, determinado a partir de los resultados obtenidos con la simulación realizada en Aspen Plus, y con la referencia de precio del reactor establecida en la Tabla 4.12.

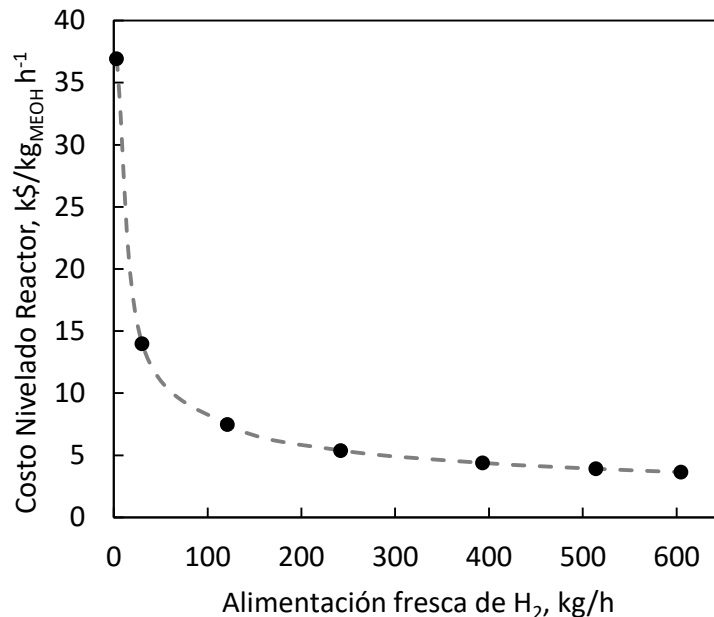


Figura 5.1: Determinación del tamaño de planta.

A partir de 400 kg/h de alimentación fresca de H_2 no hay una disminución significativa del

costo nivelado del reactor, por lo que para esta alimentación se definió el tamaño de la planta. Al comparar con las escalas de producción presentadas en la Tabla 4.10, se ha apreciado que las primeras tres tienen una producción muy menor que la escala del tamaño de planta, por lo que se opera en batch. Por otro lado, la última escala ha sido considerada para un proceso continuo sin tener que almacenar el H₂ (por la cercanía con la alimentación del tamaño de planta determinado).

En la Tabla 5.2, es presentada la relación entre tiempo de producción:consumo de H₂ en el proceso para las distintas escalas de producción, con las respectivas cantidad de horas en que el H₂ es consumido al año.

Tabla 5.2: Comparativa entre el tiempo de producción (TP) y el tiempo de consumo (TC) de H₂ a las distintas escalas de producción.

Modelo	Prod. H ₂ (kg/h)	TP:TC	TC al año (h)	Duración ciclo
HGPS-50	4.4	90.9	96	~ 3 meses
ME-450	18.6	21.5	408	~ 3 semanas
Hy-LIZER-1000	88.8	4.5	1944	~ 5 días
Silyzer 300	340	1.0	8640	Continuo

A partir de los resultados de la simulación, una alimentación de 400 kg/h de H₂ fresco se corresponde con un reactor de 19.1 m³ y un flujo de entrada al reactor de 1114.1 m³/h, obteniendo un tiempo de residencia de 1 min aproximadamente.

$$\tau = \frac{L}{v} = \frac{V}{Q} = \frac{19.1 \text{ m}^3}{1114.4 \text{ m}^3/\text{h}} = 0.0171\text{h} \sim 1 \text{ min}$$

Al no tomar más de 40 min alcanzar el estado estacionario (2.5 % del día completo), se ha considerado este tiempo despreciable, y el tiempo de producción de metanol igual al tiempo de consumo del H₂. Según lo reportado en las Tablas 5.7 y 5.11, con 340 kg/h de H₂ fresco el flujo de metanol producido fue de 1117.2 kg/h, mientras que con 400 kg/h de H₂ fresco el flujo de metanol producido fue de 1315.2 kg/h respectivamente. A partir de lo anterior, en la Tabla 5.3 es presentada la producción anual de metanol a distintas escalas de producción de H₂ verde.

Tabla 5.3: Producción anual de metanol a distintas escalas de producción de H₂ verde.

Modelo	Prod. MeOH al año (ton)
HGPS-50	126.3
ME-450	536.6
Hy-LIZER-1000	2556.8
Silyzer 300	9652.4

5.3 Resultados de la Simulación y Dimensionamiento

En las tablas 5.4 a 5.11 se presentan las propiedades obtenidas de las corrientes de la simulación para 340 kg/h y 400 kg/h de alimentación fresca de H₂ respectivamente.

Tabla 5.4: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (1/4).

Propiedad		H2- FEED	1	CO2- FEED	2	3	4	5
Temperatura	°C	25	167.2	25	138.7	40	157.8	40
Presión	bar	30	80	1	3	3	9	9
Flujo másico	kg/h	340	340	2474.2	2474.2	2474.2	2474.2	2474.2
Flujo molar	kmol/h	168.7	168.7	56.2	56.2	56.2	56.2	56.2
Fracción vapor	kg/kg	1	1	1	1	1	1	1
Composición	kg/kg							
H ₂		1	1	0	0	0	0	0
CO ₂		0	0	1	1	1	1	1
MeOH		0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O		0	0	0	0	0	0	0
CO		0	0	0	0	0	0	0

Tabla 5.5: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (2/4).

Propiedad		6	7	8	9	10	11	RX-IN
Temperatura	°C	160.1	40	163.5	161.9	46.1	180	200
Presión	bar	27	27	80	80	80	80	80
Flujo másico	kg/h	2474.2	2474.2	2474.2	2814.2	20323.9	20323.9	20323.9
Flujo molar	kmol/h	56.2	56.2	56.2	224.9	1898.7	1898.7	1898.7
Fracción vapor	kg/kg	1	1	1	1	1	1	1
Composición	kg/kg							
H ₂		0	0	0	0.121	0.147	0.147	0.147
CO ₂		1	1	1	0.879	0.774	0.774	0.774
MeOH		0	0	0	0	0.006	0.006	0.006
H ₂ O		0	0	0	0	0.001	0.001	0.001
CO		0	0	0	0	0.072	0.072	0.072

Tabla 5.6: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (3/4).

Propiedad		RX- OUT	12	13	14	PURGE	RECYCLE	15
Temperatura	°C	200	86.8	30	30	30	30	30
Presión	bar	79.9	79.9	80	80	80	80	80
Flujo másico	kg/h	20231.8	20231.8	20231.8	18051.2	541.5	17509.7	2180.6
Flujo molar	kmol/h	1811.3	1811.3	1811.3	1725.6	51.8	1673.8	85.7
Fracción vapor	kg/kg	1	0.956	0.892	1	1	1	0
Composición	kg/kg							
H ₂		0.135	0.135	0.135	0.151	0.151	0.151	0.002
CO ₂		0.686	0.686	0.686	0.757	0.757	0.757	0.098
MeOH		0.067	0.067	0.067	0.007	0.007	0.007	0.563
H ₂ O		0.037	0.037	0.037	0.001	0.001	0.001	0.336
CO		0.074	0.074	0.074	0.083	0.083	0.083	0.001

Tabla 5.7: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 340 kg/h (4/4).

Propiedad		16	17	18	19	WATER	20	METHANOL
Temperatura	°C	19.2	19.2	19.2	49.8	96.3	50.3	50.3
Presión	bar	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
Flujo másico	kg/h	2180.6	60.9	2119.7	1375.4	744.2	258.3	1117.2
Flujo molar	kmol/h	85.7	3.2	82.5	41.5	41.0	6.8	34.7
Fracción vapor	kg/kg	0.098	1	0	0.184	0	1	0
Composición	kg/kg							
H ₂		0.002	0.059	0	0	0	0	0
CO ₂		0.098	0.797	0.078	0.120	0	0.568	0.016
MeOH		0.563	0.096	0.577	0.880	0.016	0.431	0.984
H ₂ O		0.336	0.009	0.345	0	0.984	0	0
CO		0.001	0.038	0	0	0	0.001	0

Tabla 5.8: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (1/4).

Propiedad		H2- FEED	1	CO2- FEED	2	3	4	5
Temperatura	°C	25	167.2	25	138.7	40	157.8	40
Presión	bar	30	80	1	3	3	9	9
Flujo másico	kg/h	400.1	400.1	2911.3	2911.3	2911.3	2911.3	2911.3
Flujo molar	kmol/h	198.5	198.5	66.2	66.2	66.2	66.2	66.2
Fracción vapor	kg/kg	1	1	1	1	1	1	1
Composición	kg/kg							
H ₂		1	1	0	0	0	0	0
CO ₂		0	0	1	1	1	1	1
MeOH		0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O		0	0	0	0	0	0	0
CO		0	0	0	0	0	0	0

Tabla 5.9: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (2/4).

Propiedad		6	7	8	9	10	11	RX-IN
Temperatura	°C	160.2	40	163.5	161.9	46.2	180	200
Presión	bar	27	27	80	80	80	80	80
Flujo másico	kg/h	2911.3	2911.3	2911.3	3311.3	23640.9	23640.9	23640.9
Flujo molar	kmol/h	66.2	66.2	66.2	264.6	2211.1	2211.1	2211.1
Fracción vapor	kg/kg	1	1	1	1	1	1	1
Composición	kg/kg							
H ₂		0	0	0	0.121	0.147	0.147	0.147
CO ₂		1	1	1	0.879	0.774	0.774	0.774
MeOH		0	0	0	0	0.006	0.006	0.006
H ₂ O		0	0	0	0	0.001	0.001	0.001
CO		0	0	0	0	0.072	0.072	0.072

Tabla 5.10: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (3/4).

Propiedad		RX- OUT	12	13	14	PURGE	RECYCLE	15
Temperatura	°C	200	86.8	30	30	30	30	30
Presión	bar	79.9	79.9	80	80	80	80	80
Flujo másico	kg/h	23525.2	23525.2	23525.2	20958.3	628.8	20329.6	2566.9
Flujo molar	kmol/h	2107.6	2107.6	2107.6	2006.7	60.2	1946.5	100.9
Fracción vapor	kg/kg	1	0.955	0.891	1	1	1	0
Composición	kg/kg							
H ₂		0.135	0.135	0.135	0.152	0.152	0.152	0.002
CO ₂		0.685	0.685	0.685	0.757	0.757	0.757	0.098
MeOH		0.068	0.068	0.068	0.007	0.007	0.007	0.563
H ₂ O		0.037	0.037	0.037	0.001	0.001	0.001	0.336
CO		0.074	0.074	0.074	0.083	0.083	0.083	0.001

Tabla 5.11: Propiedades de las corrientes de la simulación para la planta de 400 kg/h (4/4).

Propiedad		16	17	18	19	WATER	20	METHANOL
Temperatura	°C	19.3	19	19	49.7	96.3	50.3	50.3
Presión	bar	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
Flujo másico	kg/h	2566.9	70.4	2496.5	1620.5	876.0	305.3	1315.2
Flujo molar	kmol/h	100.9	3.7	97.2	48.9	48.3	8.1	40.9
Fracción vapor	kg/kg	0.098	1	0	0.184	0	1	0
Composición	kg/kg							
H ₂		0.002	0.060	0	0	0	0	0
CO ₂		0.098	0.796	0.078	0.120	0	0.568	0.016
MeOH		0.563	0.096	0.577	0.880	0.016	0.431	0.984
H ₂ O		0.336	0.009	0.345	0	0.984	0	0
CO		0.001	0.038	0	0	0	0.001	0

Por otro lado, los requerimientos energéticos de los distintos equipos son presentados en las

tablas 5.12 a 5.15 para la planta de 340 kg/h y 400 kg/h de alimentación fresca de H₂ respectivamente.

Tabla 5.12: Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 340 kg/h (1/2).

Propiedad	COMP1	COMP2	HX1	COMP3	HX2	COMP4	HX3	COMP5
Potencia kW	197.9	70.3	0	73.4	0	72.8	0	70.2
Calor MJ/h	0	0	-225.5	0	-277.5	0	-306.0	0

Tabla 5.13: Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 340 kg/h (2/2).

Propiedad	HX4	HX5	REACTOR	HX6	SEP2	REBOIL	COND
Potencia kW	0	0	0	0	0	0	0
Calor MJ/h	0	1260.8	-2218.9	-5125.6	-117.5	3943.1	-3217.4

Tabla 5.14: Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 400 kg/h (1/2).

Propiedad	COMP1	COMP2	HX1	COMP3	HX2	COMP4	HX3	COMP5
Potencia kW	232.9	82.7	0	86.3	0	85.6	0	82.6
Calor MJ/h	0	0	-265.3	0	-326.5	0	-360.1	0

Tabla 5.15: Requerimientos energéticos de los equipos de la simulación para la planta de 400 kg/h (2/2).

Propiedad	HX4	HX5	REACTOR	HX6	SEP2	REBOIL	COND
Potencia kW	0	0	0	0	0	0	0
Calor MJ/h	0	1468.1	-2615.2	-6013.0	-142.4	4650.1	-3791.5

A continuación, es presentada toda la información obtenida del dimensionamiento de los equipos principales de la planta de 340 kg/h de alimentación fresca de H₂.

- **Reactor (REACTOR)**

- Diámetro: 2.2 m
- Largo: 4.4 m

- Volumen: 16.4 m³
- Conversión CO₂: 11.8 %
- Reciclo/Alimentación: 7.4 kmol/kmol

- **Intercambiador de calor integrado energéticamente (HX4)**

- Área: 126 m²
- LMTD: 21.9°C
- Coeficiente global de transferencia de calor: 850 W/m²K
- Número de tubos (1" y 24 ft): 224

- **Torre de destilación (DIST1)**

- Diámetro: 0.8 m
- Altura: 9.6 m
- Interior: Plato perforado
- Número de etapas: 22
- Etapa alimentación: 18

Adicionalmente, también es presentada toda la información obtenida del dimensionamiento de los equipos principales de la planta de 400 kg/h de alimentación fresca de H₂.

- **Reactor (REACTOR)**

- Diámetro: 2.3 m
- Largo: 4.6 m
- Volumen: 19.1 m³
- Conversión CO₂: 11.9 %
- Reciclo/Alimentación: 7.4 kmol/kmol

- **Intercambiador de calor integrado energéticamente (HX4)**

- Área: 147 m²
- LMTD: 21.9°C
- Coeficiente global de transferencia de calor: 850 W/m²K
- Número de tubos (1" y 24 ft): 258

- **Torre de destilación (DIST1)**

- Diámetro: 0.8 m
- Altura: 9.6 m
- Interior: Plato perforado
- Número de etapas: 22
- Etapa alimentación: 18

5.4 Costos de Capital y Operación de la Planta (CAPEX y OPEX) a Distintas Escalas de Producción de H₂ Verde

En la Tabla 5.16 se presenta el desglose del CAPEX (gastos de capital) para la planta de 340 kg/h y 400 kg/h de alimentación fresca.

Tabla 5.16: Desglose del CAPEX para las plantas de 340 kg/h y 400 kg/h de H₂ fresco.

Equipos	Inversión en Capital (M\$)	
	Planta 340 kg/h	Planta 400 kg/h
Almacenamiento H ₂	0	0.99
Compresión H ₂	0.20	0.22
Compresión CO ₂	0.65	0.73
HX Principal	0.11	0.12
Reactor	5.08	5.54
HX Auxiliares	0.32	0.37
Torre de Destilación	0.90	1.01
Costo Total	7.27	8.99
<i>FCI</i>	35.9	44.4

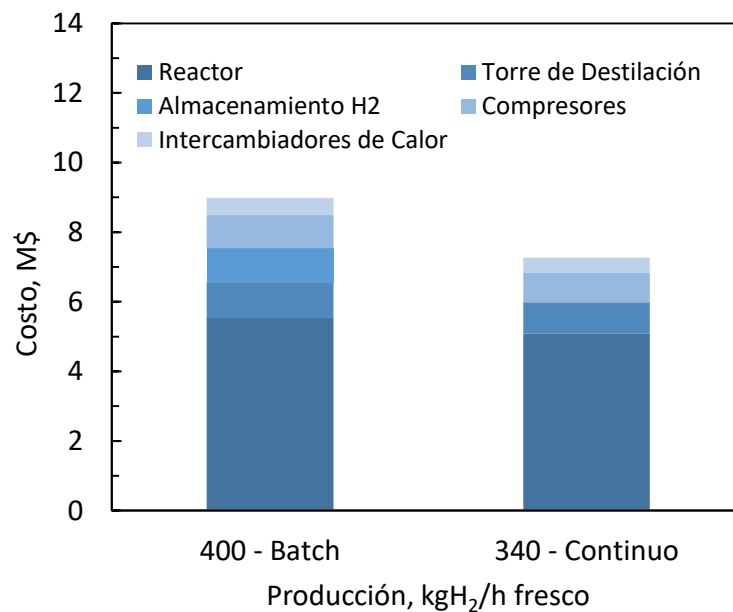


Figura 5.2: Costo capital de los equipos de la planta a dos tamaños de producción y operación.

En la Figura 5.2 es presentada una síntesis gráfica de lo que se ha reportado en la Tabla 5.16. Se aprecia que el principal gasto de capital está asociado al reactor de síntesis de metanol. Éste corresponde entre el 60 y 70% del costo total de equipos. Por otro lado se ha determinado que operar de manera *batch*, almacenando H₂, genera un aumento del costo total de equipos de 12% aproximadamente.

En la Tabla 5.17 es presentado el desglose del OPEX (gastos operacionales), asociado a materias primas, insumos y servicios de equipos, para las cuatro escalas de producción de H₂ presentadas en la Tabla 4.10.

Tabla 5.17: Desglose del OPEX para las cuatro escalas de producción de H₂.

Item	Gastos operacionales (M\$/año)			
	HGPS-50	ME-450	Hy-LIZER-1000	Silyzer 300
H ₂ verde	0.20	0.83	3.97	14.98
CO ₂ DAC	0.03	0.12	0.57	2.14
Catalizador	0.18	0.18	0.18	0.16
Reactor	0.001	0.005	0.02	0.09
Compresión H ₂	0.001	0.005	0.03	0.10
Compresión CO ₂	0.002	0.01	0.05	0.18
Intercambiadores de Calor	0.008	0.033	0.15	0.58
Torre de Destilación	0.004	0.02	0.08	0.29
Sueldos	0.13	0.13	0.13	0.13
Costo Total (<i>OPEX</i>)	0.5	1.3	5.2	18.6

En la Figura 5.3 es presentada una síntesis gráfica de lo que se ha reportado en la Tabla 5.17, pero haciendo énfasis en los servicios consumidos en vez de lo que consume cada equipo. Se ha determinado que el principal gasto operacional está asociado al H₂ verde, éste corresponde entre el 70 y 80 % del costo operacional total. Por otro lado, se ha determinado que una menor cantidad anual de horas de producción de metanol, escala más pequeña, provoca que los costos operativos fijos, como el catalizador o los sueldos, tengan un mayor porcentaje dentro de los costos operativos totales, pasando de un 55% en una pequeña escala a 1.5% en una gran escala (producción continua).

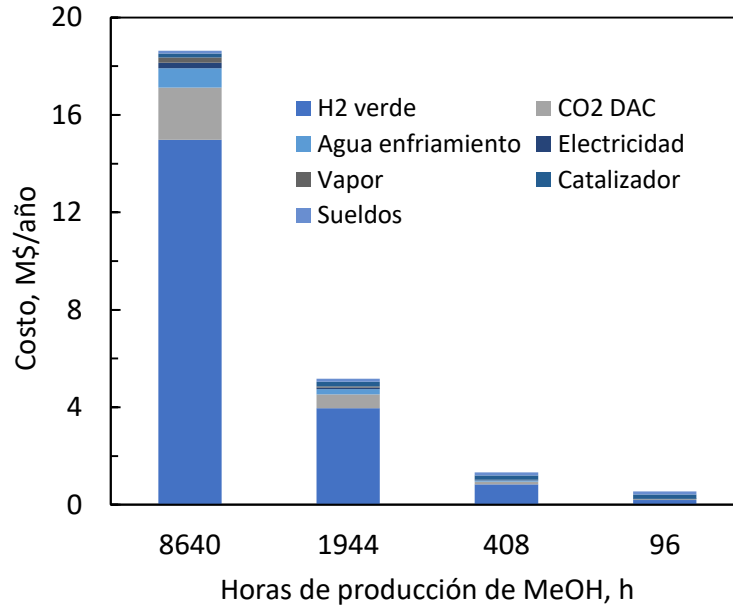


Figura 5.3: Costo operacional anual según distintas escalas de producción de H₂.

5.5 Costo Nivelado del Metanol a Distintas Escalas de Producción de H₂ Verde

En la Tabla 5.18, es presentado el desglose del costo nivelado del metanol para las 4 escalas de producción de H₂ presentadas en la Tabla 4.10, asociado a CAPEX Anualizado (ACC, *Anualized Capital Cost*) y OPEX, en relación al flujo anual de metanol producido para cada escala presentada en la Tabla 5.3.

Tabla 5.18: Desglose del costo nivelado del metanol para las 4 escalas de producción de H₂.

Item	Costo Nivelado (\$/ton)			
	HGPS-50	ME-450	Hy-LIZER-1000	Silyzer 300
CAPEX Anualizado	14064	3309	694	149
OPEX	4349	2477	2022	1931
Costo MeOH	18413	5786	2716	2080

Se ha determinado que, tanto en CAPEX como OPEX, el menor costo nivelado se da a la mayor escala de producción, y que a medida que la escala aumenta también aumenta el porcentaje del costo nivelado total responsable del OPEX. Un precio de 2080 \$/ton está muy por encima del precio de mercado del metanol de entre 370 - 609 \$/ton (Methanex, 2024), aunque si está dentro de

los valores reportados por otros trabajos previos para metanol verde: 1800-2000 \$/ton (Atsonios et al., 2016), 1809 \$/ton (Cameli et al., 2024).

En la Figura 5.4 es presentada una síntesis gráfica de lo que se ha reportado en la Tabla 5.18, pero separando el aporte del OPEX al costo nivelado entre H₂ verde, CO₂ DAC y el resto del OPEX.

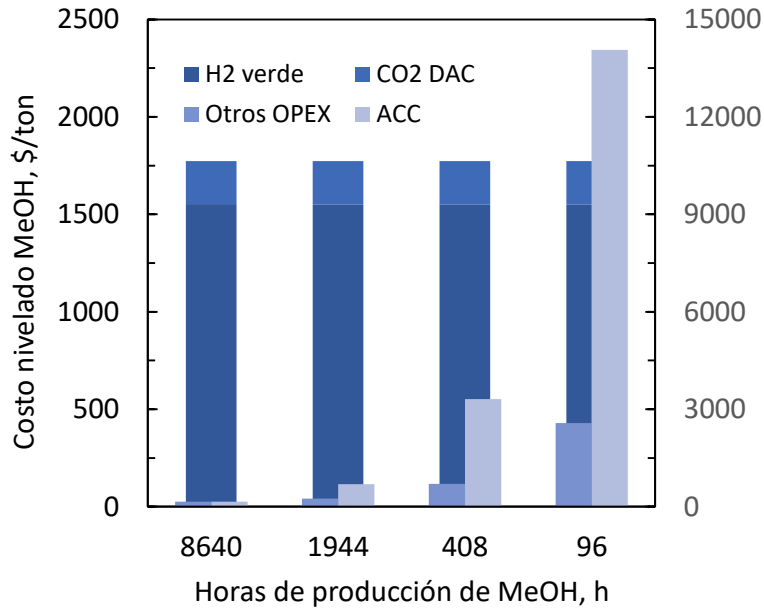


Figura 5.4: Costo nivelado del MeOH según distintas escalas de producción de H₂.

Se aprecia que el aporte al costo nivelado que tienen el H₂ verde y el CO₂ DAC son constantes a distintas escalas de producción, correspondientes a 1550 \$/ton y 220 \$/ton respectivamente, los cuales están directamente relacionado al precio de estos mismos.

El aumento del costo nivelado a menores escalas de producción está directamente relacionado con la menor producción anual de metanol que se da en plantas que operan de manera batch, haciendo que la nivelación del ACC y el resto del OPEX de como resultado un valor mayor, que sumado al hecho de que los costos operativos fijos tienen una mayor predominancia a muy pequeña escala, como se había comentado previamente, da el resultado observado en la Tabla 5.18 y Figura 5.4.

5.6 Proyecciones Futuras de la Producción de Metanol Frente a Distintos Escenarios

En esta última sección se han analizado posibles escenarios a futuro que podrían cambiar los resultados que han sido presentado anteriormente. El mayor tamaño de producción que ha sido estudiado corresponde a 9652.4 ton de metanol al año, esto es cerca del 1.2% de las exportaciones realizadas por Chile durante el 2022 (OEC, 2024). Pero, en la actualidad se está dando una transición a un nuevo tamaño de electrolizadores, los reportes de Siemens esperan que al corto plazo se alcancen la escala de 100 MW (Siemens, 2020), el gobierno Australiano tiene planes de construir un electrolizador de 250 MW en el mediano plazo (Roca, 2023), y así noticias como esta abundan, dejando a entender que pronto se establecerá un nuevo benchmark en el tamaño máximo de electrolizadores comerciales.

Según lo planteado en la Tabla 4.10, se ha extraído la relación 51.5 kWh/kgMeOH, por lo que un electrolizador de 200 MW puede producir ~ 3880 kg/h de H_2 verde, a partir de la simulación que se ha realizado en Aspen Plus esta alimentación se corresponde con una producción anual de metanol de 109990 ton, un 13.7% de las exportaciones realizadas por Chile el 2022 (OEC, 2024), presentado una gran oportunidad para que crezca el mercado del metanol verde a corto-mediano plazo en Chile.

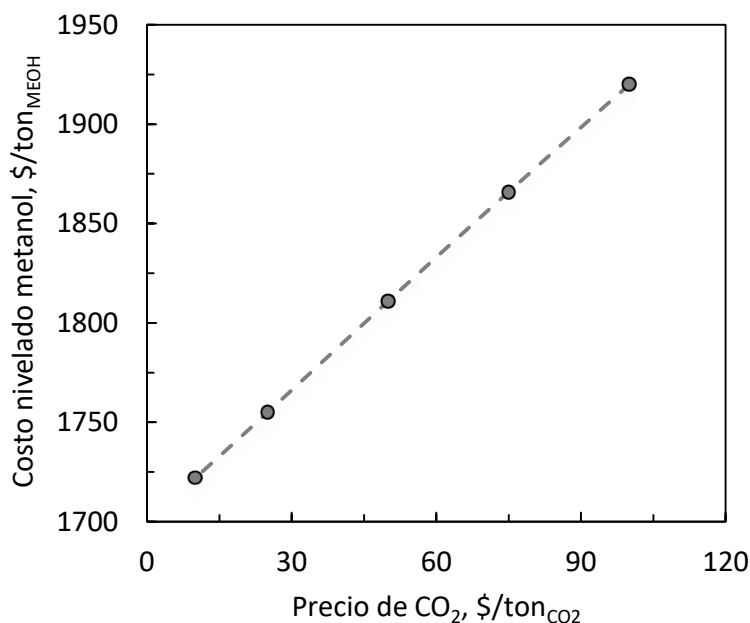


Figura 5.5: Efecto del precio del CO_2 sobre el costo nivelado del metanol.

Finalmente, el último aspecto que se evalúa es el impacto económico que genera el precio de las

materias primas. Como se ha determinado en la Figura 5.4, a gran escala es el precio del H₂ verde y CO₂ DAC lo que más repercute en el costo nivelado del metanol producido, por simplificación se ha considerado 150 \$/ton el costo nivelado del ACC y otros OPEX.

En la Figura 5.5 se presenta el impacto del precio del CO₂ en el costo nivelado del metanol, generando disminuciones máximas al costo nivelado del metanol de alrededor de 200 \$/tonMeOH. Una disminución del precio del CO₂ se puede dar como consecuencia de cambiar el tipo de captación de este, por ejemplo el CO₂ obtenido a partir de fuentes puntuales tiene un precio de 35 \$/ton CO₂ (Kim et al., 2011).

En la Figura 5.6 se presenta el impacto del precio del H₂ verde en el costo nivelado del metanol, generando disminuciones de más de 1000 \$/tonMeOH. Una disminución del precio del H₂ verde es esperado en la mayoría de análisis a corto-mediano plazo, siendo esperable un valor futuro de 3.0 \$/kgH₂ (Vásquez et al., 2019), esto permitiría una disminución del costo nivelado del metanol hasta los 1440 \$/ton. Para acelerar este proceso y hacer más rentable el uso del H₂ verde es esencial el acompañamiento de políticas gubernamentales, por ejemplo el gobierno de los EEUU desde el 2023 ha aplicado una política de reducción de impuestos (*tax credits*) a proyectos que tengan bajas emisiones de carbono en la producción de H₂, 3 \$ por kg de H₂ producido, siempre y cuando genere emisiones menores a 0.45 ton CO₂ por ton H₂ producido (Hydrogen-Council, 2023).

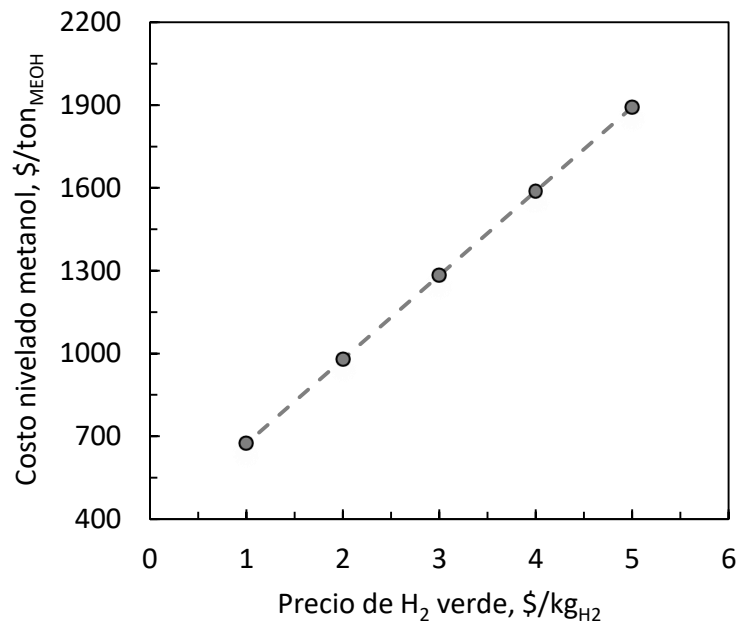


Figura 5.6: Efecto del precio del H₂ sobre el costo nivelado del metanol.

En la Figura 5.7, son presentada proyecciones del costo nivelado del hidrógeno según la tecnología de su producción a mediano y largo plazo. Se puede esperar que a largo plazo el precio del

H₂ verde producido por energía solar fotovoltaica disminuye hasta 1.5 \$/kg, mientras que el producido por energía eólica disminuye hasta 2.0 \$/kg (IEA, 2022), esto permitiría una disminución del costo nivelado del metanol hasta 660 - 810 \$/ton, haciendo al metanol verde competitivo en el mercado.

Una alternativa a ser considerada para la actualidad es la utilización de H₂ azul (con captura de emisiones de carbono, *CCUS*), ya que su precio ronda los 2.0 \$/kg (IEA, 2022), volviéndolo una alternativa económicamente más competitiva al metanol producido mediante H₂ gris, reduciendo las emisiones en el periodo en que maduran las tecnologías asociadas a las ERNC y disminuye el precio del H₂ verde.

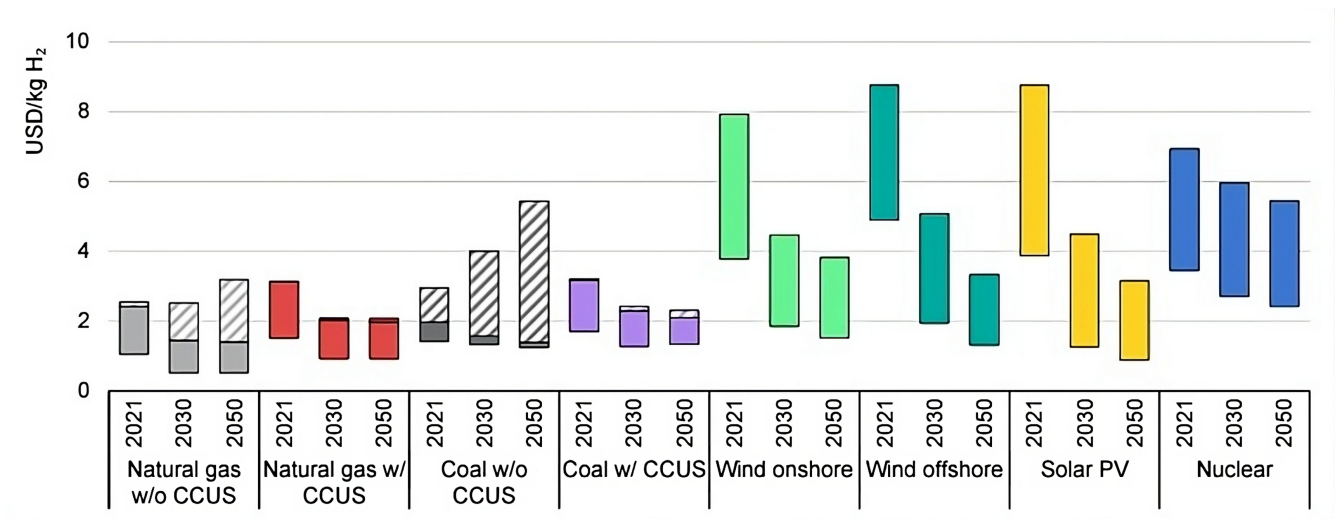


Figura 5.7: Costo nivelado del H₂ según la tecnología de producción a mediano y largo plazo (IEA, 2022).

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

Según lo presentado en este trabajo se concluye que es factible técnicamente la producción de metanol verde a partir de CO₂ DAC y H₂ verde, para una mediana a alta escala de producción de H₂ (5.0 MW de potencia en adelante), por otro lado, a cualquiera de las escalas estudiadas el metanol verde producido no es competitivo económicamente con el precio de mercado actual, ya sea en una operación *batch* o en una continua.

Al comparar los regímenes de operación *batch* y continuo el parámetro más relevante en la factibilidad es la producción anual de metanol, mientras mayor sea la producción el costo nivelado será menor, por lo que siempre que se pueda se debe tener una operación continua, y de elegir una operación *batch* se debe trabajar con el almacenamiento suficiente para que se genere en todo momento metanol, considerando en esto una mayor inversión de capital en estanques para el H₂.

Es esperable que la factibilidad económica sea posible en el mediano - largo plazo, siendo los factores más relevantes para alcanzarla los precios del CO₂ y H₂, en particular este último es el que mayor impacto tiene, y está directamente ligado a la madurez tecnológica de las ERNC.

La principal recomendación que surge de este trabajo es considerar modificaciones al proceso para ver como impacta en la factibilidad técnica y económica del mismo. La primera es estudiar algún proceso de separación que permita eliminar el CO específicamente de la corriente de purga, pudiendo así minimizar las pérdidas de reactivos por esta corriente. La segunda es estudiar el impacto económico que podría tener la venta del O₂ producido en la electrólisis, aunque esto requiere considerar el electrolizador como parte del proceso y ya no solo ver el H₂ como materia prima.

También, se requiere tener en cuenta que para este trabajo se considera un precio fijo de H₂ verde a todas las escalas, por lo que se recomienda realizar el análisis económico de la producción de H₂ a distintas escalas, es decir, estudiar como repercute el CAPEX y OPEX del electrolizador, en diferentes escalas, al costo nivelado del metanol

Referencias

- Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., and Kapteijn, F. (2017). Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and dme by heterogeneously catalyzed co2 hydrogenation processes. *Chemical reviews*, 117(14):9804–9838.
- Argus (2018). Argus Global Methanol Demand 2018. Technical report, Argus Media.
- Atsonios, K., Panopoulos, K. D., and Kakaras, E. (2016). Investigation of technical and economic aspects for methanol production through co2 hydrogenation. *International Journal of hydrogen energy*, 41(4):2202–2214.
- Bansode, A. and Urakawa, A. (2014). Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *Journal of Catalysis*, 309:66–70.
- BCN (2008). Ley 20257 - Introduce Modificaciones a la Ley General de Servicios Eléctricos respecto de la Generación de Energía Eléctrica con fuentes de Energías Renovables No Convencionales. Obtenido de <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1055402>. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile - BCN.
- BCN (2013). Propicia la Ampliación de la Matriz Energética, mediante fuentes Renovables No Convencionales. Obtenido de <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1055402>. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile - BCN.
- Bisotti, F., Fedeli, M., Prifti, K., Galeazzi, A., Dell'Angelo, A., and Manenti, F. (2022). Impact of kinetic models on methanol synthesis reactor predictions: in silico assessment and comparison with industrial data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(5):2206–2226.
- BM (2023). Emisiones de CO₂ (toneladas métricas per cápita) - Chile. Obtenido de <https://datos.bancomundial.org/indicador/en.atm.co2e.pc?end=2019locations=CL>. Banco Mundial - BM.

- Bolson, N., Prieto, P., and Patzek, T. (2022). Capacity factors for electrical power generation from renewable and nonrenewable sources. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(52).
- Bussche, K. V. and Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial cu/zno/al₂o₃catalyst. *Journal of catalysis*, 161(1):1–10.
- Cameli, F., Delikonstantis, E., Kourou, A., Rosa, V., Van Geem, K. M., and Stefanidis, G. D. (2024). Conceptual process design and techno-economic analysis of an e-methanol plant with direct air-captured co₂ and electrolytic h₂. *Energy & Fuels*.
- Carlson, E. C. (1996). Don't gamble with physical properties for simulations. *Chemical engineering progress*, 92(10):35–46.
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., and Stolten, D. (2013). A comprehensive review on pem water electrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 38(12):4901–4934.
- CCE (2015). Hoja de Ruta 2050 - Hacia una energía sustentable e inclusiva para Chile. Technical report, Comité Consultivo de Energía 2050.
- Cifre, P. G. and Badr, O. (2007). Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy conversion and management*, 48(2):519–527.
- Cummins (2021). HyLYZER WATER ELECTROLYZERS. Obtenido de <https://www.cummins.com/sites/default/files/2021-08/cummins-hylyzer-1000-specsheet.pdf>.
- Didas, S. A., Choi, S., Chaikittisilp, W., and Jones, C. W. (2015). Amine–oxide hybrid materials for co₂ capture from ambient air. *Accounts of chemical research*, 48(10):2680–2687.
- EPO (2024). Energy storage and other enabling technologies. Obtenido de <https://www.epo.org/en/news-events/in-focus/clean-energy/energy-storage>. European Patent Office - EPO.
- Gaikwad, R., Bansode, A., and Urakawa, A. (2016). High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of catalysis*, 343:127–132.
- Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J.-P., Prakash, G. S., and Olah, G. A. (2014). Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products—closing the loop. *Chemical Society Reviews*, 43(23):7995–8048.
- Graaf, G. H., Scholtens, H., Stamhuis, E., and Beenackers, A. (1990). Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 45(4):773–783.

- Graaf, G. H., Sijtsema, P., Stamhuis, E., and Joosten, G. (1986). Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 41(11):2883–2890.
- Graaf, G. H., Stamhuis, E., and Beenackers, A. (1988). Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(12):3185–3195.
- H-TEC-Systems (2024). H-TEC PEM Electrolyzer ME450. Obtenido de <https://www.h-tec.com/en/products/detail/h-tec-pem-electrolyser-me450/me450/>.
- Haro, P., Trippe, F., Stahl, R., and Henrich, E. (2013). Bio-syngas to gasoline and olefins via dme—a comprehensive techno-economic assessment. *Applied Energy*, 108:54–65.
- Huang, J., Balcombe, P., and Feng, Z. (2023). Technical and economic analysis of different colours of producing hydrogen in china. *Fuel*, 337:127227.
- Hydrogen-Council (2023). Hydrogen Insights 2023: An Update on the State of the Global Hydrogen Economy, with a Deep Dive into North America. Obtenido de <https://h2chile.cl/wp-content/uploads/2024/01/2023HydrogenCouncilHydrogen-Insights-2023.pdf>.
- IEA (2018). Energy Policies Beyond IEA Countries - Chile 2018. Technical report, International Energy Agency - IEA.
- IEA (2022). *Global Hydrogen Review 2022*. OECD Publishing. International Energy Agency - IEA.
- In-techGmbH (2023). Basic steps to compressor unit calculation and selection. Obtenido de <https://intech-gmbh.com/compr_calculation_and_selection/compressors_selection>.
- INOXCVA (2024). Bulk Storage Tanks. Obtenido de <https://inoxcva.com/bulk-storage-tanks.php>.
- IPCC (2023). Climate change 2023: Synthesis report. a report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report, IPCC. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)].
- Keçebaş, A., Kayfeci, M., and Bayat, M. (2019). Electrochemical hydrogen generation. In *Solar Hydrogen Production*, pages 299–317. Elsevier.
- Kim, J., Henao, C. A., Johnson, T. A., Dedrick, D. E., Miller, J. E., Stechel, E. B., and Maravelias, C. T. (2011). Methanol production from co2 using solar-thermal energy: process development and techno-economic analysis. *Energy & Environmental Science*, 4(9):3122–3132.

- Kim, J., Jun, A., Gwon, O., Yoo, S., Liu, M., Shin, J., Lim, T.-H., and Kim, G. (2018). Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production. *Nano Energy*, 44:121–126.
- Leonzio, G., Fennell, P. S., and Shah, N. (2022). Analysis of technologies for carbon dioxide capture from the air. *Applied Sciences*, 12(16):8321.
- Li, Y.-N., Ma, R., He, L.-N., and Diao, Z.-F. (2014). Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catalysis Science & Technology*, 4(6):1498–1512.
- Lombardelli, G., Mureddu, M., Lai, S., Ferrara, F., Pettinau, A., Atzori, L., Conversano, A., and Gatti, M. (2022). Co2 hydrogenation to methanol with an innovative cu/zn/al/zr catalyst: Experimental tests and process modeling. *Journal of CO2 Utilization*, 65:102240.
- MAN (2023). *FlexMethanol MAN DWE® power-to-liquid (PtL) solutions*. MAN Energy Solutions - Future in the mankind.
- Methanex (2024). Pricing. Obtenido de <https://www.methanex.com/about-methanol/pricing/>.
- MinEnergia (2022). Informe Balance Nacional de Energía 2020. Technical report, Ministerio de Energía Gobierno de Chile.
- MinEnergía (2021). Identificación de Potenciales Renovables: Caso Eólico - Hidrógeno Verde en la Región de Magallanes y de la Antártica Chilena. Technical report, Ministerio de Energía Gobierno de Chile. Elaborado por: Unidad gestión de información división energías sostenibles.
- MMA (2022). Ministerio del Medio Ambiente publica la Ley Marco de Cambio Climático en el Diario Oficial. Obtenido de <https://mma.gob.cl/ministerio-del-medio-ambiente-publica-la-ley-marco-de-cambio-climatico-en-el-diario-oficial>. Ministerio del Medio Ambiente - MMA.
- Nemmour, A., Inayat, A., Janajreh, I., and Ghenai, C. (2023). Green hydrogen-based e-fuels (e-methane, e-methanol, e-ammonia) to support clean energy transition: A literature review. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67:597–611.
- OEC (2024). Comercio de Metanol. Obtenido de <https://oec.world/es/profile/hs/methyl-alcohol>.
- Palone, O., Gagliardi, G. G., Mechelli, M., Cedola, L., and Borello, D. (2023). Techno-economic analysis of sustainable methanol and ammonia production by chemical looping hydrogen generation from waste plastic. *Energy Conversion and Management*, 292:117389.

- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., West, R. E., et al. (2003). *Plant design and economics for chemical engineers*, volume 4. McGraw-Hill New York.
- Poluzzi, A., Guandalini, G., and Romano, M. C. (2022). Flexible methanol and hydrogen production from biomass gasification with negative emissions. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(16):3830–3851.
- Portha, J.-F., Parkhomenko, K., Kobl, K., Roger, A.-C., Arab, S., Commenge, J.-M., and Falk, L. (2017). Kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation over copper–zinc oxide catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(45):13133–13145.
- Poto, S., van Berkel, D. V., Gallucci, F., and d’Angelo, M. F. N. (2022). Kinetic modelling of the methanol synthesis from CO_2 and H_2 over a $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalyst: The role of CO_2 and CO hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 435:134946.
- Quang, D. V., Milani, D., and Zahra, M. A. (2023). A review of potential routes to zero and negative emission technologies via the integration of renewable energies with CO_2 capture processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 124:103862.
- Rahmat, Y., Maier, S., Moser, F., Raab, M., Hoffmann, C., Repke, J.-U., and Dietrich, R.-U. (2023). Techno-economic and exergy analysis of e-methanol production under fixed operating conditions in Germany. *Applied Energy*, 351:121738.
- Rajaei, F., Guandalini, G., Romano, M. C., and Ritvanen, J. (2024). Techno-economic evaluation of biomass-to-methanol production via circulating fluidized bed gasifier and solid oxide electrolysis cells: A comparative study. *Energy Conversion and Management*, 301:118009.
- Roca, J. (2023). Australia del Sur planea construir el electrolizador más grande del mundo para alimentar la mayor central eléctrica de hidrógeno del planeta. Obtenido de <https://elperiodicodelaenergia.com/australia-del-sur-planea-construir-el-electrolizador-mas-grande-del-mundo-para-alimentar-la-mayor-central-electrica-de-hidrogeno-del-planeta/>.
- Santana, C. (2014). Energías Renovables en Chile - El Potencial Eólico, Solar e Hidroeléctrico de Arica a Chiloé. Technical report, Ministerio de Energía Gobierno de Chile.
- Schwiderowski, P., Ruland, H., and Muhler, M. (2022). Current developments in CO_2 hydrogenation towards methanol—a review related to industrial application. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, page 100688.
- Shi, X., Xiao, H., Azarabadi, H., Song, J., Wu, X., Chen, X., and Lackner, K. S. (2020). Sorbents for the direct capture of CO_2 from ambient air. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(18):6984–7006.

- Siemens (2020). Overview of the PEM Silyzer Family. Obtenido de <https://4echile.cl/wp-content/uploads/2020/10/20200930-SE-NEB-PEM-Electrolyzer-and-ApplicationsEW.pdf>.
- Sinohy-Energy (2024). PEM Electrolysis. Obtenido de <https://www.sinohyenergy.com/pem-electrolysis/>.
- Sodiq, A., Abdullatif, Y., Aissa, B., Ostovar, A., Nassar, N., El-Naas, M., and Amhamed, A. (2022). A review on progress made in direct air capture of co2. *Environmental Technology & Innovation*, page 102991.
- Strategic-Analysis (2022). Hydrogen Storage Cost Analysis. Obtenido de https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review22/st235_houchins2022_p-pdf.pdf?Status=Master.
- Studt, F., Behrens, M., Kunkes, E. L., Thomas, N., Zander, S., Tarasov, A., Schumann, J., Frei, E., Varley, J. B., Abild-Pedersen, F., et al. (2015). The mechanism of co and co2 hydrogenation to methanol over cu-based catalysts. *ChemCatChem*, 7(7):1105–1111.
- Systep (2023). Reporte Mensual Sector Eléctrico - Marzo 2023. Technical report, SYSTEP Engineering and Design.
- Towering-Skills (2024). Cost Indices. Obtenido de <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>.
- TuSalario.org (2024). Operadores de instalaciones de refinación de petróleo y gas natural. Obtenido de <https://tusalarior.org/chile/carrera/funcion-y-salario/operadores-de-plantas-de-refinacion-de-petroleo-y-gas-natural: :text=Verific>
- Van-Dal, E. and Bouallou, C. (2012). Co2 abatement through a methanol production process. *Chem. Eng*, 29:463–468.
- Van-Dal, É. S. and Bouallou, C. (2013). Design and simulation of a methanol production plant from co2 hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57:38–45.
- Vásquez, R., Salinas, F., et al. (2019). Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para chile. *Santiago, Chile: Ministerio de Energia y GiZ*.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., and Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3703–3727.
- Wu, X., Krishnamoorti, R., and Bollini, P. (2022). Technological options for direct air capture: a comparative process engineering review. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 13:279–300.