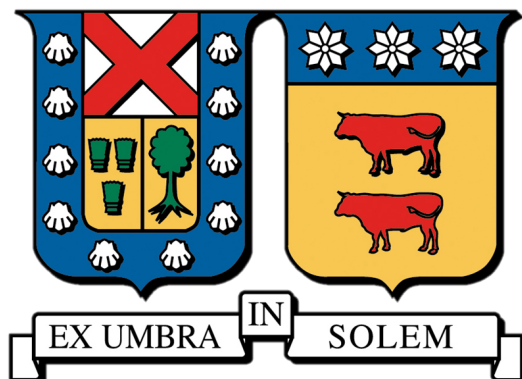


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



OPTIMIZACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA
PRODUCCIÓN DE METANOL POR HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA DE CO₂

ELIZABETH RAYEN HOLLOWAY HERNÁNDEZ

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA QUÍMICA

Profesor Guía: Dr. Iván Cornejo García
Profesores Co-referentes: Dr. Lindley Maxwell Villacorta
MSc. Consuelo Reinao Fisher

ABRIL 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): Memoria o trabajo de título Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Optimización de Condiciones de Operación para la Producción de Metanol por Hidrogenación Catalítica de CO₂

Nombre del candidato(a): Elizabeth Rayen Holloway Hernández

Carrera / Grado: Magister en Ciencias de la Ingeniería Química

Campus: San Joaquin **Departamento:** Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Iván Andrés Cornejo García, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

6 meses 12 meses 2 años 3 años 5 años 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 13-04-2026

Firma:

Ivan Andres
Cornejo Garcia

Firmado digitalmente por
Ivan Andres Cornejo
Garcia
Fecha: 2026.04.12
21:44:54 -04'00'

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 14-04-2026

Firma:

Elizabeth

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

La producción de metanol a partir de H₂ verde y CO₂ capturado está cobrando cada vez más importancia como vía estratégica de descarbonización, pero su elevado costo de producción, asociado principalmente al precio del H₂ verde, actualmente limita su competitividad frente al metanol de origen fósil.

Este estudio plantea como pregunta de investigación si existe algún punto óptimo de operación del reactor a alta presión que permita minimizar los costos de producción de metanol verde. Para resolver esta interrogante se desarrolla un análisis técnico - económico cuyo objetivo es minimizar el costo nivelado de metanol verde mediante la manipulación de variables de proceso como la presión, composición de alimentación y flujo de entrada. Las simulaciones se realizan en el *Software Aspen Plus V.14*. En una primera etapa se valida el reactor de equilibrio y los modelos cinéticos propuestos por Bussche and Froment (1996) y Graaf et al. (1988) para el reactor de síntesis utilizando condiciones operacionales reportados en la literatura con el fin de asegurar la comparabilidad de los resultados de los modelos. Posteriormente, se realiza la simulación de la planta utilizando un reactor de equilibrio con un estudio paramétrico que considera la variación de las presiones entre 100 y 340 bar, razones de alimentación CO₂:H₂ de 1:3 y 1:10 y flujo alimentación al reactor de 1 y 10 ton/h, manteniendo fija la temperatura del reactor en 260°C.

Según los resultados, la conversión, selectividad y rendimiento aumentan a medida que se incrementa la presión y existe un exceso de H₂, siendo el caso más favorable el de 340 bar y una razón CO₂:H₂ = 1:10. Desde el punto de vista energético, el servicio que necesita mayor potencia corresponde al consumo del enfriamiento en los intercambiadores de calor. Por otro lado, del punto de vista ambiental todos los resultados obtenidos presentan emisiones netas negativas de CO₂, lo que confirma el potencial del proceso como alternativa de descarbonización. Ahora bien, según el análisis económico, se observa que tanto el CAPEX como el OPEX aumentan con el incremento de la presión de operación en el reactor. Si bien el costo de los equipos es el parámetro más influyente del CAPEX, el OPEX domina el costo nivelado del metanol, siendo el H₂ verde el

principal contribuyente, seguido por el costo del CO₂ capturado.

El menor costo nivelado que se alcanza es de 1.052 USD/kg de metanol (55.78 USD/MBTU), con una presión de operación en el reactor de 100 bar, una razón de composición de alimentación de CO₂:H₂ = 1:10 y un flujo de 10 ton/h, considerando un precio del H₂ verde de 3 USD/kg, mientras que el precio de 200 USD/ton para el CO₂ capturado desde fuentes industriales. Si bien este valor es aproximadamente 130% mayor al costo del metanol fósil (0.32 USD/kg), el análisis de sensibilidad muestra una fuerte dependencia del precio del H₂ verde. En un escenario optimista que considera los precios de 1.5 USD/kg para el H₂ verde y 100 USD/ton para el CO₂ capturado, el costo disminuye aproximadamente un 41%, mientras que en un escenario pesimista con precios de 4.5 USD/kg y 300 USD/ton, aumenta cerca de un 42%, lo que evidencia los desafíos económicos asociados.

Abstract

Methanol production from green H₂ and captured CO₂ is becoming increasingly important as a strategic decarbonization pathway; however, its high production cost, primarily associated with the price of green H₂, currently limits its competitiveness against fossil-based methanol.

This study poses as a research question whether there is an optimal high-pressure reactor operating point that allows for the minimization of green methanol production costs. To address this question, a techno-economic analysis is developed, aiming to minimize the levelized cost of green methanol by manipulating process variables such as pressure, feed composition, and inlet flow. The simulations are performed using *Software Aspen Plus V.14*. In the first stage, the equilibrium reactor and the kinetic models proposed by Bussche and Froment (1996) and Graaf et al. (1988) for the synthesis reactor are validated using operational conditions reported in the literature to ensure the comparability of the model results. Subsequently, the plant simulation is carried out using an equilibrium reactor with a parametric study considering pressure variations between 100 and 340 bar, CO₂:H₂ feed ratios of 1:3 and 1:10, and reactor feed flows of 1 and 10 ton/h, maintaining the reactor temperature fixed at 260°C.

According to the results, conversion, selectivity, and yield increase as pressure increases and an excess of H₂ is present, with the most favorable case being 340 bar and a CO₂:H₂ ratio of 1:10. From an energetic standpoint, the service requiring the highest power corresponds to the cooling consumption in the heat exchangers. On the other hand, from an environmental perspective, all obtained results present net negative CO₂ emissions, confirming the potential of the process as a decarbonization alternative. However, according to the economic analysis, it is observed that both CAPEX and OPEX increase with the increment of the reactor operating pressure. While equipment cost is the most influential parameter for CAPEX, OPEX dominates the levelized cost of methanol, with green H₂ being the main contributor, followed by the cost of captured CO₂.

The lowest levelized cost achieved is 1.052 USD/kg of methanol (55.78 USD/MBTU), obtained

at a reactor operating pressure of 100 bar, a CO₂:H₂ feed composition ratio of 1:10, and a flow of 10 ton/h, considering a green H₂ price of 3 USD/kg and a price of 200 USD/ton for CO₂ captured from industrial sources. Although this value is approximately 130% higher than the cost of fossil methanol (0.32 USD/kg), the sensitivity analysis shows a strong dependence on the price of green H₂. In an optimistic scenario considering prices of 1.5 USD/kg for green H₂ and 100 USD/ton for captured CO₂, the cost decreases by approximately 41%, while in a pessimistic scenario with prices of 4.5 USD/kg and 300 USD/ton, it increases by nearly 42%, evidencing the associated economic challenges.

Agradecimientos

Quiero iniciar agradeciendo a toda la gente que me quiere, me apoya, que confía en mí y mis capacidades. Agradezco mucho a mis papás que me motivan, me incentivan a ser y hacer lo mejor que puedo siempre. A mi hermanita que es la mejor y que siempre me escucha y me cuida. A mi pololo que me tiene paciencia, que me ayuda a concentrarme cuando se debe y a distraerme cuando se debe. A mi Aneley que siempre juega conmigo y me ayuda a aterrizar al presente cuando pienso mucho en el futuro.

Agradezco a mi profesor guía Iván Cornejo porque lo que me enseñó va más allá de lo académico, aprendí lecciones de vida gracias a su constante consejo.

A mis amigos, que cuando me siento sola, estresada o sobrepensante me ayudan a calmar todos esos pensamientos. Aunque seamos distintos, eso nutre nuestra amistad y aprendemos unos de los otros.

Al Team Chamba que son unos grandes profesionales y ejemplos a seguir, que me ayudan incluso solo escuchándome para desahogarme.

Gracias a todo aquel que estuvo ahí, al que me escuchó, que me ayudó a despejar y ordenar mi mente, a aquellos que me daban consejos o me daban otro punto de vista a la situación y eso ya hacía trabajar mi mente de otra manera para siempre seguir avanzando. No importa que el camino fuera demasiado largo, estaban motivándome y alentándome a seguir y terminar, porque por muy empinada que fuera la montaña, me recordaban que la vista es genial, y que hay que disfrutar el momento antes que se vuelvan solo recuerdos.

Me siento muy agradecida de mi experiencia y mi paso por la Universidad, fueron grandes años donde conocí lindas personas y obtuve muchos conocimientos. Pasó tan rápido y solo puedo decir que fui y soy muy feliz. Espero que mi futuro pueda ser brillante y siga siendo feliz.

Tabla de Contenidos

1	Introducción	1
2	Hipótesis, Objetivos y Alcances	11
2.1	Pregunta de investigación	11
2.2	Hipótesis	11
2.3	Objetivo General	12
2.4	Objetivos Específicos	12
2.5	Alcances	12
3	Marco Teórico	14
3.1	Diseño del reactor de hidrogenación	14
3.2	Catalizadores	15
3.3	Síntesis de metanol y cinética	16
3.4	Estado del Arte	20
4	Metodología	22

4.1	Validación termodinámica reactor de equilibrio	23
4.2	Validación cinética del reactor de síntesis de metanol	24
4.2.1	Cinética de Bussche y Froment, 1996	26
4.2.2	Cinética de Graaf, 1988	27
4.3	Extrapolación de la cinética a condiciones de alta presión	29
4.4	Descripción de la planta simulada	31
4.4.1	Acondicionamiento de materias primas	33
4.5	Estudio paramétrico	35
4.6	Implementación de Design Specs	36
4.7	Costo nivelado	37
4.7.1	Estimación del CAPEX	37
4.8	Indicadores de desempeño del proceso	40
5	Resultados	43
5.1	Validación del reactor de equilibrio	43
5.2	Validación cinética	47
5.2.1	Modelo Bussche and Froment, 1996	47
5.2.2	Modelo Graaf, 1988	48
5.3	Cinética de reacción a alta presión	48
5.3.1	Modelo Bussche and Froment, 1996	48
5.4	Análisis paramétrico	50

5.4.1	Conversión	51
5.4.2	Selectividad	52
5.4.3	Rendimiento	54
5.5	Requerimiento energético de los servicios	56
5.6	Análisis emisiones de CO ₂	58
5.7	Análisis económico	62
5.7.1	Costos de Capital (CAPEX)	62
5.7.2	Costos Operacionales (OPEX)	65
5.7.3	Costos energéticos	68
5.7.4	Costo nivelado del metanol	69
5.7.5	Análisis de sensibilidad	71
5.7.6	Comparación con metanol fósil	72
6	Conclusiones y Recomendaciones	73
6.1	Conclusiones	73
6.2	Recomendaciones	74
	Referencias	75

Lista de Tablas

3.1	Clasificación de catalizadores para la hidrogenación de CO ₂ a metanol.	16
4.1	Condiciones evaluadas en la validación del reactor de equilibrio.	24
4.2	Propiedades del catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ utilizadas en la validación cinética. . . .	25
4.3	Dimensiones del reactor de hidrogenación empleadas en la validación cinética. . . .	26
4.4	Condiciones operacionales y composición de la corriente de alimentación en la validación cinética.	26
4.5	Parámetros del modelo cinético de Bussche and Froment (1996) reorganizados según Éverton Simões Van-Dal and Bouallou (2013) para las reacciones escritas en las ecuaciones (3.11) y (3.12).	27
4.6	Parámetros cinéticos del modelo de Graaf et al. (1988) utilizados en las ecuaciones de velocidad (3.5), (3.6) y (3.7), correspondientes a las reacciones estequiométricas descritas en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3).	28
4.7	Exponentes de fugacidad utilizados en los términos de la fuerza impulsora del modelo de Graaf et al. (1988).	28
4.8	Constantes de la fuerza impulsora del modelo de Graaf et al. (1988) para las ecuaciones de velocidad (3.5), (3.6) y (3.7), correspondientes a las reacciones estequiométricas descritas en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3).	28
4.9	Exponentes de la expresión de adsorción del modelo de Graaf et al. (1988).	29

4.10	Parámetros de adsorción del modelo de Graaf et al. (1988) reorganizados según Kiss et al. (2016).	29
4.11	Condiciones de operación del catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ para la validación de la cinética a alta presión (Bansode et al., 2014).	30
4.12	Características del reactor de hidrogenación para la validación de reactor a alta presión (Bansode et al., 2014).	31
4.13	Condiciones operacionales a alta presión (Bansode et al., 2014).	31
4.14	Listado de componentes y equipos.	32
4.15	Características de los servicios utilizados (Aspen Technology, Inc.).	33
4.16	Etapas de compresión por caso simulado.	34
4.17	Condiciones evaluadas en el estudio paramétrico del reactor de síntesis.	36
4.18	Escenarios considerados para el análisis de sensibilidad de las materias primas.	40
5.1	Comparación de la composición de salida: Datos de literatura y resultados de validación mediante los modelos cinéticos de Bussche and Froment (1996) y de Graaf et al. (1988).	48
5.2	Selectividad de metanol y CO para distintas presiones, razones de alimentación CO ₂ :H ₂ y flujos de alimentación en el reactor de equilibrio.	53

Lista de Figuras

1.1	Tendencia de la temperatura global a través de los años (IPCC, 2023).	2
1.2	Tendencia de emisiones de CO ₂ en miles de millones de toneladas v/s años (Ritchie and Roser, 2024).	2
1.3	Proyección del costo de la a) Energía Solar Fotovoltaica y b) Energía Eólica (Gobierno de Chile, 2020).	3
1.4	Proyección del costo del a) Gas natural, b) Fuel oil y c) Diésel (Gobierno de Chile, 2020).	4
1.5	Costos de producción y distribución de alternativas energéticas basadas en H ₂ (Schorn et al., 2021).	6
1.6	Cadena de valor del metanol verde (Blue World Technologies, 2024).	8
1.7	Proyección de la demanda mundial de la industria del metanol (Methanol Institute, 2024).	8
3.1	Resultados de Bansode and Urakawa (2014) del efecto de la razón de alimentación a T = 260°C, P = 360 bar y GHSV = 10 471 h ⁻¹	20
3.2	Efecto de la temperatura en la conversión de CO ₂ y selectividad de metanol y CO en catalizador Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ con un GHSV = 10 471 h ⁻¹ variando a) P = 360 bar y CO ₂ :H ₂ = 1:10, b) P = 200 bar y CO ₂ :H ₂ = 1:10 y c) P = 360 bar y CO ₂ :H ₂ = 1:3 (Bansode and Urakawa, 2014).	21

4.1	Módulo del reactor de equilibrio en el <i>Software Aspen Plus V.14</i> (Aspen Technology, Inc.).	23
4.2	Módulo de reactor catalítico (Aspen Technology, Inc.).	25
4.3	Módulo del reactor catalizado a alta presión (Aspen Technology, Inc.).	30
4.4	Simulación de la planta de metanol con el reactor operando a una presión de 100 bar.	32
4.5	Simulación de la planta de metanol con el reactor operando a una presión de 340 bar.	32
5.1	Resultado de las conversiones de CO ₂ y de H ₂ al variar la razón de alimentación en un reactor de equilibrio a P = 330 bar y T = 260°C.	43
5.2	Resultado de la conversión de CO ₂ al variar la temperatura en un reactor de equilibrio.	44
5.3	Resultado de la selectividad de metanol al variar la temperatura en un reactor de equilibrio.	46
5.4	Validación del modelo cinético (Bussche and Froment, 1996).	47
5.5	Validación del modelo cinético de Bussche and Froment (1996) a alta presión con factores cinéticos originales (Bansode et al., 2014).	49
5.6	Validación del modelo cinético de Bussche and Froment (1996) a alta presión considerando factores cinéticos corregidos (Bansode et al., 2014).	50
5.7	Resultados de conversión de CO ₂ en función de la presión en reactor de equilibrio. .	51
5.8	Resultados de selectividad de metanol en función de la presión en reactor de equilibrio.	52
5.9	Resultados del rendimiento del metanol en función de la presión en reactor de equilibrio.	54
5.10	Distribución de la energía eléctrica, consumo de calefacción y enfriamiento en ciertos casos simulados.	56
5.11	Distribución porcentual del consumo energético a) Flujo de 1 ton/h y CO ₂ :H ₂ = 1:3, b) Flujo de 10 ton/h y CO ₂ :H ₂ = 1:10.	58

5.12	Balance de consumo y emisiones de CO ₂ a las presiones a) 100 - 160 - 220 bar y b) 280 - 340 bar.	59
5.13	Emisiones netas de CO ₂ a las presiones a) 100 - 160 - 220 bar y b) 280 - 340 bar. . .	61
5.14	Costos de capital en función de la presión de operación del reactor.	62
5.15	Distribución de los costos de capital.	63
5.16	Distribución de costos de los equipos cuando la presión de operación del reactor es a) 100 bar y b) 340 bar.	64
5.17	Costos operacionales en función de la presión de operación del reactor.	66
5.18	Distribución de los costos operacionales.	67
5.19	Distribución porcentual del consumo energético a) Flujo de 1 ton/h y CO ₂ :H ₂ = 1:3, b) Flujo de 10 ton/h y CO ₂ :H ₂ = 1:10.	68
5.20	Metanol fósil comparado con los resultados del costo del metanol verde.	70
5.21	Análisis de escenarios optimista y pesimista del costo nivelado del metanol verde en función del precio del H ₂ verde y del CO ₂ capturado.	71

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
A_i, B_i	Constantes de Arrhenius
a_i, b_i	Constantes logarítmicas de Arrhenius
$F_{i,j}$	Flujo de compuesto i en la corriente j , con j la corriente de entrada o la salida del reactor.
P	Presión, bar
P_a	Producción anual de metanol
P_i	Presiones parciales, bar
R	Constante universal de los gases, J/mol·K
r_i	Velocidad de reacción, mol/kgcat·s
T	Temperatura, °C

Siglas	Significado
AEM	Membrana de intercambio aniónico
ALK	Electrólisis de agua alcalina
APEA	Aspen Process Economic Analyzer
CAPEX	Costos de capital
CH ₃ OH	Metanol
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CRI	Carbon Recycling International
CTO	Carbón a olefinas
CTP	Carbón a propileno
DAC	Captura directa del aire
ERNCC	Energías renovables no convencionales
GEI	Gases de efecto invernadero
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, h ⁻¹
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
LCO	Costo nivelado
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LOHCs	Portadores orgánicos líquidos de hidrógeno
LHV	Lower heating value
MBTU	Millón de BTU, unidad de medida de energía
MEA	Absorción química mediante una solución acuosa de Monoetanolamina
N	Número de años a evaluar la producción de metanol
O ₂	Oxígeno
OPEX	Costos operativos
PEM	Electrólisis de agua de membrana de intercambio de protones
PFR	Reactor de flujo pistón
PV	Energía solar fotovoltaica
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SOEC	Electrólisis de óxido sólido
SRK	Soave-Redlich-Kwong
USD	Dólar estadounidense
VBF	Vanden Bussche and Froment

Capítulo 1

Introducción

El cambio climático representa uno de los principales desafíos del siglo XXI. La concentración creciente de gases de efecto invernadero (GEI), especialmente dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxidos de nitrógeno (NO_x), ha generado un aumento sostenido en la temperatura media global (Ritchie and Roser, 2024; Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013). De acuerdo con el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), la temperatura ha aumentado entre 0.8°C y 1.3°C desde el año 1900 hasta 2019, comportamiento que se observa en la Figura 1.1, evidenciando una aceleración significativa a partir de la Revolución Industrial (IPCC, 2023). Esta tendencia, debido al incremento en las emisiones antropogénicas, provoca un aumento de las emisiones de CO_2 a través de los años y se puede ver reflejado en la Figura 1.2, ha generado consecuencias ambientales severas como: derretimiento de glaciares, acidificación de océanos, eventos climáticos extremos, pérdida de biodiversidad y alteraciones en los sistemas agrícolas (Acciona, 2020; NASA, 2024).

A nivel internacional, los compromisos suscritos en el Acuerdo de París buscan limitar el calentamiento global a menos de 2°C , preferentemente a 1.5°C , respecto de los niveles preindustriales. Para ello, se ha promovido una transición energética hacia tecnologías limpias y sostenibles, junto con una profunda transformación del sector industrial y del transporte (United Nations Climate Change, 2024; D'Adamo et al., 2024). En este contexto, los países han adoptado estrategias para reducir su dependencia de los combustibles fósiles, responsables directos del 75% de las emisiones globales de GEI (Adnan and Kibria, 2020). A nivel nacional, se realiza un inventario de gases de efecto invernadero desde 1990 y se actualiza cada dos años. En 2022, el sector de Energía representó un 76,4% de las emisiones totales del país, seguido por agricultura y residuos (MMA, 2024).

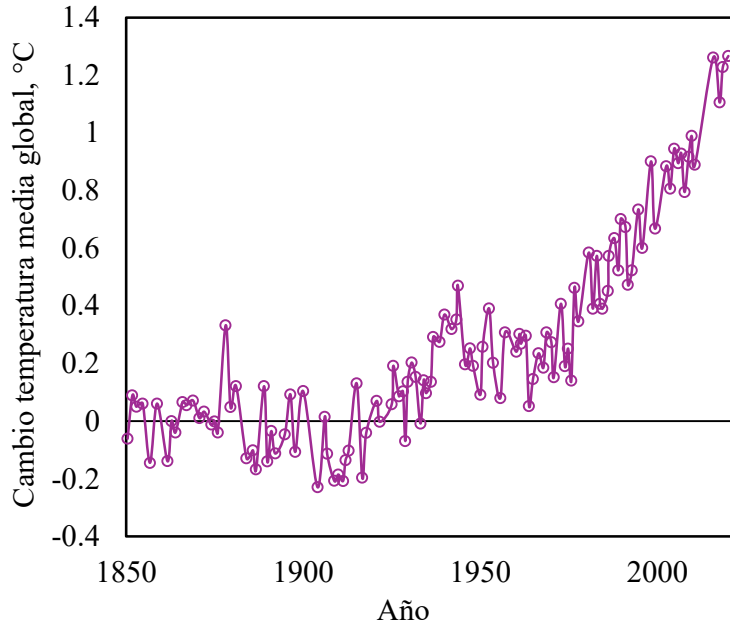


Figura 1.1: Tendencia de la temperatura global a través de los años (IPCC, 2023).

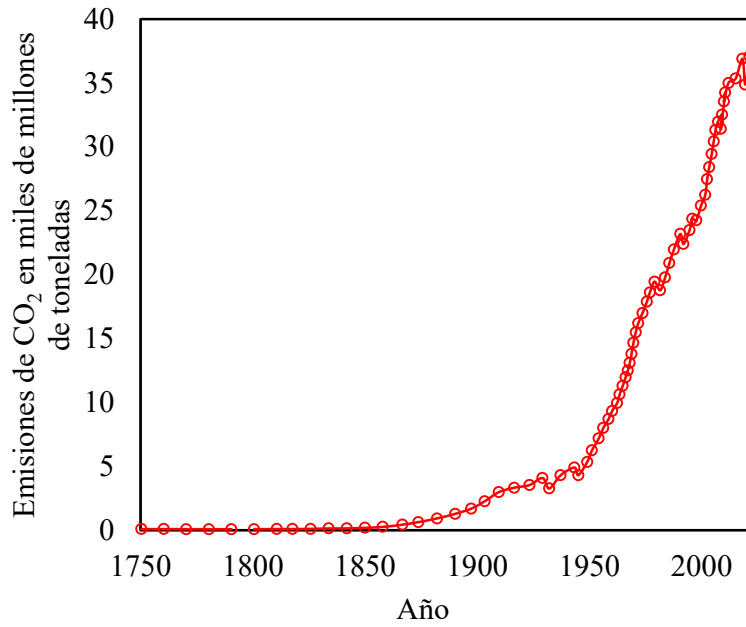


Figura 1.2: Tendencia de emisiones de CO₂ en miles de millones de toneladas v/s años (Ritchie and Roser, 2024).

Ante esta situación, las energías renovables no convencionales (ERNC), como la solar fotovoltaica y la eólica, han experimentado un crecimiento exponencial. Estas fuentes presentan una proyección

de su costo nivelado decreciente, lo que las posiciona como alternativas competitivas frente a tecnologías fósiles tradicionales (Bos et al., 2020; Gobierno de Chile, 2020). La Figura 1.3 ilustra la proyección de la disminución en el costo de las tecnologías renovables, en contraste con la Figura 1.4 que muestra el alza proyectada para el costo del gas natural, fuel oil y diésel.

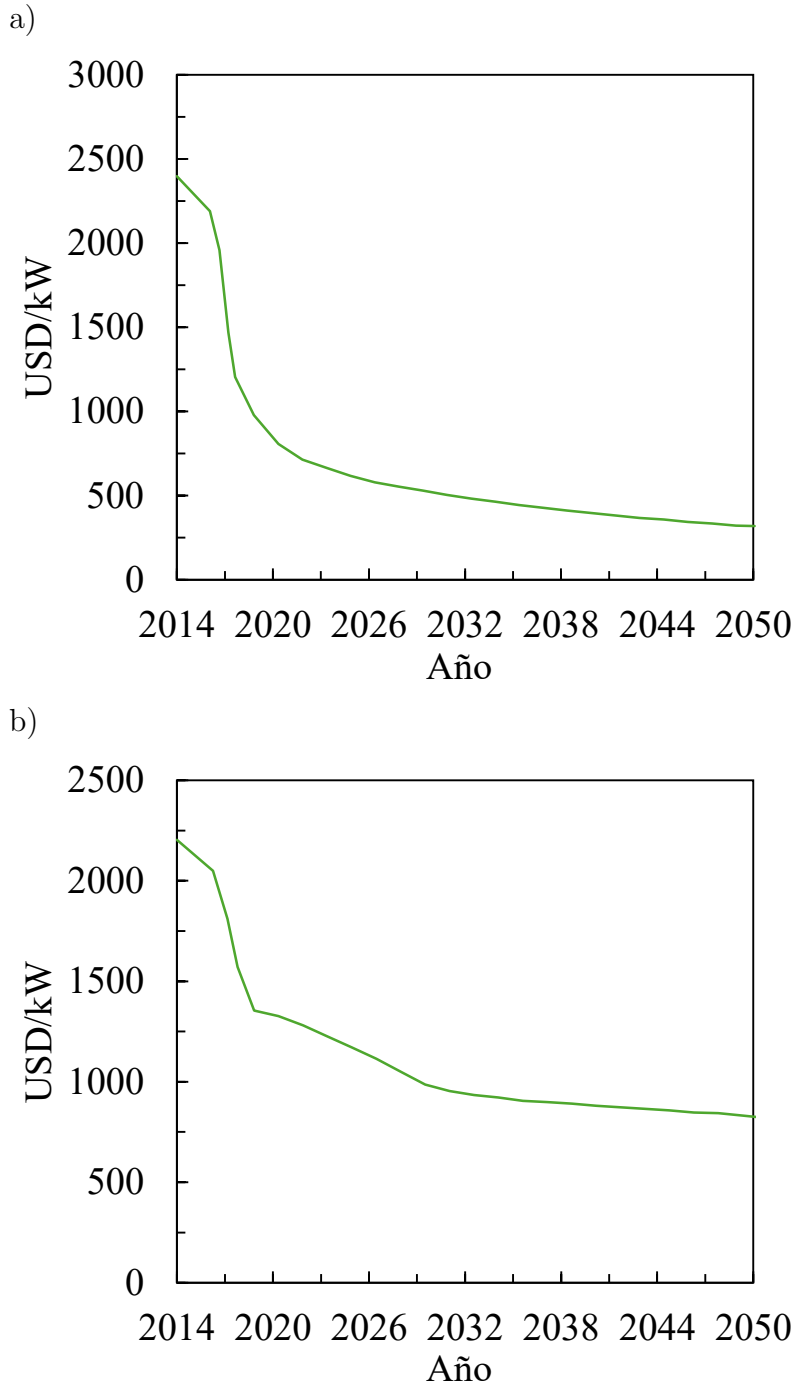


Figura 1.3: Proyección del costo de la a) Energía Solar Fotovoltaica y b) Energía Eólica (Gobierno de Chile, 2020).

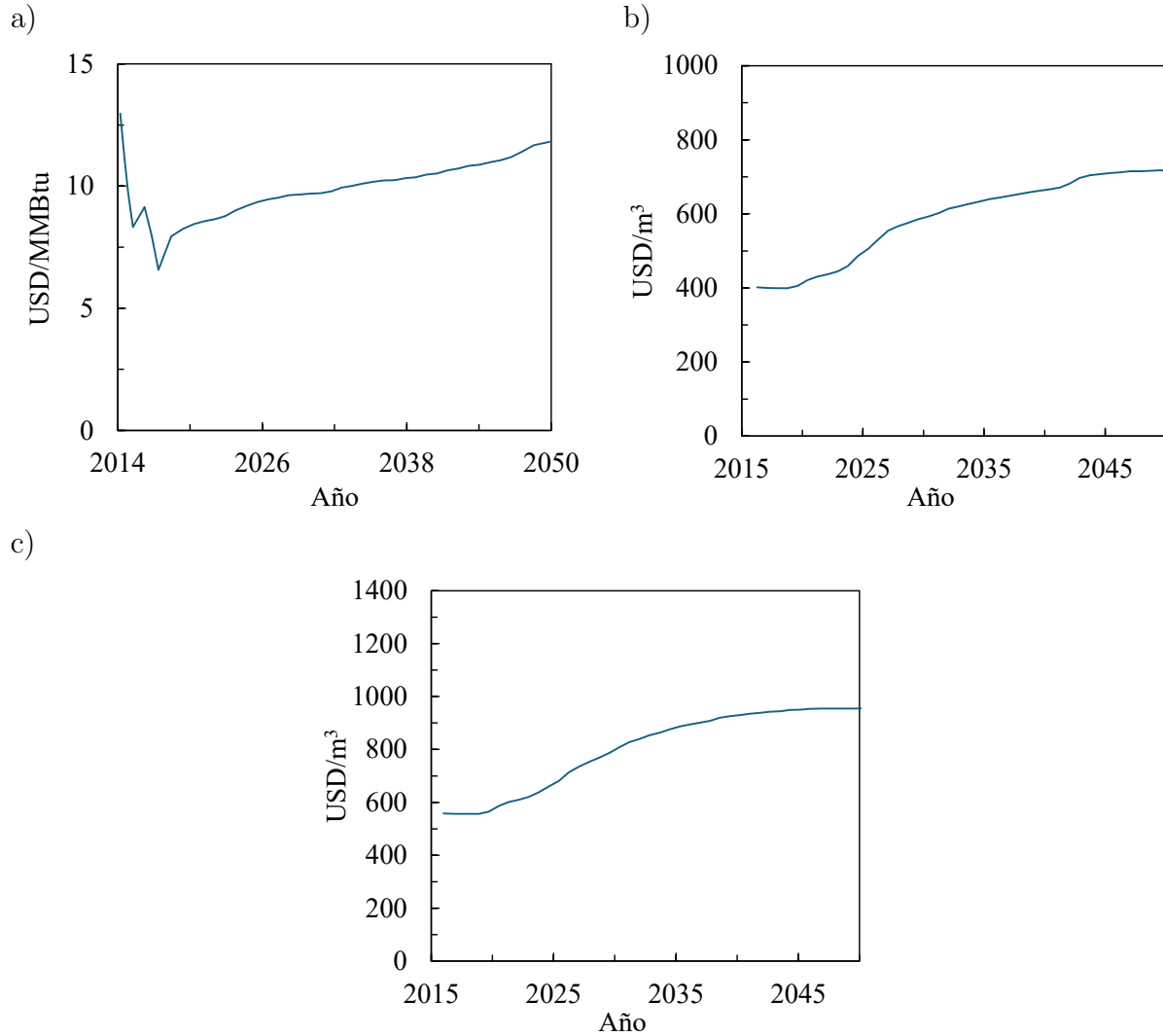
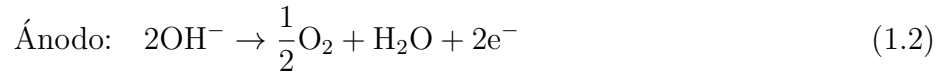


Figura 1.4: Proyección del costo del a) Gas natural, b) Fuel oil y c) Diésel (Gobierno de Chile, 2020).

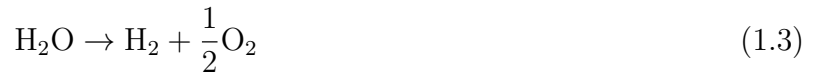
Chile avanza rápidamente hacia un futuro de energía renovable, con un crecimiento notable en las capacidades solares y eólicas. El país se ha fijado como meta generar el 70% de su energía a partir de fuentes renovables para 2030 y alcanzar la neutralidad de carbono para 2050. Las capacidades solares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

La naturaleza intermitente de las fuentes renovables genera desajustes temporales entre la generación y la demanda eléctrica, así como vertimientos de energía renovable en períodos de alta producción y baja demanda. En el caso de Chile, este fenómeno ha adquirido una magnitud significativa, alcanzando vertimientos de energía solar y eólica del orden de 1.47 TWh durante el año 2022, lo que representa aproximadamente el triple de los valores registrados en 2021, de acuerdo con análisis basados en datos del Coordinador Eléctrico Nacional (Julius von Papp, 2023).

Es por esta razón que el H₂ verde se posiciona como un vector energético de gran interés, obtenido mediante electrólisis del agua alimentada por fuentes renovables, capaz de transformar excedentes de electricidad renovable en energía química, facilitando su almacenamiento y uso posterior, y contribuyendo a una mayor flexibilidad del sistema energético. Este proceso electroquímico separa el agua en oxígeno e H₂ mediante reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el ánodo y el cátodo respectivamente. En medio alcalino, estas semirreacciones se representan en las ecuaciones (1.1) y (1.2).



La suma de estas semirreacciones da lugar a la reacción global del proceso, mostrada en la Ecuación (1.3), donde para producir 1 kg de H₂ se requieren aproximadamente 9 kg de agua en condiciones estequiométricas (Beswick et al., 2021; Sabogal, 2023):



Actualmente, existen cuatro tecnologías principales para la electrólisis del agua: electrólisis alcalina (ALK), membrana de intercambio aniónico (AEM), membrana de intercambio de protones (PEM) y óxido sólido (SOEC). Entre ellas, la tecnología ALK se encuentra más consolidada a nivel industrial debido a su alto grado de madurez tecnológica. Sin embargo, la tecnología PEM ha ganado atención debido a que presenta una rápida respuesta dinámica y mejor adaptación a la intermitencia de las fuentes de energía renovable no convencionales (ERNC) (Wang et al., 2023). No obstante, el H₂ tiene una baja densidad energética, lo que presenta importantes desafíos para su capacidad de almacenamiento y transporte. En estado gaseoso se requieren altas presiones

para comprimirlo, típicamente entre 350 y 700 bar, mientras que su licuefacción exige condiciones criogénicas cercanas a los -253°C a presión atmosférica, lo que implica un elevado consumo energético. Además, los riesgos potenciales asociados con fugas y la alta inflamabilidad del H_2 aumentan las preocupaciones de seguridad.

En respuesta a estas limitaciones, han surgido compuestos derivados del H_2 verde, denominados *hydrogen carriers*, entre los cuales se destacan el amoníaco, los portadores orgánicos líquidos (LOHCs), el metano y el metanol (CH_3OH). Dentro de estos, el metanol verde presenta ventajas significativas, ya que se encuentra en estado líquido a presión atmosférica y temperaturas cercanas a ambiente, con un punto de ebullición de 64.7°C a 1 bar, lo que facilita su almacenamiento, manejo y transporte. Además, es compatible con la infraestructura existente para combustibles líquidos y presenta costos de transporte considerablemente menores en comparación con el hidrógeno comprimido o licuado y otros derivados, como se observa en la Figura 1.5 (Schorn et al., 2021). Desde el punto de vista energético, el metanol presenta un poder calorífico inferior (LHV, por sus siglas en inglés) de aproximadamente 19.9 MJ/kg Methanol Institute (2026). Este valor es inferior al de combustibles convencionales como la gasolina, cuyo poder calorífico es cercano a 44 MJ/kg , lo que implica que se requiere un mayor volumen de metanol para suministrar la misma cantidad de energía (Castillo-Hernández et al., 2012).

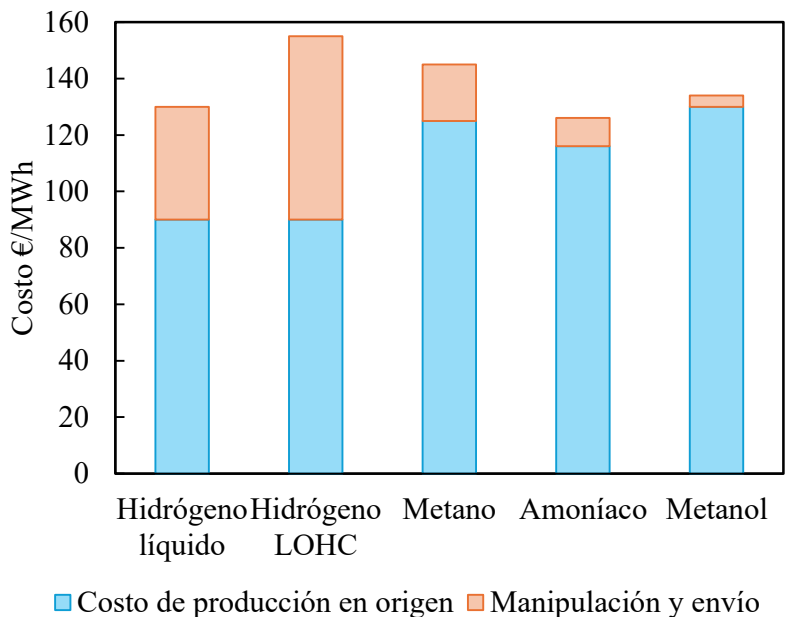


Figura 1.5: Costos de producción y distribución de alternativas energéticas basadas en H_2 (Schorn et al., 2021).

El metanol es una molécula versátil utilizada como combustible, disolvente, materia prima para síntesis química y aditivo en combustibles. Comercialmente, se produce a partir de gas de síntesis derivado de combustibles fósiles (carbón o gas natural), generando el llamado metanol marrón o gris (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013). Este proceso presenta una huella significativa de CO₂, con emisiones cercanas a 0.5 kg CO₂ por kg de metanol cuando se utiliza gas natural como materia prima, y cercano a 3 kg CO₂ por kg de metanol en procesos basados en carbón (Schüth and Schunk, 2025).

Para avanzar hacia una producción sostenible, ha surgido el concepto de metanol verde o *e-metanol*, obtenido a partir de CO₂ capturado y H₂ verde. Esta ruta permite valorizar emisiones de CO₂, contribuye a la descarbonización, y posiciona al metanol como un enfoque clave en la transición energética, aportando a la economía circular del proceso (Ghasemi et al., 2024; D'Adamo et al., 2024).

Las tecnologías actuales de captura de CO₂, ya sean de origen biogénico, industrial o mediante captura directa del aire (DAC), incluyen métodos como absorción química, adsorción física, uso de membranas y separación criogénica. La absorción con aminas, particularmente con monoetanolamina (MEA), es la tecnología más madura y ampliamente utilizada por su alta reactividad y bajo costo (GIZ, 2021). La combinación de esta captura con producción de H₂ renovable abre paso al desarrollo del e-metanol, cuya cadena de valor se muestra en la Figura 1.6.

A nivel mundial, la capacidad de producción de metanol alcanzó los 110 millones de toneladas métricas en 2019 (Redondo et al., 2019), y su demanda proyecta un crecimiento, al menos hasta 2027, como se distingue en la Figura 1.7 (Methanol Institute, 2024). Este crecimiento representa una oportunidad estratégica para utilizar CO₂ capturado en combinación con H₂ verde para producir metanol con balance de carbono negativo. Este enfoque permite eliminar más CO₂ del que se emite durante el proceso de producción, contribuyendo de manera efectiva a la mitigación del cambio climático (Good New Energy, 2024).

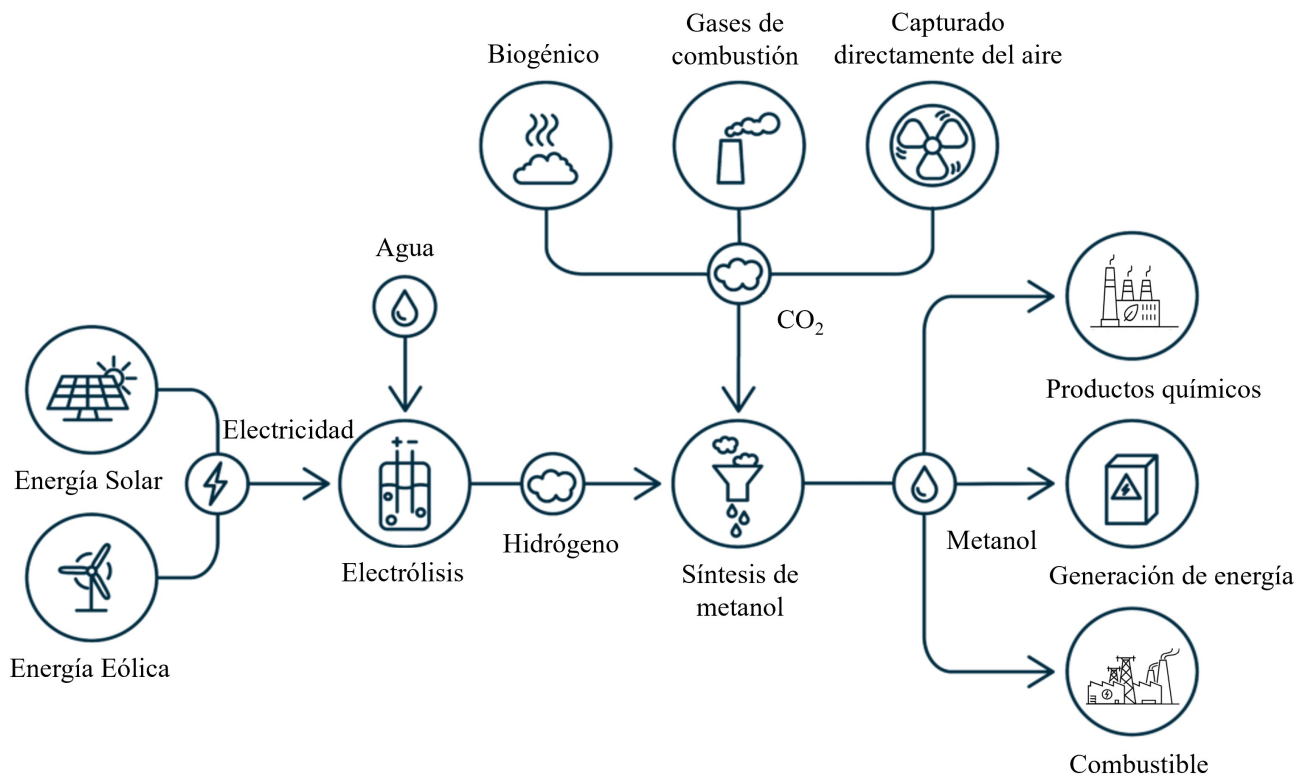


Figura 1.6: Cadena de valor del metanol verde (Blue World Technologies, 2024).

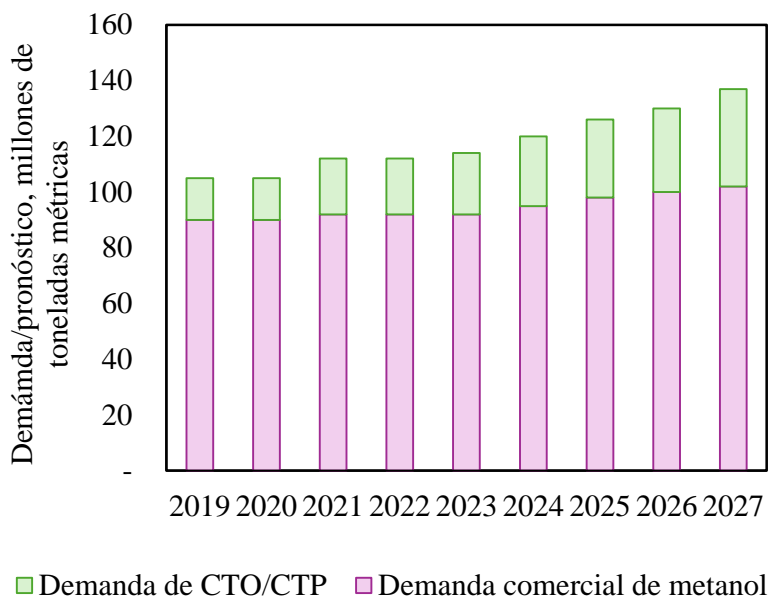


Figura 1.7: Proyección de la demanda mundial de la industria del metanol (Methanol Institute, 2024).

A pesar de los avances, el metanol verde aún enfrenta desafíos económicos importantes. Su precio actual, entre 0.7 y 1.1 USD/kg (Pratschner et al., 2023), sigue siendo considerablemente más alto que el del metanol de origen fósil comprado en Sur América de 0.32 USD/kg (Business Analyt IQ, 2026), lo que limita su competitividad en el mercado internacional (Lange, 2001). No obstante, sus beneficios ambientales, su posible certificación como producto “premium” y su papel estratégico en la transición energética justifican su estudio y desarrollo.

La empresa *Carbon Recycling International* (CRI), en Islandia, que desde 2012 opera la planta George Olah en Islandia y actualmente cuenta con una capacidad instalada global de más de 200 kton/año mediante proyectos a gran escala en China para la producción de metanol verde a partir de CO₂ e H₂ verde, demuestra la viabilidad técnica del proceso (Carbon Recycling International, 2024). Si bien el costo de producción puede ser superior al metanol fósil, existen acuerdos de suministro con empresas del sector químico, como Perstorp. Esta empresa sueca emplea metanol producido por CRI, comercializado como Vulcanol, como insumo para reducir la huella de carbono de sus biocombustibles (Figueras, 2021). Sin embargo, para lograr una adopción masiva, es necesario avanzar en la optimización del diseño y operación de los reactores involucrados.

Uno de los principales desafíos técnicos en la síntesis de metanol a partir de CO₂ capturado e H₂ verde es la baja conversión alcanzada en reactores de lecho fijo que emplean catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃, el cual corresponde al sistema catalítico más utilizado a nivel industrial debido a su alta selectividad a metanol y su estabilidad operativa. Bajo condiciones típicas de operación industrial, presiones entre 50 y 80 bar y temperaturas entre 200 y 300°C, la conversión de CO₂ no supera el 30%, lo que obliga a implementar la recirculación de gases no convertidos, incrementando los costos operacionales (Sá, 2014; Arab et al., 2014). Para superar esta limitación, se han propuesto distintas estrategias, entre ellas la incorporación de un reactor de desplazamiento inverso del gas de agua (RWGS) previo al reactor de metanol, con el fin de ajustar la relación H₂/CO₂ y favorecer la síntesis (Joo et al., 1999; Adnan and Kibria, 2020).

Históricamente, la producción industrial de metanol fue desarrollada por BASF en 1923, utilizando gas de madera como materia prima y un catalizador de cromito de zinc, operando a 300 - 400°C y 300 bar (BASF, 2019). Décadas más tarde, estudios experimentales como los de Bansode and Urakawa (2014) demostraron que el uso de alta presión y mezclas enriquecidas en H₂ favorecen simultáneamente la conversión de CO₂ y la selectividad a metanol, acercando los resultados a los valores de equilibrio. Este comportamiento se explica a partir de los principios del equilibrio químico, ya que la reacción de síntesis de metanol presenta una disminución en el número de moles gaseosos, por lo que altas presiones y un exceso de H₂ desplazan el equilibrio hacia la formación de metanol. Dicho trabajo evidencia ventajas de operar a alta presión, aunque se centra

únicamente en la viabilidad técnica sin considerar el impacto económico.

En un estudio previo desarrollado en el trabajo de titulación de Ingeniería Civil Química, titulado “Optimización de producción costo - competitiva de metanol a partir de hidrógeno verde y dióxido de carbono capturado” (Holloway, 2025), se determinó que la temperatura óptima para minimizar el costo nivelado del metanol verde correspondía a 260°C, considerando un rango entre 220 y 300°C. No obstante, el análisis de presión se limitó al intervalo entre 60 y 100 bar, encontrándose el mínimo costo a 100 bar, es decir, en el límite superior del rango evaluado. Esto sugiere que presiones más elevadas podrían mejorar el desempeño económico del proceso. Por ello, en el presente trabajo se propone ampliar el rango de presión estudiado para identificar la condición óptima de operación de la síntesis de metanol.

En ese contexto, el presente trabajo evalúa de manera integrada la viabilidad técnica y la competitividad económica del proceso de producción de metanol verde bajo condiciones de alta presión. La investigación se orienta a la optimización de las condiciones de operación para la síntesis catalítica de metanol a partir de H₂ verde y CO₂ capturado, considerando como variables de estudio la presión, la temperatura y la composición de alimentación. El objetivo es identificar condiciones de operación que maximicen la conversión y selectividad hacia metanol, minimizando simultáneamente el costo nivelado de producción con el fin de contribuir a la viabilidad económica del metanol verde y a la descarbonización de la industria química.

Capítulo 2

Hipótesis, Objetivos y Alcances

En esta sección se expone la pregunta de investigación, junto con la hipótesis formulada. Además, se presenta el objetivo general de esta memoria, acompañado de sus objetivos específicos y los alcances correspondientes.

2.1 Pregunta de investigación

¿Hay algún punto óptimo a alta presión donde las condiciones de operación minimizan los costos de producción de metanol verde?

2.2 Hipótesis

Si se utiliza una presión de compromiso y se optimizan el flujo y la composición de la alimentación, entonces el costo nivelado de producción de metanol verde se reduce hasta alcanzar un valor competitivo con el del metanol fósil producido actualmente bajo condiciones industriales convencionales.

2.3 Objetivo General

Minimizar el costo nivelado de metanol verde mediante la manipulación de variables de proceso a alta presión.

2.4 Objetivos Específicos

- i. Elaborar y validar un modelo computacional de un reactor de hidrogenación de CO₂ a metanol.
- ii. Determinar el impacto de la presión, flujo y composición de la corriente de alimentación del reactor en los indicadores de desempeño mediante un estudio paramétrico.
- iii. Identificar condiciones de operación que permitan minimizar el costo nivelado de producción de metanol verde.
- iv. Comparar el desempeño económico del proceso bajo condiciones optimizadas con el costo del metanol fósil actual.

2.5 Alcances

Este trabajo se desarrolla mediante simulaciones computacionales en el *Software Aspen Plus V.14*, utilizando un reactor de equilibrio y un reactor isotérmico de lecho fijo y multitubular con un catalizador sólido Cu/ZnO/Al₂O₃ para la hidrogenación de CO₂. El reactor se modeló como un flujo pistón (PFR representado por el módulo RPlug), empleando las cinéticas Graaf et al. (1988) y Bussche and Froment (1996), la ecuación de Ergun para estimar la caída de presión y la ecuación de estado *Soave-Redlich-Kwong (SRK)*, la cual se eligió por su buen desempeño en sistemas de gases de alta presión y su amplio uso en la literatura.

Para asegurar que las restricciones de operación del sistema se cumplieran en todas las simulaciones, se utilizó la herramienta *Design Spec*, permitiendo controlar el flujo y la razón de alimentación hacia el reactor.

En las etapas de validación del reactor de equilibrio y de las cinéticas se emplearon condiciones operacionales reportadas en la literatura, las cuales incluyen distintos rangos de temperatura y

presión con el objetivo de asegurar la comparabilidad de los resultados del modelo con datos previamente publicados.

Para el estudio paramétrico y las simulaciones de la planta, la temperatura del reactor se asume fija y constante, con un valor de 260°C, por lo que no se considera una variable de optimización dentro del estudio. De esta forma, el análisis se enfoca en evaluar el efecto de la presión de operación, la composición de alimentación y el flujo sobre el proceso y el costo nivelado de metanol verde.

La elección de esta temperatura se basa en el trabajo de titulación de Ingeniería Civil Química, titulado “Optimización de producción costo - competitiva de metanol a partir de hidrógeno verde y dióxido de carbono capturado” (Holloway, 2025), donde se determinó que la temperatura óptima para minimizar el costo nivelado del metanol verde corresponde a 260°C.

También se utilizó la herramienta *Aspen Process Economic Analyzer (APEA)*, que permite realizar la evaluación económica del proceso, estimando los costos de capital y de operación, en relación con los flujos, los servicios y los equipos con sus dimensiones. El análisis económico se realizó considerando la adquisición de las materias primas, asumiendo que tanto el H₂ verde como el CO₂ se encuentran disponibles para su uso en el proceso. En este contexto, no se incluye la etapa de producción de H₂ verde mediante electrólisis ni la captura de CO₂, en cambio se consideran los precios, correspondientes a 3 USD/kg para el H₂ verde y 200 USD/ton para el CO₂ en el caso base.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Diseño del reactor de hidrogenación

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

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

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

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

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

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

3.2 Catalizadores

Los catalizadores desempeñan un papel fundamental en la síntesis de metanol al facilitar la conversión de CO_2 e H_2 . En la industria, el catalizador más utilizado es $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual presenta alta actividad y selectividad hacia la formación de metanol en rangos de temperatura entre 200°C y 300°C . Su composición puede variar dependiendo del fabricante, incluyendo diferentes proporciones de cobre, óxido de zinc y alúmina, así como la posible incorporación de promotores para mejorar su estabilidad y desempeño catalítico (Bozzano and Manenti, 2016).

A pesar de su elevado desempeño, estos catalizadores presentan ciertas limitaciones operacionales. Entre ellas se encuentra el envenenamiento por impurezas, como el azufre, así como la sinterización térmica, un proceso de desactivación asociado a la aglomeración de las partículas de cobre a altas temperaturas, lo que reduce el área superficial activa y, en consecuencia, la actividad catalítica (Hansen et al., 2013). Si bien el uso de H_2 verde puede contribuir a disminuir la presencia de impurezas en la alimentación, no elimina completamente el riesgo de envenenamiento ni evita mecanismos de desactivación intrínsecos como la sinterización. Estas limitaciones han motivado el

desarrollo de catalizadores avanzados, como el Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂, diseñados específicamente para la hidrogenación de CO₂, los cuales presentan mayor actividad y estabilidad en comparación con catalizadores convencionales (Lim et al., 2009). Otras alternativas incluyen catalizadores basados en óxidos metálicos, como ZnO/ZrO₂/In₂O₃, que han mostrado alta selectividad hacia metanol y buena estabilidad hidrotérmica, correspondiente a la capacidad de un catalizador de mantener su estructura y actividad en presencia de altas temperaturas y vapor e agua. Asimismo, se han estudiado catalizadores basados en metales nobles, como Pd/SiO₂, aunque su elevado costo limita su aplicación industrial.

Un área de interés creciente es la optimización de soportes catalíticos como ZnO, ZrO₂ y CeO₂, que mejoran la adsorción y la hidrogenación de CO₂. Además, factores estructurales como el tamaño de partícula del catalizador y la interacción entre las fases activas y el soporte influyen significativamente en la actividad y selectividad del sistema catalítico (Esmaeili et al., 2026). La Tabla 3.1 presenta una clasificación general de los principales tipos de catalizadores reportados en la literatura para la hidrogenación de CO₂ a metanol (Ren et al., 2022).

Tabla 3.1: Clasificación de catalizadores para la hidrogenación de CO₂ a metanol.

Tipo de catalizador	Ejemplo
Catalizadores basados en cobre	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
Óxidos metálicos	In ₂ O ₃ /ZrO ₂
Catalizadores bimetálicos	Pd-Cu o Ni-Ga
Catalizadores basados en metales nobles	Pd, Pt, Au
Carburos metálicos y otros sistemas emergentes	Mo ₂ C

3.3 Síntesis de metanol y cinética

El presente trabajo analiza un reactor de tubos y carcasa con un catalizador sólido Cu/ZnO/Al₂O₃ cargado en los tubos, en donde las materias primas ingresan al reactor en forma de gases. Debido a que la interacción con el catalizador es fluido-sólido, se trata de una reacción heterogénea donde la velocidad de reacción depende de la masa del catalizador sólido (W).

Las reacciones tienen lugar en los sitios activos del catalizador y corresponden a: la síntesis de metanol desde CO, la síntesis de metanol desde CO₂ y la reacción inversa de desplazamiento de gas - agua, conocida como *reverse water gas shift (RWGS)*, las cuales se presentan en las siguientes ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) respectivamente, en donde se destaca que una depende linealmente

de las otras dos ecuaciones. Estas reacciones son reversibles, lo que significa que la conversión de reactivos en productos y la conversión de productos en reactivos ocurren simultáneamente.



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

Un parámetro que variados autores utilizan al trabajar con un reactor catalizado es la velocidad espacial, que relaciona el caudal con el tamaño del reactor. En este caso, la relación corresponde a la GHSV, o *gas hourly space velocity*, que se define mediante la Ecuación (3.4) (Couper, 2005).

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

Para describir la velocidad de las reacciones involucradas, se emplearon modelos cinéticos reportados en la literatura, los cuales permiten representar el comportamiento del sistema en condiciones cercanas a las industriales. En este trabajo, la síntesis de metanol se ha analizado utilizando dos modelos cinéticos: el modelo de Graaf et al. (1988) y el modelo de Bussche and Froment (1996), este último identificado con las siglas VBF.

El modelo propuesto por Graaf et al. (1988) considera que el CO_2 y el CO son la fuente de carbono para la síntesis de metanol, por lo que trabaja con las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3). Los autores evaluaron su funcionamiento en un rango de temperaturas entre 207 y 277°C y la presión entre 15 y 50 bar. Las velocidades de reacción para la síntesis de metanol desde CO , la síntesis de metanol desde CO_2 y la reacción inversa de desplazamiento de gas - agua (RWGS) se presentan en las ecuaciones (3.5), (3.6) y (3.7), respectivamente. La implementación de este modelo cinético en el *Software Aspen Plus V.14* ha sido utilizada previamente en distintos estudios de simulación del

proceso de síntesis de metanol (Wang et al., 2023; Kiss et al., 2016; Xin et al., 2009; Adil and Rao, 2022).

$$r_{\text{MeOH-CO}} = \frac{k_3 K_{\text{CO}} \left(f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{1.5} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{H}_2}^{0.5} K_3^{\text{eq}}} \right)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) \left(f_{\text{H}_2}^{0.5} + \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2}^{0.5}} \right) f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (3.5)$$

$$r_{\text{MeOH-CO}_2} = \frac{k_4 K_{\text{CO}_2} \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1.5} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}^{1.5} K_4^{\text{eq}}} \right)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) \left(f_{\text{H}_2}^{0.5} + \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2}^{0.5}} \right) f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (3.6)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_5 K_{\text{CO}_2} \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}}}{K_5^{\text{eq}}} \right)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) \left(f_{\text{H}_2}^{0.5} + \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2}^{0.5}} \right) f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (3.7)$$

Por otro lado, los autores Bussche and Froment (1996) propusieron un modelo cinético evaluado en el rango de temperaturas de 180 y 280°C y presiones de 15 a 51 bar. Asumen que la principal fuente de carbono es el CO₂, y que existe un único sitio activo de adsorción en la superficie para la hidrogenación del CO₂ y la descomposición del H₂ (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013). Además, no incorpora la reacción de hidrogenación directa de CO a metanol. Las velocidades de reacción para la síntesis de metanol desde CO₂ y la reacción inversa de desplazamiento de gas - agua (RWGS) se presentan en las ecuaciones (3.8) y (3.9), respectivamente.

$$r_{\text{MeOH-CO}_2} = \frac{k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{p,\text{CO}_2}(T)} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}} \right)}{(1 + k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})^3}, \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (3.8)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} P_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{p,\text{RWGS}}(T)} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}} \right)}{(1 + k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})}, \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (3.9)$$

Se utilizó el *Software Aspen Plus V.14*, una herramienta para validar el modelo cinético y termodinámico de la hidrogenación de CO₂. Permite simular el comportamiento del reactor, evaluar la conversión de reactivos y analizar los costos asociados. Por lo tanto, es necesario reordenar estas ecuaciones como una expresión cinética para reacciones heterogéneas de tipo

Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), las cuales consideran que las reacciones ocurren sobre la superficie del catalizador, involucrando etapas de adsorción, reacción superficial y desorción de especies. De este modo, las expresiones cinéticas incorporan tanto un término asociado a la velocidad intrínseca de reacción como términos de adsorción que representan la ocupación de los sitios activos, como se muestra en la Ecuación (3.10) (Aspen Technology, Inc.).

$$r = \frac{[\text{Factor cinético}] [\text{Fuerza impulsora}]}{[\text{Expresión de adsorción}]} \quad (3.10)$$

De la reorganización de los parámetros de Bussche and Froment (1996) se obtienen las ecuaciones (3.11) y (3.12) (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - k_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2}^{-2}}{(1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 P_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (3.11)$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_5 P_{\text{CO}_2} - k_7 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{-1}}{(1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (3.12)$$

Donde r_i es la velocidad de reacción en mol/kg_{cat}·s, P_i representa las presiones parciales en Pa, $K_{p_i}(T)$ son las constantes de equilibrio dependientes de la temperatura en Kelvin y k_i son las constantes de velocidad cinética, descritas por la ecuación de Arrhenius (3.13) (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad (3.13)$$

Para implementar este modelo en el *Software Aspen Plus* V.14, se utiliza la ecuación de Arrhenius como una regresión lineal entre las variables $\ln(k_i)$ y T^{-1} . Por esto, las constantes cinética se transforman a su forma logarítmica $A_i = \exp(a_i)$ y $B_i = -b_i R$. Esto da lugar a la Ecuación (3.14) (Slotboom et al., 2020).

$$\ln(k_i) = a_i - \frac{b_i}{T} \quad (3.14)$$

En la síntesis de metanol a partir de CO₂ y H₂, la cinética catalítica determina directamente la

conversión alcanzable y la selectividad de metanol bajo distintas condiciones de operación. Por esta razón, su adecuada representación resulta clave para el modelamiento y análisis del desempeño del reactor.

3.4 Estado del Arte

Históricamente, la síntesis de metanol comenzó operando en condiciones de alta presión. El proceso original de BASF (1923) utilizaba catalizadores de zinc-cromita a presiones cercanas a 300 bar (BASF, 2019). Si bien después la industria comenzó a trabajar con procesos que utilizaban menor presión, entre 50 - 100 bar gracias a los catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, diversos estudios experimentales han analizado el comportamiento de la síntesis de metanol a partir de CO₂ bajo condiciones de alta presión, evaluando el efecto de variables operacionales como la temperatura, la presión y la composición de la alimentación sobre la conversión y la selectividad del proceso.

En investigaciones recientes, Tidona et al. (2013) exploraron presiones de hasta 950 bar, logrando un rendimiento espacio-tiempo hasta 15 veces superior al obtenido en condiciones convencionales, utilizando una presión de 30 bar, concluyendo además que el costo energético de la compresión es marginal frente al costo de producción de H₂.

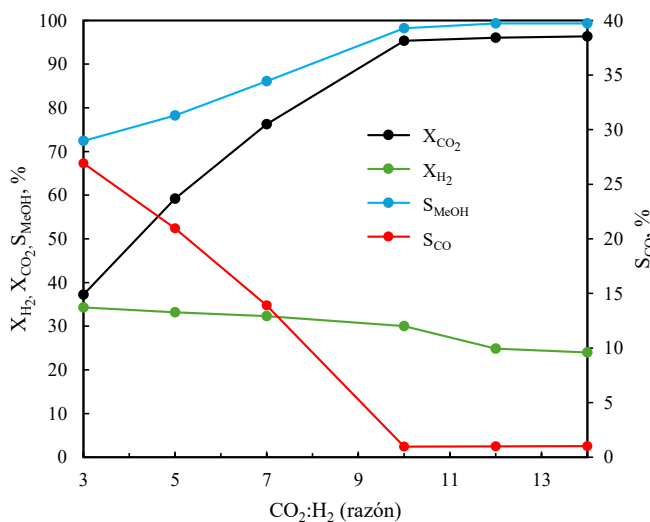


Figura 3.1: Resultados de Bansode and Urakawa (2014) del efecto de la razón de alimentación a T = 260°C, P = 360 bar y GHSV = 10 471 h⁻¹.

Por otro lado, el trabajo de Bansode and Urakawa (2014) presenta el comportamiento esperado

de la conversión de CO_2 , de H_2 y la selectividad del metanol y de CO , a una temperatura de 260°C y a una presión de 360 bar, como se presenta en la Figura 3.1. Bansode and Urakawa (2014) también analizan el efecto de la temperatura en función de la alta presión y de distintas razones de alimentación, como se observa en la Figura 3.2.

Estos resultados evidencian que la operación a alta presión y con mezclas enriquecidas en H_2 permiten acercar el sistema a las condiciones de equilibrio, incrementando la conversión de CO_2 y la selectividad a metanol. Sin embargo, estos estudios se enfocan principalmente en la viabilidad técnica del proceso, sin incorporar el impacto económico asociado a la operación a alta presión, lo que motiva la necesidad de integrar y evaluar simultáneamente los ámbitos técnicos y económicos.

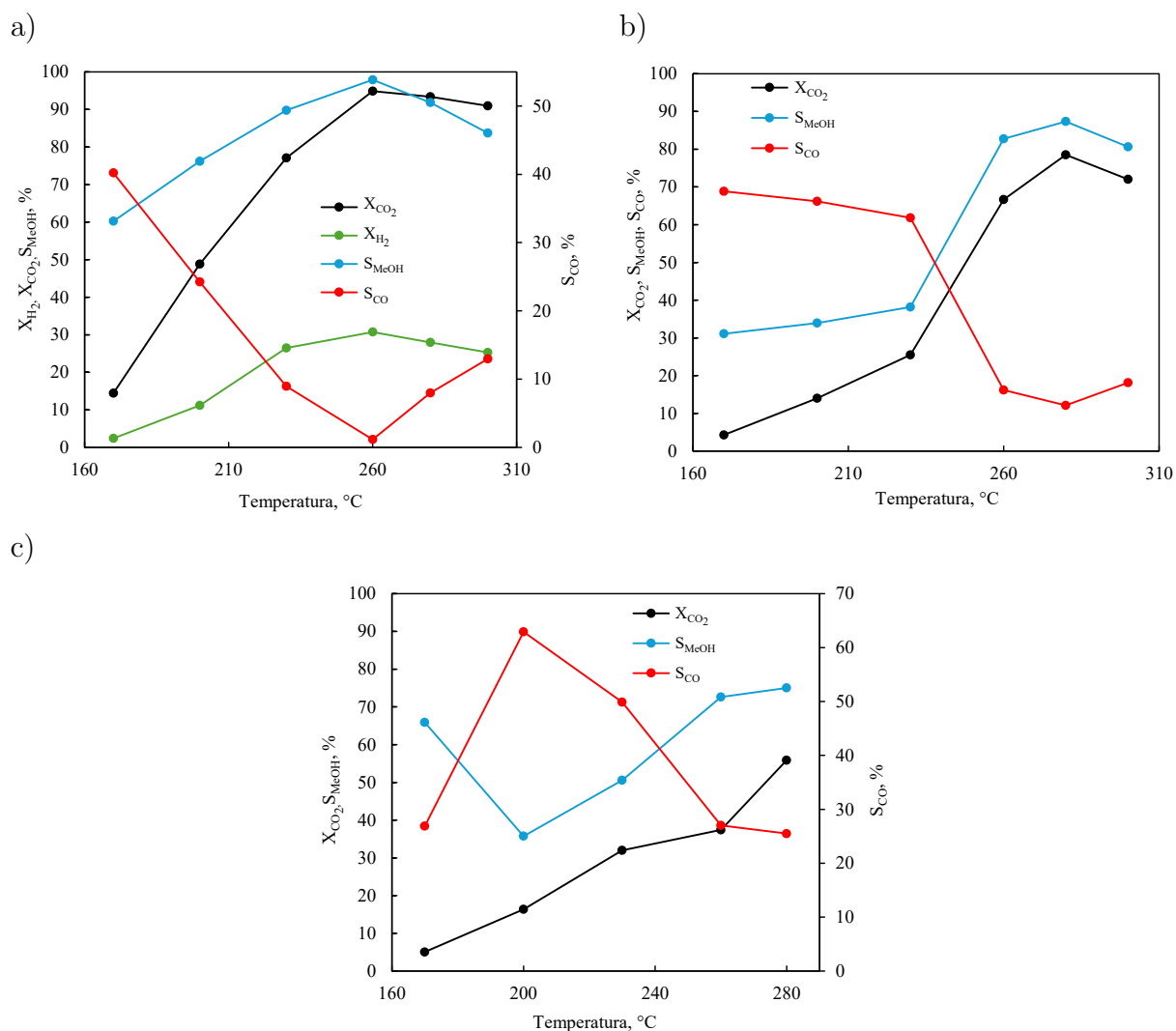


Figura 3.2: Efecto de la temperatura en la conversión de CO_2 y selectividad de metanol y CO en catalizador $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un $\text{GHSV} = 10471 \text{ h}^{-1}$ variando a) $P = 360$ bar y $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, b) $P = 200$ bar y $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ y c) $P = 360$ bar y $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ (Bansode and Urakawa, 2014).

Capítulo 4

Metodología

La metodología de este trabajo se desarrolló de manera progresiva con el objetivo de evaluar de forma integrada el desempeño técnico y económico del proceso de producción de metanol a partir de CO₂ capturado e H₂ verde. El enfoque permitió desacoplar los efectos termodinámicos y cinéticos del sistema, para posteriormente integrar dichos resultados en una simulación de planta orientada al análisis económico.

Se utilizó un reactor de equilibrio como herramienta de validación termodinámica del sistema. Este reactor fue modelado considerando una única corriente de entrada y una de salida, y se empleó para reproducir resultados reportados en la literatura bajo condiciones de operación específicas. El uso del reactor de equilibrio permitió establecer una referencia confiable del comportamiento límite del sistema, independiente de consideraciones cinéticas, y verificar la coherencia de los resultados obtenidos con estudios previos ampliamente aceptados.

Posteriormente, se abordó el modelamiento cinético del reactor de síntesis de metanol mediante la implementación de expresiones cinéticas reportadas en la literatura con catalizadores. En esta etapa, se evaluó la capacidad del modelo cinético para reproducir resultados experimentales bajo rangos de presión convencionales, comparando las predicciones del modelo con datos de referencia.

Una vez validado el comportamiento del reactor cinético en condiciones estándar, se procedió a su extrapolación a condiciones de alta presión, superiores al rango originalmente reportado para dichas cinéticas, incorporando factores de corrección con el fin de mantener un nivel de error aceptable. Esta etapa permitió analizar la aplicabilidad del modelo cinético en escenarios de operación no convencionales.

Luego, se desarrolló una simulación de planta integrada que incluye el acondicionamiento de las corrientes de alimentación de CO_2 capturado e H_2 verde, el reactor de síntesis de metanol, las etapas de separación de productos y la recirculación de corrientes no convertidas. Esta planta fue modelada utilizando un reactor de equilibrio y, con el propósito de evaluar el comportamiento global del proceso, se realizó un estudio paramétrico en el cual se analizaron los efectos de la presión, flujo y composición de la alimentación del reactor sobre la conversión de reactivos, la selectividad a metanol y el costo nivelado de producción bajo un escenario idealizado. Dado que el reactor de equilibrio no representa un equipo físico real y, por tanto, no contribuye de manera directa al análisis económico, se incorporó posteriormente factores con el fin de cuantificar el impacto del reactor a alta presión.

Finalmente, los resultados obtenidos permitieron identificar condiciones de operación favorables y comparar el desempeño del proceso optimizado con el costo del metanol fósil.

4.1 Validación termodinámica reactor de equilibrio

La validación termodinámica del proceso se realizó utilizando el módulo REquil del *Software Aspen Plus V.14* representado por la Figura 4.1, el cual permite estimar la composición de salida del sistema bajo el supuesto de equilibrio químico, considerando la coexistencia de fases líquida y vapor. Este tipo de reactor no requiere la definición explícita de parámetros cinéticos, ya que el cálculo se basa exclusivamente en criterios termodinámicos de minimización de la energía libre de Gibbs (Aspen Technology, Inc.). El uso del reactor de equilibrio proporciona una referencia teórica del desempeño máximo alcanzable del proceso, lo que resulta útil para comparar con estudios reportados en la literatura que asumen condiciones de equilibrio químico.

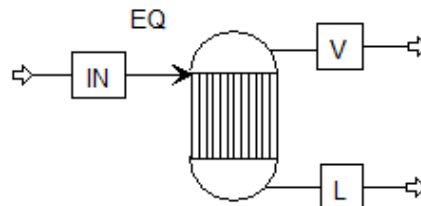


Figura 4.1: Módulo del reactor de equilibrio en el *Software Aspen Plus V.14* (Aspen Technology, Inc.).

Para la validación del modelo se consideró un flujo másico de alimentación de 0.00833 g/min (equivalente a 0.0005 kg/h) y se adoptaron las condiciones operacionales reportadas por Bansode et al. (2014), las cuales se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Condiciones evaluadas en la validación del reactor de equilibrio.

Variables	Valores
Presión (bar)	30 – 182 – 330
Temperatura (°C)	170 – 200 – 230 – 260 – 280 – 300 – 330
Razón molar de alimentación CO ₂ :H ₂	1:3 – 1:5 – 1:7 – 1:10 – 1:12 – 1:14

La selección de estas variables y de sus valores se realizó con el propósito de reproducir fielmente las condiciones de operación empleadas en el estudio de Bansode et al. (2014), el cual sirve como una referencia para la validación del modelo desarrollado. Esto permite comparar los resultados obtenidos en la simulación con los reportados en la literatura y evaluar la consistencia del modelo antes de su aplicación en el proceso.

4.2 Validación cinética del reactor de síntesis de metanol

Se realizó la validación individual de los modelos cinéticos empleados, con el objetivo de verificar su correcta implementación en el entorno de simulación y asegurar la coherencia de los resultados obtenidos posteriormente. Para ello, se consideraron las expresiones cinéticas propuestas por Graaf et al. (1988) y Bussche and Froment (1996), ampliamente utilizadas en estudios de síntesis de metanol sobre catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃.

Se implementó y validó en primer lugar el modelo cinético propuesto por Bussche and Froment (1996). Posteriormente, se evaluó el modelo de Graaf et al. (1988) con fines comparativos, a fin de analizar el desempeño relativo de ambas formulaciones bajo condiciones equivalentes de operación.

La simulación del reactor catalizado se modeló como un reactor de flujo pistón (PFR) que consistía en un único tubo mediante el módulo RPlug del *Software Aspen Plus* V.14, operado bajo un régimen adiabático con el módulo que se ilustra en la Figura 4.2.

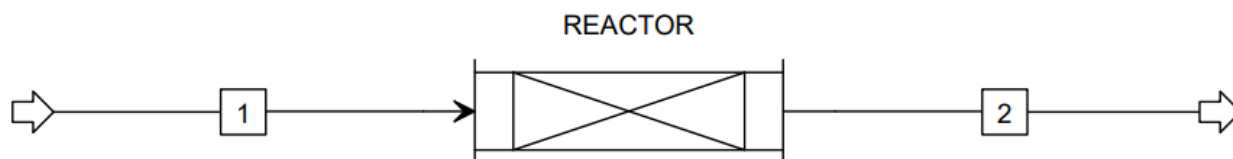


Figura 4.2: Módulo de reactor catalítico (Aspen Technology, Inc.).

La descripción termodinámica del sistema se realizó mediante la ecuación de estado *Soave – Redlich – Kwong (SRK)* implementada en el *Software Aspen Plus V.14*, la cual permite incorporar los efectos de no idealidad de la mezcla gaseosa, particularmente relevantes en procesos de síntesis de metanol. Esta ecuación ha sido ampliamente empleada para la estimación de equilibrios de fase y de reacción en este tipo de sistemas (Graaf et al., 1988; Liu et al., 2001). La caída de presión a lo largo del lecho catalítico se calculó utilizando la ecuación de Ergun, que viene integrada en el programa (Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, 2013).

Ambos modelos cinéticos considerados en este trabajo corresponden a formulaciones de tipo *Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW)*, ampliamente utilizadas para describir la síntesis de metanol sobre catalizadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Estas formulaciones permiten representar de manera adecuada los efectos de adsorción de las especies que reaccionan sobre la superficie catalítica, lo que resulta fundamental en sistemas heterogéneos.

Para el estudio comparativo de ambas cinéticas, se siguieron las condiciones de trabajo descritas por Bussche and Froment (1996). Las características del catalizador, del reactor y de la corriente de alimentación se resumen en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4, respectivamente.

Tabla 4.2: Propiedades del catalizador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ utilizadas en la validación cinética.

Parámetro	Valor
Densidad ($\text{kg}_{cat}/\text{m}^3$)	1 775
Porosidad (m^3/m^3)	0.5
Masa (g)	34.8
Diámetro de pellet (m)	0.0005

Tabla 4.3: Dimensiones del reactor de hidrogenación empleadas en la validación cinética.

Parámetro	Valor
Largo (cm)	15
Diámetro (cm)	1.6

Tabla 4.4: Condiciones operacionales y composición de la corriente de alimentación en la validación cinética.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	220
Presión (bar)	50
Flujo Másico (10^{-5} kg/s)	2.8
Composición de alimentación	
CO (mol %)	4.00
H ₂ O (mol %)	0.00
CH ₃ OH (mol %)	0.00
H ₂ (mol %)	82.00
CO ₂ (mol %)	3.00
Inerte (Argon)	11.00

4.2.1 Cinética de Bussche y Froment, 1996

El modelo cinético de Bussche and Froment (1996) se implementa para representar la síntesis de metanol a partir de CO₂ capturado e H₂ verde en un reactor catalítico de lecho fijo.

Las expresiones cinéticas se incorporan al modelo utilizando los parámetros reorganizados reportados por Éverton Simões Van-Dal and Bouallou (2013) y se emplean en las ecuaciones (3.11) y (3.12) previamente descritas en el marco teórico con los valores que se presentan en la Tabla 4.5. En estas ecuaciones, la fuerza impulsora de reacción se expresa en términos de las presiones parciales de los componentes.

Tabla 4.5: Parámetros del modelo cinético de Bussche and Froment (1996) reorganizados según Éverton Simões Van-Dal and Bouallou (2013) para las reacciones escritas en las ecuaciones (3.11) y (3.12).

k_i	Unidad	Parámetro	Valor
k_1	$\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1})$	A_1	-29.87
		B_1	4 811.2
k_2	-	A_2	8.147
		B_2	0.00
k_3	$\text{Pa}^{-0.5}$	A_3	-6.452
		B_3	2 068.4
k_4	Pa^{-1}	A_4	-34.95
		B_4	14 928.9
k_5	$\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1})$	A_5	4.804
		B_5	-11 797.5
k_6	-	A_6	17.55
		B_6	-2 249.8
k_7	Pa^{-1}	A_7	0.1310
		B_7	-7 023.5

4.2.2 Cinética de Graaf, 1988

Al igual que la cinética de Bussche and Froment (1996), el modelo cinético propuesto por Graaf et al. (1988) fue implementado con el objetivo de evaluar su capacidad para describir la síntesis de metanol a partir de CO_2 capturado e H_2 verde en un reactor catalizado.

El conjunto de reacciones consideradas incluye la síntesis de metanol a partir de CO y CO_2 , así como la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), previamente descritas en el marco teórico.

Para la implementación del modelo cinético de Graaf et al. (1988) en el *Software Aspen Plus* V.14, se utilizó la formulación reorganizada propuesta por Kiss et al. (2016), la cual reescribe los parámetros de adsorción en una forma algebraica compatible con el módulo RPlug. Esta reformulación permite incorporar explícitamente los términos de adsorción del mecanismo tipo *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)*, Ecuación (3.10).

Los parámetros cinéticos y constantes de adsorción utilizados en la implementación del modelo se presentan en las tablas 4.6, 4.8 y 4.10, y son utilizadas en las ecuaciones (3.5), (3.6) y (3.7) (Kiss

et al., 2016). Para asegurar la reproducibilidad del modelo cinético implementado en el *Software Aspen Plus V.14*, se reportan a continuación en las tablas 4.7 y 4.9 los exponentes asociados a la fuerza impulsora y a los términos de adsorción, respectivamente.

Tabla 4.6: Parámetros cinéticos del modelo de Graaf et al. (1988) utilizados en las ecuaciones de velocidad (3.5), (3.6) y (3.7), correspondientes a las reacciones estequiométricas descritas en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3).

Reacción	k	Unidad	n	E_a (kJ/kmol)
(3.1)	$4.0638 \cdot 10^{-6}$	kmol/(kg _{cat} · s · Pa)	0	11 695
(3.2)	$1.5188 \cdot 10^{-33}$	kmol/(kg _{cat} · s · Pa)	0	266 010
(3.3)	$9.0421 \cdot 10^8$	kmol/(kg _{cat} · s · Pa ^{1/2})	0	112 860

Tabla 4.7: Exponentes de fugacidad utilizados en los términos de la fuerza impulsora del modelo de Graaf et al. (1988).

Reacción	(3.1)		(3.2)		(3.3)	
	Término 1	Término 2	Término 1	Término 2	Término 1	Término 2
CO	1	0	0	0	0	1
CO ₂	0	0	1	0	1	0
H ₂	1.5	-0.5	1.5	-1.5	1	0
CH ₃ OH	0	1	0	1	0	0
H ₂ O	0	0	0	1	0	1

Tabla 4.8: Constantes de la fuerza impulsora del modelo de Graaf et al. (1988) para las ecuaciones de velocidad (3.5), (3.6) y (3.7), correspondientes a las reacciones estequiométricas descritas en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3).

Reacción	k_1		k_2	
	A	B	A	B
(3.1)	-23.20	14 225	28.895	2 385
(3.2)	-22.48	9 777	23.974	3 222
(3.3)	-22.48	9 777	-28.12	15 062

El *Software Aspen Plus V.14* requiere del exponente de la expresión de adsorción y este tiene un valor igual a 1 para todas las reacciones de Graaf et al. (1988).

Tabla 4.9: Exponentes de la expresión de adsorción del modelo de Graaf et al. (1988).

Componente	Término N°1	Término N°2	Término N°3	Término N°4	Término N°5	Término N°6
CO	0	0	1	1	0	0
CO ₂	0	0	0	0	1	1
H ₂	0.5	0	0.5	0	0.5	0
H ₂ O	0	1	0	1	0	1

Tabla 4.10: Parámetros de adsorción del modelo de Graaf et al. (1988) reorganizados según Kiss et al. (2016).

Término	Expresión	A _i =ln(a _i)	B _i =b _i /R
1	1	0	0
2	$\frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2}}}$	-26.1568	13 842
3	K _{CO}	-23.2006	14 225
4	$\frac{K_{CO}K_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2}}}$	-49.3574	28 067
5	K _{CO₂}	-22.4827	9 777
6	$\frac{K_{CO_2}K_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2}}}$	-48.6395	23 619

La implementación de ambos modelos cinéticos permitió evaluar su capacidad de reproducir resultados experimentales reportados en la literatura, constituyendo la base para su posterior extrapolación a condiciones de alta presión y su incorporación en la simulación de planta.

4.3 Extrapolación de la cinética a condiciones de alta presión

Se desea evaluar el comportamiento del sistema bajo las condiciones operacionales de alta presión propuestas por Bansode et al. (2014) en un reactor isotérmico catalizado con Cu/ZnO/Al₂O₃,

representado por la Figura 4.3 con las características del catalizador en la Tabla 4.11. Para la modelación termodinámica Se utilizan la ecuación de estado SRK, mientras que la caída de presión se estima mediante la Ecuación de Ergun.

Los modelos cinéticos de Graaf et al. (1988) y Bussche and Froment (1996) fueron implementados y validados reproduciendo resultados reportados en la literatura. Sin embargo, la implementación del modelo de Graaf et al. (1988) resulta más compleja debido a la forma en que se presentan sus parámetros, por lo que requirió contrastar y complementar información con estudios como por ejemplo Wang et al. (2023); Kiss et al. (2016); Adil and Rao (2022) lo que dificulta su incorporación directa en el *Software Aspen Plus V.14*.

En contraste, el modelo de Bussche and Froment (1996) presenta una formulación con parámetros completamente especificados en el trabajo de Éverton Simões Van-Dal and Bouallou (2013), lo que facilita su implementación y permite una validación más directa y reproducible. En consecuencia, se seleccionó la cinética de Bussche and Froment (1996) para la extrapolación a condiciones de alta presión.

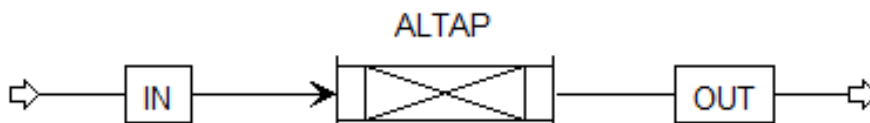


Figura 4.3: Módulo del reactor catalizado a alta presión (Aspen Technology, Inc.).

Tabla 4.11: Condiciones de operación del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ para la validación de la cinética a alta presión (Bansode et al., 2014).

Parámetro	Valor
Masa (g_{cat})	0.17
Porosidad (-)	0.4
Diámetro de pellet (mm)	5.5
Factor de forma (-)	1

Se trabajó con el flujo de entrada de 27.22 ml/min, y el reactor con un único tubo, cuyas características se presentan en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12: Características del reactor de hidrogenación para la validación de reactor a alta presión (Bansode et al., 2014).

Parámetro	Valor
Diámetro interno (mm)	1.74
Largo (cm)	21

Tabla 4.13: Condiciones operacionales a alta presión (Bansode et al., 2014).

Variable	Valores
Presión (bar)	360
Temperatura (°C)	170 - 200 - 230 - 260 - 280 - 300
Razones de composición de alimentación CO ₂ :H ₂	1:10

4.4 Descripción de la planta simulada

Se realizó la simulación de una planta industrial para la síntesis de metanol, representada en las Figuras 4.4 y 4.5. La planta considera como materias primas una mezcla de H₂ verde y CO₂, las cuales son acondicionadas previo a su alimentación al reactor. La simulación fue desarrollada en el *Software Aspen Plus V.14*, utilizando modelos termodinámicos y cinéticos disponibles en la base de datos, permitiendo representar adecuadamente los equilibrios de fase y las transformaciones químicas del sistema. En función de la presión de operación del reactor, se modificó la configuración del sistema de compresión de las corrientes de alimentación, particularmente en el tren de compresión de H₂ y en la necesidad de presurización de la corriente de CO₂.

En la Tabla 4.14 se presentan: (a) los componentes considerados y (b) los equipos del proceso, junto con el rango en el que varía su cantidad según la simulación. Adicionalmente, la Tabla 4.15 resume los servicios empleados, incluyendo propiedades como temperaturas de entrada y salida, calor transferido y costos asociados, obtenidos de la base de datos del *Software Aspen Plus V.14* (Aspen Technology, Inc.).

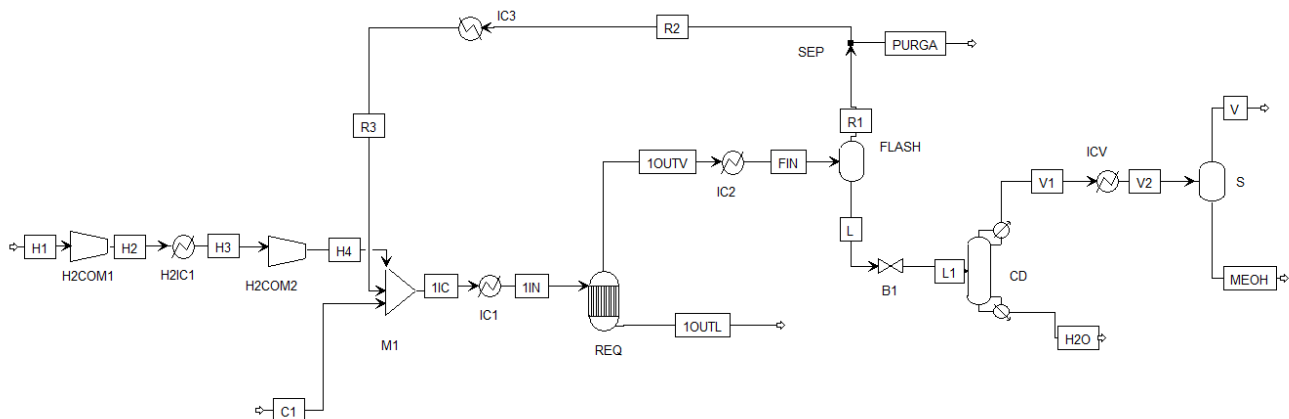


Figura 4.4: Simulación de la planta de metanol con el reactor operando a una presión de 100 bar.

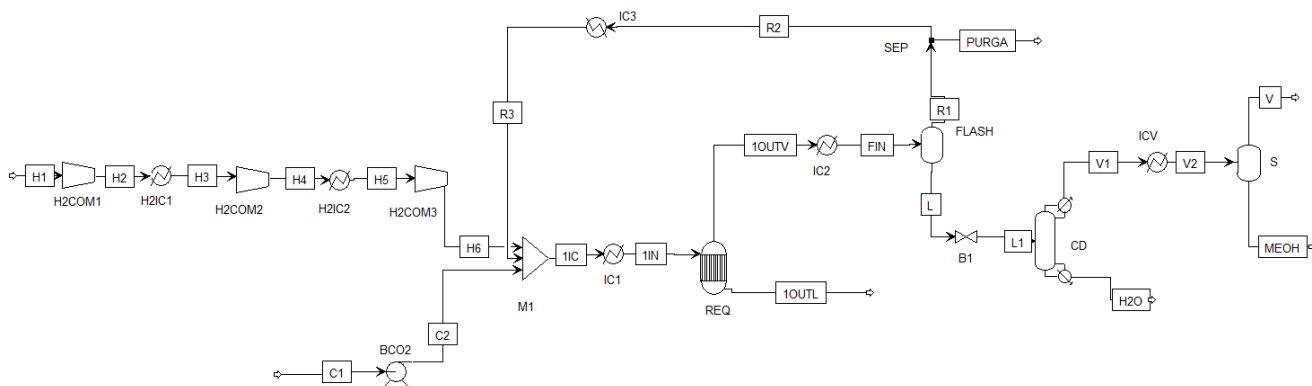


Figura 4.5: Simulación de la planta de metanol con el reactor operando a una presión de 340 bar.

Tabla 4.14: Listado de componentes y equipos.

(a) Componentes del sistema.

(b) Equipos del proceso.

Componente
CO
H ₂ O
CH ₃ OH
H ₂
CO ₂

Equipo	Rango de equipos
Reactor de equilibrio	1
Separadores flash	2
Bomba	0 - 1
Compresores	2 - 3
Intercambiadores de calor	5 - 6

Tabla 4.15: Características de los servicios utilizados (Aspen Technology, Inc.).

Servicio	$T_{entrada}$ °C	T_{salida} °C	Q, kJ/kg	Precio
Electricidad				0.0775 \$/kWh
LPSteam	125	124		$1.9 \cdot 10^{-6}$ \$/kJ
Hot Oil	280	250	90	$3.5 \cdot 10^{-6}$ \$/kJ
FH1000	1000	400	600	$4.25 \cdot 10^{-6}$ \$/kJ
Refrigerante 4	-103	-102	-1.341	$8.53 \cdot 10^{-6}$ \$/kJ
Agua de enfriamiento	20	25		$2.12 \cdot 10^{-7}$ \$/kJ

La optimización de los equipos de separación tipo flash se abordó mediante el análisis de la temperatura de operación, debido a que esta variable tiene un impacto directo sobre el equilibrio líquido-vapor del sistema y, en particular, sobre la recuperación de metanol en la corriente líquida. Otras variables operacionales, como la presión de operación, se mantuvieron constantes con el objetivo de acotar el espacio de simulación y reducir la complejidad computacional del modelo.

4.4.1 Acondicionamiento de materias primas

Previo a su ingreso al reactor, las corrientes de H_2 verde y CO_2 deben ser acondicionadas para cumplir con las condiciones de operación requeridas, especialmente en términos de presión.

En el caso del H_2 verde, se evaluó la razón de compresión asociada a su acondicionamiento para cada una de las presiones consideradas en el reactor. Se considera que inicialmente está contenido a 30 bar y 25°C. Para cada caso, se buscó mantener las razones de compresión dentro del rango recomendado para una operación eficiente (aproximadamente 1.5 - 3 por etapa), para evitar configuraciones que generen sobrecarga térmica o disminución en el rendimiento del equipo (Towler and Sinnott, 2021).

Los resultados, resumidos en la Tabla 4.16, muestran que para presiones entre 100 y 280 bar es posible operar con dos etapas de compresión, con razones entre 1.6 y 3.1 según el caso. Sin embargo, al evaluar la operación a 340 bar, la razón total necesaria excedió lo permitido para dos etapas. Por ello, fue necesario incorporar una tercera etapa de compresión, siendo la configuración 30 - 60 - 120 - 340 bar la que presentó un desempeño óptimo, cuyas razones de compresión son 2 - 2 - 2.8. Esta adaptación permitió asegurar una operación estable, termodinámicamente eficiente y compatible con los criterios de diseño establecidos.

Tabla 4.16: Etapas de compresión por caso simulado.

Presión	Configuración óptima	N ^o etapas	Razones por etapa
100 bar	30 → 60 → 100	2	2.0 ; 1.6
160 bar	30 → 68 → 160	2	2.3 ; 2.3
220 bar	30 → 81 → 220	2	2.7 ; 2.7
280 bar	30 → 90 → 280	2	3.0 ; 3.1
340 bar	30 → 60 → 120 → 340	3	2.0 ; 2.0 ; 2.8

Por otro lado, el acondicionamiento del CO₂ capturado presenta desafíos asociados a su transporte en fase gaseosa. La presión máxima de descarga suele situarse entre 40 y 45 bar, ya que superar este rango conduce a su condensación, generando un flujo bifásico que puede dañar las tuberías y sus conexiones. Además, debido a la baja densidad del CO₂ gaseoso, este modo de transporte es ineficiente y requiere un elevado consumo energético, principalmente por las grandes caídas de presión.

Una alternativa ampliamente utilizada y más eficiente consiste en transportar el CO₂ en estado supercrítico. Este estado se alcanza cuando la presión y la temperatura superan el punto crítico de la sustancia, en el cual el fluido presenta viscosidad y compresibilidad similares a las de un gas, pero con densidades comparables a las de un líquido. Estas propiedades permiten movilizar y almacenar cantidades significativamente mayores de CO₂ que en su fase gaseosa.

En el caso del CO₂, el punto crítico corresponde a $T_c = 30.978^\circ\text{C}$ y $P_c = 73.773$ bar. Por esta razón, el transporte en este régimen requiere comprimir el CO₂ a presiones elevadas, siendo 74 bar el mínimo absoluto para superar el punto crítico (Bielka et al., 2023). Sin embargo, en la práctica se utilizan presiones del orden de 100 bar o superiores, con el fin de proporcionar un margen de seguridad adecuado frente a las caídas de presión a lo largo de los gasoductos (Kearns et al., 2021). En estas condiciones, el CO₂ se comporta como un fluido denso similar a un líquido, lo que permite su transporte de manera segura, estable y económicamente favorable. En este trabajo se considera que el CO₂ está en un contenedor en estado supercrítico con temperatura 30°C y una presión de 100 bar.

4.5 Estudio paramétrico

Mientras que en las etapas de validación previas se utilizaron condiciones operacionales de la literatura para asegurar la precisión del modelo, el análisis paramétrico se realizó en base a un trabajo anterior titulado “Optimización de producción costo - competitiva de metanol a partir de H₂ verde y CO₂ capturado” (Holloway, 2025). En este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura y la presión sobre el desempeño del mismo proceso, considerando un rango de temperaturas entre 220 y 300°C y presiones entre 50 y 100 bar.

Se determinó que la temperatura que minimiza el costo nivelado del metanol verde corresponde a 260°C, mientras que la presión óptima se ubicaba en el límite superior del rango evaluado (100 bar) (Holloway, 2025). Por esta razón, para el trabajo actual se decidió mantener la temperatura fija de 260°C como condición de referencia para el reactor de síntesis en las simulaciones de la planta, con el objetivo de enfocarse en el efecto de la presión sobre el proceso.

Bajo esta consideración, el estudio paramétrico se enfocó exclusivamente en ampliar el rango de presiones analizadas, extendiéndolo desde 100 hasta 340 bar con incrementos de 60 bar, como se observa en la Tabla 4.17. Además, se evaluaron dos flujos de alimentación al reactor, de 1 y 10 ton/h con el objetivo de analizar el efecto de la escala de operación sobre el desempeño del sistema y evaluar la consistencia del modelo frente a un aumento en la capacidad de procesamiento.

En cuanto a la composición de alimentación, se consideraron razones molares CO₂:H₂ de 1:3 y 1:10. La selección de estos valores se basó en antecedentes reportados por Bansode et al. (2014), quienes analizaron un amplio rango de relaciones molares 1:3 a 1:14 en condiciones de alta presión, 360 bar. En dicho estudio, la razón estequiométrica convencional de 1:3 mostró conversiones de CO₂ significativamente menores en comparación con condiciones con exceso de H₂. Particularmente, se observó que al incrementar la razón a 1:10 se produce un aumento sustancial en la conversión de CO₂ y en la selectividad a metanol, alcanzando valores cercanos al 95% y 98%, respectivamente, mientras que la formación de CO se ve fuertemente suprimida. Adicionalmente, para relaciones superiores a 1:10, las mejoras en conversión se vuelven marginales. En este contexto, la elección de las razones 1:3 y 1:10 permite comparar directamente un caso base estequiométrico con una condición optimizada reportada en la literatura, capturando así el impacto del exceso de H₂ sobre el proceso. A partir de estas variables se generaron 20 simulaciones, correspondientes a todas las combinaciones posibles entre presión, flujo de alimentación y razón de alimentación.

Tabla 4.17: Condiciones evaluadas en el estudio paramétrico del reactor de síntesis.

Variable	Valores
Temperatura (°C)	260
Presión (bar)	100 - 160 - 220 - 280 - 340
Flujo de alimentación (ton/h)	1 - 10
Razón molar CO ₂ :H ₂	1:3 - 1:10

4.6 Implementación de Design Specs

En las simulaciones realizadas en el *Software Aspen Plus* V.14 se utilizó la herramienta Especificaciones de diseño (*Design Specs*) con el objetivo de asegurar el cumplimiento de las condiciones de flujo y razón de alimentación definidas en el estudio paramétrico, evitando la iteración manual de variables y garantizando la consistencia entre los distintos casos simulados. Por esto se implementó dos especificaciones de diseño. La primera tuvo como finalidad mantener constante el flujo másico total de alimentación al reactor, independientemente de las variaciones internas del modelo asociadas a la conversión, separación y recirculación de corrientes. Para ello, se definió como variable objetivo el flujo másico total que ingresa al reactor, con valores de referencia de 1 000 y 10 000 kg/h, correspondientes a capacidades de alimentación de 1 y 10 ton/h, respectivamente, con una tolerancia de convergencia de 0.01.

La variable manipulada corresponde al flujo másico de alimentación de la corriente de CO₂ capturado en unidades de kg/h, permitiendo su variación en un rango entre 1 y 10 000 kg/h. De esta forma, el *Software Aspen Plus* V.14 ajusta automáticamente el flujo de CO₂ hasta cumplir con el flujo total de alimentación requerido al reactor.

La segunda especificación de diseño se utilizó para mantener constante la razón de alimentación CO₂:H₂. En este caso, la variable objetivo fue definida como la razón entre los flujos molares de entrada de CO₂:H₂, estableciendo valores objetivo de 0.3333, correspondiente a una razón 1:3, y de 0.1 para el caso 1:10, con una tolerancia de convergencia de 0.001.

La variable manipulada corresponde al flujo molar de la corriente de H₂ verde de alimentación, definido en un rango de variación entre 1 y 1 000 kmol/h. Mediante esta configuración, el *Software Aspen Plus* V.14 ajusta automáticamente el flujo de H₂ para cumplir con la razón de alimentación requerida en cada caso analizado. Para definir esta relación, se utilizó la opción de ingreso de expresiones mediante código *FORTRAN* disponible en la sección de la herramienta *Design Specs*.

La expresión utilizada se definió en la Ecuación (4.1):

$$\text{Razón} = \frac{IN_{\text{CO}_2}}{IN_{\text{H}_2}} \quad (4.1)$$

Donde IN_{CO_2} y IN_{H_2} corresponden a los flujos molares de entrada de CO_2 y H_2 , respectivamente.

Cabe destacar que se utilizaron flujos máscicos para el control del flujo total de alimentación al reactor, mientras que para la definición de la razón $\text{CO}_2:\text{H}_2$ se emplearon flujos molares. Esta decisión se debe a que la capacidad del proceso se define en términos de masa, mientras que la estequiometría de reacción depende de relaciones molares.

4.7 Costo nivelado

4.7.1 Estimación del CAPEX

La estimación de los costos de capital (CAPEX) se compone de las siguientes categorías: costos de equipos, infraestructura, costos administrativos, otros costos indirectos y contingencia.

Estimación del costo del reactor

Dado que el reactor de síntesis de metanol es el equipo de gran complejidad y relevancia económica del proceso, su costo fue estimado de manera indirecta. En el caso base, correspondiente a una presión de operación de 100 bar, se asumió que el costo del reactor representa el 30% del costo total de los equipos, supuesto coherente con estimaciones preliminares reportadas en la literatura para plantas de síntesis de metanol (Towler and Sinnott, 2021). Este supuesto se mantuvo constante a lo largo del estudio.

Asimismo, el servicio de enfriamiento consumido por el reactor no fue calculado directamente por el modelo de equilibrio implementado en el *Software Aspen Plus* V.14, por ello, se estimó el requerimiento térmico a partir de una simulación del reactor catalítico. Se calculó el costo anual de enfriamiento utilizando el precio de la utilidad correspondiente, en este caso agua, y luego manteniendo el valor constante en todos los escenarios evaluados para simplificar los costos

computacionales.

Factor de corrección por presión en el reactor

Para estimar el costo del reactor, modelado inicialmente como reactor de equilibrio sin costo asociado, se consideró importante considerar la variación de la presión. Para incorporar el efecto del aumento de la presión de operación sobre el costo del reactor, se aplicó un factor de corrección para representar el incremento de espesor y requerimientos mecánicos a mayores presiones de operación. Esta expresión expresada en la Ecuación (4.2) es comúnmente utilizada en estimaciones preliminares de costos de equipos a presión.

$$F_P = \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right)^n \quad (4.2)$$

Donde P corresponde a la presión de operación del reactor, P_{ref} es la presión de referencia del caso base, 100 bar, y n es un exponente empírico asociado al incremento de requerimientos mecánicos del equipo, cuyo valor se adoptó como 0.2, reportado en textos de estimación de costos de procesos (Towler and Sinnott, 2021). De esta manera, $C_{\text{Reactor},P}$ que corresponde al costo del reactor a una presión P se calculó según la Ecuación (4.3).

$$C_{\text{Reactor},P} = C_{\text{Reactor},100} \times F_P \quad (4.3)$$

Donde $C_{\text{Reactor},100}$ corresponde al costo estimado del reactor en el caso base.

El factor de presión se aplicó exclusivamente al reactor, dado que los costos de los demás equipos fueron obtenidos directamente desde *Aspen Plus Economic Analyzer*, el cual incorpora el efecto de la presión de operación en el dimensionamiento y costo de los equipos en función de las condiciones de operación simuladas.

Costos de equipos

Una vez corregido el costo del reactor por efecto de la presión, el costo total de los equipos para cada condición de operación se obtuvo mediante la suma de los equipos sin considerar el reactor y

el costo del reactor ajustado por la presión, como lo describe la Ecuación (4.4).

$$C_{\text{Total Equipos}} = C_{\text{Equipos sin reactor}} + C_{\text{Reactor},P} \quad (4.4)$$

Factor de transporte

El análisis económico fue realizado utilizando la estimación de costos del *Software Aspen Plus V.14* desde la herramienta *Aspen Plus Economic Analyzer*, el cual entrega costos de equipos en condiciones de referencia correspondientes a Estados Unidos. Para representar condiciones de instalación en Chile, se aplicó un factor de localización, con referencia al país más cercano según Towler and Sinnott (2021) que en este caso es Brasil, el cual tiene un valor de factor de 1.14, que fue aplicado al costo total de los equipos ya corregido por presión.

El costo de equipos instalados en Chile se calculó como la Ecuación (4.5).

$$C_{\text{equipos,Chile},P} = C_{\text{Total Equipos}} \times 1.14 \quad (4.5)$$

Cabe destacar que este factor se aplicó únicamente a los costos de equipos, y no a las demás categorías del CAPEX, tales como infraestructura, costos administrativos, contingencia u otros costos indirectos. El CAPEX fue utilizado para el cálculo de los indicadores económicos analizados en este estudio y se obtuvo mediante la suma del costo de equipos en Chile y las categorías de infraestructura, administrativos, contingencia y costos de diseño e ingeniería.

Por su parte, los costos operacionales (OPEX) consideran los gastos asociados a materias primas, reposición de catalizador, mano de obra operativa, servicios, mantenimiento, cargos operacionales y gastos generales y administrativos de la planta.

Con fines de análisis, estos costos se clasificaron en directos e indirectos. Los costos operacionales directos corresponden a la mano de obra operativa, mantenimiento y reposición de catalizador, mientras que los costos operacionales indirectos abarcan los gastos generales, administrativos y los cargos operativos.

Análisis de escenarios

Con el objetivo de evaluar la robustez del modelo económico frente a la incertidumbre en el costo de las materias primas, se realizó un análisis de sensibilidad considerando la variabilidad en los precios del H₂ verde y del CO₂ capturado. Para ello se definieron tres escenarios: un escenario base, un escenario optimista con una reducción del 50% en los precios del H₂ verde y del CO₂ capturado respecto al caso base, y un escenario pesimista con un aumento del 50% respecto al caso base. En el escenario base los costos de las materias primas se asumieron con un precio del H₂ verde de 3 USD/kg (Diario Motor, 2024) y 200 USD/ton para el CO₂ capturado desde fuentes industriales (Bos et al., 2020). Los valores utilizados en cada escenario se presentan en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18: Escenarios considerados para el análisis de sensibilidad de las materias primas.

Escenario	Variación	Precio H ₂ verde (USD/kg)	Precio CO ₂ capturado (USD/ton)
Optimista	-50%	1.5	100
Base	0%	3.0	200
Pesimista	+50%	4.5	300

Esta evaluación permite analizar cuanto varía el modelo económico frente a fluctuaciones significativas en el costo de las materias primas utilizadas.

4.8 Indicadores de desempeño del proceso

A continuación, se presentan las definiciones de los criterios utilizados ampliamente en la literatura para evaluar el desempeño de la síntesis de metanol a partir de CO₂, los cuales se utilizan en el actual estudio para permitir analizar de manera integrada el comportamiento técnico del reactor y la viabilidad económica de la producción de metanol verde (Kanuri et al., 2023).

En las ecuaciones (4.6), (4.8) y (4.9) se presentan de manera visual las definiciones de los indicadores de desempeño del proceso correspondientes a la conversión, selectividad y rendimiento. En las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.11) el símbolo $F_{i,j}$ corresponde al flujo molar del compuesto i en la corriente j , con j la corriente de entrada o la salida del reactor, con unidades de kmol/h (Kanuri et al., 2023).

- **Conversión:** Fracción del reactivo alimentado que es consumido durante la reacción química. Permite evaluar el grado de aprovechamiento de los reactivos y está directamente relacionado con la eficiencia del proceso y la necesidad de recirculación de corrientes no convertidas (Towler and Sinnott, 2021).

$$\text{Conversión \%} = \left(\frac{\text{Cantidad de reactivo consumido}}{\text{Cantidad de reactivo alimentado}} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

$$\text{Conversión CO}_2\% = \left[1 - \left(\frac{F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \right) \right] \times 100 \quad (4.7)$$

- **Selectividad:** Mide la proporción del producto deseado formado respecto del total de productos generados en el sistema. En la síntesis de metanol, una alta selectividad es fundamental para minimizar la formación de subproductos y reducir las exigencias de separación posterior (Smith, 2005).

$$\text{Selectividad \%} = \left(\frac{\text{Cantidad de producto deseado}}{\text{Cantidad de reactivo consumido}} \right) \times 100 \quad (4.8)$$

$$\text{Selectividad de CH}_3\text{OH \%} = \left[\frac{F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}}{F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}} + F_{\text{CO},\text{out}}} \right] \times 100 \quad (4.9)$$

- **Rendimiento:** Refleja la cantidad total de producto obtenido a partir de los reactivos alimentados, integrando los efectos combinados de la conversión y la selectividad. Este indicador permite comparar globalmente el desempeño del proceso bajo distintas condiciones de operación (Doble, 1984).

$$\text{Rendimiento \%} = \left(\frac{\text{Cantidad de producto obtenido}}{\text{Cantidad teórica de producto}} \right) \times 100 \quad (4.10)$$

$$\text{Rendimiento de CH}_3\text{OH \%} = \left[\frac{F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \right] \times 100 \quad (4.11)$$

- **Costo nivelado:** Indicador económico que representa el costo unitario de producción considerando, de manera integrada, los costos de inversión y los costos operativos a lo largo de la vida útil del proceso. Este indicador evalúa la viabilidad económica de proyectos, permite comparar tecnologías con diferentes estructuras y ayuda a tomar decisiones de inversión (Towler and Sinnott, 2021).

La Ecuación (4.12) muestra el costo nivelado, donde $\text{LCO}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ corresponde al costo nivelado del metanol expresado en USD/kg, CAPEX representa el costo de capital en USD, OPEX los

costos operacionales anuales en USD/año, $P_a(\text{CH}_3\text{OH})$ la producción anual de metanol en kg/año y N el horizonte temporal del análisis, considerado un período de análisis de 20 años.

$$\text{LCO}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\text{CAPEX} + \text{OPEX} \cdot N}{P_a(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot N} \quad (4.12)$$

Capítulo 5

Resultados

5.1 Validación del reactor de equilibrio

En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se presentan con líneas continuas los datos obtenidos del trabajo de tesis doctoral de Bansode et al. (2014) y con símbolos discontinuos los resultados de este trabajo.

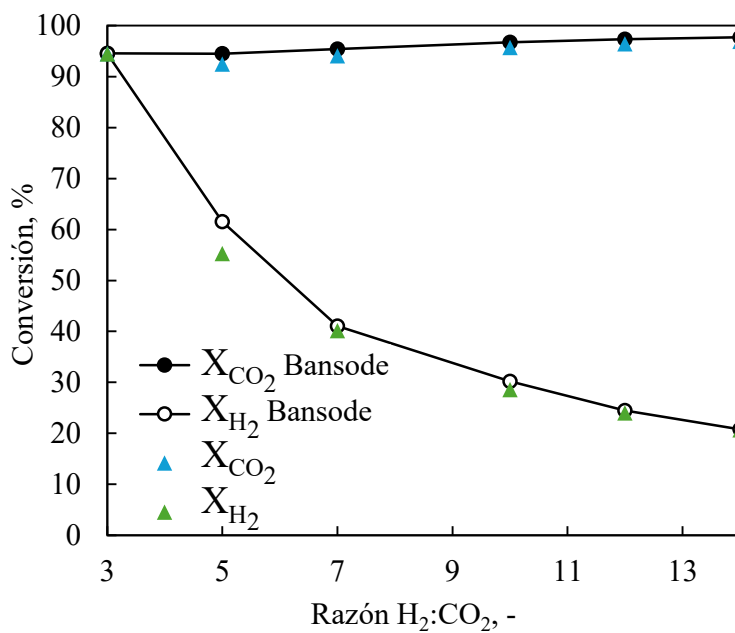


Figura 5.1: Resultado de las conversiones de CO₂ y de H₂ al variar la razón de alimentación en un reactor de equilibrio a P = 330 bar y T = 260°C.

En la Figura 5.1 se observan los resultados de conversión de CO_2 y H_2 en función de la razón de composición $\text{H}_2:\text{CO}_2$. Los datos obtenidos de la simulación del reactor de equilibrio simulado en el *Software Aspen Plus V.14* se comparan con los resultados teóricos de Bansode et al. (2014) y se distingue que ambos trabajos se asemejan, con un error relativo menor al 10%. Se destaca que la mayor diferencia se produce en la conversión de H_2 cuando la razón de alimentación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ es 5.

A medida que aumenta la razón de alimentación entre $\text{H}_2:\text{CO}_2$, la conversión de CO_2 aumenta hasta casi alcanzar una conversión del 100%, mientras que la conversión de H_2 disminuye desde un 94% hasta un 20%. Estos resultados tienen sentido y son coherentes con la teoría del equilibrio químico, debido a que al tener un exceso de H_2 , se desplaza el equilibrio hacia los productos, según el principio de Le Châtelier, ya que hay más reactivo disponible, favoreciendo la conversión de CO_2 , que pasa a ser el reactivo límite.

En la Figura 5.2 se analiza el resultado de la conversión al variar la temperatura entre 170 y 340°C, considerando presiones de 30, 182 y 330 bar, y las razones de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:3 y 1:10. Este análisis se realiza con el objetivo de evaluar la capacidad del *Software Aspen Plus V.14* en reproducir el efecto que tiene la temperatura sobre la conversión según lo reportado en la literatura.

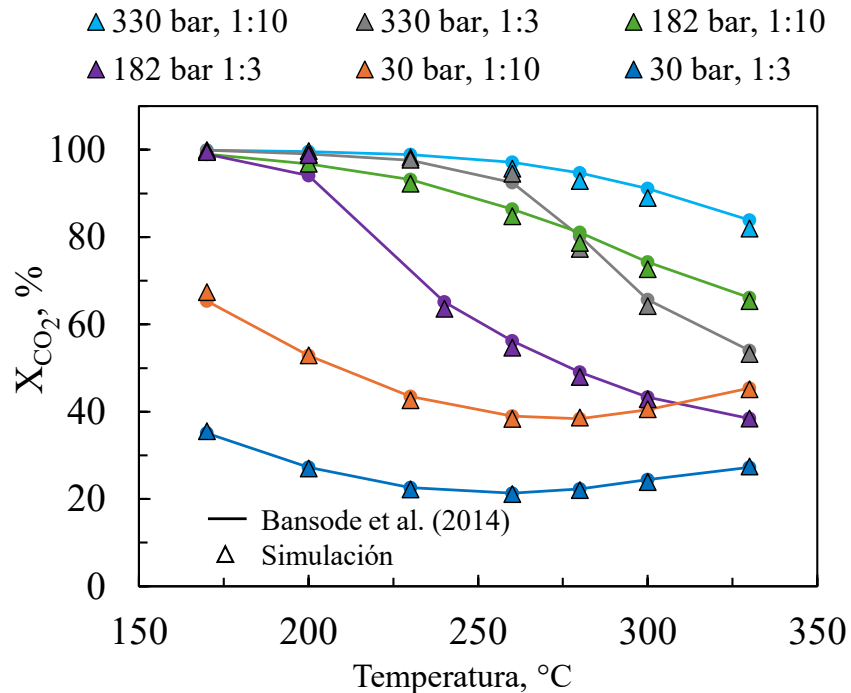


Figura 5.2: Resultado de la conversión de CO_2 al variar la temperatura en un reactor de equilibrio.

A partir de la Figura 5.2, se distingue que todos los resultados obtenidos desde la simulación siguen la misma tendencia del trabajo original, con un error relativo menor al 5%. La conversión más baja de CO_2 , cercana al 20%, se obtiene a 30 bar, 260°C y con una relación molar de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$. Al mantener la presión constante en 30 bar y aumentar la relación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, se observa el mismo comportamiento general: la conversión aumenta en los extremos del rango de temperaturas estudiado y disminuye cercano a los 250°C . Sin embargo, se evidencia un incremento significativo de los valores de la conversión de CO_2 , alcanzando un máximo de 65% a 170°C y disminuyendo a un 38% a 280°C .

Al analizar el comportamiento de la conversión a 182 y 330 bar se observa que bajo los 200°C se obtiene una conversión de CO_2 cercana al 100%, mientras que al incrementar hasta 330°C provoca una disminución en la conversión. Esto evidencia el efecto de la temperatura, donde condiciones más bajas favorecen el equilibrio hacia la formación de productos, dado el carácter exotérmico de la reacción. Al incrementar la presión de operación desde 30 hasta 182 y 330 bar, se observa un aumento sostenido en la conversión de CO_2 . Esto se debe a que, a altas presiones, el metanol y el agua se condensan, disminuyendo su presencia en la fase gaseosa y favoreciendo la formación de productos. En este contexto, la razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:10 ofrece mejores resultados en conversión que la razón 1:3 bajo las mismas condiciones de presión y temperatura debido a que el exceso de H_2 aumenta la concentración de reactivos y termodinámicamente logra el desplazamiento del equilibrio hacia los productos por el principio de Le Châtelier.

De manera análoga a la figura anterior, la Figura 5.3 muestra el efecto de la temperatura, en el rango de 160 a 340°C , sobre la selectividad a metanol, para presiones de 30, 182 y 330 bar, y razones de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:3 y 1:10.

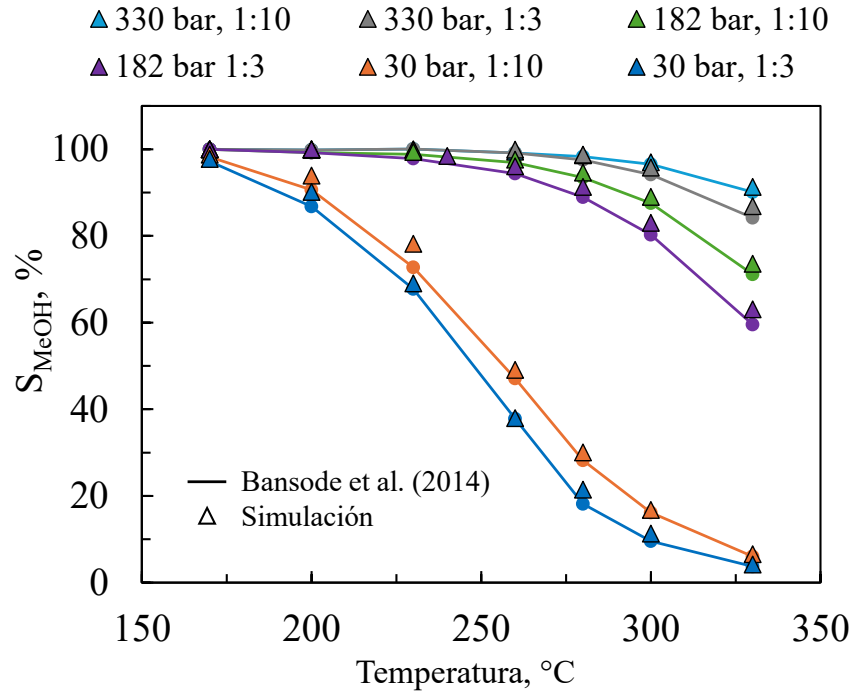


Figura 5.3: Resultado de la selectividad de metanol al variar la temperatura en un reactor de equilibrio.

De la Figura 5.3 se aprecia que los resultados siguen la tendencia del trabajo de Bansode et al. (2014), con un error relativo menor al 18%. La selectividad de metanol más baja, cercana al 5%, se obtiene a 30 bar, 330°C y con una relación molar de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$. Al mantener la presión constante y aumentar la relación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, se distingue el mismo comportamiento, aumentando levemente el resultado.

Por otra parte, al aumentar la presión de operación del reactor de equilibrio a 182 o 330 bar se observa un cambio significativo en el comportamiento. A altas presiones la selectividad alcanza valores cercanos al 100% a temperaturas entre 170 y 200°C, mientras que al incrementa la temperatura, disminuye hasta alcanzar un valor mínimo de 60%.

De estos resultados se puede considerar que al trabajar con un reactor de equilibrio es más beneficioso en términos de conversión de CO_2 y selectividad de metanol trabajar a una presión de 330 bar, a temperaturas cercanas entre los 170 y 200°C y a una razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$.

5.2 Validación cinética

5.2.1 Modelo Bussche and Froment, 1996

En la Figura 5.4 se presentan con líneas continuas los datos obtenidos de la publicación original de Bussche and Froment (1996), y los resultados del reactor con la cinética implementada en el *Software Aspen Plus V.14*, representados mediante símbolos discontinuos.

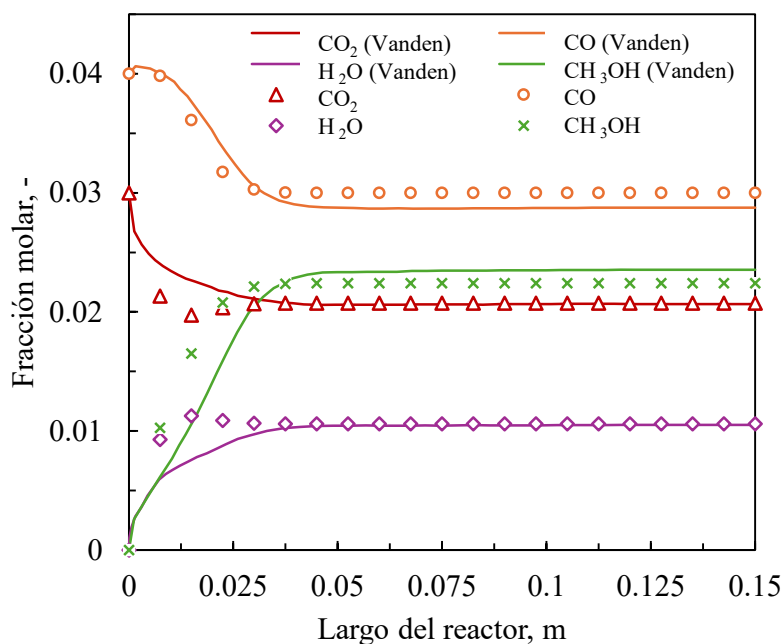


Figura 5.4: Validación del modelo cinético (Bussche and Froment, 1996).

Los resultados obtenidos en la simulación poseen un comportamiento similar al observado en la literatura (Bussche and Froment, 1996). Sin embargo, se distingue que en el caso del producto CO el resultado está subestimado, mientras que el CH_3OH está sobreestimado. Esto afecta a la sobreestimación del resultado de la selectividad del metanol, que depende de estos dos componentes. Estas diferencias son más notorias en el inicio del reactor, con errores relativos que varían entre el 3 y 10% y luego van disminuyendo hasta estabilizarse. Las discrepancias observadas se pueden atribuir a la diferencia en las energías de activación, que fueron reajustadas por Mignard and Pritchard (2008) para para lograr un mejor ajuste a los datos experimentales y ampliar el rango de validez del modelo hasta 75 bar. A pesar de estas diferencias, los errores obtenidos son menores o iguales al 10%, por lo que se consideran los resultados suficientes para los fines de este trabajo y que reproducen adecuadamente las tendencias reportadas en la literatura, así que la cinética implementada se considera validada.

5.2.2 Modelo Graaf, 1988

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de la literatura reportados por Adil and Rao (2022) para la composición de salida del reactor, junto con los valores obtenidos mediante la implementación de las cinéticas de Bussche and Froment (1996) y de Graaf et al. (1988) en el *Software Aspen Plus* V.14.

Tabla 5.1: Comparación de la composición de salida: Datos de literatura y resultados de validación mediante los modelos cinéticos de Bussche and Froment (1996) y de Graaf et al. (1988).

Comp. final mol %	Literatura	Simulación		Simulación	
		VBF	Error VBF	Graaf	Error Graaf
CO ₂	0.0209	0.0207	0.7%	0.0202	3.0%
CO	0.0290	0.0300	3.4%	0.0301	3.7%
H ₂ O	0.0106	0.0106	0.0%	0.0111	4.7%
CH ₃ OH	0.0236	0.0224	5.0%	0.0229	3.1%

De la Tabla 5.1 se observa que los valores de literatura son similares a los resultados obtenidos a través de la simulación, con errores relativos inferiores al 6%, lo que indica una adecuada reproducibilidad de los resultados reportados por Adil and Rao (2022). Por lo tanto, se considera que ambas cinéticas se encuentran validadas para su aplicación en el modelado del proceso de hidrogenación de CO₂ a metanol.

5.3 Cinética de reacción a alta presión

5.3.1 Modelo Bussche and Froment, 1996

A continuación, en las figuras 5.5 y 5.6 se presentan los resultados de conversión de CO₂, conversión de H₂, selectividad de metanol y selectividad de CO en función de la variación de la temperatura en un rango de 170 y 300°C, las líneas continuas corresponden a los valores obtenidos de la literatura, mientras que los símbolos discontinuos representados por triángulos son los resultados simulados en el *Software Aspen Plus* V.14.

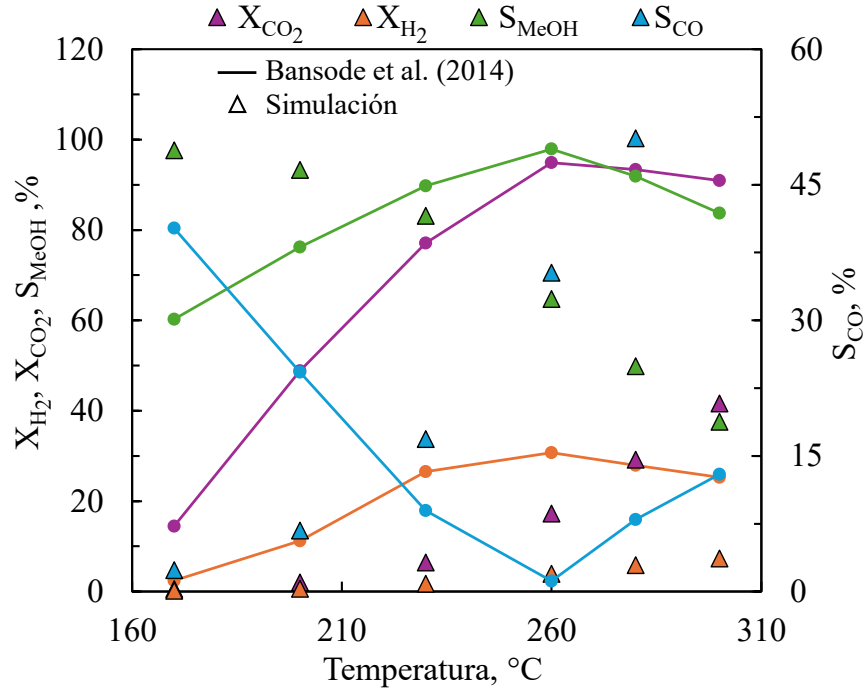


Figura 5.5: Validación del modelo cinético de Bussche and Froment (1996) a alta presión con factores cinéticos originales (Bansode et al., 2014).

En la Figura 5.5 se observa que la cinética propuesta por Bussche and Froment (1996) (VBF) no logra predecir adecuadamente el comportamiento experimental reportado por Bansode and Urakawa (2014) a alta presión, 360 bar. Incluso, algunos resultados simulados presentan una tendencia opuesta a la observada experimentalmente. Con los parámetros cinéticos originales, la simulación no reproduce la tendencia de los datos experimentales, obteniéndose errores relativos superiores al 50%.

Ante esta diferencia, se procedió a ajustar el factor cinético con el objetivo de disminuir el error a la temperatura de 170°C. Inicialmente, los factores cinéticos considerados correspondían a valores unitarios. El ajuste realizado implicó una modificación en su magnitud, distinta para cada caso, tal como se presenta en las ecuaciones (5.1) y (5.2). Tras diversas iteraciones manuales, se determinó que estos valores corregidos permiten mejorar significativamente el ajuste del modelo. Al incorporar estos factores de corrección en la cinética para todo el rango de temperaturas analizado se obtuvieron los resultados presentes en la Figura 5.6.

$$k_{MeOH-CO_2} = 900 \text{ kmol s}^{-1} \text{ kg}_{cat} \quad (5.1)$$

$$k_{RWGS} = 100 \text{ kmol s}^{-1} \text{ kg}_{cat} \quad (5.2)$$

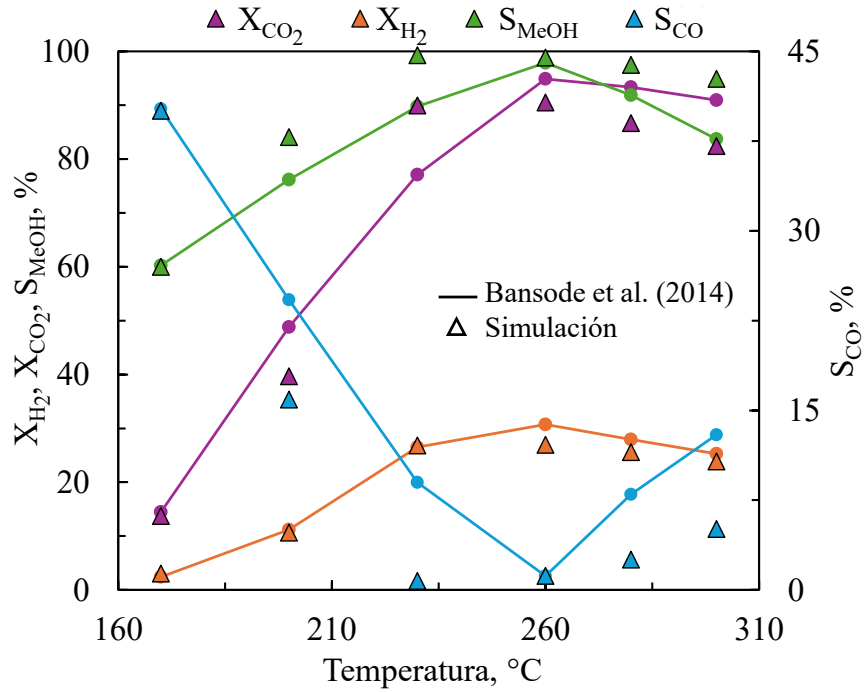


Figura 5.6: Validación del modelo cinético de Bussche and Froment (1996) a alta presión considerando factores cinéticos corregidos (Bansode et al., 2014).

Se observa en la Figura 5.6 que la cinética ajustada logra reproducir adecuadamente la tendencia experimental, con errores relativos menores al 20% para la conversión de CO₂, la conversión de H₂ y la selectividad a metanol. Estos resultados demuestran que la cinética original de VBF no modela correctamente el comportamiento del sistema fuera del rango de presión para el cual fue desarrollada, siendo necesario modificar sus parámetros al extender el análisis a presiones más elevadas. En consecuencia, se sugiere que futuras investigaciones experimentales reevalúen los parámetros cinéticos de VBF para condiciones de alta presión, con el fin de desarrollar modelos más representativos y predictivos del proceso de hidrogenación de CO₂ a metanol.

5.4 Análisis paramétrico

En esta sección se presentan las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 que corresponden a los resultados de la conversión de CO₂, la selectividad y el rendimiento del metanol respectivamente en función de la presión en un rango de 100 y 340 bar. En las figuras los símbolos circulares corresponden a un

flujo de entrada al reactor de 1 ton/h, mientras que los símbolos cuadrados un flujo de 10 ton/h. Se utilizaron tonalidades para cada indicador de desempeño donde el color claro corresponde a una razón de composición de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ y el color oscuro a una razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$. Se considera que la temperatura de operación se mantiene constante a 260°C .

5.4.1 Conversión

En la Figura 5.7 se presenta la variación de la conversión de CO_2 en función de la presión.

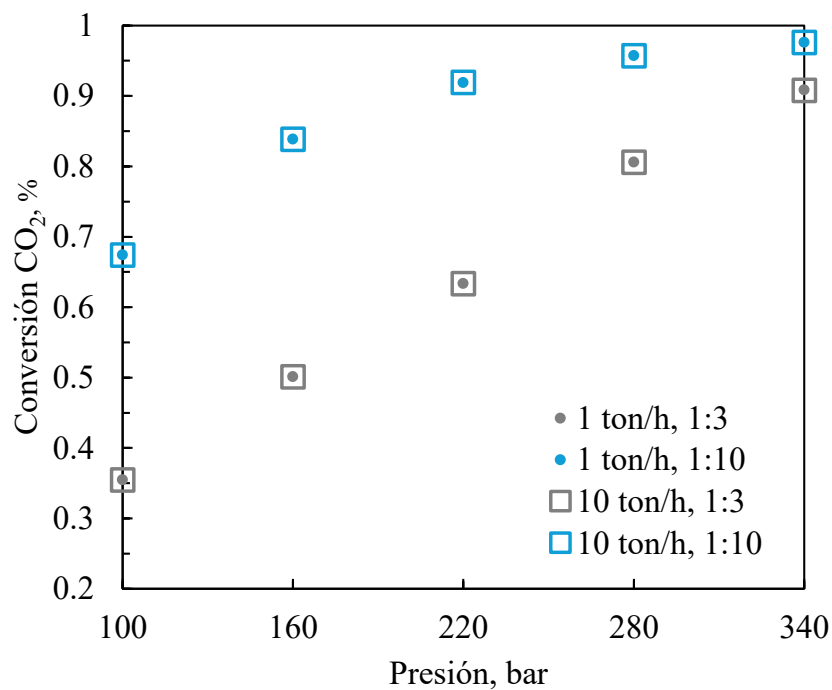


Figura 5.7: Resultados de conversión de CO_2 en función de la presión en reactor de equilibrio.

En todos los casos estudiados se visualiza que, a medida que se incrementa la presión, la conversión de CO_2 aumenta. Se observa que al variar el flujo de entrada al reactor, manteniendo la misma razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ no genera cambios apreciables en la conversión de CO_2 , tanto así que se aprecia un solapamiento de los resultados. Este comportamiento indica que, en el rango de las condiciones evaluadas, el desempeño del reactor está dominado por el equilibrio químico, más que por efectos asociados al flujo o al tiempo de residencia, lo cual es consistente con el uso de un reactor de equilibrio.

Por otro lado, al analizar una presión y un flujo fijo, se distingue que aumentar la razón de

entrada al reactor $\text{CO}_2:\text{H}_2$ desde 1:3 a 1:10, incrementa la conversión. Por ejemplo, a una presión de 100 bar, la conversión aumenta desde aproximadamente un 35% hasta valores cercanos al 70%.

A lo largo del rango de presión estudiado se mantiene una separación entre las curvas. Sin embargo, dicha diferencia se reduce a presiones elevadas. En particular, a una presión de 340 bar, la conversión pasa desde un 90% para una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ hasta aproximadamente un 97% a una razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$.

A partir de esto, las mayores conversiones de CO_2 se alcanzan a altas presiones y a una razón de alimentación de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, independiente del flujo estudiado.

5.4.2 Selectividad

En la Figura 5.8 se muestra la tendencia de la selectividad de metanol en función de la presión para las distintas condiciones de alimentación evaluadas.

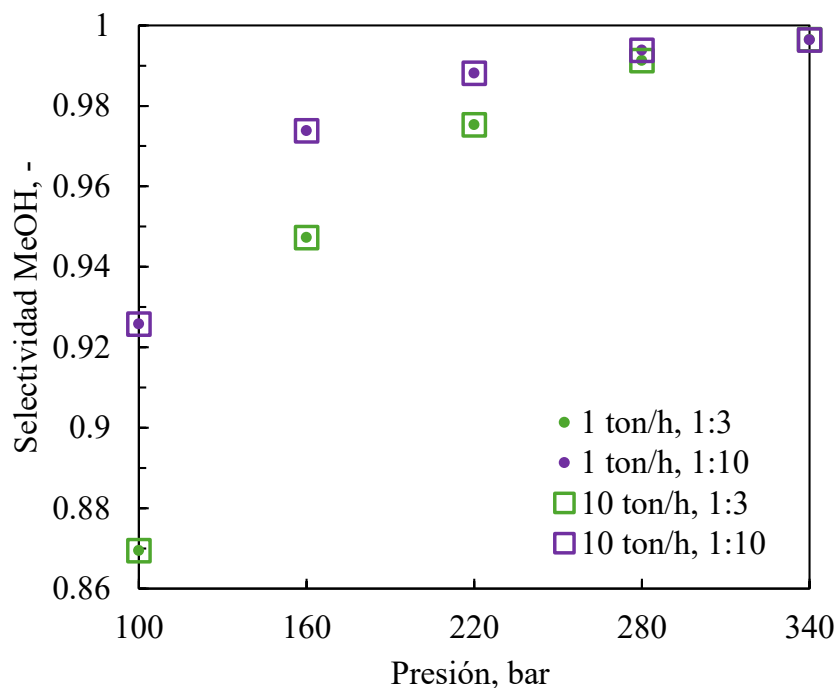


Figura 5.8: Resultados de selectividad de metanol en función de la presión en reactor de equilibrio.

En general, se observa que al incrementar la presión aumenta la selectividad hacia metanol, mientras que la selectividad hacia CO disminuye. Este comportamiento es consistente con el

desplazamiento del equilibrio químico hacia la formación de metanol a altas presiones. En la siguiente Tabla 5.2 se presentan los valores correspondientes a la selectividad de metanol y CO, dado que son los únicos productos que contienen carbono, sus selectividades son complementarias. La formación de CO se asocia principalmente a la reacción RWGS, que compite con la reacción de síntesis de metanol a partir de CO₂ e H₂.

Tabla 5.2: Selectividad de metanol y CO para distintas presiones, razones de alimentación CO₂:H₂ y flujos de alimentación en el reactor de equilibrio.

Presión	Razón	Flujo	Selectividad MeOH	Selectividad CO
100	1-3	1 ton/h	86.94%	13.06%
100	1-3	10 ton/h	86.94%	13.06%
100	1-10	1 ton/h	92.58%	7.42%
100	1-10	10 ton/h	92.58%	7.42%
160	1-3	1 ton/h	94.73%	5.27%
160	1-3	10 ton/h	94.73%	5.27%
160	1-10	1 ton/h	97.39%	2.61%
160	1-10	10 ton/h	97.39%	2.61%
220	1-3	1 ton/h	97.53%	2.47%
220	1-3	10 ton/h	97.53%	2.47%
220	1-10	1 ton/h	98.82%	1.18%
220	1-10	10 ton/h	98.82%	1.18%
280	1-3	1 ton/h	99.13%	0.87%
280	1-3	10 ton/h	99.13%	0.87%
280	1-10	1 ton/h	99.38%	0.62%
280	1-10	10 ton/h	99.38%	0.62%
340	1-3	1 ton/h	99.65%	0.35%
340	1-3	10 ton/h	99.65%	0.35%
340	1-10	1 ton/h	99.64%	0.36%
340	1-10	10 ton/h	99.64%	0.36%

Al analizar los resultados a una presión de 100 bar, manteniendo constante el flujo de alimentación, se observa el efecto de la razón de composición CO₂:H₂. Al aumentar la razón de composición desde 1:3 hasta 1:10, la selectividad hacia metanol se incrementa desde aproximadamente 87% hasta cerca de 93%. Este comportamiento indica que un exceso de hidrógeno favorece la reacción de síntesis de metanol frente a la formación de CO.

Por otra parte, se distingue que la escala del flujo de alimentación no influye en la selectividad de metanol cuando se mantiene constante la presión y la razón de alimentación, obteniéndose valores idénticos, lo que se puede visualizar con la superposición de las curvas de 1 ton/h y 10 ton/h. Este

comportamiento se explica por el uso de un reactor de equilibrio, en el cual la composición final depende de las condiciones termodinámicas del sistema y de la composición de la alimentación, por lo que cambios en el flujo no modifican la selectividad.

Además, se observa que a presiones elevadas las diferencias asociadas a la razón de alimentación se vuelven menos significativas, alcanzándose selectividades de metanol cercanas al 99% para las condiciones evaluadas a 280 y 340 bar. Esto refleja que, bajo condiciones de alta presión, el equilibrio del sistema favorece fuertemente la formación de metanol, independientemente del flujo de alimentación y de la razón de composición considerada. En consecuencia, el aumento de la selectividad hacia metanol implica una disminución proporcional en la selectividad hacia CO, reflejando la competencia entre ambas rutas de reacción.

5.4.3 Rendimiento

A continuación, en la Figura 5.9, se presenta el comportamiento del rendimiento de metanol en función de la presión.

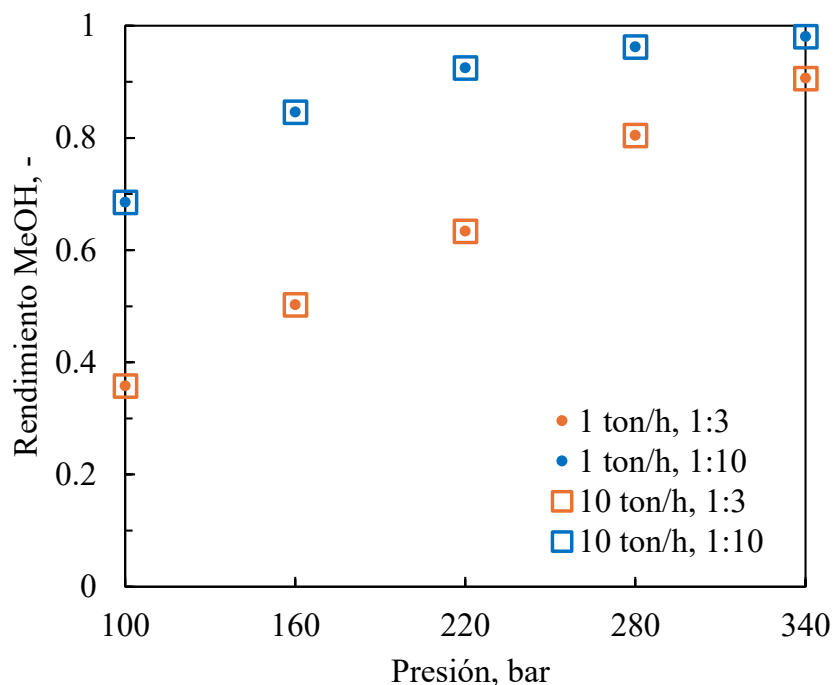


Figura 5.9: Resultados del rendimiento del metanol en función de la presión en reactor de equilibrio.

En la Figura 5.9, al igual que en los indicadores anteriores, se observa que el rendimiento

aumenta de manera sostenida al incrementar la presión, lo cual se asocia al desplazamiento del equilibrio hacia la formación de metanol bajo condiciones de alta presión.

Al analizar diferentes flujos de entrada manteniendo constante la razón de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2$, se observa un solapamiento de las curvas, lo que indica que el rendimiento no se ve afectado por el flujo en el rango estudiado. Esto es consistente con un sistema controlado por equilibrio, donde la conversión y el rendimiento dependen principalmente de las condiciones termodinámicas y no del caudal de alimentación.

En cambio, al mantener el flujo y variar la razón de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2$ se observa que a bajas presiones existen diferencias significativas en el rendimiento, con valores de 0.35 para una razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ y 0.68 para una razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$. A medida que se incrementa la presión, estas diferencias disminuyen, obteniéndose rendimientos de 0.9 y 0.98 respectivamente, lo que se evidencia con las curvas, las cuales tienden a valores de rendimiento similares a altas presiones. Esto se debe por la competencia entre la reacción de síntesis de metanol desde CO_2 y la reacción inversa de desplazamiento de gas - agua (RWGS), la cual favorece la formación de CO y limita el rendimiento a metanol, especialmente a bajas presiones.

A una presión de 100 bar, el rendimiento posee valores cercanos al 40% para una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, mientras que se aproxima a un rendimiento del 70% para una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$. A presiones más elevadas, esta diferencia se reduce, alcanzándose a 340 bar rendimientos del orden del 90% y 98% para razones de 1:3 y 1:10, respectivamente.

El mayor rendimiento a metanol se obtiene a altas presiones y a una razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, siendo independiente del flujo de entrada al reactor.

En conjunto, el análisis paramétrico de la conversión de CO_2 , la selectividad y el rendimiento de metanol muestra que la presión es la variable de mayor impacto en el desempeño del reactor bajo las condiciones evaluadas. El aumento de la presión favorece el desplazamiento del equilibrio químico hacia la formación de metanol, incrementando simultáneamente la conversión y la selectividad. Asimismo, se observa que la razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2$ tiene un efecto relevante principalmente a bajas y medias presiones, mientras que se atenúa a presiones elevadas. Por otro lado, las variaciones en el flujo de entrada no generan cambios significativos en ninguno de los indicadores analizados, lo que confirma que el sistema opera en un régimen dominado por el equilibrio. En consecuencia, las condiciones que maximizan el desempeño del proceso corresponden a altas presiones y a una razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, independientemente del flujo estudiado.

5.5 Requerimiento energético de los servicios

El proceso de producción de metanol requiere energía para la operación de los distintos equipos involucrados. A continuación, se evalúan los requerimientos energéticos asociados a los servicios del proceso, considerando los intercambiadores de calor que operan con calefacción o enfriamiento, así como los compresores que demandan energía eléctrica.

La Figura 5.10 presenta algunos resultados de potencia en MW para algunos casos representativos, mientras que la 5.11 muestra la distribución porcentual del consumo energético en términos en función de la presión. Particularmente, la Figura 5.11 a) corresponde al caso con flujo de alimentación de 1 ton/h y relación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, mientras que la Figura 5.11 b) corresponde al caso con flujo de 10 ton/h y relación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$.

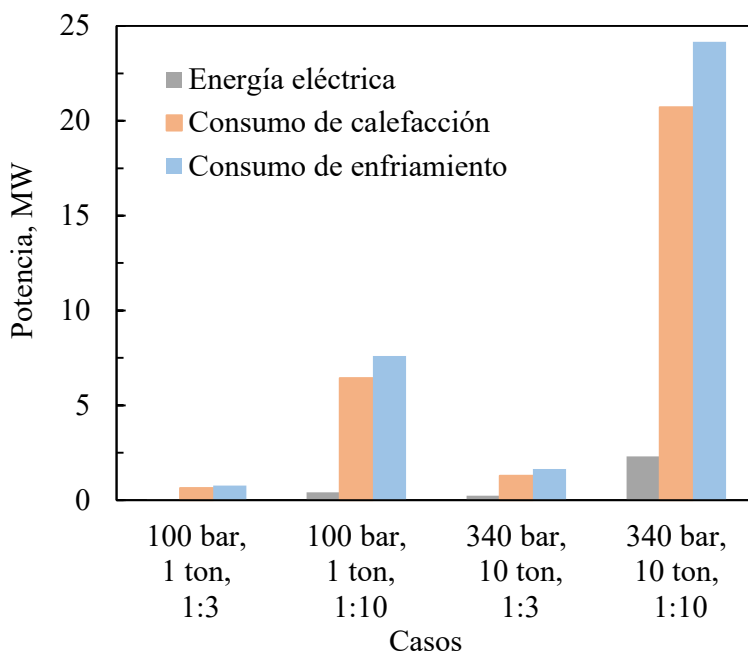


Figura 5.10: Distribución de la energía eléctrica, consumo de calefacción y enfriamiento en ciertos casos simulados.

En la Figura 5.10 se observa el efecto de la presión, el flujo y la composición de alimentación del reactor. Al aumentar la presión desde 100 a 340 bar, la potencia eléctrica se incrementa debido a la incorporación de una bomba para el CO_2 líquido, de un compresor y un intercambiador de calor adicional en el tren de compresión de H_2 .

En términos térmicos, el aumento más significativo se observa en el caso correspondiente a 340

bar, un flujo de alimentación de 10 ton/h y una razón molar $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$. Este incremento se explica principalmente por el aumento del flujo total que circula por el proceso, lo que eleva las cargas térmicas requeridas en los intercambiadores de calor. Además, el exceso de H_2 implica que una fracción significativa del gas no reacciona en el reactor y debe ser calentada hasta la temperatura de operación y posteriormente enfriada. Como consecuencia, el sistema transporta mayores cantidades de calor sensible, presentando un mayor consumo térmico en comparación con los casos de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$.

Adicionalmente, la simulación a 340 bar requiere una etapa adicional de compresión y enfriamiento en el acondicionamiento del H_2 a diferencia de las otras presiones evaluadas, lo que contribuye a incrementar las cargas térmicas requeridas tanto para calefacción como para enfriamiento.

Por otra parte, se observa que el consumo de enfriamiento es mayor que el de calefacción. Este comportamiento se explica principalmente por el carácter exotérmico de la síntesis de metanol y por el calor generado durante las etapas de compresión del H_2 , lo que requiere remover energía térmica adicional mediante los intercambiadores de calor.

La implementación de estrategias de integración térmica permitiría recuperar parte de este calor y reducir los requerimientos de servicios externos de calefacción y enfriamiento. Por lo tanto, la integración de calor se presenta como una alternativa recomendable para mejorar la eficiencia energética del proceso.

Los requerimientos térmicos aumentan en términos absolutos al incrementarse la presión, el flujo y el exceso de H_2 . Sin embargo, este aumento ocurre de manera relativamente proporcional entre los distintos servicios, por lo tanto, no se modifica significativamente la distribución relativa. Esto se debe a que el consumo asociado al enfriamiento continúa siendo el principal contribuyente a la demanda energética total del proceso, tendencia que se confirma en la distribución porcentual mostrada a continuación en la Figura 5.11.

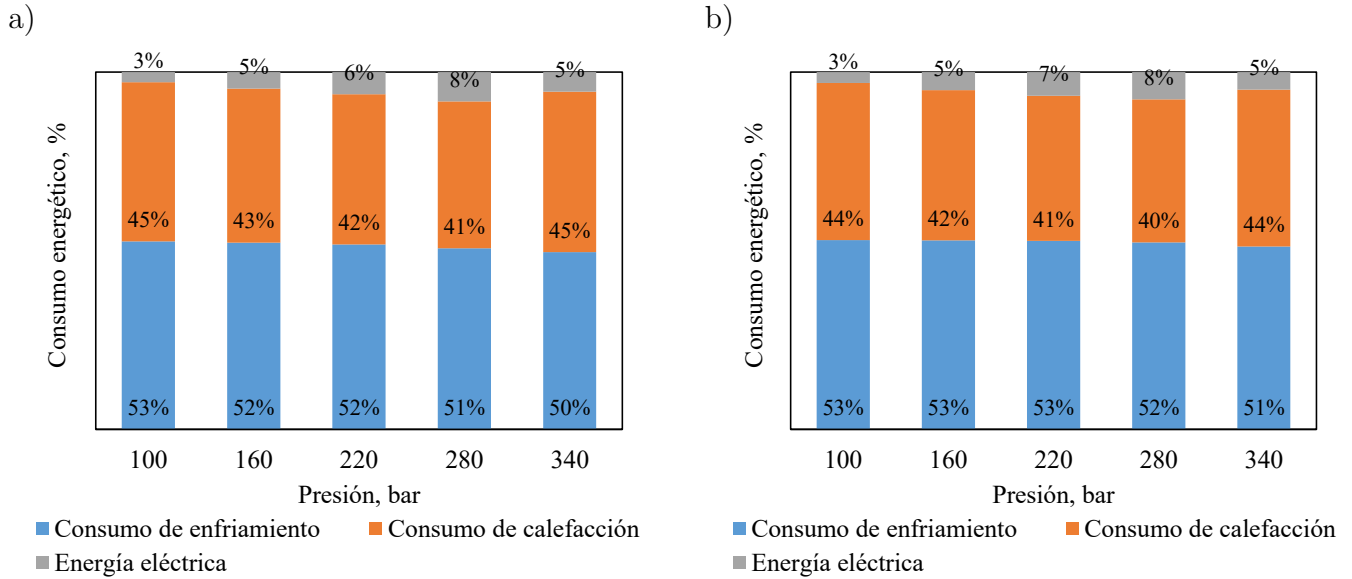


Figura 5.11: Distribución porcentual del consumo energético a) Flujo de 1 ton/h y CO₂:H₂ = 1:3, b) Flujo de 10 ton/h y CO₂:H₂ = 1:10.

Tanto en la Figura 5.11 a) como en la b) se observa que el servicio con mayor demanda energética corresponde al enfriamiento. En los distintos escenarios evaluados, la distribución de la potencia requerida se mantiene aproximadamente en un 50 - 53% para el enfriamiento, un 40 - 46% para la calefacción y entre un 3 - 8% para la energía eléctrica. Esto indica que la mayor carga energética del proceso está asociada a la remoción de calor necesaria para la posterior separación de productos.

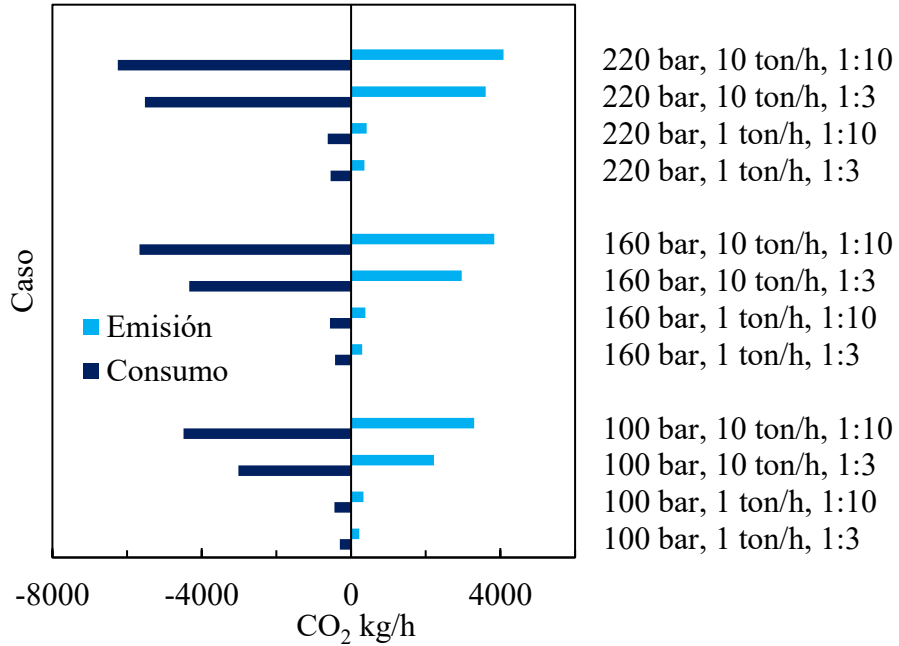
5.6 Análisis emisiones de CO₂

Se debe recordar que el proceso utiliza CO₂ capturado como materia prima, el cual, para el análisis de las emisiones de CO₂ es considerado como consumo. No obstante, el proceso también genera emisiones indirectas de CO₂, asociadas principalmente al uso de servicios auxiliares, tales como compresión y requerimientos energéticos.

A partir del consumo y de las emisiones asociadas al proceso que se presentan en la Figura 5.12, se calcularon las emisiones netas de CO₂ generadas durante la producción de metanol verde, las cuales se muestran en la Figura 5.13. Para la representación de los balances de CO₂ se utilizaron gráficos de barras horizontales con el eje centrado en cero, lo que permite distinguir claramente entre el consumo de CO₂ (valores negativos) y las emisiones (valores positivos). Las simulaciones fueron

divididas y ordenadas con el fin de facilitar la comparación visual entre las distintas condiciones de operación.

a)



b)

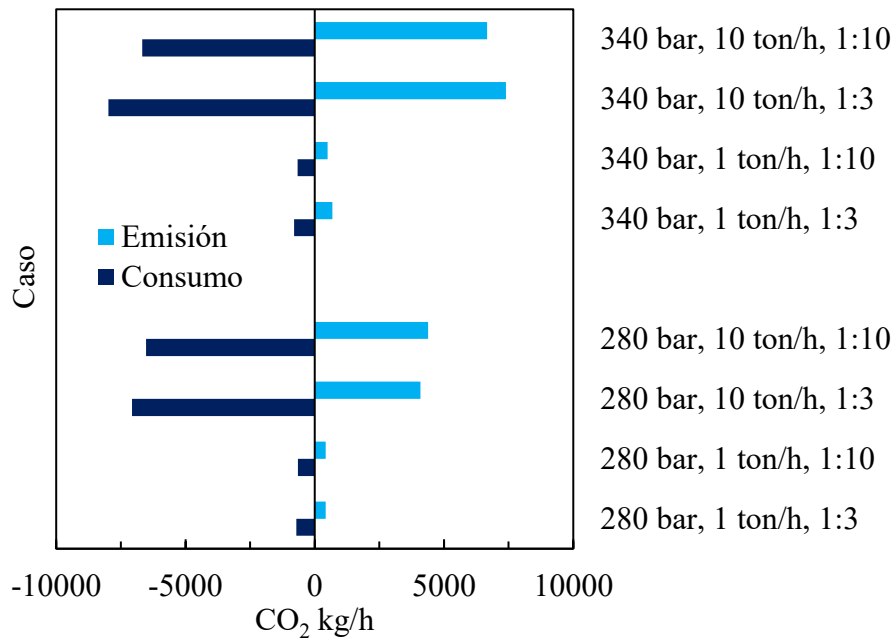


Figura 5.12: Balance de consumo y emisiones de CO₂ a las presiones a) 100 - 160 - 220 bar y b) 280 - 340 bar.

En la Figura 5.12 a) correspondiente al rango de bajas presiones, 100 - 160 - 220 bar, se observa que el patrón de consumo y emisiones de CO₂ se mantiene consistente entre las distintas condiciones analizadas, variando principalmente la magnitud del balance. En este rango, al evaluar un flujo de 1 ton/h con una razón de alimentación al reactor de 1:3, se consume y se emite una menor cantidad de CO₂ en comparación con otras simulaciones. Por el contrario, se observa un mayor consumo y emisión de CO₂ cuando se trabaja con un flujo de 10 ton/h y una razón de alimentación al reactor de 1:10.

Por otro lado, en la Figura 5.12 b), el rango de altas presiones, 280 - 340 bar, se observa un cambio en el comportamiento. Se tiene un incremento del consumo de CO₂ cuando se trabaja con un flujo de 10 ton/h y una razón de alimentación al reactor de 1:3.

En la Figura 5.13 a) y b), todas las emisiones netas de CO₂ son negativas, lo cual es favorable para el proceso, ya que indica que se consume más CO₂ capturado del que se emite por el uso de servicios.

En el rango de bajas presiones, 100 - 160 - 220 bar, mostrado en la Figura 5.13 a) se observa que, al aumentar la presión, el flujo y la razón de alimentación, las emisiones netas de CO₂ tienden a ser más negativas. Sin embargo, en el rango de altas presiones 280 - 340 bar, se evidencia un cambio en la tendencia del balance de emisiones netas de CO₂. En este rango, los casos con una razón de alimentación CO₂:H₂ de 1:3 y un flujo de alimentación de 10 ton/h presentan las menores emisiones netas, mientras que el uso de razones más elevadas de H₂ no conduce a mejoras adicionales desde el punto de vista ambiental.

Cabe destacar que a una presión de 340 bar, un flujo de 10 ton/h y una razón de composición CO₂:H₂ = 1:10, se obtiene un balance de emisiones netas de CO₂ cercano a cero, comportamiento que no se observa en los demás casos evaluados. Este resultado indica que, bajo estas condiciones específicas, el consumo de CO₂ capturado como materia prima compensa casi totalmente las emisiones indirectas del proceso.

Finalmente del punto de vista ambiental, todos los resultados obtenidos presentan emisiones netas de CO₂ negativas, lo que confirma el potencial del proceso como alternativa de descarbonización.

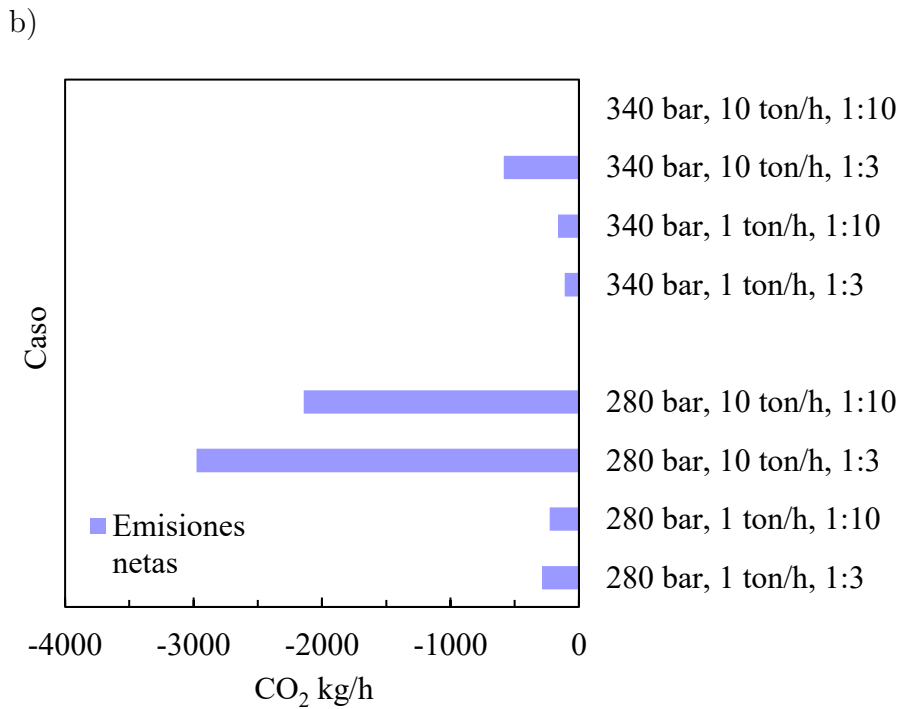
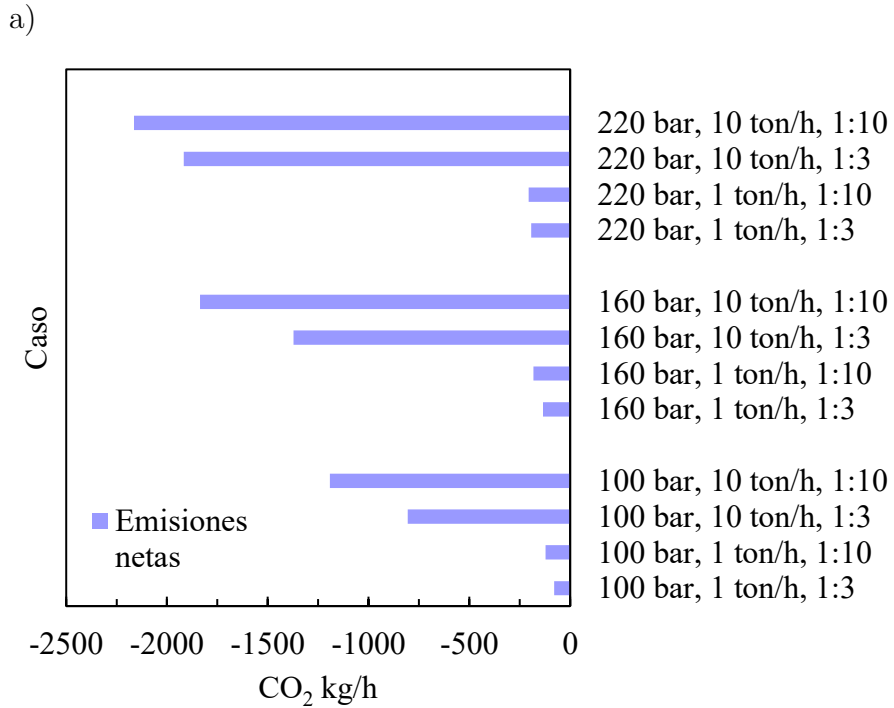


Figura 5.13: Emisiones netas de CO₂ a las presiones a) 100 - 160 - 220 bar y b) 280 - 340 bar.

5.7 Análisis económico

5.7.1 Costos de Capital (CAPEX)

En la Figura 5.14 se presenta la tendencia de los costos de capital en función de la presión de operación del reactor.

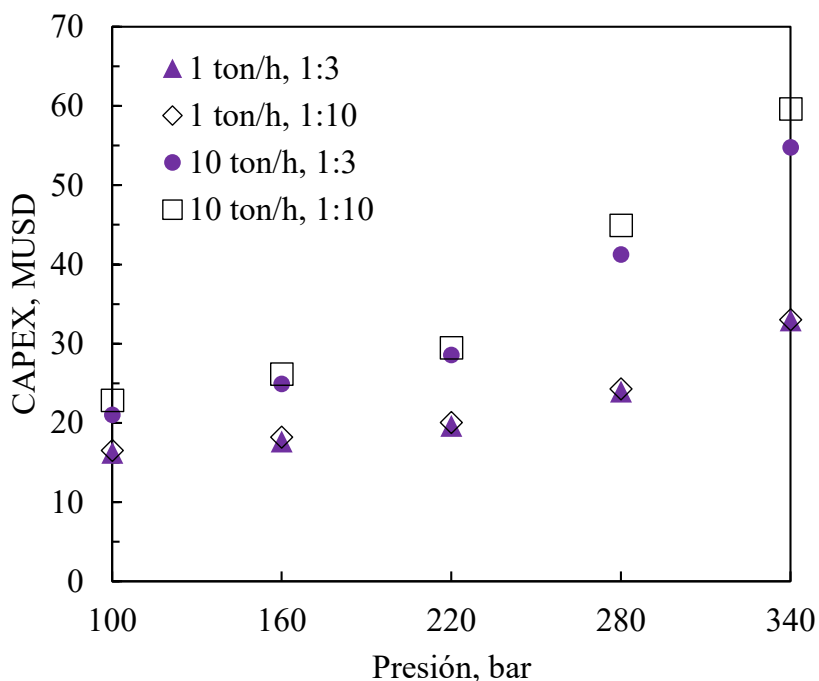


Figura 5.14: Costos de capital en función de la presión de operación del reactor.

En términos generales se observa que para todos los casos aumentar la presión de operación del reactor incrementa el valor de los costos de capital. Al analizar el efecto de la variación del flujo, se aprecia a 100 bar, una razón de composición de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ y 1 ton/h, el CAPEX es 16 MUSD, mientras que a 10 ton/h manteniendo las otras variables es 21 MUSD. De manera similar, a 220 bar el CAPEX aumenta de 20 MUSD a 29 MUSD para los mismos escenarios. Por esto a bajas presiones, 100 y 220 bar, pasar de 1 ton/h a 10 ton/h aumenta el CAPEX en un factor cercano a 1.3 o 1.4. Sin embargo, a medida que va aumentando la presión, desde 280 bar en adelante, las curvas de 10 ton/h se van separando de las de 1 ton/h, por tener un incremento más pronunciado. A una presión de operación del reactor de 340 bar y una razón de composición de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, para un flujo de 1 ton/h el CAPEX es 33 MUSD, mientras que para un flujo de 10 ton/h el CAPEX es 55 MUSD, lo que demuestra que el factor aumenta a 1.7.

Por otra parte, los casos simulados con la razón de composición de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ siempre tienen un mayor CAPEX que los casos que utilizan una razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$. A una presión de 160 bar, un flujo de 10 ton/h y una razón de $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, el CAPEX es 25 MUSD, mientras que si se cambia la razón a $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ y se mantienen las otras variables, el CAPEX es 26 MUSD, lo que corresponde a un factor de 1.04. El mismo comportamiento se observa a altas presiones. A 340 bar y un flujo de 10 ton/h, el CAPEX aumenta desde 55 MUSD para la razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ hasta 60 MUSD para la razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, lo que representa un factor del 1.09. Los efectos observados son coherentes porque el aumento de flujo y el exceso de H_2 implican mayores flujos volumétricos, lo que incrementa el tamaño y el costo de los diversos equipos y su infraestructura.

En la Figura 5.15 se presenta la distribución de las categorías que conforman los costos de capital para un caso representativo, con la presión de 100 bar, un flujo de 10 ton/h y una razón de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$.

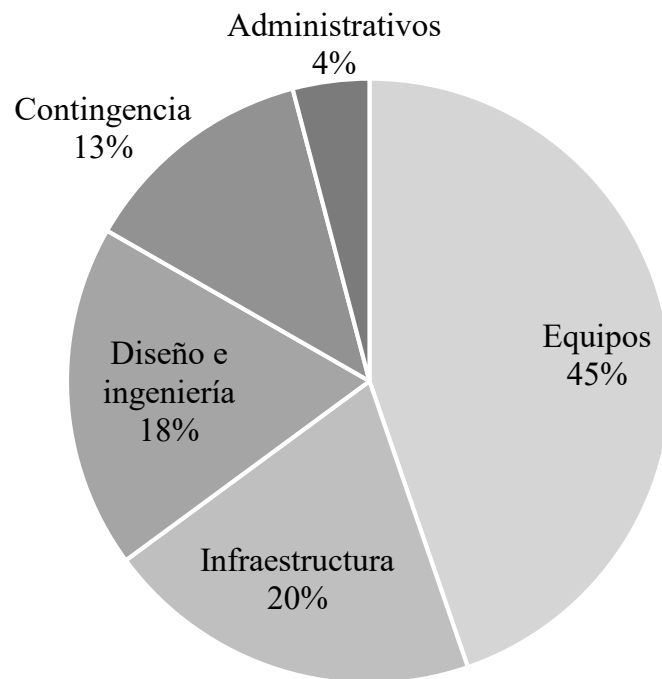
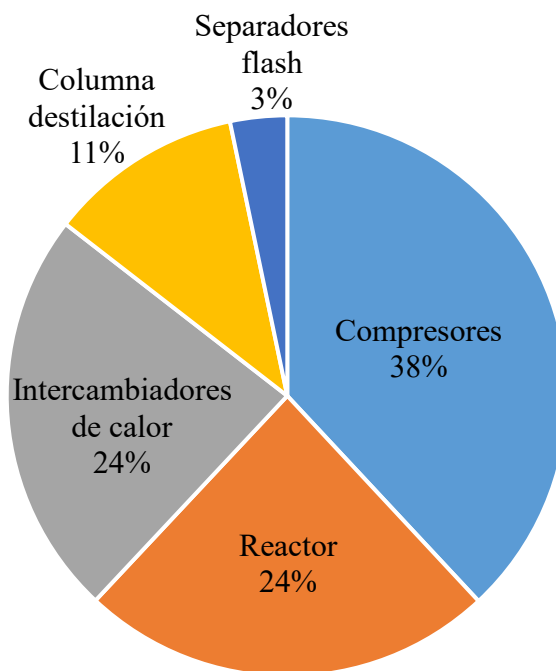


Figura 5.15: Distribución de los costos de capital.

Se observa que la mayor fracción, correspondiente al 45% del total corresponde a los costos de equipos de proceso y le siguen la infraestructura y diseño e ingeniería con un 20% y 18%, respectivamente. Luego las contingencias y los costos administrativos representan una fracción menor.

En la Figura 5.16 se presenta la distribución de los costos de los equipos para un mismo flujo de 10 ton/h y una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$, considerando dos presiones de operación en el reactor: a) 100 bar y b) 340 bar.

a)



b)

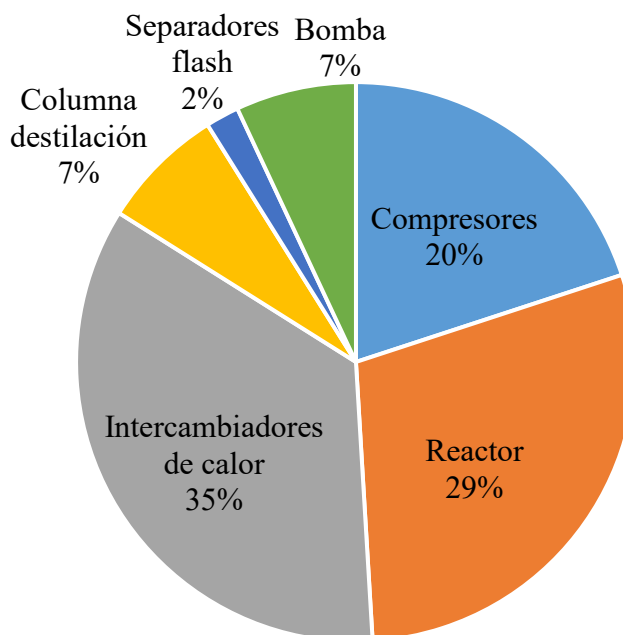


Figura 5.16: Distribución de costos de los equipos cuando la presión de operación del reactor es a) 100 bar y b) 340 bar.

En la Figura 5.16 es posible analizar la distribución de los costos de los equipos en dos casos de presión. En ambos casos, correspondiente a los extremos del rango de la presión analizado, los mayores aportes al costo de capital corresponden a los compresores, el reactor y los intercambiadores de calor, lo cual es consistente con las altas presiones de operación y los requerimientos de transferencia de calor del proceso de síntesis de metanol.

A 100 bar los compresores representan un 38% del costo total de los equipos y los intercambiadores de calor un 24%. En cambio, se distingue que a 340 bar la distribución cambia, los compresores disminuyen a un 20% y los intercambiadores de calor aumentan hasta un 35%. Esto se debe porque a 100 bar se trabaja con dos compresores y cinco intercambiadores de calor, mientras que a 340 bar se trabaja con tres compresores y seis intercambiadores de calor, que además de aumentar en cantidad de equipos, necesitan materiales específicos para poder resistir la alta presión.

Por su parte, el reactor se mantiene entre 24 y 29% del costo total de los equipos tanto a 100 como a 340 bar. Además, a los 340 bar se aprecia que la bomba de CO₂ no tiene tanto impacto, representando solo un 7% del costo total, teniendo el mismo porcentaje que la columna de destilación.

En ambos casos de presión analizados, los separadores flash corresponden a los equipos que poseen menos costos en relación a los demás equipos.

5.7.2 Costos Operacionales (OPEX)

En la Figura 5.17 se presenta la variación de los costos operacionales del proceso en función de la presión de operación.

De manera general, en todos los escenarios simulados se observa que el OPEX aumenta con la presión de operación del reactor. Este comportamiento está asociado principalmente al incremento del consumo eléctrico de compresores y a mayores requerimientos térmicos del proceso a altas presiones.

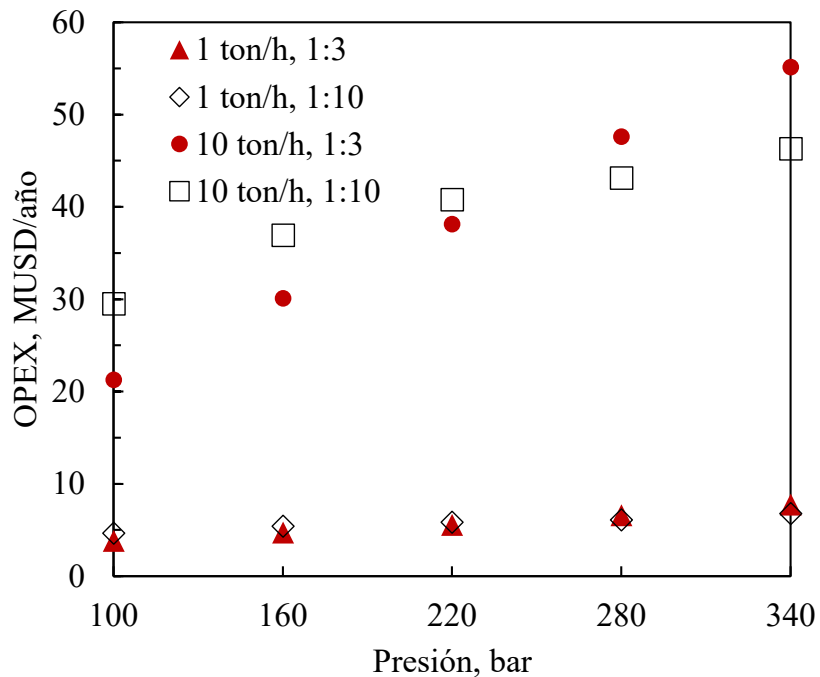


Figura 5.17: Costos operacionales en función de la presión de operación del reactor.

El efecto del flujo de alimentación es el factor más relevante en los costos operacionales. Al pasar de 1 ton/h a 10 ton/h, el OPEX aumenta significativamente debido al mayor consumo de materias primas y servicios. A 100 bar y con una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, el OPEX pasa de aproximadamente 3.8 MUSD/año para 1 ton/h a 21.3 MUSD/año para 10 ton/h, lo que corresponde a un factor cercano a 5.5 veces.

El efecto de la presión se vuelve más notorio a mayores flujos de operación. Para el caso de 10 ton/h y una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, el OPEX aumenta desde 21.3 MUSD/año a 100 bar hasta 55.1 MUSD/año a 340 bar, lo que corresponde a un factor de 2.5. Este aumento se explica principalmente por el mayor trabajo de compresión requerido a altas presiones.

Respecto a la razón de alimentación, se observa que los casos con relación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ presentan, en general, un mayor OPEX a altas presiones debido al mayor consumo de H_2 , que constituye el principal componente del costo operacional. A una razón de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, un flujo de 10 ton/h y 100 bar, el OPEX es de 21.3 MUSD/año y aumenta a 29.5 MUSD/año cuando la razón de composición $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ manteniendo las otras variables, lo que corresponde a un factor de 1.4.

Sin embargo, al aumentar la presión, los casos con razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ presentan un incremento

más pronunciado del OPEX en comparación con los casos 1:10. A 340 bar y 10 ton/h, el OPEX alcanza 55.1 MUSD/año para la razón 1:3, mientras que para la razón 1:10 es de 46.3 MUSD/año. Esto sugiere que, bajo ciertas condiciones de operación, el efecto del consumo energético puede volverse comparable o incluso más relevante que el costo adicional de H₂.

En conjunto, los resultados indican que el OPEX está dominado por el costo de materias primas a bajas presiones, mientras que a altas presiones el consumo energético adquiere mayor relevancia, especialmente en plantas de mayor capacidad.

En la Figura 5.18 se presenta la distribución de los costos operacionales muestra la distribución de las categorías de OPEX para un caso representativo, con una presión de 100 bar, un flujo de 10 ton/h y una razón CO₂:H₂ = 1:10.

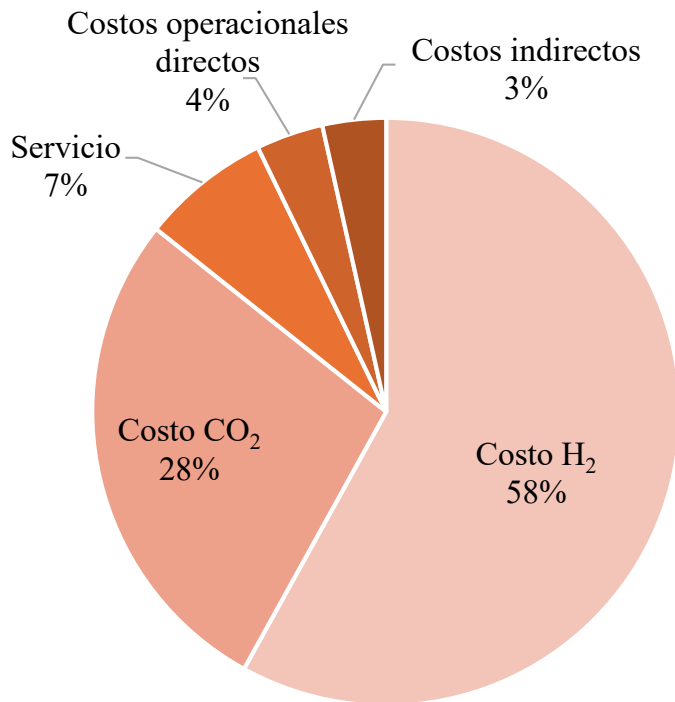


Figura 5.18: Distribución de los costos operacionales.

Se observa que el costo asociado al H₂ verde constituye el principal contribuyente al costo operacional total del proceso, representando la mayor fracción entre todas las categorías evaluadas. En segundo lugar se encuentra el costo del CO₂ capturado, mientras que los servicios y los costos operacionales directos e indirectos presentan una contribución significativamente menor.

Al comparar el CAPEX y el OPEX, se aprecia que los costos operacionales tienen una mayor

incidencia en el costo nivelado del metanol verde. En particular, el CAPEX se encuentra en el mismo orden de magnitud que el OPEX anual, por lo que el costo nivelado del metanol resulta fuertemente influenciado por los costos operacionales. Esto se debe a que el OPEX se acumula a lo largo de toda la vida útil del proyecto, considerada de 20 años, adquiriendo así una mayor relevancia en el costo final del producto.

5.7.3 Costos energéticos

Como se mostró en la sección de requerimiento energético, el enfriamiento representa la mayor demanda en términos de potencia térmica del proceso. Sin embargo, la distribución de los costos energéticos no sigue la misma tendencia, lo cual se puede observar en la Figura 5.19.

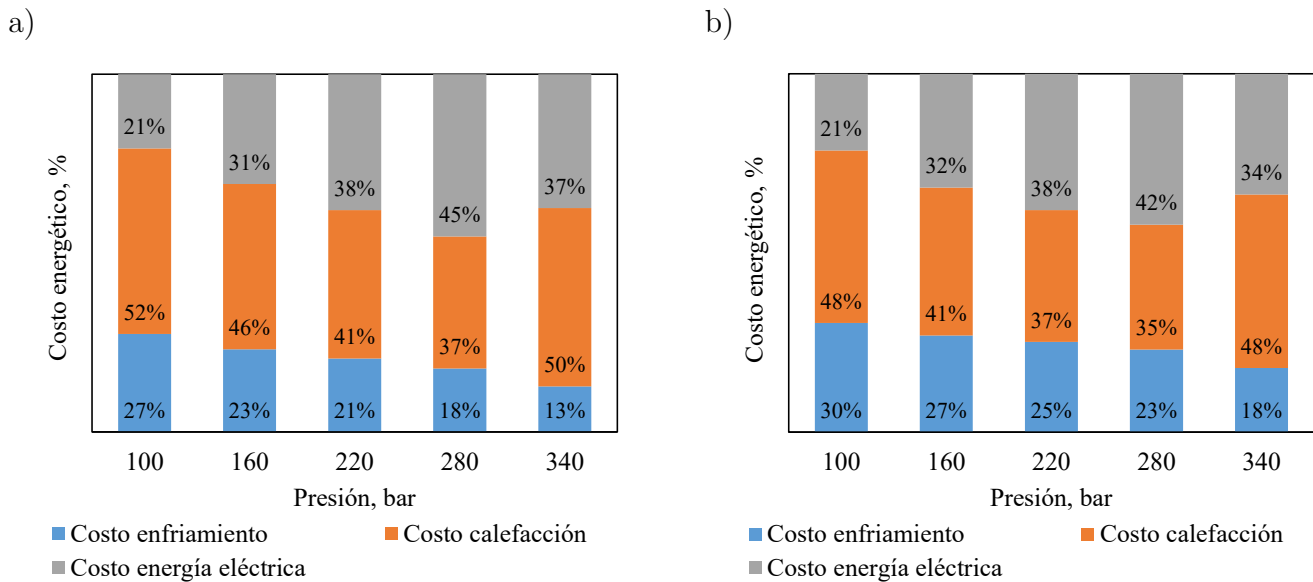


Figura 5.19: Distribución porcentual del consumo energético a) Flujo de 1 ton/h y $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, b) Flujo de 10 ton/h y $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$.

En la Figura 5.19 los costos energéticos se expresan como porcentaje del costo energético total del proceso. Se observa que a bajas presiones, entre 100 y 220 bar, la calefacción constituye el principal costo energético, con una contribución aproximada de 37 - 52% del total. En segundo lugar se encuentra el enfriamiento, con una participación entre 20 - 30%, mientras que la energía eléctrica representa entre un 20 - 38% del costo energético.

A medida que aumenta la presión de operación en el reactor, se incrementa el trabajo de compresión requerido para las corrientes de alimentación. En particular, a presiones elevadas es

necesario incorporar equipos adicionales de compresión para el H₂ y para el CO₂, lo que aumenta significativamente el consumo eléctrico del proceso.

Este efecto se observa en los resultados energéticos: para el caso base de 1 ton/h con relación CO₂:H₂ = 1:3, la potencia eléctrica aumenta desde 41 kW a 100 bar hasta 281 kW a 340 bar, lo que corresponde a un incremento cercano a 7 veces. En contraste, los requerimientos de calefacción y enfriamiento aumentan aproximadamente 3.6 y 3.3 veces, respectivamente, en el mismo rango de presión.

Como consecuencia, a 340 bar el costo asociado a la energía eléctrica se vuelve comparable o incluso dominante respecto a los costos térmicos, desplazando a la calefacción como principal contribuyente al costo energético total. Esto indica que el consumo eléctrico se vuelve un factor crítico en la economía del proceso a altas presiones de operación.

5.7.4 Costo nivelado del metanol

Considerando los resultados obtenidos para los costos de capital y operacionales, a continuación se presenta el costo nivelado de producción de metanol verde para los distintos escenarios simulados.

En la siguiente Figura 5.20 se presenta el precio del metanol fósil de referencia y los resultados del costo nivelado de metanol verde en USD/kg en función de la presión, cuando la temperatura es constante a 260°C. Se dividen en cuatro categorías dependiendo si se simuló con un flujo de alimentación de 1 ton/h o de 10 ton/h, o si se trabaja con la razón de composición de entrada al reactor de CO₂:H₂ igual a 1:3 o 1:10.

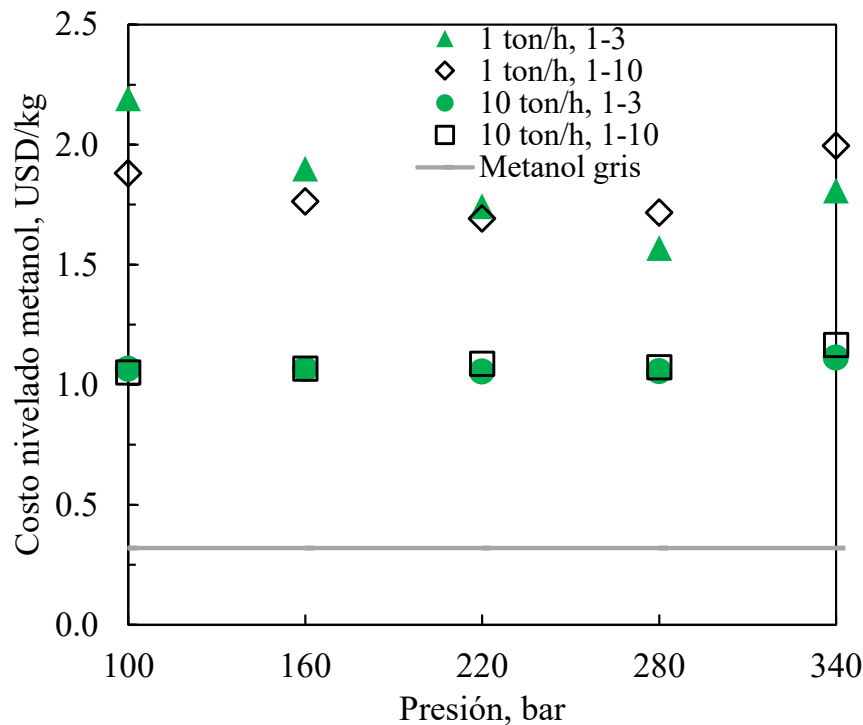


Figura 5.20: Metanol fósil comparado con los resultados del costo del metanol verde.

Con los resultados obtenidos se observa que, al trabajar con un flujo de alimentación de 1 ton/h, el costo nivelado del metanol verde es mayor en comparación con los casos de 10 ton/h, lo que refleja el efecto de economía de escala del proceso. Para el caso de 1 ton/h y una razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$, se identifica un mínimo del costo nivelado a una presión de 280 bar, mientras que para una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ el mínimo se presenta a 220 bar. Esto indica que, a bajas escalas de producción, es posible encontrar un punto óptimo de presión, a partir del cual seguir incrementando no trae beneficios económicos adicionales.

Al evaluar el flujo de entrada al reactor de 10 ton/h, el costo nivelado del metanol verde disminuye y se mantiene prácticamente constante frente a variaciones de presión y composición de alimentación. En este caso, las diferencias observadas entre los distintos escenarios simulados son menores al 6% y no se identifica una tendencia clara, lo que sugiere que el proceso presenta una baja sensibilidad económica cuando se trabaja a mayor escala y con las condiciones trabajadas.

De este conjunto de resultados se observa que todos los casos son mayores al precio del metanol fósil considerado con un valor de 0.32 USD/kg en América del Sur Business Analyt IQ (2026). El menor costo nivelado de metanol verde simulado corresponde a una presión de 100 bar, una razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:10$ y un flujo de 10 ton/h, con un valor de 1.052 USD/kg. El segundo

menor valor se obtiene a 220 bar, con $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ y un flujo de 10 ton/h, alcanzando un costo nivelado de aproximadamente 1.055 USD/kg.

5.7.5 Análisis de sensibilidad

Se realizó un análisis de escenarios optimista y pesimista en función de la variación en el costo de las materias primas, manteniendo constantes el resto de las variables del proceso. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.21.

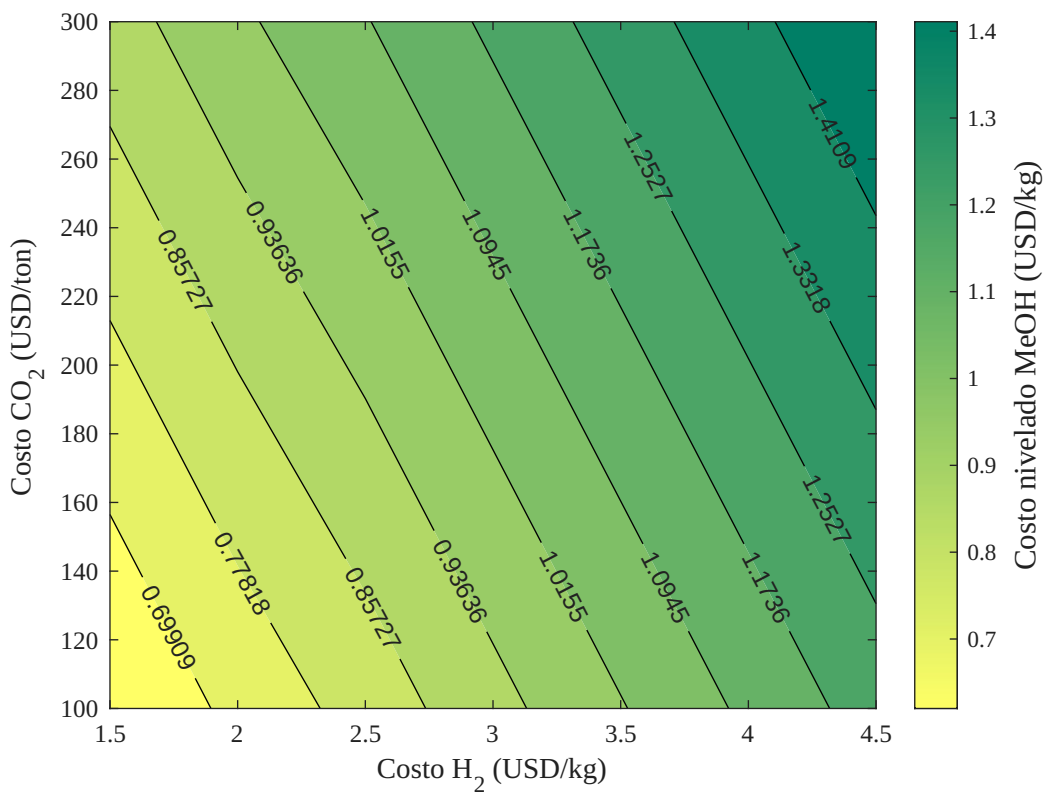


Figura 5.21: Análisis de escenarios optimista y pesimista del costo nivelado del metanol verde en función del precio del H₂ verde y del CO₂ capturado.

La Figura 5.21 muestra el resultado del análisis de sensibilidad del costo nivelado del metanol verde, donde se evidencia la dependencia significativa del costo del producto final respecto al precio de las materias primas, observándose un aumento del costo del metanol desde aproximadamente 0.62 USD/kg en el escenario más optimista hasta 1.49 USD/kg en el escenario más pesimista, lo que representa una variación del orden del 140% solo por el efecto del precio de las materias primas.

Ahora bien, en el escenario más pesimista el costo del metanol verde supera ampliamente el valor de referencia del metanol fósil, considerado en 0.32 USD/kg, lo que indica una pérdida de competitividad económica bajo condiciones desfavorables de precio de materias primas. En contraste, en el escenario optimista el costo del metanol verde se aproxima significativamente a dicho valor de referencia, evidenciando el fuerte impacto que tiene el precio del H₂ en la viabilidad económica del proceso.

Al comparar con el escenario base, cuyo resultado del costo nivelado es de 1.052 USD/kg, el costo del metanol disminuye en torno a un 41% en el escenario optimista y aumenta aproximadamente un 42% en el escenario pesimista. Adicionalmente, el análisis indica que el costo del metanol es más sensible a variaciones en el precio del H₂ verde que a cambios en el costo del CO₂ capturado.

Esto se refleja en los costos del H₂ verde en los costos operacionales del proceso.

5.7.6 Comparación con metanol fósil

Con el fin de evaluar la competitividad del proceso propuesto, los resultados obtenidos para el costo nivelado del metanol verde se comparan con el precio de referencia del metanol fósil, considerado en este trabajo como 0.32 USD/kg en América del Sur, equivalente a 16.97 USD/MBTU (Business Analyt IQ, 2026).

Como ya se mencionó, el costo nivelado del metanol verde varía entre 1.05 y 2.19 USD/kg dependiendo de las condiciones de operación, la escala de producción y la razón de alimentación CO₂:H₂. En el mejor escenario técnico-económico, correspondiente a una presión de 100 bar, una razón de alimentación CO₂:H₂ = 1:10 y un flujo de 10 ton/h, se obtiene un costo mínimo de aproximadamente 1.052 USD/kg (aproximadamente 55.78 USD/MBTU).

Al comparar este valor con el precio del metanol fósil, se observa que incluso en el escenario optimista el metanol verde presenta un costo aproximadamente 130% superior. En el caso pesimista con un costo de 2.19 USD/kg o 116.11 USD/MBTU, la diferencia supera el 380% respecto al metanol convencional.

Sin embargo, el análisis de sensibilidad realizado sobre el costo de las materias primas muestra que el precio del H₂ verde es el principal factor que determina la competitividad económica del proceso. En el escenario optimista, el costo del metanol verde puede disminuir hasta aproximadamente 0.62 USD/kg, 32.87 USD/MBTU, reduciendo significativamente la brecha con el metanol fósil.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

El modelo del reactor de equilibrio implementado en el *Software Aspen Plus V.14* representa adecuadamente los valores reportados por Bansode et al. (2014). Asimismo, se validaron las cinéticas propuestas por Bussche and Froment (1996) y Graaf et al. (1988) a bajas presiones. Sin embargo, dichos modelos no representan correctamente el comportamiento del reactor a altas presiones, por esto fue necesario modificar la cinética de Bussche and Froment (1996).

En términos de conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a metanol dentro del rango analizado en el reactor de equilibrio el caso más favorable corresponde a una presión de 340 bar y una razón de alimentación CO₂:H₂ = 1:10. En este análisis, la escala de flujo no presenta una influencia significativa sobre estas variables de desempeño.

Respecto a los requerimientos energéticos, el consumo asociado al enfriamiento en los intercambiadores de calor corresponde al principal contribuyente a la demanda energética del proceso.

El análisis ambiental muestra que el metanol verde simulado presenta emisiones netas negativas en todos los casos estudiados, lo que confirma el potencial del proceso como alternativa para la descarbonización de la industria química.

En el análisis económico, tanto el CAPEX como el OPEX aumentan con el incremento de la

presión de operación. Los equipos constituyen el principal componente del CAPEX. Sin embargo, el OPEX tiene mayor incidencia en el costo nivelado del metanol verde. Principalmente, el costo de la materia prima H₂ verde es el mayor influyente del OPEX, seguido por el costo del CO₂ capturado.

El costo nivelado del metanol verde aumenta con la presión de operación y con del flujo. El menor costo nivelado obtenido corresponde a una presión de 100 bar, una razón de alimentación CO₂:H₂ = 1:10 y un flujo de 10 ton/h, con un valor de 1.052 USD/kg.

El análisis de sensibilidad muestra que el costo del metanol disminuye aproximadamente un 41% en el escenario optimista y aumenta cerca de un 42% en el escenario pesimista. El análisis confirma que el costo del metanol es más sensible a variaciones en el precio del H₂ verde que a cambios en el costo del CO₂ capturado.

Al comparar el costo del metanol verde con el metanol fósil, se observa que incluso en el escenario optimista el metanol verde presenta un costo aproximadamente un 130% superior. En el escenario pesimista, con un costo de 2.19 USD/kg, la diferencia supera el 380% respecto al metanol convencional.

Por último, en relación con la pregunta de investigación, si bien las altas presiones favorecen el desempeño técnico del reactor, el incremento en los requerimientos energéticos y en los costos operacionales desplaza el óptimo económico hacia presiones más bajas. De esta forma, el óptimo técnico del reactor no coincide con el óptimo económico del proceso.

6.2 Recomendaciones

Se sugiere incorporar al estudio de la planta industrial de metanol el análisis económico con un modelo de reactor con cinética detallada, complementado con estudios experimentales que permitan validar el comportamiento de las cinéticas a altas presiones.

Se recomienda desarrollar una estrategia de integración térmica del proceso, con el objetivo de reducir los requerimientos energéticos, especialmente en los sistemas de enfriamiento y calefacción.

Finalmente, se propone realizar una optimización más detallada de los sistemas de separación, dado su impacto en los costos de capital y en el consumo energético del proceso.

Referencias

- Acciona (2020). ¿Qué es el cambio climático? Obtenido de https://www.acciona.com/es/cambio-climatico/?_adin=02021864894.
- Adil, A. and Rao, L. (2022). Methanol production from biomass: Analysis and optimization. *Materials Today: Proceedings*, 57:1770–1775.
- Adnan, M. A. and Kibria, M. G. (2020). Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways. *Applied Energy*, 278.
- Arab, S., Commenge, J. M., Portha, J. F., and Falk, L. (2014). *Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths*, volume 92. Institution of Chemical Engineers.
- Aspen Technology, Inc. (2020). Obtenido de <https://web.ist.utl.pt/ist11038/acad/Aspen/AspUserGuide10.pdf>. Aspen Plus User Guide Version 10.2.
- 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.
- Bansode, A. B. et al. (2014). Exploiting high pressure advantages in catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol.
- BASF (2019). Synpire. <https://chemical-catalysts-and-adsorbents.basf.com/global/en/sustainability-process-cat>
- Beswick, R. R., Oliveira, A. M., and Yan, Y. (2021). Does the green hydrogen economy have a water problem? *ACS Energy Letters*, 6(9):3167–3169.
- Bielka, P., Kuczyński, S., and Nagy, S. (2023). CO₂ compression and dehydration for transport and geological storage. *Energies*, 16(4):1804.
- Blue World Technologies (2024). Renewable methanol. Obtenido de <https://www.blue.world/renewable-methanol/>.

- Boretti, A. (2013). Renewable hydrogen to recycle co2 to methanol. *International journal of hydrogen energy*, 38(4):1806–1812.
- Bos, M. J., Kersten, S. R., and Brilman, D. W. (2020). Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and co2 air capture. *Applied Energy*, 264.
- Bozzano, G. and Manenti, F. (2016). Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 56:71–105.
- Business Analyt IQ (2026). List of indexes. Obtenido de <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/methanol-price-index/>.
- Bussche, K. M. V. and Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial cu/zno/al₂o₃ catalyst. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 161:1–10.
- Carbon Recycling International (2024). A proven carbon utilisation solution. Obtenido de <https://carbonrecycling.com/>.
- Castillo-Hernández, P., Mendoza-Dominguez, A., and Caballero-Mata, P. (2012). Analysis of physicochemical properties of mexican gasoline and diesel reformulated with ethanol. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 13(3):293–306.
- Couper, J. R. (2005). *Chemical process equipment: selection and design*. Gulf professional publishing.
- D’Adamo, I., Gastaldi, M., Giannini, M., and Nizami, A. S. (2024). Environmental implications and levelized cost analysis of e-fuel production under photovoltaic energy, direct air capture, and hydrogen. *Environmental Research*, 246.
- Diario Motor (2024). Energía y sostenibilidad. Obtenido de <https://www.diariomotor.com/energia-sostenibilidad/hidrogeno-verde-precio-ridiculo/>.
- Doble, M. (1984). *Perry’s chemical engineers’ handbook*. McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- Esmaeili, M., Fotovat, F., Zamani, Y., and Zamaniyan, A. (2026). Comparative study of the impact of al₂o₃, zro₂, and ceo₂ promoters on the structural and catalytic performance of cu-zno catalysts for co2 hydrogenation to methanol. *Fuel*, 407:137236.
- Figueras, M. (2021). Qué es el vulcanol, la alternativa a la gasolina y el diésel. Consultado el 31 de marzo de 2026.

- Ghasemi, A., Rad, H. N., Izadyar, N., and Marefati, M. (2024). Optimizing industrial energy: An eco-efficient system for integrated power, oxygen, and methanol production using coke plant waste heat and electrolysis. *Energy Conversion and Management: X*, page 100571.
- GIZ, I. C. e. (2021). Análisis de la captura de carbono para la producción de combustibles sintéticos en Chile. Obtenido de <https://4echile.cl/publicaciones/analisis-de-la-captura-de-carbono-para-la-produccion-de-combustibles-sinteticos-en-chile/>.
- Gobierno de Chile (2020). NDC y plan de carbono neutralidad 2050. https://mma.gob.cl/wp-content/uploads/2020/04/20200407_Ministro-Jobet_NDC_V5.pdf.
- Good New Energy (2024). Neutralidad de carbono. Obtenido de <https://goodnewenergy.enagas.es/sostenibles/neutralidad-carbono/>.
- Graaf, G. H., Stamhuis, E. J., and Beenackers, A. A. (1988). Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(12):3185–3195.
- Hansen, T. W., DeLaRiva, A. T., Challa, S. R., and Datye, A. K. (2013). Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or ostwald ripening? *Accounts of chemical research*, 46(8):1720–1730.
- Holloway, E. (2025). Optimización de producción costo-competitiva de metanol a partir de hidrógeno verde y dióxido de carbono capturado.
- IPCC (2023). Climate change 2023:synthesis report. contribution of working groups i, ii and iii to the sixth. Obtenido de https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC_AR6_SYR_LongerReport.pdf. [Accessed 01-09-2024].
- Joo, O. S., Jung, K. D., Moon, I., Rozovskii, A. Y., Lin, G. I., Han, S. H., and Uhm, S. J. (1999). Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the camere process). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38:1808–1812.
- Julius von Papp, Francisco Moraga, A. H. (2023). Vertimiento de energía de centrales eólicas y solares fotovoltaicas del sistema eléctrico nacional (sen) en Chile durante 2022.
- Kanuri, S., Vinodkumar, J. D., Datta, S. P., Chakraborty, C., Roy, S., Singh, S. A., and Dinda, S. (2023). Methanol synthesis from CO₂ via hydrogenation route: Thermodynamics and process development with techno-economic feasibility analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 40(4):810–823.

- Kearns, D., Liu, H., and Consoli, C. (2021). Technology readiness and costs of ccs. *Global CCS institute*, 3.
- Kiss, A. A., Pragt, J., Vos, H., Bargeman, G., and De Groot, M. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by co2 hydrogenation. *Chemical engineering journal*, 284:260–269.
- Lange, J.-P. (2001). Methanol synthesis: a short review of technology improvements. *Catalysis Today*, 64:3–8.
- Lim, H.-W., Park, M.-J., Kang, S.-H., Chae, H.-J., Bae, J. W., and Jun, K.-W. (2009). Modeling of the kinetics for methanol synthesis using cu/zno/al2o3/zro2 catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23):10448–10455.
- Liu, J., Qin, Z., and Wang, J. (2001). Methanol synthesis under supercritical conditions: Calculations of equilibrium conversions by using the soave-redlich-kwong equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40:3801–3805.
- Methanol Institute (2024). Methanol price and supply/demand. Obtenido de <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>.
- Methanol Institute (2026). Physical properties of pure methanol. Obtenido de <https://share.google/t5zmQQpNrUe3CYpD1>.
- Mignard, D. and Pritchard, C. (2008). On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels. *Chemical engineering research and design*, 86(5):473–487.
- MMA (2024). Documento del inventario nacional de gases de efecto invernadero serie 1990-2022.
- NASA (2024). The effects of climate change. Obtenido de <https://science.nasa.gov/climate-change/effects/>.
- Pratschner, S., Radosits, F., Ajanovic, A., and Winter, F. (2023). 1. techno-economic assessment of a power-to-green methanol plant. *Journal of CO2 utilization*.
- Redondo, B., Shah, M. T., Pareek, V. K., Utikar, R. P., Webley, P. A., Patel, J., Lee, W. J., and Bhatelia, T. (2019). Intensified isothermal reactor for methanol synthesis. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 143:107606.
- Ren, M., Zhang, Y., Wang, X., and Qiu, H. (2022). Catalytic hydrogenation of co2 to methanol: a review. *Catalysts*, 12(4):403.

- Ritchie and Roser (2024). Our world in data. Obtenido de <https://ourworldindata.org/co2-emissions>.
- Sá, J. (2014). *Fuel production with heterogeneous catalysis*. CRC Press.
- Sabogal, D. V. M. (2023). 2. tendencias recientes en aplicaciones de agua electrolizada: áreas de estudio y perspectivas. *Tip revista especializada en ciencias químico-biológicas*.
- Schorn, F., Breuer, J. L., Samsun, R. C., Schnorbus, T., Heuser, B., Peters, R., and Stolten, D. (2021). Methanol as a renewable energy carrier: An assessment of production and transportation costs for selected global locations. *Advances in Applied Energy*, 3.
- Schüth, F. and Schunk, S. A. (2025). Transitioning of the chemical industry toward a net-zero carbon dioxide emission path. *Angewandte Chemie International Edition*.
- Slotboom, Y., Bos, M. J., Pieper, J., Vrieswijk, V., Likozar, B., Kersten, S. R., and Brilman, D. W. (2020). Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial cu/zno/al₂o₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 389.
- Smith, R. (2005). *Chemical process: design and integration*. John Wiley & Sons.
- Tidona, B., Koppold, C., Bansode, A., Urakawa, A., and von Rohr, P. R. (2013). Co₂ hydrogenation to methanol at pressures up to 950 bar. *The Journal of Supercritical Fluids*, 78:70–77.
- Tijm, P., Waller, F., and Brown, D. (2001). Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2):275–282.
- Towler, G. and Sinnott, R. (2021). *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*. Butterworth-Heinemann.
- United Nations Climate Change (2024). El acuerdo de París. Obtenido de <https://unfccc.int/es/acerca-de-las-ndc/el-acuerdo-de-paris>.
- Valenzuela-Venegas, G. and Zeyringer, M. (2023). Studying renewable energy generation variability under future climate scenarios in chile. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, pages EGU–7130.
- Wang, D., Li, J., Meng, W., Liao, Z., Yang, S., Hong, X., Zhou, H., Yang, Y., and Li, G. (2023). A near-zero carbon emission methanol production through co₂ hydrogenation integrated with renewable hydrogen: Process analysis, modification and evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 412:137388.
- Xin, A., Yizan, Z., Jinfu, W., et al. (2009). Methanol synthesis from co₂ hydrogenation with a cu/zn/al/zr fibrous catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(1):88–94.

Éverton Simões Van-Dal and Bouallou, C. (2013). Design and simulation of a methanol production plant from co2 hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57:38–45.