

DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DIMETIL ÉTER
POR RUTA DIRECTA A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂

MANUEL FERNANDO ARIAS PÉREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2021

DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DIMETIL ÉTER
POR RUTA DIRECTA A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂

MANUEL FERNANDO ARIAS PÉREZ

Trabajo de grado para optar título de Ingeniero Químico

Director:

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Ph. D. en Ingeniería de Productos y Procesos

Codirectora

Rita Maria de Brito Alves

Ph. D. en Ingeniería Química

Tutores

Antonio Esio Bresciani

Ph. D. en Ingeniería Química

Kelvin André Pacheco

MEng. en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2021

DEDICATORIA

A mi padre Oscar y a mi madre Zenaida, quienes me han formado como una persona con bases sólidas, a partir del buen ejemplo, la disciplina y el respeto.

A mi hermano Adrian, por su buen ejemplo y por su constante compañía y motivación en todas nuestras metas propuestas.

A toda mi familia, y de manera muy especial a mis primos y primas pequeños(as), por inspirarme a ser una mejor persona, cuyo ejemplo les pueda ser útil.

A todas aquellas personas que dedican parte de su tiempo a defender y cuidar nuestro planeta como profesionales, investigando y creando procedimientos sostenibles ambientalmente; como activistas, defendiendo y promoviendo el buen uso de nuestros recursos naturales y como cualquier ser humano, recomendando a otro, acciones responsables para cuidar nuestro ambiente.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por fortalecer mi espíritu para dar este paso en mi proyecto de vida.

A mis padres y familia, por su continuo apoyo, acompañado de la buena energía de que todo iba salir bien.

A la profesora Rita Maria de Brito Alves, por darme la oportunidad de realizar esta pasantía de investigación en su Laboratório de Simulação e Controle de Processos

A Kelvin André Pacheco, a Antonio Esio Bresciani y al profesor Ronald Alfonso Mercado Ojeda, que en conjunto con la profesora Rita me guiaron y me aconsejaron a partir de su experiencia y conocimiento.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a la Escola Politécnica de la Universidade de São Paulo (Poli-USP), por permitir este convenio de pasantía de investigación, garantizando los recursos necesarios para su exitoso desarrollo.

A todas las personas que forman la Escuela de Ingeniería Química de la UIS, de manera muy especial a los profesores (as) y mis compañeros (as), que me brindaron el ambiente adecuado para tener buenas bases académicas, profesionales y éticas; vitales para lograr los resultados de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1.OBJETIVOS.....	17
1.1.OBJETIVO GENERAL	17
1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2.ESTADO DEL ARTE.....	18
3.DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	24
3.1.FASE 1. DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO	24
3.2.FASE 2. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD GLOBAL.....	26
3.3.FASE 3. ANÁLISIS ECONÓMICO	26
4.RESULTADOS.....	27
4.1.FASE 1. DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO	27
4.1.1.Paquete termodinámico	27
4.1.2.Equipos con cálculo no riguroso	29
4.1.3.Etapa de reacción	32
4.1.4.Etapa de separación	40
4.1.5.Etapa de preparación.....	46
4.1.6.Reciclo	46
4.2.FASE 2. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD GLOBAL.....	50
4.3.FASE 3. ANÁLISIS ECONÓMICO	53

5.CONCLUSIONES	59
6.RECOMENDACIONES	61
BIBLIOGRAFÍA.....	62
ANEXOS	68

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resultados para los intercambiadores de calor	30
Tabla 2. Resultados para los recipientes	31
Tabla 3. Resultados para los compresores.....	31
Tabla 4. Resultados para las bombas.....	32
Tabla 5. Constantes adaptadas a APV10 en unidades del SI	34
Tabla 6. Valores de RMSE para datos experimentales y calculados.....	35
Tabla 7. Conversión $x\text{CO}_2$ a 40 bar, 260°C y relación $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	37
Tabla 8. Información sobre el reactor R-101 con y sin reciclo	47
Tabla 9. Información sobre la torre de absorción T-101 con y sin reciclo	48
Tabla 10. Parámetros de diseño en las torres de destilación	48
Tabla 11. Información sobre el diseño del reactor R-101	49
Tabla 12. Información sobre el diseño de la torre de absorción T-101	49
Tabla 13. Información sobre el diseño de las torres de destilación T-102 a T-104	49
Tabla 14. Resumen del costo fijo de los equipos del PFD.....	53
Tabla 15. Costo de servicios industriales CUT	54
Tabla 16. Precio de materias primas (CRM) y producto principal DME	55
Tabla 17. Comparación de parámetros técnicos con la ruta directa e indirecta.....	57
Tabla 18. Consideraciones para el uso de acero inoxidable.....	68
Tabla 19. Fluidos de servicio para el intercambio de calor	71
Tabla 20. Configuración de fluidos en el intercambiador	72
Tabla 21. Reacciones elementales considerando un mecanismo Langmuir- Hinshelwood	74
Tabla 22. Ecuaciones derivadas del mecanismo de reacción Langmuir- Hinshelwood	75
Tabla 23. Información experimental.....	76

Tabla 24. Constantes cinéticas, de adsorción y de equilibrio calculadas.....	77
Tabla 25. Composición másica requerida para el DME como combustible	85

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de las actividades secuenciales.....	24
Figura 2. Estructura del PFD para la producción de DME por ruta directa a partir de la hidrogenación de CO ₂	28
Figura 3. Diagrama de dispersión para A) CO, B) CO ₂ y C) DME	36
Figura 4. Valores de xCO ₂ y YDME termodinámicos y cinéticos (con 2.40 s de tiempo de residencia) obtenidos con APV10 a H ₂ /CO ₂ =4/1.....	38
Figura 5. Resultados del análisis de sensibilidad para el escalamiento del reactor	39
Figura 6. Operación isotérmica del reactor R-101	40
Figura 7. Porcentaje de recuperación (%recDME) en función de las etapas de equilibrio, a diferentes flujos molares y composiciones del solvente	41
Figura 8. Valores de d _T y %recDME en función del flujo y fracción molar del solvente	41
Figura 9. Secuencia del tren de destilación	42
Figura 10. Efecto de la fracción de vapor del flash V-102 en la salida de DME.....	43
Figura 11. Graficas para la selección de flujo de destilado y etapa de la alimentación en las torres A) T-102, B) T-103 y C) T-104	44
Figura 12. Efecto de la temperatura de alimentación en T-102 y T-103 sobre xCO ₂	51
Figura 13. Efecto de A) la fracción de salida de vapor del flash V-102 y B) el flujo en la corriente 31 (salida de S-102), sobre xCO ₂	51
Figura 14. Efecto del %División en S-101 sobre xCO ₂ , xCO _{2,g} y la producción de DME.....	52
Figura 15. Equilibrio isotérmico de CO ₂ + DME.....	69
Figura 16. Equilibrio isotérmico de DME+CH ₃ OH.....	69
Figura 17. Equilibrio isotérmico de CH ₃ OH+H ₂ O	70

Figura 18. Equilibrio isotérmico de $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	71
Figura 19. Valores de Y_{DME} y x_{CO_2} en función de presión y temperatura a $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	73
Figura 20. Valores de Y_{DME} y x_{CO_2} en función de la temperatura y H_2/CO_2 a $P = 40$ bar.....	73
Figura 21. Valores de Y_{DME} y x_{CO_2} en función de la presión y H_2/CO_2 a $T = 240$ °C.....	74
Figura 22. Composición molar gaseosa de DME a 40 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	80
Figura 23. Composición molar gaseosa de DME a 35 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	80
Figura 24. Composición molar gaseosa de DME a 30 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	81
Figura 25. Composición molar gaseosa de CO a 40 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	81
Figura 26. Composición molar gaseosa de CO a 35 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	82
Figura 27. Composición molar gaseosa de CO_2 a 30 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	82
Figura 28. Composición molar gaseosa de CO_2 a 40 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	83
Figura 29. Composición molar gaseosa de CO_2 a 35 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	83
Figura 30. Composición molar gaseosa de CO_2 a 30 bar y $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$	84
Figura 31. Secuencia para la conexión exitosa de las corrientes de reciclo	85
Figura 32. Estructura del PFD sin reciclo.....	86

LISTA DE IMAGENES

	Pág.
Imagen 1. Resultados para sistemas químicos con presiones mayores a 10 bar.....	
.....	68
Imagen 2. Factor de flujo crítico C_f para válvulas con apertura completa	72
Imagen 3. Variables de tipo Point Data, ingresadas en Data Set	77
Imagen 4. Valores de las variables con su respectiva Desviación Estándar	78
Imagen 5. Detalles de la opción Regression con los límites para las variables manipuladas.....	78
Imagen 6. Detalle de las variables a importar y exportar en el bloque Calculator	
.....	79
Imagen 7. Valores de la constante del segundo término de la fuerza impulsora en Excel	79
Imagen 8. Información de diseño y porcentajes de recuperación para los componentes clave liviano y clave pesado en el destilado de cada torre	84
Imagen 9. Cálculo de la cantidad de reposición de solvente, con el bloque Calculator.....	86
Imagen 10. Cálculo del destilado de DME, con el bloque Calculator	87

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Consideraciones para la selección del material de construcción	68
Anexo B. Paquetes termodinámicos recomendados por el asistente de APV10 ...	68
Anexo C. Ajuste de diferentes paquetes termodinámicos a datos experimentales....	69
Anexo D. Características de los fluidos de intercambio de calor	71
Anexo E. Información para hallar la caída de presión en válvulas.....	72
Anexo F. Valores de YDME y xCO ₂ en equilibrio con la EoS de Soave-Riedlich- Kwong	73
Anexo G. Mecanismo de reacción para la producción de DME a partir de H ₂ y CO ₂	74
Anexo H. Expresiones de las velocidades de reacción.....	75
Anexo I. Información experimental y parámetros de constantes del estudio cinético	76
Anexo J. Información ingresada en Data Fit de APV10	77
Anexo K. Procedimiento para ingresar los valores de la constante del segundo término de la fuerza impulsora, de cada reacción en APV10	79
Anexo L. Perfiles de composición molar gaseosa para CO ₂ , CO y DME.....	79
Anexo M. Información ingresada en DSTWU para cada una de las tres torres	84
Anexo N. Pureza requerida para el DME como producto principal	85
Anexo O. Procedimiento de conexión de las corrientes de reciclo	85
Anexo P. Resultados detallados del costo fijo de equipos	88

RESUMEN

TÍTULO: DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DIMETIL ÉTER POR RUTA DIRECTA A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂*

AUTOR: MANUEL FERNANDO ARIAS PÉREZ **

PALABRAS CLAVE: DME, dimetil éter, CO₂, ruta directa, hidrógeno, Aspen Plus, análisis de sensibilidad, análisis económico.

DESCRIPCIÓN: Se diseñó y simuló un diagrama de flujo de proceso (PFD) en Aspen Plus V10 para la producción de dimetil éter (DME) por ruta directa a partir de la hidrogenación de CO₂, empleando el modelo termodinámico SR-POLAR en las tres etapas del proceso. En la etapa de reacción se modeló un reactor cinético de lecho fijo (PBR). Se reciclaron los reactivos gaseosos para mejorar la conversión global de CO₂, dado que su valor en el reactor fue de 15.7 %, operando a 40 bar y 240 °C. La etapa de separación se formó principalmente por una torre de absorción y tres de destilación, con el propósito de recuperar los reactivos no convertidos y purificar el DME al 99.9 % masa. En la etapa de preparación se acondicionaron y mezclaron, las corrientes de reciclo y de reposición. Al proceso ingresó una solución acuosa de CH₃OH como solvente y CO₂ e hidrógeno (H₂), en dos corrientes separadas, como reactivos. Se usó agua de enfriamiento y vapor, como fluidos de intercambio de calor en todo el proceso, excepto en un condensador. El PFD final, que técnicamente hace viable la producción de 116035 toneladas/año de DME, contó con un análisis de sensibilidad global que estudió el efecto tanto de la presión y temperatura en el reactor y torres, como del flujo molar en divisores y separadores flash; siendo el divisor del reciclo y purga gaseosa el punto más significativo, puesto que con un 99% de división, permitió disminuir las emisiones de CO₂, llevando su conversión global hasta 96.2 %. Mediante un análisis económico, los costos estimados fueron: 40.6 MUSD para equipos y 79.9 MUSD/año para servicios industriales, materias primas y mano de obra. Debido a que estos costos no compensaron los 71.9 MUSD/año por venta de DME, el PFD no fue económicamente viable.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda Ph. D. en Ingeniería de Productos y Procesos. Codirectora: Rita Maria de Brito Alves Ph. D. en Ingeniería Química. Tutores: Antonio Esio Bresciani Ph. D. en Ingeniería Química y Kelvin André Pacheco MEng. en Ingeniería Química

ABSTRACT

TITLE: DESIGN AND SIMULATION OF THE DIRECT DIMETHYL ETHER PRODUCTION PROCESS FROM CO₂ HYDROGENATION*

AUTHOR: MANUEL FERNANDO ARIAS PÉREZ **

KEY WORDS: DME, dimethyl ether, CO₂, direct route, hydrogen, Aspen Plus, sensitivity analysis, economic analysis.

DESCRIPTION: A process flow diagram (PFD) was designed and simulated in Aspen Plus V10 to produce dimethyl ether (DME) by direct route from the CO₂ hydrogenation. The SR-POLAR thermodynamic model was applied in the three sections of the process. In the reaction section, a packed bed reactor (PBR) was modeled. The gaseous reactants were recycled to increase the global CO₂ conversion, because its value in the reactor was 15.7%, at 40 bar and 240 °C. The separation stage consisted mainly of tray towers: one for absorption and three for distillation, with the purpose of recovering the unconverted reactants and purifying the DME up to 99.9 % weight. In the preparation section, the recycle and make-up streams were treated and mixed. A methanol (CH₃OH) aqueous solution as solvent and CO₂ and hydrogen (H₂), in two separate streams as reactants, were fed to the process. Except in a condenser, cooling water and steam were used as heat exchange fluids for all process. The technically feasible final PFD allows the production of 116035 tons/year of DME and it had a global sensitivity analysis that evaluated the pressure and temperature effect on the reactor and towers, as well as the molar flow effect on the divisors and the flash separators; being the divisor of the recycle and gaseous purge the most significant point, since with a 99% of division, it allowed to reduce CO₂ emissions, taking its global conversion up to 96.2%. From an economic analysis the estimated costs were: 40.6 MUSD for equipment and 79.9 MUSD/year for utilities, raw materials, and labor. The PFD was not economically feasible because these costs did not offset the 71.9 MUSD/year from DME sale.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda Ph. D. in Product and Process Engineering. Co-director: Rita Maria de Brito Alves Ph. D. in Chemical Engineering. Tutors: Antonio Esio Bresciani Ph. D. in Chemical Engineering and Kelvin André Pacheco MEng. in Chemical Engineering

INTRODUCCIÓN

La creciente crisis climática debida al aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, principalmente CO₂, ha intensificado los aportes de la comunidad científica para desarrollar tecnologías asociadas a esta problemática. El presente trabajo es un aporte, específicamente en el área de conversión del CO₂ en productos con valor comercial, mediante el diseño y simulación en Aspen Plus V10 de un PFD que a partir de la hidrogenación de CO₂, técnicamente hace viable la conversión por ruta directa de este gas a DME, un producto valioso por aplicaciones tales como complemento del LPG (Liquified Gas Petroleum), alternativa del combustible Diesel, precursor de otros productos químicos, entre otras¹.

El diseño del PFD consistió en la selección correcta tanto de equipos como de condiciones de operación (temperatura, presión, flujo) en las etapas del proceso, que con base en el enfoque jerárquico de Douglas², está formado por las etapas de reacción, separación de reactivos de conversión incompleta, purificación del DME como producto principal y preparación de las corrientes asociadas tanto al solvente (solución acuosa de CH₃OH) como a la alimentación del reactor (corrientes de reciclo y corrientes frescas de H₂ y CO₂). La selección correcta de equipos y condiciones de operación permitió obtener valores apropiados de porcentajes de recuperación de compuestos de interés, dimensionar correctamente los equipos y usar agua en estado líquido o vapor como fluido de intercambio de calor en casi la totalidad del proceso; indicadores que representan que el PFD es viable técnicamente y a través de este trabajo se responde a ¿cómo se logró dicha

¹ MONDAL, Ujjal y YADAV, Ganapati D. Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis. *Journal of CO₂ Utilization* [en línea]. 2019, vol. 32, pp. 299-320. [Consultado 26 de octubre de 2020]. ISSN 2212-9820. DOI 10.1016/j.jcou.2019.02.003.

² DOUGLAS, James Merrill. Developing a Conceptual Design and Finding the Best Flowsheet. *En: Conceptual Design of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill, 1988. pp. 97-189. ISBN 0-07-017762-7

viabilidad técnica? y además a, ¿cómo se pueden reducir las emisiones de CO₂ en las corrientes de salida del proceso manteniendo la viabilidad técnica? y ¿cuál es el costo del proceso con estas características?

La estructura de este trabajo responde a las preguntas anteriores que son la base de los objetivos de esta investigación. En Estado del Arte se dan respuestas aproximadas con investigaciones de la literatura científica, en Descripción Metodológica se establece la secuencia de las actividades desarrolladas y en Resultados y Conclusiones se presentan y analizan los procedimientos y resultados propios de esta investigación, para cumplir los objetivos planteados.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y simular un diagrama de flujo de proceso que muestre viabilidad técnica del proceso de producción de DME por ruta directa, a partir de la hidrogenación de CO₂. Un análisis ambiental y económico también será realizado.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la estructura de un diagrama de flujo de proceso para la producción de DME por ruta directa en Aspen Plus V10.

Evaluar el efecto de parámetros y condiciones de operación sobre la reducción de las emisiones de CO₂ del proceso, mediante un análisis de sensibilidad.

Analizar el desempeño económico del proceso, identificando los principales factores que afectan su variación.

2. ESTADO DEL ARTE

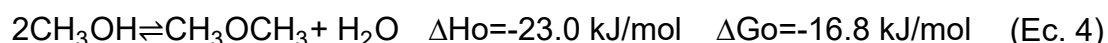
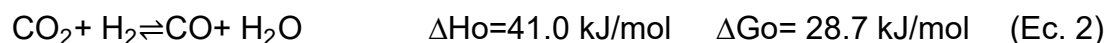
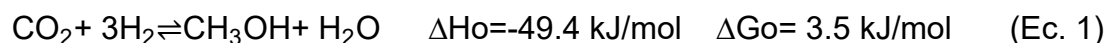
La mayoría de las investigaciones desarrolladas con relación al DME abordan su producción a través de la ruta directa o indirecta, a partir del gas de síntesis (syngas). Ambas, difieren en la cantidad de etapas en que se desarrolla el sistema de reacción, puesto que en el proceso indirecto primero se produce el CH_3OH y después, a partir de su deshidratación, el DME; mientras que en la ruta directa estas dos etapas se vinculan en una sola. Esta característica, desde el punto de vista económico, convierte a la última en la ruta más favorable³.

De esta manera, el interés actual de la literatura científica se ha puesto en la ruta directa, enfocándose en investigaciones con el H_2 y CO_2 como reactivos en reemplazo del syngas (generalmente con CO en mayor proporción que el CO_2), debido a los efectos en la variación global del clima generados por la acumulación de CO_2 en la atmósfera. Sobre este nuevo enfoque es que el presente trabajo se realiza.

El sistema de reacción catalítico en fase gaseosa para la síntesis de DME (CH_3OCH_3) por ruta directa a partir de H_2 y CO_2 , está formado por las reacciones consecutivas principales: hidrogenación de CO_2 (Ec. 1) y deshidratación de metanol (Ec. 4), y las reacciones secundarias: RWGS (Reverse Water Gas Shift) (Ec. 2) e

³ VAKILI, Reza y ESLAMLOUEYAN, Reza. Optimal design of an industrial scale dual-type reactor for direct dimethyl ether (DME) production from syngas. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [en línea]. 2012, vol. 62, pp. 78-88. [Consultado 3 de diciembre de 2020]. ISSN 0255-2701. DOI 10.1016/j.cep.2012.09.005.

hidrogenación de CO (Ec. 3); siendo esta última no considerada en diversos estudios ^{4 5 6 7}.



Las investigaciones sobre el sistema anterior, para el diseño de la etapa de reacción, incluyen estudios relacionados con la termodinámica, tipos de catalizadores, la cinética y el reactor. En el análisis termodinámico el objetivo es entender aspectos como conversión, selectividad y rendimiento de especies químicas de interés, calor de reacción e influencia de condiciones de operación como presión, temperatura y flujo de reactivos⁸. La metodología en estos análisis puede ser experimental, con pruebas de laboratorio, o teórica, a través de métodos como el de minimización de la energía libre de Gibbs. Por ejemplo, Shen, *et al.*⁹,

⁴ DE FALCO, Marcello; CAPOCELLI, Mauro y BASILE, Angelo. Selective membrane application for the industrial one-step DME production process fed by CO₂ rich streams: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea]. 2017, vol. 42, nro. 10, pp. 6771-6786. [Consultado 30 de octubre de 2020]. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.02.047.

⁵ QIN, Zu-zeng, *et al.* Experimental and Theoretical Study of the Intrinsic Kinetics for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ over Cu-Fe-Zr/HZSM-5. *AIChE Journal* [en línea]. 09 enero 2015, vol. 00, nro. 00, pp. 1-15. [Consultado 04 de diciembre de 2020]. DOI 10.1002/aic.14743.

⁶ SZCZYGIEŁ, Jerzy y KUŁAŻYŃSKI, Marek. Thermodynamic limitations of synthetic fuel production using carbon dioxide: A cleaner methanol-to-gasoline process. *Journal of Cleaner Production* [en línea]. 2020, vol. 276, pp. 1-12. [Consultado 06 de noviembre de 2020]. ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.122790.

⁷ WANG, Xiaohui. Study on Intrinsic Kinetics of Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation [en línea]. Disertación de Maestría de ingeniería. China: Nanjing University of Technology, 2004. 67 p. [Consultado 11 de diciembre de 2020]. Disponible en <https://global.cnki.net/index/>

⁸ JIA, Chunmiao, *et al.* The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry* [en línea]. 2016, vol. 25, pp. 1027-1037. [Consultado 06 de noviembre de 2020]. ISSN 2095-4956. DOI 10.1016/j.jechem.2016.10.003.

⁹ SHEN, Wen Jie, *et al.* Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering* [en línea]. 2000, vol. 17, nro. 2, pp. 210-216. [Consultado 10 de noviembre de 2020]. ISSN 0256-1115. DOI 10.1007/BF02707145.

usaron un algoritmo de cálculo a partir de la estequiometría del sistema de reacción y de constantes de equilibrio ya establecidas, para evaluar el rendimiento de DME y CO a diferentes valores de temperatura, presión y relación molar inicial H₂/CO₂. Szczygieł y Kułazyński¹⁰, comprobaron los resultados de Shen, *et al.*¹¹, usando el algoritmo interno del reactor RGibbs de Aspen Plus.

En últimas, los resultados del estudio termodinámico se consideran un recurso importante para entender y predecir el diseño de catalizadores con propiedades específicas¹², de las cuales depende el comportamiento real del sistema de reacción. La ruta directa emplea catalizadores de tipo bifuncional, es decir, que integran dos clases de sitios activos, uno con función metálica como Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA), Cu-ZnO-ZrO₂ y Cu-Zn-Zr y el otro con función ácida, entre ellos la alúmina γ-Al₂O₃ y las zeolitas HZSM-5 (comercial), FER, MOR, Y, Sil-1(aluminum-free silicalite), SAPO-18 (silicoaluminophosphate), entre otras zeolitas no comerciales.

La comprensión real del sistema se complementa con el estudio cinético, el cual, a partir del planteamiento de un mecanismo de reacción, establece las ecuaciones de velocidad de cada una de las reacciones en función de la concentración de compuestos y de las constantes: cinéticas, de equilibrio y de adsorción (presentes por el catalizador heterogéneo). En la literatura los estudios cinéticos para la producción de DME a partir de H₂ y CO₂ son escasos. Entre estos se encuentran los de Wang¹³ y Qin, *et al.*¹⁴, quienes abordaron una metodología similar ajustando las fracciones molares calculadas de CO, CO₂ y DME a las experimentales de la salida del reactor, para hallar los parámetros de las constantes asociadas a las respectivas ecuaciones de velocidad.

¹⁰ SZCZYGIEŁ y KUŁAŻYŃSKI.

¹¹ SHEN, *et al.* Op. Cit.

¹² SZCZYGIEŁ y KUŁAŻYŃSKI. Op. Cit.

¹³ WANG. Op. Cit.

¹⁴ QIN, *et al.* Op. Cit.

La información del análisis termodinámico, de catalizadores y cinética, es fundamental en la elección y escalamiento del reactor. En la bibliografía científica, los reactores de lecho fijo (fixed bed), lecho en suspensión (three-phase slurry) y lecho fluidizado (fluidized-bed) son los más estudiados para producir DME^{15 16}; sin embargo las investigaciones tratan la producción a partir de syngas. Por ejemplo, Vakili y Eslamloueyan¹⁷, optimizaron el diseño de dos reactores de lecho fijo en serie para producir 60 toneladas/día de DME, ajustando el número de tubos y longitud de ambos reactores, la temperatura del fluido de enfriamiento del primero y la temperatura de entrada y diámetro del segundo.

Al efluente del reactor se le realiza un tratamiento mediante un sistema de separación, para darle un destino a sus compuestos, ya sea de forma individual o como mezclas, en corrientes de producto principal, reciclo (para reactivos de conversión incompleta), desecho o venteo¹⁸. Es importante resaltar que el efluente generado usando H₂ y CO₂ como reactivos, contiene los mismos compuestos, pero en diferente composición, que aquel efluente producido con syngas. Esta similitud, en cuanto a componentes, convierte las investigaciones para la ruta directa a partir de syngas, como una referencia apropiada en el diseño del sistema de separación del presente trabajo.

El sistema de separación aborda primero un proceso en fase gaseosa, del efluente del reactor. Generalmente las operaciones empleadas en esta área, de la más económica a la más costosa, son condensación, absorción, adsorción, filtración por membranas y reacción¹⁹.

¹⁵ AZIZI, Zoha, *et al.* Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [en línea]. 2014, vol. 82, pp. 150-172. [Consultado 30 de octubre de 2020]. ISSN 0255-2701. DOI 10.1016/j.cep.2014.06.007.

¹⁶ DE FALCO; CAPOCELLI y BASILE. Op. Cit.

¹⁷ VAKILI y ESLAMLOUEYAN. Op. Cit.

¹⁸ DOUGLAS. Op. Cit.

¹⁹ Ibid.

Mevawala; Jiang y Bhattacharyya²⁰, en su simulación, a 45 bar y 0°C, usaron un separador flash y una torre de absorción empacada, con CH₃OH más H₂O como solvente, con el objetivo de separar y reciclar el syngas no convertido, de los productos. Han, *et al.*²¹, en su PFD también usaron un condensador y una torre de absorción empacada, con H₂O desionizada como solvente, para el mismo objetivo.

Debido a que la separación de mezclas gaseosas generalmente produce una corriente líquida²², se realiza una siguiente etapa de purificación sobre esta; siendo la torre de destilación comúnmente el equipo más usado. La mezcla líquida formada principalmente por CO₂, DME, CH₃OH y H₂O se separa para obtener DME de alta pureza, por ejemplo, De Falco; Capocelli, y Giannattasio²³, con un tren de tres torres de destilación, a 60 bar, obtuvieron DME al 99.6% mol y Mevawala; Jiang y Bhattacharyya²⁴, produjeron DME al 99.9 % mol con dos columnas de destilación, un intercambiador entre ellas y una reducción de presión de 45 a 15 bar entre la alimentación y la salida de las columnas.

Las mencionadas investigaciones, referentes a la etapa de separación, generalmente abordan el diseño completo del PFD, es decir, también diseñan las etapas de reacción y preparación. Esta última consiste en llevar las corrientes de reciclo y de reposición, a las condiciones requeridas en el proceso. En caso de que la materia prima no tenga el compuesto de interés en la pureza requerida, la

²⁰ MEVAWALA, Chirag; JIANG, Yuan y BHATTACHARYYA, Debangsu. Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes. *Applied Energy* [en línea]. 2017, vol. 204, pp.163-180. [Consultado 15 de febrero de 2021]. ISSN 0306-2619. DOI 10.1016/j.apenergy.2017.06.085.

²¹ HAN, Yuanyuan, *et al.* Modeling and Simulation of Production Process on Dimethyl Ether Synthesized from Coal-based Syngas by One-step Method. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [en línea]. 2009, vol. 17, nro. 1, pp. 108-112. [Consultado 18 de febrero de 2021]. ISSN 1004-9541. DOI 10.1016/S1004-9541(09)60041-0.

²² DOUGLAS. Op. Cit.

²³ DE FALCO, Marcello; CAPOCELLI, Mauro y GIANNATTASIO, Alberto Membrane Reactor for one-step DME synthesis process: Industrial plant simulation and optimization. *Journal of CO₂ Utilization* [en línea]. 2017, vol. 22, pp. 33-43. [Consultado 03 de junio de 2021]. ISSN 2212-9820. DOI 10.1016/j.jcou.2017.09.008.

²⁴ MEVAWALA; JIANG y BHATTACHARYYA. Op. Cit.

corriente de reposición respectiva se debe someter a operaciones de reacción y/o separación; sin embargo, si este no es el caso, solo se realizan cambios de presión y temperatura. Por ejemplo, Mevawala; Jiang y Bhattacharyya²⁵, en su simulación usaron bombas para el solvente, compresores para el syngas de reciclaje e intercambiadores de calor para ambos, en la etapa de preparación.

Un PFD diseñado con los desarrollos de la bibliografía científica mencionada, tiene más garantía de ser viable técnicamente, convirtiéndolo en una herramienta para estudios más detallados, de acuerdo con lo que se necesite investigar del proceso. Dos temas relevantes son el impacto ambiental por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y la factibilidad económica. En lo ambiental, hay análisis como los de sensibilidad, que buscan establecer la relación de ciertas variables sobre parámetros que representan el consumo de CO₂, como su conversión^{26 27} y análisis más complejos como los de ciclo de vida, que evalúan las emisiones de los GEI en términos de CO_{2,equivalente}. En lo económico, se encuentran análisis de costos de equipos y manufactura, que emplean metodologías como las de Turton, *et al.*²⁸, y estudios de optimización como el de Mevawala; Jiang y Bhattacharyya²⁹, donde variaron parámetros técnicos y económicos, para hallar el precio de equilibrio de DME a determinadas escalas de producción, por ruta directa e indirecta.

²⁵ MEVAWALA; JIANG y BHATTACHARYYA. Op. Cit.

²⁶ DE FALCO; CAPOCELLI y GIANNATTASIO. Op. Cit.

²⁷ MEVAWALA; JIANG y BHATTACHARYYA. Op. Cit.

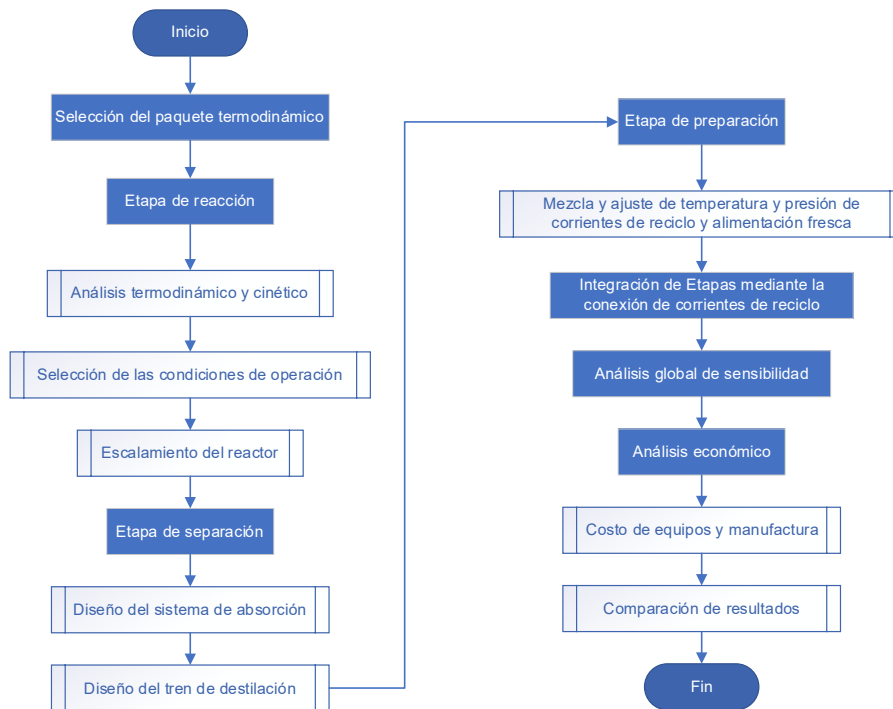
²⁸ TURTON, Richard, *et al.* Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 5 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2018 p.1549. ISBN 0-13-417740-1

²⁹ MEVAWALA, Chirag; JIANG, Yuan y BHATTACHARYYA, Debangsu. Techno-economic optimization of shale gas to dimethyl ether production processes via direct and indirect synthesis routes. *Applied Energy* [en línea]. 2019, vol. 238, pp. 119-134. [Consultado 04 de junio de 2021]. ISSN 0306-2619. DOI 10.1016/j.apenergy.2019.01.044.

3. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

A continuación, se describen las etapas realizadas para lograr los objetivos planteados; su secuencia, se muestra gráficamente en el diagrama de flujo de la Figura 1.

Figura 1. Diagrama de flujo de las actividades secuenciales



Fuente: "Elaboración Propia"

3.1. FASE 1. DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

En este trabajo no se realizaron procedimientos experimentales, puesto que toda aquella información requerida se tomó de investigaciones presentes en la literatura

científica. El diseño y simulación de los equipos que componen el PFD, se hizo empleando Aspen Plus V10 (APV10) de acuerdo con las necesidades del proceso.

Antes de abordar cada una de las etapas, se seleccionó el paquete termodinámico, teniendo en cuenta las recomendaciones de APV10 y la calidad del ajuste a los datos de equilibrio líquido vapor (VLE).

La primera etapa, la de reacción, inició con un análisis termodinámico y cinético del sistema de reacción, para establecer las expresiones de velocidad en un rango determinado de condiciones de operación (flujo, temperatura y presión). Posteriormente, se seleccionaron aquellas condiciones que permitieron el mayor valor posible de rendimiento de DME y conversión de CO_2 , para elegir y dimensionar un reactor que cumpliera la meta de producción de DME.

La segunda etapa, la de separación, comprendió el diseño de los sistemas de absorción y de purificación, usando una torre de platos de absorción y tres de destilación, respectivamente. Estas se diseñaron implementando análisis de sensibilidad y los modelos DSTWU y RADFRAC.

La tercera y última etapa, la de preparación, consistió en la mezcla y el ajuste de presión y temperatura, de aquellas corrientes asociadas a la alimentación del reactor y al solvente empleado en la absorción.

Finalmente, para formar el PFD con estas tres etapas, se conectaron las dos corrientes de reciclo, una relacionada con los reactivos y la otra con el solvente para la absorción. Este procedimiento fue de tipo iterativo mediante el reajuste de parámetros de operación.

3.2. FASE 2. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD GLOBAL

Se analizó el efecto de la presión, temperatura y flujo, en corrientes y equipos, para establecer las condiciones que más favorecieran la reducción de emisiones de CO₂ en las corrientes de salida del proceso. Este análisis de sensibilidad es global, a diferencia de los realizados en equipos como las torres, que solo se enfocan en cada una de ellas.

3.3. FASE 3. ANÁLISIS ECONÓMICO

Se realizó una evaluación económica a través de la estimación del costo de equipos y de manufactura, usando la metodología de Turton, *et al.*³⁰. También se estimaron los ingresos por venta del producto, se identificaron parámetros que afectan la rentabilidad del proceso y se contrastó técnica y económicamente la ruta directa con la indirecta.

³⁰ TURTON, *et al.* Op. Cit.

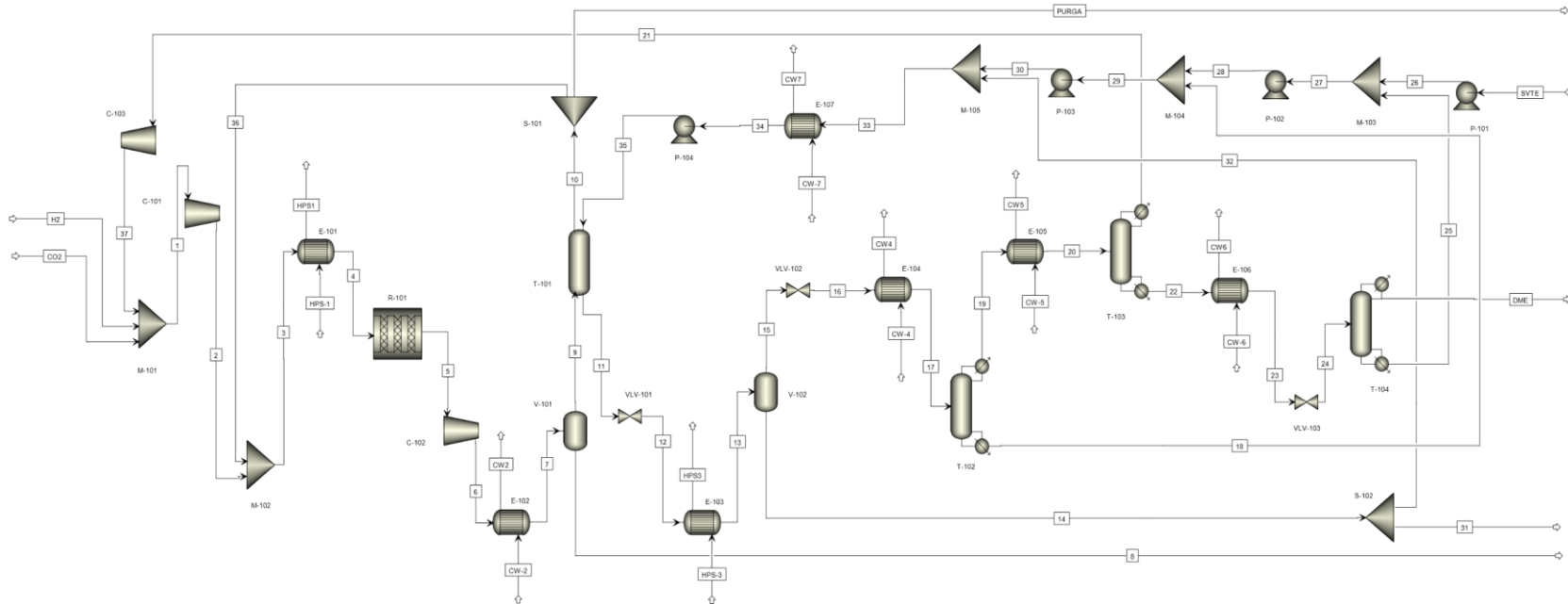
4. RESULTADOS

El PFD final diseñado y simulado en APV10 se muestra en la Figura 2. Los resultados que se van a dar a continuación emplean la nomenclatura de los equipos allí presentes e incluyen la elección del material de construcción para cada uno de estos, de acuerdo con la información del Anexo A.

4.1. FASE 1. DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

4.1.1. Paquete termodinámico. El modelo SR-POLAR fue el paquete termodinámico empleado para todo el proceso. Su selección se hizo en dos pasos; primero se realizó una lista con las recomendaciones del asistente de APV10 (ver Anexo B), añadiendo el modelo de Peng Robinson. Luego, dada la importancia del equilibrio líquido vapor (VLE) de las principales mezclas binarias (CO_2+DME , $\text{DME}+\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{OH}$) en los equipos de separación, se escogió el paquete SR-POLAR, por ser el que mejor se ajustó a los datos experimentales de equilibrio (tomados de NIST). En el Anexo C se presentan las gráficas de VLE isotérmico para las mezclas mencionadas, sin embargo, en estas solo están aquellos modelos, de todos los mostrados en el Anexo B, que no tuvieron errores o valores muy diferentes, respecto a los datos experimentales.

Figura 2. Estructura del PFD para la producción de DME por ruta directa a partir de la hidrogenación de CO₂



Unidades	H2	CO2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Temperatura °C	30.0	32.0	14.1	90.1	51.7	240.0	240.0	251.9	40.0	40.0	40.0	43.1	42.4	42.9	180.6	180.6	180.6	164.3	135.0	160.1	118.7	50.0	-29.7	102.9	45.0	45.2	133.3	25.6	
Presión bar	20.3	20.3	20.3	40.0	40.0	40.0	37.3	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	28.0	28.0	26.0	28.0	17.0	17.0	16.1	18.0	16.0	15.0	15.1	15.1	10.0	9.1	9.1	
Fracce Vapor	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.1	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Flujo mássico kg/hr	3813.9	25443.6	84624.7	64624.7	217178.7	217178.7	217178.7	217178.7	17256.0	199883.7	154205.1	668842.6	668842.6	668842.6	128002.0	540840.6	540840.6	540840.6	467075.7	73744.8	73744.8	35567.2	38197.7	38197.7	38197.7	24254.6	9433.9		
Flujo molar kmol/hr	1769.9	578.2	3183.5	3183.5	18449.7	18449.7	17356.9	17356.9	904.4	16452.5	15420.4	22058.6	22058.6	22058.6	4411.7	17646.9	17646.9	17646.9	15746.9	1900.0	1900.0	835.5	1064.5	1064.5	1064.5	761.8	306.1		
Fracce Mol																													
H2	0.9990	0	0.5039	0.5039	0.7444	0.7444	0.6964	0.6964	0.6964	1.234E-05	0.7346	0.7821	0.0012	0.0012	0.0012	1.354E-05	0.0015	0.0015	0.0015	3.075E-23	0.0143	0.0143	0.0326	1.487E-15	1.487E-15	1.487E-15	1.579E-31	0	
CO2	0	0.9999	0.4341	0.4341	0.1914	0.1914	0.1715	0.1715	0.1715	0.0912	0.1808	0.1408	0.0370	0.0370	0.0370	0.0029	0.0456	0.0456	0.0456	8.771E-10	0.4232	0.4232	0.9622	0.0001	0.0001	0.0001	3.335E-12	0	
DME	0	0	0.0002	0.0002	0.0012	0.0012	0.0187	0.0187	0.0187	4.342E-05	0.0198	0.0014	0.0144	0.0144	0.0030	0.0173	0.0173	0.0173	0.0001	0.1595	0.0007	0.2843	0.2843	0.2843	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0
CO	0	0	0.0010	0.0010	0.0443	0.0443	0.0476	0.0476	0.0476	5.348E-07	0.0502	0.0534	0.0001	0.0001	1.630E-06	0.0002	0.0002	0.0002	1.444E-23	0.0016	0.0037	4.902E-15	4.902E-15	4.902E-15	2.882E-30	0	0	0	
CH3OH	0	0	9.341E-17	9.341E-17	0.0085	0.0085	0.0056	0.0056	0.0056	0.0768	0.0016	0.0103	0.7747	0.7747	0.7747	0.7404	0.7833	0.7833	0.8301	0.3951	3.569E-16	0.7051	0.7051	0.7051	0.7051	0.9852	0.9132	0	
H2O	0	0.0001	1.816E-05	1.816E-05	0.0006	0.0006	0.0500	0.0500	0.0500	0.9220	0.0021	0.0007	0.1725	0.1725	0.1725	0.2536	0.1522	0.1522	0.1698	0.0059	5.934E-14	0.0105	0.0105	0.0105	0.0105	0.0147	0.0688	0	
N2	0.0010	0	0.0008	0.0008	0.0096	0.0096	0.0102	0.0102	0.0102	1.289E-07	0.0108	0.0115	3.110E-05	3.110E-05	3.110E-05	3.707E-07	3.878E-05	3.878E-05	3.878E-05	4.882E-24	0.0004	0.0004	0.0008	1.110E-15	1.110E-15	1.110E-15	8.004E-31	0	

Unidades	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	DME	SVTE	PURGA	HPS-1	HPS1	CW-2	CW2	HPS-3	HPS3	CW-4	CW4	CW-5	CW5	CW-6	CW6	CW-7	CW7
Temperatura °C	105.8	106.3	156.9	157.6	180.6	180.6	162.3	39.6	40.0	43.1	-3.7	40.5	25.0	43.1	254.0	253.4	30.0	40.0	254.0	253.4	30.0	40.0	30.0	40.0	30.0	40.0	30.0	40.0
Presión bar	9.1	18.1	18.1	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	40.0	40.0	20.3	9.0	40.0	42.0	42.0	42.0	1.0	1.0	42.0	42.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Fracce Vapor	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Flujo mássico kg/hr	33688.4	33688.4	600784.1	600784.1	5712.2	120289.9	621054.0	621054.0	621054.0	152554.1	35567.2	13943.1	9433.9	1541.0	64062.3	64062.3	3766542.7	3766542.7	447067.2	447067.2	12434904.0	12434904.0	825561.2	825561.2	152577.1	152577.1	6349231.4	6349231.4
Flujo molar kmol/hr	1067.9	1067.9	16814.7	16814.7	200.0	4211.7	21026.4	21026.4	21026.4	15266.2	835.5	302.7	306.1	154.2	3556.0	3556.0	209074.9	209074.9	24816.0	24816.0	690242.1	690242.1	45825.6	45825.6	8469.3	8469.3	352435.9	352435.9
Fracce Mol																												
H2	1.124E-31	1.124E-31	2.879E-23	2.879E-23	1.354E-05	1.354E-05	2.711E-06	2.711E-06	2.711E-06	0.7821	0.0326	5.264E-15	0	0.7821	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	2.379E-12	2.379E-12	8.215E-10	8.215E-10	0.0029	0.0029	0.0006	0.0006	0.0006	0.1408	0.9622	0.0003	0	0.1408	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DME	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0030	0.0030	0.0007	0.0007	0.0007	0.0014	0.0007	0.9994	0	0.0014	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	2.096E-30	2.096E-30	1.352E-23	1.352E-23	1.630E-06	1.630E-06	3.265E-07	3.265E-07	3.265E-07	0.0534	0.0037	1.734E-14	0	0.0534	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH3OH	0.9646	0.9646	0.8386	0.8386	0.7404	0.7404	0.8190	0.8190	0.8190	0.0103	3.559E-16	0.0003	0.9132	0.0103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0.0353	0.0353	0.1613	0.1613	0.2536	0.2536	0.1798	0.1798	0.1798	0.0007	9.934E-14	1.449E-05	0.0868	0.0007	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
N2	5.710E-31	5.710E-31	4.572E-24	4.572E-24	3.707E-07	3.707E-07	7.426E-08	7.426E-08	7.426E-08	0.0115	0.0008	3.904E-15	0	0.0115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

4.1.2. Equipos con cálculo no riguroso. El PFD se diseñó y simuló por etapas, en las que, específicamente la de separación y la de preparación, se utilizaron equipos a los que no se le aplicaron métodos de cálculo riguroso para la definición de sus parámetros de diseño; necesarios en el estudio económico y los requerimientos del proceso. Por eso, primero se presentan los resultados de dichos equipos y posteriormente se aborda lo referente a cada etapa.

El conjunto de estos está formado por los separadores flash, bombas, compresores, válvulas e intercambiadores de calor. Para los rehervidores, condensadores, recipientes horizontales y bombas, asociados a las torres de destilación, no se aplicaron los procedimientos a seguir, debido a que APV10 con el modelo RADFRAC los diseña automáticamente tomando la torre como un todo.

En los intercambiadores se definió un valor para el coeficiente global de transferencia de calor (U), de acuerdo con el tipo de fluidos involucrados (ver Tabla 20, Anexo D), y un valor para la temperatura o fracción de vapor, en la salida de la corriente de proceso. La diferencia mínima entre las corrientes fría y caliente fue de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el área superficial máxima permitida por intercambiador fue de 1000 m^2 ³¹. Aquel, cuyo resultado excedió ese valor de área, en el estudio económico se asumió como una sección de intercambiadores dispuestos en paralelo, con la condición de que cada unidad cumpliera con la heurística planteada. La cantidad necesaria de fluido de servicio (ver Tabla 19, Anexo D) para el caso de agua de enfriamiento, se halló mediante la herramienta Desing Spec de APV10 definiendo su salida a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, para el caso de vapor, se eligió de un análisis de sensibilidad estableciendo que este sale como líquido saturado.

Debido a que el cálculo de la cantidad de fluido de servicio requiere de procesos iterativos, la definición de parámetros de intercambiadores se realizó al final, para

³¹ TURTON, *et al.* Op. Cit.

no dificultar la convergencia del PFD con reciclo. No obstante, los resultados tanto de estos equipos, como de rehervidores (Reb) y condensadores (Cond) de las torres, se muestran en la Tabla 1. El tipo de intercambiador de tubos y coraza presentado en esta se generó por defecto en APV10.

Tabla 1. Resultados para los intercambiadores de calor

Intercambiador	Área [m ²]	Material	Presión de diseño [barg]	U [W/m ² ·°C]	Calor transferido [kW]	Tipo
E-101	1486.2	SS	44.4	300	31371.41	
E-102	2254.9	SS	42.4	300	44720.24	
E-103	1682.3	SS	44.4	1000	218941.21	
E-104	1721.0	SS	17.7	750	147659.12	
E-105	762.7	SS	16.7	300	9807.75	BEM (Tubos fijos)
E-106	72.4	CS	15.8	750	1812.94	
E-107	2269.1	CS	28.4	750	75393.72	
T-102 Cond	180.2	SS	16.7	-	22678.75	
T-103 Cond	616.3	SS	15.7	-	4461.99	
T-104 Cond	447.2	CS	9.7	-	3316.18	
T-102 Reb	10686.5	CS	16.8	-	36068.42	BKU (Tubos en U)
T-103 Reb	87.4	CS	15.8	-	4613.37	
T-104 Reb	210.2	CS	9.8	-	4973.65	

Fuente: "Elaboración Propia"

Con el fin de establecer un límite de caída de presión en las válvulas, el valor asignado a cada una cumplió con evitar la obstrucción del flujo en corrientes líquidas (Ec. 5), por la vaporización instantánea, y en corrientes gaseosas (Ec. 6), por alcanzar la velocidad del sonido o flujo crítico³². Las válvulas no fueron parte del análisis económico, por lo cual el ΔP fue solo un parámetro de operación.

$$\Delta P_{liq} < C_f^2 \cdot \left(P_1 - \left(0.96 - 0.28 \cdot \sqrt{P_v / P_c} \right) \cdot P_v \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\Delta P_{gas} < 0.5 \cdot \gamma \cdot x_T \cdot P_1 \quad (\text{Ec. 6})$$

³² BAKER HUGHES. Masoneilan Control Valve Sizing Handbook. En Baker Hughes [Sitio web]. Texas: Baker Hughes, 2021. [Consultado 23 de febrero de 2021]. Disponible en: <https://dam.bakerhughes.com/m/47616eb160214a1d/original/MN-Valve-Sizing-Handbook-GEA19540A-English-pdf.pdf>

En estas ecuaciones $C_f = 0.65$, $x_T = 0.3549$ (Anexo E); γ (razón de calores específicos de la mezcla C_p/C_v), P_v (presión de vapor) y P_c (presión crítica) se calculan con APV10; y P_1 (presión a la entrada de la válvula) se conoce del PFD.

Los separadores flash se tomaron como recipientes verticales y se definen en APV10 con la información de intercambiadores y/o válvulas que los anteceden. Los resultados de estos equipos y demás recipientes se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados para los recipientes

Recipiente	Altura [m]	Diám. [m]	Volumen [m ³]	Material	Presión de diseño [barg]	Posición
V-101	3.66	2.44	17.08	SS	42.4	Vertical
V-102	4.72	3.66	49.64	SS	28.4	Vertical
V T-102 Cond	5.94	1.98	18.32	SS	16.7	Horizontal
V T-103 Cond	4.11	1.37	6.08	SS	15.7	Horizontal
V T-104 Cond	4.11	1.37	6.08	CS	9.7	Horizontal

Fuente: "Elaboración Propia"

Para los compresores, se usó el método ASME y se seleccionó el tipo centrífugo politrópico, al modelar este la transformación real del gas (entre isotérmica y adiabática). En estos, el valor de la presión de descarga se eligió con base en las necesidades del proceso, cumpliendo con la relación de heurística que $P_{descarga}/P_{entrada}$ fuera menor a 3 o 4³³. La eficiencia (Ec. 7), se definió con base en el caudal (Q [miles de ft³/min]). Los resultados para compresores se muestran en la Tabla 3.

$$H_{pol} = 72 + 1.0881 \cdot \ln(Q) \quad (\text{Ec. 7})$$

Tabla 3. Resultados para los compresores

Compresor	Potencia neta [kW]	Material	Eficiencia [%]	$P_{descarga}/P_{entrada}$
C-101	2196.45	SS	73	2.0
C-102	1951.33	SS	75	1.1
C-103	179.25	SS	71	1.4

Fuente: "Elaboración Propia"

³³ TURTON, *et al.* Op. Cit.

Para las bombas, de tipo centrífugo, la eficiencia fue calculada por APV10 y el valor de la presión de salida se definió de acuerdo con las necesidades del proceso. La potencia máxima de bombeo del fluido fue de 250 kW³⁴, y para aquella que superó este valor, se le aplicó la misma corrección de los intercambiadores en el análisis económico. La Tabla 4 muestra los resultados de las bombas, sin embargo, para las de las torres de destilación se obtuvo de APV10, la potencia neta de todas y no de cada una.

Tabla 4. Resultados para las bombas

Bombas	Potencia neta [kW]	Material	Presión de diseño [barg]	Eficiencia [%]	Caudal [m ³ /min]
P-101	7.22	CS	9.8	49	0.29
P-102	18.89	CS	16.8	66	1.2
P-103	331.35	CS	28.4	86	18.9
P-104	468.26	CS	42.4	86	18.9
P T-102 Cond		SS	16.7	70	2.9
P T-103 Cond	298.18	SS	15.7	70	0.97
P T-104 Cond		CS	9.8	70	0.98

Fuente: “Elaboración Propia”

4.1.3. Etapa de reacción. Mediante un análisis de las entalpías y la estequiometría del sistema de reacción y con los resultados de estudios termodinámicos teóricos de literatura científica^{35 36 37}, la conversión de CO₂ en DME con el CH₃OH como intermediario, es favorecida ante la disminución de la temperatura y el incremento de la presión y la relación molar H₂/CO₂. Este planteamiento fue confirmado por un estudio propio (ver Anexo F) con el reactor RGibbs de APV10, que usa el método de minimización de energía libre de Gibbs. El comportamiento del sistema se analizó en términos de la conversión xCO₂ (Ec. 8) y el rendimiento YDME (Ec. 9).

³⁴ TURTON, *et al.* Op. Cit.

³⁵ AHMAD, Kaisar y UPADHYAYULA, Sreedevi. Greenhouse gas CO₂ hydrogenation to fuels: A thermodynamic analysis. *Environmental Progress and Sustainable Energy* [en línea]. 2018, vol. 38, nro. 1, pp. 98-111. [Consultado 11 de noviembre de 2020]. ISSN 1944-7442. DOI 10.1002/ep.13028.

³⁶ SHEN, *et al.* Op. Cit.

³⁷ SZCZYGIEŁ y KUŁAŻYŃSKI. Op. Cit.

Además de la verificación anterior, la utilidad del reactor RGibbs estuvo en cuantificar el límite termodinámico, para validar los resultados del estudio cinético bajo las condiciones utilizadas en este (ver Figura 4).

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$Y_{\text{DME}} = \frac{2 \cdot (F_{\text{DME},\text{out}} - F_{\text{DME},\text{in}})}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Seguido al análisis termodinámico se debería abordar la elección del catalizador bifuncional; sin embargo, esta no se llevó a cabo, puesto que la investigación empleada para el estudio cinético ya la incluye. La fuente principal fue la de Wang³⁸, por contener toda la información y valores numéricos necesarios. Para complementar la comprensión de este estudio, se empleó el trabajo de Qin, *et al.*³⁹. El desarrollo teórico de Wang⁴⁰ se centró en establecer, a partir de un mecanismo de reacción (Anexo G) de Langmuir-Hinshelwood, las ecuaciones de velocidad de reacción presentes en el Anexo H y en hallar el valor de los parámetros, de las constantes pertenecientes a estas. Estos valores más los datos experimentales, organizados en las tablas del Anexo I, se adaptaron a la forma en que APV10 los requiere.

Las constantes de la Tabla 24 (Anexo I) primero se llevaron sus respectivos valores a unidades del sistema internacional (SI) y luego se les modificó la forma en que están escritas de acuerdo con lo exigido por la expresión general (Ec. 10) del modelo LHHW de APV10⁴¹, para cada una de las ecuaciones de velocidad de reacción.

³⁸ WANG. Op. Cit.

³⁹ QIN, *et al.* Op. Cit.

⁴⁰ WANG. Op. Cit.

⁴¹ AL-MALAH, Kamal I. M. Reactors with Complex (Non-Conventional) Reaction Kinetic Forms. En: Aspen Plus: Chemical Engineering Applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2017. pp. 197-219. ISBN 978-1-119-13123-6

$$r = \frac{(\text{factor cinético}) \cdot (\text{fuerza impulsora})}{(\text{términos de adsorción})} = \frac{k_{\text{cinética}} \cdot (k_d \cdot \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_{\text{rev}} \cdot \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j})}{\left(\sum_{i=1}^M K_i \left(\prod_{j=1}^N C_j^{\nu_j} \right) \right)^m} \quad (\text{Ec. 10})$$

En la Tabla 5 se organizan estas transformaciones, de las cuales es necesario precisar que, en las constantes cinéticas, los valores de cada factor pre exponencial transformado no provienen de los originales presentes en la Tabla 24. Estos fueron recalculados utilizando la herramienta Data Fit del mismo APV10 (ver Anexo J) para mejorar el ajuste entre las composiciones y_{CO_2} , y_{CO} , y_{DME} del efluente del reactor usado en el programa (RPlug) y aquellas experimentales de Wang⁴². También, sobre las constantes $k_{\text{rev},i}$, por exceder en términos la forma requerida, se empleó el bloque Calculator de APV10 apoyado con Microsoft Excel (ver Anexo K); de manera que internamente, al reemplazar un valor de temperatura (T), el programa convierte las $k_{\text{rev},i}$ en una constante.

Tabla 5. Constantes adaptadas a APV10 en unidades del SI

Constantes cinéticas	Unidades
$k_1 = 6.34945287 \times 10^{-17} \cdot \exp(-4923/R \cdot T)$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2)$
$k_2 = 2.40934215 \cdot \exp(-93014/R \cdot T)$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
$k_3 = 0.481972462 \cdot \exp(-103549/R \cdot T)$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$
Constantes de adsorción	Unidades
$\ln(K_1) = 6.906294212 - 3729.973539/T$	$K_1 [=] \text{Adimensional}$
$\ln(K_2) = 3.215670694 + 11216.02117/T$	$K_2 [=] \text{Pa}^2$
$\ln(K_3) = 21.48780301 - 26616.5504/T$	$K_3 [=] \text{Adimensional}$
$\ln(K_{\text{H}_2\text{O}}) = -40.51831237 + 13092.13375/T$	$K_{\text{H}_2\text{O}} [=] \text{Pa}^{-1}$
$\ln(\sqrt{K_{\text{H}_2}}) = -11.41844242 + 1527.002646/T$	$K_{\text{H}_2} [=] \text{Pa}^{-1}$
$\ln(K'_{\text{H}_2\text{O}}) = -24.70517497 + 5060.019245/T$	$K'_{\text{H}_2\text{O}} [=] \text{Pa}^{-1}$
$\ln(K_{\text{CH}_3\text{OH}}) = -23.60121507 + 4089.006495/T$	$K_{\text{CH}_3\text{OH}} [=] \text{Pa}^{-1}$
Constantes del segundo término de la fuerza impulsora	
$\ln(k_{\text{rev,CH}_3\text{OH}}) = \ln(K_2) - \ln(K_{\text{rCH}_3\text{OH}}) = 3.215670694 + 11216.02117/T - 6.120 - 4.448 \times 10^3 \cdot T^{-1}$ $+ 8.994 \times 10^{-3} \cdot T - 8.227 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 3.350 \times 10^{-9} \cdot T^3 - 5.423 \times 10^{-13} \cdot T^4 + 3.567 \cdot \ln(T)$	

⁴² WANG. Op. Cit.

Tabla 5 (continuación)

$$\ln(k_{rev,RWGS}) = \ln(K_1) - \ln(K_{fRWGS}) = 6.906294212 - 3729.973539/T + 1.203 + 4.884 \times 10^3 \cdot T^{-1} + 4.660 \times 10^{-3} \cdot T - 2.168 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 0.6608 \times 10^{-9} \cdot T^3 - 0.9028 \times 10^{-13} \cdot T^4 - 1.281 \cdot \ln(T)$$

$$\ln(k_{rev,DME}) = \ln(K_3) - \ln(K_{fDME}) = 21.48780301 - 26616.5504/T - 2.809 - 2.895 \times 10^3 \cdot T^{-1} - 8.326 \times 10^{-3} \cdot T + 5.921 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 2.396 \times 10^{-9} \cdot T^3 + 4.018 \times 10^{-13} \cdot T^4 + 1.382 \cdot \ln(T)$$

Fuente: Wang⁴³.

Para comprobar la calidad de los resultados obtenidos usando los valores de las constantes mostradas en esta Tabla 5, se desarrollaron tres análisis.

Primero, se emplearon las gráficas de la Figura 3, con el propósito de mostrar y comparar la dispersión entre los datos experimentales (exp) y los calculados (calc), de Wang⁴⁴ y de APV10. Para complementar este análisis, en la Tabla 6 se calculó el RMSE (Ec. 11).

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_{i,exp} - y_{i,calc})^2}{N}} \quad (Ec. 11)$$

Tabla 6. Valores de RMSE para datos experimentales y calculados

Root Mean Square Error (RMSE)	CO	CO ₂	DME
Exp vs Calc en Wang ⁴⁵	0.00133	0.00404	0.00086
Exp vs Calc en APV10	0.00187	0.00257	0.00071

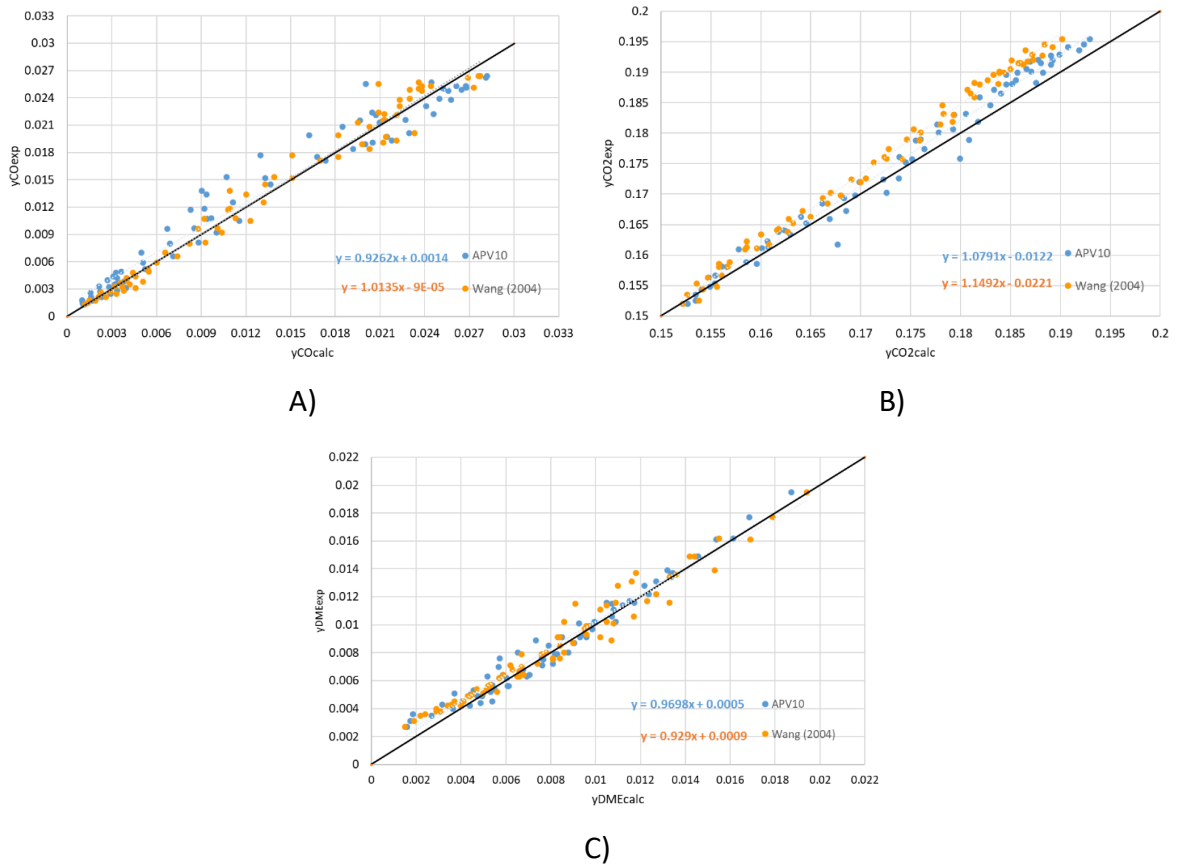
Fuente: "Elaboración Propia"

⁴³ WANG. Op. Cit.

⁴⁴ Ibid.

⁴⁵ Ibid.

Figura 3. Diagrama de dispersión para A) CO, B) CO₂ y C) DME



Fuente: “Elaboración Propia”

De las figuras anteriores y la Tabla 6, se observa la tendencia a 1 (ideal), en la pendiente de las rectas de ajuste, y a 0 (ideal), en los RMSE, con valores menores a 4×10^{-3} . Esto respalda el ajuste hecho con Data Fit, destacando además, que para y_{CO_2} , y_{DME} , se tiene una tendencia más pronunciada a 1 y menor RMSE, con los valores de APV10.

El segundo análisis se basa en curvas de y_{CO_2} , y_{CO} , y_{DME} contra el tiempo de residencia, también para valores experimentales y calculados (ver Anexo L). Al analizar estas, se establece que las curvas de y_{CO_2} , y_{DME} son más cercanas a los datos experimentales con los resultados de APV10, coincidiendo con el análisis anterior.

El tercer análisis se centró en comparar la conversión x_{CO_2} , calculada a partir de los resultados de APV10, con la obtenida experimentalmente por Wang⁴⁶, para lograr la exclusión de la difusión externa. En la Tabla 7 se evidencia la proximidad entre estos valores.

Tabla 7. Conversión x_{CO_2} a 40 bar, 260°C y relación $H_2/CO_2 = 4/1$.

Tipo de reactor	Tiempo de residencia	
	1.44 [s]	2.40 [s]
Experimental	0.2773	0.3239
Rplug experimental	0.2718	0.2974
Rplug escalado	0.2641	0.2935

Fuente: “Elaboración Propia”

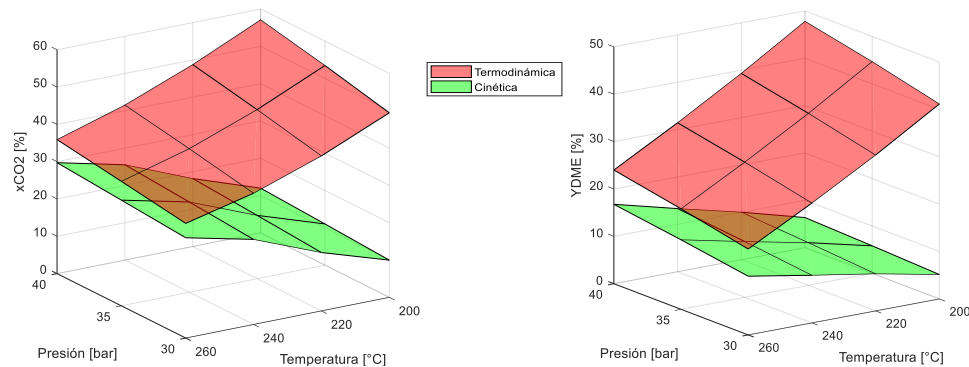
Las constantes de la Tabla 5 definieron el set de reacciones, necesario para abordar la elección de las condiciones de operación más favorables y el escalamiento del reactor.

Se seleccionó el mayor tiempo de residencia (2.40 s), teniendo en cuenta que, como lo muestran las curvas del Anexo L, a medida que su valor aumenta menor es y_{CO_2} (mayor consumo de CO_2) y mayor es y_{DME} (mayor producción de DME). De acuerdo con las gráficas cinéticas de la Figura 4, al incrementar la presión y la temperatura, mayor es x_{CO_2} y Y_{DME} ; a pesar de eso solo se tomó el mayor valor para la presión, 40 bar, puesto que, para la temperatura se eligió la de 240°C y no la de 260°C, con el fin de utilizar vapor de alta presión, disponible alrededor de los 250 °C de acuerdo con la heurística⁴⁷, como fluido de calentamiento al preparar la alimentación del reactor.

⁴⁶ WANG. Op. Cit.

⁴⁷ TURTON, *et al.* Op. Cit.

Figura 4. Valores de x_{CO_2} y Y_{DME} termodinámicos y cinéticos (con 2.40 s de tiempo de residencia) obtenidos con APV10 a $H_2/CO_2=4/1$



Fuente: “Elaboración Propia”

El escalamiento se realizó para producir 84330 toneladas/año (220.0 kmol/h) de DME, cumpliendo con composiciones de y_{CO_2} , y_{CO} , y_{DME} similares a las del RPlug experimental. Esta cantidad se escogió tomando la investigación de Martín Méndez⁴⁸ y la de Han, *et al.*⁴⁹ como referencia, para establecer comparaciones al final.

Los parámetros de diseño relacionados con los tubos (diámetro, longitud y cantidad) y el catalizador (cantidad, diámetro de partícula, fracción vacía del lecho) se modificaron, mientras que los parámetros de operación no; es decir, el reactor siguió funcionando isotérmicamente bajo las condiciones más favorables, anteriormente establecidas. Referente a los tubos, como valor estándar de construcción⁵⁰, se fijó un tamaño nominal de tubo de 1½ pulgadas (1.9 pulgadas de diámetro exterior) con espesor de 0.065 pulgadas (para altas presiones) y una longitud de 6 m. Para el

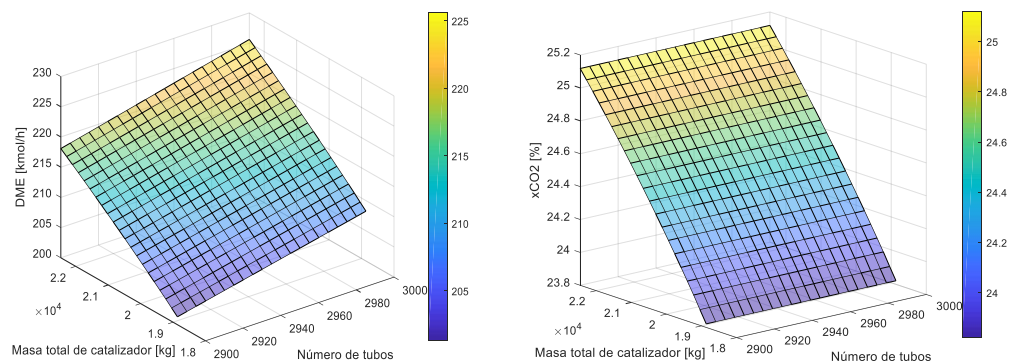
⁴⁸ MARTÍN MÉNDEZ, Laura. Process Design and Control of Dimethyl Ether Synthesis [en línea]. Trabajo de fin de grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, 2016. 93 p. [Consultado 25 de febrero de 2021]. Disponible en <http://oa.upm.es/42670/>

⁴⁹ HAN, *et al.* Op. Cit.

⁵⁰ HEASLIP, Bob. Heat Exchangers. En Departamento de Ingeniería Química – Queen’s University [Sitio web]. Ontario: Departamento de Ingeniería Química, 2008. [Consultado 04 de junio de 2021]. Disponible en: <https://chemeng.queensu.ca/courses/integratedDesign/Resources/documents/CHEE470HeatExchan>

catalizador se dejó la fracción vacía de 0.4 y, por heurística para PBR, se fijó un diámetro de partícula de 5 mm ⁵¹. Teniendo como objetivo una xCO₂ cercana a 25.5 %, obtenida con las condiciones más favorables, y una producción alrededor de 220.0 kmol/h de DME, a partir de los resultados del análisis de sensibilidad (Figura 5), se estableció un número de tubos de 2925 y una masa total de catalizador de 22458 kg.

Figura 5. Resultados del análisis de sensibilidad para el escalamiento del reactor



Fuente: “Elaboración Propia”

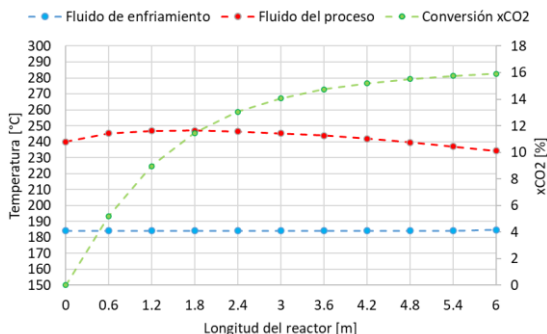
La proximidad de las curvas asociadas al reactor escalado y el experimental, ambos de APV10, en el Anexo L; junto a la similitud de valores de xCO₂ en las condiciones de la Tabla 7, validan el procedimiento realizado.

Teniendo en cuenta la estructura de múltiples tubos en el reactor, este se asumió como un intercambiador de calor. Al igual que estos, los cálculos referentes al fluido térmico se realizaron al final; sin afectar los resultados obtenidos previamente. Dado que el sistema de reacción es exotérmico, el calor liberado se absorbió con 1187 kmol/h de agua líquida a 184 °C y 11 bar, para generar vapor de presión media a la misma presión y temperatura. Los valores usados para el reactor en este procedimiento fueron las mismas condiciones de la alimentación y parámetros de diseño, agregando el dato del coeficiente de transferencia $U = 80 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ y un flujo

⁵¹ TURTON, *et al.* Op. Cit.

paralelo entre las corrientes. El funcionamiento aproximadamente isotérmico logrado con estas condiciones se evidencia en la Figura 6.

Figura 6. Operación isotérmica del reactor R-101



Fuente: “Elaboración Propia”

4.1.4. Etapa de separación. La etapa de separación inició con la absorción de los productos del efluente gaseoso del reactor, con el fin de obtener dos corrientes: una, para recircular los reactivos no convertidos y otra, para llevar el DME hacia una etapa de purificación. Para la corriente gaseosa (9) y la de solvente, se ajustó la presión a 40 bar y la temperatura se redujo desde 240 °C a 40°C. El tipo de solvente utilizado fue una mezcla de CH₃OH + H₂O, teniendo en cuenta que, es apropiado para la absorción física de DME, es común su uso en la literatura⁵² y patentes^{53 54}, referentes a la ruta directa y la posterior separación de la mezcla líquida formada es relativamente sencilla.

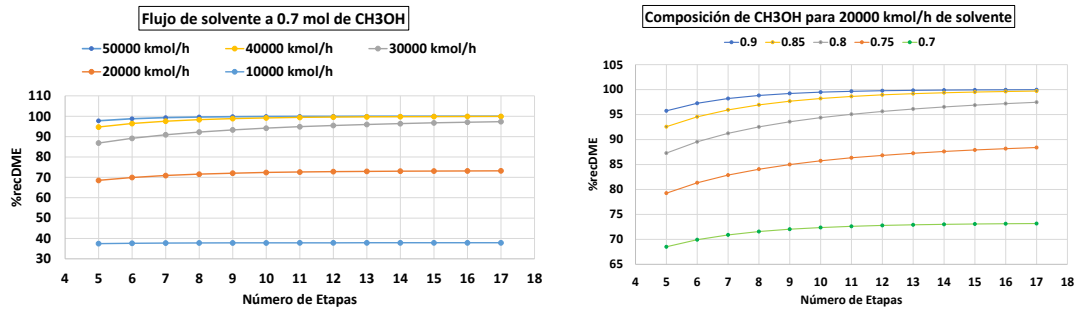
⁵² MEVAWALA; JIANG y BHATTACHARYYA. Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes. Op. Cit.

⁵³ US PATENT AND TRADEMARK OFFICE. Process for recovery of pure components from product mixture of one step dimethyl ether synthesis reactor [en línea]. KUMAR, Sunil; MADHUSUDAN, Nanoti Shrikant y ONKARNATH, Garg Madhukar. Int. Ci. C07C 41/42 - C07C 43/04 - C07C 41/34 - C07C 41/38 - C07C 41/40. 25 mayo 2006. Estados Unidos. US9758460 B2. 12 septiembre 2017. [Consultado 03 de febrero de 2021]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US9758460B2/en>

⁵⁴ US PATENT AND TRADEMARK OFFICE. Process for the preparation of dimethyl ether [en línea]. ROSTRUP-NIELSEN, Thomas. Int. Ci. C07C 31/00. 04 diciembre 2009. Estados Unidos. US2010/0216897 A1. 26 agosto 2010. [Consultado 03 febrero de 2021]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US20100216897A1/en?q=US2010%2F0216897+A1>

La cantidad y composición molar del solvente se seleccionó junto a la cantidad de etapas de equilibrio a partir de un análisis de sensibilidad, evaluando el efecto de su variación sobre el DME recuperado (%recDME) y el diámetro de la torre (d_T). Los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 7 y la Figura 8.

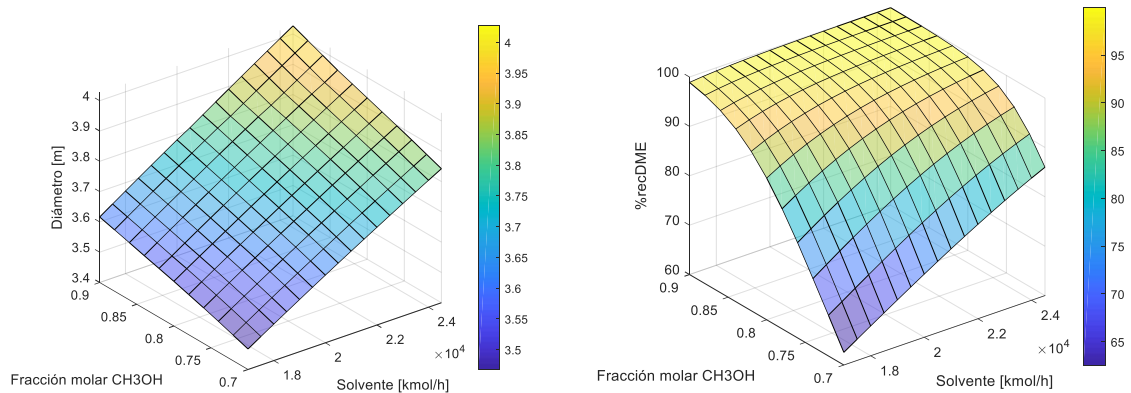
Figura 7. Porcentaje de recuperación (%recDME) en función de las etapas de equilibrio, a diferentes flujos molares y composiciones del solvente



Fuente: “Elaboración Propia”

Como se observa en la Figura 7, la variación de la cantidad de etapas tiene menor efecto sobre el %recDME comparado con la variación del flujo de solvente y su composición de CH₃OH. Teniendo en cuenta que la altura está relacionada con dicha cantidad, se fijan 12 etapas y se enfoca el análisis en las gráficas de la Figura 8.

Figura 8. Valores de d_T y %recDME en función del flujo y fracción molar del solvente



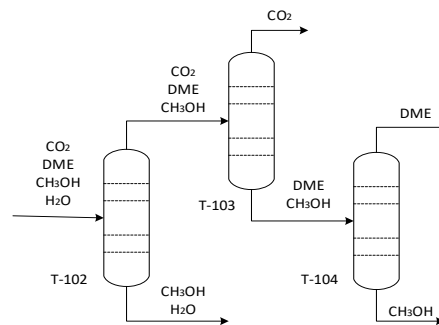
Fuente: “Elaboración Propia”

En la Figura 8 se observa que entre mayor es el flujo de solvente y la composición molar de CH₃OH, mayor es el %recDME y el d_T. Estableciendo una recuperación mayor al 98% la cantidad de solvente y su composición seleccionada fue de 21000 kmol/h y 82 % molar de CH₃OH, respectivamente. Esto generó un diámetro en la torre de 3.77 m.

Posterior a la absorción, la purificación de su efluente líquido tuvo como objetivo: obtener una corriente de producto principal DME, recuperar el CO₂ para llevarlo como segunda corriente de reciclo asociada al reactor y recuperar el CH₃OH más H₂O para reciclarlo como solvente en la torre de absorción. El sistema de separación para estos propósitos consistió en un tren de tres torres de destilación acompañado con el uso de intercambiadores de calor, válvulas y un separador flash.

La secuencia de las columnas (Figura 9) se estableció considerando: i) la temperatura normal de ebullición (T_n), por ser proporcional a la volatilidad; siendo el CO₂ (T_n= -78.5 °C) el más volátil, seguido de DME (T_n= -24.8 °C), CH₃OH (T_n= 64.7 °C) y H₂O (T_n= 100 °C), ii) la heurística de retirar primero los compuestos de mayor calor de vaporización y flujo, en este caso CH₃OH + H₂O, y iii) la necesidad de extraer CH₃OH en el destilado de la primera torre para, generar diámetros más proporcionales en sus secciones superior e inferior a la alimentación y, para facilitar la separación de CO₂ y DME en la segunda torre.

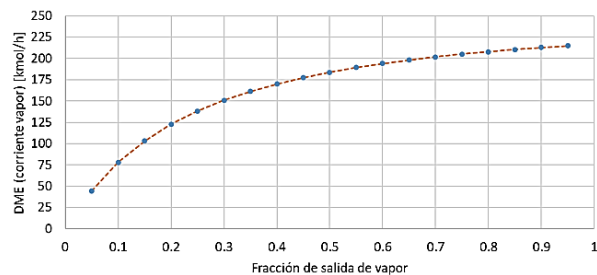
Figura 9. Secuencia del tren de destilación



Fuente: "Elaboración Propia"

Para este sistema, se redujo la presión hasta 9 bar; valor en el que el destilado de la última torre (corriente de alta pureza en DME) está a una temperatura de 40 °C. Además, se usó un separador flash con el fin ajustar el flujo de alimentación en la primera torre, debido a que este afecta el diámetro de sus dos secciones. La fracción de salida de vapor de este equipo fue de 0.8, puesto que después de este la cantidad de DME fue aproximadamente constante, tal como se evidencia en la Figura 10. Este resultado contribuyó a obtener diámetros menores a 4 m en la primera torre T-102 (ver Tabla 10).

Figura 10. Efecto de la fracción de vapor del flash V-102 en la salida de DME



Fuente: “Elaboración Propia”

En el diseño de cada torre (T-102, T-103 y T-104), se dejó la presión del condensador como 1 bar menos que la de la corriente de alimentación. La caída de presión por etapa fue de 0.007 bar⁵⁵; los rehervidores se asumieron parciales en las tres torres, dado que APV10 toma esta elección por defecto a través de la opción kettle reboiler, y los condensadores fueron parciales en T-102 y T-103 y total en T-104.

El número de etapas teóricas (N_t) se eligió implementando el modelo DSTWU de APV10. En la información ingresada (ver Anexo M), se tomó una caída de presión total de 1 bar y una relación entre reflujo y reflujo mínimo en el rango de 1.2 a 1.5⁵⁶.

⁵⁵ TURTON, *et al.* Op. Cit.

⁵⁶ *Ibid.*

Los resultados fueron 16, 16 y 14 etapas para T-102, T-103 y T-104 respectivamente. A pesar de que DSTWU también estimó un valor de reflujo, este no se tomó para ninguna de las tres torres, debido a que causó errores de convergencia por problemas de goteo de líquido o “lloriqueo”. De esta manera, los valores de reflujo para corregir ese error fueron 1.32, 1.4 y 1.2 para T-102, T-103 y T-104 respectivamente.

El valor de la temperatura en la corriente de alimentación de cada torre determinó directamente su fracción de fase vapor, una condición importante que evitó o generó problemas de convergencia asociados a un flujo nulo para el líquido o vapor, en determinadas etapas de la torre. Por eso, se escogieron los valores de 135, 50 y 45 °C para T-102, T-103 y T-104 respectivamente, dado que no causaron el error mencionado.

Definidos los parámetros anteriores, mediante un análisis de sensibilidad se evaluó el efecto de la etapa de alimentación y el flujo de destilado sobre el parámetro principal de funcionamiento, asociado a la composición de alguno de los compuestos en el tope o en el fondo para las tres torres. Los resultados de este análisis se presentan en la Figura 11.

Figura 11. Graficas para la selección de flujo de destilado y etapa de la alimentación en las torres A) T-102, B) T-103 y C) T-104

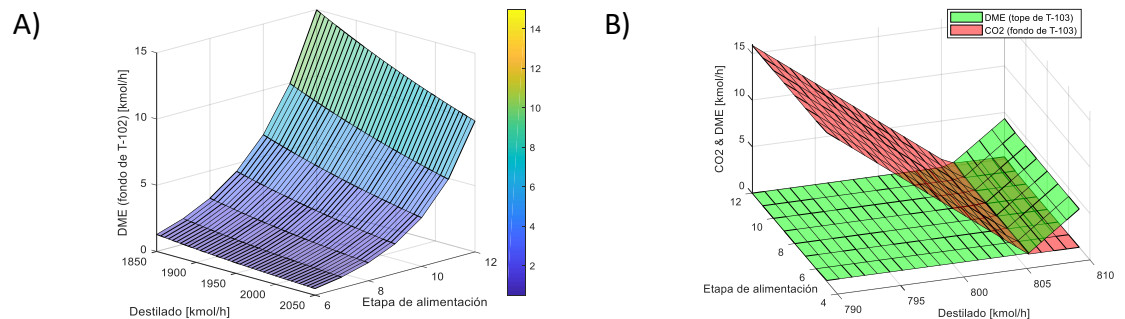
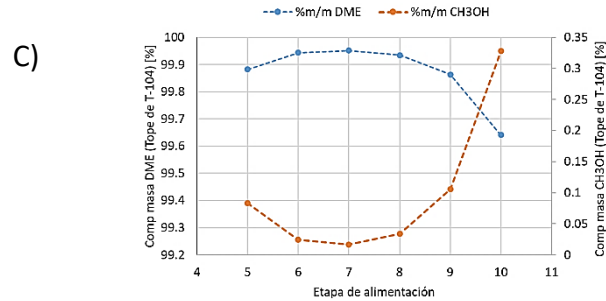


Figura 11 (continuación)



Fuente: “Elaboración Propia”

Para la torre T-103 es necesario aclarar que, se buscó obtener una recuperación de casi el 100 % de DME en los fondos, por ser este el producto principal; a pesar de que esto aumentó el costo de usar refrigerante en el condensador. También se aclara que para la T-104, la etapa de alimentación fue el único parámetro variable, dado que el valor de destilado se fijó como la resta entre el flujo de alimentación menos el de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

La primera torre (T-102) tuvo como objetivo principal una composición molar de DME en el fondo menor a 1×10^{-4} (alrededor de 1 kmol/h) para recuperar la mayor cantidad de solvente puro. En las siguientes torres, el objetivo fue lograr las composiciones del Anexo N, es decir, alcanzar: una composición inferior al 0.10% masa de CO_2 , mediante flujos de este, menores a 0.20 kmol/h en el fondo de la T-103, y una composición másica mayor al 99.6 % de DME y menor al 0.05 % de CH_3OH , en el tope de T-104. Con lo anterior presente, se escogió: un flujo de destilado de 1900 y 806 kmol/h y como etapa de alimentación la número 6, 11 y 8; para la T-102, T-103 y T-104 respectivamente.

Como procedimiento final, con los parámetros anteriores definidos, se calculó el diámetro para la sección de agotamiento y enriquecimiento en cada torre (ver Tabla 10) de manera automática en el programa.

4.1.5. Etapa de preparación. Esta etapa se enfocó en las corrientes de reciclo y en aquellas que ingresan compuestos necesarios para mantener el funcionamiento continuo del proceso, es decir, las asociadas al solvente $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ y a los reactivos H_2 y CO_2 . El objetivo fue llevar dichas corrientes a determinadas condiciones que permitieron su mezcla y adaptación a lo requerido en la entrada del reactor y la torre de absorción, mediante cambios en su temperatura con intercambiadores de calor y el aumento de presión usando compresores y bombas. De acuerdo con el PFD en la Figura 2, los equipos usados fueron: C-101, C-102 y E-101 para los reactivos y P-101, P102, P103, P-104 y E-107 para el solvente.

Los reactivos ingresaron al proceso en dos corrientes separadas, una a 20.3 bar, 30°C , 0.999 molH_2 y 0.001 molN_2 y la otra a 20.3 bar, 32°C , 0.9999 molCO_2 y $0.0001 \text{ molH}_2\text{O}$. Estas se tomaron de una planta de reformado de gas natural⁵⁷, es decir, se supone que el PFD aquí diseñado representa una planta de DME que se puede conectar a aquella de reformado. La reposición de solvente se asume como una corriente proveniente de tanques de almacenamiento a 91.3 % molCH_3OH , 8.7 % molH_2O , 25°C , y 1 bar; condiciones de presión y temperatura recomendadas en fichas técnicas para evitar riesgos de inflamabilidad por superar el 20% molCH_3OH ⁵⁸.

4.1.6. Reciclo. La conexión satisfactoria de las corrientes, la 4 y la 35, se organizó por pasos en el flujograma del Anexo O. El resultado de esta etapa fue el PFD de la Figura 2, con todos los equipos del proceso en convergencia.

⁵⁷ AZCUNAGA, Alejandro Ferraces y GESTOSO, Oscar López. Planta de producción de hidrógeno por reformado de gas natural [en línea]. Trabajo de fin de grado en Ingeniería Química. España: Universidad de Santiago de Compostela, 2016. 608 p. [Consultado 27 de mayo de 2021]. Disponible en <https://minerva.usc.es/xmlui/handle/10347/18846?show=full>

⁵⁸ METHANEX. Hoja de datos de seguridad: Metanol. En Methanex [Sitio web]. Vancouver: Methanex Coporation, 2015. [Consultado 25 de mayo de 2021]. Disponible en: <https://www.methanex.com/sites/default/files/about-methanol/safe-handling-methanol/SDS/Methanol-67-56-1-USA-ES.pdf>

Esta conexión permitió integrar las tres etapas diseñadas: reacción, separación y preparación. Esto produjo efectos significativos sobre el proceso en general, tales como: i) modificar la relación molar inicial $H_2/CO_2 = 4/1$ a $3.1/1$, en la entrada del proceso, y a $3.9/1$ con la presencia de más compuestos, en la alimentación del reactor, ii) aumentar a 91.3 % mol CH_3OH la corriente de reposición del solvente, debido a la cantidad de este que se pierde en el proceso, por ejemplo, en el divisor S-102 empleado como purga para regenerar el solvente y evitar problemas de convergencia por su reciclo, iii) modificar parámetros de equipos como la conversión xCO_2 , rendimiento YDME y tiempo de residencia, en el reactor (Tabla 8); diámetros de la torres, porcentaje %recDME en la de absorción (Tabla 9), composiciones en destilados y fondos en las de destilación (Tabla 10), entre otros; y iv) aumentar la producción de DME en el proceso de a 116035 toneladas/año de DME.

Tabla 8. Información sobre el reactor R-101 con y sin reciclo

Parámetro	Sin reciclo		Con reciclo	
	Reactivos	Productos	Reactivos	Productos
T [°C]	240.0	240.0	240.0	240.0
P [bar]	40.0	38.0	40.0	37.3
Fracción de vapor	1.0	1.0	1.0	1.0
Flujo másico [kg/h]	176551.0	176551.0	217178.7	217178.7
Flujo molar [kmol/h]	16952.2	15903.4	18449.7	17356.9
Fracción molar	-	-	-	-
H ₂	0.8	0.7333	0.7444	0.6964
CO ₂	0.2	0.1596	0.1914	0.1715
DME	0	0.0138	0.0012	0.0187
CO	0	0.0206	0.0443	0.0476
CH ₃ OH	0	0.0053	0.0085	0.0056
H ₂ O	0	0.0674	0.0006	0.0500
N ₂	0	0	0.0096	0.0102
xCO_2 [%]		25.1		15.7
YDME [%]		13.0		17.2
Tiempo de residencia [s]		2.40		2.17

Fuente: "Elaboración Propia"

Tabla 9. Información sobre la torre de absorción T-101 con y sin reciclo

Parámetro	Sin reciclo		Con reciclo	
	Solvente	Efluente líquido	Solvente	Efluente Líquido
T [°C]	40.0	42.4	40.0	42.4
P [bar]	40.0	40.0	40.0	40.0
Fracción de vapor	0.0	0.0	0.0	0.0
Flujo másico [kg/h]	619863.8	664367.2	621054.0	666842.6
Flujo molar [kmol/h]	21000.0	22005.5	21026.4	22058.6
Fracción molar	-	-	-	-
H ₂	0	0.0013	2.711E-06	0.0012
CO ₂	0	0.0358	0.0006	0.0370
DME	0	0.0131	0.0007	0.0144
CO	0	0.0001	3.265E-07	0.0001
CH ₃ OH	0.82	0.7769	0.8190	0.7747
H ₂ O	0.18	0.1728	0.1798	0.1725
N ₂	0	3.753E-07	7.426E-08	3.110E-05
%recDME		98.3		97.7
Diámetro de la torre [m]		3.77		3.89
Altura de la torre [m]		7.32		7.32

Fuente: “Elaboración Propia”

Tabla 10. Parámetros de diseño en las torres de destilación

Parámetro de diseño	T-102		T-103		T-104	
	Sin reciclo	Con reciclo	Sin reciclo	Con reciclo	Sin reciclo	Con reciclo
Destilado [kmol/h]	1900.0	1900.0	806.0	835.5	274.4	302.7
Diámetro de Enriquecimiento [m]	2.81	2.82	1.56	1.59	1.11	1.17
Diámetro de Agotamiento [m]	4.07	4.06	1.48	1.47	1.23	1.24
Objetivo de funcionamiento	DME (fondo) [kmol/h]		DME (tope) & CO ₂ (fondo) [kmol/h]		Comp. masa DME & CH ₃ OH (tope) [%]	
Valor	1.0	1.4	0.2 & 0.1	0.6 & 0.1	99.93 & 0.033	99.95 & 0.020

Fuente: “Elaboración Propia”

Dado que la naturaleza del reciclo es modificar los flujos de las corrientes, no todos los parámetros cambiaron. Es decir, valores de presión y temperatura, dimensiones en el reactor, etapas teóricas en torres y otros parámetros se mantuvieron constantes. Los valores de estos parámetros y otros de relevancia, se vuelven a presentar mediante la Tabla 11, la Tabla 12 y la Tabla 13; la cuales cumplen el

objetivo de organizar la información de manera que, también sea útil para el análisis económico.

Tabla 11. Información sobre el diseño del reactor R-101

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Operación	Isotérmico	Diámetro de tubo [in]	1.84
T [°C]	240	Diámetro de partícula [mm]	5
Δ Presión [bar]	2.7	Masa de catalizador [kg]	22458
Número de tubos	2925	Fracción vacía del lecho	0.4
Longitud de tubo [m]	6	Material de construcción	SS

Fuente: “Elaboración Propia”

Tabla 12. Información sobre el diseño de la torre de absorción T-101

Parámetro	Valor
Tipo de plato	Perforados
Número de platos	12
Separación entre platos [m]	0.6096
Altura [m]	7.32
Diámetro [m]	3.89
Presión de diseño [barg]	42.4
Material (Torre y Platos)	SS
Velocidad del gas / Velocidad de inundación	Mayor al 40 % y menor al 80%

Fuente: “Elaboración Propia”

Tabla 13. Información sobre el diseño de las torres de destilación T-102 a T-104

Parámetro de diseño	T-102	T-103	T-104
Reflujo recomendado	0.18	0.17	0.26
Reflujo establecido	1.32	1.4	1.2
No. etapas de equilibrio	16	16	14
No. platos teóricos	14	14	12
Etapas de alimentación	6	11	8
Diámetro Enriquecimiento [m]	2.82	1.59	1.17
Altura Enriquecimiento [m]	2.44	5.49	3.66
Diámetro Agotamiento [m]	4.06	1.47	1.24
Altura Agotamiento [m]	6.10	3.05	3.66
Material (Torre y Platos)	SS	SS	CS
Presión de diseño [barg]	16.8	15.8	9.8

Fuente: “Elaboración Propia”

4.2. FASE 2. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD GLOBAL

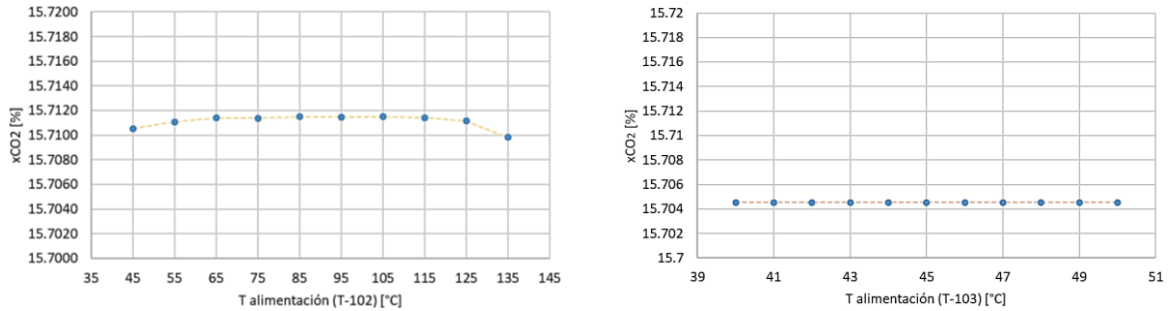
En este análisis, para lograr una reducción en las emisiones de CO₂, se tomó la conversión de este gas, tanto la conversión por paso del reactor (xCO₂) como la conversión global (xCO_{2,g}), como parámetro de decisión.

Primero se abordó la temperatura y presión en los principales equipos del PFD. En el reactor el aumento de la presión y de la temperatura hasta 260 °C, que favorece la xCO₂, no se hizo; dado que valores mayores de presión no se presentan en la investigación de referencia, la de Wang⁵⁹ y valores mayores de temperatura exceden el límite para usar vapor de alta presión en la preparación de la corriente de alimentación. Respecto a la torre de absorción, la disminución de la temperatura y el incremento de la presión, que mejoran la absorción de DME y por ende la xCO₂, tampoco se realizaron; debido al límite de los 40 °C para usar agua de enfriamiento y el aumento de costos tanto de la torre como de equipos para preparar corrientes a su entrada, al elevar la presión.

Para las torres de destilación, variar la presión de operación y la temperatura de alimentación produce cambios leves en los valores de xCO₂, puesto que los objetivos de funcionamiento se cumplen con el ajuste adecuado del flujo de destilado, número de etapas y etapa de alimentación. Este ligero efecto se corrobora en la Figura 12.

⁵⁹ WANG. Op. Cit.

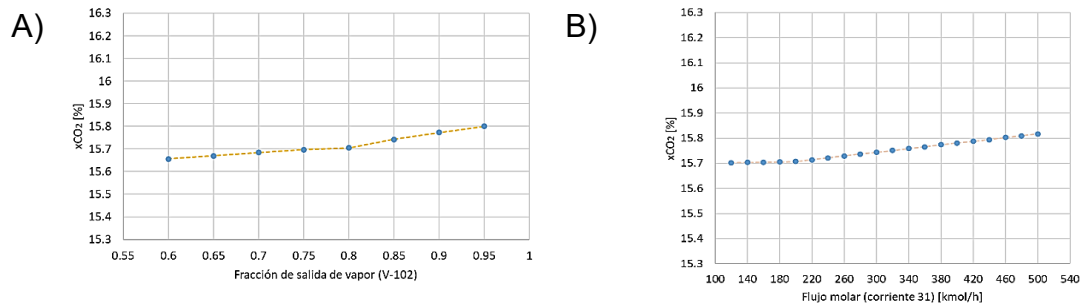
Figura 12. Efecto de la temperatura de alimentación en T-102 y T-103 sobre x_{CO_2}



Fuente: “Elaboración Propia”

En vista de que las modificaciones de presión y temperatura sobre los principales equipos no ocasionaron mejoras significativas se analizó el efecto del flujo de corrientes a través del flash V-102 y los divisores S-101 y S-102. De estos, la Figura 13 deja en evidencia que el V-102 y el S-102 no afectaron significativamente la x_{CO_2} .

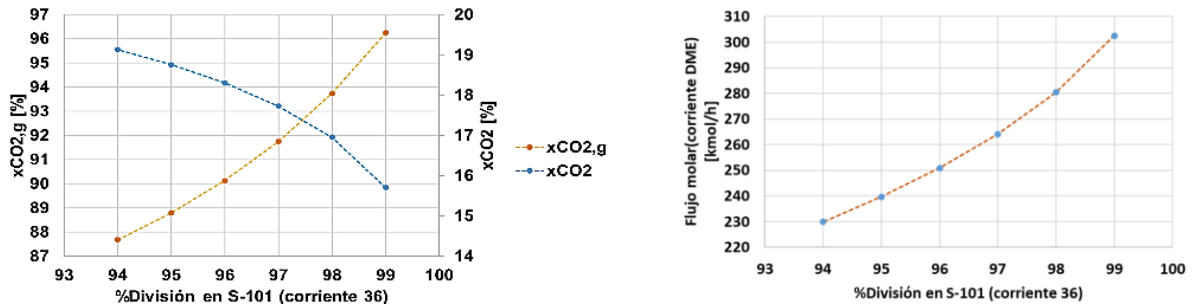
Figura 13. Efecto de A) la fracción de salida de vapor del flash V-102 y B) el flujo en la corriente 31 (salida de S-102), sobre x_{CO_2}



Fuente: “Elaboración Propia”

El S-101 por el contrario si afecta la conversión, tanto la del reactor x_{CO_2} , por la corriente de reciclo gaseoso, como la global $x_{CO_2,g}$, por la purga. Estos resultados se observan en la Figura 14 que también incluyó la producción de DME como criterio de análisis. En esta el %División está asociado a la cantidad de flujo en la corriente de reciclo (la 36).

Figura 14. Efecto del %División en S-101 sobre x_{CO_2} , $x_{CO_{2,g}}$ y la producción de DME



Fuente: “Elaboración Propia”

A partir de la figura anterior, se optó por dejar el valor de 99%, que a pesar de generar la menor x_{CO_2} en el reactor, posee la mayor $x_{CO_{2,g}}$ y la mayor producción de DME. Este comportamiento se dio por tres factores importantes: i) la corriente de purga contiene alrededor del 92.9 % de CO_2 que sale del proceso, por lo cual a mayor %División menor CO_2 sale y mayor es su conversión global, ii) la presencia de CO en la alimentación del reactor favorece la RWGS (Ec. 2) en sentido contrario y su hidrogenación (Ec. 3); con lo cual se aumenta la producción de CO_2 y disminuye su consumo por competencias es decir, disminuye su conversión en el reactor; por eso al aumentar el %División (mayor flujo de CO) x_{CO_2} decrece, iii) debido a las condiciones del solvente, especialmente la temperatura de 40 °C, cerca del 0.76 % de CH_3OH que entra en la torre de absorción se evapora. Este hecho, sumado a que se favorece la hidrogenación de CO (Ec. 3), hace que en el reactor aumente la presencia de CH_3OH , quien a través de la deshidratación (Ec. 4), incrementa la producción de DME, es decir, si el %División crece (mayor CH_3OH en el reactor) también el flujo molar del producto principal lo hace.

El valor de 99% fue con el que se diseñó todo el PFD (Figura 2); de manera que, después de este análisis de sensibilidad, no se modificaron los anteriores resultados de los equipos: intercambiadores, compresores, bombas, separadores flash (Tabla

1 a Tabla 4), reactor (Tabla 11), torre de absorción (Tabla 12), torres de destilación (Tabla 13) y los resultados de la columna “con reciclo” de la Tabla 8 a la Tabla 10.

4.3. FASE 3. ANÁLISIS ECONÓMICO

Para realizar este análisis se tomaron los datos organizados en la Tabla 1 a la Tabla 4, para intercambiadores, recipientes, compresores y bombas, y aquellos de la Tabla 11 a la Tabla 13 para el reactor y las torres de destilación y la de absorción. En el análisis económico se empleó la metodología desarrollada en Turton, *et al.*⁶⁰, para calcular el costo fijo de equipos y los costos de manufactura. En estos cálculos, para el catalizador se utilizaron los precios de 20.1 UDS/kg y 24 USD/kg, para Cu-ZnO-Al₂O₃ y HZSM-5, respectivamente⁶¹. Los resultados de los equipos se resumen en la Tabla 14 y se detallan en el Anexo P.

Tabla 14. Resumen del costo fijo de los equipos del PFD

Equipo	C _p ⁰ [USD]	C _{BM,total} (2001) [USD]	C _{E,total} (2020) [USD]
Compresores centrífugos	831,162	4,737,625	7,163,510
Bombas centrífugas	93,454	499,357	755,051
Intercambiadores de calor	872,295	3,570,653	5,398,993
Separadores Flash	53,227	1,836,579	2,776,993
Reactor	208,268	1,033,410	1,562,564
Catalizador	-	-	477,678
Torre de absorción (recipiente vertical)	59,132	3,134,528	4,739,553
Torres de destilación (recipiente vertical)	101,933	1,836,609	2,777,038
Platos perforados	27,460	729,198	1,102,582
Condensadores	132,796	445,594	673,758
Rehervidores	1,827,999	8,364,883	12,648,094
Tanques horizontales	31,244	262,281	396,581
Bombas centrífugas (Torres)	-	-	165,900
Total	4,238,970	26,450,717	40,638,296

Fuente: “Elaboración Propia”

⁶⁰ TURTON, *et al.* Op. Cit.

⁶¹ MEVAWALA; JIANG y BHATTACHARYYA. Techno-economic optimization of shale gas to dimethyl ether production processes via direct and indirect synthesis routes. Op. Cit.

El costo neto modular (C_{BM}) se actualizó del año 2001 al 2020 utilizando los valores del índice CEPCI de 394.3 y 596.2 para el año 2001 y 2020, respectivamente⁶². A partir del C_{BM} actualizado, se calculó el costo total de equipos; resultado con el que se estimó un valor de 192.6 MUSD (millones de dólares estadounidenses) para la planta, teniendo en cuenta que por procesar solamente fluidos, se usó un factor de Lang de 4.74 ⁶³.

Los costos de manufactura se representaron por los costos de servicios industriales (CUT), mano de obra (COL) y materias primas (CRM). En la Tabla 15 se presentan los equipos con la cantidad del servicio requerido en cada uno. Debido a que el PFD no cuenta con un estudio de integración energética y además que el vapor de presión media generado en el reactor no se considera como una fuente de ingresos, se asume un factor de reducción de consumo de vapor del 50%, disminuyendo su costo de 5663 a 2832 USD/h. Suponiendo que un año de operación es el 95% de los 365 días totales⁶⁴, el resultado final de CUT fue 32.9 MUSD/año.

Tabla 15. Costo de servicios industriales CUT

Equipo	Servicio usado	Cantidad		Costo Unitario		Costo total [USD/h]
C -101		2196.45	kW	0.0674	USD/kW·h	148
C-102	Electricidad	1951.33	kW	0.0674	USD/kW·h	132
C-103		179.25	kW	0.0674	USD/kW·h	12
E-101		Vapor de alta presión	64062.3	kg/h	0.00961	USD/kg
E-102	Agua de enfriamiento	5019.5	m ³ /h	0.0157	USD/m ³	79
E-103	Vapor de alta presión	447067.2	kg/h	0.00961	USD/kg	4,296
E-104		16571.3	m ³ /h	0.0157	USD/m ³	260
E-105	Agua de enfriamiento	1100.2	m ³ /h	0.0157	USD/m ³	17
E-106		203.3	m ³ /h	0.0157	USD/m ³	3
E-107		8461.3	m ³ /h	0.0157	USD/m ³	133
P-101			7.22	kW	0.0674	USD/kW·h
P-102	Electricidad	18.89	kW	0.0674	USD/kW·h	1
P-103		331.35	kW	0.0674	USD/kW·h	22
P-104		468.26	kW	0.0674	USD/kW·h	32

⁶² CHEMICAL ENGINEERING ESSENTIALS FOR THE CPI PROFESSIONAL [sitio web]. New York: Chemical Engineering, Plant Cost Index. [Consultado 04 de junio de 2021]. Disponible en: <https://www.chemengonline.com/site/plant-cost-index/>

⁶³ TURTON, *et al.* Op. Cit.

⁶⁴ Ibid.

Tabla 15 (continuación)

Cond T-102	Agua de enfriamiento	2013.2	m³/h	0.0157	USD/m³	32
Cond T-104						
Cond T-103	Refrigerante: Propano	16.06	GJ/h	14.12	USD/GJ	227
Reb T-102	Vapor de presión baja	79503.61	kg/h	0.00945	USD/kg	751
Reb T-103						
Reb T-104						
P T-102	Electricidad	298.18	kW	0.0674	USD/kW·h	20
P T-103						
P T-104						

Fuente: “Elaboración Propia”

Los costos de mano de obra relacionada con la operación de la planta (COL) se calcularon en 1.3 MUSD/año. Para ello se siguió el procedimiento realizado en Turton, *et al.*⁶⁵, y se asumió que: i) para las bombas y los recipientes no se contratan operarios, ii) se contratan 4.5 operadores por cada operador requerido en la planta a cualquier hora, y iii) el salario promedio por ser operadores de plantas químicas es de 65,930 USD/año⁶⁶.

Las materias primas se organizan en la Tabla 16. Para el costo de solvente, solo se tuvo en cuenta la cantidad de CH₃OH, asumiendo que las corrientes de salida (excepto la purga gaseosa) pueden ser tratadas para recuperar el 95% de este. Con ello, la cantidad neta de CH₃OH alimentada al proceso fue de 2330 kg/h. Similar a lo que se planteó para CUT, el CRM total se calculó en base anual dando un total de 45.7 MUSD/año.

Tabla 16. Precio de materias primas (CRM) y producto principal DME

Tipo	Compuesto	Flujo [kg/h]	Precio [USD/kg]	Costo [USD/h]
Materia prima	H ₂	3614	1.30	4,698
	CO ₂	-	-	-
	CH ₃ OH	2330	0.344	802
Producto principal	DME	13943	0.62	8,645

Fuente: “Elaboración Propia”

⁶⁵ TURTON, *et al.* Op. Cit.

⁶⁶ U.S. BUREAU OF LABOR STATISTICS [sitio web]. Washington: Gobierno de los Estados Unidos, Occupational employment and wages for chemical plant and system operators. [Consultado 03 de junio de 2021]. Disponible en: <https://www.bls.gov/oes/current/oes518091.htm>

En esta Tabla 16 los precios de CH₃OH y DME se obtuvieron de la investigación de Yang; Antrassian, y Kurtzman⁶⁷. El CO₂ se consideró como un subproducto no valioso de la planta de reformado de donde se obtiene⁶⁸, por lo cual no se le asignó un precio.

Aparte de los costos fijos y de manufactura, se estimaron los ingresos por venta del DME producido. El precio de este producto principal se muestra en la Tabla 16. Siguiendo el mismo procedimiento aplicado para CRM, los ingresos se calculan en 71.9 MUSD/año.

Mediante la diferencia o resta entre los costos de manufactura considerados (CUT, CRM y COL) y los ingresos por venta de DME, se tendría un flujo de – 8.0 MUSD/año, aproximadamente. Con base en este valor y agregando otras cifras que lo pueden incrementar, tales como el costo fijo de equipos, otros costos de manufactura (tratamiento de residuos), entre otros; el PFD diseñado no es viable económicamente.

Tras un análisis a la información contenida en el Anexo P y de la Tabla 14 hasta la Tabla 16, se infiere que la desventaja económica fue principalmente influenciada por: i) la presión de operación, que llevó a usar tres compresores y aumentar el costo del recipiente vertical para la columna de absorción, siendo casi el doble del costo de todos los tres recipientes de las torres de destilación, ii) el uso de vapor de alta presión (HPS), que fue alrededor del 62.2 % del total de CUT, iii) el consumo de materias primas, que significó el 63.6 % de los ingresos por venta de DME y iv) la elevada cantidad de solvente en el proceso, que en su recuperación para ser reciclado requirió la mayor demanda de HPS (intercambiador E-103), equivalente al

⁶⁷ YANG, Anita; ANTRASSIAN, Carl y KURTZMAN, Julian. Production of Dimethyl Ether (DME) for Transportation Fuel [en línea]. Informe de Diseño Senior. Filadelfia: University of Pennsylvania, 2020. 188 p. [Consultado 14 de junio de 2021]. Disponible en https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/119/

⁶⁸ AZCUNAGA y GESTOSO. Op. Cit.

54.4% del total de CUT, y elevó el costo de los rehervidores necesarios en T-102, a cerca del 30.1% del costo total de equipos.

La causa común de los anteriores cuatro factores que afectan la economía del proceso es la baja conversión x_{CO_2} en el reactor. Si se obtuviera una mayor conversión por paso, modificando características asociadas solo de la etapa de reacción y no del proceso como ese hizo en el análisis de sensibilidad global, secuencialmente el efecto de mejora sería: i) menor cantidad de H_2 requerida, ii) menor flujo de solvente (CH_3OH) por una disminución del caudal de la corriente gaseosa (principalmente H_2) en T-101 y iii) menor consumo de HPS en E-103 y menores dimensiones en la mayoría de equipos, especialmente en los rehervidores de T-102. Es decir, para una producción fija de DME, al incrementar x_{CO_2} se reduce el costo fijo de equipos, CRM, COL y CUT.

Desde el punto de vista técnico los resultados obtenidos también pueden poner en desventaja económica a la ruta directa con H_2 y CO_2 como reactivos, en contraste con la ruta directa e indirecta usando syngas. Para cualificar esta desventaja, en la Tabla 17 se muestra una comparación con los trabajos de Martín Méndez⁶⁹ y Han, *et al.*⁷⁰.

Tabla 17. Comparación de parámetros técnicos con la ruta directa e indirecta

Parámetro	Propia	Han, <i>et al.</i> ⁷¹	Martín Méndez ⁷²
DME producido	116035 ton/año	60000 ton/año	78622.72 ton/año
Año de operación	365.0.95 días	300 días	333 días
Ruta	Directa	Directa	Indirecta
Reactivos principales	H_2 y CO_2	Syngas (H_2 y CO)	Syngas (H_2 y CO)
H_2 alimentado al reactor	13734.3 kmol/h	1362.2 kmol/h	6300.5 en el reactor que produce CH_3OH
Conversión [%]	$x_{CO_2} = 15.71$	$x_{CO} = 62.97$	$x_{CO} = 95$ y $x_{CH_3OH} = 80$
Efluente del reactor [kmol/h]	17356.88	1980	7380(reactor para CH_3OH) y 537.34 (reactor para DME)

⁶⁹ MARTÍN MÉNDEZ. Op. Cit.

⁷⁰ HAN, *et al.* Op. Cit.

⁷¹ Ibid.

⁷² MARTÍN MÉNDEZ. Op. Cit.

Tabla 17 (continuación)

Separación gaseosa	Si, torre de absorción	Si, torre de absorción	No
Solvente [kmol/h]	21026.5 de H ₂ O + CH ₃ OH (81.90 %mol)	5406 de H ₂ O	No

Fuente: "Elaboración Propia"

Para efectos de comparación se muestran valores como el flujo molar de H₂, relacionado con el CRM; el efluente del reactor relacionado con la cantidad de solvente, que afecta el costo fijo de equipos y el CUT; y la conversión de reactivos que influye en todos los costos del proceso.

5. CONCLUSIONES

Se diseñó y simuló en Aspen Plus V10, un PFD que técnicamente hizo viable la producción de 116035 toneladas/año de DME al 99.95 % masa de pureza, a partir de H₂ y CO₂, empleando un reactor de lecho fijo (PBR) isotérmico con 22458 kg de catalizador bifuncional (Cu-ZnO-Al₂O₃ y HZSM-5), 15.7% de conversión xCO₂ y 17.2% de rendimiento YDME; una columna de platos de absorción con 21026.4 kmol/h de solvente (82 % molCH₃OH y 18% molH₂O), 97.7 % de recuperación de DME y 3.89 m de diámetro; un tren de tres torres de destilación de platos con recuperaciones mayores al 99% del respectivo compuesto de interés y diámetros aproximados de 2.8 y 4 m (T-102), 1.6 m (T-103) y 1.2 m (T-104); intercambiadores de calor de tubos y coraza con tubos en U para los rehervidores y con tubos fijos para el resto, usando agua en estado líquido o vapor, para enfriar o calentar, excepto en el condensador de la T-102 donde se usó propano como refrigerante; recipientes verticales para los separadores flash y horizontales para las torres de destilación; y bombas y compresores centrífugos para aumentar la presión de las corrientes asociadas al reactor y al solvente, respectivamente.

Mediante un análisis de sensibilidad, la cantidad de emisiones de CO₂ en el proceso se redujo ajustando al 99 %, el porcentaje de división para la corriente de ciclo gaseoso en S-101, con lo cual se logró un 96.3 % de conversión global de xCO_{2,g}. Este fue el único punto del proceso que generó efectos significativos en dicho parámetro puesto que el ajuste de condiciones en otros equipos, o no la afectó, o no fue posible por restricciones técnicas y económicas.

El PFD de este trabajo económicamente no es viable, debido a que los 71.9 MUSD/año de ingresos por venta de DME, no compensan los costos representados por 192.6 MUSD para la planta, 32.9 MUSD/año de servicios industriales, 1.3

MUSD/año de mano de obra y 45.7 MUSD/año de materias primas. La elevada presión de operación, la cantidad de solvente en el sistema, el uso de vapor de alta presión y el consumo de materias primas se identificaron como los principales factores que afectan esta viabilidad.

6. RECOMENDACIONES

Considerando que la conversión de CO₂ por paso fue baja, es recomendable profundizar en el diseño de la etapa de reacción con estudios detallados respecto a temas como: las condiciones de operación más favorables, el intercambio de calor en el reactor, la implementación de múltiples reactores, entre otros.

Partiendo del diseño del PFD realizado en este trabajo, es recomendable hacer inicialmente un procedimiento de integración energética para encontrar mejoras en este aspecto, teniendo cuenta el impacto económico que tuvo el uso de vapor de alta presión.

Además, también es recomendable estudiar otras alternativas generadas a partir de especificaciones iniciales diferentes a las establecidas aquí, como por ejemplo, recurrir a fuentes de calentamiento con mayor potencial energético que el vapor de alta presión, para aumentar a más de 240 °C la temperatura en la alimentación del reactor y con ello mejorar la conversión xCO₂; operar a una temperatura inferior a los 40 °C en la absorción, para disminuir el flujo de solvente y con ello los requerimientos energéticos, las dimensiones de equipos y posiblemente la cantidad de estos, posterior a la torre de absorción; o utilizar un solvente diferente a la solución acuosa de CH₃OH + H₂O.

Finalmente, para establecer con mayor precisión, si la producción de DME a partir de H₂/CO₂ es, o no, económicamente viable, se deben realizar estudios más complejos y detallados del proceso, por ejemplo de optimización, de análisis de ciclo de vida del producto, entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

AHMAD, Kaisar y UPADHYAYULA, Sreedevi. Greenhouse gas CO₂ hydrogenation to fuels: A thermodynamic analysis. *Environmental Progress and Sustainable Energy* [en línea]. 2018, vol. 38, nro. 1, pp. 98-111. [Consultado 11 de noviembre de 2020]. ISSN 1944-7442. DOI 10.1002/ep.13028.

AL-MALAH, Kamal I. M. Reactors with Complex (Non-Conventional) Reaction Kinetic Forms. En: Aspen Plus: Chemical Engineering Applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2017. pp. 197-219. ISBN 978-1-119-13123-6

ASRAR, Nausha, *et al.* La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review* [en línea]. 2016, vol 28, nro. 2, pp. 36-51. [Consultado 09 de junio de 2021]. ISSN 0923-1730. Disponible en <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/03-corrosion-spanish>

AZCUNAGA, Alejandro Ferraces y GESTOSO, Oscar López. Planta de producción de hidrógeno por reformado de gas natural [en línea]. Trabajo de fin de grado en Ingeniería Química. España: Universidade de Santiago de Compostela, 2016. 608 p. [Consultado 27 de mayo de 2021]. Disponible en <https://minerva.usc.es/xmlui/handle/10347/18846?show=full>

AZIZI, Zoha, *et al.* Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [en línea]. 2014, vol. 82, pp. 150-172. [Consultado 30 de octubre de 2020]. ISSN 0255-2701. DOI 10.1016/j.cep.2014.06.007.

BAKER HUGHES. Masoneilan Control Valve Sizing Handbook. En Baker Hughes [Sitio web]. Texas: Baker Hughes, 2021. [Consultado 23 de febrero de 2021]. Disponible en: <https://dam.bakerhughes.com/m/47616eb160214a1d/original/MN-Valve-Sizing-Handbook-GEA19540A-English-pdf.pdf>

CHEMICAL ENGINEERING ESSENTIALS FOR THE CPI PROFESSIONAL [sitio web]. New York: Chemical Engineering, Plant Cost Index. [Consultado 04 de junio de 2021]. Disponible en: <https://www.chemengonline.com/site/plant-cost-index/>

DE FALCO, Marcello; CAPOCELLI, Mauro y BASILE, Angelo. Selective membrane application for the industrial one-step DME production process fed by CO₂ rich streams: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea]. 2017, vol. 42, nro. 10, pp. 6771-6786. [Consultado 30 de octubre de 2020]. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.02.047.

DE FALCO, Marcello; CAPOCELLI, Mauro y GIANNATTASIO, Alberto Membrane Reactor for one-step DME synthesis process: Industrial plant simulation and optimization. *Journal of CO₂ Utilization* [en línea]. 2017, vol. 22, pp. 33-43. [Consultado 03 de junio de 2021]. ISSN 2212-9820. DOI 10.1016/j.jcou.2017.09.008.

DOUGLAS, James Merrill. Developing a Conceptual Design and Finding the Best Flowsheet. En: *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill, 1988. pp. 97-189. ISBN 0-07-017762-7

HAN, Yuanyuan, *et al.* Modeling and Simulation of Production Process on Dimethyl Ether Synthesized from Coal-based Syngas by One-step Method. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [en línea]. 2009, vol. 17, nro. 1, pp. 108-112. [Consultado 18 de febrero de 2021]. ISSN 1004-9541. DOI 10.1016/S1004-9541(09)60041-0.

HEASLIP, Bob. Heat Exchangers. En Departamento de Ingeniería Química – Queen's University [Sitio web]. Ontario: Departamento de Ingeniería Química, 2008. [Consultado 04 de junio de 2021]. Disponible en: <https://chemeng.queensu.ca/courses/integratedDesign/Resources/documents/CHE E470HeatExchan>

JIA, Chunmiao, *et al.* The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry* [en línea]. 2016, vol. 25, pp. 1027-1037. [Consultado 06 de noviembre de 2020]. ISSN 2095-4956. DOI |10.1016/j.jechem.2016.10.003.

MARTÍN MÉNDEZ, Laura. Process Design and Control of Dimethyl Ether Synthesis [en línea]. Trabajo de fin de grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, 2016. 93 p. [Consultado 25 de febrero de 2021]. Disponible en <http://oa.upm.es/42670/>

McGRAW-EDISON COMPANY. Citado por SMITH, Carlos A. y CORRIPIO, Armando B. Sensores, transmisores y válvulas de control. En: Control automático de procesos: Teoría y práctica. 2 ed. México: Limusa Willey, 2014. pp. 727-732. ISBN 978-607-05-0721-2.

METHANEX. Hoja de datos de seguridad: Metanol. En Methanex [Sitio web]. Vancouver: Methanex Coporation, 2015. [Consultado 25 de mayo de 2021]. Disponible en: <https://www.methanex.com/sites/default/files/about-methanol/safe-handling-methanol/SDS/Methanol-67-56-1-USA-ES.pdf>

MEVAWALA, Chirag; JIANG, Yuan y BHATTACHARYYA, Debangsu. Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes. *Applied Energy* [en línea]. 2017, vol. 204, pp.163-180.

[Consultado 15 de febrero de 2021]. ISSN 0306-2619. DOI 10.1016/j.apenergy.2017.06.085.

MEVAWALA, Chirag; JIANG, Yuan y BHATTACHARYYA, Debangsu. Techno-economic optimization of shale gas to dimethyl ether production processes via direct and indirect synthesis routes. *Applied Energy* [en línea]. 2019, vol. 238, pp. 119-134. [Consultado 04 de junio de 2021]. ISSN 0306-2619. DOI 10.1016/j.apenergy.2019.01.044.

MONDAL, Ujjal y YADAV, Ganapati D. Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis. *Journal of CO₂ Utilization* [en línea]. 2019, vol. 32, pp. 299-320. [Consultado 26 de octubre de 2020]. ISSN 2212-9820. DOI 10.1016/j.jcou.2019.02.003.

QIN, Zu-zeng, *et al.* Experimental and Theoretical Study of the Intrinsic Kinetics for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ over Cu–Fe–Zr/HZSM-5. *AIChE Journal* [en línea]. 09 enero 2015, vol. 00, nro. 00, pp. 1-15. [Consultado 04 de diciembre de 2020]. DOI 10.1002/aic.14743.

SHEN, Wen Jie, *et al.* Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering* [en línea]. 2000, vol. 17, nro. 2, pp. 210-216. [Consultado 10 de noviembre de 2020]. ISSN 0256-1115. DOI 10.1007/BF02707145.

SINNOTT, Ray. Volume 6: Chemical Engineering Design. En: Coulson y Richardson's en Chemical Engineering Series. 4 ed. Oxford (Reino Unido): Ed. Butterwoeth-Heinemann. ISBN: 0-7506-6538-6. Citado por DIEZ, Eduardo; RODRIGUEZ, Araceli y GÓMEZ, José María. Diseño de intercambiadores de calor [en línea]. En: CARREÑO, Rubén Miranda. *Ingeniería de Procesos: Diseño e Integración de procesos químicos*. Madrid: Dextra Editorial, 2020. pp. 237-251.

[Consultado 28 de mayo de 2021]. ISBN 9788417946203. Disponible en: <http://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2168/?il=10001&pg=236>

SZCZYGIEŁ, Jerzy y KUŁAŻYŃSKI, Marek. Thermodynamic limitations of synthetic fuel production using carbon dioxide: A cleaner methanol-to-gasoline process. *Journal of Cleaner Production* [en línea]. 2020, vol. 276, pp. 1-12. [Consultado 06 de noviembre de 2020]. ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.122790.

TECHNOLOGY COLLABORATION PROGRAMME ON ADVANCED MOTOR FUELS [sitio web]. Austria: AMF, Fuel information: Dimethyl ether (DME). [Consultado 12 de febrero de 2021]. Disponible en: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/dme

TURTON, Richard, *et al.* Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 5 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2018 p.1549. ISBN 0-13-417740-1

U.S. BUREAU OF LABOR STATISTICS [sitio web]. Washington: Gobierno de los Estados Unidos, Occupational employment and wages for chemical plant and system operators. [Consultado 03 de junio de 2021]. Disponible en: <https://www.bls.gov/oes/current/oes518091.htm>

US PATENT AND TRADEMARK OFFICE. Process for recovery of pure components from product mixture of one step dimethyl ether synthesis reactor [en línea]. KUMAR, Sunil; MADHUSUDAN, Nanoti Shrikant y ONKARNATH, Garg Madhukar. Int. Ci. C07C 41/42 - C07C 43/04 - C07C 41/34 - C07C 41/38 - C07C 41/40. 25 mayo 2006. Estados Unidos. US9758460 B2. 12 septiembre 2017. [Consultado 03 de febrero de 2021]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US9758460B2/en>

US PATENT AND TRADEMARK OFFICE. Process for the preparation of dimethyl ether [en línea]. ROSTRUP-NIELSEN, Thomas. Int. Ci. C07C 31/00. 04 diciembre

2009. Estados Unidos. US2010/0216897 A1. 26 agosto 2010. [Consultado 03 febrero de 2021]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US20100216897A1/en?q=US2010%2F0216897+A1>

VAKILI, Reza y ESLAMLOUEYAN, Reza. Optimal design of an industrial scale dual-type reactor for direct dimethyl ether (DME) production from syngas. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [en línea]. 2012, vol. 62, pp. 78-88. [Consultado 3 de diciembre de 2020]. ISSN 0255-2701. DOI 10.1016/j.cep.2012.09.005.

WANG, Xiaohui. Study on Intrinsic Kinetics of Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation [en línea]. Disertación de Maestría de ingeniería. China: Nanjing University of Technology, 2004. 67 p. [Consultado 11 de diciembre de 2020]. Disponible en <https://global.cnki.net/index/>

YANG, Anita; ANTRASSIAN, Carl y KURTZMAN, Julian. Production of Dimethyl Ether (DME) for Transportation Fuel [en línea]. Informe de Diseño Senior. Filadelfia: University of Pennsylvania, 2020. 188 p. [Consultado 14 de junio de 2021]. Disponible en https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/119/

ANEXOS

Anexo A. Consideraciones para la selección del material de construcción

Tabla 18. Consideraciones para el uso de acero inoxidable

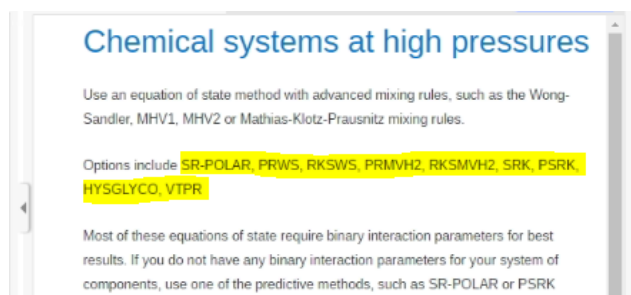
Fenómeno	Efecto	Material de construcción apropiado
Presencia de H ₂ O y CO ₂	Formación de ácido carbónico, aumentando la acidez del medio y con ello la velocidad de corrosión del acero ⁷³	Acero Inoxidable (SS)
Elevada presión parcial de H ₂	Fragilidad por la difusión de H ₂ en la matriz del metal ⁷⁴	
Temperatura menor a 0°C y presión elevada	Fallas por fragilidad del material ⁷⁵	

Fuente: "Elaboración Propia"

Para aquellos equipos que no presentan los fenómenos mencionados en la Tabla 18 se usó acero al carbono (CS).

Anexo B. Paquetes termodinámicos recomendados por el asistente de APV10

Imagen 1. Resultados para sistemas químicos con presiones mayores a 10 bar



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

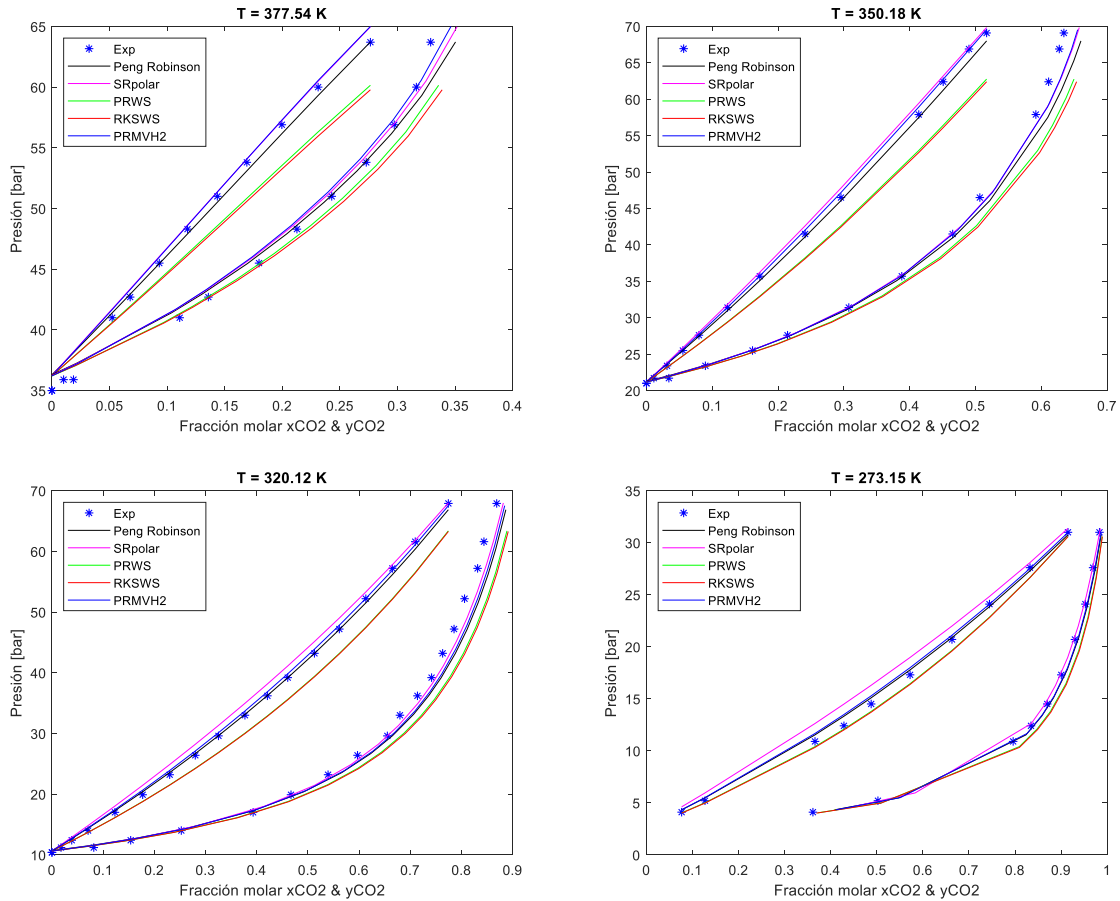
⁷³ ASRAR, Nausha, *et al.* La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review* [en línea]. 2016, vol 28, nro. 2, pp. 36-51. [Consultado 09 de junio de 2021]. ISSN 0923-1730. Disponible en <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/03-corrosion-spanish>

⁷⁴ Ibid.

⁷⁵ MEVAWALA; JIANG y BHATTACHARYYA. Techno-economic optimization of shale gas to dimethyl ether production processes via direct and indirect synthesis routes. Op. Cit

Anexo C. Ajuste de diferentes paquetes termodinámicos a datos experimentales

Figura 15. Equilibrio isotérmico de CO₂ + DME



Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 16. Equilibrio isotérmico de DME+CH₃OH

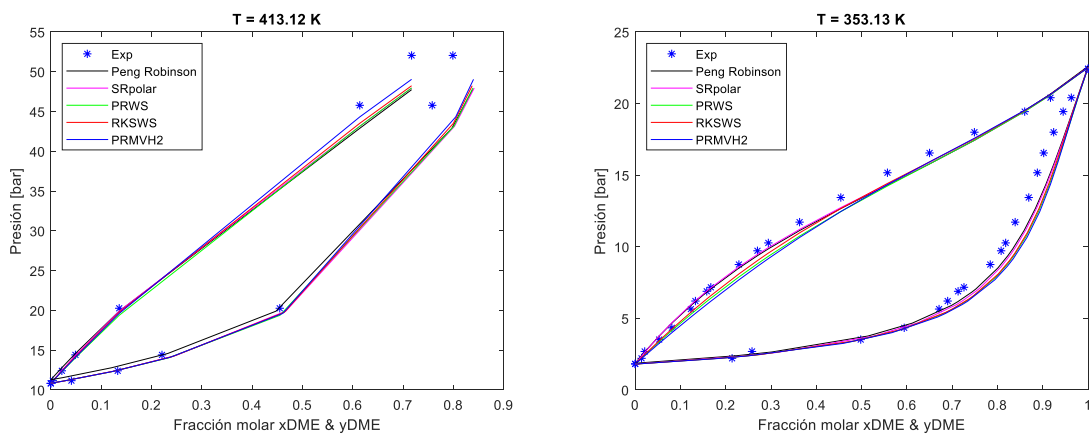
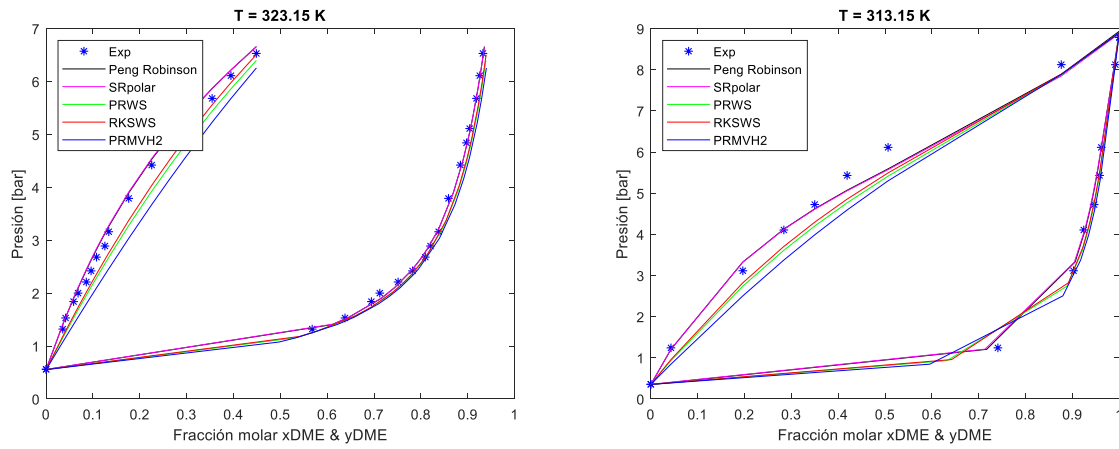
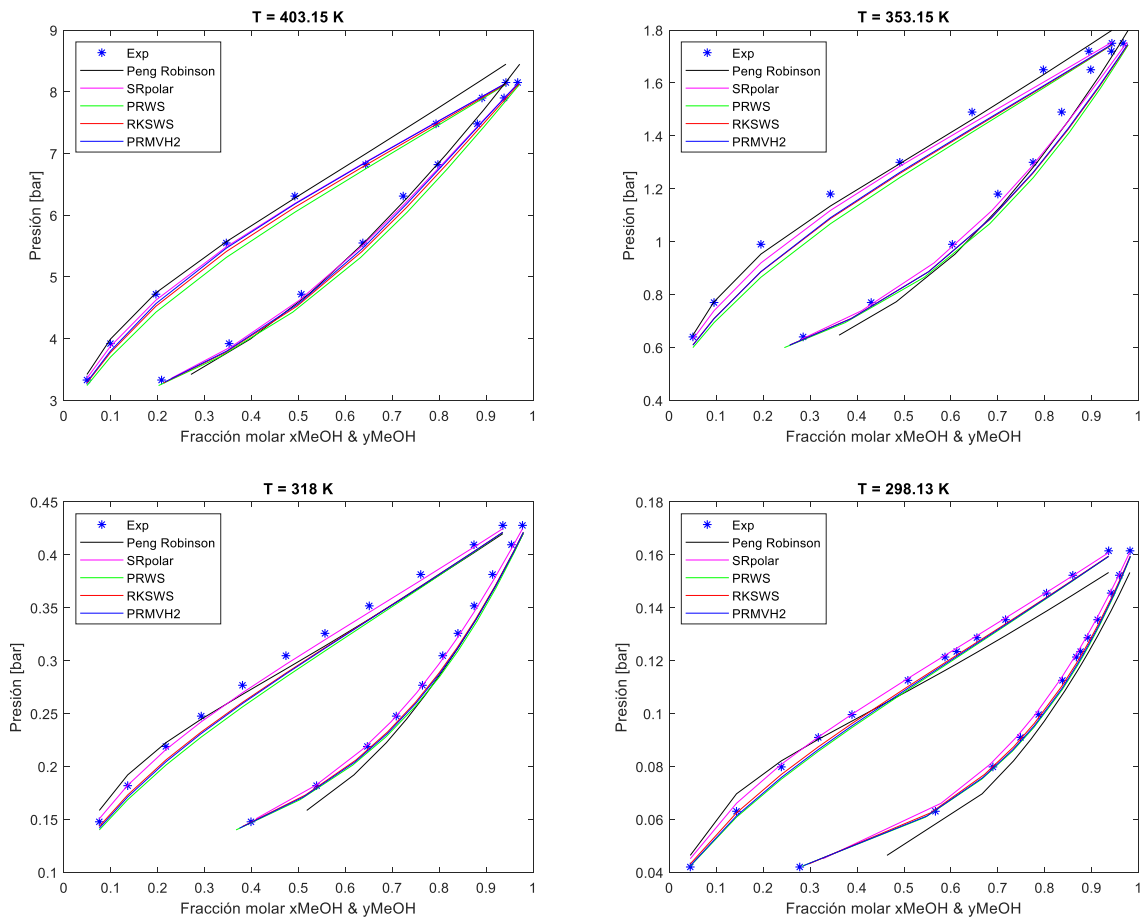


Figura 16 (continuación)



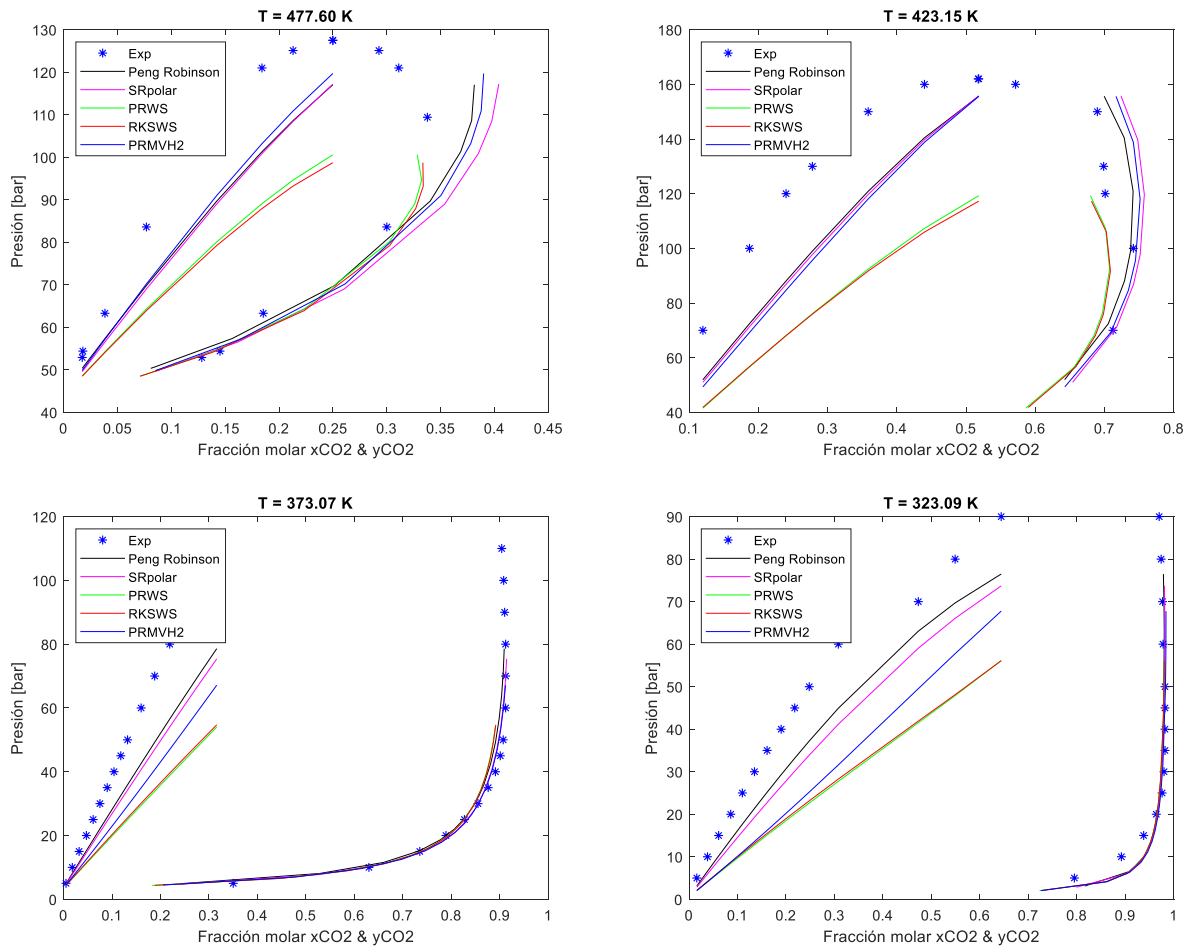
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 17. Equilibrio isotérmico de CH₃OH+H₂O



Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 18. Equilibrio isotérmico de CO₂+CH₃OH



Fuente: “Elaboración Propia”

Anexo D. Características de los fluidos de intercambio de calor

Tabla 19. Fluidos de servicio para el intercambio de calor

Fluido de servicio	Temperatura [°C]	Presión [bar]
Vapor de baja presión	160	6
Vapor de media presión	184	11
Vapor de alta presión	254	42
Agua de enfriamiento	30	1

Fuente: Turton *et al.*⁷⁶

⁷⁶ TURTON, *et al.* Op. Cit.

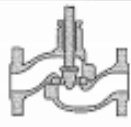
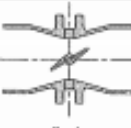
Tabla 20. Configuración de fluidos en el intercambiador

Fluido caliente	Fluido frío	U [W/m ² .°C]
Disolventes orgánicos	Agua	250 – 750
Gases	Agua	20 – 300
Vapor de agua	Disolventes orgánicos	500 – 1000
Vapor de agua	Gases	30-300

Fuente: SINNOTT, Ray. Volume 6: Chemical Engineering Design. En: Coulson y Richardson's Chemical Engineering Series. 4 ed. Oxford (Reino Unido): Ed. Butterwoeth-Heinemann. ISBN: 0-7506-6538-6. Citado por DIEZ, Eduardo; RODRIGUEZ, Araceli y GÓMEZ, José María. Diseño de intercambiadores de calor [en línea]. En: CARREÑO, Rubén Miranda. Ingeniería de Procesos: Diseño e Integración de procesos químicos. Madrid: Dextra Editorial, 2020. pp. 237-251. [Consultado 28 de mayo de 2021]. ISBN 9788417946203. Disponible en: <http://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2168/?il=10001&pg=236>

Anexo E. Información para hallar la caída de presión en válvulas

Imagen 2. Factor de flujo crítico C_f para válvulas con apertura completa

Tipo de válvula	Tamaño del ajuste	Flujo hacia	C_f (F_L)	K_c^*	C_{fr} (F_{LP}) D/d = 1.5 o mayor	X_T
 Válvulas de globo con cuerpo dividido	A	→ Cerrado	.80	.51	.77	.54
		← Abierto	.75	.46	.72	.47
	B	→ Cerrado	.80	.52	.80	.54
		← Abierto	.90	.65	.89	.68
 Serie 37000	A	Flujo en cualquier dirección	.65	.32	.60	.35

A) Ajuste con capacidad completa, diám. de orificio = .8 del tamaño de la válvula.

B) Ajuste con capacidad reducida a 50% de (A) y menor.

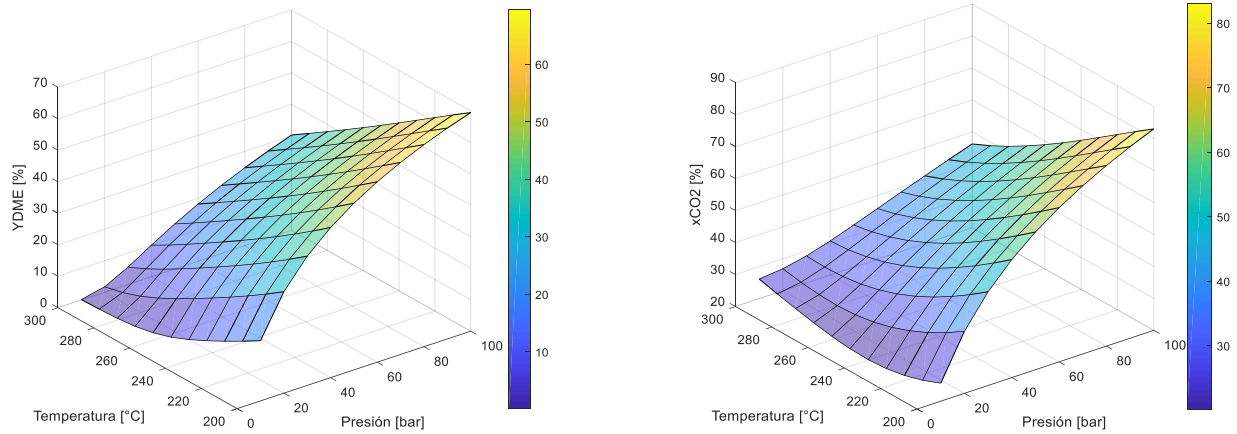
† Con forro de Venturi $C_f = 0.50$, $K_c = 0.19$

Nota: $X_T = 0.84 C_f^2$

Fuente: MCGRAW-EDISON COMPANY. Citado por SMITH, Carlos A. y CORRIPIO, Armando B. Sensores, transmisores y válvulas de control. En: Control automático de procesos: Teoría y práctica. 2 ed. México: Limusa Willey, 2014. pp. 727-732. ISBN 978-607-05-0721-2.

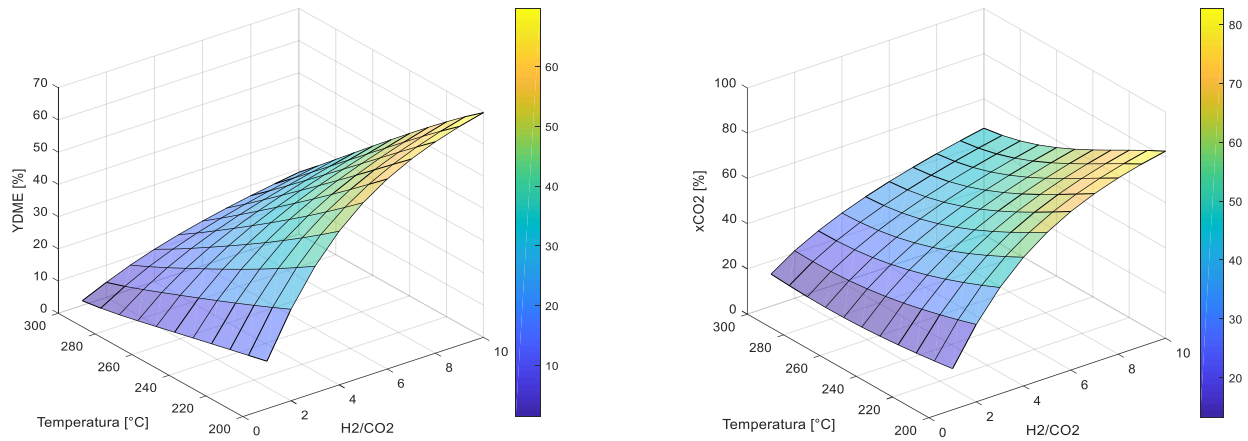
Anexo F. Valores de YDME y xCO₂ en equilibrio con la EoS de Soave-Riedlich-Kwong (*)

Figura 19. Valores de YDME y xCO₂ en función de presión y temperatura a H₂/CO₂ = 4/1



Fuente: "Elaboración Propia"

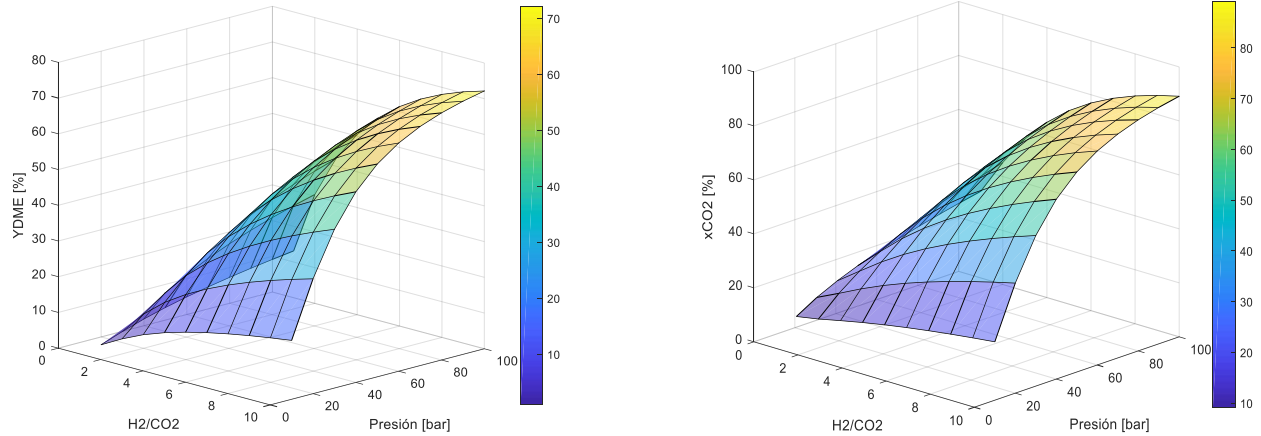
Figura 20. Valores de YDME y xCO₂ en función de la temperatura y H₂/CO₂ a P = 40 bar



Fuente: "Elaboración Propia"

(*) No se empleó el paquete SR-POLAR debido a que el análisis termodinámico buscó validar resultados de literatura, los cuales en su mayoría usan el modelo SRK

Figura 21. Valores de YDME y xCO₂ en función de la presión y H₂/CO₂ a T = 240 °C



Fuente: "Elaboración Propia"

Anexo G. Mecanismo de reacción para la producción de DME a partir de H₂ y CO₂

Tabla 21. Reacciones elementales considerando un mecanismo Langmuir-Hinshelwood

Hidrogenación de CO ₂ : CO ₂ +3H ₂ ⇌CH ₃ OH+H ₂ O RWGS: CO ₂ +H ₂ ⇌CO+H ₂ O	Deshidratación de CH ₃ OH a DME: CH ₃ OH⇌CH ₃ OCH ₃ +H ₂ O
H ₂ +2*⇌2H*	CH ₃ OH(g)+HX⇌HXCH ₃ OH
CO₂(g)+*⇌O*+CO(g)	HXCH ₃ OH+HX⇌CH ₃ X+HXH ₂ O
2H*+O*⇌H ₂ O*+2*	CH₃X+HXCH₃OH⇌HXCH₃OHCH₃+X
CO ₂ (g)+H*+*⇌HCO ₂ 2*	X+HXCH ₃ OHCH ₃ ⇌HXDME+HX
HCO₂2*+H*⇌H₂CO₂2*+*	HXDME⇌HX+DME(g)
H ₂ CO ₂ 2*+4H*⇌CH ₃ OH(g)+H ₂ O*+5*	H ₂ O(g)+HX⇌HXH ₂ O
H ₂ O*⇌H ₂ O(g)+*	

Fuente: Wang⁷⁷

Del anterior mecanismo, los asteriscos representan los sitios activos del catalizador y las reacciones elementales en negrita se consideran las más lentas, perteneciendo **CO₂(g)+*⇌O*+CO(g)** a la hidrogenación de CO₂; **HCO₂2*+H*⇌H₂CO₂2*+*** a la RWGS y **CH₃X+HXCH₃OH⇌HXCH₃OHCH₃+X** a la deshidratación de CH₃OH.

⁷⁷ WANG. Op. Cit.

Anexo H. Expresiones de las velocidades de reacción

Tabla 22. Ecuaciones derivadas del mecanismo de reacción Langmuir-Hinshelwood

Reacción de hidrogenación de CO₂ para producir CH₃OH (Ec. 1)

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k_1 \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2} \cdot \left(1 - \frac{K_2}{K_{f\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}^3} \right)}{\left(1 + K_1 \cdot \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \right)^3}$$

Reacción RWGS (Reverse Water Gas Shift) (Ec. 2)

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_3 \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot \left(1 - \frac{K_1}{K_{f\text{RWGS}}} \cdot \frac{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}} \right)}{1 + K_1 \cdot \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Reacción de deshidratación de CH₃OH para producir DME (Ec. 4)

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_2 \cdot \left(\frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}{f_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{K_3}{K_{f\text{DME}}} \cdot f_{\text{DME}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot f_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \right)^2}$$

Fuente: Wang⁷⁸.

Para el estudio cinético, Wang⁷⁹ no consideró la reacción de hidrogenación de CO (Ec. 3). Este hecho se presenta en otras investigaciones^{80 81}, estableciendo como principal razón que las reacciones: hidrogenación de CO₂ (Ec. 1), RWGS (Ec. 2) y deshidratación de metanol (Ec. 4), son las reacciones independientes. Tal independencia es obtenida a partir de métodos de álgebra, como el de la matriz atómica⁸².

En las expresiones de la Tabla 22, r_j es la velocidad de cada reacción en [mol/g_{cat}·h] representando f_i la fugacidad de cada compuesto, originalmente en [MPa];

⁷⁸ WANG. Op. Cit.

⁷⁹ Ibid.

⁸⁰ DE FALCO; CAPOCELLI y BASILE. Op. Cit.

⁸¹ QIN, *et al.* Op. Cit.

⁸² Ibid.

K_{fCH_3OH} , K_{fDME} , K_{fRWGS} , las constantes de equilibrio de cada reacción, expresadas en función de la temperatura; k_1, k_2, k_3 , las constantes cinéticas; y K_1, K_2, K_3 , K_{H_2} , K_{H_2O} , K_{CH_3OH} , K'_{H_2O} , las constantes de adsorción.

Anexo I. Información experimental y parámetros de constantes del estudio cinético

Tabla 23. Información experimental

Parámetro	Reactor Isotérmico y Catalizador
Diámetro del tubo [m]	0.012
Longitud del lecho [m]	0.035
Masa de catalizador [g]	3
Diámetro de partícula [mm]	0.365
Composición másica	70 % Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ y 30 % HZSM-5
-	Alimentación
Temperaturas [°C]	200 - 220 - 240 - 260
Presión [MPa]	3 - 3.5 - 4
Relación molar inicial H ₂ /CO ₂	4/1
Tiempo de residencia [s]	0.60 – 0.95 – 1.33 – 1.71 – 2.00 – 2.40

Fuente: Wang⁸³

La información experimental se ingresó al programa tal como está en esta tabla, excepto el tiempo de residencia, que se transformó al flujo molar de entrada (Ec. 12)

$$F_{\text{Reactor, in}} = \frac{V}{\tau} \cdot \frac{1}{V_{\text{molar}}} = \frac{\pi \cdot 0.012^2 \cdot 0.035 \cdot \xi}{4 \cdot \tau} \cdot \frac{1}{V_{\text{molar}}} \quad (\text{Ec. 12})$$

donde τ representa el tiempo de residencia; ξ , la fracción vacía del lecho, que se supone igual a 0.4; y V_{molar} , el volumen molar de la mezcla en [m³/ kmol] obtenido con el mismo APV10 para el rango de presión, temperatura y relación H₂/CO₂ indicados en la Tabla 23.

⁸³ WANG. Op. Cit.

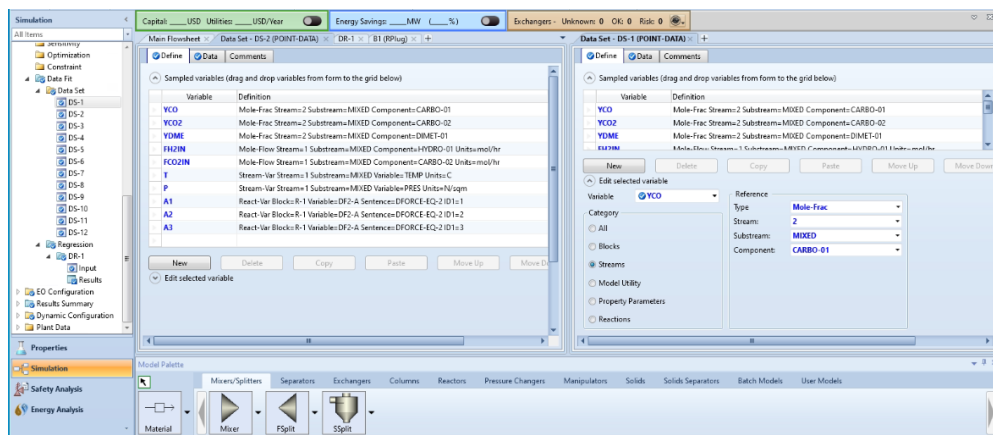
Tabla 24. Constantes cinéticas, de adsorción y de equilibrio calculadas

Constantes cinéticas	Unidades
$k_1=0.0839 \cdot \exp(-4923/R \cdot T)$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}^2)$
$k_2=5.418 \times 10^8 \cdot \exp(-93014/R \cdot T)$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$
$k_3=2.893 \times 10^8 \cdot \exp(-103549/R \cdot T)$	$\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$
Constantes de adsorción	Unidades
$K_1=998.54 \cdot \exp(-31011/R \cdot T)$	Adimensional
$K_2=2.492 \times 10^{-11} \cdot \exp(93250/R \cdot T)$	MPa^2
$K_3=2.148 \times 10^9 \cdot \exp(-221290/R \cdot T)$	Adimensional
$K_{\text{H}_2\text{O}}=2.530 \times 10^{-12} \cdot \exp(108848/R \cdot T)$	MPa^{-1}
$K_{\text{H}_2}=1.208 \times 10^{-4} \cdot \exp(25391/R \cdot T)$	MPa^{-1}
$K'_{\text{H}_2\text{O}}=1.865 \times 10^{-5} \cdot \exp(42069/R \cdot T)$	MPa^{-1}
$K_{\text{CH}_3\text{OH}}=5.625 \times 10^{-5} \cdot \exp(33996/R \cdot T)$	MPa^{-1}
Constantes de equilibrio	Unidades
$\ln(K_{\text{FCH}_3\text{OH}}) = 6.120 + 4.448 \times 10^3 \cdot T^{-1} - 8.994 \times 10^3 \cdot T + 8.227 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 3.350 \times 10^{-9} \cdot T^3 + 5.423 \times 10^{-13} \cdot T^4 - 3.567 \cdot \ln(T)$	$K_{\text{FCH}_3\text{OH}} [=]$ Adimensional $T [=]$ K
$\ln(K_{\text{FDME}}) = 2.809 + 2.895 \times 10^3 \cdot T^{-1} + 8.326 \times 10^{-3} \cdot T - 5.921 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 2.396 \times 10^{-9} \cdot T^3 - 4.018 \times 10^{-13} \cdot T^4 - 1.382 \cdot \ln(T)$	$K_{\text{FDME}} [=]$ Adimensional $T [=]$ K
$\ln(K_{\text{FRWGS}}) = -1.203 - 4.884 \times 10^3 \cdot T^{-1} - 4.660 \times 10^{-3} \cdot T + 2.168 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 0.6608 \times 10^{-9} \cdot T^3 + 0.9028 \times 10^{-13} \cdot T^4 + 1.281 \cdot \ln(T)$	$K_{\text{FRWGS}} [=]$ Adimensional $T [=]$ K

Fuente: Wang⁸⁴.

Anexo J. Información ingresada en Data Fit de APV10

Imagen 3. Variables de tipo Point Data, ingresadas en Data Set



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

(*) R [=] J/(mol·K)

⁸⁴ WANG. Op. Cit.

Imagen 4. Valores de las variables con su respectiva Desviación Estándar

Use	YCO	YCO2	VDME	FHZIN	FCOZIN	T	P	A1	A2	A3
Std-Dev	0.00068	0.00153	0.00068							
Data	0.0013	0.1954	0.0027	5.72636	1.43159	200	3e-06	36.1119	-38.029	
Data	0.0017	0.1941	0.0035	3.6267	0.906674	200	3e-06	36.1119	-38.029	
Data	0.0021	0.1927	0.004	2.57686	0.644216	200	3e-06	36.1119	-38.029	
Data	0.0025	0.192	0.0042	2.00423	0.501057	200	3e-06	36.1119	-38.029	
Data	0.0028	0.1918	0.0044	1.71791	0.429477	200	3e-06	36.1119	-38.029	
Data	0.0031	0.1915	0.0045	1.43159	0.357898	200	3e-06	36.1119	-38.029	

Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

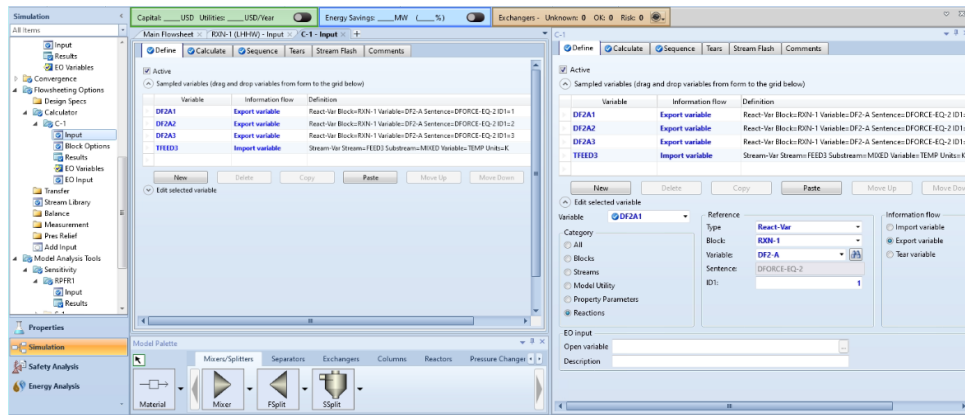
Imagen 5. Detalles de la opción Regression con los Límites para las variables manipuladas

Variable	Active	Manipulated variable	Lower limit	Upper limit	Units
1	<input checked="" type="checkbox"/>	React-Var Block-R-1 Variable=PRE-EXP Sentence=RATE-CON ID=1	2.3e-19	2.3e-15	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	React-Var Block-R-1 Variable=PRE-EXP Sentence=RATE-CON ID=2	0.0015	150	
3	<input checked="" type="checkbox"/>	React-Var Block-R-1 Variable=PRE-EXP Sentence=RATE-CON ID=3	0.008	80	

Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

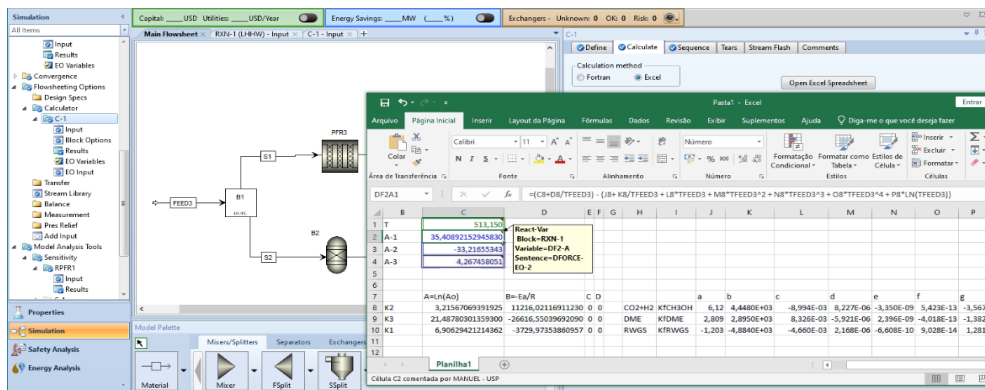
Anexo K. Procedimiento para ingresar los valores de la constante del segundo término de la fuerza impulsora, de cada reacción en APV10

Imagen 6. Detalle de las variables a importar y exportar en el bloque Calculator



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

Imagen 7. Valores de la constante del segundo término de la fuerza impulsora en Excel



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

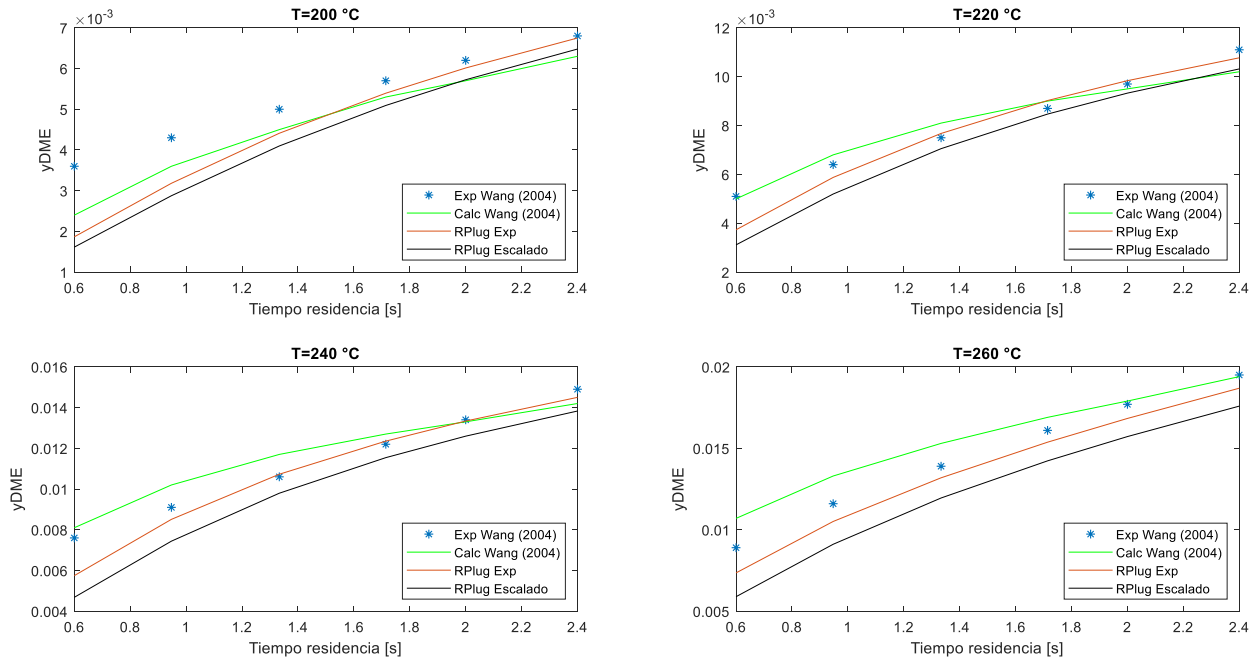
Anexo L. Perfiles de composición molar gaseosa para CO₂, CO y DME

Las figuras presentadas en este anexo contienen los valores de composiciones experimentales de Wang⁸⁵, calculadas en Wang⁸⁶, calculadas con RPlug a escala experimental en APV10 y calculadas con RPlug escalado en APV10.

⁸⁵ WANG. Op. Cit.

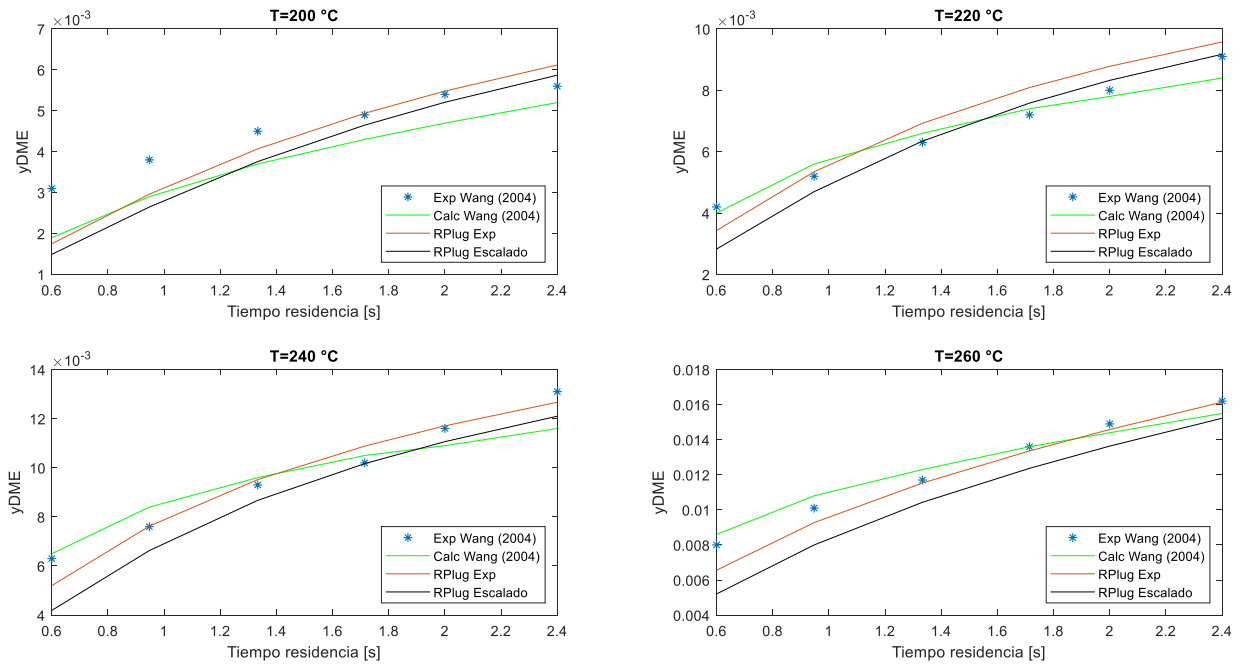
⁸⁶ Ibid.

Figura 22. Composición molar gaseosa de DME a 40 bar y $H_2/CO_2 = 4/1$



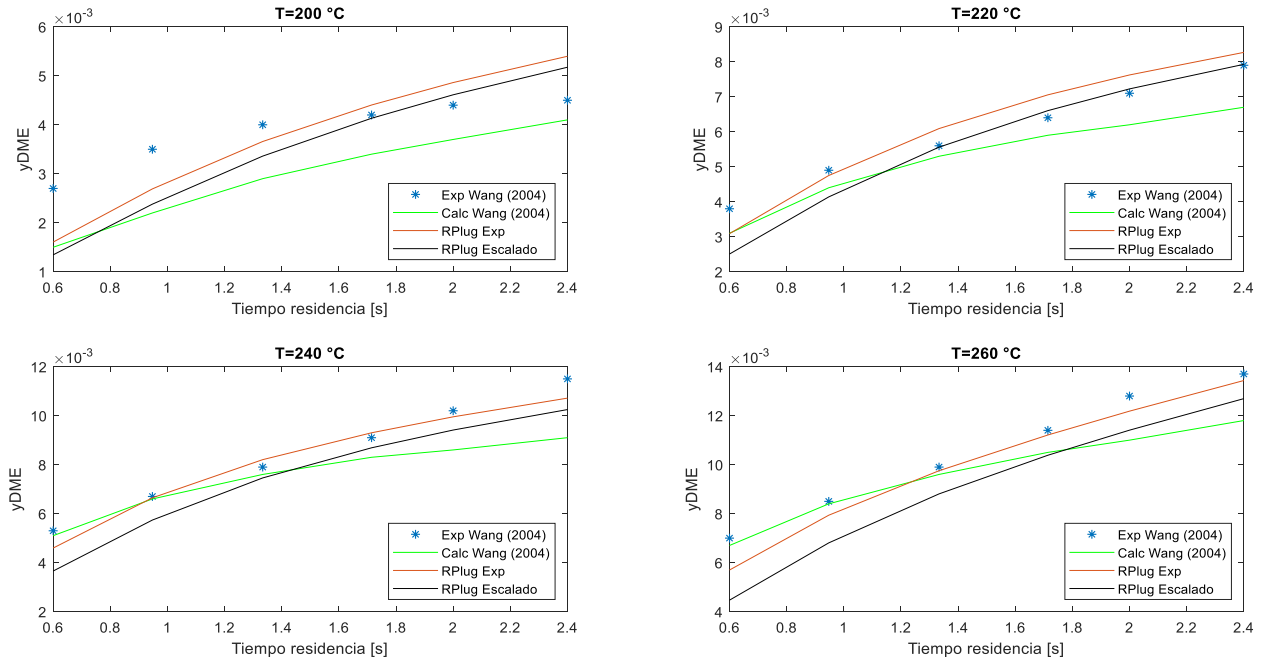
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 23. Composición molar gaseosa de DME a 35 bar y $H_2/CO_2 = 4/1$



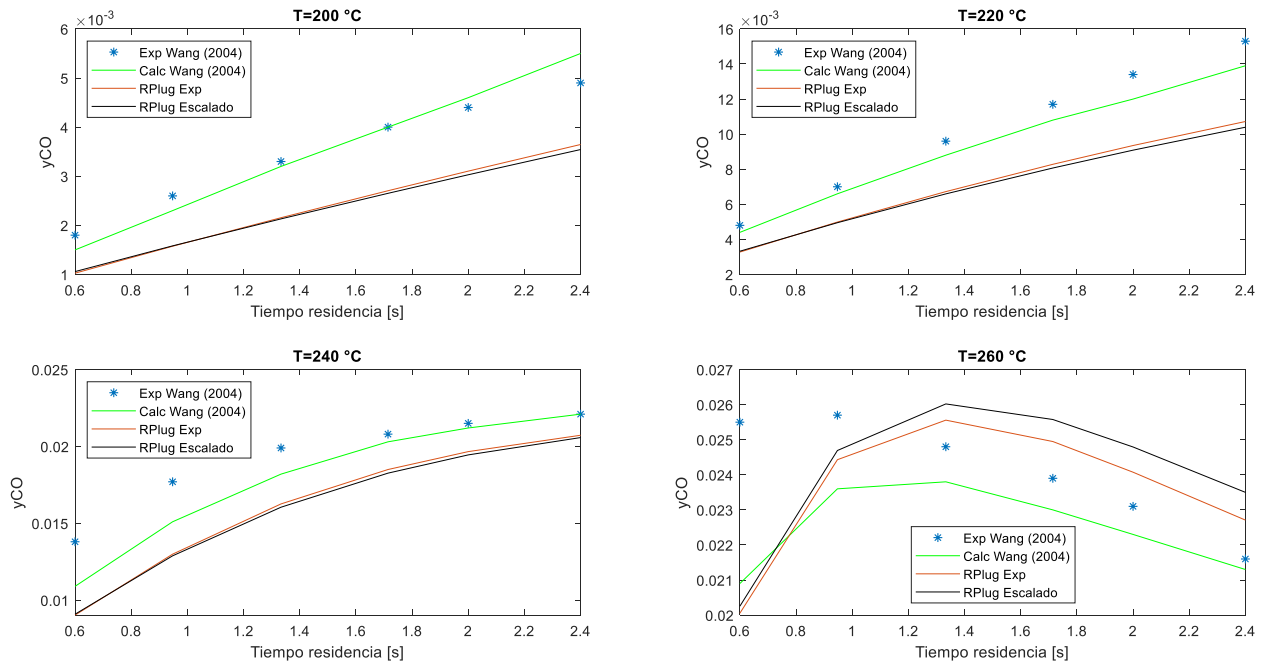
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 24. Composición molar gaseosa de DME a 30 bar y $H_2/CO_2 = 4/1$



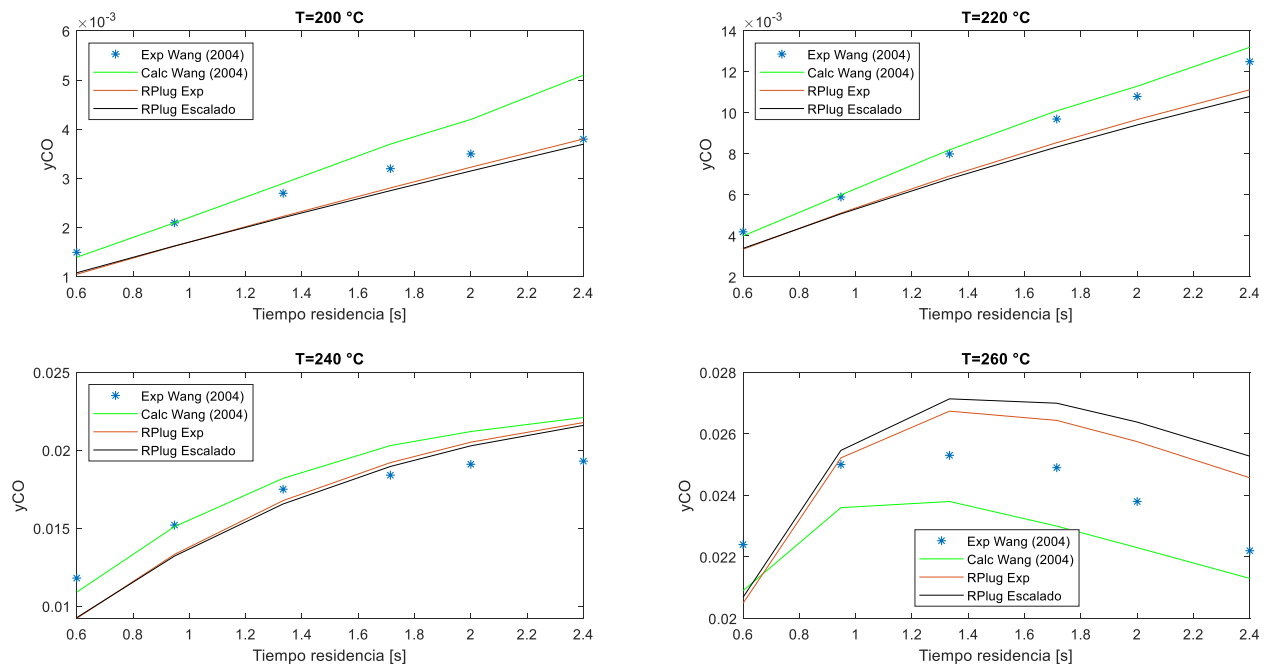
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 25. Composición molar gaseosa de CO a 40 bar y $H_2/CO_2 = 4/1$



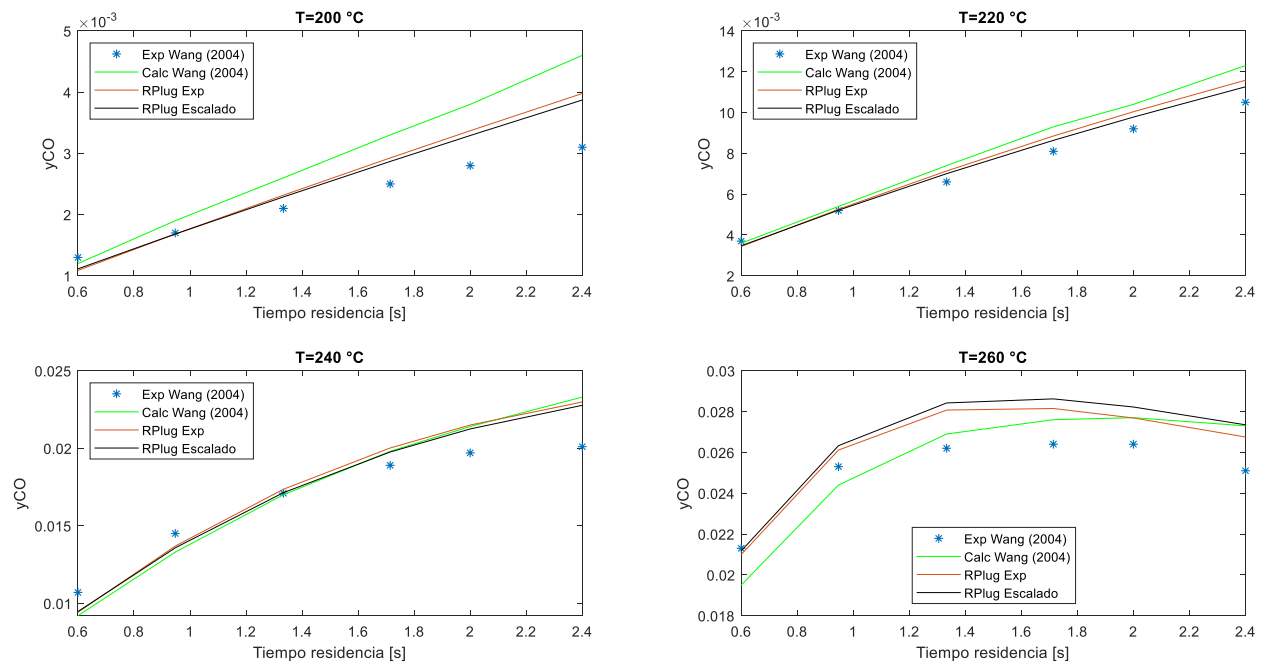
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 26. Composición molar gaseosa de CO a 35 bar y $H_2/CO_2 = 4/1$



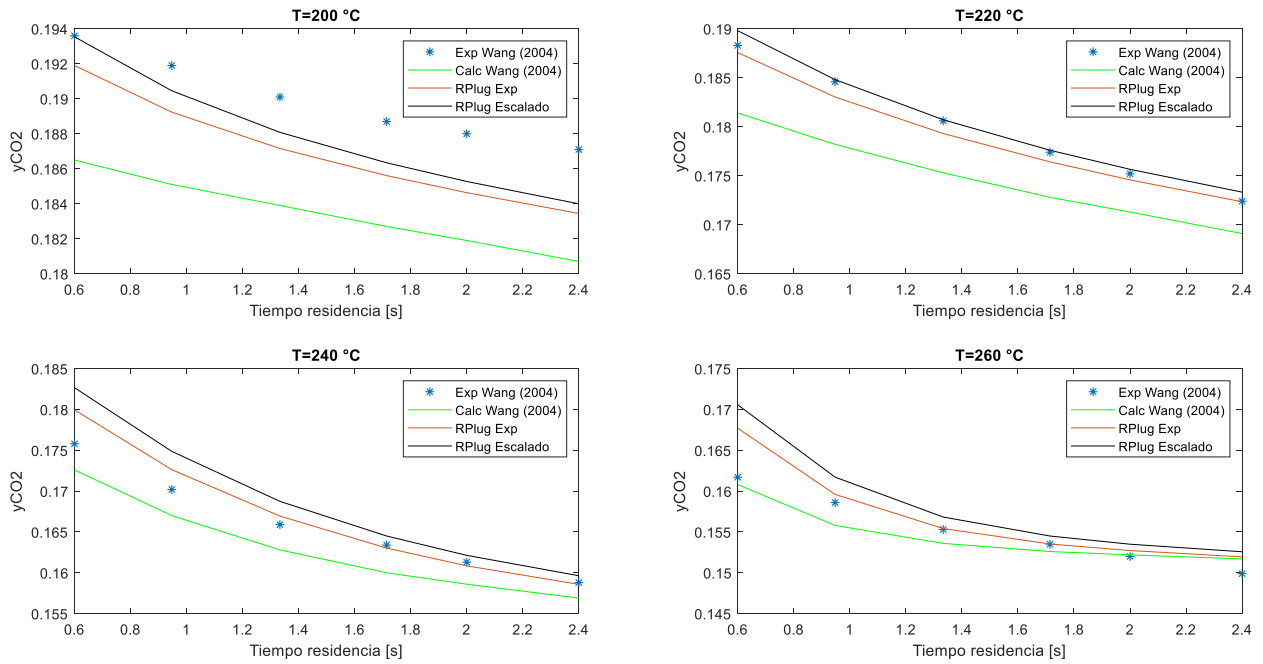
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 27. Composición molar gaseosa de CO_2 a 30 bar y $H_2/CO_2 = 4/1$



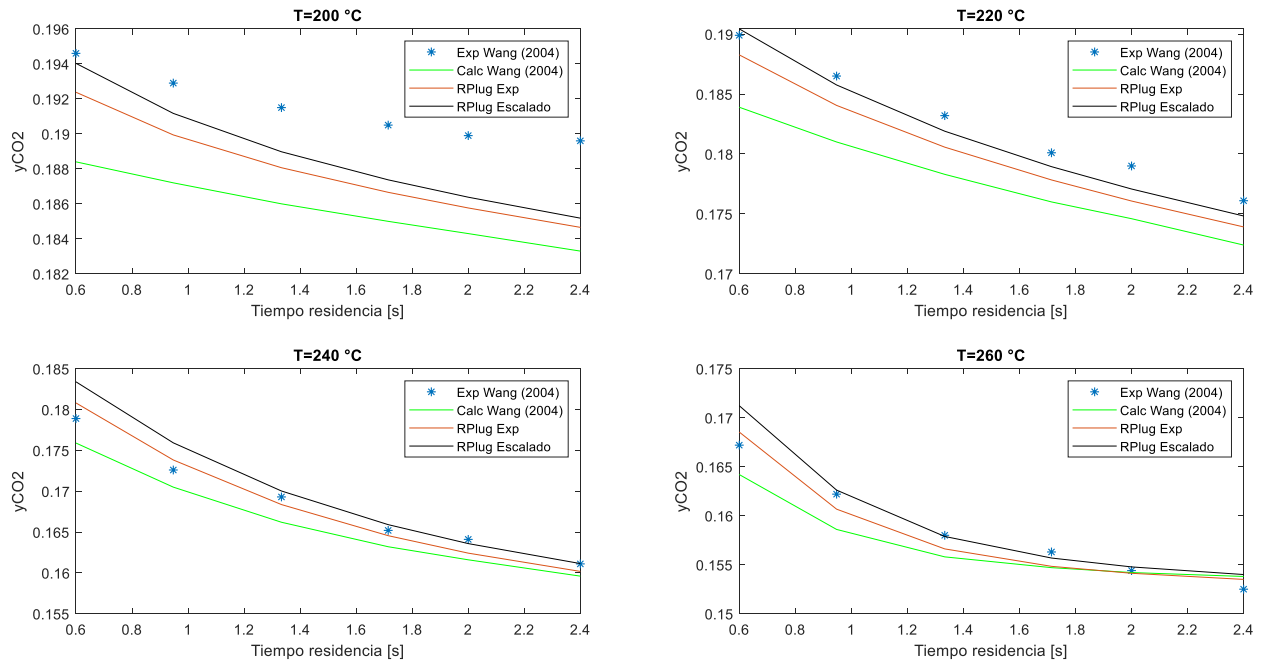
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 28. Composición molar gaseosa de CO₂ a 40 bar y H₂/CO₂ = 4/1



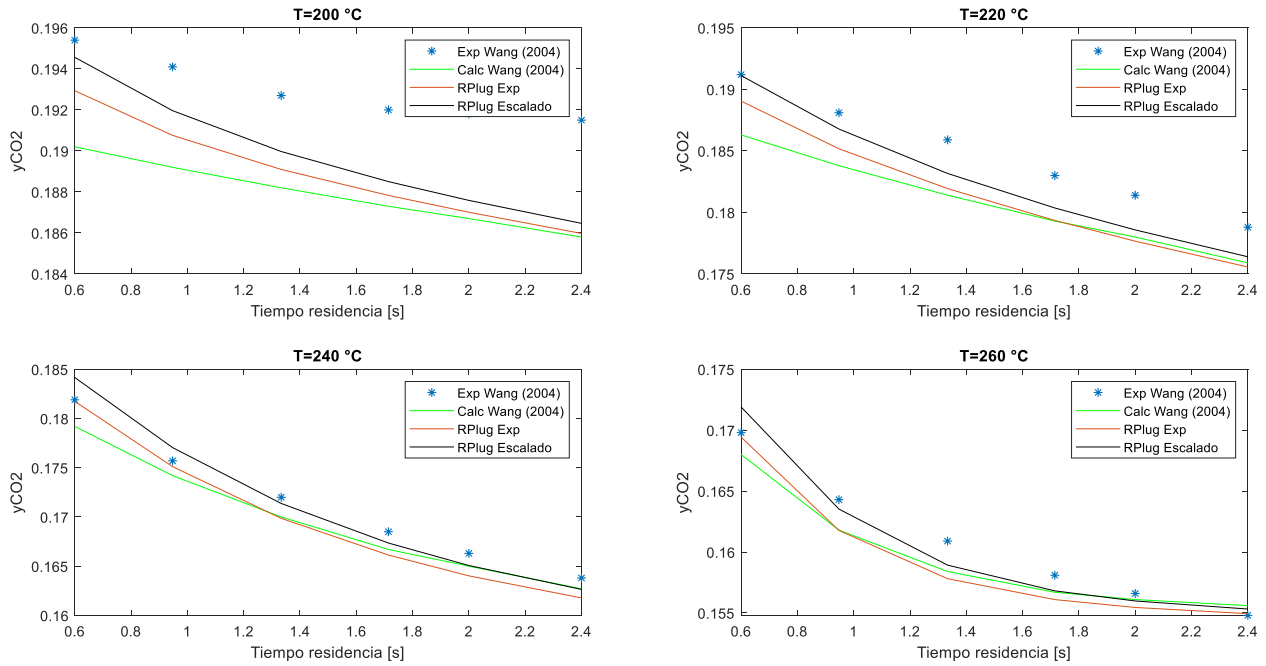
Fuente: "Elaboración Propia"

Figura 29. Composición molar gaseosa de CO₂ a 35 bar y H₂/CO₂ = 4/1



Fuente: "Elaboración Propia"

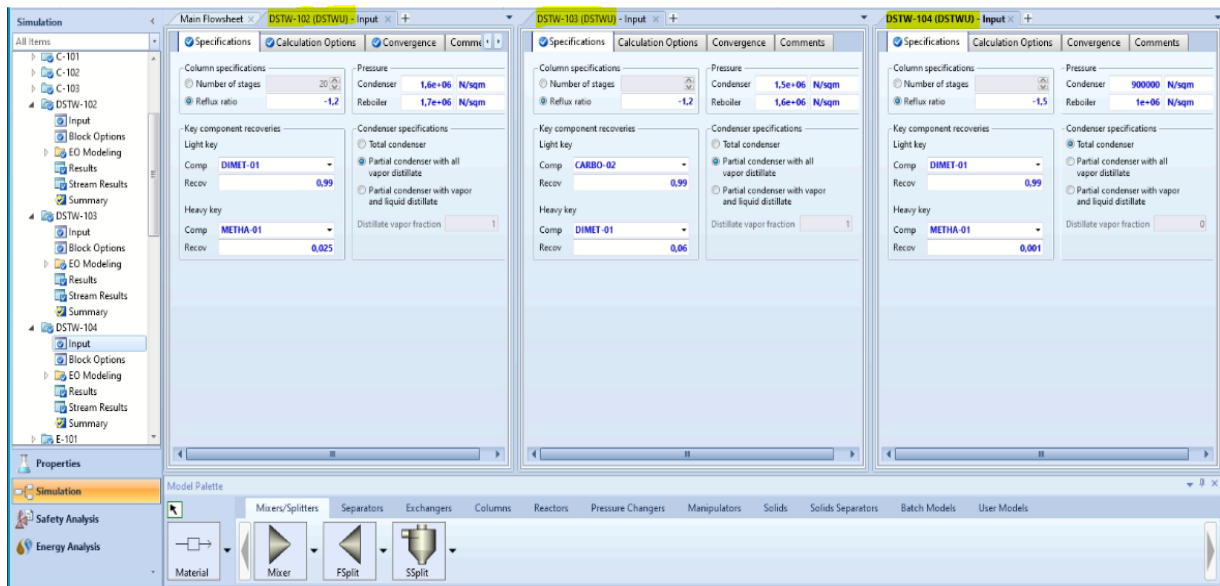
Figura 30. Composición molar gaseosa de CO₂ a 30 bar y H₂/CO₂ = 4/1



Fuente: “Elaboración Propia”

Anexo M. Información ingresada en DSTWU para cada una de las tres torres

Imagen 8. Información de diseño y porcentajes de recuperación para los componentes clave liviano y clave pesado en el destilado de cada torre



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

Anexo N. Pureza requerida para el DME como producto principal

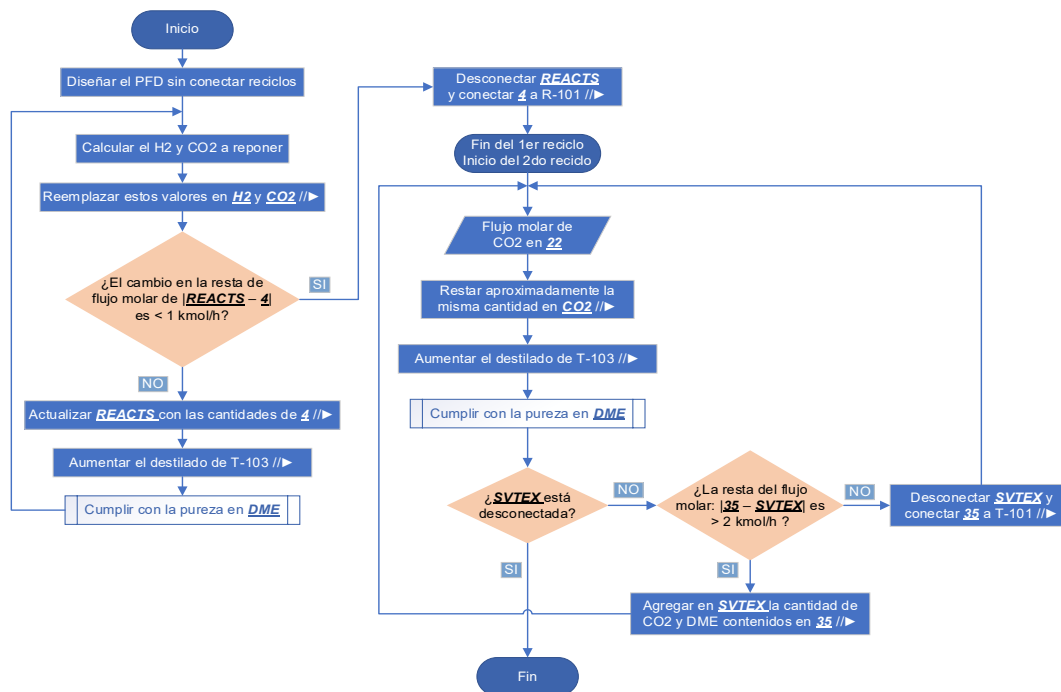
Tabla 25. Composición másica requerida para el DME como combustible

Compuesto	AMF TCP [%masa/masa]	ISO/DIS 16861 %masa/masa]
DME	≥99.6	≥98.5
CO ₂	-	≤0.1
CO	-	≤0.01
CH ₃ OH	≤0.05	≤0.05
H ₂ O	≤0.01	≤0.03

Fuente: TECHNOLOGY COLLABORATION PROGRAMME ON ADVANCED MOTOR FUELS [sitio web]. Austria: AMF, Fuel information: Dimethyl ether (DME). [Consultado 12 de febrero de 2021]. Disponible en: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/dme

Anexo O. Procedimiento de conexión de las corrientes de reciclo

Figura 31. Secuencia para la conexión exitosa de las corrientes de reciclo

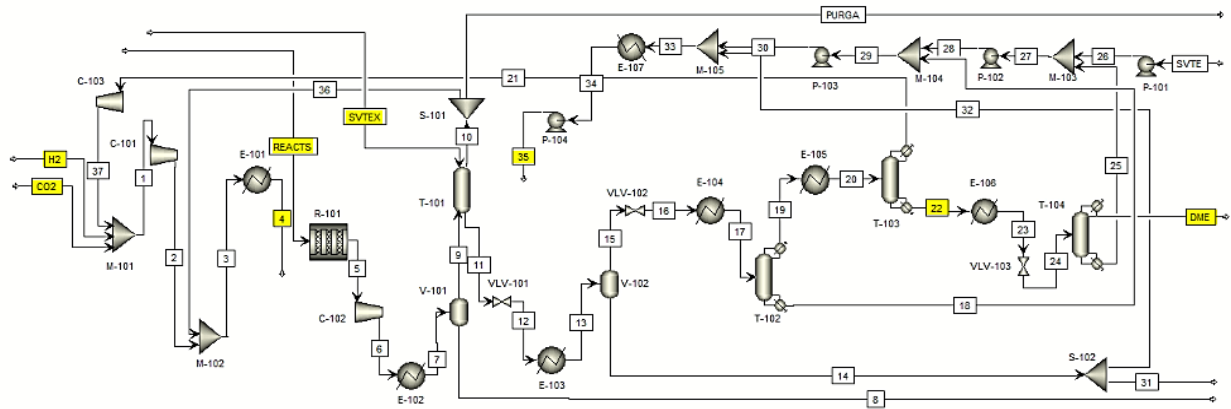


Fuente: “Elaboración Propia”

En este flujograma, el símbolo //► indica que una vez se completó el paso se corrió la simulación en APV10 y las corrientes (subrayadas, en cursiva y negrilla) se referenciaron del PFD sin reciclo de la Figura 32. Los pasos presentados fueron apoyados por cálculos

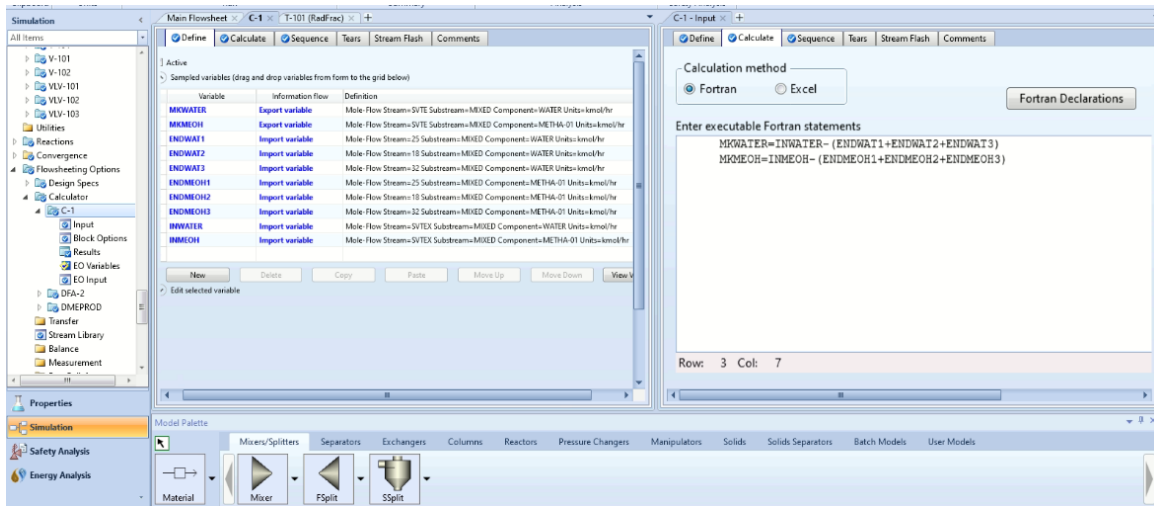
automáticos con la herramienta Calculator de APV10, para la cantidad de CH_3OH y H_2O en la corriente SVTE y para el destilado en T-104 (ver Imagen 9 e Imagen 10). Además, fue necesario ajustar el número de iteraciones de R-101 a 100.

Figura 32. Estructura del PFD sin reciclo



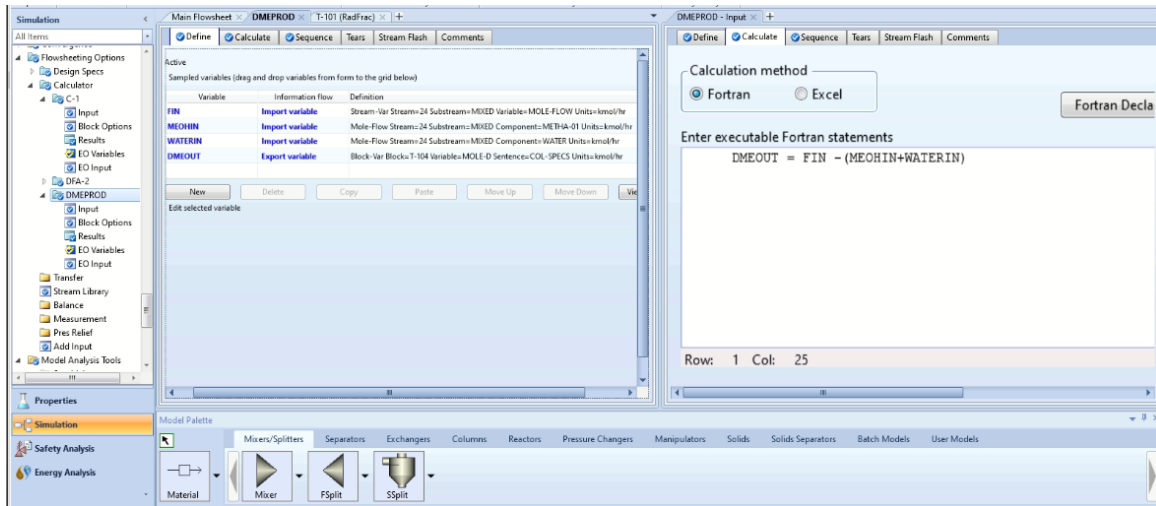
Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

Imagen 9. Cálculo de la cantidad de reposición de solvente, con el bloque Calculator



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

Imagen 10. Cálculo del destilado de DME, con el bloque Calculator



Fuente: Aspen Plus V10 (APV10)

Anexo P. Resultados detallados del costo fijo de equipos

Equipo	Capacidad Requerida	Capacidad Máxima	Cantidad	Capacidad real	Cp0	Fp	Fm	FBM	Fq	CBM(2001)	CBM total(2001)	CE(2020)	CEtotal(2020)
C-101	1599.93	3000	1	1599.93	392,838	N/A	N/A	5.7	N/A	2,239,175	2,239,175	3,385,737	3,385,737
C-102	1457.40	3000	1	1457.40	367,780	N/A	N/A	5.7	N/A	2,096,346	2,096,346	3,169,773	3,169,773
C-103	127.95	3000	1	127.95	70,545	N/A	N/A	5.7	N/A	402,104	402,104	608,000	608,000
P-101	7.22	250	1	7.22	3,537	1.00	1.60	4.05	N/A	14,325	14,325	21,660	21,660
P-102	18.89	250	1	18.89	5,106	1.22	1.60	4.54	N/A	23,159	23,159	35,018	35,018
P-103	331.35	250	2	165.67	18,435	1.50	1.60	5.14	N/A	94,695	189,390	143,184	286,367
P-104	468.26	250	2	234.13	23,971	1.76	1.60	5.68	N/A	136,241	272,483	206,003	412,006
P T-102 Cond	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	66,800
P T-103 Cond	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	50,800
P T-104 Cond	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	48,300
E-101	1486.2	1000	2	743.1	63,339	1.19	1.40	4.39	N/A	278,290	556,580	420,788	841,575
E-102	2254.9	1000	3	751.6	63,799	1.18	1.40	4.37	N/A	279,053	837,160	421,942	1,265,825
E-103	1682.3	1000	2	841.1	68,600	1.19	1.40	4.39	N/A	301,404	602,808	455,737	911,474
E-104	1721.0	1000	2	860.5	69,631	1.06	1.40	4.10	N/A	285,149	570,298	431,159	862,318
E-105	762.7	1000	1	762.7	64,397	1.06	1.40	4.08	N/A	262,891	262,891	397,503	397,503
E-106	72.4	1000	1	72.4	21,196	1.05	1.00	3.37	N/A	71,505	71,505	108,118	108,118
E-107	2269.1	1000	3	756.4	64,055	1.12	1.00	3.48	N/A	223,137	669,410	337,393	1,012,180
T-102 Cond	180.2	1000	1	180.2	29,697	1.06	1.00	3.38	N/A	100,427	100,427	151,850	151,850
T-103 Cond	616.3	1000	1	616.3	56,379	1.05	1.00	3.37	N/A	190,141	190,141	287,503	287,503
T-104 Cond	447.2	1000	1	447.2	46,721	1.02	1.00	3.32	N/A	155,026	155,026	234,406	234,406
T-102 Reb	10686.5	1000	11	971.5	159,369	1.06	1.70	4.61	N/A	734,593	8,080,519	1,110,738	12,218,121
T-103 Reb	87.4	1000	1	87.4	27,955	1.05	1.70	4.59	N/A	128,421	128,421	194,178	194,178
T-104 Reb	210.2	1000	1	210.2	46,988	1.02	1.00	3.32	N/A	155,944	155,944	235,794	235,794
V-101	17.08	520	1	17.08	16,343	10.46	1.70	34.61	N/A	565,645	565,645	855,282	855,282
V-102	49.64	520	1	49.64	36,885	10.41	1.70	34.46	N/A	1,270,934	1,270,934	1,921,711	1,921,711
V T-102 Cond	18.32	628	1	18.32	15,058	3.63	1.70	10.87	N/A	163,606	163,606	247,380	247,380
V T-103 Cond	6.08	628	1	6.08	8,093	2.53	1.70	8.04	N/A	65,062	65,062	98,377	98,377
V T-104 Cond	6.08	628	1	6.08	8,093	1.75	1.00	4.15	N/A	33,613	33,613	50,824	50,824
V T-101	87.13	520	1	87.13	59,132	16.41	1.70	53.01	N/A	3,134,528	3,134,528	4,739,553	4,739,553
V T-102 Superior	15.22	520	1	15.22	15,061	4.98	1.70	17.66	N/A	265,921	265,921	402,085	402,085
V T-102 Inferior	78.91	520	1	78.91	54,300	6.95	1.70	23.76	N/A	1,289,918	1,289,918	1,950,417	1,950,417
V T-103 Superior	10.93	520	1	10.93	11,995	2.88	1.70	11.15	N/A	133,798	133,798	202,308	202,308
V T-103 Inferior	5.18	520	1	5.18	7,456	2.70	1.70	10.59	N/A	78,975	78,975	119,414	119,414
V T-104 Superior	3.94	520	1	3.94	6,349	1.58	1.00	5.12	N/A	32,538	32,538	49,198	49,198
V T-104 Inferior	4.40	520	1	4.40	6,771	1.64	1.00	5.24	N/A	35,459	35,459	53,616	53,616
Platos T-101	12	N/A	N/A	12	8,587	N/A	N/A	1.8	1.46	270,896	270,896	409,607	409,607
Platos T-102 Sup	4	N/A	N/A	4	4,542	N/A	N/A	1.8	2.53	82,609	82,609	124,908	124,908
Platos T-102 Inf	10	N/A	N/A	10	9,546	N/A	N/A	1.8	1.64	281,876	281,876	426,210	426,210
Platos T-103 Sup	9	N/A	N/A	9	1,409	N/A	N/A	1.8	1.75	39,866	39,866	60,279	60,279
Platos T-103 Inf	5	N/A	N/A	5	1,286	N/A	N/A	1.8	2.33	26,941	26,941	40,736	40,736
Platos T-104 Sup	6	N/A	N/A	6	1,023	N/A	N/A	1	2.15	13,210	13,210	19,974	19,974
Platos T-104 Inf	6	N/A	N/A	6	1,068	N/A	N/A	1	2.15	13,801	13,801	20,867	20,867
R-101	2569.8	1000	3	856.6	69,423	1.18	1.70	4.96	N/A	344,470	1,033,410	520,855	1,562,564
Catalizador	22458	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	477,678
											26,450,717		40,638,296

Fuente: "Elaboración Propia"