

Simulación de un proceso de fabricación de metanol a partir de fuentes renovables

Ana M. Cuezco^{1,2}, Paula Z. Araujo¹ y Fernando D. Mele^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

acuezco@herrera.unt.edu.ar

paraujo@herrera.unt.edu.ar

fmele@herrera.unt.edu.ar.

Resumen. Este trabajo presenta el diseño de un proceso de recuperación y transformación química de CO₂ para la producción de metanol. El estudio se enmarca en la preocupación por descarbonizar la industria química y producir precursores químicos claves a partir de fuentes renovables. En el trabajo se propone la captura del CO₂ liberado por los ingenios azucareros del Noroeste Argentino para la producción de metanol. Dado que este CO₂ proviene de combustión de biomasa, la producción de metanol se comporta como un sumidero de carbono. El diseño se realiza con el soporte de una herramienta computacional de simulación de procesos y se evalúan indicadores técnicos de desempeño. Los resultados evidencian la factibilidad técnica de la propuesta, la cual se completará con estudios económicos y ambientales en curso.

1 Introducción

Incorporar energías y materias primas renovables a la industria química brinda la posibilidad de desarrollar procesos más sostenibles y con mayor eficiencia en el uso de recursos (economía circular). Esto a su vez da lugar a nuevos desafíos y perspectivas de investigación interesantes.

Por otro lado, el aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico es una de las principales causas del cambio climático y el calentamiento global [1]. En 2020, las emisiones globales de CO₂ fueron de 31,5 Gt, lo que contribuyó a que el CO₂ alcanzara su concentración anual promedio más alta en la atmósfera de 412,5 mg/l [2]. Ante esta situación, en los últimos años ha habido un gran interés en encontrar formas sostenibles de revertir la creciente concentración de CO₂ en la atmósfera. La Captura y Utilización de Carbono (CCU) es una de las áreas claves para reducir la huella global de carbono derivada del consumo de recursos fósiles como gas natural y petróleo [3, 4], al mismo tiempo que contribuye a la producción de energía, combustibles y productos químicos. Bajo el concepto de CCU, el CO₂ se captura a partir de sus fuentes de emisión y luego se convierte en sustancias químicas de alto valor agregado [5, 6]. Una de las alternativas más prometedoras es la conversión de CO₂ en compuestos químicos de un sólo carbono (C₁), bloques de

construcción fundamentales de la industria química y de combustibles, tales como metano, metanol, ácido fórmico y formaldehído [5, 7, 8, 9].

Particularmente, las plantas productoras de azúcar de caña (ingenios) y las destilerías de etanol que se ubican en el NOA producen grandes emisiones de CO₂. La captura y utilización de este CO₂ constituye una importante oportunidad de descarbonización. Las emisiones de CO₂ provienen, por un lado, de la combustión en calderas de los residuos lignocelulósicos de la cosecha (RAC) y procesamiento (bagazo) de la caña de azúcar. Esta combustión provee la energía necesaria para el funcionamiento de las plantas fabriles. La fermentación de azúcares para la producción de etanol anhidro combustible es la otra fuente de emisiones de CO₂ de los ingenios.

Este trabajo se centra en la producción de metanol, un producto ampliamente utilizado en la industria química, materia prima de la producción de formaldehído, metil terc-butil éter y ácido acético [10]. La conversión de metanol en olefinas ha surgido como una nueva aplicación para hacer frente a la transición hacia una industria basada en recursos renovables. También existen mercados en crecimiento para el uso de metanol en el sector energético, incluida la mezcla directa con naftas y la producción de dimetiléter y biodiésel. Actualmente, la producción de metanol se realiza a partir de combustibles fósiles, que generan una gran cantidad de gases de efectos invernadero, entre 0,670 y 0,790 kg_{CO₂}/kg_{metanol} [11, 12].

La producción de metanol utilizando materias primas renovables es un desafío contemporáneo con múltiples facetas y se analiza en varios trabajos de la literatura [13, 14]. Dos posibles vías de síntesis de “biometanol” son su producción a partir de gas de síntesis obtenido de la gasificación de biomasa y la hidrogenación de CO₂ biogénico en procesos a gran escala donde el H₂ deriva de fuentes renovables. La ruta de proceso seleccionada en este trabajo es la producción de metanol mediante hidrogenación catalítica directa del CO₂ recuperado de los gases de chimenea que provienen de la combustión de bagazo y RAC. Se toma como condición de partida datos experimentales de los gases emitidos en una planta azucarera tipo. Para esta vía es necesario contar con una fuente de H₂ idealmente renovable. La producción de H₂ renovable es un área de investigación muy activa que, en la Argentina, se está consolidando a través del consorcio H₂-Ar [15].

El objetivo de este trabajo es analizar la factibilidad técnica de la producción de metanol renovable utilizando como herramienta un programa informático de simulación de procesos. Se espera que los resultados brinden información útil sobre las condiciones del proceso, los flujos de masa y energía involucrados; el grado de reemplazo de materias primas de origen fósil por materias primas renovables; la cantidad total de CO₂ que se aprovecha en el proceso frente a la cantidad que se emite a la atmósfera y el potencial del “biometanol” para reemplazar al metanol de origen fósil en los mercados.

2 Metodología

El estudio de la producción de metanol se sustenta en el uso del simulador de procesos UniSim Design® v471 [16]. Un simulador de procesos es un paquete de *software* que alberga modelos matemáticos de operaciones unitarias, reactores químicos y cálculo de propiedades fisicoquímicas de las sustancias que, en combinación, permiten el cálculo de un proceso en computadoras. Son ampliamente usados en Ingeniería Química para el diseño, desarrollo, análisis y optimización de procesos. En la Figura 1 se presenta un esquema general del sistema en el que se resaltan las etapas consideradas en este trabajo: recuperación de CO₂ y transformación de CO₂ en metanol.

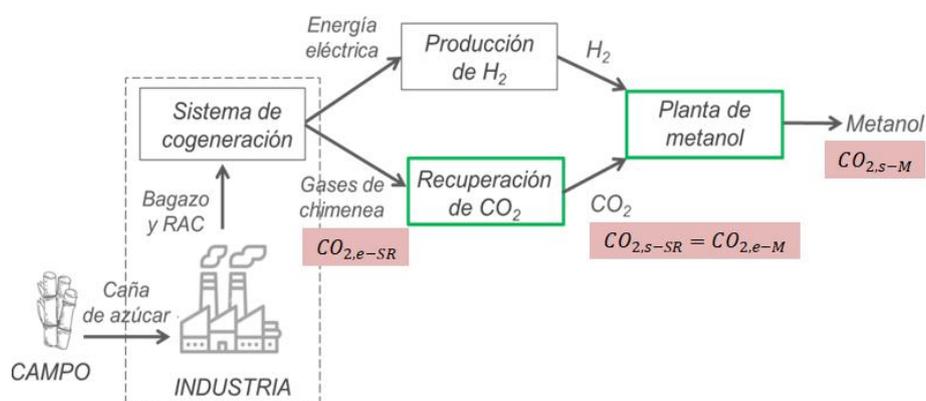


Fig. 1. Esquema resumen del escenario propuesto.

Los balances de materia y energía resultantes de la simulación del proceso se utilizan para calcular los siguientes indicadores técnicos, identificados como métricas útiles para un análisis cuantitativo del proceso total:

- CO₂ recuperado, rec_{CO_2} es el porcentaje de CO₂ capturado en la sección de recuperación con respecto a la cantidad total de CO₂ que ingresa al proceso en los gases de chimenea, como se define en la ecuación (1):

$$rec_{CO_2} = \frac{CO_{2,s-SR}}{CO_{2,e-SR}} \quad (1)$$

donde $CO_{2,e-SR}$ es el flujo molar de CO₂ que ingresa a la sección de recuperación en los gases de chimenea y $CO_{2,s-SR}$ es el flujo molar de CO₂ capturado en esta sección.

- Conversión de CO₂

- * *Conversión por paso*, $X_{CO_2,R}$ es la relación entre el CO₂ convertido en la reacción de síntesis de metanol y la cantidad de CO₂ que ingresa al reactor de hidrogenación, como se define en la ecuación (2):

$$X_{CO_2,R} = \frac{CO_{2,e-R} - CO_{2,s-R}}{CO_{2,e-R}} \quad (2)$$

donde $CO_{2,e-R}$ y $CO_{2,s-R}$ son los flujos molares de entrada y salida de CO_2 al reactor.

- * *Conversión global*, $X_{CO_2,M}$ es la relación entre el CO_2 consumido en la planta de metanol y la cantidad de CO_2 que ingresa a esta sección, como se define en la ecuación (3):

$$X_{CO_2,M} = \frac{CO_{2,e-M} - CO_{2,s-M}}{CO_{2,e-M}} \quad (3)$$

donde $CO_{2,e-M}$ y $CO_{2,s-M}$ son los flujos molares de entrada y salida de CO_2 , referidos a la planta de metanol. Además, $CO_{2,e-M}$ es igual al flujo molar de CO_2 capturado en la sección de recuperación.

- Consumo específico de H_2 , es la cantidad de H_2 requerida como materia prima por mol de CO_2 consumido en el proceso (mol_{H_2}/mol_{CO_2}).
- Rendimiento específico de metanol, es la cantidad de metanol que se obtiene como producto por mol de CO_2 consumido en el proceso ($mol_{metanol}/mol_{CO_2}$).
- Consumo específico de energía, es el aporte de energía al proceso, normalizado en la cantidad de CO_2 consumido (kJ/mol_{CO_2}). Comprende los consumos térmicos en los servicios de calefacción y refrigeración y el consumo de potencia. Este último se informa en referencia al proceso de producción de metanol incluyendo las secciones de recuperación y conversión de CO_2 .

3 Caso de estudio

3.1 Modelos termodinámicos y parámetros cinéticos para la simulación y modelado del proceso

Para las columnas de absorción y regeneración se seleccionó el paquete termodinámico *Amine Package* con el modelo semiempírico de Kent-Eisenberg [17]. En la sección de conversión de CO_2 se utilizó la ecuación de estado de Peng Robinson considerando fase vapor no ideal, y para el cálculo de las propiedades del líquido se utilizó el modelo NRTL [18]. Se consideró el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson [19] para representar la cinética de las reacciones químicas catalíticas. Los parámetros del modelo para el catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ se determinaron a partir de trabajos previos [10].

3.2 Fuente de dióxido de carbono y sistemas de cogeneración

En este estudio, la materia prima para producir metanol es el CO_2 liberado a la atmósfera por la combustión de las biomásas de caña de azúcar. Las emisiones de CO_2 de la fermentación no se tuvieron en cuenta en la producción de metanol pues

representan un porcentaje muy bajo (2%) de las emisiones totales del ingenio modelo adoptado.

El proceso considera una planta de metanol anexa a un ingenio tipo de capacidad de molienda media [20] que procesa 1,3 millones de toneladas de caña de azúcar bruta por zafra, lo que corresponde a un caudal de gases generados en la combustión de bagazo y RAC de 45.330 kmol/h, con un contenido de CO₂ promedio de 8,78% mol (composición real de los gases de chimenea de los ingenios de Tucumán) (Tabla 1).

Tabla 1. Composición molar porcentual de los gases de combustión [21].

	N ₂	H ₂ O	CO ₂	O ₂	CO
x%	61,68%	22,87%	8,78%	6,65%	0,0231%

La combustión de bagazo y RAC en los ingenios azucareros se emplea para producir vapor y energía eléctrica en sistemas de cogeneración. Esta energía renovable se utiliza para satisfacer las necesidades energéticas del ingenio y al excedente de energía verde se lo podría aprovechar en la producción de H₂ por electrólisis de agua. Esta producción de H₂ renovable se analizará en futuros trabajos.

3.3 Recuperación de dióxido de carbono

La sección de captura de CO₂ considerada en este trabajo es un proceso de absorción-regeneración química. El CO₂ se absorbe a partir de los gases de chimenea del ingenio. Como absorbente se utiliza una solución acuosa de monoetanolamina (MEA) en una concentración del 30% masa, relación ampliamente estudiada en la bibliografía [7, 10, 22]. La Figura 2 muestra un diagrama de flujo simplificado de la sección de captura de CO₂.

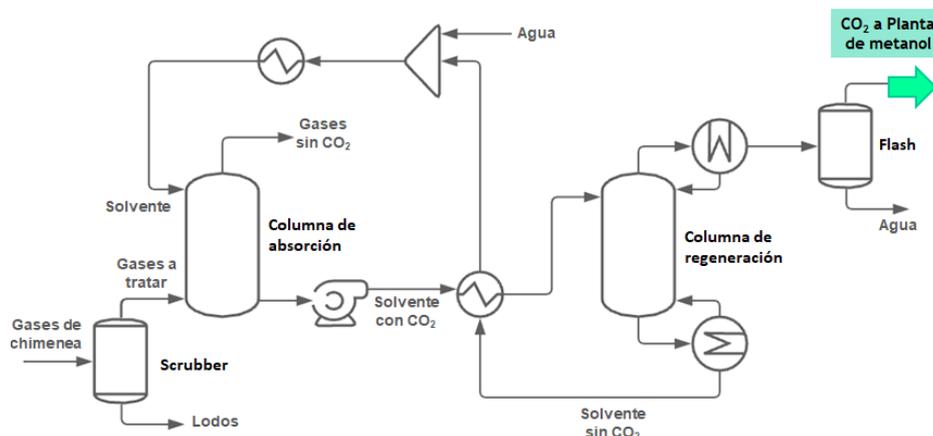


Fig. 2. Diagrama de flujo de la sección de captura de CO₂.

Los gases de combustión se lavan en *scrubbers* (filtros húmedos) de donde salen libres de partículas sólidas a 30 °C. Estos gases (“Gases a tratar”) ingresan por la

parte inferior a la columna de absorción mientras que el solvente se introduce por la parte superior de la columna capturando el CO₂ ascendente. Los gases liberados por la cabeza de la columna de absorción contienen niveles bajos de CO₂ (ver Tabla 2) y no representan una fuente de contaminación de la atmósfera.

El solvente rico en CO₂ que sale por el fondo de la columna de absorción se envía a la columna de regeneración después de ser presurizado y precalentado hasta su temperatura de burbuja. La columna de regeneración incluye hervidor y condensador parciales. En esta columna se invierte la reacción entre la amina y el CO₂. El solvente regenerado se obtiene por la parte inferior y se retroalimenta a la columna de absorción después de haber precalentado la corriente de solvente rico en CO₂. El gas recuperado en la parte superior de la columna de regeneración se compone principalmente de CO₂ y vapor de agua por lo que se incorpora un separador *flash* para condensar la mayor parte del agua presente.

Tabla 2. Condiciones de las corrientes “Gases sin CO₂” y “CO₂ a Planta de metanol”.

Nombre	Gases sin CO ₂	CO ₂ a Planta de metanol	Unidad
T	47,8	25,0	°C
P	1,10	2,20	bar
F	34070	3470	kmol/h
<i>Fracciones molares</i>			
x _{N₂}	0,8206	0,0003	mol/mol
x _{H₂O}	0,0901	0,0160	mol/mol
x _{O₂}	0,0885	0,0001	mol/mol
x _{CO}	0,0003	-	mol/mol
x _{MEA}	0,0003	-	mol/mol
x _{CO₂}	0,0003	0,9836	mol/mol

El CO₂ capturado se alimenta a la planta de metanol, las condiciones de esta corriente se muestran en la Tabla 2.

Las condiciones de operación y los parámetros de diseño de las columnas de absorción y regeneración se determinaron a partir de simulaciones sistemáticas usando criterios de diseño conceptual de procesos. En la Tabla 3 se visualizan los valores finalmente seleccionados para el escenario propuesto. Se incluyen números de platos de las columnas, temperaturas de alimentación, presiones de operación, relación entre el caudal de solvente y el de alimentación (columna de absorción), relación de reflujo (columna de regeneración), entre otros.

El porcentaje de recuperación de CO₂ obtenido en la columna de absorción es de 99,8%, y la pureza de CO₂ en la corriente de producto alcanza un 98,4% mol.

3.4 Producción de metanol

La sección de síntesis de metanol sigue la vía de proceso propuesta por Pérez-Fortes *et al.* [9] adaptando la corriente de alimentación de CO₂ a las condiciones resultantes de la sección de captura (ver Tabla 1). Esta sección se puede dividir en tres etapas. En la primera etapa del proceso, los gases de alimentación se comprimen hasta la presión de alimentación del reactor, utilizando varias etapas de compresión con interenfriamiento. En la segunda etapa, la alimentación presurizada se calienta y se hace reaccionar. En la tercera etapa, el metanol se separa del agua en una columna de destilación que funciona a presión ambiente. Mientras se condensa la corriente principal, el H₂ y el CO₂ que no han reaccionado se purgan en un separador *flash*.

Tabla 3. Condiciones de operación de las columnas de absorción y regeneración.

	<i>Columna de absorción</i>	<i>Columna de regeneración</i>	Unidad
Número de platos	30	30 (+2)	-
Temperatura de la alimentación	30	40	°C
Temperatura del hervidor	-	123	°C
Temperatura del condensador	-	105	°C
Presión	1,1	2,0	bar
Relación solvente/alimentación	3,7	-	kmol/kmol
Relación de reflujo	-	15	kmol/kmol

El proceso se rige por las dos reacciones principales que ocurren en el reactor, dadas por las ecuaciones (a) y (b):



En la primera reacción se produce el producto de interés, mientras que la segunda reacción es indeseada porque consume reactantes destinados a la formación de metanol. La selectividad se desplaza hacia la formación de metanol reciclando el CO formado junto con el H₂ sin reaccionar después de la separación de metanol y agua. El calor de reacción se utiliza parcialmente para calentar las corrientes de alimentación.

El diagrama de flujo de la sección de síntesis de metanol se presenta en la Figura 3. La corriente de alimentación de CO₂ se comprime a través de cuatro etapas con enfriamiento intermedio. Los compresores se modelan como compresores adiabáticos con una eficiencia isoentrópica de 0,75. La relación de compresión por equipo es aproximadamente de 2,5, lo que lleva a una presión de 78 bar al final del tándem de compresión.

La corriente de alimentación de H₂ (20,5 t/h) se presuriza hasta 78 bar. Las corrientes de CO₂ e H₂ se mezclan con la corriente de reciclo y se calientan para

alcanzar la temperatura de entrada del reactor de 210 °C (ver Tabla 4). El reactor se modela como un reactor de flujo pistón ideal adiabático, de acuerdo con la cinética de las reacciones (a) y (b).

La corriente gaseosa sale del reactor a 274 °C, con un contenido bajo de metanol (3,3% volumen), la cual se enfría a 35 °C, condensándose casi todo el metanol y el agua. Luego, las fases gaseosa y líquida se separan en un separador *flash*. La corriente de gas de salida del reactor, compuesta principalmente por H₂ y óxidos de carbono, se comprime y se recicla al reactor. Aproximadamente el 1% de la corriente de reciclaje se purga para evitar la acumulación de gases inertes (“Purga 1”). El líquido condensado se estrangula a la presión de 1,2 bar y el gas liberado se elimina en otro separador *flash* (“Purga 2”).

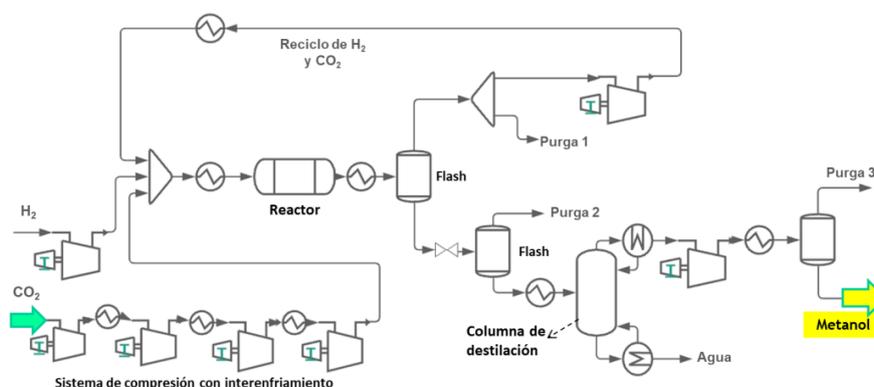


Fig. 3. Diagrama de flujo de la sección de producción de metanol.

Tabla 4. Condiciones de operación del reactor y la columna de destilación.

Equipo	Especificación		Unidad
<i>Reactor</i>	Temperatura de la alimentación	210	°C
	Presión	78	bar
	Longitud del reactor	15	m
	Volumen del reactor	42	m ³
	Catalizador	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	-
	Densidad aparente del catalizador	887,5	kg/m ³
<i>Columna de destilación</i>	N° de platos	57	-
	Etapas de alimentación (desde arriba)	44	-
	Relación de reflujo	1,2	
	Temperatura de la alimentación	80	°C
	Presión (condensador)	1,0	bar

El condensado es una mezcla de metanol y agua con una concentración de metanol de 61,7% masa. Esta mezcla se alimenta a una columna de destilación donde se separa metanol e incondensables por la cabeza y agua por el fondo. Las condiciones de operación de esta unidad permiten alcanzar las especificaciones de pureza y recuperación de metanol (ver Tabla 4).

La corriente de destilado, procedente del condensador parcial de la columna de destilación, se comprime hasta 1,2 bar y se enfría a 35 °C. Los gases inertes restantes se purgan (“Purga 3”). Las condiciones del producto final (metanol) se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de las corriente de producto “Metanol”.

Nombre	Metanol	Unidad
T	35,0	° C
P	1,2	bar
F	2866	kmol/h
<i>Fracciones molares</i>		
X METANOL	0,9992	mol/mol
X CO ₂	0,0006	mol/mol
X H ₂ O	0,0002	mol/mol

Tabla 6. Indicadores técnicos del proceso estudiado.

Indicadores técnicos	Unidad		
Másicos			
CO₂ recuperado	rec_{CO_2}	85,8	%
CO₂ conversión			
reactor (por paso)	X _{CO₂,R}	11,3	%
planta de metanol	X _{CO₂,M}	92,4	%
H₂ consumido	H ₂ /CO ₂	2,98	mol _{H₂} /mol _{CO₂}
Metanol producido	metanol/CO ₂	0,840	mol _{metanol} /mol _{CO₂}
Energéticos			
Consumo de energía térmica			
calefacción	energía/CO ₂	2,05 10 ⁶	kJ/kg _{CO₂}
refrigeración	energía/CO ₂	2,34 10 ⁶	kJ/kg _{CO₂}
Consumo de energía eléctrica	potencia/CO ₂	2,67 10 ⁴	kJ/kg _{CO₂}

4 Resultados y discusión

Los indicadores técnicos evaluados para el proceso bajo estudio se resumen en la Tabla 6. A través de la simulación de procesos, en este trabajo se evalúa la factibilidad técnica de la producción de metanol utilizando CO₂ biogénico como materia prima, a diferencia del proceso convencional basado en materias primas de origen fósil.

En la sección de captura se logra una recuperación de 85,8% del CO₂ presente en los gases de combustión (ver Tabla 6) y una corriente de salida con una pureza de 98,4% mol de CO₂. A su vez, se consigue un venteo a la atmósfera de gases libres de CO₂ de bajo impacto ambiental. La etapa de recuperación de CO₂ se realiza a bajas presiones, lo cual reduce costos fijos y de operación. El escenario propuesto permite alcanzar en la práctica una recuperación total de solvente y una reposición completa de agua en la sección de captura, con corrientes propias del proceso.

Con este proceso se complementaría el programa de reconversión industrial de los ingenios azucareros, bajo el cual, hacia 2010, se logró la retención del material particulado generado en la combustión, mientras que ahora se lograría capturar gran parte del CO₂ presente en estos gases de chimenea.

La conversión por paso de CO₂ en metanol es baja, de alrededor del 11,3% (ver Tabla 6), mientras que la conversión global es de 92,4%. La reducción de este porcentaje de conversión global se debe a las purgas necesarias para evitar acumulación de gases inertes en el proceso. Otra pérdida de CO₂ se debe a la reacción no deseada: aproximadamente 0,86% del CO₂ entrante al reactor se convierte en CO.

En la Tabla 6 se muestran los consumos energéticos en el proceso, tanto de la etapa de recuperación de CO₂ como de la sección de producción de metanol. En este trabajo, no se computa el consumo de energía específica debido a la producción de H₂ por electrólisis del agua, el cual es de aproximadamente 25.740 kJ/kg_{CO₂}, suponiendo un consumo de energía de 190 MJ/kg_{H₂}. Este valor se calcula con base en el poder calorífico superior de H₂ y suponiendo una eficiencia de electrólisis del 75% [23]. De hecho, aunque la unidad de producción de H₂ no está modelada en nuestro análisis, esto representa un importante aporte de energía a tener en cuenta. Otros autores [7] han señalado también el elevado consumo de energía en la producción electrolítica de H₂ en relación a la producción de metanol.

Considerando que el ingenio tipo trabaja en producción por zafra durante 180 días, en forma continua, se cuenta con un tiempo de operación de 4.320 h/año. Luego, la producción anual de metanol en el proceso propuesto ascendería a 396.750 t, lo que corresponde a una producción de 0,840 mol de metanol por mol de CO₂. Se demuestra así el gran potencial del metanol “verde” para el remplazo del metanol de origen fósil en los mercados, tanto para los usos directos como para dar origen a industrias basadas en el metanol.

5 Conclusiones

La transición de una economía basada en combustibles fósiles a una baja en carbono tiene como pieza clave la captura y utilización de carbono. Se trata de un conjunto de tecnologías para acondicionar el CO₂ generado por las actividades productivas y convertirlo en materia prima de otros procesos, tendiendo a una reducción en las emisiones de este gas y en la demanda de recursos fósiles.

En este trabajo se analiza la viabilidad técnica de la captura y transformación del CO₂ proveniente de las chimeneas de los ingenios azucareros para la producción de metanol, mediante una reacción con H₂. El diseño conceptual del proceso ha sido simulado en UniSim Design® con el fin de definir condiciones de operación y obtener información de flujos y composiciones que permitan evaluar los indicadores técnicos propuestos. Como resultado, se demuestra que esta vía de producción es técnicamente factible y que los simuladores computacionales de procesos tienen un importante rol a la hora de representar procesos complejos en los que intervienen numerosas operaciones unitarias.

Como trabajo futuro, la misma metodología se aplicará a otras tecnologías de CCU tales como la producción de ácido fórmico, formaldehído, metano y gas de síntesis. Los límites del estudio se ampliarán para incluir la etapa de producción de H₂ electrolítico utilizando energía renovable. La factibilidad técnica se complementará con un análisis de ciclo de vida para cuantificar las implicancias ambientales y un estudio de costos de producción de metanol. Además, la utilización de hidrógeno como materia prima en este proceso, al igual que el metanol como producto, implicará analizar las condiciones de operación para garantizar un esquema productivo que cumpla estándares de higiene y seguridad.

6 Referencias

1. Jangam, A., Das, S., Dewangan, N., Hongmanorom, P., Hui, W. M., Kawi, S.: Conversion of CO₂ to C₁ chemicals: catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions. *Catalysis Today*, vol. 358 (2020) 3-29.
2. IEA, Global Energy Review 2021, IEA, París. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021> (2021).
3. Artz, J., Müller, T. E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., Leitner, W.: Sustainable conversion of carbon dioxide: an integrated review of catalysis and life cycle assessment. *Chemical reviews*, vol. 118, n° 2 (2018) 434-504.
4. Sternberg, A., Jens, C. M., & Bardow, A.: Life cycle assessment of CO₂-based C₁-chemicals. *Green Chemistry*, vol. 19, n° 9 (2017) 2244-2259.
5. Barbera, E., Mantoan, F., Bertuccio, A., Bezzo, F.: Hydrogenation to convert CO₂ to C₁ chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, n° 9 (2020) 1893-1906.
6. Cuéllar-Franca, R. M., Azapagic, A.: Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ utilization*, vol. 9 (2015) 82-102.
7. Meunier, N., Chauvy, R., Mouhoubi, S., Thomas, D., De Weireld, G.: Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renewable energy*, vol. 146 (2020) 1192-1203.

8. Leonzio, G.: State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 27 (2018) 326-354.
9. Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., Tzimas, E.: Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*, vol. 161 (2016) 718-732.
10. Van-Dal, É. S., Bouallou, C.: Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, vol. 57 (2013) 38-45.
11. Kim J., Henaó C.A., Johnson T.A., Dedrick D.E., Miller J.E., Stechel E.B., et al.: Methanol production from CO₂ using solar-thermal energy: process development and techno-economic analysis. *Energy Environ Sci*, vol. 4 (2011) 3122–3132.
12. Szima S., Cormos C. C.: Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation. *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 24 (2018) 555-563.
13. Bonfim-Rocha, L., Gimenes, M. L., de Faria, S. H. B., Silva, R. O., Esteller, L. J.: Multi-objective design of a new sustainable scenario for bio-methanol production in Brazil. *Journal of Cleaner Production*, vol. 187 (2018) 1043-1056.
14. Do, T. N., Kim, J.: Process development and techno-economic evaluation of methanol production by direct CO₂ hydrogenation using solar-thermal energy. *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 33 (2019) 461-472.
15. H₂Ar. <https://www.conicet.gov.ar/y-tec-lanza-h2ar-un-consorcio-para-el-desarrollo-de-la-economia-del-hidrogeno/>
16. Unisim Design Suite[®]. Honeywell[®] <https://www.honeywellprocess.com>
17. Kent, R. L., Eisenberg, B.: Better data for amine treating. *Hydrocarbon Processing*, vol. 55 (1976) 87-90.
18. Renon, H., Prausnitz, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, vol. 14, n° 1 (1968) 135-144.
19. Hougen, O. A., Watson, K. M.: *Chemical process principles: Kinetics and catalysis*. J. Wiley & Sons, Incorporated (1943).
20. <http://www.ipaat.gov.ar/index.php/informes-de-produccion/datos-zafra-2021/>
21. Golato, M. A., Franck Colombres, F. J., Aso, G., Correa, C. A., Paz, D.: Metodología de cálculo de la eficiencia térmica de generadores de vapor. *Revista industrial y agrícola de Tucumán*, vol. 85, n° 2 (2008) 17-31.
22. Li, B. H., Zhang, N., Smith, R.: Simulation and analysis of CO₂ capture process with aqueous monoethanolamine solution. *Applied Energy*, vol. 161 (2016) 707-717.
23. Ursua, A., Gandia, L. M., Sanchis, P.: Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, n° 2 (2011) 410-426.