

Revisión bibliográfica para la producción de metanol a pequeña escala a partir de gas

Literature Review for Small-Scale Methanol Production from Natural Gas

Marcelo Salvador¹, Andrés Miño²

Recibido: 04/04/2023 y Aceptado: 18/08/2023

ENERLAC. Volumen VII. Número 2. Diciembre, 2023

ISSN: 2602-8042 (impreso) / 2631-2522(digital)



27

1.- Escuela Politécnica Nacional. Ecuador, Jefe del Laboratorio de Operaciones Unitarias, Profesor de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, mfsalvadorq@uce.edu.ec

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4613-3311>

2.- Universidad Central del Ecuador. Ecuador, Docente, aminoron@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8808-2861

Methanol



- Avoid contact with the body of any kind.
- Substances harmful to the fetus or mutagenic.
- If you feel unwell, consult a doctor immediately.
Be especially careful with carcinogens.
- When required, comply with the specifications of each substance.

Resumen

El metanol es una molécula base de la industria petroquímica. Se emplea en la fabricación de productos finales de uso diario. Presenta una importante y creciente aplicación en combustibles. La demanda de metanol en 2022 se estimó en 105,8 millones de toneladas métricas y se prevé un crecimiento del 4,9 % anual en el mediano plazo. La materia prima mayoritariamente empleada para producir metanol es el gas natural. La producción de metanol a partir de gas natural se divide en tres etapas: conversión del gas natural a gas de síntesis, conversión de gas de síntesis a metanol y purificación del metanol. La producción de metanol inferior a 3000 toneladas métricas por día es considerada como pequeña escala. Estos procesos son consolidados y tecnológicamente maduros. Sus principales avances están con el desarrollo de catalizadores que permiten trabajar en condiciones de operación menos severas con mayor selectividad y rendimientos. La disponibilidad de gas natural representa una ventaja competitiva a nivel regional y en producciones a pequeña escala. El Ecuador posee el recurso gas natural con alto potencial de incrementar su producción y reservas. La promoción de la industria petroquímica del metanol apunta a la industrialización del país a partir de sus recursos.

Palabras clave: metanol, gas natural, gas de síntesis, pequeña escala, catalizadores

Abstract

Methanol is a building block for the petrochemical industry. It is widely used for manufacturing daily use products. Methanol also presents an important and growing application as a fuel. The demand for methanol in 2022 was estimated at 105.8 million metric tons and a 4.9 % annual growth in the demand is expected in the medium term. Natural gas is currently the most important raw material for producing methanol. The production of methanol from natural gas requires three main processes: the conversion of natural gas to synthesis gas, the conversion of synthesis gas to methanol, and the purification of methanol. Methanol production of less than 3000 metric tons per day is considered small-scale. These processes are consolidated and technologically mature. The main advances in methanol production are focused on the development of catalysts for working at less severe operating conditions with greater selectivity and yields. The availability of natural gas represents a true competitive advantage at a regional level and in small-scale productions. Ecuador's natural gas reserves represent a potential opportunity for increasing future natural gas production. The momentum of the methanol-based petrochemical industry points towards the industrialization of the country from its resources.

29

Keywords: methanol, natural gas, syngas, small-scale, catalysts.

1. INTRODUCCIÓN

El metanol es considerado como una molécula base, un petroquímico primario o en inglés como un “building block” de la industria petroquímica por la gran cantidad de productos finales que se obtienen a partir de este compuesto.

Adicionalmente, su uso directo tiene una gran aplicación en diferentes industrias como es el caso de los combustibles. La demanda mundial de metanol en el año 2022 se estimó en 105,8 millones de toneladas métricas (tm) y esta demanda en los últimos 5 años se ha incrementado en cerca del 19 %; es decir, aproximadamente un crecimiento cercano al 4 % anual (Methanol Institute, 2023). La perspectiva de crecimiento de la demanda de metanol proyecta una tasa de crecimiento del 4,9 % anual entre los años 2022 a 2027 (Mordor Intelligence, 2023).

El metanol puede ser obtenido a partir de varias materias primas como gas natural, fracciones de petróleo, carbón y también a partir de materias primas renovables, sin embargo, la principal materia prima para la producción de metanol es el gas natural (Basile A. y Dalena F., 2018). El gas natural presenta verdaderas ventajas competitivas en relación con otras materias primas, entre las que se puede mencionar el aspecto tecnológico, el ambiental y sobre todo el aspecto económico (TotalEnergies, 2020).

En el año 2021, la demanda mundial de gas natural para la industria petroquímica se estimó en 334 billones de metros cúbicos (bm3) (Enerdata, 2022) y alrededor del 25 % de esta demanda se empleó para producir metanol y la mayor parte del restante para la producción de amoníaco (International Agency of Energy, 2018).

Así, el gas natural es un recurso que se emplea ampliamente como materia prima de industrias petroquímicas estratégicas de fertilizantes y de metanol, productos petroquímicos de alto valor agregado con importantes demandas y múltiples aplicaciones a nivel industrial (International Agency of Energy, 2018).

En Ecuador, para el año 2022, las reservas probadas de gas natural se estimaron en 3398 millones de metros cúbicos estándar (m3) y la producción de gas natural se estableció en 0,640 millones de metros cúbicos por día (m3/d) (Ministerio de Energía y Recursos Renovables, 2020; San Martín H. y Sáenz M., 2022). La producción ecuatoriana de gas natural proviene en 99,9 % de yacimientos de gas natural y en 0,1 % de gas natural asociado proveniente de la explotación petrolera (EP Petroecuador, 2022).

El gas natural producido es empleado exclusivamente como combustible, el 86 % de la producción de gas natural es empleado para generación eléctrica y el 14 % se emplea en diversas industrias manufactureras en el país en hornos, calderos o generadores (Ministerio de Energía y Recursos no Renovables, 2019). Las políticas gubernamentales apuestan por mejorar la tasa de extracción del gas natural e incrementar sus reservas, proyectando una importante disponibilidad de este recurso en el mediano y largo plazo (EP Petroecuador, 2022; Roca J., 2022). En Ecuador, el metanol es considerablemente demandado en industrias locales de elaboración de solventes, resinas y tableros aglomerados, así, en el año 2021, el volumen de importación de metanol se estimó en 18000 m3 y para el 2022 el volumen de importación se estimó en 23700 m3, lo que representa un crecimiento importante de alrededor del 32 % (SRI, 2020; SRI 2021; Servicio Nacional de Aduana del Ecuador, 2022).

Cabe mencionar que el crecimiento estimado corresponde a los años de la pandemia del Covid-19, sin embargo, se espera que el crecimiento de la demanda de metanol en Ecuador sea acorde a la perspectiva de crecimiento de la demanda mundial de metanol, alrededor del 4 %, según proyecciones hasta el 2030 (Roca J., 2020).

La producción de metanol a partir del gas natural se realiza en tres etapas, la conversión de gas natural a gas de síntesis por reformado al vapor, la conversión de gas de síntesis a metanol y la

purificación del metanol (HIS Chemical, 2015, Basile, A., y Dalena, F.; 2018). Actualmente, estos procesos son considerados maduros y consolidados tecnológicamente.

De igual manera, la industrialización del gas natural hacia metanol requiere de montos de inversión considerables, por lo que una investigación del estado de arte del proceso de producción de metanol a partir de gas natural, enmarcado en pequeña escala sería un primer gran aporte en la promoción de esta industria petroquímica básica. Según la bibliografía aplicada, la producción de metanol inferior a 3000 toneladas métricas por día (tm/d) es considerada como pequeña escala (Sandoval V. y Siles M., 2021). Adicionalmente, la promoción de industrias petroquímicas básicas, como la del metanol, encaminadas a dar mayor valor agregado al recurso gas natural, estimulará la producción y prospección de campos de gas

natural en el litoral ecuatoriano, así como también, la recuperación del gas natural asociado de la explotación petrolera y que es quemado en las teas de los bloques de producción de petróleo (RAISG, 2021).

El artículo desarrolla el estado de arte de producción de metanol a partir de gas natural enmarcado a pequeña escala. Se inicia con la descripción y las principales aplicaciones del metanol. Seguidamente, se aborda la síntesis de metanol, detallando los principios tecnológicos de los procesos químicos involucrados, así como los principales desarrollos de nuevas tecnologías a pequeña escala. Luego, se aborda la purificación del metanol en relación con las especificaciones comerciales que se desea obtener. Se presentan los principales hallazgos de los aspectos económicos en la producción de metanol a pequeña escala y finalmente las conclusiones.

2. METANOL

El metanol, también denominado alcohol metílico, de fórmula química CH_3OH , es un compuesto orgánico líquido incoloro, volátil y tóxico en concentraciones mayores a 100 miligramos por kilogramo (mg/kg) (Copaja, 2018). Entre las principales propiedades físicas del metanol se pueden mencionar temperatura de ebullición de $65\text{ }^\circ\text{C}$, densidad de 811,6 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) a condiciones normales; presión de vapor de 12,3 kPa a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y en relación a las propiedades químicas se puede señalar que el metanol es una molécula polar, es completamente soluble en agua, en combustión completa forma dióxido de carbono (CO_2) y agua, mientras que en combustión incompleta a altas temperaturas forma aldehído fórmico y agua (García et al., 2017; ASPENTECH, 2019).

En la industria, entre los principales usos directos, el metanol se emplea como anticongelante, evita la formación de hidratos en las líneas de transporte de gas, como disolvente, se emplea en la fabricación de tintas y de ingredientes farmacéuticos, como combustible, puro o en

combinación con otros combustibles como gasolinas o fueloil (ChemicalSafetyFacts.org, 2022). La transformación química del metanol conduce a productos de gran importancia industrial, entre estos se pueden mencionar al formaldehído, intermediario para la obtención de compuestos uretanos y plásticos de gran aplicación en la industria de la construcción, al ácido acético, empleado en la elaboración del ácido tereftálico para la producción de fibras poliéster y del tereftalato de polietileno, compuestos ampliamente utilizados en la industria textil y en los envases plásticos utilizados por diversas industrias (YPF, 2018; Methanol Institute, 2022). En la Figura 1 se presenta la demanda global de metanol según su uso en el año 2015.

En relación a la aplicación en combustibles, el metanol posee un alto índice de octano, por lo que se emplea directamente en mezcla con gasolinas para incrementar el índice de octano del combustible final, consiguiendo una combustión más eficiente en los motores de combustión interna (Garrow T., 2015).

A partir del metanol también se obtiene el dimetil éter (DME) y el metil terbutil éter (MTBE). El DME es empleado en mezcla con gas licuado de petróleo en aplicaciones de calentamiento y cocción, en mezcla con combustibles empleados para el transporte de vehículos cuyos motores hayan sido modificados y en la generación de energía. El MTBE es utilizado en la mezcla de gasolinas para incrementar el índice de octano del combustible.

Cabe mencionar que actualmente se ha desarrollado un proceso de obtención de gasolinas vía metanol denominado “methanol to gasoline” (HIS Chemical, 2015). La obtención de biodiésel a partir de la transesterificación entre ácidos grasos y metanol es en la actualidad una de las principales aplicaciones del metanol en el sector de combustibles. Los ésteres obtenidos por esta vía con metanol se les denomina “fatty acid methyl ester” (FAME) (Huang P., et al., 2015; HIS Chemical, 2015).

En la Figura 2 se presenta la demanda de metanol a nivel mundial en el sector combustibles estimada en el año 2015 (Alvarado M., 2015).

2.1. Síntesis de metanol

El principal proceso de producción de metanol es el reformado al vapor del gas natural. Sin embargo, el metanol también se puede obtener a partir de la gasificación del carbón o de la oxidación parcial de fracciones de petróleo como nafta, gas licuado de petróleo o fueloil (Basile, A. y Dalena, F., 2018; Dai, J., et al., 2015; Zhao, Z. et al., 2015). A partir de materias primas renovables también es posible obtener metanol empleando residuos de agricultura, residuos sólidos municipales, aguas residuales, electricidad renovable y dióxido de carbono capturado (Huang P., et al., 2015; Ecoticias.com, 2022).

El rendimiento del proceso, es decir, la cantidad de producto que se puede obtener por unidad de materia prima consumida, es uno de los factores

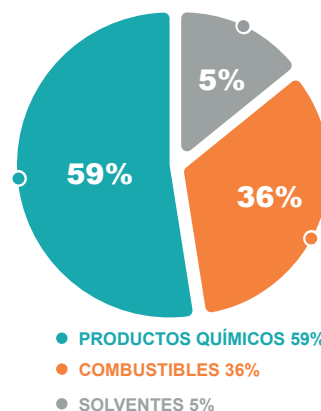


Figura 1. Demanda global del metanol según su uso en 2015 (Alvarado M., 2015).

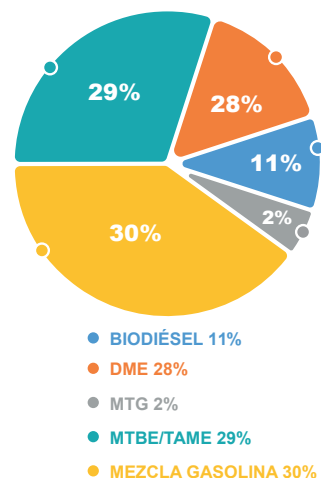


Figura 2. Demanda global de metanol en el sector combustibles (Huang P., et al., 2015). DME: dimetil éter; MTG: proceso de transformación de metanol a gasolina; MTBE: metil terbutil éter; TAME: metil teramil éter.

determinantes para la selección de la ruta de producción, ya que afecta directamente tanto a la materia prima como al consumo de energía del proceso. En el caso del metanol, el mejor rendimiento se obtiene a partir del gas natural, alrededor de 0,4 toneladas métricas de metanol por tonelada métrica de gas natural (International Agency of Energy, 2018; Huang, P., et al., 2015).

La conversión del gas natural a gas de síntesis, en inglés denominado “syngas”, y a partir de este hacia metanol, es la tecnología que se emplea ampliamente en la actualidad a nivel industrial (Blug M., et al., 2014). Por esta vía, la producción de metanol a partir de gas natural se divide en tres grandes etapas. La primera, la conversión del gas natural a gas de síntesis, la segunda,

la conversión de gas de síntesis a metanol, y la tercera, la purificación del metanol (Basile, A. y Dalena, F., 2018).

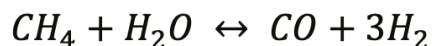
Los procesos de conversión empleados en las dos primeras etapas son catalíticos, es decir, requieren la presencia de catalizadores para favorecer las transformaciones químicas deseadas, mientras que en la tercera etapa se emplean procesos de destilación para eliminar impurezas y alcanzar

la concentración deseada de metanol. También existe un método directo de obtención de metanol a partir de gas natural, evitando la obtención del gas de síntesis como etapa intermedia, sin embargo, es un método menos empleado por presentar menores rendimientos en la obtención del metanol (Ghasemzadeh K. et al., 2018).

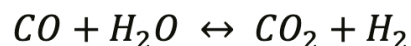
2.1.1. Producción de gas de síntesis a partir de gas natural

El término gas de síntesis se emplea para definir mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono en diferentes proporciones, dependiendo de la aplicación final a la que se busca llegar. A partir del gas de síntesis se puede obtener amoníaco, combustibles sintéticos, metanol, aldehídos o también hidrógeno puro para aplicaciones de hidrotratamiento en refinerías o monóxido de carbono puro para la producción de ácidos fórmico o acético (García H., et al., 2017). Los principales procesos de producción de gas de síntesis son el reformado al vapor del gas natural, la oxidación parcial de hidrocarburos pesados y la gasificación del carbón (Wilkinson S.K., et al., 2016; Basile A., et al.; 2015). Actualmente, la mayor parte de gas de síntesis se produce mediante reformado al vapor del gas natural, principalmente por sus condiciones económicas y tecnológicas más favorables (Sehested, J., 2019).

Las principales reacciones, y sus respectivos calores de formación, durante la conversión del metano a gas de síntesis se presentan en las Ecuaciones 1 y 2 (Moulijn, J., et al.; 2013). La reacción del metano con vapor o reformado del metano, Ecuación 1, es altamente endotérmica, requiriendo altas temperaturas operación, industrialmente las temperaturas oscilan entre 730 a 930 °C. La segunda principal reacción, Ecuación 2, es la reacción de desplazamiento del gas de agua, en inglés denominada “Water-Gas Shift Reaction”, la cual es una reacción moderadamente exotérmica (Ghasemzadeh K., et al.; 2018).



$$\Delta_{rx}H_{298} = 206 \text{ kJ/mol (1)}$$



$$\Delta_{rx}H_{298} = -41 \text{ kJ/mol (2)}$$

El reformado del metano, Ecuación 1, presenta un incremento en el número de moles de reactivos a productos, indicando que el equilibrio de la reacción se favorece a bajas presiones. Generalmente, las presiones de operación son menores a 30 bar (Zhen X. y Wang Y., 2015). Sin embargo, es común trabajar con altas presiones, entre 50 a 100 bar, para disminuir los costos de compresión del gas de síntesis y reducir el tamaño del reformador. La reacción secundaria o reacción no deseada más perjudicial es la formación de coque en el catalizador, la cual conduce a la desactivación del mismo (Moulijn, J., et al.; 2013).

La composición del gas de síntesis es un parámetro fundamental para la segunda etapa, la conversión de gas de síntesis a metanol, ya que afecta directamente el rendimiento de metanol que se plantea obtener (Blumberg T., et al., 2017). El gas de síntesis utilizado en la síntesis de metanol debe guardar un balance entre la composición del monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, dicho balance es expresado por el número estequiométrico S o por la relación estequiométrica R que se expresan en las Ecuaciones 3 y 4 respectivamente, donde n representa el número de moles de los componentes en el gas de síntesis (Blumberg, T., et al., 2017).

$$S = \frac{nH_2 - nCO_2}{nCO + nCO_2} \quad (3)$$

$$R = \frac{nH_2}{2nCO + 3nCO_2} \quad (4)$$

Dependiendo de la tecnología de producción del gas de síntesis y de las condiciones de operación, presión y temperatura, el valor de S varía entre valores de 0,8 a 3,0; y los rangos de valores de R, que corresponde a la relación molar de vapor carbono, están entre 2,5 a 5,0 (Blumberg T., et al., 2017).

Reformado al vapor (SMR)

El proceso más utilizado para producciones menores a 3000 tm/d es el reformado al vapor (SMR). La tecnología SMR es la más utilizada en el reformado de gas natural, principalmente por ser una tecnología madura que reduce considerablemente los costos de producción en relación con otras tecnologías (Ameztoy M., 2021) por su alta eficiencia térmica, superior al 80 %, la cual recupera parte de la energía de los efluentes del reformador evitando el uso de hornos de precalentamiento previos a la entrada del reformador (Moulijn, J., et al.; 2013, p. 129) y por la alta relación molar H₂/CO, próxima a 3 (González P., 2017). Varias investigaciones científicas revelan que la producción de metanol por reformado con vapor del gas natural es económicamente viable para plantas de capacidades entre 2500 a 20000 tm/d (Zhang. C., et al., 2017). La producción de gas de síntesis vía reformado tubular por vapor, SMR de un solo paso, es la tecnología más económica y ampliamente utilizada a nivel industrial referida a pequeña escala, con capacidades menores a 2700 tm/d. El mayor licenciante de esta tecnología es la compañía Haldor Topsoe (Blumberg, T., et al., 2017).

El metano reacciona con el vapor sobre catalizadores a base de níquel a temperaturas entre 800 a 1000 °C y presiones entre 20 a 30 bar (Balsutraitis J. y Luiben W., 2015; Bozzano G. y Manenti g., 2016). La relación molar vapor/

carbono está en un rango de 3,0 a 5,0 y el gas de síntesis empleado para obtener metanol por esta vía presenta un valor de módulo S igual a 3, debido a la reacción de cambio de agua a gas que genera un indeseado incremento de hidrógeno (Blumberg, T., et al., 2017), mientras que el valor estequiométrico R varía entre 1,4 a 1,5 debido a la relación hidrógeno/carbono del metano (Blumberg, T., et al., 2017). En la Figura 3 se presenta el esquema simplificado del proceso SMR.

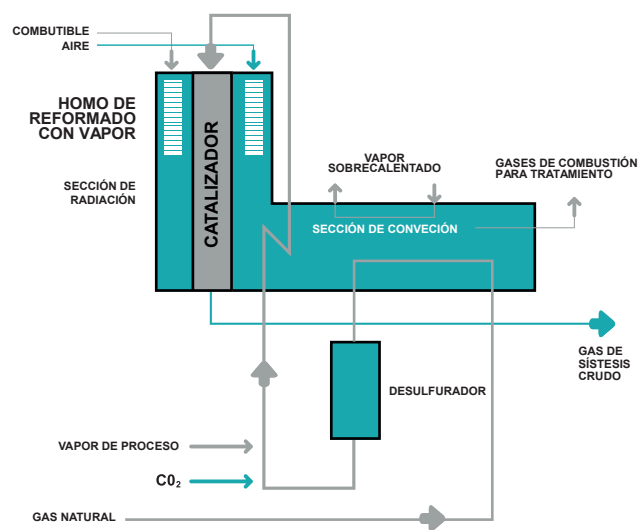


Figura 3.

Esquema simplificado del proceso reformado al vapor del gas natural (SMR) (Moulijn, J., et al.; 2013).

Como se observa en la Figura 3, el gas natural, luego de pasar por el desulfurador, se mezcla con vapor y es precalentado a temperaturas entre 480 a 530 °C previo a la entrada al reactor de reformado. El calor requerido en la reacción de reformado es provisto por la combustión del combustible, generalmente gas natural.

En el horno del reformador, se realiza una operación alotérmica donde la fuente energética corresponde al gas resultante de la operación y el calor se transmite por conducción y radiación por las paredes del reactor, alcanzando temperaturas en el reactor tubular de alrededor de 850 °C (Aasberg-Petersen et al., 2011). A la salida del reactor se obtiene la corriente de gas de síntesis crudo.

El gas de síntesis que sale del reformador podría ser modificado en pasos adicionales como el reformado secundario con el fin de reducir el contenido de monóxido de carbono (Moulijn, J., et al.; 2013).

En el esquema también se observa que el reformador presenta dos secciones, la sección de convección, donde el calor recuperado de los tubos de gases calientes es utilizado para precalentar la corriente de alimentación, así como para generar vapor sobrecalentado, mientras que en la sección de radiación es en donde las reacciones de reformado se desarrollan.

Una mejora de esta tecnología es el uso de un pre reformador adiabático, donde el gas natural, previa remoción de azufre, ingresa en conjunto con hidrocarburos pesados, lo cual contribuye a mejorar la relación carbono/hidrógeno; las condiciones de pre reformado son temperaturas entre 500 a 600 °C y relación molar vapor/carbono entre 2,5 a 5,0; con esto se asegura que todos los hidrocarburos mayores a C2 sean convertidos en metano (Blumberg, T., et al., 2017).

Este pre reformado, además de asegurar la conversión de los hidrocarburos a metano, promueve la mejora de la eficiencia energética en el proceso. Bajo el mismo criterio, se puede mejorar la composición del gas de síntesis con la adición de una corriente de dióxido de carbono previo a la entrada al reactor tubular, esto se evidencia con la corrección del valor estequiométrico S cercano a 2,0 para maximizar la conversión dentro de la síntesis de metanol (Blumberg, T., et al., 2017).

En la tecnología SMR, la composición del gas de síntesis y la eficiencia de conversión del gas natural, están principalmente ligadas a la formación de coque y a la baja conversión del metano. La formación de coque en los sitios activos del catalizador provoca la desactivación de este y el bloqueo en los reactores tubulares dentro del reformador. Para evitar este fenómeno, las condiciones de reformado deben ser revisadas continuamente.

Una posible solución es la adición de exceso de vapor, obteniendo de esta manera valores de

relaciones molares de agua/carbón entre 2,5 a 4,5 (Moulijn, J.; et al.; 2013). La baja conversión de metano implica que la corriente de gas de síntesis crudo contenga metano no convertido, el cual es crucial en el aspecto económico del proceso, por lo que un control preciso de condiciones de presión y temperatura es mandatorio (Moulijn, J., et al.; 2013).

Los sitios activos de los catalizadores empleados en el reformado del metano con vapor constituyen elementos metálicos de transición de la familia VIII B. Estos elementos metálicos presentan gran actividad en el reformado de hidrocarburos con vapor (Aasberg-Petersen et al., 2011). Elementos metálicos como Rh o Ru presentan los mejores desempeños en términos de actividad en el reformado de hidrocarburos con vapor, pero no son competitivos industrialmente por sus altos costos (Aasberg-Petersen et al., 2011). Industrialmente, la tecnología SMR emplea catalizadores a base de níquel como fase activa, depositado en soportes óxidos como Al₂O₃, ZrO₂, MgO (Blumberg T., et al., 2017).

En la Figura 4 se presenta una imagen de microscopía electrónica de un catalizador industrial de reformado de metano con vapor a base de níquel soportado en MgAl₂O₄, en donde se puede observar una gran cantidad de nanopartículas de níquel dispersas en el soporte.

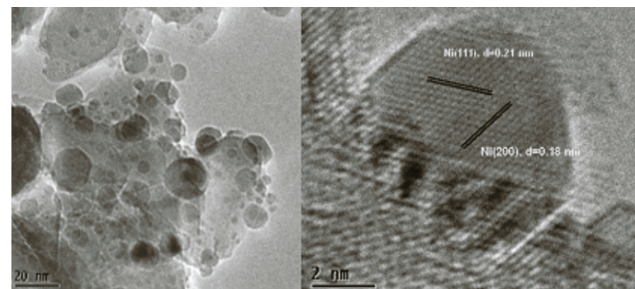


Figura 4. Imagen por microscopía electrónica de un catalizador industrial de reformado de metano con vapor, Ni/MgAl₂O₄ (Aasberg-Petersen K., et al., 2011).

Otras tecnologías

Otras tecnologías también son empleadas para la obtención de gas de síntesis a partir del gas natural, como el reformado auto térmico (ATR), el

reformado combinado (CMR) y el reformado en seco por dióxido de carbono (DMR) (Blumberg T., et al., 2019). La selección de una adecuada tecnología o proceso es esencial para la eficiencia termodinámica y rentabilidad del proceso; así, por ejemplo, la elección y evolución de la unidad de reformado determinan la demanda de combustible que constituye el mayor aporte de los costos variables (Blumberg T., et al., 2019).

La tecnología ATR es utilizada en producción a gran escala con capacidades entre 6000 a 10000 tm/d. Según Aaesberg-Petersen K., et al., esta tecnología podría ser utilizada en plantas cuya producción de metanol son menores a 5000 tm/d, mientras que para un rango intermedio una combinación de reformador tubular y reformador secundario de oxígeno es la vía más recomendada (Blumberg, T., et al., 2017). En esta tecnología se combina la oxidación parcial y el reformado de vapor en un reactor. Las reacciones son efectuadas en condiciones de temperatura entre 950 a 1400 °C y elevada presión entre 30 a 50 bar. El gas de síntesis resultante tiene el valor de módulo S entre 1,0 a 2,0 (Blumberg T., et al., 2019). Las condiciones de operación en el proceso ATR son temperaturas entre 950 a 1050 °C y presiones entre 23 a 28 bar con valores de relación vapor/carbono entre 0,6 a 1,4 (Blumberg, T., et al., 2017).

2.1.2. Producción de metanol a partir de gas de síntesis

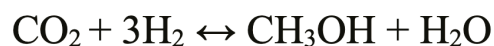
Actualmente, la mayor parte del gas de síntesis empleado para la producción de metanol es producido mediante el reformado al vapor del gas natural. La composición del gas de síntesis y la selección del tipo de reactor son factores decisivos para la producción de metanol. Según la tecnología seleccionada, las condiciones de operación, la composición del sistema reaccional, el tipo de reactor de síntesis, entre las principales, el proceso presentará diferencias significativas en la demanda energética de la unidad de compresión del gas de síntesis y en el diseño y operación de la unidad de destilación (Blumberg T., et al., 2017).

A pesar de que el proceso comercial de síntesis de metanol tiene aproximadamente 100 años, el modelo cinético y el mecanismo de reacción aún

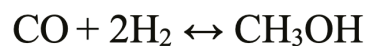
La tecnología CMR une dos tecnologías, SMR en un primer reformado y ATR para el segundo reformado, entre el 55 al 65 % de la conversión es efectuada en el reformador secundario, provocando que el SMR opere a condiciones moderadas generadas por un bajo requerimiento de energía. Esta tecnología es empleada cuando la capacidad de producción sobrepasa 5000 tm/d (Blumberg, T., et al., 2017). Otras alternativas para incrementar la conversión de metanol se basan en el reformado de dos pasos, SMR y ATR, y configuración en paralelo de SMR y DMR (Blumberg T., et al., 2019).

La tecnología DMR por CO₂ es una tecnología pre comercial que tiene muchos incentivos ambientales y económicos. El dióxido de carbono es alimentado al reactor en una relación molar de CO₂/C similar a 1,0, y según el análisis termodinámico se obtienen grandes conversiones con temperaturas mayores a 900 °C y presiones entre 5 a 10 bar; el gas de síntesis resultante tendría un valor de módulo S entre 0,8 a 1,6. Sin embargo, no se ha podido aplicar esta tecnología a escala industrial debido a la baja actividad del catalizador y bajas tasas de conversión (Arora S., y Prasad R., 2016; Blumberg T., et al., 2019).

son discutidos (Bozzano, G., Manenti, F., 2016). Sin embargo, muchos estudios corroboran que el metanol es obtenido por la hidrogenación de los óxidos de carbono, como se observa en las Ecuaciones 5 y 6 (Outi M. y Kauko L., 2018).



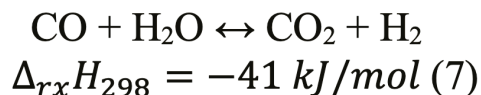
$$\Delta H_{rx}^0 = -90,8 \text{ kJ/mol (5)}$$



$$\Delta H_{rx}^0 = -49,6 \text{ kJ/mol (6)}$$

Las dos reacciones de formación del metanol se acoplan con la reacción de desplazamiento

del gas de agua, Ecuación 7, la cual permite variar la composición del sistema reaccional, incrementando la relación H₂/CO, favoreciendo la formación de metanol (Moulijn, J., et al.; 2013).



del gas de agua, Ecuación 7, la cual permite variar la composición del sistema reaccional, incrementando la relación H₂/CO, favoreciendo la formación de metanol (Moulijn, J., et al.; 2013).

Las reacciones de formación de metanol son exotérmicas con decremento en el número de moles de reactivos a productos. Así, para favorecer el equilibrio termodinámico de la reacción se debe operar a bajas temperaturas y altas presiones. La conversión del dióxido de carbono incrementa con la temperatura como resultado de la reacción reversa de desplazamiento del gas de agua (Moulijn J., et al., 2013). La temperatura de operación en los procesos actuales de producción de metanol oscila entre 200 a 300 °C y las presiones están comprendidas entre 50 a 100 bar (Sehested, J., 2019). La termodinámica muestra también que durante la hidrogenación del monóxido de carbono, alcoholes superiores e hidrocarburos pueden formarse, como etanol, etileno, etano o metano (Moulijn, J., et al.; 2013).

Estos productos secundarios son termodinámicamente más estables que el metanol, por lo que el catalizador que se emplea en el proceso debe ser altamente selectivo. La composición ideal del gas de síntesis para la producción de metanol debe tener una relación molar H₂/CO alrededor de 2 mol/mol. Una relación H₂/CO menor a 2 mol/mol conduce a la formación de productos secundarios, una relación superior resulta en un proceso menos eficiente debido al exceso de hidrógeno presente en el gas de síntesis, el cual debe ser purgado (Moulijn, J.; et al.; 2013).

En la actualidad, los procesos predominantes a nivel industrial son los métodos indirectos de baja presión denominados ICI y Lurgi (Basile, A.

y Dalena, F., 2018). El esquema simplificado del proceso de producción de metanol a partir de gas de síntesis se presenta en la Figura 5, que corresponde a un esquema de baja presión ICI.

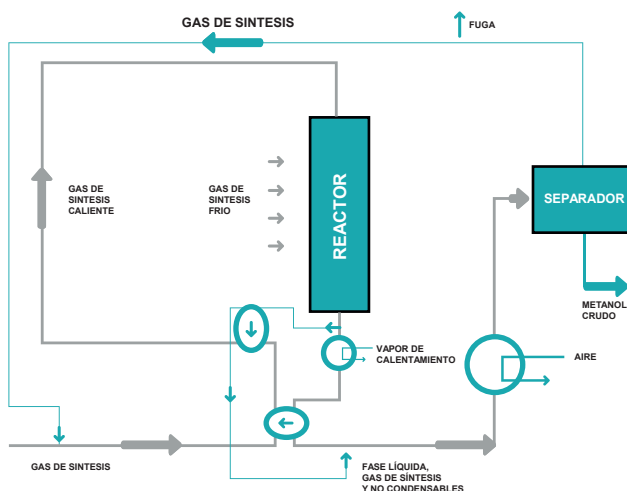


Figura 5.
Esquema simplificado del proceso ICI de producción de metanol a partir del gas de síntesis (Sandoval V. y Siles M., 2021; Moulijn, J., et al.; 2013)

La alimentación del gas de síntesis se mezcla con el gas de síntesis proveniente del lazo de reciclo, la corriente resultante es comprimida y seguidamente precalentada con el efluente del reactor. Una vez precalentada la corriente de gas de síntesis, aproximadamente el 40 % de esta corriente se la somete a un precalentamiento adicional con una parte de la corriente del efluente del reactor, previo al ingreso al reactor. El 60 % restante de la corriente del gas de síntesis ingresa en diferentes alturas del reactor de mediante dispositivos tipo “quench” aprovechando también al gas de síntesis como gas de enfriamiento del reactor. El efluente del reactor es empleado para precalentar la corriente del gas de síntesis y para la generación de vapor de alta presión. Seguidamente, este efluente es enfriado en un intercambiador de calor de aire y enviado a un separador para obtener una fase gaseosa compuesta de gases no condensables y de gas de síntesis, y una fase líquida compuesta de metanol, agua y ciertas impurezas como acetona, etanol, alcoholes superiores, entre otros. A esta corriente líquida se la conoce como metanol crudo, la cual es almacenada previo a la etapa de destilación. La

fase gaseosa que sale del separador pasa al lazo de reciclo. El exceso de hidrógeno, metano y otros inertes de la fase gaseosa son removidos por una purga. La fase gaseosa realiza un lazo de reciclo con la finalidad de incrementar el rendimiento en metanol (Sandoval V. y Siles M., 2021). Todos los procesos comerciales de producción de metanol emplean este lazo de reciclo, dado que esta configuración permite superar las limitaciones de la conversión de equilibrio en condiciones normales de operación del catalizador (English A., et al., 2015). Este sistema de reciclo es posible, puesto que el metanol y el agua pueden ser removidos del lazo de reciclo por condensación en el separador.

Catalizadores empleados en la síntesis del metanol

En los inicios de la producción industrial de metanol se empleaban procesos con altas presiones y catalizadores a base de cromato (Basile, A. y Dalena, F., 2018). Estos catalizadores se activan a altas temperaturas, por lo tanto, la presión de operación tenía que ser muy elevada, entre 250 a 350 bar, para poder alcanzar conversiones aceptables. Estos procesos fueron reemplazados por procesos a bajas presiones y con catalizadores a base de cobre. El desarrollo de los catalizadores que emplean cobre en su formulación ha permitido que estos se activen a menores temperaturas, haciendo posible operar a menores presiones, entre 50 a 100 bar, manteniendo la misma conversión que un proceso clásico. Sin embargo, estos catalizadores muy activos son sensibles a la aglomeración de la fase activa, la cual se incrementa progresivamente con la temperatura (Fichtl, M.B., et al, 2015; Lunkenbein, T., et al., 2016).

El uso de los catalizadores a base de cobre exige que el gas de síntesis no presente impurezas, principalmente azufre, níquel y hierro. Así, las plantas de producción de metanol manejan el principio de envenenamiento preventivo. Este principio se alcanza mediante la purificación del metano antes de la producción del gas de síntesis, así como una etapa adicional de purificación del gas de síntesis antes de su conversión a metanol. La purificación del metano se puede alcanzar principalmente por

procesos de hidrodesulfurización o de sistemas de absorción en lechos de alúmina o carbón (Sehested, J., 2019).

La purificación del gas de síntesis previo al ingreso a la etapa de producción de metanol se realiza con catalizadores de hidrogenación y absorbentes, asegurando la remoción de venenos del catalizador que pudiesen aún persistir (Arora A., et al., 2018). El desarrollo de catalizadores con mayor resistencia a venenos como el azufre son de gran interés industrial, ya que incrementarían la vida útil del catalizador y por consiguiente la frecuencia de cambios de lotes de catalizador en operación disminuiría.

Actualmente, los catalizadores industriales empleados en la elaboración del metanol tienen como metal activo el cobre, como soporte la alúmina y como promotor el óxido de zinc (Rivarolo M., et al., 2016; Laudenschleger D. et al., 2018; Studt F., et al., 2015). Otros promotores también se emplean en la formulación de estos catalizadores como Cr, Mg, Ca, Si, o Zr, los cuales, de manera general, otorgan mayor estabilidad al catalizador. En la Figura 6 se presenta un esquema general de estos catalizadores en estado activo en donde se identifican las nanopartículas de cobre y de óxido de zinc soportadas en la matriz alúmina Al_2O_3 .

En la superficie de las nanopartículas de cobre se realiza la transformación química, en estos sitios se produce la hidrogenación del CO y CO₂ a metanol. La alúmina incrementa la dispersión de las nanopartículas de cobre, elevando el área disponible para la transformación química, pero también actúa previniendo la aglomeración de las nanopartículas de cobre durante el proceso.

El óxido de zinc maximiza la dispersión de las nanopartículas de cobre incrementando la superficie activa y por consiguiente elevando considerablemente la actividad del catalizador. Así, estudios han llegado a determinar que el uso del óxido de zinc como promotor incrementa la actividad entre 3 a 7 veces en comparación al catalizador de cobre sin óxido de zinc (van den Berg, R., et al., 2016).

Nakamura et al., determinaron que la actividad del catalizador aumentó entre 6 a 13 veces cuando

se añadió zinc al catalizador de cobre (Sehested, J., 2019). El óxido de zinc es hasta el momento el promotor más relevante en la formulación de los catalizadores industriales de producción de metanol, esto se debe al aumento de los sitios activos de zinc/cobre para la síntesis de metanol bajo condiciones de reacción a nivel industrial (Sehested, J., 2019; Kuld S., et al., 2016; van den Berg, R., et al, 2016; Nakamura, J., et al., 2017; Kattel, S., et al., 2017).

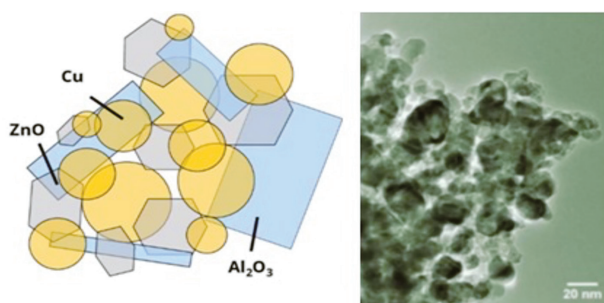


Figura 6. Esquema del catalizador industrial empleado en la síntesis de metanol Cu/ZnO/Al₂O₃ (Kuld, S., 2017).

Estos catalizadores tienen una vida útil de 2 a 4 años y se caracterizan por una disminución en su actividad con el tiempo (Sehested, J., 2019). Para contrarrestar esta disminución de actividad, se realizan modificaciones en las condiciones de operación del proceso, principalmente, ajuste de presión, de temperatura, y/o de flujo de reciclo, sin embargo, las variaciones de estas condiciones de operación generan un incremento importante en los costos energéticos al tratar de mantener la tasa de producción de metanol (Bozzano, G. y Manenti, F., 2016; Fichtl, M.B., et al, 2015).

Actualmente, la investigación científica se encuentra en constante desarrollo de catalizadores que podrían mejorar la eficiencia de producción de metanol desde el punto de vista operativo, ambiental y de costos. Estas investigaciones se han enfocado principalmente en catalizadores a base de óxidos de lantánidos y tierras raras que han demostrado mejorar la estabilidad térmica del catalizador (Catalyst Carriers Market, 2018; Schittkowski, J., et al., 2018; Branco J.B., et al., 2016; Zohour B., et al., 2016; Lam E., et al., 2018; Li C.S., et al., 2015; Jiang X., et al., 2018; Martin O., et al., 2016; Wang J., et al., 2017).

Así, en la literatura científica se encuentran catalizadores de Ni/Ga, MnOx/CoOx, InOx/ZrO₂ y ZnO/ZrO₂ evaluados para la transformación de CO₂/H₂ a metanol (Xu J., et al., 2016).

Reactores usados en la producción de metanol

La característica que marca la diferencia entre los procesos industriales de obtención de metanol es el tipo de reactor. Los reactores industriales empleados en la actualidad son templados, de enfriamiento mediante dispositivos tipo “quench”, adiabáticos, enfriados por tubo, en inglés denominados “tube cooled” y de levantamiento por vapor, en inglés denominados “steam raising” (English A., et al., 2015). Los tipos de reactores difieren entre sí por capacidad, enfriamiento, consumo de energía, estabilidad y fiabilidad (Blumberg T., et al., 2019). En la Figura 7 se presenta los diferentes tipos de reactores empleados en la obtención de metanol.

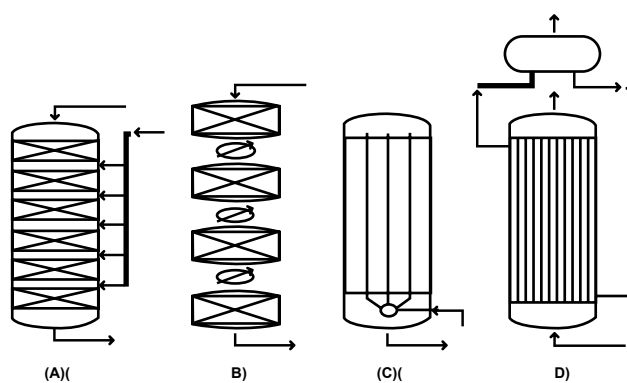


Figura 7. Diferentes tipos de reactores empleados en la obtención de metanol a) tipo “quench” b) adiabático c) enfriado por tubo d) levantamiento de vapor (English A., et al., 2015).

Los reactores tipo “quench” pueden constar de más de 5 lechos catalíticos. En estos reactores una porción de la alimentación ingresa al reactor, la cual atraviesa el primer lecho catalítico, elevando la temperatura de la mezcla metanol producido y gas de síntesis no convertido. A la salida del lecho catalítico, la mezcla es enfriada por la inyección de alimentación fría. Este proceso se repite hasta que toda la alimentación pase por todos los lechos catalíticos (Blumberg T., et al., 2019). Su diseño es simple y pueden ser usados con capacidades de producción mayores a 3000 tm/d. El principal cuidado en este tipo de

reactores es la carga del catalizador en el lecho, de manera a evitar pasajes preferenciales de la mezcla reaccionante, las cuales generan zonas frías y calientes en el lecho catalítico provocando un incremento en la velocidad de desactivación del catalizador (Blumberg T., et al., 2017).

Los rendimientos de metanol para este tipo de reactores oscilan entre 6 a 7 % por paso, implicando grandes relaciones de reciclo en rangos de 4:1 a 5:1 con el fin de mejorar el rendimiento (Blumberg T., et al., 2017). Los reactores adiabáticos usan el enfriamiento indirecto por transferencia de calor para la generación de vapor de alta presión. Los lechos catalíticos pueden ser dispuestos dentro del reactor o en serie con enfriadores externos (Blumberg T., et al., 2017). La concentración de metanol en la corriente de salida para los reactores adiabáticos radiales está entre 3,5 a 5,0 % (García H., et al., 2017).

40 El reactor tubo enfriado funciona como un intercambiador de calor donde el catalizador está dispuesto en el lado de la coraza. El gas de síntesis junto a la corriente de reciclo ingresan por el fondo del reactor a través de los tubos de

intercambio de calor, donde la mezcla gaseosa es calentada por la reacción que tiene lugar en el lecho catalítico. El gas gira en la parte superior de los tubos y baja a través del lecho catalítico. La desventaja de este tipo de reactor es el reducido volumen de catalizador que puede contener. La ruta de reacción por medio de estos reactores promueve una mayor conversión de metanol cercano al 8 % (English A., et al., 2015; Blumberg t., et al., 2017).

En el reactor por levantamiento de vapor, el flujo de gas puede ser radial o axial con la disposición del catalizador en el lado de la coraza o en los tubos. Su operación es casi isotérmica, logrando posicionarse como el reactor con mayor eficiencia termodinámica y bajos volúmenes de catalizador (English A., et al., 2015; Blumberg T., et al., 2017). Así, este tipo de reactores disminuyen picos de temperatura del catalizador, reduciendo la formación de subproductos y aumentando el tiempo de vida útil de los catalizadores (English A., et al., 2015; Blumberg T., et al., 2017). La concentración de metanol en la corriente de salida de este tipo de reactores puede alcanzar hasta un 14 % (García H., et al., 2017).

2.2. Desarrollo de nuevas tecnologías a pequeña escala para la síntesis de metanol

En la actualidad existe una intensa investigación científica para desarrollar otras rutas de obtención de metanol a pequeña escala, por ejemplo, vía reducción electroquímica del dióxido de carbono y oxidación catalítica y no catalítica del metano, sin embargo, todavía son difíciles en implementar a escala industrial debido a la gran barrera energética que se debe vencer para activar el enlace carbono hidrógeno del metano y la alta actividad que tienen los enlaces carbono hidrógeno presentes en la molécula de metanol (Latimer, AA., et al., 2018; Cave, E.R., et al., 2017). El desarrollo de estas tecnologías tiene el potencial de transformar la industria y hacer de las plantas de pequeña escala más atractivas, sin embargo, deben ser todavía investigadas a mayor profundidad para ser escaladas a nivel industrial (Sehested, J., 2019).

Los bajos rendimientos obtenidos hasta el día de hoy en la obtención de metanol por el método de

oxidación directa del metano, son los mayores obstáculos para ser considerado económicamente comercializable (Blumberg T., et al., 2017). Sin embargo, esta tecnología está siendo investigada con la finalidad de obtener conversión completa de metanol en un reactor por simple paso, que podría ser obtenida al romper las limitaciones termodinámicas de la fase gaseosa en equilibrio al emplear metanol condensado. Los óxidos de carbono e hidrógeno son convertidos a metanol condensado en este tipo de reactor, donde se logra obtener más del 95 % de conversión por un simple paso, convirtiendo esta tecnología con enorme potencial a nivel industrial (Sehested, J., 2019).

2.3. Purificación del metanol

El metanol crudo, que corresponde a la corriente líquida que sale del separador, está constituido principalmente de metanol, agua, etanol y acetona, y debe seguir procesos de separación en columnas de destilación para alcanzar el grado de pureza requerido (Blumberg, T., et al., 2017).

De manera general, después de una destilación flash, el metanol crudo puede alcanzar una pureza de hasta 96 % (García et al., 2017). Dependiendo de las especificaciones requeridas del metanol, así como de las consideraciones de consumo de energía, la sección de purificación tiene relación con el número de torres de destilación necesarias a poner en marcha (Othmer K., 2014).

Generalmente, la primera columna de destilación, denominada estabilizadora, es utilizada para remover gases disueltos y productos ligeros como dimetil éter y cetonas. Las siguientes columnas son dispuestas para separar el metanol del agua y de los alcoholes pesados.

En estas columnas los compuestos a separar presentan temperaturas de ebullición cercanas a las del metanol, por lo que se requieren columnas con varios platos (Sehested, J., 2019). En la última columna de destilación el metanol alcanza concentraciones superiores al 99 % (García et al., 2017).

El metanol grado AA es el más producido y se obtiene con el uso de dos o tres columnas de destilación. Las características del metanol AA se presentan en la Tabla 1 (American Society for Testing Materials, 2021). También existen otras calidades y especificaciones de metanol, como es el grado combustible utilizado como componente en mezclas de gasolinas, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 2.

A diferencia del metanol grado AA, el metanol grado combustible solo especifica el contenido máximo de agua (Company Browser, 2005).

Tabla 1. Características del metanol grado AA

Parámetro	Valor
Pureza (%)	99,85
Acidez (ppm) máx.	30
Acetona (ppm) máx.	20
Etanol (ppm) máx.	10
Agua (ppm) máx.	1000
No volátiles (mg/L)	100
Densidad a 20 °C (g/mL)	0,7928

Tabla 2. Características del metanol grado combustible

Parámetro	Valor
Acidez (ppm) máx.	no especificado
Acetona (ppm) máx.	no especificado
Etanol (ppm) máx.	no limitado
Agua (ppm) máx.	500
No volátiles (mg/L)	no limitado
Densidad a 20 °C (g/mL)	0,7928

Para la obtención de metanol grado AA mediante dos columnas de destilación, la primera columna trabaja como columna “topping”, que corresponde a una destilación primaria atmosférica, la segunda columna trabaja como refinadora. Los productos ligeros son removidos en la primera columna y el metanol, agua y alcoholes superiores son fraccionados en la columna de refinación.

En las configuraciones de tres columnas de destilación, una columna es empleada para el proceso topping y las dos columnas restantes son empleadas en el proceso de refinación (Blumberg T., et al., 2019). En esta configuración se observa que una elevada presión es utilizada en la primera columna para permitir el servicio de condensación como servicio de calentamiento para la segunda columna que opera a presión normal. Esta disposición reduce el consumo de energía para la purificación de metanol (Sehested, J., 2019). Se puede elegir la configuración de cuatro columnas de destilación en plantas cuya capacidad supera 5000 tm/d, mientras que el uso de dos a tres columnas de destilación dependerán de las especificaciones de metanol que se desea alcanzar (Company Browser, 2005).

2.4. Aspectos económicos en la producción de metanol relacionados a pequeña escala

La producción industrial de metanol a partir de gas natural es un proceso maduro y consolidado. Alrededor del mundo, el metanol se produce en 90 plantas con capacidades de producción entre 2500 a 10000 toneladas métricas por día (tm/d) (Methanol Institute, 2022) como por ejemplo la planta MO3000 localizada en Omán, cuya producción de metanol es de 3000 tm/d (Ferrostaal, 2015). En los últimos años y en el corto plazo, se prevé que entren en operación nuevas plantas de producción de metanol a partir de gas natural, como por ejemplo el complejo de metanol en Trinidad y Tobago que entró en operación en 2019, la planta de Metanol Pacífico Mexinol en Topolobampo, México, la planta propuesta por Mira Gulf Methanol Corporation que estará en el puerto de Altamira, México, la planta Sherwood Energy Maysky en Rusia (Bnamericas, 2016; Bnamericas, 2023; MGMC, 2023, Roca J., 2020).

El metanol, al ser un “building block” de la industria petroquímica, es vital para los productores producir a bajo precio. En el año 2013, para una planta de 5000 tm/d ubicada en la Costa del Golfo de Estados Unidos y con un precio de gas natural de 3 dólares americanos por millón de BTU (USD/MMBTU), se estimó un costo de producción de metanol en 208 USD/tm, siendo el gas natural el principal componente del costo con aproximadamente el 47 %, seguido de los costos de capital con 22 % (Blug M., et al., 2014).

Evidentemente, el porcentaje del costo del gas natural en el costo de producción está relacionado con los precios del gas natural. Así, para regiones en donde tienen disponibilidad de gas natural a precios reducidos, como por ejemplo en varios países de Medio Oriente o en las zonas de producción de gas de esquisto de los Estados Unidos, presentan importantes ventajas competitivas a nivel regional en la producción de metanol. Por el contrario, zonas en donde el precio del gas natural es elevado, como por ejemplo actualmente en Europa, en donde se ha elevado el precio del gas natural principalmente por el conflicto Rusia-Ucrania, la industria de producción de metanol se verá afectada en su economía (GNL GLOBAL, 2022).

En lo que va del 2023, el precio de la tonelada de metanol a nivel mundial se estima en un promedio de 383,25 USD (Trading Economics, 2023) mientras que para Estados Unidos de Norte América el precio por tonelada de metanol es de 340,00 USD (Investing.com, 2023). En los últimos 5 años, el precio de la tonelada de metanol a nivel mundial ha fluctuado entre valores mínimos de 208,00 USD a valores máximos cercanos a 350,00 USD (Investing.com, 2023). En los años 2019 y 2020 el precio de tonelada de metanol registró los valores más bajos, cercano a 210,00 USD; esto debido a la pandemia del Covid-19, mientras que, en los años 2018, 2022 y lo que va del 2023, los precios de la tonelada oscilan entre 340,00 a 350,00 USD (Investing.com, 2023).

En las últimas décadas, las plantas de producción de metanol han incrementado considerablemente en capacidad, promoviendo la economía de escala y bajos costos de capital. Para el año 2014, en Estados Unidos, se estimó un costo promedio para plantas de metanol de 532 millones de USD/tm/año a gran escala (ADI Analytics, 2014), mientras que, a pequeña escala, el costo promedio fue aproximado en 484 millones USD/tm/año (Blug M., et al., 2014). Las plantas que elaboran metanol a pequeña escala tienen mayores costos de capital, mayor CAPEX por tonelada de metanol producido. Una de las principales ventajas competitivas para las plantas a pequeña escala constituye el acceso a la materia prima, gas natural, a precios reducidos, mejorando considerablemente la economía de este tipo de plantas (ADI Analytics, 2014).

La producción y la purificación del gas de síntesis a partir de gas natural es crucial debido a su efecto en el costo general, que representa entre el 65 al 70 % del costo general de producción de metanol por SMR (Bozzano G. y Manenti F., 2016; Blumberg T., et al., 2019). Dentro de la tecnología propuesta para la obtención de metanol a partir de gas natural, SMR de baja presión, presenta menores costos para producción de hasta 2500 tm/d (Blumberg T., et al., 2017). Sin embargo, sobre esta capacidad, los reformadores de

vapor son de gran tamaño, por lo que son más costosos y no presentarían ventaja económica en economías en escala (Blumberg T., et al., 2019). La posibilidad de combinar tecnologías de obtención de gas de síntesis con la finalidad de disminuir costos de operación en una planta a pequeña escala podría ser una posibilidad. Balsutraitis et al., investigaron el costo anual de producción de metanol en una planta que combina procesos SMR, ATR y DMR para la generación de gas de síntesis, e identificaron que el menor costo es para un sistema combinado de SMR y DMR (2015).

Modificar alguna tecnología conocida para la producción de metanol a pequeña escala con el fin de disminuir el tiempo de recuperación de inversión y otros parámetros económicos debería ser analizado, como presentan Almeland et al., que investigaron una planta de producción de metanol

vía SMR e inyección de dióxido de carbono, y determinaron que el tiempo de recuperación de la inversión fue de 4,9 años y TIR 14,3 (Blumberg T., et al., 2019). Al utilizar dióxido de carbono en la alimentación del proceso se alcanza una selectividad mayor al 99,8 % y una eficiencia energética próxima al 75 % (Ghasemzadeh K. et al., 2016).

El aprovechamiento de la energía que sale del proceso de producción de metanol también es otra alternativa para mejorar la economía de las plantas en pequeña escala. Pellegrini et al., analizaron la factibilidad económica de una planta de elaboración de metanol vía SMR integrado con un ciclo combinado (Blumberg T., et al., 2017). La cogeneración de electricidad permitió incrementar los ingresos y disminuir el tiempo de recuperación de inversión (Blumberg T., et al., 2017).

3. CONCLUSIONES

43

El metanol es un producto de una gran relevancia industrial. Se emplea tanto como intermediario para la fabricación de una gran cantidad de productos finales, así como también en aplicaciones directas. Su demanda mundial en el 2022 se estimó en 105,8 millones de toneladas métricas y el crecimiento de su demanda en los próximos 5 años, se prevé en alrededor del 4,9 %.

El principal proceso de producción de metanol emplea como materia prima el gas natural. Este proceso consiste en tres etapas, la conversión de gas natural a gas de síntesis, la conversión de gas de síntesis a metanol y la purificación del metanol. Actualmente, estos procesos son considerados maduros y consolidados tecnológicamente.

En pequeña escala, producción de metanol menor a 3000 toneladas métricas por día, la conversión de gas natural a gas de síntesis es favorable mediante el proceso de reformado al vapor del gas natural; la conversión de gas de síntesis a metanol es conveniente efectuarle en un reactor por levantamiento de vapor; y, la purificación del metanol es viable con dos columnas de

destilación, la primera como destilación primaria y la segunda como refinadora.

El desarrollo de los catalizadores, tanto en la conversión del gas natural al gas de síntesis como en la conversión de gas de síntesis a metanol, han permitido trabajar en condiciones de operación menos severas, con mayor selectividad y rendimiento en metanol, favoreciendo sustancialmente la economía de estos procesos. De la misma manera, el desarrollo de nuevas tecnologías está íntimamente vinculado a la formulación de catalizadores con mejores desempeños.

En la producción de metanol, el costo del gas natural es el principal componente del costo, representando alrededor del 47 % del costo total. De esta manera, la disponibilidad de gas natural a precios reducidos representa una importante ventaja competitiva a nivel regional y mejora considerablemente la economía de las plantas en pequeña escala.

Este trabajo busca aportar en la promoción de la

industria del metanol como un sector estratégico para el desarrollo industrial del Ecuador, empleando el recurso gas natural como materia prima. En este sentido, busca también estimular la producción y prospección de campos de gas natural en el país, así como la recuperación del gas asociado de la explotación petrolera.

La información presentada en este documento servirá como base para la realización de una ingeniería básica con la finalidad de analizar la factibilidad en implementar una planta de producción de metanol a pequeña escala en territorio ecuatoriano.

4. REFERENCIAS

1. Aasberg-Petersen, K., Dybkjaer, I., Ovesen, C.V., Schjødt, N.C., Sehested, J. y Thomsen S.G., (2011). Natural gas to synthesis gas e Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3, 423-453
2. ADI Analytics, (2014). Natural gas utilization via small scale methanol technologies,
3. Alvarado, M., (2015). The changing face of the global methanol industry. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/07/IHS-ChemicalBulletin-Issue3-Alvarado-Jun16.pdf>
4. American Society for Testing Materials, (2021). Specification for methanol (ASTM D-1152/06)
5. Amezttoy, M., (2021). Producción de hidrógeno a partir de reformado a biometano. https://www.comillas.edu/images/catedras/catedra-rafael-marino/proyectos_y_tesis/PFC/Energias%20limpias%20y%20renovables/TFG%20Marcela%20Amezttoy%20Mu%C3%B1oz.pdf
6. Arora, S. y Prasad, R., (2016). An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Advances*, 6, 108668–108668
7. Arora, A., Shachit, I., Ishan B. y Faruque H., 2018 (12 de agosto 2022). Optimal Methanol Production via Sorption Enhanced Reaction Process <https://www.osti.gov/servlets/purl/1642403>
8. ASPENTECH, (2019). HYSYS, (V11)
9. Balsutraitis, J. y Luyben, W.L., (2015). Methane conversion to syngas for gas-to-liquids (GTL): is suitable CO₂ reuse via dry methane reforming (DMR) cost competitive with SMR and ATR processes? *ACS Sustain. Chemical Engineering*, 3, 2100–2111.
10. Basile, A., Curcio, S., Bagnato, G., Liguori, S., Jokara, S.M. y Lulianelli, A., (2015). Water gas shift reaction in membrane reactors: theoretical investigation by artificial neural networks model and experimental validation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 5897–5906.
11. Basile, A. y Dalena, F., (2018). *Methanol Science and Engineering*. Elsevier.
12. Blug, M., Leker, J. y Pluss, L., Günter, A., (2014). Methanol generation economics. In: Bertau, M., Offermans, H., Plass, L., Schmidt, F., Wernicke, H.J. (Eds.), *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Springer-Verlag,
13. Blumberg, T., Morosuk, T. y Tsatsaronis. G., (2017). Exergy-based evaluation of methanol production from natural gas with CO₂ utilization. *Energy*, 141, 2528-2539
14. Blumberg, T., Tsatsaronis. G. y Morosuk, T., (2019). On the economics of methanol production from natural gas. *Fuel*, 256, 115824
15. Bnamericas, (2016). Complejo de metanol de Trinidad y Tobago iniciaría operaciones 2019, <https://www.bnamericas.com/es/noticias/complejo-de-metanol-de-trinidad-y-tobago-iniciaria-operaciones-en-2019>
16. Bnamericas, (2023). Planta de Metanol Pacífico Mexinol, <https://www.bnamericas.com/es/perfil-proyecto/>

planta-de-metanol-pacifico-mexinol

17. Bozzano, G. y Manenti, F., (2016). Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy Combustion Science.*, 56 71–105.

18. Branco, J.B., Ferreira, A.C., Goncalves, A.P., Doares, C.O., Almeida Gasche, T., (2016). Synthesis of methanol using copper-f block element bimetallic oxides as catalysts and greenhouse gases (CO₂, CH₄) as feedstock. *Journal of Catalysis*, 341, 24–32.

19. Catalyst Carriers Market, (Julio 2018). Catalyst Carriers Market by Product Type (ceramics, activated carbon, zeolites), shape/composition (sphere, porous, ring, extrudate, honeycomb), end-use industry (oil & gas, chemical manufacturing, automotive), and regional – global forecast to 2023. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/catalyst-carrier-market-151293350.html#:~:text=Catalyst%20carriers%20are%20basically%20made,stability%20in%20the%20extraction%20process.>

20. Cave, E.R., Montoya, J.H., Kuhl, K.P., Abram, D.N., Hatsukade, T., Shi, C., Hahn, C., Nørskov, J.K. y Jaramillo, T.F., (2017). Electrochemical CO₂ reduction on Au surfaces: mechanistic aspects regarding the formation of major and minor products. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 15856–15863.

21. ChemicalSafetyFacts, (2022). Metanol. Recuperado <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/metanol/>

22. Company Browser, (2005). Methanol. Uhde GmbH

23. Copaja, M., (2018). Metanol: Toxicidad, regulación y análisis. <https://agqlabs.cl/wp-content/uploads/Metanol-toxicidad-regulacion-y-analisis.pdf>

24. Dai, J., Saayman, J., Grace, J.R. y Ellis, N., (2015). Gasification of woody biomass. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 6, 77–99.

25. Ecoticias.com, 2022 (21 de noviembre 2022). Metanol Verde. <https://www.ecoticias.com/energias-renovables/metanol-verde>

26. Enerdata, 2022 (21 noviembre 2022). Anuario estadístico 2022. <https://datos.enerdata.net/gas-natural/produccion-gas-natural-mundial.html>

27. English, A., Brown, J., Rovner, J. y Davies S., (2015). Updated by Staff, Methanol. *Encyclopedia of Chemical Technology*

28. Ep Peroccuador, 2022 (mayo, 2022). Informe estadístico enero – abril 2022.

29. Ferrostaal, 2015 (23 de noviembre 2022). Planta de metanol MO3000. Ferrostaal. <https://www.ferrostaal.com/es/referencias-ferrostaal/planta-de-metanol-mo3000/>

30. Fichtl, M.B., Schlereth, D., Jacobsen, N., Kasatkin, I., Schumann, J., Behrens, M., Schlögl, R. y Hinrichsen, O., (2015). Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts. *Applied. Catalysis. A: General*, 502, 262–270.

31. García, H., Molina E., y Ruiz F., (2017). Producción de Metanol a partir de Gas Natural

32. Garrow, T., (2015). A methanol economy based on renewable resources. *McGill Green Chemistry Journal*. 1, 87.

33. Ghasemzadeh, K., Tilebon, S.M.S. y Basile, A., (2016). Membrane reactors for hydrogen production from biomass derived oxygenates. In: *Membrane Technologies for Biorefining*. Woodhead Publishing,

34. Ghasemzadeh, K., Sadati Tilebon, S. M., Nasirinezhad, M. y Basile A., (2018). Economic Assessment of Methanol Production. *Methanol Science and Engineering*. Elsevier

35. GNL GLOBAL, 2022 (27 de noviembre 2022). Precios del gas en los mercados internacionales esta semana. <https://gnlglobal.com/precios-del-gas-en-los-mercados-internacionales-esta-semana-2/>

36. González P., (2017). Análisis termodinámico y simulación del proceso de producción de gas de síntesis a partir de metano usado CoWO₄ como transportador de oxígeno

37. HIS Chemical (2015). Prospectus, Methanol into Fuels Applications. Special Report Prospectus
38. Huang, P., Ju, H., Tan, S., Wang, H. y Zhao, T., (2015). The future of methanol fuel: an analysis on the feasibility of methanol as an alternative fuel
39. International Agency of Energy, 2018 (25 de octubre 2022). Chemicals. <https://www.iea.org/reports/chemicals>
40. Investing.com, 2023 (14 de marzo 2023), Methanol T2 for RDAM ICIS FUTURES-(M2Tc1). <https://es.investing.com/commodities/methanol-t2-fob-rdam-icis-futures-historical-data>
41. Jiang, X., Wang, X., Nie, X., Koizumi, N., Guo y X., Song, C., (2018). CO₂ hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts: H₂/CO₂ ratio dependence and surface species. *Catalysis Today*, 316, 62–70.
42. Kattel, S., Ramírez, P.J., Chen, J.G., Rodriguez, J.A. y Liu, P., (2017). Response to Comment on “Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts”. *Science*, 357, eaan8210, 1-2
43. Kuld, S., Thorhauge, M., Falsig, H., Elkjær, C., Helveg, S., Chorkendorff, I. y Sehested, J., (2016). Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science*, 352, 969.
44. Kuld., S., (2017). Methanol catalyst – from nano to mega, Haldor Topsoe. Ceremony of Topsoe PhD scholarship awards
45. Lam, E., Larmier, K., Wolf, P., Tada, S., Safonova, O.V. y Copéret, C., (2018). Isolated Zr Surface Sites on Silica Promote Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH in Supported Cu Catalysts. *Journal of American Chemical Society*, 140 (33), 10530–10535.
46. Latimer, A.A., Kakekhani, A., Kulkarni, A.R. y Nørskov, J.K., (2018). *ACS Catalysis*, 8(8), 6894–6907.
47. Laudenschleger, D., Girod, K., Kähler, K., Kaluza, S., Muhler, M. y Schlögl, R., (2018) Methanol Synthesis from Steel Mill Exhaust Gases: Challenges for the Industrial, Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Chem. Ing. Tech*, 90, 1419–1429.
48. Li, C.-S., Melaet, G., Ralston, W.T., An K., Brooks, C., Ye, Y., Liu, Y.-S, Zhu, J., Guo, J., Alayoglu, S. y Somorjai, G.A., (2015). High-performance hybrid oxide catalyst of manganese and cobalt for low-pressure methanol synthesis. *Nature Chem.*, 6, 6538.
49. Lunkenbein, T., Girgsdies, F., Kandemir, T., Thomas, N., Behrens, M., Schlögl, R. y Frei, E., (2016). Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales. *Angewandte Chemie International*, 55, 12708–12712.
50. Martin, O., Martín, A.J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T.F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D. y Pérez-Ramírez, J., (2016). Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angewandte Chemie International*, 55, 6261–6265
51. Methanol Institute, 2022 (10 de abril 2022). The metanol industry. 2019. <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
52. Methanol Institute, 2023 (25 de marzo 2023). Methanol price and supply/demand. <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>
53. MGMC, 2023 (14 de marzo 2023). <https://www.miragulf.com/es/#projectdescription>
54. Ministerio de Energía y Recursos no Renovables. (2019). Proyecciones de la industria hidrocarburífera petróleo y gas en el Ecuador. <https://docplayer.es/152947961-Ministerio-de-energia-y-recursos-naturales-no-renovables-proyecciones-de-la-industria-hidrocarburifera-petroleo-y-gas-en-el-ecuador.html>
55. Ministerio de Energía y Recursos no Renovables, (2020). Informe anual potencial hidrocarburífero del ecuador. <https://www.recursosyenergia.gob.ec/wp-content/uploads/2022/02/Revista-Informe-anual-del-potencial-hidrocarburifero-del-Ecuador-20202.pdf>
56. Mordor Intelligence, 2023 (14 de marzo 2023), Mercado de metanol: crecimiento, tendencias, impacto de covid-19 y pronóstico (2023-2028). <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/methanol-market>

57. Moulijn, J.; Makkee M. y Van Diepen A., (2013). *Chemical Process Technology*, Wiley
58. Nakamura, J. Fujitani, T., Kuld, S., Helveg, S., Chorkendorff, I. y Sehested, J., (2017). Comment on “Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts”. *Science*, 357, eaan8074.
59. Othmer, K., (2014). *Encyclopedia of Chemical Technology*
60. Outi, M. y Kauko, L., (2018). *Modeling in Methanol Synthesis*, Methanol Science and Engineering, Elsevier
61. RAISG, 2021 (10 de abril 2022). Sentencia para apagar mecheros en Ecuador enciende debate sobre contaminación y desperdicio de gas asociado. <https://www.raisg.org/es/radar/sentencia-para-apagar-mecheros-en-ecuador-enciende-debate-sobre-contaminacion-y-desperdicio-de-gas-asociado/>
62. Rivarolo, M., Bellotti D., Magistri L. y Massardo A.F., (2016). Feasibility study of methanol production from different renewable sources and thermos economic analysis. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (4), 2105–2116
63. Roca J., 2020, (14 marzo 2023). Rusia, Irán y EEUU liderarán a nivel mundial las adiciones de capacidad de metanol para 2030. *El periódico de la energía*. <https://elperiodicodelaenergia.com/rusia-iran-y-eeuu-lideraran-a-nivel-mundial-las-adiciones-de-capacidad-de-metanol-para-2030/>
64. Roca, J., 2022 (25 de octubre 2022). Petroecuador avanza en la búsqueda de un socio privado para elevar la producción de gas. <https://elperiodicodelaenergia.com/petroecuador-avanza-en-la-busqueda-de-un-socio-privado-para-elevar-la-produccion-de-gas/>
65. San Martín, H. y Sáenz, M., 2022 (febrero 2022). PETROLEUM RESOURCES MANAGEMENT SYSTEM, PRMS
66. Sandoval, V. y Siles M., (2021). Estudio comparativo del proceso cinético de reformación de metano con vapor de agua para la obtención de gas de síntesis y producción de metanol basado en 5 tecnologías petroquímicas. *Journal boliviano de ciencias*, 17 (50), 113-138 <https://doi.org/10.52428/20758944.v17i50.18>
67. Schittkowski, J., Ruland, H., Laudenschleger, D., Girod, K., Kähler, K., Kaluza, S., Muhler, M., y Schlögl, R., (2018). Methanol Synthesis from Steel Mill Exhaust Gases: Challenges for the Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Chem. Ing. Tech.*, 90, 1419–1429.
68. Sehested, J. (2019). Industrial and scientific directions of methanol catalyst development. *Journal of Catalysis*, 371, 368-375
69. Servicio Nacional de Aduana del Ecuador, 2022 (22 junio 2022). <https://www.aduana.gob.ec/importaciones/>
70. SRI, (2020). Listado de Cupos de Alcohol para Importadores 2020.
71. SRI, (2021). Listado de Cupos de Alcohol para Importadores 2021.
72. Studt, F., Behrens, M., Kunkes, E.L., Thomas, N., Zander, S., Tarasov, A., Schumann, J., Frei, E., Varley, J.B, Abild-Pedersen, F., Nørskov, J.K. y Schlögl, R., (2015). The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. *ChemCatChem*, 7, 1105–1111. 374
73. TotalEnergies, 2020 (29 de marzo del 2022). Aplicaciones industriales del gas natural. <https://www.totalenergies.es/es/pymes/blog/uso-industrial-del-gas-natural>
74. Trading Economics, 2023 (14 de marzo 2023). <https://es.tradingeconomics.com/commodities>
75. van den Berg, R., Prieto, G., Korpershoek, G., van der Wal, L.I., van Bunningen, A.J., Lægsgaard-Jørgensen, S., de Jongh, P.E. y de Jong, K.P., (2016). Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Com.*, 7, 1–7
76. Wang, J., Li, G., Li, Z., Tang, C., Feng, Z., An, H., Liu, H., Liu, V. y Li, C. (2017). A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol *Sci. Adv.*, 3, e1701290

77. Wilkinson, S.K., Van De Water, L.G.A., Miller, B., Simmons, M.J.H., Stitt, E.H. y Watson, M.J., (2016). Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts—a spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO₂/H₂feeds. *J. Catal.*, 337, 208–220
78. Xu, J., Su, X., Liu, X., Pan, X., Pei, G., Huang, Y., Wang, X., Zhang, T. y Geng, H., (2016). Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over Pd/ZnO/Al₂O₃: catalyst structure dependence of methanol selectivity. *Appl. Catal. A Gen.*, 514, 51–59.
79. YPF, 2018 (29 de marzo 2022). Metanol. <https://www.ypf.com/productosyservicios/Paginas/Metanol.aspx>
80. Zhang, C., Jun, K., Gao, R., Kwak, G. y Park, H., (2017). Carbon dioxide utilization in a gas-to-methanol process combined with CO₂/steam-mixed reforming: techno economic analysis. *Fuel*, 190,303-311.
81. Zhao, Z., Lakshminarayanan, N., Swartz, S.L., Arkenberg, G.B., Felix, L.G., Slimane, R.B., Choi, C.C. y Ozkan, U.S., (2015). Characterization of olivine-supported nickel silicate as potential catalysts for tar removal from biomass gasification. *Appl. Catal. A.*, 489, 42–50.
82. Zhen, X. y Wang, Y., (2015). An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 52, 477–493.
83. Zohour, B., Yilgor, I., Gulgun, M.A., Birer, O., Unal, U., Leidholm, C., Senkan, S., (2016). Discovery of Superior Cu-GaO_x-HoO_y Catalysts for the Reduction of Carbon Dioxide to Methanol at Atmospheric Pressure. *ChemCatChem*, 8, 1464–1469.