

**UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA UTEC**

**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**REVISIÓN DE TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA  
LA PRODUCCIÓN DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DE  
DIOXIDO DE CARBONO Y GAS NATURAL**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

Para optar el grado de bachiller en ingeniería química

**AUTOR:**

Giussepi Alí Jhonatan Mamani Paco (ORCID: 0000-0001-8196-7448)

**ASESOR:**

Francisco Tarazona Vásquez (ORCID: 0000-0003-1852-9335)

Lima – Perú

2020

# TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN .....	8
ABSTRACT .....	9
INTRODUCCIÓN.....	10
CAPÍTULO I.....	14
OBJETIVOS.....	14
1.1.    Objetivo general .....	14
1.2.    Objetivos específicos.....	14
CAPÍTULO II.....	15
MARCO TEÓRICO .....	15
2.1.    Propiedades fisicoquímicas del dimetil éter (DME) .....	15
2.2.    Aplicaciones del DME .....	16
2.2.1.  Aplicaciones como combustible.....	16
2.2.2.  Aplicaciones como solvente.....	18
2.3.    Cinética de reacciones para la síntesis de DME.....	18
2.3.1.  Catálisis heterogénea.....	19
2.3.2.  Mecanismo de reacción de CO <sub>2</sub> a DME.....	20
2.3.3.  Modelos cinéticos de DME.....	21
2.3.4.  Fenómenos que afectan la catálisis .....	23
2.3.5.  Catalizadores .....	23
2.3.5.  Reactores .....	24
2.4.    Cinética de reacciones en procesos de reformado.....	25

2.4.1.	Pre-reformado.....	26
2.4.2.	Reformado seco.....	27
2.5.	Operaciones de separación.....	30
2.5.1.	Absorción química y física.....	30
2.5.2.	Adsorción química y física.....	32
CAPÍTULO III .....		33
ESTADO DEL ARTE .....		33
3.1.	Sistemas de captura de CO <sub>2</sub> .....	33
3.1.1.	Sistema de post-combustión.....	35
3.1.2.	Sistema de pre-combustión .....	36
3.1.3.	Oxicombustión .....	37
3.1.4.	Procesos industriales .....	38
3.2.	Tecnologías existentes de captura de CO <sub>2</sub> .....	39
3.2.1.	Tecnologías de absorción.....	39
3.2.2.	Tecnologías de adsorción.....	41
3.2.3.	Otras tecnologías .....	43
3.3.	Captura de CO <sub>2</sub> en la industria cementera .....	45
3.4.	Tecnologías de utilización de CO <sub>2</sub> .....	48
3.5.	Captura y almacenamiento (CCS) vs captura y utilización de CO <sub>2</sub> (CCU).....	51
3.6.	Tecnologías actuales de reformado .....	53
3.6.1	Pre-Reformado .....	53
3.6.2	Reformado seco.....	54
3.7.	Tecnologías actuales de obtención de DME .....	55
CONCLUSIONES.....		59

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	61
----------------------------------	----

# ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas del DME. ....	15
Tabla 2.2: Comparación de las propiedades fisicoquímica de distintos combustibles.....	17
Tabla 2.3: Expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en la obtención directa de DME. ....	21
Tabla 2.4: Valores de los parámetros cinéticos y adsortivos de obtención directa de DME. ....	22
Tabla 2.5: Comparación de distintos reactores de DME.....	24
Tabla 2.6: Expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en el pre-reformado. ....	26
Tabla 2.7: Factores pre-exponenciales y energías para los términos cinéticos y adsortivos. ....	27
Tabla 2.8: Comparación de distintos reactores de reformado primario. ....	29
Tabla 2.9: Expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en el reformado seco de metano sobre Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como catalizador. ....	29
Tabla 2.10: Factores pre-exponenciales y energías para los términos cinéticos y adsortivos del reformado seco de metano sobre Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
Tabla 3.1: Composición de las emisiones en pre- y post-combustión según D'Alessandro et. al. [57].....	34
Tabla 3.2: Resumen de costos estimados del escalamiento de tecnologías CCS. ....	35
Tabla 3.3: Lista de proyectos post-combustión en Europa.....	36
Tabla 3.4: Lista de proyectos pre-combustión en Europa. ....	37
Tabla 3.5: Lista de proyectos oxicomcombustión en Europa. ....	37
Tabla 3.6: Emisiones de CO <sub>2</sub> de distintas fuentes, 2012.....	38
Tabla 3.7: Aplicación de los solventes más comerciales en proyectos. ....	39
Tabla 3.8: Ventajas y desventajas de cada método de separación de CO <sub>2</sub> . ....	40
Tabla 3.9: Lista de proyectos basado en solvente de la organización DOE/NETL.....	41
Tabla 3.10: Lista de proyectos basado en solvente de la organización DOE/NETL.....	41

Tabla 3.11: Ventajas y desventajas técnicas de cada método de separación de CO <sub>2</sub> . .....	43
Tabla 3.12: Comparación de tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> de la industria cementera. ....	46
Tabla 3.13: Emisiones directas e indirectas, ratio de captura y CO <sub>2</sub> evitado. ....	47
Tabla 3.14: Estudios de tecnologías <i>CCU</i> . .....	49
Tabla 3.15: Desarrollo de catalizadores basados en Nickel. ....	54
Tabla 3.16: Reactores usados para el reformado seco de CO <sub>2</sub> . ....	54
Tabla 3.17: Condiciones de operación y de salida de reactores y catalizadores empleados en la síntesis directa e indirecta de DME. ....	56
Tabla 3.18: Estándares de emisiones contaminantes en g/kWh. ....	57

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura I.0.1: El crecimiento mundial de los principales minerales y productos de fabricación., 2011 .....	11
Figura I.0.2: Emisiones de CO <sub>2</sub> de la industria cementera en los países latinoamericanos. 12	
Figura 2.1: Diamante de compuestos peligrosos del DME. ....	16
Figura 2.2: Ciclo propuesto de carbono, CO <sub>2</sub> como vector energético. ....	18
Figura 2.3: Pasos involucrados en las reacciones en un catalizador sólido.....	19
Figura 2.4: Reacciones de superficie para la obtención de DME.....	20
Figura 2.5: Clasificación de tecnologías alternativas para procesos de reformado.....	26
Figura 2.6: Cobertura superficial de coque en lecho empacado de un microreactor para reformado seco a 1123 K.....	28
Figura 2.7: Comparación entre solvente físico y químicos. ....	31
Figura 3.1: Sistema de captura de CO <sub>2</sub> .....	34
Figura 3.2: Selección de tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> agrupadas por tipo y <i>TRL</i> . ....	45
Figura 3.3: Tecnologías <i>CCU</i> .....	48
Figura 3.4: Comparación de CAPEX. ....	50
Figura 3.5: Comparación de OPEX.....	51
Figura 3.6: Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> de una planta típica de generación eléctrica. Adaptación.....	52
Figura 3.7: Reactor adiabático de pre-reformado convencional.....	53
Figura 3.8: Uso de diferentes sistemas de reactores para la síntesis de DME en la industria. ....	58

## RESUMEN

El incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero debido a los procesos de combustión en distintos sectores e industrias va a generar escenarios ambientales críticos para el 2050. Debido a esto, para mitigar estas emisiones en el sector industrial, existen distintos procesos de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> que típicamente se desarrollan en sistemas de pre-, post- y oxicombustión, generalmente basadas en tecnologías de absorción y adsorción. Asimismo, la literatura sobre tecnologías de captura y utilización de CO<sub>2</sub> se ha incrementado en los últimos 10 años, proponiendo a este gas como una alternativa para aprovecharlo como materia prima para obtener productos químicos como etileno, dimetil éter, BTX y otros.

Por ende, este trabajo explora las distintas tecnologías para capturar y transformar las emisiones de CO<sub>2</sub> de las plantas de proceso en dimetil éter (DME) por ser un compuesto de bajo impacto ambiental y usado en distintas industrias como combustibles o aerosoles. Se comprende una revisión de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> de los últimos 20 años y un análisis sobre la selección de procesos de absorción de CO<sub>2</sub> con aminas. Para las tecnologías de utilización de CO<sub>2</sub>, una revisión sobre las tecnologías de los procesos de pre-reformado, reformado seco y síntesis directa de DME concluye que la producción de gas de síntesis como producto intermedio es indispensable para sintetizar DME. Por último, se determina las condiciones de operación apropiadas para cada etapa reactiva.

### **PALABRAS CLAVES:**

Síntesis directa de DME, captura y utilización de CO<sub>2</sub>, reformado seco.



## **ABSTRACT**

# **A REVIEW OF CURRENT TECHNOLOGIES TO DIMETHYL ETHER PRODUCTION FROM CARBON DIOXIDE AND NATURAL GAS**

The increase of greenhouse gas emissions due to combustion processes in different sectors and industries will generate critical environmental scenarios by 2050. Because of this important reason, to mitigate these emissions in the industrial sector, there are different CO<sub>2</sub> capture and storage processes that are typically developed in pre-, post- and oxy-fuel systems, generally based on absorption and adsorption technologies for flue gas emissions from a plant. Likewise, the literature related to technologies based on CO<sub>2</sub> capture and utilization has increased in the last 10 years, proposing this gas as an alternative to take advantage as a raw material to obtain chemical products such as ethylene, dimethyl ether, BTX and others.

Therefore, this work explores the different technologies to capture and transform CO<sub>2</sub> emissions from process plants into dimethyl ether (DME), a compound with low environmental impact and used in different industries such as fuels or aerosols. It includes a review of CO<sub>2</sub> capture technologies of the last 20 years and an analysis of the selection of CO<sub>2</sub> absorption processes with amines. For CO<sub>2</sub> utilization technologies, a review of the technologies of the pre-reforming, dry reforming and direct DME synthesis processes concludes that the synthesis gas production as an intermediate product is essential to synthesize DME. Lastly, the appropriate operating conditions for each reactive stage are determined.

### **KEYWORDS:**

Direct DME synthesis, Carbon capture and utilization, Dry reforming.

# INTRODUCCIÓN

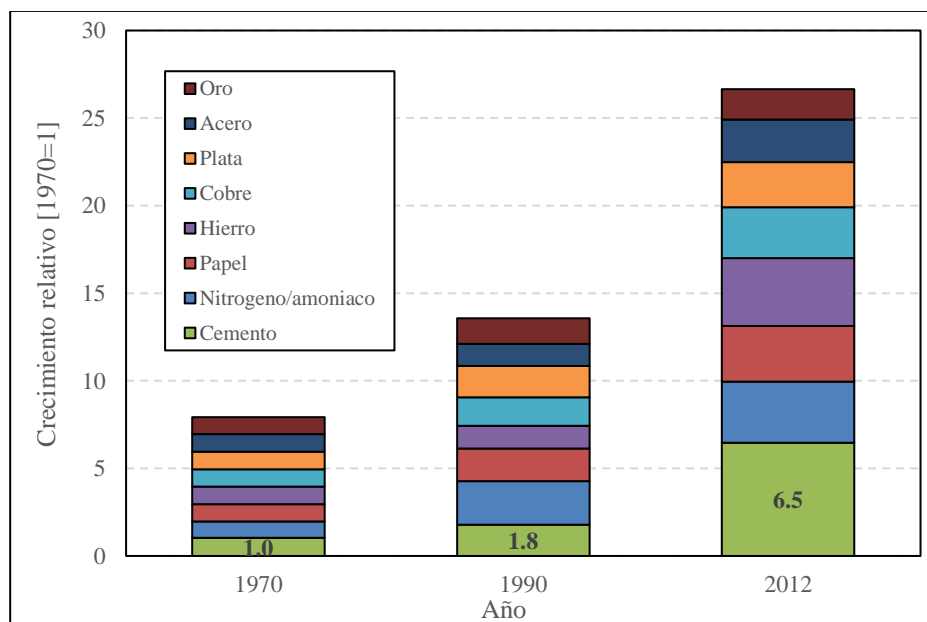
En el presente trabajo se evaluarán los procesos necesarios para la reducción y utilización de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de la industria de procesos, para la producción de dimetil éter (DME), un compuesto de bajo impacto ambiental. [1].

Los gases de efecto invernadero son responsables del calentamiento global, según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (*IPCC*, en inglés). Estos incluyen gases fluorados, 3%, óxidos de nitrógeno, 6 %, metano (CH<sub>4</sub>) con 10% y el CO<sub>2</sub> con 81%; estos gases provienen de la quema de combustibles, basura orgánica, material biológico, residuos de plantas químicas y otras fuentes [2]. Dentro de las emisiones antropogénicas, el CO<sub>2</sub> tiene el mayor potencial de calentamiento global relativo - debido a que se emite en mayor cantidad volumétrica - alrededor del mundo como Europa, América y Asia alrededor de 5, 7 y 18 Gt/año de CO<sub>2</sub> respectivamente en el 2016 [3] . En Asia y América, dichas emisiones se relacionan al crecimiento económico, desarrollo de infraestructura y construcción [4]. Asimismo, la falta de políticas medioambientales en la emisión de CO<sub>2</sub>, en países de Europa como Francia y Reino Unido, los ha impulsado a proyectar plantas de captura de CO<sub>2</sub> para cumplir futuras regulaciones que limitarían la emisión de CO<sub>2</sub> [3].

Por tanto, las emisiones antropogénicas anuales a nivel mundial alcanzan valores de 31.9-35.5 Gt/año, que para el 2050 se espera lleguen a 50 Gt/año impactando en el calentamiento global con el aumento de la temperatura global de 2 a 6°C [5], la acidificación de los océanos con un descenso del pH [6] y destrucción de ecosistemas marinos como arrecifes [7]. Ello implica un escenario ambiental crítico si no se generan políticas y procesos sostenibles de reducción de la tasa de crecimiento de emisiones de CO<sub>2</sub> de 2.6% a 1.4% [5].

Las fuentes principales de emisión de CO<sub>2</sub> provienen de actividades antropogénicas de la industria con 30.6 % y construcción, 29.4%, entre otras [3]. Por otro lado, Wilcox [8] sostiene que aproximadamente el 30% de todas las emisiones, se deben a las industrias de proceso. Este porcentaje se subdivide en emisiones provenientes del carbón con 42%, petróleo, 33%, gas, 19% y cemento, 6% [9], donde las industrias más representativas corresponde a las plantas de generación eléctrica con 52% y la industria cementera 6% a nivel global.

En lo que respecta a la industria cementera se proyecta un crecimiento relativo mayor comparada con otras industrias [10]. Si bien esta industria, actualmente, no impacta significativamente como otros sectores como transporte o producción de electricidad [11], se perfila un aumento en estas emisiones a mediano plazo tal como se aprecia en la figura I.0.1. Puesto que existe una necesidad de construir infraestructura en salud, comunicación, transporte, seguridad, desarrollo industrial y tecnológico impacta directamente en la producción de cemento.

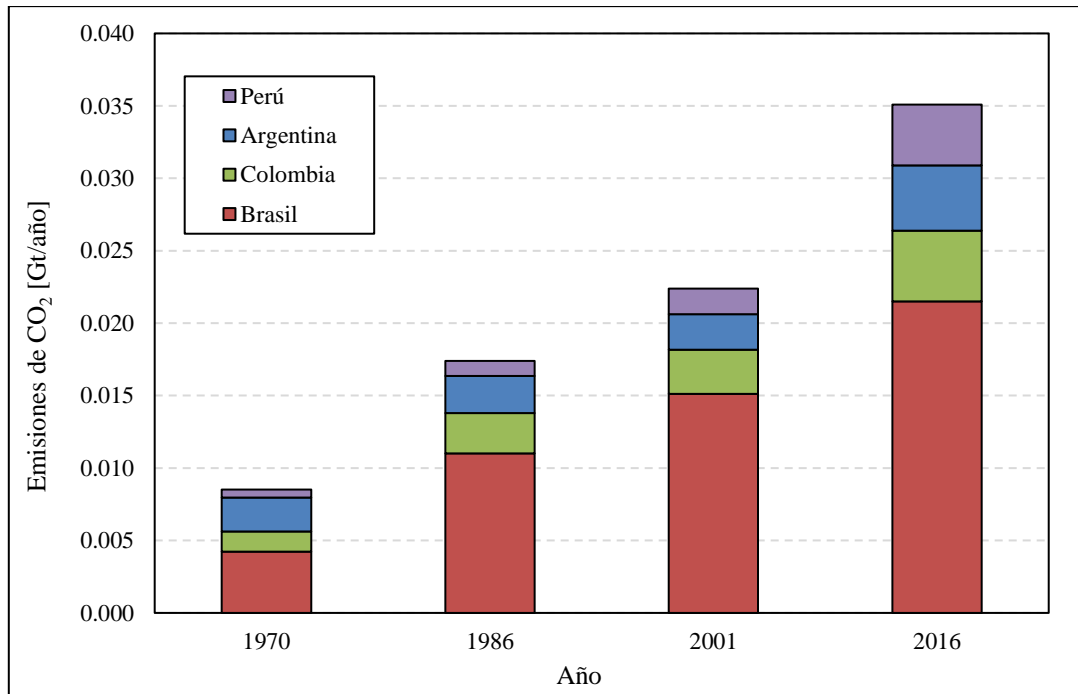


**Figura I.6.1:** El crecimiento mundial de los principales minerales y productos de fabricación., 2011

Fuente: [11]

Por tanto, la industria cementera es considerada la tercera fuente de contaminación de CO<sub>2</sub> en las industrias de proceso. Además, se espera un incremento en la demanda de cemento alrededor de 60 a 110 % para el 2020 [12] aumentando la quema de combustible dentro de los hornos y de-carbonatación de la calcita [12].

Según la Base de Datos de Emisiones para la Investigación Atmosférica Global (*EDGAR*, en inglés), promovida por *IPCC* [13], se han registrado las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial de distintos sectores. Dentro de la industria cementera, China e India predominan con 0.750 y 0.110 Gt/año de CO<sub>2</sub> respectivamente, mientras que los países latinoamericanos no superan 0.035 Gt/año de CO<sub>2</sub> para 2016 (ver figura I.0.2) como resultado de su crecimiento económico [14].



**Figura I.6.2:** Emisiones de CO<sub>2</sub> de la industria cementera en los países latinoamericanos.

Fuente: [13]

Si bien las emisiones para Perú con bajas cantidades másicas de CO<sub>2</sub> comparadas en otros países, plantas como Pacasmayo y UNACEM poseen una producción anual de cemento similar o mayor comparada con otros países de la región [15].

En conclusión, es importante evaluar si la reducción de emisiones provenientes de procesos industriales mediante procesos para capturar y almacenar o capturar y utilizar el CO<sub>2</sub> emitido son atractivos económicamente; estas tecnologías implican un costo económico, puesto que conllevan un riesgo al requerir mayor inversión, si no están acompañadas de políticas medioambientales [16] como límites máximos permitidos o bonos de carbono que promuevan la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>.

Por ello, este trabajo de investigación revisará tecnologías de captura y utilización de CO<sub>2</sub> que permitan producir DME como un producto químico amigable al ambiente a partir de las emisiones de las plantas cementeras.

# **CAPÍTULO I**

## **OBJETIVOS**

### **1.1. Objetivo general**

Evaluar los procesos de captura y utilización necesarios para transformar las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de una planta de procesos químicos en dimetil éter (DME).

### **1.2. Objetivos específicos**

Identificar y describir las tecnologías de procesos de captura de CO<sub>2</sub> en las industrias químicas.

Describir las tecnologías y las condiciones de operación de las etapas de pre-reformado y reformado.

Describir las tecnologías y las condiciones de operación de las etapas de síntesis directa de DME.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se explica los fundamentos en los que se basa este trabajo de trabajo de investigación, explicando los fundamentos técnicos que se deben tener en cuenta para entender las implicancias de los objetivos y sus alcances.

#### 2.1. Propiedades fisicoquímicas del dimetil éter (DME)

Este compuesto, conocido como metoximetano ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), es un éter de alquilo simple, incoloro, no corrosivo, cancerígeno, ni tóxico a la salud humana, con un punto de ebullición de  $-25^\circ\text{C}$  [17] y baja presión de licuefacción a temperatura ambiente. Otras propiedades del DME están detalladas en la tabla 2.1 para cada fase. Estas características implican que el DME es una molécula sencilla, de económica fabricación y segura de manipular en almacenamiento y distribución.

**Tabla 8.1:** Propiedades fisicoquímicas del DME.

Propiedad	Valor	Unidad
Presión crítica	5.27	MPa
Temperatura crítica	400.1	K
Densidad crítica	5.85	kmol/m <sup>3</sup>
Gas		
Densidad de saturación	0.0398-0.9993	kmol/m <sup>3</sup>
Capacidad calorífica a presión constante	54.36-165.81	J/mol K
Entalpía	810.5-887.5	kJ/kg
Líquido		
Punto de ebullición	249	K
Densidad de saturación	18.95-5.59	kmol/m <sup>3</sup>
Capacidad calorífica a presión constante	98.36-103.14	J/mol K

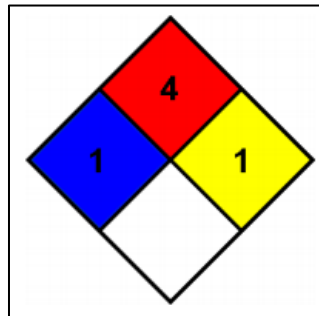
Entalpía

324.6-517.

kJ/kg

Fuente: Adaptado de [18]

Asimismo, la figura 2.1 muestra que el DME tiene una alta inflamabilidad mientras que no genera daños significativos a la salud y posee alta estabilidad.



**Figura 8.1:** Diamante de compuestos peligrosos del DME.

Fuente: Extraído de [19]

## 2.2. Aplicaciones del DME

El DME se emplea a escala industrial desde 1966 como propelente en aerosoles, pinturas, cosméticos y agricultura debido a que no genera efectos nocivos a la salud y su impacto ambiental es mínimo. Sin embargo, recién en 1995 se difunde las aplicaciones del DME como combustible multipropósito [20] en distintas etapas de la producción de combustibles a partir del petróleo. En general, algunas aplicaciones del DME están orientadas en ser un insumo en la industria química, combustible o transporte de gas natural [20].

### 2.2.1. Aplicaciones como combustible

Naik et al. [21], considera al DME como el “combustible del futuro” pues su combustión no emite material particulado,  $SO_x$  y emite bajas concentraciones de  $NO_x$  [1]. En



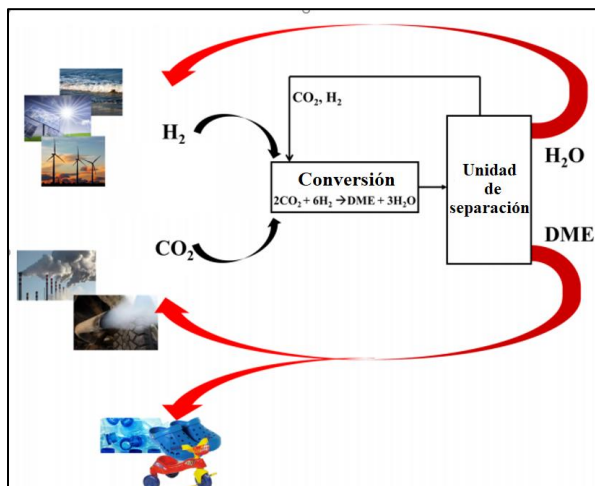
la tabla 2.2, se muestran las características más relevantes de los combustibles actuales comparadas con el DME. El número de cetano indica que el intervalo para la ignición es menor y la combustión tiene alta conversión; mientras que la temperatura de ignición es menor comparada al diesel o propano. Esto significa que la temperatura del motor puede operar a menor valor, aumentando la seguridad del proceso. Asimismo, el DME se puede obtener de distintas fuentes como gas natural, biomasa, residuos o hidrocarburos pesados, lo que flexibiliza el precio de este combustible independizándolo del precio del petróleo [20]

**Tabla 8.2:** Comparación de las propiedades fisicoquímica de distintos combustibles.

Propiedad	DME	Propano	Butano	Metano	Metanol	Diesel
Punto de ebullición [°C]	<b>-25.1</b>	-42	-0.5	-161.5	-64.6	180-370
Densidad líquida a 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>0.67</b>	0.49	0.61	-	0.79	0.84
Temperatura de ignición [°C]	<b>235</b>	470	2.1-9.4	650	450	250
Número de cetano	<b>55-60</b>	5	-	0	5	40-55
Calor neto [kcal/kg]	<b>6900</b>	11 100	10 930	12 000	4 800	10 000

Fuente: Extraído de [18], [20]. Nota: En negrita se indica las propiedades de DME.

El DME como sustituto del diésel presenta varias ventajas: no produce óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) durante la combustión en los motores de ciclo Otto y no posee material particulado como resultados de los enlaces C-C [22]. Debido a que las regulaciones de emisiones de SO<sub>x</sub> y material particulado que son más estrictas en los países europeos, el DME puede emplearse en el sector energético en tres aristas: sustituto o aditivo para mezclar (*blending*, en inglés) con diésel o GLP, generación de potencia eléctrica e intermediario de productos como gasolinas [22]. Por tanto, la incorporación de este combustible supone desarrollar un nuevo ciclo de carbono en base a la hidrogenación de CO<sub>2</sub> como se observa en la figura 2.2. usandolo como un combustible de bajo impacto ambiental que reutilice el CO<sub>2</sub>. Asimismo, implicaría no sólo que su precio no sea tan dependiente del petróleo, sino reduzca el impacto ambiental de la quema como combustible reduciendo las emisiones de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y material particulado.



**Figura 8.2:** Ciclo propuesto de carbono, CO<sub>2</sub> como vector energético.

Fuente: Extraído de [22]

### 2.2.2. Aplicaciones como solvente

Actualmente, la industria de biorrefinerías utiliza el CO<sub>2</sub> supercrítico (sCO<sub>2</sub>) para la extracción de lípidos de la biomasa. Sin embargo, esto implica trabajar a presiones de 40-60MPa o mayores a 100MPa, encareciendo los costos de los equipos de proceso. Por ello, el DME surge como una alternativa para sustituir el CO<sub>2</sub>, puesto que tiene una polaridad media, alta solubilidad en líquidos y su miscibilidad parcial con el agua, permite tratar la biomasa húmeda [23].

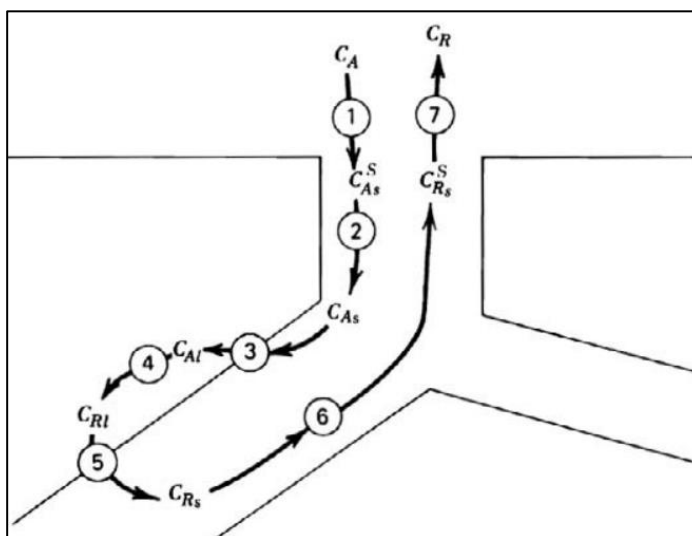
### 2.3. Cinética de reacciones para la síntesis de DME

Si bien es cierto, se conoce que el DME se puede obtener mediante una ruta indirecta que es más usada comercialmente que la ruta directa, pero con una producción alrededor de 500 toneladas métricas por día (TMPD) de DME [24], [25]. En este trabajo, se abordará la

síntesis directa debido a que podría ser más costo efectivo si los procesos de síntesis y deshidratación de metanol se realizan en un solo reactor y además, la conversión del gas de síntesis es mucho mayor que la conversión de metanol -producto intermedio- en la ruta indirecta reduciendo la proporción de gas sin reaccionar [1]. Esta sección cubrirá los aspectos cinéticos de la obtención de gas de síntesis (*syngas*, en inglés) a DME, catalizadores involucrados y finalmente se explicará los reactores típicos para la síntesis de DME.

### 2.3.1. Catálisis heterogénea

En principio, una reacción catalítica heterogénea ocurre cuando existe más de una fase en el sistema ya sea por parte los compuestos involucrados o el catalizador; cuando la reacción requiere un catalizador sólido, el fenómeno ocurre a nivel de superficie. Para entender estos fenómenos se deben comprender los pasos que ocurren entre los reactivos y el catalizador.



**Figura 8.3:** Pasos involucrados en las reacciones en un catalizador sólido.

Fuente: Extraído de [26]

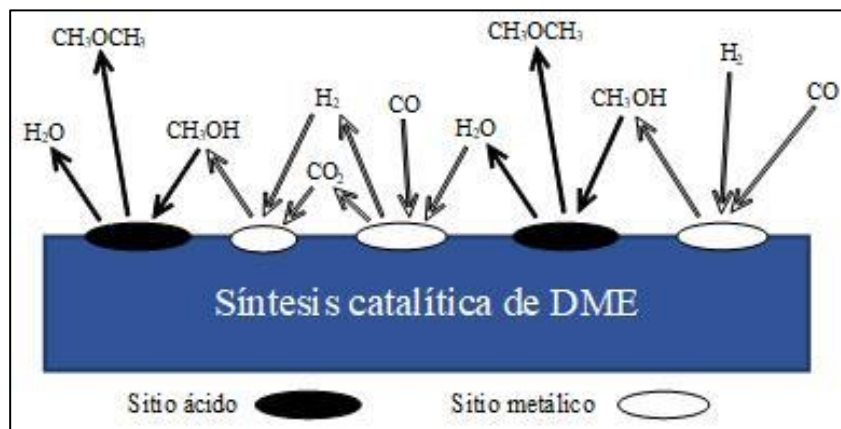
La figura 2.3 muestra todos los pasos involucrados en una reacción catalítica heterogénea [26]:

1. Transporte de reactivos desde la corriente principal hasta la superficie de la pastilla de catalizador.

2. Transporte de reactivos en los poros del catalizador.
3. Adsorción de los reactivos en el sitio catalítico.
4. Reacción química entre las moléculas adsorbidas.
5. Desorción de productos formados.
6. Transporte de los productos en los poros del catalizador vuelve a la superficie de la partícula.
7. Transporte de productos de la superficie de las partículas de regreso a la corriente de fluido principal.

Para el modelamiento de la reacción, se realizan algunas consideraciones sobre la velocidad de reacción. En primer lugar, evaluar si alguno de los siete pasos mostrado es el paso limitante de la reacción. Luego, determinar el mecanismo más lento como base de diseño, considerando los efectos de adsorción.

### 2.3.2. Mecanismo de reacción de CO<sub>2</sub> a DME



**Figura 8.4:** Reacciones de superficie para la obtención de DME.

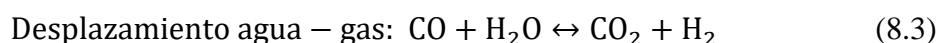
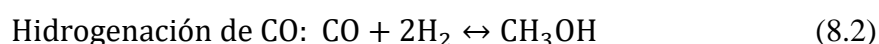
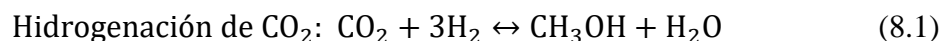
Fuente: Extraído de [20]

La figura 2.4 muestra las interacciones para obtener DME a partir de distintas rutas catalíticas, cuando alcanza los sitios activos metálico y ácido Brønsted-Lowry dentro del catalizador. Asimismo, esta imagen muestra que se puede obtener DME a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> o CO y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, no todas las reacciones son determinantes, se debe analizar qué

reacciones son independientes a partir de un análisis matricial y determinar las reacciones limitantes dentro de todo el sistema reactivo.

### 2.3.3. Modelos cinéticos de DME

Para la ruta directa de obtención de DME, se presentan las reacciones independientes [27]–[29] que se expresan en las ecuaciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4:



Las expresiones cinéticas de la Tabla 2.3 que corresponden a las reacciones 2.1, 2.2 y 2.3 que ocurren simultáneamente con la reacción 2.4 [30] y sobre catalizadores bifuncionales con sitios ácidos y sitios metálicos se presentan en las ecuaciones 2.5-2.11.

**Tabla 8.3:** Expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en la obtención directa de DME.

N°	Tipo de reacción	Catalizadores	Reacción
1	Hidrogenación de CO <sub>2</sub>	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (1)	$k_{1.1} \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} (1 - p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{eq}1.1} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^2)}{(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}} p_{\text{H}_2})^3}$ (8.5)
		Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	$k_{1.2} \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3 (1 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{eq}1.2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3)}{(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2})^4}$ (8.6)
2	Hidrogenación de CO	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (1)	---
		Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	$k_{2.2} \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2 (1 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{\text{eq}2.2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2)}{(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2})^3}$ (8.7)
3	Desplazamiento gas-agua	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (1)	$k_{3.1} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} / K_{\text{eq}2.1} p_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}} p_{\text{H}_2}}$ (8.8)
		Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	$k_{3.2} \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} (1 - f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} / K_{\text{eq}2.2} f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}})}{1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}} f_{\text{H}_2}}$ (8.9)

4	Deshidratación de metanol	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (1)	$K_{4.1} \left( \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}{K_{\text{eq}3.1}} \right)$	(8.10)
		Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	$k_{4.2} \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}(1 - f_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} f_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{eq}3.2} f_{\text{CH}_3\text{OH}}^2)}{(1 + \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{CH}_3\text{OH}}})^2}$	(8.11)

Nota: Se recurre al etiquetado X.Y en los subíndices de las constantes k y K de los modelos cinéticos para aclarar que el valor en X corresponde a una determinada reacción. Por ejemplo 1.Y indica que corresponde a la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, mientras que el término Y, indica el tipo de catalizador: Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (1) y Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2). Fuente: Adaptado de [27], [28]

Las constantes  $k_{i,j}$  y  $K_{i,j}$  se definen con las ecuaciones 2.12 y 2.13:

$$k_{i,j} = A_{i,j} \exp \frac{E_{a,i,j}}{RT} \quad (8.12)$$

$$K_{l,j} = A_{ad,l,j} \exp \frac{E_{ad,l,j}}{RT} \quad (8.13)$$

Donde  $E_{a,i,j}$  y  $A_{i,j}$ , simbolizan la energía de activación y constante pre-exponencial de la reacción i sobre el catalizador j, respectivamente.

Por otro lado,  $E_{ad,l,j}$  y  $A_{ad,l,j}$  simbolizan la energía de adsorción y la constante pre-exponencial de la adsorción del compuesto químico l sobre el catalizador j, respectivamente. Estos cuatro parámetros se mencionan en la tabla 2.4

**Tabla 8.4:** Valores de los parámetros cinéticos y adsorptivos de obtención directa de DME.

	Valores	1.1	2.1	3.1	4.1
	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 (1)	$A_{i,j}$	35.450	---	7.3976
$E_{a,i,j}$ [kJ/kmol]		-17069	---	-20463	-52940
Valores		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
$A_{ad,i,j} \times 10^7$		7.99	1.02	0.2496 $\times 10^7$	
$E_{ad,i,j}$ [kJ/kmol]		52940	67400	34394	
Valores	1.2	2.2	3.2	4.2	
Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	$A_i$	1.537	1.364		0.301
	$E_{a_i}$ [kJ/kmol]	62915	59660		42.765

Valores	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
A <sub>adj</sub>	8.255x10 <sup>-4</sup>	2.10x10 <sup>-3</sup>	1.035x10 <sup>-3</sup>	1.726x10 <sup>-4</sup>
E <sub>adj</sub> [kJ/kmol]	-30275	-31846	11139	-61960

Nota: Se recurre al etiquetado X.Y en la fila de valores para mencionar los modelos cinéticos de la tabla 2.3 y en las ecuaciones 2.12-2.13. Fuente: Adaptado de [27], [28], [31], [32].

#### 2.3.4. Fenómenos que afectan la catálisis

El principal problema en la catálisis heterogénea es la desactivación del catalizador. Los sitios ácidos reducen su eficiencia para convertir gas de síntesis a DME o metanol debido a tres factores: adsorción de coque, sinterización y reducción del área superficial por sinterización -aglomeración de sólidos [33]. Por tanto, para minimizar o despreciar estos efectos se recomienda operar a temperaturas alrededor de 250°C [34], [35].

Otro aspecto que afecta la catálisis es la competencia del agua por los sitios activos ya sean ácidos o metálicos, pues reduce la selectividad hacia el DME [33].

#### 2.3.5. Catalizadores

Los catalizadores se emplean en los dos procesos de obtención de DME, ruta indirecta y ruta directa [21], [36]. Por un lado, la ruta indirecta de obtención de DME se basa en la deshidratación del metanol usando catalizadores convencionales basados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17], zeolita ZSM-5 [37], [38] o zeolita HZSM-5 modificada [39]. Entre estos catalizadores,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una de las mejores conversiones y es el más usado por ser más económico. Sin embargo, la presencia de agua, resultado de la deshidratación, inhibe los sitios activos debido a su adsorción en superficie [20], reduciendo la selectividad hacia DME.

Por otro lado, catalizadores como Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 [36], Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 [40], Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33] y otros son usados en estudios de síntesis directa mediante la conversión de CO<sub>2</sub> o gas de síntesis a DME. Este sistema reactivo

involucra al catalizador bifuncional uno de carácter ácido y otro metálico, para obtener metanol como intermediario.

### 2.3.5. Reactores

Un factor importante dentro del diseño del proceso es evaluar el tipo de reactor de síntesis de DME. Para ello, se listan distintos tipos, sus características, beneficios y precauciones a tener con ellos en la tabla 2.5. Esta información complementa la que se muestra más adelante en la sección 3.6.

**Tabla 8.5:** Comparación de distintos reactores de DME.

Tipo de reactor	Característica/Uso	Beneficio en una planta de DME	Precauciones
Lecho empacado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reacciones catalíticas heterogéneas de fase gaseosa</li> <li>• Reacciones catalíticas con calor de reacción bajo o intermedio</li> <li>• Alta conversión lograda al disminuir la temperatura a lo largo del reactor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicidad y menor costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desactivación.</li> <li>• Alto reciclado de gas de síntesis.</li> <li>• Alta inversión operativa.</li> <li>• Elevada caída de presión</li> </ul>
Fase de suspensión	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reacciones catalíticas heterogéneas en fase gaseosa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura manejable, mejor transferencia de calor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipamiento complicado</li> <li>• Pérdida de partículas de catalizador.</li> </ul>
Lecho fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reacciones catalíticas heterogéneas en fase gaseosa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor resistencia a la transferencia de masa de gas-sólido</li> <li>• Excelente control de temperatura.</li> <li>• Alta conversión y sin necesidad de recirculación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colisión entre las partículas de catalizador y la pared del reactor.</li> <li>• Pérdida del catalizador.</li> </ul>
Reactor acoplado y de tipo dual	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Para reacciones altamente exotérmicas y endotérmicas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presión de operación moderada</li> <li>• Bajo costo de capital y operación</li> <li>• Los puntos calientes son controlados</li> </ul>	

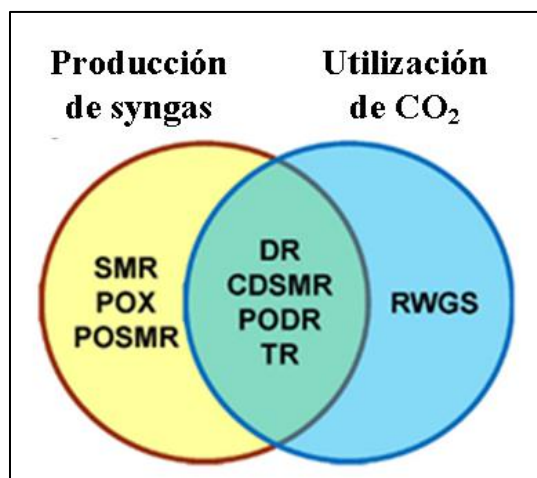


<p>Reactor de acoplamiento y unidad de separación</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Para la deshidratación de metanol.</li> <li>• La columna de destilación y el reactor se combinan. Se divide la sección central de una sola torre en dos secciones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta selectividad y conversión</li> <li>• Reducidos costos operativos.</li> <li>• Mejor desarrollo en energía, emisiones y costo anual.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere una temperatura moderada, el catalizador está activo a temperaturas más altas.</li> </ul>
<p>Reactor de membrana</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Usado en métodos directos e indirectos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena selectividad.</li> <li>• No necesita etapas de separación y purificación</li> <li>• Previene la desactivación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede producir HC no deseado</li> <li>• Bloqueo de poros</li> <li>• Problemas de estabilidad térmica/mecánica.</li> </ul>

Fuente: Adaptado de [33], [41]

## 2.4. Cinética de reacciones en procesos de reformado

Los procesos de reformado producen gas de síntesis que es usado como producto intermedio para sintetizar productos *commodities* como gasolina, metanol, DME y otros. Los reactores disponibles para esta etapa de reformado se clasifican en tres categorías: primarios, combinaciones de reactores primarios y reactores especiales [42]. Como se observa en la figura 2.5, los reactores de reformado seco (DR, por sus siglas en inglés), reformado combinado de metano vapor y seco (CDSMR, por sus siglas en inglés), oxidación parcial combinada con reformado seco de metano (PODR, por sus siglas en inglés) y trireformado (TR, por sus siglas en inglés) son apropiados para producir gas de síntesis a partir de CO<sub>2</sub>.

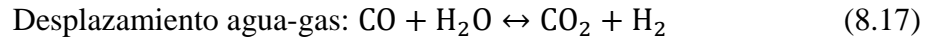
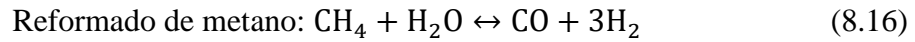
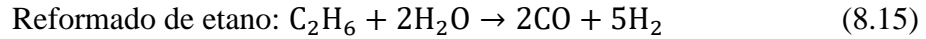
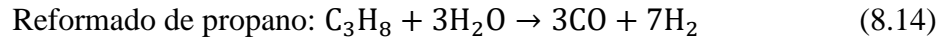


**Figura 8.5:** Clasificación de tecnologías alternativas para procesos de reformado.

Fuente: Extraído de[43].

### 2.4.1. Pre-reformado

Los mecanismos de reacción para el pre-reformado ocurrieron en un reactor adiabático de reformado de los hidrocarburos ligeros (metano, etano y propano) y el desplazamiento agua-gas.



De acuerdo a Mevawala, Jiang y Bhattacharyya [34] planteó las siguientes expresiones cinéticas para las reacciones 2.14-2.17 en la tabla 2.6.

**Tabla 8.6:** Expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en el pre-reformado.

Tipo de reacción	Reacción (r)	
Reformado de propano	$k_5 C_{C_3H_8}$	(8.18)
Reformado de etano	$k_6 p_{C_2H_6}^{0.54} p_{H_2O}^{-0.33} p_{H_2}^{0.2}$	(8.19)
Reformado de metano	$k_7 p_{CH_4} p_{H_2O} \left( 1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_7 p_{CH_4} p_{H_2O}} \right)$	(8.20)
Desplazamiento agua-gas	$k_8 p_{CO} p_{H_2O} \left( 1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}}{K_8 p_{CO} p_{H_2O}} \right)$	(8.21)

Fuente: Extraído de [34].

donde las expresiones de las constantes cinética y adsorptivas de las ecuaciones 2.18-2.21 se describen en la siguiente tabla 2.7

**Tabla 8.7:** Factores pre-exponenciales y energías para los términos cinéticos y adsortivos.

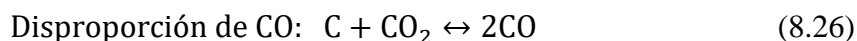
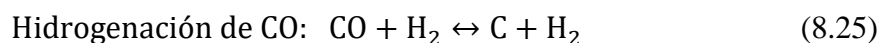
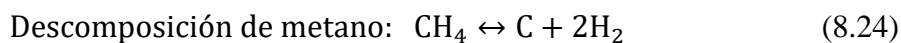
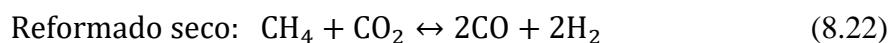
Ec.	$k_{N^{\circ}}$		$K_{N^{\circ}}$	
	$k_0$	$E_a$ [kJ/mol]	$K_0$	E/R
2.18	$2.87 \times 10^{11}$	112		
2.19	$1.86 \times 10^5$	76.0		
2.20	$1.51 \times 10^{-1}$	29.0	$7.26 \times 10^{14}$	31266
2.21	$4.39 \times 10^6$	67.1	$2.24 \times 10^2$	-4160

Fuente: Extraído de [34].

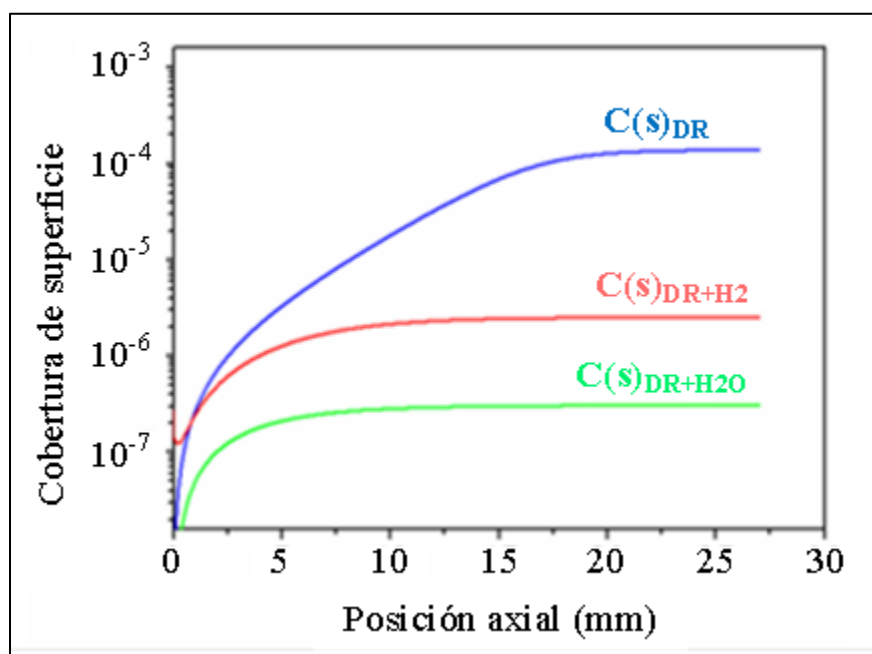
#### 2.4.2. Reformado seco

El reformado seco (RS) es una ruta cinética relativamente nueva la cual utiliza como alimentación  $CH_4$  y  $CO_2$  para obtener gas de síntesis [44] tal como lo indica la ecuación 2.22. Esta tecnología resulta atractiva debido a que usa  $CO_2$  y se alcanzan ratios molares de  $H_2:CO$  cercanos a la unidad [45] [46], deseado para la síntesis de DME, la cual se ve favorecida a temperaturas alrededor de  $700^{\circ}C$ - $900^{\circ}C$  [44], [47], [48].

Por otro lado, la reacción de desplazamiento inverso agua-gas descrita por la ecuación 2.23 típicamente se ve favorecida entre  $400$  a  $727^{\circ}C$ . Las otras reacciones mencionadas [49] ocurren dentro del mecanismo como en las ecuaciones 2.22, 2.24, 2.25 y 2.26. Sin embargo, la formación de subproductos no deseados depende de las condiciones de operación y alimentación.



La secuencia anterior de reacciones no está en desarrollo comercial debido a la desactivación del catalizador por encapsulamiento o formación de carbon o coque (ver ecuaciones 2.24, 2.25, 2.26) -lo que impacta en los costos energéticos porque la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas- y a su baja selectividad hacia  $H_2$  con respecto a CO y agua [43], [44]. Sin embargo, se puede minimizar la formación de carbón si se evita operar entre 100-300°C, y se usa un alto ratio de  $CH_4/CO_2$  y altas presiones [49]. Asimismo, Delgado et al [50] sostiene que agregar hidrógeno o agua en la alimentación minimiza la formación de coque tal como lo indica la figura 2.6 que muestra una reducción en la deposición de coque sobre un catalizador basado en níquel cuando se hace reformado seco en presencia de  $H_2$  ( $C(s)_{DR+H_2}$ ) o  $H_2O$  ( $C(s)_{DR+H_2O}$ ) y sin estos componentes ( $C(s)_{DR}$ ).



**Figura 8.6:** Cobertura superficial de coque en lecho empacado de un microreactor para reformado seco a 1123 K.

Fuente: Extraído de [50].

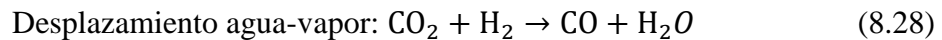
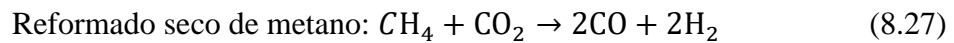
Sin embargo, otros estudios comparan el reformado seco con otros reformado en escenarios donde se alcanza el equilibrio químico [48]. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.8 e indican que el reformado seco se puede llevar a cabo a menores temperaturas y presiones que el reformado de metano con vapor y la oxidación parcial. Además, su ratio de alimentación  $H_2/CO$  debe mantener una proporción 1:1 como se observa en la tabla 2.8.

**Tabla 8.8:** Comparación de distintos reactores de reformado primario.

Tipo de reactor	Reformado de metano con vapor	Oxidación parcial	Reformado seco
Temperatura [°C]	700-1000	950-1100	<b>650-850</b>
Reacción	Endotérmica	Exotérmica	<b>Endotérmica</b>
Presión [bar]	3-25	100	<b>1</b>
Ratio molar de alimentación	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O 1:>3	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> : 2:1	<b>CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>: 1:1</b>
Ratio H <sub>2</sub> /CO	3:1	2:1	<b>1:1</b>

Fuente: Adaptado de [48], [51]

Por tanto, si con las condiciones mencionadas se minimiza la formación de coque, se pueden simplificar el mecanismo del reformado seco (ecuaciones 2.22-2.26) [49] en un reactor horno a elevadas temperaturas a las siguientes reacciones:



Para estas dos reacciones sobre un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Balasubramanian [43] planteó las expresiones cinéticas (ecuaciones 2.27 y 2.28) que se presentan en la tabla 2.9.

**Tabla 8.9:** Expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en el reformado seco de metano sobre Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador.

Tipo de reacción	Reacción (r)
Reformado de metano	$\frac{k_9 K_{\text{CO}_2,1} K_{\text{CH}_4,1}}{\left(1 + K_{\text{CO}_2,1} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4,1} p_{\text{CH}_4}\right)^2} \left( p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} - \frac{\left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}\right)^2}{k_{\text{P}_1}} \right) \quad (8.29)$

$$\text{Desplazamiento agua-vapor} \quad \frac{k_{10} K_{\text{CO}_2,2} K_{\text{CH}_4,2}}{\left(1 + K_{\text{CO}_2,2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2,2} p_{\text{H}_2}\right)^2} \left( p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_4} - \frac{\left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}\right)^2}{k_{\text{P}_2}} \right) \quad (8.30)$$

Fuente: Extraído de [43].

Los parámetros de las constantes cinéticas y adsorptivas de las ecuaciones 2.29 y 2.30 se describen en la tabla 2.10.

**Tabla 8.10:** Factores pre-exponenciales y energías para los términos cinéticos y adsorptivos del reformado seco de metano sobre Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ec.	k <sup>o</sup>		K <sup>o</sup>	
	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	K <sub>0</sub>	ΔH <sub>ads</sub>
2.29	k <sub>9</sub>	1.29x10 <sup>6</sup>	102.065	
	K <sub>CO2,1</sub>		2.61 x10 <sup>-2</sup>	-37.641
	K <sub>CH4,1</sub>		2.60 x10 <sup>-2</sup>	-40.684
	K <sub>P1</sub>		6.78 x10 <sup>14</sup>	259.66
2.30	k <sub>10</sub>	0.35 x10 <sup>6</sup>	81.030	
	K <sub>CO2,2</sub>		0.5771	-9.262
	K <sub>CH4,2</sub>		1.494	-6.025
	K <sub>P2</sub>		56.4971	36.580

Fuente: Extraído de [43]

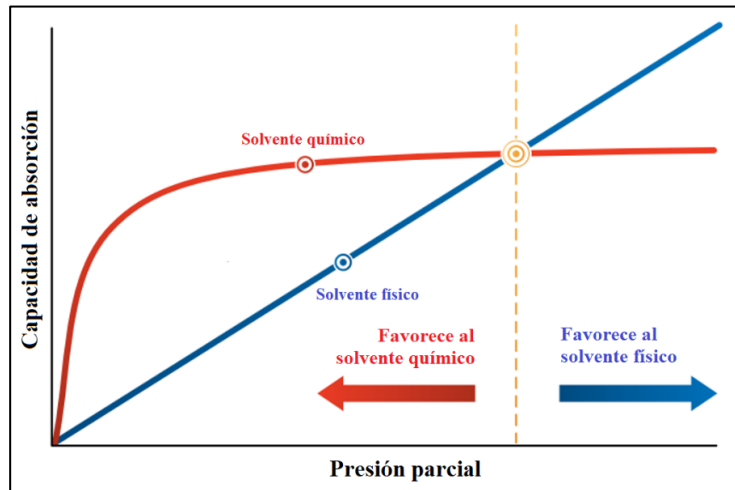
## 2.5. Operaciones de separación

### 2.5.1. Absorción química y física

La absorción de gas-líquido es un proceso empleado para la separación y purificación de gases. La absorción, puede ser química o física, y estos procesos de absorción ocurren cuando el componente gaseoso se disuelve en un disolvente líquido formando una solución.

En la absorción química, el solvente químico a emplear depende de la reacción química con el  $\text{CO}_2$  para mejorar la absorción, mientras que en la absorción física, el solvente absorbe las moléculas sin una reacción química.

Dentro de las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CCS, por su siglas en inglés), los solventes físicos son muy adecuados para la captura de  $\text{CO}_2$  en la pre-combustión a presiones elevadas; mientras que los solventes químicos son recomendados en post-combustión de las emisiones a baja presión [52]. Tal como se observa en la figura 2.7 existe un punto de quiebre apropiado para elegir un solvente químico o físico.



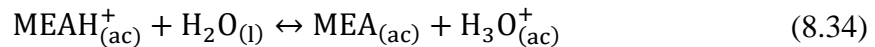
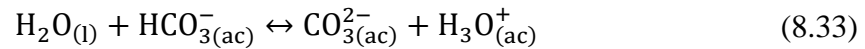
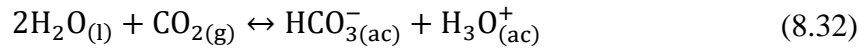
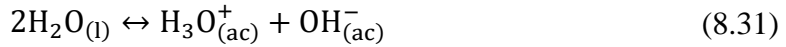
**Figura 8.7:** Comparación entre solvente físico y químicos.

Fuente: Adaptado de [52].

La absorción química involucra formación de enlaces entre componentes específicos del gas y solvente, por tanto, es más selectivo. Sin embargo, la absorción física requiere menor energía para la regeneración del solvente ya que la absorción de  $\text{CO}_2$  es más débil comparada a la que se tiene con un solvente químico [52] y no se necesita recurrir a elevadas temperaturas para separar el  $\text{CO}_2$  del solvente, sino solamente reducir la presión.

Por tanto, el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  depende tanto de la presión y temperatura de operación y de otros factores tales como la capacidad de trabajo del solvente, calores de absorción y reacción, transferencia de masa, selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , concentraciones de co-disolventes, energía de regeneración y resistencia a la contaminación.

Particularmente con los procesos de absorción química, estas presentan una serie de reacciones que dependen del solvente químico que se utilice dentro del absorbedor. Por ejemplo, la absorción de CO<sub>2</sub> mediante monoetanolamina (MEA) [53] implica en las reacciones 2.31-2.35:



## 2.5.2. Adsorción química y física

La adsorción es el fenómeno donde un soluto en fase vapor o líquido se concentra en la superficie porosa de una partícula sólida. Este proceso a nivel industrial se trabaja con partículas micro porosas para maximizar el área superficial y minimizar el volumen. Fenomenológicamente, cada molécula tiene diferente afinidad con la superficie del adsorbente; lo que permite la separación es la energía de adsorción con la superficie, la cual puede ser química o física. En la adsorción química existe una fuerte interacción entre la molécula y el adsorbente a alta selectividad. La adsorción física ocurre a través de las fuerzas de Van der Waals, cuya interacción es más débil y no tan selectiva [52].

La principal diferencia entre la absorción y adsorción radica en la configuración del proceso, pues la operación de un proceso de adsorción, ya sea en lecho fijo, móvil o fluidizado, tiene menor rendimiento con respecto a un proceso de absorción de gas/líquido. Esta característica es determinante en el escalamiento del proceso [52]. Asimismo, las propiedades del adsorbente influyen en el escalamiento tales como su estabilidad mecánica, térmica y química, su porosidad, tamaño medio de partícula, su capacidad de adsorción y calor de adsorción [52]. Por tanto, para el diseño de un proceso de captura de CO<sub>2</sub>, se debe considerar tanto la producción de la unidad de separación como las propiedades ya sea del solvente o adsorbente involucrados.



## **CAPÍTULO II**

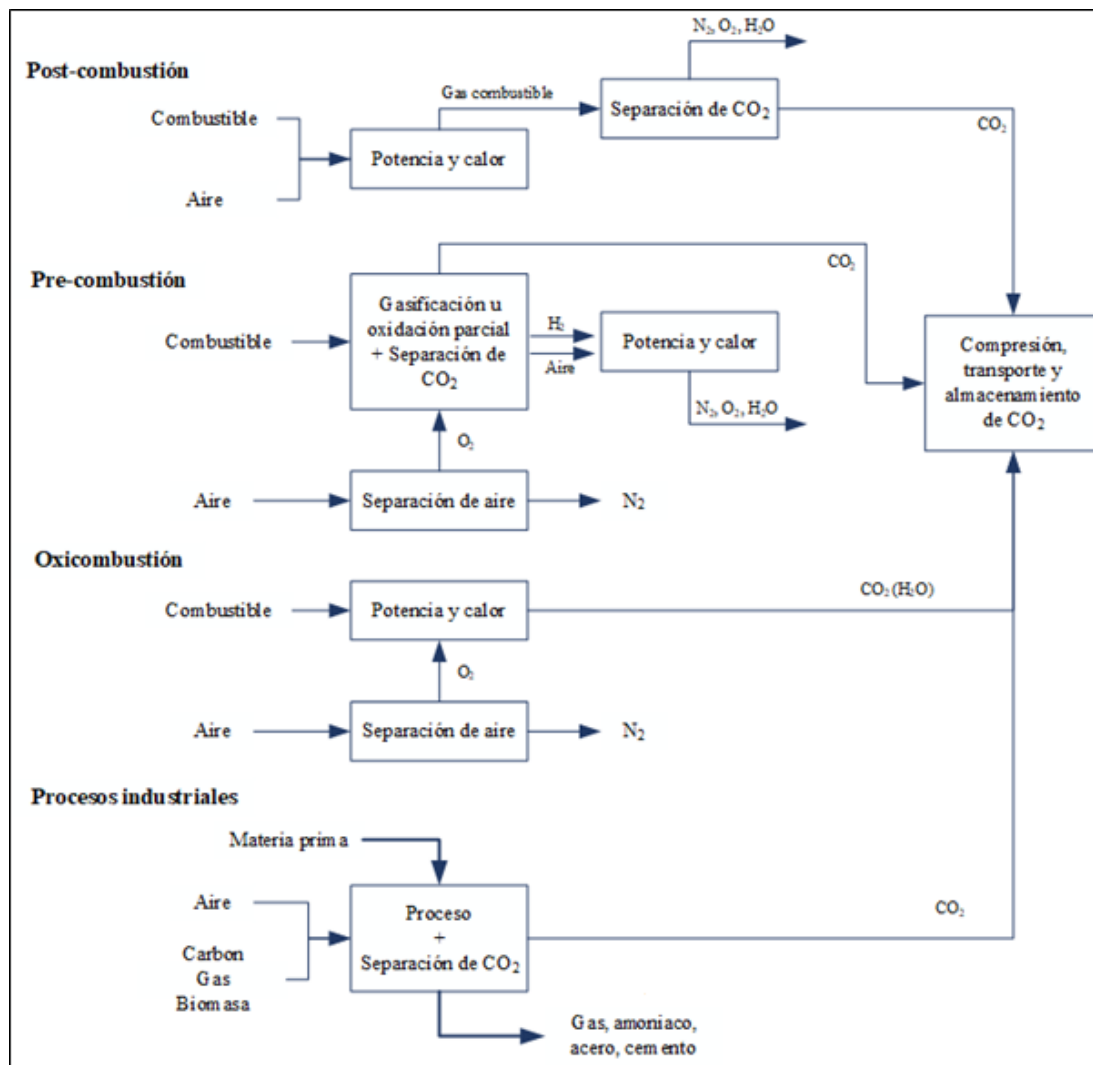
### **ESTADO DEL ARTE**

A continuación, se presentarán en este capítulo las tecnologías más recientes desarrolladas e implementadas para la captura de CO<sub>2</sub>. Además, se mostrarán tecnologías para la utilización de CO<sub>2</sub> y tecnologías para la obtención de DME.

#### **3.1. Sistemas de captura de CO<sub>2</sub>**

Como se mencionó anteriormente las fuentes antropogénicas de CO<sub>2</sub> provienen de distintas industrias tales como: combustibles, construcción, transporte, aleaciones, generadoras de energía, refinerías, madereras, cemento y otras [3]. En tal sentido, Allam R. et al [54] reporta tres tipos de sistemas relevantes en la captura de estas emisiones: post-combustión, pre-combustión y oxicomustión [55].

La figura 3.1 muestra el sistema de post-combustión que captura CO<sub>2</sub> después del proceso de generación energética; mientras que la pre-combustión se implementa antes de la generación energética mediante la inyección de oxígeno. Además, otros procesos como la oxicomustión incorporan la separación de las emisiones junto con la línea de generación eléctrica. Asimismo, aparece la categoría de procesos industriales que enmarca a otros procesos que no se centran en una planta de generación de energía, sino en plantas como cemento, acero, hierro, papel y que emiten CO<sub>2</sub>.



**Figura 9.1:** Sistema de captura de CO<sub>2</sub>.

Fuente: Adaptado de [54] [56]

Asimismo, la figura 3.1 indica que dependiendo de la etapa donde se implementa el sistema de captura, la composición de CO<sub>2</sub> del gas de combustión va a ser distinta de 38% o 10-15% para pre- y post- combustión respectivamente.

**Tabla 9.1:** Composición de las emisiones en pre- y post-combustión según D'Alessandro et. al. [57].

	Composición del gas [% mol/mol]	
	Pre-combustión	Post-combustión
CO <sub>2</sub>	35.5	15-16
H <sub>2</sub> O	0.2	5-7

H <sub>2</sub>	61.5	--
O <sub>2</sub>	--	3-4
CO	1.1	20 ppm
N <sub>2</sub>	0.25	70-75
NO <sub>x</sub>	--	500 ppm
SO <sub>x</sub>	--	<800 ppm
H <sub>2</sub> S	1.1	--

Fuente: [57]

Por otro lado, la tabla 3.2 recopila un resumen de estudios que recogen los costos sobre *CCS* en distintas plantas e industrias evaluando las características geológicas, diseño del proceso, operación y financiamiento [58], indistintamente si es post-combustión, pre-combustión, oxicombustión u otro tipo de proceso. De modo que los costos de implementar una tecnología de captura oscilan en los valores de 38.75-44.17 \$/tCO<sub>2</sub> como valores referenciales.

**Tabla 9.2:** Resumen de costos estimados del escalamiento de tecnologías *CCS*.

País	Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> [Kt/año]	Costo estimado en captura	Casos estudiados
Estados Unidos	1.752	44.17 \$/tCO <sub>2</sub>	22 plantas eléctricas, 10 refinerías, 5 cementeras
Korea	1.850	38.75 \$/tCO <sub>2</sub>	8 plantas eléctricas, 5 refinerías, 5 plantas de acero, 2 petroquímicas

Fuente: Extraído de [58]

### 3.1.1. Sistema de post-combustión

La post-combustión es un sistema de captura de CO<sub>2</sub> a partir de la quema de combustibles que proviene de estaciones energéticas [54]. Las condiciones termodinámicas usuales de estos gases oscilan entre 10-75 °C y 1 bar, además, las plantas eléctricas emiten concentraciones menores a 20% [55] (ver figura 2.1). Sin embargo, las concentraciones varían dependiendo de cada planta y las regulaciones del país. Esto es importante para evaluar los alcances de las tecnologías que se aplican dentro de los procesos de post-combustión.

En Europa, se han venido desarrollando proyectos de plantas pilotos de captura de CO<sub>2</sub> relacionados a post-combustión. La tabla 3.3 muestra proyectos que iniciaron en los últimos 5 años, y se aprecia que la cantidad de captura de CO<sub>2</sub> varía en cada una, lo que se debe al tipo de tecnología aplicada al propósito de la planta.

**Tabla 9.3:** Lista de proyectos post-combustión en Europa.

Proyecto	País	Fuente	Tamaño de planta [MW]	CO <sub>2</sub> [Mt/año]	Año de operación
Enel CCS	Italia	Carbón duro	242	1.5	2014
Mongstad Statoil	Noruega	Gas	630	1.5	2014
Kalundborg Dong D	Dinamarca	Carbón duro	600	3.58	2015
Meri Pori Fortum	Finlandia	Carbón duro	560/400	3.35	2015
Greifswald Dong	Alemania	Carbón duro	1600	8	---
Ledvice Cez	República Checa	Lignito	660	3.48	2015
Union Fenosa	España	Carbón duro	800	--	2016
Tilbury Rwe	Inglaterra	Carbón duro	1600	9.56	2016

Fuente: Extraído de [59]

### 3.1.2. Sistema de pre-combustión

Si bien existen tecnologías desarrolladas para sistemas de post-combustión, también existen tecnologías para pre-combustión, en procesos que emiten con altas concentraciones como 38% de CO<sub>2</sub> en algunos procesos de hidrocarburos [57]. Por tanto, es una alternativa para mejorar el desempeño de la captura de estas emisiones, sin considerar la presencia de gases como SO<sub>x</sub> o NO<sub>x</sub>.

La tabla 3.4 muestra proyectos de procesos de captura en pre-combustión en distintos países de Europa. Sin embargo, en los últimos años no han surgido nuevos proyectos de pre-combustión debido a que las plantas generadoras de energía actuales no incluyeron en su diseño procesos de captura, por tanto, implica un presupuesto adicional incorporar este sistema.

**Tabla 9.4:** Lista de proyectos pre-combustión en Europa.

Proyecto	País	Fuente	Tamaño de planta [MW]	CO <sub>2</sub> [Mt/año]	Año de operación
Maritsa	Bulgaria	Lignito	650	3.43	---
Hatfield P.Fuel Pw	Inglaterra	Carbón duro	900	4.75	2012
Hatfield P.Fuel Pw	Inglaterra	Carbón duro	900	4.75	2012
Eemshaven Nuon	Países bajos	Carbón duro, biomasa	1200	4.14	2013
Kedzierzyn Pke	Polonia	Carbón duro	750	3.4	2014
Huerth Rwe	Alemania	Lignito	450	2.8	2014

Fuente: Extraído de [59]

### 3.1.3. Oxicombustión

Estos sistemas separan el nitrógeno (N<sub>2</sub>) del aire para reaccionar el combustible usando oxígeno concentrado. Estos equipos alcanzan temperaturas alrededor de 3500°C, sin embargo son valores muy altos para los rangos de operación de una planta generadora a base de carbón o gas, 1300-1400°C; por ello, se debe implementar un control estricto de la temperatura de combustión [60]. Por ello, pocas plantas implementan este sistema, pero la tabla 3.5 menciona los proyectos que implementaron este tipo de tecnología.

**Tabla 9.5:** Lista de proyectos oxicombustión en Europa.

Proyecto	País	Fuente	Tamaño de planta [MW]	CO <sub>2</sub> [Mt/año]	Año de operación
Laco Total	Francia	Gas	30	--	2010
Meri Pori Fortum	Finlandia	Carbón duro	560	3.35	2015
Janschwalde V.Fall	Alemania	Lignito	250	1.79	2015
Compostilla Endesa	España	Compostilla	500	--	2015
Enel CCS 2	Italia	Carbón duro	320	2.1	2016

Fuente: Extraído de [59]

### 3.1.4. Procesos industriales

En esta categoría están: endulzamiento de gas natural, producción de acero, cemento, amoníaco y otros, con diferentes flujos y composiciones de CO<sub>2</sub> tal como se observa en la tabla 3.6. Por ejemplo, la industria petroquímica tiene 8-20% y la cementera 14-33% de CO<sub>2</sub>. Usualmente las emisiones de todas las industrias mencionadas se retiran a 1 bar y una temperatura que oscila entre 40-75°C.

**Tabla 9.6:** Emisiones de CO<sub>2</sub> de distintas fuentes, 2012.

Locación	CO <sub>2</sub> contenido [Gt/año]	Composición de CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> [% vol]
Plantas eléctricas	32	12-15 / 70-75 / 4-6 / 4
Planta cementera	2	14-33 / 50-70 / 5-10 / 2-5
Planta metalúrgica	1	15 / 60-70 / 5-10 / 2-5
Refinería	0.38	3-13 / 70-75 / 5-10 / 3-7
Industria petroquímica	0.38	8-20 / 70-75 / 1-5 / -
Extracción de gas natural	0.05	5-70 / - / 1-5 / - (50-95 CH <sub>4</sub> )

Fuente: Extraído de [16]

Las plantas eléctricas afrontan la necesidad de reducir la concentración de las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante solventes como MEA, dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA). Estas emisiones son reinyectadas similar a un esquema de *artificial lift* donde un sistema de bombeo o compresión proporciona la energía necesaria para elevar la producción en superficie por medio de la inyección de gas a cierta profundidad del pozo [61].

Por otro lado, la industria de acero para obtener acero a las especificaciones requeridas necesita altas temperaturas para hacer reaccionar H<sub>2</sub> y CO se obtiene residuos como H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. También, en la producción de amoníaco se tiene por subproducto al CO<sub>2</sub> que necesita ser removido y usado en la producción de urea [54]. Finalmente, la industria cementera, por su parte, genera emisiones tanto del consumo del combustible como de la

calcinación de la calcita que genera CO<sub>2</sub> para producir cemento. Para reducir estas emisiones, existen tecnologías como endulzamiento, bucle de calcio que se describirán en la sección 3.3.

## 3.2. Tecnologías existentes de captura de CO<sub>2</sub>

### 3.2.1. Tecnologías de absorción

Este tipo de tecnologías se vienen aplicando en los últimos 60 años dentro de varios procesos mencionados en la sección anterior. Las capacidades de captura y características de diseño son conocidas para los solventes más comerciales como MEA, DEA, MDEA, amoniaco y otras. Por ello, la tabla 3.7 menciona a algunos de ellos y su impacto en la remoción de CO<sub>2</sub> dentro de distintos proyectos de planta de captura de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 9.7:** Aplicación de los solventes más comerciales en proyectos.

Solvente	Proyecto	% peso solvente	% remoción CO <sub>2</sub>	Capacidad de procesamiento [t CO <sub>2</sub> /día]	Fuente
MEA	CASTOR	30	>90	4	[62]
	CSIRO Coal technology	30	94	2	[63]
	Brindisi Power Plant	30	90	8	[64]
MDEA	Elcogas Puertollano	35	>90	100	[65]
Amoniaco	Delta Electricity Munmorah	6	>99	6276	[66]
	Porsgtunn	15	90	130	[67]

Fuente: Adaptado de [68]

Asimismo, se deben tener algunas consideraciones cuando se trabajan con tecnologías de absorción física o química. La absorción química tiene un alto índice de captura y energía, dado que usualmente se requiere el 20 o 30 % de la energía que produce la misma planta generadora de energía. Sin embargo, la absorción física posee una menor selectividad de captura y además, provoca menos corrosión o toxicidad comparada de la

absorción química por aminas [69]. Las ventajas y desventajas de estas tecnologías se muestran en la tabla 3.8 considerando los solventes más comerciales y no los que están aun en desarrollo.

**Tabla 9.8:** Ventajas y desventajas de cada método de separación de CO<sub>2</sub>.

<b>Tecnología</b>	<b>Proceso</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
Absorción física	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Con Selexol.</li> <li>• Con Rectisol.</li> <li>• Con Purisol.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja toxicidad.</li> <li>• Baja corrosión.</li> <li>• Bajo consumo de energía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poca capacidad.</li> <li>• Elevado CAPEX y OPEX.</li> </ul>
Absorción química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MEA, DEA, MDEA.</li> <li>• Amina estéricamente impedida (<i>AMP</i>, en inglés).</li> <li>• Líquido iónico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología desarrollada, implementada a gran escala.</li> <li>• Adecuado para retro-adaptación.</li> <li>• Aplicable a la separación de CO<sub>2</sub> bajas concentraciones.</li> <li>• Pureza del producto &gt; 99% en volumen.</li> <li>• Tasas de recuperación de hasta 95%.</li> <li>• Presión de vapor baja.</li> <li>• No tóxico.</li> <li>• Estabilidad térmica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requerimiento energético significativo debido a la regeneración del solvente.</li> <li>• Pérdida de solvente.</li> <li>• Degradación y corrosión del equipo.</li> <li>• Impacto ambiental debido a la emisión de solventes.</li> <li>• Gran volumen de absorbente.</li> <li>• Alta viscosidad.</li> <li>• Elevada energía de recuperación.</li> </ul>

Fuente: Adaptado de [55], [69]

A pesar de conseguir altos niveles de captura de CO<sub>2</sub> con solventes químicos, la necesidad de altas cantidades de energía para la regeneración de estos, implica un gasto que una planta de captura debe afrontar en sistemas de post-combustión. Por tanto, el desarrollo de solventes más complejos están orientados a obtener una energía menor comparado a los sistemas de aminas disponibles comercialmente; algunos de dichos trabajos fueron financiados por entidades como el Laboratorio Nacional de Tecnología Energética (*NETL*, en inglés) del Departamento de Energía (*DOE*, en inglés) [70]. Algunas de estas investigaciones se muestran en la tabla 3.9:



**Tabla 9.9:** Lista de proyectos basado en solvente de la organización DOE/NETL.

Número de Proyecto	Enfoque	Año	Ventaja	
FE0007395	Demostración de Slipstream con el solvente avanzado de Hitachi	2011-2016	90 % de captura 95% de pureza 89% menos de degradación térmica y oxidativa en comparación con MEA	
FE0007741	Tecnología de combinación de enzimas y ultrasonidos	2011-2015	50% menos de energía de regeneración en comparación con MEA	
Post-Combustión	FE0004360	Desarrollo a escala de banco de un proceso de absorción de carbonato caliente con extracción por alta presión habilitada por cristalización para captura de CO <sub>2</sub> después de la combustión	2011-2014	Bajo calor de absorción: 7-17 kcal/mol CO <sub>2</sub> frente a 21 kcal/mol CO <sub>2</sub> para MEA. Sin degradación del solvente Disolvente de bajo costo.
Pre-combustion	FE0000896	Captura de CO <sub>2</sub> de las corrientes de gas IGCC mediante el proceso usando carbonato de amonio para formar bicarbonato de amonio (AC-ABC, en inglés)	2009-2013	Solución reactiva de bajo costo y estable Separación adecuada de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> en el gas regenerador.

Fuente: Adaptado de [70]

### 3.2.2. Tecnologías de adsorción

Los adsorbentes son partículas sólidas que capturan el CO<sub>2</sub> después de la combustión. Este proceso puede ser adsorción química, física o una combinación de ambos, cuyos principios de separación son similares a la absorción al usar un agente másico. Para su escalamiento, las configuraciones de contacto el gas de combustión con las partículas sólidas incluyen lechos fijos, móviles y fluidizados como se mencionan en los proyectos desarrollados por DOE/NETL en la tabla 3.10 [70]

**Tabla 9.10:** Lista de proyectos basado en solvente de la organización DOE/NETL.

	Número de Proyecto	Enfoque	Año	Ventaja
	FE0007639	Desarrollo a escala de banco y pruebas de absorción rápida de oscilación de presión para captura de CO <sub>2</sub>	2012-2015	No necesita vapor ni agua, solo electricidad. Adsorbente de zeolita comercial y ampliamente disponible. El costo de la electricidad es más bajo que otras tecnologías de captura
Post-Combustión	NT0004343 NT0005649	Evaluación de adsorbentes sólidos como tecnología de retro adaptación para la captura de CO <sub>2</sub> de centrales eléctricas de carbón	2008-2014	Comparado con tecnologías con amina: no corroe, genera menos residuos de agua. Alta capacidad de adsorbente de CO <sub>2</sub>
	FE0007804	Adsorción rápida de oscilación de temperatura utilizando materiales de fibra hueca de amina poliméricos / compatibles	2011-2014	Se pueden mitigar los efectos térmicos y lograr mayores eficiencias de sorción suministrando agentes refrigerantes. Las paredes porosas del adsorbente permiten un rápido equilibrio de transferencia de calor y masa
Pre-combustion	FE0000465	Evaluación de la tecnología de adsorbente seco para la captura de CO <sub>2</sub> previa a la combustión	2010-2013	Alta conversión de CO. Requiere limitada corriente de enfriamiento/recalentamiento de gas aguas abajo
	FC2607NT43059	Producción de hidrógeno de alta pureza con captura de CO <sub>2</sub> y azufre in situ en un reactor de una etapa	2007-2011	Mejora la eficiencia de la planta al eliminar la necesidad de enfriamiento y recalentamiento del gas de síntesis

Fuente: Adaptado de [70]

Por otro lado, actualmente se buscan tecnologías de adsorción para la captura en pre-combustión a altas temperaturas (mayores a 500°F) pues los solventes líquidos no operan a esas condiciones. Sin embargo, las tecnologías de adsorción, actualmente, capturan alrededor del 59% de CO<sub>2</sub> alimentado [71]; mientras que la absorción alcanza valores de 91.6-93.4%

[72], [73]. Cabe resaltar que estas tecnologías cuentan con algunos alcances que se mencionan en la tabla 3.11.

**Tabla 9.11:** Ventajas y desventajas técnicas de cada método de separación de CO<sub>2</sub>.

Tecnología	Proceso	Ventaja	Desventaja
Adsorción física	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbón activado.</li> <li>• Zeolita.</li> <li>• Sílica mesoporosa.</li> <li>• Fragmentos organometálicos (<i>MOF's</i>, en inglés).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La recuperación y regeneración de CO<sub>2</sub> requieren de menos energía.</li> <li>• Se captura CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S combinado.</li> <li>• Alto tamaño de poro y ajustable estructura. (Sílica mesoporosa y MOF).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificultad en el manejo de sólidos.</li> <li>• Baja cinética de adsorción.</li> <li>• Baja selectividad hacia CO<sub>2</sub>.</li> <li>• Inestabilidad térmica, química y mecánica en el proceso.</li> </ul>
Adsorción química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorbente a base de aminas.</li> <li>• Adsorbente a base de alcalinos térreos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidad de adsorción alta.</li> <li>• Bajo costo de minerales naturales.</li> <li>• Reacción exotérmica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja capacidad de adsorción conforme avanza los ciclos de recirculación.</li> <li>• Baja selectividad hacia CO<sub>2</sub>.</li> <li>• Problema de baja resistencia difusiva.</li> </ul>

Fuente: Adaptado de [55], [69]

### 3.2.3. Otras tecnologías

La aplicación de las membranas está siendo materia de estudio debido al potencial de efectuar la penetración selectiva de las especies químicas deseadas. Estas pueden ser de naturaleza orgánica (membranas poliméricas) o inorgánica (membranas metálicas, cerámicas y zeolíticas). En la captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión puede implementarse dos tipos de membranas: membrana selectiva de CO<sub>2</sub> y membrana selectiva hacia H<sub>2</sub>. Sin embargo, implementar una membrana de H<sub>2</sub> antes de la captura de CO<sub>2</sub> conllevaría que a la corriente de entrada tenga a una presión más baja y debe implementarse un compresor para alcanzar la presión deseada de captura. Si bien estos procesos no requieren de una regeneración de las

corrientes, se pueden implementar de forma modular y no tienen corrientes de residuo, poseen desventajas como desgaste de la membrana y complicado escalamiento [55], [69]. Por tanto, esta tecnología de membrana aún está en desarrollo para su aplicación en sistemas de captura debido a que tienen dificultades para lograr una alta tasa de recuperación, alcanzar la pureza deseada en una sola etapa [52] sin provocar un desgaste mínimo de material y consumo energético mayor frente a tecnologías convencionales de captura.

Finalmente, para tener un panorama general sobre las tecnologías, la figura 3.2 enfatiza sobre la factibilidad de implementar una tecnología, considerando el nivel de preparación tecnológica (*TRL*, en inglés) -que se refiere a la cantidad de información disponible, dentro de tres sistemas (post-combustión, pre-combustión y oxicomustión). Tecnologías con el uso de aminas, amoniacó, calcio,  $K_2CO_3$  y otros solventes mencionados se hallan en su mayoría en post-combustión; mientras que la aplicación de Rectisol, Selexol, membrana selectiva de  $H_2$  y otras en pre-combustión. La oxicomustión tiene sus propias tecnologías de captura. Asimismo, se aprecia que las tecnologías como MOFs, zeolitas y líquidos iónicos poseen una gran aplicación en los tres sistemas; sin embargo, requiere de mayor investigación y pruebas piloto para captura de  $CO_2$ .

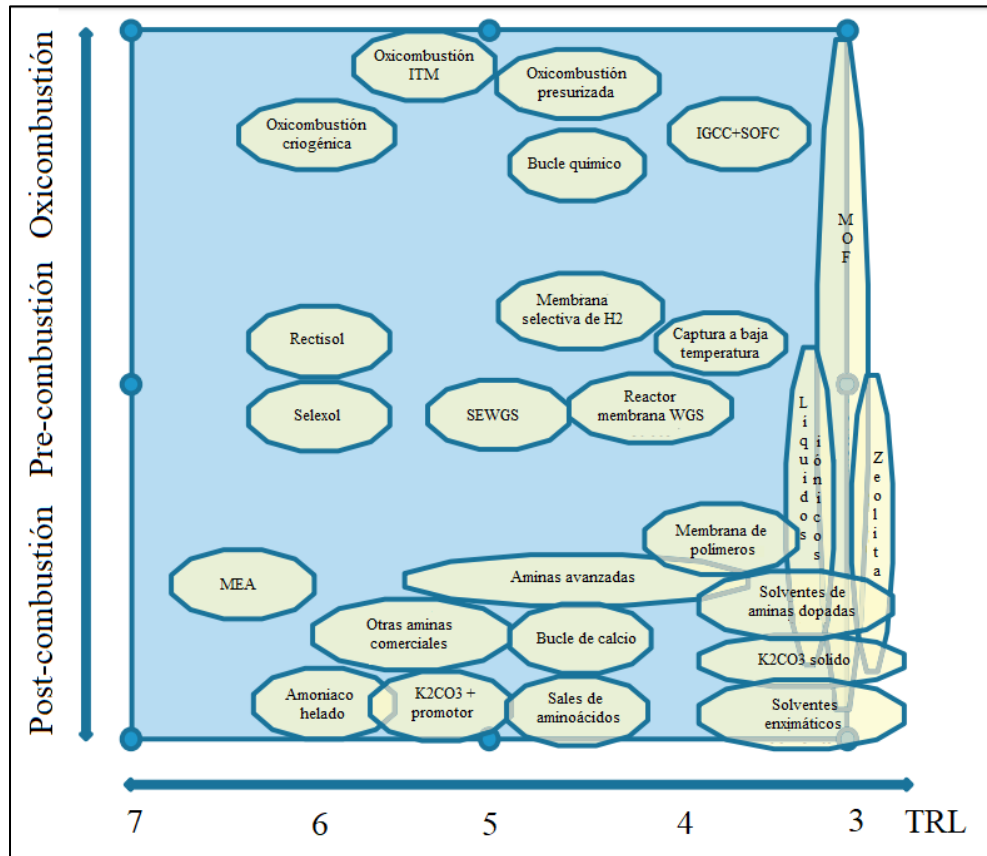


Figura 9.2: Selección de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> agrupadas por tipo y TRL.

Fuente: Extraído de [74], [57]

### 3.3. Captura de CO<sub>2</sub> en la industria cementera

La industria cementera está incursionando en tecnologías de captura a gran escala donde el 60% de las emisiones de CO<sub>2</sub> provienen de la descomposición de carbonatos [75]. Su aplicación se basa en las tecnologías de los últimos 9 años como oxidación parcial, endulzamiento con aminas y bucle de calcio que son los más recurridos con estudios a escala piloto [76]. Estos estudios buscan desarrollar alternativas para la implementación dentro de la industria cementera europea [77] frente a las nuevas políticas de control de estas emisiones.

Las emisiones registradas de la industria cementera provienen de distintas fuentes: 50-58% del proceso de calcinación, 37-40% de la quema de combustibles, 5 % transporte y

5% electricidad [60], [78]. Frente a ello, la ventaja de algunas tecnologías de captura como la absorción por aminas recae en la amplia información técnica sobre los procesos de endulzamiento implementados en los sistemas de post-combustión de plantas generadoras de energía. Asimismo, una ventaja considerable de la composición del gas de combustión es su elevada concentración de CO<sub>2</sub> que impacta directamente en las condiciones de operación de la unidad de absorción pues se consigue un mejor rendimiento comparado a lo que se conseguiría capturando las emisiones provenientes de otros procesos como planta de generación eléctrica, metalúrgica o refinería de petróleo [16].

Otra tecnología es el bucle de calcio que muestra una ventaja por ser un proceso más económico e intensivo; sin embargo, posee limitaciones con respecto a la reactividad y desactivación del sorbente y su tiempo de vida en los ciclos [60].

**Tabla 9.12:** Comparación de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> de la industria cementera.

	<b>Endulzamiento con aminas</b>	<b>Bucle de calcio</b>
Costo de captura* [€ <sub>2013</sub> /t CO <sub>2</sub> ]	45-57 [79] 59 [80], [78] 52-104 [81] 143-187 [82]	75-85 [82] 18 [83]
Captura típica [%]	>90	>90
Cambios en la producción de cemento	---	Se debe cambiar el pre-calcinador por lechos fluidizados y ciclo de vapor
Calidad del cemento	No cambia	No cambia a escala laboratorio
Tiempo de vida [años]	10-15	10-15

Nota: Los costos de captura\* fueron obtenidos a distintos valores de tasa de descuento, para mayor información consultar la referencia indicada. Fuente: Extraído de [76]

La tabla 3.12 muestra otras características como costo de captura, porcentaje de recuperación y el impacto de estas tecnologías en la producción de cemento. Con esta

información, Bosoaga [60] concluye que estas tecnologías son prometedoras de implementar y evaluar; sin embargo, un sistema similar de pre-combustión no es factible debido a que requiere modificar el proceso de producción de cemento.

Por otro lado, la tabla 3.13 sintetiza las principales características de dos métodos de captura post-combustión de CO<sub>2</sub> para la industria cementera. Ambas tecnologías capturan más del 60% del CO<sub>2eq</sub> evitado y logran un índice de captura de 90%; sin embargo, la tecnología de amoníaco refrigerado presenta un menor consumo de energía en su proceso comparada al uso con MEA. Por tanto, para implementar unidades de captura de CO<sub>2</sub> se debe evaluar cual tecnología resulta más económica de implementar dependiendo del proceso principal y las características del gas de combustión.

**Tabla 9.13:** Emisiones directas e indirectas, ratio de captura y CO<sub>2</sub> evitado.

	MEA	Amoniaco refrigerado
CO <sub>2eq</sub> evitado [%]	64	73
Ratio de captura [%]	90	90
Emisiones indirectas [kg/t <sub>clinker</sub> ]	64	53
Consumo de gas natural [kJ/kg <sub>clinker</sub> ]	3073	1859
Consumo de energía eléctrica [kJ/kg <sub>clinker</sub> ]	881	723
Energía eléctrica requerida [MW]	14	8
Energía requerida en vapor [MW]	96	61

Fuente: Adaptado de [76]

### 3.4. Tecnologías de utilización de CO<sub>2</sub>

CCU no solo aborda la reducción de estas emisiones a la atmósfera, sino obtener un beneficio en diferentes tipos de industrias. Su aplicación supone una innovación tecnológica biológica o química que puede reemplazar los procesos tradicionales e incentivar el uso de estos procesos para minimizar el cambio global [84]. En la figura 3.3, se aprecia los distintos usos del CO<sub>2</sub> como solvente, para la obtención de productos químicos o combustibles, y recuperación mejorada de metano.

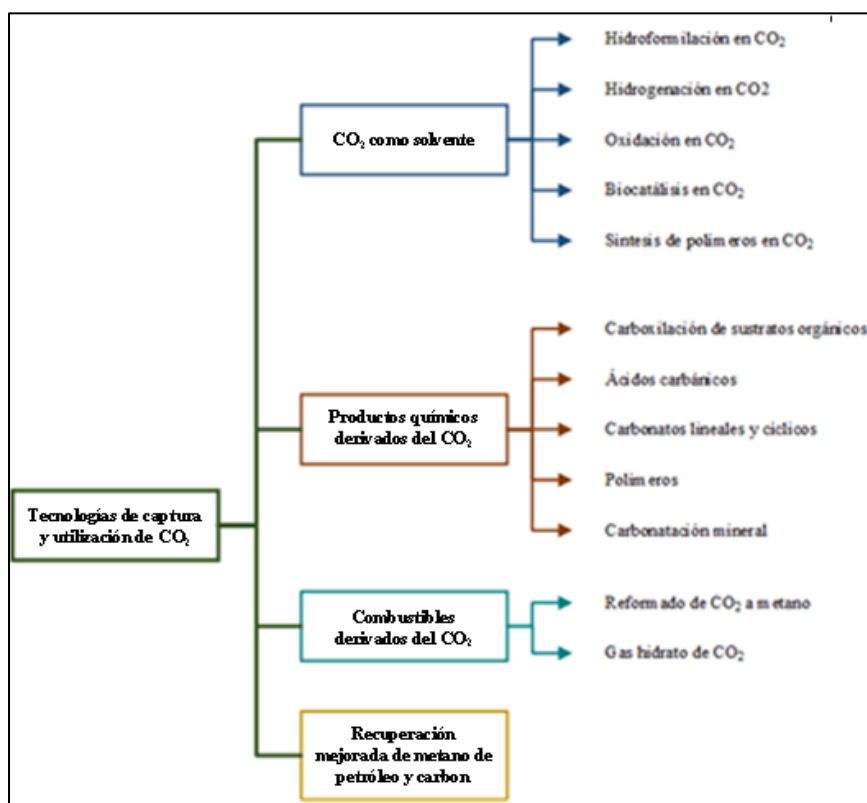


Figura 9.3: Tecnologías CCU.

Fuente: Adaptado de [84]

Dentro del uso del CO<sub>2</sub> como materia prima, éste puede usarse como recurso en carboxilación, formación de ácidos carbónicos, carbonatos lineales o acíclicos, polímeros o minerales carbonatados tal como se observa en la tabla 3.14. Los carbonatos acíclicos como



carbonato de dimetilo, dietileno o difenilo han sido objeto de estudio por la variedad de aplicaciones como solvente apolar, aditivo en combustibles, baterías de litio. El carbonato de dimetilo tiene una ruta de cinética convencional tóxica para su producción de modo que se recurre a metanol con CO<sub>2</sub> para su producción [85].

Para la carbonatación mineral, se obtiene CaCO<sub>3</sub> y MgCO<sub>3</sub> que tienen gran interés en sus aplicaciones farmacéuticas, domésticas, explosivos y demás. Un caso es un estudio preliminar en Singapur por Khool et. al. [86] que usa la carbonatación con MgCO<sub>3</sub> como tecnología de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, determinando que este mineral es estable y almacena el CO<sub>2</sub> que puede usarse para las industrias mencionadas. Sin embargo, Khool [86] señala que aún hay retos a nivel de costo energético y optimización del proceso antes de llevarlo a mayor escala.

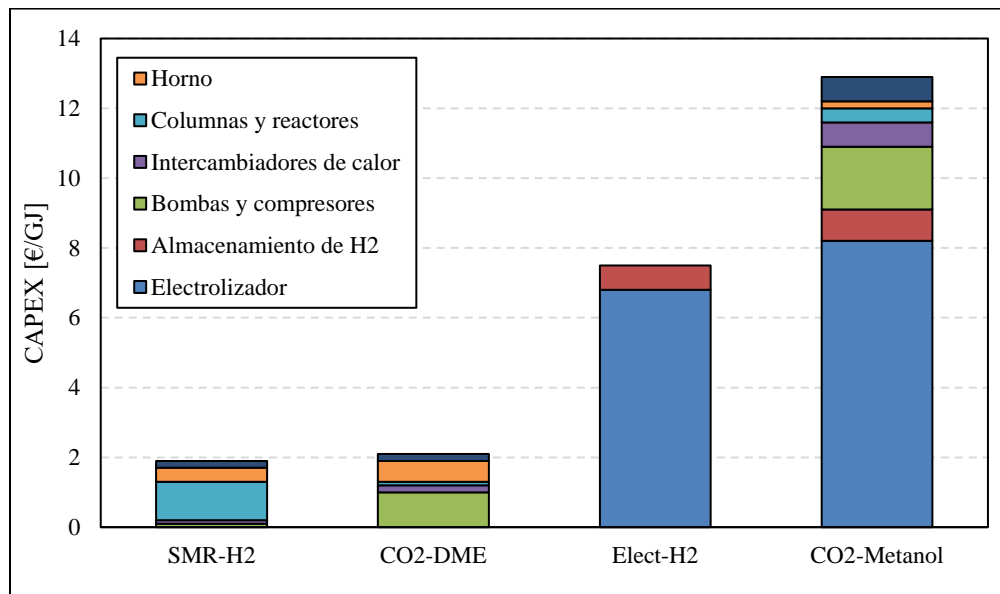
Otro de los usos más comunes de estas emisiones, es su reinyección a los pozos de gas o petróleo para mejorar su producción, siendo esta una de las aplicaciones más usadas y sostenibles dentro de las tecnologías CCU [84].

**Tabla 9.14:** Estudios de tecnologías CCU.

<b>Método de captura</b>	<b>Opción de CCU</b>	<b>Proceso</b>	<b>Referencia</b>
Post-combustión con MEA	Carbonatos acíclicos	Producción de carbonato de dimetilo.	[85]
	Carbonatación mineral	Carbonatación mineral serpentina	[86]
		Producción de MgCO <sub>3</sub>	[87]
Pre-combustión via Selexol	Recuperación mejorada de petróleo (EOR, inglés)	IGCC and EOR	[63]

Fuente: Extraído de [76]

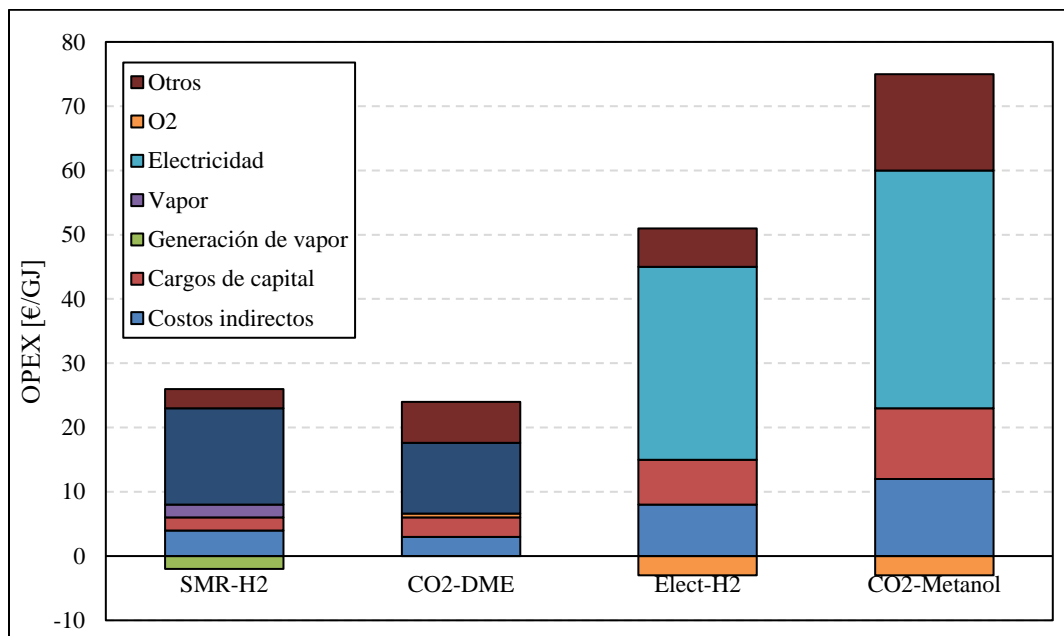
Por otro lado, Fernández y Shen [88] realizan una estimación preliminar de los posibles costos de cuatro procesos para producir combustibles: Reformado de metano con vapor para producir H<sub>2</sub> (SMR-H<sub>2</sub>), un proceso para producir DME a partir de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-DME), un proceso de electrólisis para producir H<sub>2</sub> (Elect-H<sub>2</sub>) y un proceso para producir metanol a partir de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-Metanol). Al calcular el CAPEX de tales procesos en base a un mismo volumen de alimentación de CO<sub>2</sub> se aprecia (ver figura 3.4) que los procesos CO<sub>2</sub>-Metanol y Elect-H<sub>2</sub> requieren una alta inversión de capital; mientras que los procesos CO<sub>2</sub>-DME y SMR-H<sub>2</sub> requieren menor inversión.



**Figura 9.4:** Comparación de CAPEX.

Fuente: Adaptado de [88]

De la misma manera, Fernández y Shen [88] realizan una estimación del OPEX (ver figura 3.5) de estos cuatro procesos logrando conclusiones similares respecto al CAPEX, es decir que el proceso CO<sub>2</sub>-DME tiene un bajo gasto de operación comparado a otros procesos.

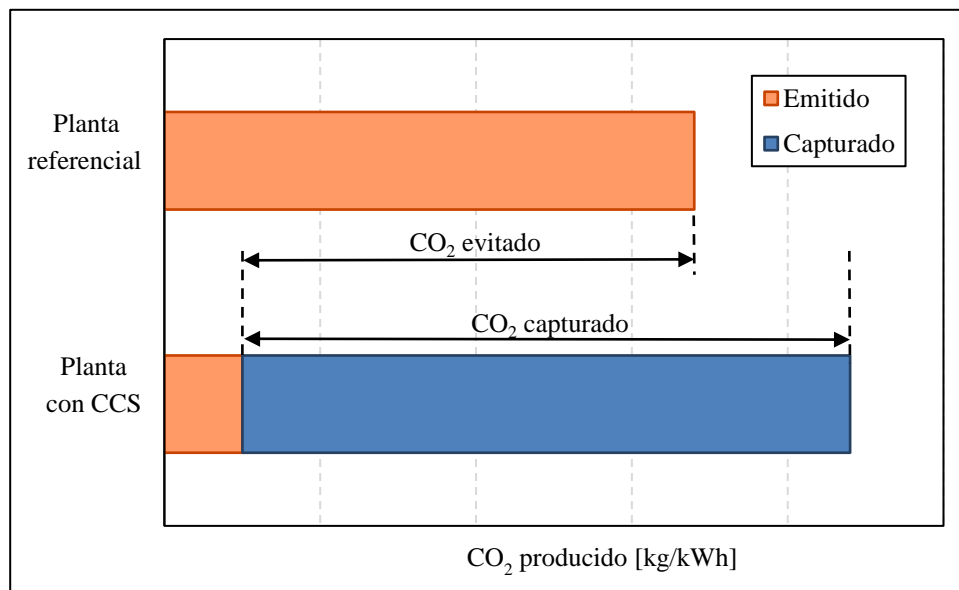


**Figura 9.5:** Comparación de OPEX.

Fuente: Adaptado de [88]

### 3.5. Captura y almacenamiento (CCS) vs captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CCU)

Los procesos de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS, en inglés) consisten en la separación de emisiones de CO<sub>2</sub> de procesos industriales o de generación energética, y su posterior almacenamiento en un espacio aislado de la atmósfera, usualmente un reservorio o formación geográfica [89]; sin embargo, su aplicación depende de la tecnología disponible, costo y sostenibilidad. La figura 3.6 muestra que las emisiones de CO<sub>2</sub> de una planta típica de generación eléctrica como referencia, se reducen entre 85-95% [89], cuando se captura el CO<sub>2</sub> (mencionado en la figura 3.6) emitido con tecnologías CCS. Se aprecia en general, un incremento de emisiones en este último caso debido a que el proceso de captura también genera emisiones que se suman al proceso general.



**Figura 9.6:** Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> de una planta típica de generación eléctrica.

Adaptación

Fuente: Adaptado de [8], [89]

Por otro lado, como ya se mencionó, los procesos de captura y utilización (*CCU*, en inglés) de CO<sub>2</sub> plantean utilizar este compuesto para convertirlo en una variedad de productos de mayor valor agregado a nivel industrial [5], como combustibles y productos químicos a partir de una materia prima sin valor, promoviendo el reciclaje y mejorando la imagen pública de las compañías involucradas en ello [90].

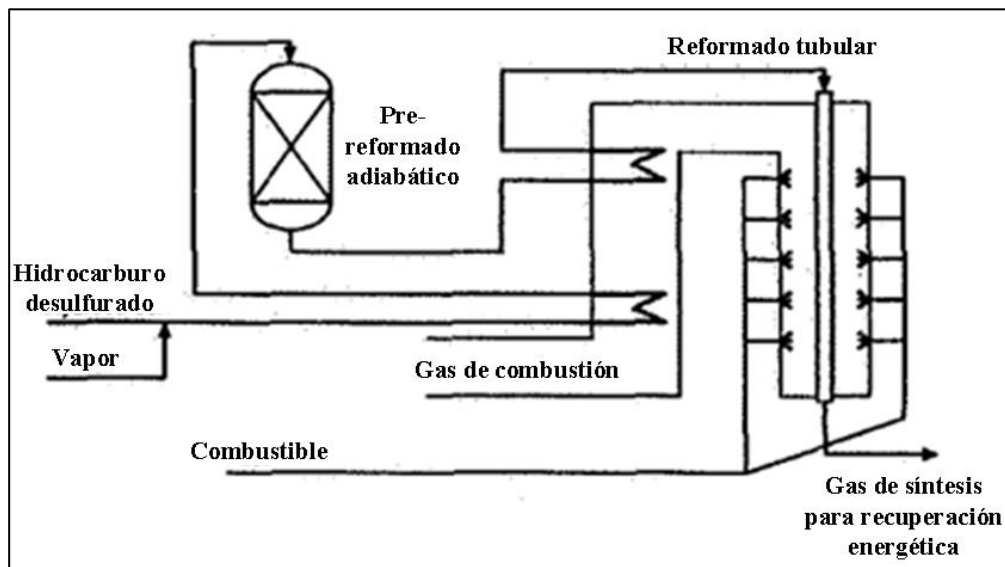
Sin embargo, existe polémica con respecto a los enfoques de *CCS* y *CCU*. Dowell [5] sostiene que las tecnologías *CCU* representan una distracción costosa, financiera y política, de la verdadera tarea de mitigación de estas emisiones. Sostiene que resulta más económico almacenar el CO<sub>2</sub> en un reservorio que transformarlo en productos, debido a su naturaleza química del CO<sub>2</sub> estable y que requiere de energía para su transformación química. Además, los productos obtenidos de dicha transformación igualmente van a devolver CO<sub>2</sub> al ambiente, de modo que no reduciría la contaminación, sino que sólo la ralentizaría. Sin embargo, hay trabajos recientes sobre la conversión catalítica de CO<sub>2</sub> en productos como metanol, DME, ácido fórmico, ácido carboxílico, policarbonato y demás [91] que resultan amigables al medio ambiente.

### 3.6. Tecnologías actuales de reformado

#### 3.6.1 Pre-Reformado

Los reactores de pre-reformado son tecnologías convencionales empleadas desde hace más de 50 años para minimizar la formación de carbón (coque) en los reactores aguas abajo de la unidad de pre-reformado. La alimentación de esta unidad son hidrocarburos parafínicos, olefinas y aromáticos y son convertidos principalmente a gas de síntesis [110]. El catalizador tiene estabilidad térmica, resistencia a la formación de coque, alta actividad a temperaturas moderadas 380-650°C [111]–[114] y presiones de 100-600 psia [114], [115]. Los catalizadores más usados son a base de níquel [29], [110], [111], [115].

La unidad de pre-reformado convencionalmente involucra uno o dos equipos de precalentamiento antes de ingresar al reactor [111], [116], un reactor adiabático [111], [114], [116]–[118] y un calentamiento posterior para enviar el gas de salida de este último flujo a la etapa de producción de gas de síntesis como se observa en la figura 3.7.



**Figura 9.7:** Reactor adiabático de pre-reformado convencional.

Fuente: Extraído de [111]

### 3.6.2 Reformado seco

Las publicaciones relacionadas al proceso de reformado seco están enfocadas en el desarrollo de catalizadores eficientes a bajas presiones y a distintas condiciones de temperatura como se nota en la tabla 3.15.

**Tabla 9.15:** Desarrollo de catalizadores basados en Nickel.

Catalizador	GHSV [mL/g]	Ratio CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	T [°C]	Conversión CH <sub>4</sub>	Conversión CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO
15% Ni/ZrO <sub>2</sub>	24,000	1	700	>85	>88	1
10%Ni/CeO <sub>2</sub>	13,400	1	760	67.05-82.82	80-90	0.85-0.90
5%Ni/ZrO <sub>2</sub> -C	NA	1	600	24	34	0.55-0.60
Ni/Mg(Al)O	8,000	1	800	95	98	0.93
10%Ni-7% CeO <sub>2</sub> /MgO	12,000	1	700	45	89	NA
2.33%Ni-4.66%Co/ZSM-5	60,000	1	700	56	63	0.84
1.2%Ni-1.8%Co/CeZr	NA	1	750	78	84	0.84
15%NiCeMgAl	48,000	1.04	800	98	82.5	0.79
3%(CoNi)/SiC-CeZrO <sub>2</sub>	NA	1	750	66	75	0.77

Fuente: Extraído de [49]

Por otro lado, existen estudios que mencionan el desarrollo de reactores de lecho fijo (*Fixed bed reactor*, en inglés), de membrana (*Membrane reactor*, en inglés), de transporte directo de membrana (*Membrane straight through transport reactor*, en inglés) o discontinuo (*Batch reactor*, en inglés) como se observa en la tabla 3.16.

**Tabla 9.16:** Reactores usados para el reformado seco de CO<sub>2</sub>.

Reactor	Catalizador	Formación de coque registrada
<i>FBR</i>	0.5 Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 0.5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si
<i>FBR &amp; MR</i>	Ni/MgO y Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si
<i>MR</i>	1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No
<i>FBR</i>	Ni	No
<i>BR</i>	11 % Ni/CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si
<i>BR</i>	20 % Ni/USY-zeolita	Si

<i>FBR</i>	Ca/Ni/K(Na)	No
<i>FBR</i>	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No
<i>FBR</i>	33 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No
<i>MSTTR</i>	Ni	Si

Fuente: Extraído de [44].

En suma, en esta sección se ha evaluado como las unidades de reformado seco que operan a temperaturas superiores a 700°C y a distintas composiciones de catalizador impactan en las conversiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, y los índices de H<sub>2</sub>/CO en los flujos de salida del reactor.

### 3.7. Tecnologías actuales de obtención de DME

Las publicaciones relacionadas al DME están concentradas en las tecnologías del reactor (30 %), las aplicaciones y propiedades del DME (12 %) y la catálisis del DME (58 %). De este último conjunto, 58 % se enfoca en la síntesis directa, 33% en síntesis indirecta y 9% en otras reacciones [33]. De modo que la tecnología predominantemente estudiada, se centra en la ruta directa para obtener DME, destacándose que se centran en diseños tanto de catalizadores como de unidades reactivas que abordan el concepto de catálisis bifuncional para formación de DME. Un motivo de por qué investigar la síntesis directa es debido a que a nivel de proceso solamente se utilizaría un solo reactor y se reduce la formación de productos intermedios como metanol [92].

A continuación, tenemos la tabla 3.17 que muestra las distintas tecnologías que se han ido desarrollado con respecto a la obtención de DME, a partir de *shale gas* [29], [93] metanol [94], biomasa [95] y otras materias primas que contengan materia orgánica. Asimismo, se muestran los nuevos catalizadores que se están desarrollando a distintos ratios de alimentación y las condiciones de temperatura y presión operación reportando distintos valores de conversión de CO, rendimiento o selectividad hacia DME.

**Tabla 9.17:** Condiciones de operación y de salida de reactores y catalizadores empleados en la síntesis directa e indirecta de DME.

Método de síntesis	Tipo de reactor	Catalizador	Temperatura [°C] / Presión [bar]	Ratio de alimentación	C, R o S	Fuente
Directo	Lecho empacado	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZSM-5	200-280/40	H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 56/28/5/5 % mol	80 (S)	[96]
		Cr/ZnO-S-H-ZSM-5	300, 325, 350/50	H <sub>2</sub> /CO=1.82 5.16 % mol CO <sub>2</sub>	50.84 (S)	[97]
		CZA/HBFZ	250/50	H <sub>2</sub> /CO = 2.24 4.8% mol CO <sub>2</sub>	67.9 (S)	[98]
		CuO-ZnO-MnO / SAPO-18	275/30	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 3/9/1	47 (C) 21 (R)	[99]
		Cu-Zn-Zr Cu-Zn-Al-Zr Katalco mezclado con zeolita	250/50	H <sub>2</sub> /CO=2.0	60 (S)	[100]
		CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	262/30	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> = 3/1	46.2 (C) 45.2 (S) 20.9 (R)	[101]
		Catalizadores de suspensión de Cu / Zn / Al	280/40	H <sub>2</sub> :CO = 1:1	54.32 (C) 69.74 (S)	[102]
		Mezcla de metanol y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25-240/76.5	H <sub>2</sub> /CO=0.45		
		Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O/HZSM-5	250/30	H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 36/36/18/10 % vol	61.1 (C), 38.7 (R)	[95]
		Indirecto	Micro Reactor lecho empacado	Nanositios de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250-400/2	MeOH = 0.84 ml/min
Nanositios $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	320/1			0.01-9.99mL/min MeOH	84 (C <sub>MeO</sub> <sub>H</sub> ) 82 (S)	[104]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial	300/16			0.55 mL/min MeOH	90 (C <sub>MeO</sub> <sub>H</sub> )	[105]



			100 (S)	
Nanocristales SAPO-11 (20–30 nm)	260/1	N <sub>2</sub> : MeOH = 240:1	19.6 (S)	[106]
fluoruro de aluminio (AlF <sub>3</sub> ) modificado HZSM-5	180/1	40 ml h <sup>-1</sup> MeOH	74 (C)	[39]

Nota: C [=] conversión en % de CO<sub>x</sub>, R [=] rendimiento en % de DME y S [=] selectividad hacia DME. Fuente: Adaptado de [33], [41], [107]

Chen et. al. [96] han llevado a cabo un estudio cinético y termodinámico sobre la producción de DME a través de la ruta de síntesis directa sobre un catalizador bifuncional Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 a diversas presiones y concluyen que la producción de DME se rige por dos factores diferentes ya sea que la reacción ocurra por encima o por debajo de 225°C. A las temperaturas más bajas (menores a 225°C), la reacción está dominada por la cinética química, mientras que para las temperaturas más altas (mayores a 225°C), el equilibrio termodinámico domina la reacción [108].

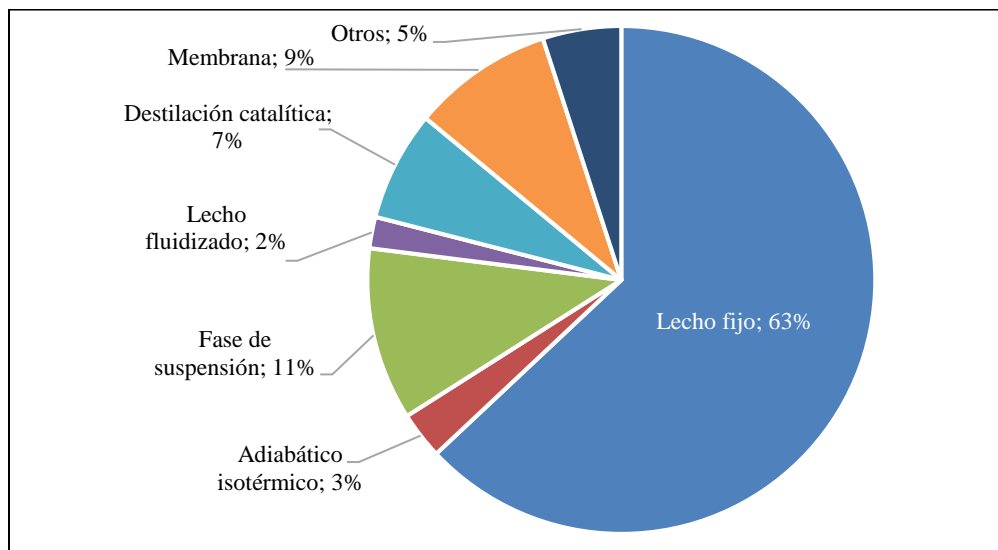
Asimismo, el desarrollo de las tecnologías de síntesis de DME es respaldada por la baja concentración de emisiones como resultado de la combustión del mismo. Según Fleisch et al [109], las emisiones de NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno), CO (monóxido de carbono), HNQ (hidrocarburo no quemado) y MP (material particulado) debido a la quema de DME son 0.11, 0.21, 0.12 y 0.001 g/kWh, valores sustancialmente menores a los estándares de emisiones contaminantes en la regulación japonesa, norteamericana y europea (véase Tabla 3.18).

**Tabla 9.18:** Estándares de emisiones contaminantes en g/kWh.

	NO <sub>x</sub>	CO	HNQ	MP
Regulación japonesa 2009	0.70	2.22	0.17	0.010
Regulación USA-2010	0.27	20.8	0.19	0.010
Regulación Europea 2013	0.40	1.50	0.13	0.010
Pruebas piloto de la quema de DME	0.11	0.21	0.12	0.001

Fuente: Extraído de [109].

Sin embargo, altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la alimentación al reactor de síntesis directa de DME, limitan la conversión de gas de síntesis; de modo que esta condición no es efectiva por el bajo rendimiento y selectividad hacia DME. Por ello, las investigaciones están orientadas a la ruta directa para la que aún no se ha encontrado una tecnología que pueda implementarse a escala industrial. La figura 3.8 muestra que la mayoría del desarrollo de tecnologías se da en los reactores de lecho empacado debido a que son equipos más sencillos de implementar y controlar.



**Figura 9.8:** Uso de diferentes sistemas de reactores para la síntesis de DME en la industria.

Fuente: Extraído de [33]

## CONCLUSIONES

De acuerdo a la investigación realizada en el marco teórico y el estado del arte, se concluye lo siguiente:

1. Los métodos de captura de CO<sub>2</sub> de las emisiones de una planta química no son tecnologías recientes; sin embargo, recientemente se han masificado proyectos que incorporan unidades de captura de CO<sub>2</sub> en distintas etapas de pre-, post- y oxidación durante los últimos 20 años. Dichos proyectos utilizan distintas tecnologías ya sea de adsorción o de absorción física o química.
2. Los procesos de absorción con aminas son tecnologías muy exploradas e implementadas para capturar CO<sub>2</sub>, usando solventes como MEA, DEA y MDEA en distintos proyectos de plantas de captura de CO<sub>2</sub>. Además, poseen un porcentaje de remoción de CO<sub>2</sub> superior al 90%, resultando más atractivos que los procesos de adsorción, aunque implica un mayor consumo de energía comparado a la absorción física. Por tanto, la selección de una tecnología de captura de CO<sub>2</sub> dependerá de la composición de CO<sub>2</sub> de las emisiones provenientes de procesos industriales y los costos asociados a los equipos y la operación de la unidad.
3. Las tecnologías actuales de obtención de DME a partir de la captura y utilización de CO<sub>2</sub> requieren de una etapa intermedia de producción de gas de síntesis para la factibilidad técnica del proceso, por tanto, adicional a las unidades de captura de CO<sub>2</sub>, se deberá considerar unidades de reformado (pre-reformado y reformado seco), además de la propia síntesis de DME.
4. Las unidades de pre-reformado y reformado seco son indispensables para obtener gas de síntesis a partir de CO<sub>2</sub> y gas natural como materias primas. La unidad de pre-reformado opera en un sistema adiabático en presencia de vapor de agua para minimizar la composición de hidrocarburos mas pesados que el etano. Para su operación se recomienda mantener la temperatura entre 380-650°C y la presión entre 100-600 psia usando un catalizador basado en níquel.

5. El reformado seco aún se encuentra en desarrollo de catalizadores que minimicen su desactivación. Sin embargo, algunas condiciones de operación para minimizar la formación de coque -una de las formas de desactivación- consideran agregar hidrógeno y/o agua, así como realizar la operación a temperaturas mayores a 300°C, bajos ratios molares de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> y bajas presiones.
6. Los reactores empleados para la síntesis directa de DME utilizan catalizadores basados en cobre-zinc-alumina como Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 o Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los más usados incluyen la configuración de lecho fijo debido a su alta selectividad hacia DME. Asimismo, se concluye que se debe operar a temperaturas superiores a 225°C y reducir la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación al reactor a niveles tales que se favorezcan tanto la conversión de CO e H<sub>2</sub> como la selectividad hacia DME.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Takeishi and Y. Wagatsuma, "Direct synthesis of dimethyl ether from carbon dioxide and from mixture of carbon dioxide and carbon monoxide over copper alumina catalysts prepared by using the sol-gel method," *Energy, Environ. Struct. Eng. Ser.*, vol. 3, no. Recent Advances in Energy and Environmental Management, pp. 134–136, 2016.
- [2] O. US EPA, "Overview of Greenhouse Gases," 2019. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [3] International Energy Agency (IEA), "CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2018 Highlights," *Int. energy agency*, vol. 1, no. 1, p. 164, 2018.
- [4] J. Lopes, L. Ruddock, and F. Riberiro, "Investment in Construction and Economic Growth in Developing Countries," *Build. Res. Inf.*, p. 12, 2002.
- [5] N. Mac Dowell, P. S. Fennell, N. Shah, and G. C. Maitland, "The role of CO<sub>2</sub> capture and utilization in mitigating climate change," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 7, no. 4, pp. 243–249, 2017.
- [6] Secretariat of the Convention on Biological Diversity, "An updated synthesis of the impacts of ocean acidification on marine biodiversity," 2014.
- [7] K. Isensee and L. Valdes, "GSDR 2015 Brief Ocean Acidification," 2015.
- [8] J. Wilcox, "Chapter 1: Introduction to Carbon Capture," in *Carbon Capture*, 2012, pp. 1–31.
- [9] S. Roy, A. Cherevotan, and S. C. Peter, "Thermochemical CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1938–1966, 2018.
- [10] O. US EPA, "Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases," Cambridge, 2014.
- [11] IPCC, "AR5 - Working Group 3, Mitigation of Climate Change - Contribution of Working Group III," 2014.
- [12] U. S. P. R. Arachchige, D. Kawan, L.-A. Tokheim, and M. C. Melaen, "Model

- Development for CO<sub>2</sub> in the Cement Industry,” *Int. J. Model. Optim.*, vol. 3, no. 6, pp. 535–540, 2013.
- [13] R. M. Andrew, “Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928-2017,” *Earth Syst. Sci. Data*, pp. 1–52, 2017.
- [14] T. word Bank, “GDP per capita (constant 2010 US\$),” 2019. [Online]. Available: [https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.PCAP.KD?end=2015&locations=ZJ-CL-BR-MX-CO-AR-PE&most\\_recent\\_year\\_desc=false&start=1960&view=chart](https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.PCAP.KD?end=2015&locations=ZJ-CL-BR-MX-CO-AR-PE&most_recent_year_desc=false&start=1960&view=chart). [Accessed: 08-Sep-2019].
- [15] Global Cement, “South American cement focus,” *Global Cement*, 2013. [Online]. Available: <https://www.globalcement.com/magazine/articles/810-south-american-cement-focus>. [Accessed: 01-Oct-2019].
- [16] H. A. Patel, J. Byun, and C. T. Yavuz, “Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1303–1317, 2017.
- [17] L. Zhang, H. Zhang, W. Ying, and D. Fang, “Dehydration of methanol to dimethyl ether over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Intrinsic kinetics and effectiveness factor,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 91, no. 9, pp. 1538–1546, 2013.
- [18] A. Bakhtyari and M. R. Rahimpour, “Methanol to Dimethyl Ether,” in *Methanol: Science and Engineering*, Elsevier B.V., 2017, pp. 281–311.
- [19] Paxair, “Dimethyl Ether Safety Data Sheet P-4589,” 2015.
- [20] E. F. Sousaaguiar and L. G. Appel, “Catalysis involved in dimethylether production and as an intermediate in the generation of hydrocarbons via FischerTropsch synthesis and MTG process,” *Catalysis*, vol. 23, pp. 284–315, 2011.
- [21] S. P. Naik, T. Ryu, V. Bui, J. D. Miller, N. B. Drinnan, and W. Zmierzak, “Synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 1, pp. 362–368, 2011.
- [22] E. Catizzone, G. Bonura, M. Migliori, F. Frusteri, and G. Giordano, “CO<sub>2</sub> recycling to dimethyl ether: State of the art and perspectives,” *Molecules*, vol. 23, no. 1, pp. 1–28, 2018.
- [23] M. C. Bauer and A. Kruse, “The use of dimethyl ether as an organic extraction solvent for biomass applications in future biorefineries: A user-oriented review,” *Fuel*, vol. 254, no. February, p. 115703, 2019.
- [24] T. Innovation, M. H. Industries, and M. Corporation, “A Feasibility study report for a

DME project in Iceland,” 2010.

- [25] G. de França Lopes, L. Bonfim-Rocha, L. M. de Matos Jorge, and P. R. Paraíso, “Dimethyl Ether Production from Sugarcane Vinasse: Modeling and Simulation for a Techno-economic Assessment,” *Bioenergy Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 397–410, 2020.
- [26] G. F. Froment, K. B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed. Manchester: Wiley, 2011.
- [27] Z. Nie, H. Liu, D. Liu, W. Ying, and D. Fang, “Intrinsic kinetics of dimethyl ether synthesis from syngas,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 14, no. 1, pp. 22–28, 2005.
- [28] M. De Falco, M. Capocelli, and G. Centi, “Dimethyl ether production from CO<sub>2</sub> rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 400–409, 2016.
- [29] C. Mevawala, Y. Jiang, and D. Bhattacharyya, “Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes,” *Appl. Energy*, vol. 204, pp. 163–180, 2017.
- [30] F. C. F. Marcos, J. M. Assaf, and E. M. Assaf, “Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> into methanol and dimethyl ether over Cu-X/V-Al PILC (X=Ce and Nb) catalysts,” *Catal. Today*, vol. 289, pp. 173–180, 2016.
- [31] M. Farsi, M. Fekri Lari, and M. R. Rahimpour, “Development of a green process for DME production based on the methane tri-reforming,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 106, pp. 9–19, 2020.
- [32] M. Farsi, A. Hallaji Sani, and P. Riasatian, “Modeling and operability of DME production from syngas in a dual membrane reactor,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 112, pp. 190–198, 2016.
- [33] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, and M. R. Rahimpour, “Dimethyl Ether: A Review of Technologies and Production Challenges,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2014.
- [34] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, “Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 10, pp. 2507–2514, 2008.
- [35] G. Moradi, F. Yaripour, H. Abbasian, and M. Rahmanzadeh, “Intrinsic reaction rate and the effects of operating conditions in dimethyl ether synthesis from methanol

- dehydration,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 5, pp. 1435–1440, 2010.
- [36] T. N. Do and J. Kim, “Process development and techno-economic evaluation of methanol production by direct CO<sub>2</sub> hydrogenation using solar-thermal energy,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 33, no. May, pp. 461–472, 2019.
- [37] C. Ortega, M. Rezaei, V. Hessel, and G. Kolb, “Methanol to dimethyl ether conversion over a ZSM-5 catalyst: Intrinsic kinetic study on an external recycle reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 347, no. April, pp. 741–753, 2018.
- [38] K. S. Ha *et al.*, “New reaction pathways and kinetic parameter estimation for methanol dehydration over modified ZSM-5 catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 395, no. 1–2, pp. 95–106, 2011.
- [39] Q. Yang, M. Kong, Z. Fan, X. Meng, J. Fei, and F. Xiao, “Aluminum Fluoride Modified HZSM-5 Zeolite with Superior Performance in Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol,” 2012.
- [40] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, and G. Bonura, “Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 162, pp. 57–65, 2015.
- [41] U. Mondal and G. D. Yadav, “Perspective of dimethyl ether as fuel: Part II- Analysis of reactor systems and industrial processes,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, no. xxxx, pp. 1–18, 2019.
- [42] X. Luo, M. Wang, E. Oko, and C. Okezue, “Simulation-based techno-economic evaluation for optimal design of CO<sub>2</sub> transport pipeline network,” *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 610–620, 2014.
- [43] P. Balasubramanian, I. Bajaj, and M. M. F. Hasan, “Simulation and optimization of reforming reactors for carbon dioxide utilization using both rigorous and reduced models,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 23, no. October 2017, pp. 80–104, 2018.
- [44] K. Z. Yang and F. Twaiq, “Modelling of the dry reforming of methane in different reactors: a comparative study,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 122, no. 2, pp. 853–868, 2017.
- [45] B. V. Ayodele and C. K. Cheng, “Process modelling, thermodynamic analysis and optimization of dry reforming, partial oxidation and auto-thermal methane reforming for hydrogen and syngas production,” *Chem. Prod. Process Model.*, vol. 10, no. 4, pp. 211–220, 2015.



- [46] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M. J. Illán-Gómez, and M. C. Román-Martínez, “Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 54–59, 2009.
- [47] W. J. Jang, J. O. Shim, H. M. Kim, S. Y. Yoo, and H. S. Roh, “A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties,” *Catal. Today*, pp. 15–26, 2019.
- [48] B. Abdullah, N. Azeanni, A. Ghani, and D. N. Vo, “Recent Advances in Dry Reforming of Methane over Ni-based Catalysts,” *J. Clean. Prod.*, 2017.
- [49] B. Abdullah, N. A. Abd Ghani, and D. V. N. Vo, “Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts,” *J. Clean. Prod.*, vol. 162, pp. 170–185, 2017.
- [50] K. Herrera Delgado, L. Maier, S. Tischer, A. Zellner, H. Stotz, and O. Deutschmann, “Surface reaction kinetics of steam- and CO<sub>2</sub>-reforming as well as oxidation of methane over nickel-based catalysts,” *Catalysts*, vol. 5, no. 2, pp. 871–904, 2015.
- [51] S. Elnashaie, A. Adris, M. Soliman, and A. Al-Ubaid, “Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas Using Heterogeneous Models,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 70, no. 11, 1992.
- [52] Doe/Netl, “Advanced Carbon Dioxide Capture R & D Program : Technology Update,” no. May, p. 716, 2013.
- [53] M. Thiels, D. S. H. Wong, C. H. Yu, J. L. Kang, S. S. Jang, and C. S. Tan, “Modelling and Design of Carbon Dioxide Absorption in Rotating Packed Bed and Packed Column,” *IFAC-PapersOnLine*, vol. 49, no. 7, pp. 895–900, 2016.
- [54] R. Allam *et al.*, “Capture of CO<sub>2</sub>,” in *Carbon Capture and Storage*, 1st ed., New York: Cambridge University Press, 2005, pp. 117–190.
- [55] S. D. Kenarsari *et al.*, “Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 45, pp. 22739–22773, 2013.
- [56] J. Ogden and N. Johnson, “Techno-economic analysis and modeling of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage (CCS) technologies,” in *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture and Storage Technology*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010, 2010, pp. 27–63.
- [57] D. M. D’Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, “Carbon dioxide capture: Prospects for new materials,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 35, pp. 6058–6082, 2010.
- [58] J. H. Han, Y. C. Ahn, J. U. Lee, and I. B. Lee, “Optimal strategy for carbon capture

- and storage infrastructure: A review,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 8, pp. 975–984, 2012.
- [59] M. P., “Advanced absorption processes and technology for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture in power plants,” in *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture and Storage Technology*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010, 2010.
- [60] A. Bosoaga, O. Masek, and J. E. Oakey, “CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Cement Industry,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 133–140, 2009.
- [61] C. L. William and J. P. Gary, “Production engineering,” in *Standard handbook of petroleum & natural gas engineering*, 2nd ed., vol. 53, no. 9, W. C. Lyons and G. J. Plisga, Eds. 2019, pp. 1048–1494.
- [62] J. N. Knudsen, J. N. Jensen, P. J. Vilhelmsen, and O. Biede, “Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 783–790, 2009.
- [63] A. Cousins, A. Cottrell, A. Lawson, S. Huang, and P. H. M. Feron, “Model verification and evaluation of the rich-split process modification at an Australian-based post combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant,” *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 9–19, 2012.
- [64] N. Enaasen, H. Marie, and M. Hillestad, “Dynamic simulation of post-combustion CO<sub>2</sub> capture for flexible operation of the Brindisi pilot plant,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 48, pp. 204–215, 2016.
- [65] P. Casero, F. García-peña, and P. Coca, “ELCOGAS Pre-Combustion carbon capture pilot. Real experience of commercial technology,” *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 6374–6382, 2013.
- [66] H. Yu *et al.*, “Aqueous Ammonia Based Post Combustion Capture : Results from pilot plant operation , challenges and further opportunities,” *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 6256–6264, 2013.
- [67] J. Gaspar, M. Waseem, E. Ask, B. Langseth, and T. Hansen, “A Low Energy Aqueous Ammonia CO<sub>2</sub> Capture Process,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 614–623, 2014.
- [68] K. A. Mumford, Y. Wu, K. H. Smith, and G. W. Stevens, “Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 9, no. 2, pp. 125–

141, 2015.

- [69] T. Wilberforce, A. Baroutaji, B. Soudan, A. H. Al-almi, and A. Ghani, “Outlook of carbon capture technology and challenges,” *Sci. Total Environ.*, vol. 657, pp. 56–72, 2019.
- [70] N. E. T. Laboratory, “Post-Combustion Carbon Dioxide Capture R&D Efforts,” in *DOE/NETL Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program: Technology Update-May 2013*, May 2013., no. May, NETL, 2013, pp. 60–70.
- [71] C. F. Martín *et al.*, “Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 14, pp. 5475–5483, 2011.
- [72] M. C. Romano, P. Chiesa, and G. Lozza, “Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 5, pp. 785–797, 2010.
- [73] L. O. Nord, R. Anantharaman, and O. Bolland, “Design and off-design analyses of a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process in a natural gas combined cycle power plant,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 3, no. 4, pp. 385–392, 2009.
- [74] M. Van Der Speka and A. Ramirez, “A structured approach for selecting carbon capture process models. A case study on monoethanolamine,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 1287–1295, 2014.
- [75] R. Anantharaman *et al.*, “D3.2 CEMCAP framework for comparative techno-economic analysis of CO<sub>2</sub> capture from cement plants,” p. 81, 2017.
- [76] T. Hills, D. Leeson, N. Florin, and P. Fennell, “Carbon Capture in the Cement Industry: Technologies, Progress, and Retro fitting,” 2016.
- [77] M. Voldsund *et al.*, “Comparison of technologies for CO<sub>2</sub> capture from cement production—Part 1: Technical evaluation,” *Energies*, vol. 12, no. 3, 2019.
- [78] D. J. Barker, S. A. Turner, P. A. Napier-moore, M. Clark, and J. E. Davison, “CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 87–94, 2009.
- [79] X. Liang and J. Li, “Assessing the value of retrofitting cement plants for carbon capture: A case study of a cement plant in Guangdong , China,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 64, pp. 454–465, 2012.
- [80] M. T. Ho, G. W. Allinson, and D. E. Wiley, “Comparison of MEA capture cost for

- low CO<sub>2</sub> emissions sources in Australia,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. 1, pp. 49–60, 2011.
- [81] B. D. Koring, K.; Hoenig, V.; Hoppe, H.; Horsch, J.; Suchak, C.; Klevenz, V.; Emberger, “Deployment of CCS in the Cement Industry,” *IEAGHG: Cheltenham*, no. December, p. 139, 2013.
- [82] Element Energy, Carbon Counts, PSE, Imperial College, and University of Sheffield, “Demonstrating CO<sub>2</sub> Capture in the UK Cement, Chemicals, Iron and Steel and Oil Refining Sectors by 2025: A Techno-Economic Study,” 2014.
- [83] N. Rodríguez, R. Murillo, and J. C. Abanades, “CO<sub>2</sub> capture from cement plants using oxyfired precalcination and/ or calcium looping,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 2460–2466, 2012.
- [84] F. M. Baena-moreno, M. Rodríguez-galán, F. Vega, B. Alonso-fariñas, L. F. V. Arenas, and B. Navarrete, “Carbon capture and utilization technologies: A literature review and recent advances,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–31, 2018.
- [85] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, “Catalytic CO<sub>2</sub> conversion to organic carbonates with alcohols in combination with,” no. I, pp. 2830–2845, 2014.
- [86] H. H. Khoo, J. Bu, R. L. Wong, S. Y. Kuan, and P. N. Sharratt, “Carbon capture and utilization: preliminary life cycle CO<sub>2</sub>, energy, and cost results of potential mineral carbonation,” vol. 4, pp. 2494–2501, 2011.
- [87] E. Nduagu, J. Bergerson, and R. Zevenhoven, “Life cycle assessment of CO<sub>2</sub> sequestration in magnesium silicate rock – A comparative study,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 55, pp. 116–126, 2012.
- [88] C. Fernández-Dacosta, L. Shen, W. Schakel, A. Ramirez, and G. J. Kramer, “Potential and challenges of low-carbon energy options: Comparative assessment of alternative fuels for the transport sector,” *Appl. Energy*, vol. 236, no. October 2018, pp. 590–606, 2019.
- [89] IPCC, *Carbon dioxide capture and storage*, vol. 49. 2005.
- [90] G. Centi and S. Perathoner, “Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels,” *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 191–205, 2009.
- [91] I. Omae, “Aspects of carbon dioxide utilization,” *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp.

33–52, 2006.

- [92] G. Bonura *et al.*, “Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Catal. Today*, vol. 228, pp. 51–57, 2014.
- [93] C. Mevawala, Y. Jiang, and D. Bhattacharyya, “Techno-economic optimization of shale gas to dimethyl ether production processes via direct and indirect synthesis routes,” *Appl. Energy*, vol. 238, no. September 2018, pp. 119–134, 2019.
- [94] F. Samimi, M. Bayat, D. Karimipourfard, M. R. Rahimpour, and P. Keshavarz, “A novel axial-flow spherical packed-bed membrane reactor for dimethyl ether synthesis: Simulation and optimization,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 13, pp. 42–51, 2013.
- [95] H. Zuo, D. Mao, X. Guo, and J. Yu, “Highly efficient synthesis of dimethyl ether directly from biomass-derived gas over Li-modified Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalyst,” *Renew. Energy*, 2017.
- [96] W. Chen, B. Lin, H. Lee, and M. Huang, “One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO<sub>2</sub> with high space velocity,” *Appl. Energy*, vol. 98, pp. 92–101, 2012.
- [97] G. Yang, M. Thongkam, T. Vitidsant, and Y. Yoneyama, “A double-shell capsule catalyst with core – shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> containing syngas,” *Catal. Today*, vol. 171, no. 1, pp. 229–235, 2011.
- [98] W. Yan, W. Wen-li, C. Yue-xian, Z. Jia-jun, and L. I. Rui-feng, “Synthesis of dimethyl ether from syngas using a hierarchically porous composite zeolite as the methanol dehydration catalyst,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 873–880, 2013.
- [99] Z. Mno and A. A. M. Sánchez-contador, “Catalyst configuration for the direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation on CuO–ZnO–MnO/SAPO-18 catalysts,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 124, no. 1, pp. 401–418, 2018.
- [100] J. H. Flores, D. P. B. Peixoto, L. G. Appel, R. R. De Avillez, and M. I. Pais, “The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas,” *Catal. Today*, vol. 172, no. 1, pp. 218–225, 2011.
- [101] F. Zha, H. Tian, J. Yan, and Y. Chang, “Multi-walled carbon nanotubes as catalyst promoter for dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation,” *Appl. Surf. Sci.*,

2013.

- [102] K. Sun, P. Wang, Z. Bian, and W. Huang, "An investigation into the effects of different existing states of aluminum isopropoxide on copper-based catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from syngas," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 534–540, 2018.
- [103] S. Y. Hosseini and M. R. Khosravi-nikou, "Synthesis and characterization of nano-sized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for investigation the effect of temperature on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether," vol. 7036, no. April, pp. 3–10, 2016.
- [104] O. Rahmanpour, A. Shariati, M. Reza, and K. Nikou, "New Method for Synthesis Nano Size  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether," vol. 3, no. 2, pp. 2–5, 2012.
- [105] M. Mollavali, F. Yaripour, H. Atashi, and S. Sahebdehfar, "Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 9, pp. 3265–3273, 2008.
- [106] Z. Chen *et al.*, "Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether," *Catal. Commun.*, 2017.
- [107] U. Mondal and G. D. Yadav, "Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, no. February 2019, pp. 1–22, 2019.
- [108] CIRCC, Ed., "Carbon Dioxide Conversion in High Temperature Reactions," in *Reaction Mechanism Carbon Dioxide Conversion*, 1st ed., Bari: Springer, 2015.
- [109] T. H. Fleisch, A. Basu, and R. A. Sills, "Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 9, pp. 94–107, 2012.
- [110] J. Boon and E. Dijk, "Adiabatic Diesel Pre-reforming Literature Survey," p. 47, 2008.
- [111] R. Vannby and S. E. L. W. Madsen, "Adiabatic Preforming," *AIChE J.*, vol. 32, no. 2, pp. 122–128, 1991.
- [112] K. Ahmed and K. Foger, "CA2393871A1 Systeme de pile a comsbutible fuel cell system," CA2393871A1, 2001.
- [113] D. Garg and S. Nataraj, "EP1616838A2 Catalyst, process and apparatus for the adiabatic pre-reforming of natural gas," EP1616838A2, 1998.
- [114] F. D. Lomax, R. A. Zakaria, M. Lyubovsky, and S. C. Leviness, "US8591861B2 Hydrogenating pre-reformer in synthesis gas production processes," US8591861B2,

2006.

- [115] I. Graydon, E. Beatty, S. Paul, M. N. Us, and J. A. Hauck, “US7427388B2 Process for improving prereforming and reforming of natural gas containing higher hydrocarbon along with methane,” US7427388B2, 2006.
- [116] T. Kang, R. A. Gagliano, P. Pranda, and A. Iranshahi, “US10584052B2 Enhanced water heat recovery using a pre-reformer combined with oxygen and fuel pre-heating for combustion,” US10584052B2, 2020.
- [117] T. Inui and T. Kawaguchi, “US2005176831A1 Steam reforming system,” US2005176831A1, 2005.
- [118] T. Rostrup-Nielsen, B. J. Hansen, and P. Nehter, “WO2013178430A1 Pre-reforming of sulfur-containing fuels to produce syngas for use in fuel cell system,” WO2013178430A1, 2013.