Estudio de la producción industrial de ácido fórmico mediante simulación de procesos

Amira G. Serpa[1], Ana M. Cuezzo[1,2], Paula Z. Araujo[1] y Fernando D. Mele[1,2]

[1] Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. Av. Independencia 1800, T4002 San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina
[2] Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CCT CONICET NOA Sur, Crisóstomo Álvarez 722, T4000 San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina
amira.serpa15@gmail.com
acuezzo@herrera.unt.edu.ar
paraujo@herrera.unt.edu.ar
fmele@herrera.unt.edu.ar

Resumen. Este trabajo pertenece a un proyecto más amplio que tiene como objetivo tanto la captura de CO_2 procedente de la industria sucroalcoholera del Noroeste Argentino para su conversión en diversos productos químicos y combustibles, como nuevas estrategias para la disminución de las emisiones de CO_2 y la consecuente mitigación del cambio climático. En este estudio, el producto de interés es el ácido fórmico, el cual es reconocido como uno de los materiales de almacenamiento de hidrógeno más prometedores, especialmente para aplicaciones de energía portátil. Además, es ampliamente utilizado como conservante, insecticida y precursor industrial en procesos sintéticos de otros productos. La producción de ácido fórmico se modela y simula con el soporte de una herramienta computacional de simulación de procesos, UniSim® Design (Honeywell), evaluando indicadores técnicos de desempeño. Los resultados obtenidos permiten definir el *flowsheet* del proceso, las condiciones de operación y verificar la factibilidad de esta ruta química como una alternativa para el aprovechamiento de las emisiones industriales de CO_2, con el beneficio ambiental potencial que esto conlleva.

Palabras clave: captura y utilización de carbono; biorrefinerías; hidrogenación catalítica; *software* de simulación; diseño de procesos.

1 Introducción

La concentración de CO_2 en la atmósfera ha alcanzado niveles sin precedentes debido al crecimiento demográfico, la intensificación de la actividad industrial y el uso de combustibles fósiles [1]. El desafío de combatir el cambio climático resultante requiere la descarbonización en todos los sectores y el desarrollo de diversas estrategias para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, como el uso de fuentes de energía renovables [2], mejoras en la eficiencia energética [3] y la

integración de tecnologías de captura-almacenamiento (CCS) y captura-utilización de carbono (CCU) [4].

En particular, la utilización de CO_2 para producir compuestos químicos de valor añadido y portadores de energía permite una mayor eficiencia en el uso de recursos y una reducción en las emisiones de carbono, mediante el reciclaje de CO_2. La conversión y valorización del CO_2 capturado, a través del proceso de hidrogenación, se centra en la síntesis de productos químicos verdes C1, como el gas natural sintético, el ácido fórmico y el metanol [5]. Uno de los desafíos clave en el proceso de hidrogenación de CO_2 es encontrar una fuente de H_2 renovable, con el fin de evitar la generación adicional de emisiones de CO_2. Otro reto para el proceso de hidrogenación es identificar los catalizadores que promueven la selectividad del producto y cómo se puede mejorar su rendimiento para alcanzar las especificaciones del producto y la conversión de CO_2 deseadas [6].

El ácido fórmico, el ácido carboxílico más simple, es un producto que atrae cada vez más la atención como compuesto químico de plataforma, con múltiples aplicaciones industriales y fuente sostenible de hidrógeno [7]. Su alta capacidad volumétrica de 53 kg_{H_2}/m^3 y, su fácil almacenamiento y transporte en condiciones ambientales, lo potencian como un candidato prometedor como portador de energía. Actualmente, la obtención del ácido fórmico se desarrolla mediante la síntesis del monóxido de carbono, sin embargo, hay una tendencia a una producción directa y sustentable a partir del CO_2 [8], [9].

La industria sucroalcoholera produce grandes emisiones de CO_2 como resultado de la combustión del bagazo de la caña de azúcar para generar vapor y energía eléctrica en los sistemas de cogeneración. En los ingenios con destilería anexa, durante la etapa de fermentación de jugos y melazas también se producen emisiones de CO_2. Así, este CO_2 biogénico (no fósil) es una materia prima de gran potencial para la producción de compuestos químicos C1 verdes; además, los excedentes energéticos de la quema del bagazo constituyen una fuente de energía renovable para las etapas de captura y transformación de CO_2.

La integración de las biorrefinerías de caña de azúcar con la producción de compuestos C1 presenta un valioso potencial y da origen a diferentes esquemas novedosos de producción sin gran desarrollo en la literatura. De este modo, la originalidad de este trabajo es la integración entre un ingenio con destilería anexa y una planta de captura de carbono postcombustión y transformación a ácido fórmico, incluyendo un análisis detallado de cada etapa del proceso. A partir de la ruta química seleccionada, se diseña el proceso de producción del ácido fórmico con el soporte de un simulador de procesos. Los datos obtenidos de las simulaciones permiten definir las condiciones de operación adecuadas y verificar la factibilidad de esta tecnología para el aprovechamiento de las emisiones industriales de CO_2. Los resultados podrían ser utilizados en estudios posteriores de optimización multicriterio: económico, medioambiental y energético.

2 Metodología

La simulación de procesos químicos es una herramienta muy útil que proporciona información para el análisis de procesos [10], ayuda a identificar oportunidades de mejora y optimización y, facilita la evaluación de diferentes configuraciones, condiciones de operación y estrategias de control en busca de maximizar la eficiencia y la rentabilidad de las diferentes rutas de producción.

En este trabajo, el *software* de simulación UniSim® Design R490 [11] se ha utilizado para modelar y simular los procesos de electrólisis de agua, captura y purificación de CO_2 y, producción de ácido fórmico. Los datos integrados de balance de masa y energía se han empleado posteriormente para evaluar el caso considerado desde una perspectiva técnica, y el diseño del proceso se ha validado con base en datos de la literatura científica.

El esquema del proceso propuesto para la producción de ácido fórmico a partir de CO_2 de gases de caldera se muestra en la Fig. 1. Se destacan las principales corrientes de entrada y salida y, además, se visualizan tres secciones interconectadas: la unidad de producción de hidrógeno, la unidad de captura de CO_2, y la unidad de síntesis de ácido fórmico. Estas unidades se integran a una biorrefinería de caña de azúcar, lo que permite la producción sostenible de ácido fórmico a partir de un gas residual de la industria sucroalcoholera y la utilización de fuentes de energía renovables.

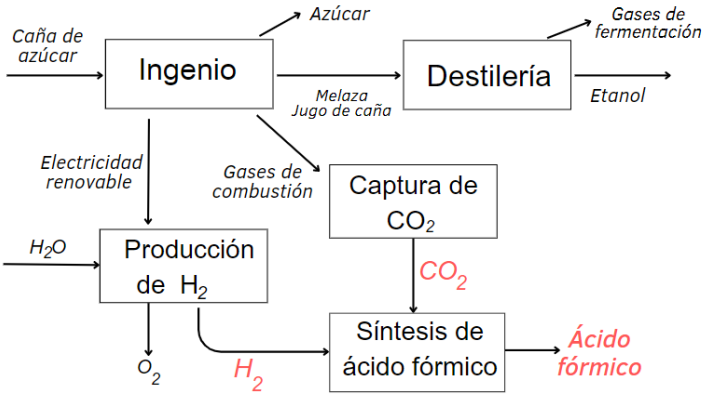

Fig. 1. Esquema conceptual del proceso CO_2-ácido fórmico propuesto.

Los balances de materia y energía resultantes de la simulación del proceso sustentan el cálculo de los siguientes indicadores técnicos seleccionados, los cuales representan diferentes aspectos del proceso relevantes para la evaluación de la ruta de producción de ácido fórmico.

Recuperación de CO_2. Se calcula el porcentaje de CO_2 recuperado en la unidad de captura en relación a la cantidad total de CO_2 que ingresa en la corriente de gases de combustión, como se define en la ecuación (1):

$$Rec_{CO_2} = \left(\frac{CO_{2,s}}{CO_{2,e}}\right)_C \quad (1)$$

donde $CO_{2,e}$ es el caudal molar de CO_2 que ingresa a la sección de captura en la corriente de gases de combustión y $CO_{2,s}$ es el caudal molar de CO_2 capturado en esta sección.

Materias primas convertidas.

Estos indicadores evalúan:

(i) La cantidad de CO_2 convertido en ácido fórmico (FA) en el reactor, siguiendo la ecuación (2):

$$Conv_{REA} = \frac{FA_s - FA_e}{CO_{2,e}} \quad (2)$$

donde FA_e y $CO_{2,e}$ son los caudales molares de ácido fórmico y CO_2 que ingresan al reactor y, FA_s es el caudal molar de salida de ácido fórmico del reactor.

(ii) el CO_2 que transforma en ácido fórmico en el proceso, siguiendo la ecuación (3)

$$Conv_{PROC} = \frac{FA_s - FA_e}{CO_{2,e}} \quad (3)$$

donde FA_e y $CO_{2,e}$ son los caudales molares de ácido fórmico y CO_2 que ingresan al proceso y, FA_s es el caudal molar de salida de ácido fórmico del proceso.

(iii) el CO_2 y el H_2 que se transforman en producto en la unidad de síntesis. Se expresan como un porcentaje de la cantidad total de CO_2 e H_2 que se alimentan al reactor, como materias primas, siguiendo las ecuaciones (4) y (5).

$$Conv_{CO_2} = \left(\frac{CO_{2,e} - CO_{2,s}}{CO_{2,e}}\right)_P \quad (4)$$

$$Conv_{H_2} = \left(\frac{H_{2,e} - H_{2,s}}{H_{2,e}}\right)_P \quad (5)$$

donde $CO_{2,e}$ y $H_{2,e}$ son los caudales molares de CO_2 e H_2 que ingresan al reactor y, $CO_{2,s}$ y $H_{2,s}$ son los caudales molares de salida del proceso de CO_2 e H_2.

Rendimiento específico de producto. Es la cantidad de ácido fórmico que se obtiene como producto por mol de CO_2 consumido en el proceso expresado en porcentaje.

Consumo de energía. Es el aporte de energía al proceso en unidades de kW. Comprende los consumos térmicos en los servicios de calefacción y refrigeración, y el consumo de potencia eléctrica.

3 Resultados y discusión

Previamente a presentar los resultados de los indicadores técnicos obtenidos, se expone el caso de estudio con los modelos termodinámicos propuestos para la simulación del proceso y las condiciones de operación seleccionadas en cada unidad de operación.

Unidad de captura de CO_2

La fuente de CO_2 contemplada en este trabajo son los gases residuales del sector de cogeneración de la industria sucroalcoholera. Se desprecia el CO_2 producido en la etapa de fermentación alcohólica ya que representa, en promedio, el 4% del total de las emisiones de CO_2 biogénico de esta industria. La composición de los gases de combustión se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición másica de los gases de combustión de los ingenios de Tucumán [12].

	CO_2	**O_2**	**CO**	**N_2**	**H_2O**
%m/m	14,1	7,77	0,0204	63,1	15,0

El CO_2 se recupera de los gases de combustión mediante absorción química con aminas, sistema ya propuesto por Cuezzo y col. [13]. Para la simulación, se seleccionó el paquete termodinámico *Amine Package* con el modelo semiempírico de Kent-Eisenberg [14]. En la Fig. 2 se muestran las etapas del proceso de captura de CO_2.

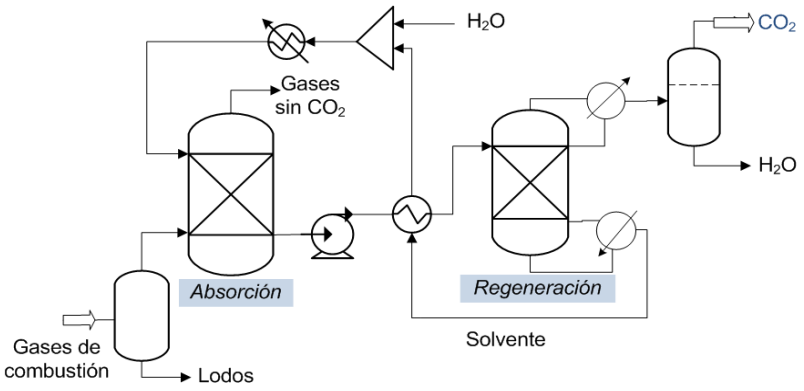

Fig. 2. Diagrama de flujo de la unidad de captura de CO_2.

A la salida de las chimeneas de caldera se encuentra un *scrubber*, que retiene el material particulado que se arrastra en el proceso de combustión del bagazo de caña de azúcar. Luego, los efluentes gaseosos ingresan en la parte inferior de la columna de absorción, mientras que una solución de monoetanolamina (MEA) se alimenta en la parte superior de dicha columna. A lo largo de la columna, la amina reacciona con el CO_2 presente en los gases y, por su parte superior, sale un gas con bajo nivel de CO_2. El disolvente enriquecido en CO_2 que se extrae por la parte inferior de la columna de

absorción, se envía hacia la columna de regeneración después de ser precalentado por la corriente de amina regenerada. La columna de regeneración incluye un hervidor y un condensador. En el hervidor se utiliza energía para revertir la reacción entre la amina y el CO_2. El vapor de agua contenido en la corriente gaseosa de la columna de regeneración se condensa y se reintroduce en la columna. El disolvente regenerado se recircula hacia la columna de absorción después de precalentar el disolvente enriquecido en CO_2. El gas recuperado en la parte superior de la columna de regeneración está compuesto principalmente por CO_2 y vapor de agua. Este flujo gaseoso es posteriormente sometido a un proceso de deshidratación en un equipo flash. El CO_2 capturado se alimenta a la unidad de síntesis de ácido fórmico.

Unidad de producción de H_2

Para la producción de hidrógeno se selecciona un proceso de electrólisis alcalina del agua debido a que es la tecnología con mayor madurez tecnológica [15]. Además, se considera que la eficiencia energética de este proceso es 50 kWh/kg_{H_2} [16] y se utiliza una fuente renovable de electricidad. La unidad de electrólisis se modela con un reactor de conversión acoplado a un separador de O_2 e H_2. En el electrolizador, se necesita una corriente de 2360 kg/h de agua. El electrolizador consume 13.100 kW de electricidad y produce el hidrógeno requerido y 2097 kg/h de oxígeno de calidad industrial, como subproducto. Se supone que el oxígeno se pone a disposición del mercado, sin ningún acondicionamiento adicional de la corriente. La electricidad renovable proviene de los sistemas de cogeneración del ingenio anexo.

Unidad de síntesis de ácido fórmico

El proceso seleccionado para la producción de ácido fórmico a partir de la hidrogenación de CO_2 capturado se adapta del diseño descrito por Barbera y col. [8], diseñándose un nuevo *flowsheet*. La unidad de síntesis de ácido fórmico se puede dividir en subsecciones: (i) acondicionamiento de las materias primas, (ii) reacción, (iii) separación y purificación del producto. La Fig. 3 muestra el diagrama de flujo del proceso. Para el cálculo de las propiedades del líquido se seleccionó el modelo de coeficientes de actividad NRTL [17] y, teniendo en cuenta la alta presión de reacción, se eligió la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong para modelar el comportamiento de la fase vapor no ideal.

La corriente de alimentación de CO_2 que proviene de la sección de captura ingresa a un sistema de cinco etapas en serie de compresión con interenfriamiento donde se comprime el gas hasta una presión final de 105 bar. En cada una de las etapas intermedias de enfriamiento, se lleva la corriente hasta una temperatura de 50 °C. Se supone que los compresores funcionan con una eficiencia isentrópica del 75% y que los intercambiadores de calor trabajan sin pérdida de carga.

La corriente de H_2 proveniente del electrolizador ingresa a la etapa de acondicionamiento a 30 bar de presión y temperatura ambiente. Se comprime en dos pasos con enfriamiento intermedio, hasta la presión de operación del reactor (105 bar).

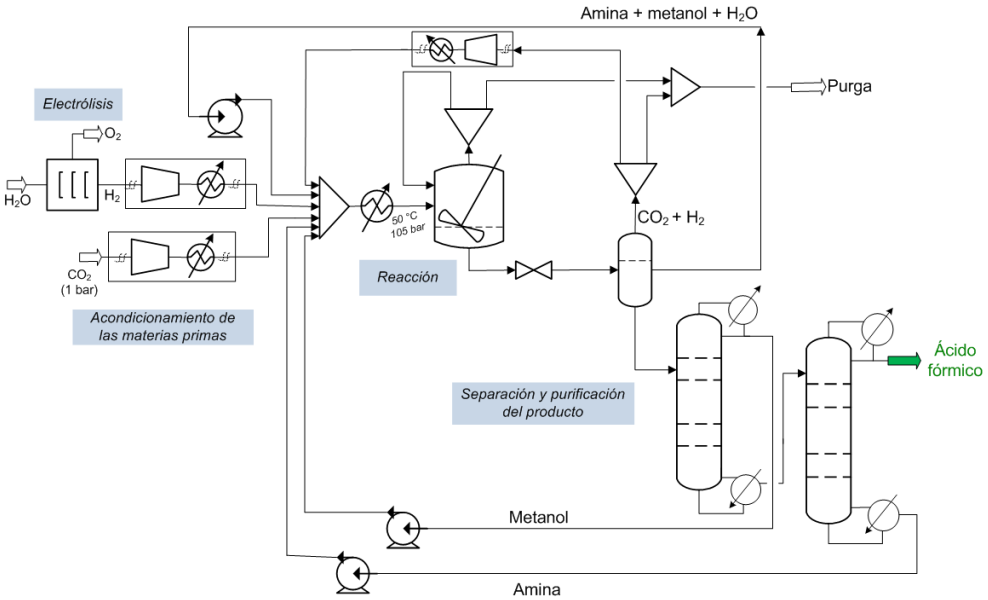

Fig. 3. Diagrama de flujo de la unidad de síntesis de ácido fórmico.

Las corrientes de CO_2 e H_2 se mezclan con las corrientes de reciclo a 105 bar, procedentes de las unidades de separación, y se acondicionan para alcanzar la temperatura de entrada del reactor de 50 °C. En el reactor, CO_2 e H_2 reaccionan en presencia del catalizador a base de rutenio, una amina terciaria y una mezcla de metanol y agua (disolvente polar), para formar la solución amina-ácido fórmico, la cual tiene que ser separada térmicamente en la última etapa de destilación para proporcionar ácido fórmico (HCOOH), de acuerdo con las siguientes ecuaciones (R1) y (R2):

$$CO_2 + H_2 + NR_3 \rightarrow HCOOH * NR_3 \qquad (R1)$$

$$HCOOH * NR_3 \rightarrow HCOOH + NR_3 \qquad (R2)$$

En el reactor tanque agitado continuo isotérmico ocurre la siguiente reacción general (R3):

$$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH \qquad (R3)$$

El reactor está diseñado para alcanzar una conversión de 44% del CO_2 alimentado, de acuerdo a los datos reportados en literatura [7]. Trabaja isotérmicamente a 50 °C, por lo que debe ser refrigerado para mantener la temperatura constante.

El H_2 y el CO_2 sin reaccionar salen del reactor en la fase gaseosa, parte de esta corriente se recicla a la entrada del reactor, mientras que un pequeño porcentaje de gas (4% m/m) es purgado para evitar la acumulación de componentes que no han reaccionado (reactivos e inertes).

La corriente líquida contiene ácido fórmico, metanol, agua y el CO_2 e H_2 remanentes. Ésta se despresuriza e ingresa a la etapa de separación y purificación del producto. En la unidad de separación *flash* adiabática de equilibrio vapor-líquido-líquido, la corriente se separa en tres fases: una fase gaseosa con el H_2 y el CO_2 residuales que sale por la cabeza del equipo, una fase líquida pesada, rica en ácido fórmico y el solvente polar, y una fase líquida liviana, rica en la amina terciaria.

La fase líquida pesada se envía a una primera columna de destilación, que funciona a presión atmosférica, para separar la mezcla de disolvente agua/metanol del sistema de amina/ácido fórmico. La columna tiene 15 etapas de equilibrio y opera con una relación de reflujo de 1,1, recuperando más del 95,0% del metanol y el 4,8% del agua en el destilado, junto con el 9,0% de la entrada de ácido fórmico. La mezcla polar recuperada de la parte superior se recicla al proceso, mientras que la corriente de fondo va a una segunda columna de destilación, que también trabaja a presión atmosférica. La columna cuenta con 10 etapas de equilibrio y opera con una relación de reflujo de 0,7. Aquí, se recuperan 4900 kg/h de producto ácido fórmico como destilado con una pureza del 90% en peso. Finalmente, el ácido fórmico producido, procedente del condensador de la columna, se enfría y se envía a un tanque de producto.

Las condiciones de operación y los parámetros de diseño de los equipos se determinaron a partir de simulaciones sistemáticas usando criterios de diseño conceptual de procesos. La configuración de las columnas de destilación se establece de acuerdo con los análisis de sensibilidad de las variables operativas (es decir, relación de reflujo, número de etapas y plato de alimentación) con el objetivo de recuperar una fracción alta del producto deseado. Dos tercios del ácido fórmico producido en el reactor se recuperan en la corriente de producto. La corriente inferior de la segunda columna también se recicla nuevamente al proceso.

En la Tabla 2 se visualizan los valores finalmente seleccionados para el escenario propuesto. Se incluyen número de platos de las columnas de destilación, temperatura de las corrientes de alimentación, presión de operación, entre otros. En la Tabla 3 se muestran las propiedades físicas y composición química de las corrientes que ingresan y salen del reactor. Los indicadores para la evaluación técnica de la producción de 4900 kg/h ácido fórmico (90 % pureza) se resumen en la Tabla 4.

El mayor consumo de energía eléctrica ocurre en la etapa de producción de H_2 por electrólisis alcalina siendo el consumo del electrolizador de 13.100 kWh (ver sección 3, *unidad de producción de H_2*) por lo que este proceso resulta clave en los consumos energéticos totales. Los resultados indican que la tecnología de utilización propuesta para el CO_2 es muy prometedora en términos de alto rendimiento de conversión de CO_2 (> 90%). Se espera que este proceso contribuya a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y a aumentar la sostenibilidad energética de la industria.

Tabla 2. Condiciones de operación del reactor y de las columnas de destilación.

Equipo	Especificación		Unidad
Reactor	Temperatura	50	°C
	Presión	105	bar
	Catalizador	$C_{10}H_{10}Ru$	
Columna de destilación I	N° de platos	15	
	Etapa de alimentación (desde arriba)	8	
	Relación de reflujo	1,1	
	Temperatura de la alimentación	39,5	°C
	Presión del condensador	1	bar
Columna de destilación II	N° de platos	10	
	Etapa de alimentación (desde arriba)	3	
	Relación de reflujo	0,7	
	Temperatura de la alimentación	107	°C
	Presión del condensador	1	bar

Tabla 3. Propiedades y composición de las corrientes que ingresan y salen del reactor.

Propiedades	Entrada	Salida gas	Salida líquido	Unidad
Flujo molar	1323	392	814	kmol/h
Temperatura	50	50	50	°C
Presión	105	105	105	bar
Ácido fórmico	1,9	0,02	17,6	%molar
CO_2	20,2	29,6	4,1	%molar
H_2	30,6	69,6	1,8	%molar
H_2O	1,1	0,01	1,9	%molar
Trietilamina	10,6	0	17,2	%molar
Metanol	35,5	0,8	57,4	%molar

Tabla 4. Indicadores técnicos del proceso propuesto.

Indicadores técnicos			**Unidad**
Recuperación de CO_2	Rec_{CO_2}	86	%
Conversión del Reactor	$Conv_R$	44	%
Conversión del Proceso	$Conv_P$	66	%
Conversión de CO_2	$Conv_{CO_2}$	94	%
Conversión de H_2	$Conv_{H_2}$	91	%
Ácido fórmico producido	FA/CO_2	85	%(mol/mol)
Consumo de energía térmica			
Calefacción	$energía$	10.500	kW
Refrigeración	$energía$	11.520	kW
Consumo de energía eléctrica (sin electrólisis)	$energía$	1335	kW

4 Conclusiones

En este trabajo se analizó la viabilidad técnica de la captura y transformación del CO_2 proveniente de las chimeneas de los ingenios azucareros para la producción de ácido fórmico. El diseño del proceso ha sido simulado en el *software* UniSim® Design, logrando obtener las condiciones de operación de las unidades de proceso e información de flujos y composiciones que permitieron evaluar los indicadores técnicos propuestos. El estudio es una primera aproximación de la factibilidad técnica de esta vía de producción, demostrando que los simuladores computacionales de procesos son una herramienta insoslayable a la hora de diseñar y analizar procesos complejos en los que intervienen numerosas operaciones unitarias. Es importante destacar que la producción de ácido fórmico a partir de CO_2 residual es una estrategia innovadora y sostenible para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero y potenciar la sinergia industrial entre los ingenios y las plantas CCU, ya que el CO_2 es capturado y convertido en un producto C1 de alto valor añadido. Como trabajo futuro, los resultados de esta simulación serán la base de estudios de optimización multicriterio: económico, medioambiental y energético.

Agradecimientos

Trabajo apoyado por la Universidad Nacional de Tucumán (proyectos E704/2023 y E733/2023) y por el CONICET en la concesión de beca a A.M.C.

Referencias

1. Friedlingstein, P., O'sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., ... & Zheng, B. Global carbon budget 2022. Earth System Science Data, 14(11), 4811-4900 (2022). https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022
2. Taylor, M., Ralon, P., Anuta, H., & Al-Zoghoul, S. IRENA renewable power generation costs in 2019. International Renewable Energy Agency: Abu Dhabi, UAE (2020).
3. International Energy Agency. Energy efficiency 2022 (2022). https://www.iea.org/reports/energy-efficiency-2022
4. Chauvy, R., Meunier, N., Thomas, D., & De Weireld, G. Selecting emerging CO_2 utilization products for short-to mid-term deployment. Applied Energy, 236, 662-680 (2019). https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.096
5. Galusnyak, S. C., Petrescu, L., Dragan, S., & Cormos, C. C. Assessment of CO_2 Utilization Technologies Into Valuable C1 Organic Chemicals: a Modelling and Simulation Analysis. Chemical Engineering Transactions, 94, 397-402 (2022). https://doi.org/10.3303/CET2294066
6. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., & Huang, K. W. Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid. Energy & Environmental Science, 14(3), 1194-1246 (2021). https://doi.org/10.1039/D0EE03011B
7. Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., & Vaccaro, L. Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. Energy & Environmental Science, 12(9), 2646-2664 (2019). https://doi.org/10.1039/c9ee01747j
8. Barbera, E., Mantoan, F., Bertucco, A., & Bezzo, F. Hydrogenation to convert CO_2 to C1 chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 98(9), 1893-1906 (2020). https://doi.org/10.1002/cjce.23755
9. Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., Harrison, G., & Tzimas, E. Formic acid synthesis using CO_2 as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. International Journal of Hydrogen Energy, 41(37), 16444-16462 (2020). http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.199
10. Esquivel-Patiño, G. G., & Nápoles-Rivera, F. Data for the simulation of different CO_2 utilization processes. Data in Brief, 42, 108175 (2022). https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108175
11. Unisim Design Suite®. Honeywell International Inc. https://www.honeywellprocess.com
12. Golato, M. A., Franck Colombres, F. J., Aso, G., Correa, C. A, & Paz, D. Metodología de cálculo de la eficiencia térmica de generadores de vapor. Revista industrial y agrícola de Tucumán, 85(2), 17–31 (2008). http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-30182008000200003
13. Cuezzo, A. M., Araujo, P. Z., & Mele, F. D. Simulación de un proceso de fabricación de metanol a partir de fuentes renovables. IV Simposio Argentino de Informática Industrial e Investigación Operativa - JAIIO 50 (2021). https://50jaiio.sadio.org.ar/pdfs/siiio/SIIIO-07.pdf
14. Kent, R. L, Eisenberg, B.: Better data for amine treating. Hydrocarbon Processing, vol. 55 87-90 (1976).

15. Buttler, A., & Spliethoff, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, 2440–2454 (2018). https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003
16. Battaglia, P., Buffo, G., Ferrero, D., Santarelli, M., & Lanzini, A. Methanol synthesis through CO_2 capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. Journal of CO_2 Utilization, 44, 101407 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101407
17. Renon, H., Prausnitz, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE journal, vol. 14, n° 1 135-144 (1968).