

Título de la Tesis: “Aprovechamiento del gas natural con alto contenido de CO₂”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Cañete, Benjamín

Directores: Brignole, Nélida Beatriz - Gigola, Carlos Eugenio

Resumen

El principal objetivo de la presente tesis es el desarrollo del análisis técnico-económico del aprovechamiento del gas natural (CH₄) con alto contenido de CO₂ para la producción de gas de síntesis. Se considera que el gas de síntesis será finalmente empleado como materia prima para la producción de metanol. En la Introducción se destaca la importancia de la materia prima, su disponibilidad y localización, como así también las características que han limitado hasta el presente la aplicación a escala industrial del proceso de reformado seco. También se hace referencia a la disponibilidad de gas natural con alto contenido de CO₂ en el país y a las características particulares del gas de síntesis requerido para la producción de metanol. En primer lugar se ha realizado un estudio termodinámico de distintos procesos de reformado de CH₄: reformado seco (con CO₂), reformado combinado (con CO₂ + H₂O) y reformado autotérmico (con CO₂ + H₂O + O₂). Para el análisis del reformado combinado y el reformado autotérmico se ha considerado gas natural con contenidos de CO₂ entre 20 y 50%. La presión de operación del reformador se fijó en 20 bar y el rango de temperaturas analizado fue 850-950°C. Estos valores son típicos de procesos de reformado de escala industrial. Se ha prestado especial atención a la formación de depósitos carbonosos y a la calidad (relación H₂/CO) del gas de síntesis obtenido. El análisis termodinámico muestra claramente que el reformado seco produce un gas de síntesis que no es adecuado para la síntesis de metanol. Se encontró que otras alternativas de proceso resultan más prometedoras, aunque requieran de un aumento del contenido de H₂. En este sentido, se exploró en primer término la utilización de la reacción de Water Gas Shift. El análisis muestra claramente que si bien esta reacción permite un aumento del contenido de H₂ y una reducción de la concentración de CO, produce también un gran aumento de la concentración de CO₂. Este exceso de CO₂ hace necesaria su remoción parcial, lo cual conduce a un esquema de proceso más complejo y costoso en comparación al reformado con vapor clásico. Como una alternativa factible, se ha estudiado el ajuste de la calidad del gas de síntesis mediante la remoción de H₂ de la corriente de reciclo del reactor de metanol y su posterior reinyección en la corriente de salida del reformador. La integración de la sección de producción de gas de síntesis con la sección de producción de metanol es esencial, teniendo en cuenta el fuerte nexo entre ambas partes, fundamentalmente desde un punto de vista energético. En tal sentido, se analizó la operación en equilibrio de un reactor de síntesis tipo Lurgi similar al utilizado actualmente en la planta de metanol de YPF en Plaza Huinul. Se consideraron las corrientes de reciclo y purga habituales, y se adicionó un proceso de separación parcial de H₂ por membranas. Sobre esta base se han planteado variados esquemas de proceso basados en el uso de reformado combinado y reformado autotérmico, junto con los correspondientes balances de masa y energía. Finalmente, se realiza una evaluación económica comparativa de plantas de producción de metanol diseñadas sobre la base de reformado con vapor, reformado combinado y reformado autotérmico. Se demuestra que el reformado combinado, basado en una materia prima de bajo costo, ofrece atractivas ventajas de inversión y operativas frente al proceso de reformado de CH₄ clásico.

Título de la Tesis: “Aprovechamiento del gas natural con alto contenido de CO₂”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Cañete, Benjamín

Directores: Brignole, Nélidea Beatriz - Gigola, Carlos Eugenio

Abstract

The main objective of this thesis is the development of the techno-economic analysis to get the maximum advantage of natural gas (CH₄) with high CO₂ content for syngas production. Syngas is considered to be finally employed as a raw material for methanol production. In the introduction the importance of the raw material, its availability and location are highlighted, as well as the features that have limited the application of dry reforming process at industrial scale. The availability of natural gas with high CO₂ content in Argentina and the particular features for the syngas required for methanol production are also discussed. A thermodynamic study of different CH₄ reforming processes was at first developed: dry reforming (with CO₂), combined reforming (with CO₂ + H₂O) and autothermal reforming (with CO₂ + H₂O + O₂). For the analysis of combined and autothermal reforming, natural gas ranging between 20 and 50% of CO₂ has been considered. Reformer operating pressure was fixed in 20 Bar and a temperature range of 850-950°C was analyzed. These figures are typical values for industrial-scale reforming processes. Special attention was given to both the formation of carbonaceous deposits and the quality (H₂/CO ratio) of the obtained syngas. The thermodynamic analysis clearly shows that dry reforming produces a syngas that is not suitable for methanol production. Other process alternatives were found to be more promising, although they require an increase in the H₂ content. In this sense, the employment of the WGS reaction was firstly explored. The analysis clearly shows that even though this reaction allows for an increase in the H₂ content and a reduction of CO concentration, a great increase in CO₂ content is also produced. This CO₂ excess makes the CO₂ partial removal necessary. This situation leads to a more complex, dearer process scheme in comparison to the classical steam reforming process. As a feasible alternative, the adjustment of syngas quality has been studied. This tuning consists in the H₂ removal from the recycle stream of the methanol reactor, followed by the re-injection of H₂ in the reformer outlet. Integration between syngas production section and methanol production section is essential, taking into account the strong link between both parts, mainly from an energetic point of view. In this sense, the equilibrium operation of a Lurgi type reactor, which is like the one operating nowadays at the methanol plant from YPF in Plaza Huincul, was also studied. The usual recycle and purge streams were considered, and a membrane unit for partial H₂ separation was added. On this basis various process schemes based on combined and autothermal reforming have been posed, together with their mass and energy balances. Finally, a comparative economic evaluation of the methanol production plants designed on the basis of steam, combined and autothermal reforming is made. It is demonstrated that combined reforming through the use of a low cost feedstock, offers attractive investment and operating advantages over the classical CH₄ reforming process.