



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

“APROVECHAMIENTO DEL GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO₂”

Benjamín Cañete

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 28 de Septiembre de 2010 y el 17 de Noviembre de 2014, bajo la dirección de la Dra. Nélidea Beatriz Brignole, Profesora Adjunta del Dpto. de Ciencias en Ingeniería de la Computación e Investigadora Independiente del CONICET, y el Ing. Mg. Carlos Eugenio Gigola, Investigador Principal del CONICET.

Benjamín Cañete



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento, en primer lugar, a la Dra. Nélidea Beatriz Brignole y al Ing. Mg. Carlos Eugenio Gigola por su constante colaboración y estímulo en cada una de las actividades desarrolladas. El enfoque particular que ambos supieron transmitirme a lo largo de estos años resultó fundamental, no sólo para la concreción de esta tesis, sino también para mi formación personal.

A mis compañeros de trabajo, amigos y todas aquellas personas que de alguna u otra forma han colaborado, ya sea aportándome conocimientos e ideas desde sus diversas áreas de trabajo, o bien acompañándome durante estos años.

A Natalia, mi esposa, dado que sin su ayuda desinteresada, su paciencia y su constante apoyo nada de esto hubiera sido posible.

A mi madre, mi hermana y mi cuñado, quienes no dejaron de alentarme y estuvieron siempre para ayudarme a superar los momentos difíciles y compartir aquellos gratos. A mi padre, quién no está conmigo pero a quién debo agradecer lo mucho que me ha dado. Y finalmente a mi extensa familia política, a los cuales debo agradecer también su constante apoyo.

A la Escuela N°1 Domingo Faustino Sarmiento y la Escuela de Educación Técnica de la ciudad de Coronel Suárez, por la formación fundamental que me han impartido.

Al CONICET, a la Planta Piloto de Ingeniería Química, y al Departamento de Ingeniería Química, por haberme brindado los medios para el desarrollo de la tesis.

A todos ellos, GRACIAS.

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 CO_2 . Este exceso de CO_2 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 H_2 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 H_2 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 CH_4 clásico.

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.

ÍNDICE

Prefacio	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Abstract	v
Índice	vii
Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xii

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN	1
1.2 PROPUESTA.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	3
1.4 METODOLOGÍA	4
1.5 CONTRIBUCIÓN.....	7
1.6 ORGANIZACIÓN	8

CAPÍTULO 2: GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO₂ Y GAS DE SÍNTESIS

2.1 RECURSO GASÍFERO EN LA ARGENTINA	11
2.2 GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO ₂	17
2.2.1 MAPA DE YACIMIENTOS	18
2.2.2 DISPONIBILIDAD DE GN CON ALTO CO ₂ EN ARGENTINA	21
2.3 IMPORTANCIA DEL GAS DE SÍNTESIS EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA 22	
2.4 TIPOS DE REFORMADO DE GAS NATURAL.....	26
2.4.1 REFORMADO CON VAPOR (RCV).....	29
2.4.2 REFORMADO SECO (RS).....	33
2.4.3 REFORMADO DE CH ₄ CON CO ₂ y O ₂	35

2.4.4	REFORMADO COMBINADO (RC).....	36
2.4.5	TRI-REFORMADO (TR).....	37
2.4.6	OXIDACIÓN PARCIAL NO CATALÍTICA	39
2.4.7	GAS HEATED REFORMING (GHR).....	39
2.4.8	REFORMADO AUTOTÉRMICO COMBINADO (CAR).....	41
2.4.9	OXIDACIÓN PARCIAL CATALÍTICA.....	41
CAPÍTULO 3: ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO DE GN		
3.1	ESTADO DEL ARTE.....	43
3.2	ANÁLISIS TERMODINÁMICO	44
3.2.1	MÉTODO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO	45
3.2.2	MÉTODO DE MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA DE GIBBS.....	48
3.3	ESTUDIO DEL PROCESO DE REFORMADO DE GN	54
3.3.1	REFORMADO SECO	54
3.3.2	REFORMADO COMBINADO (CO ₂ + H ₂ O).....	66
3.3.3	TRI-REFORMADO (CO ₂ + H ₂ O + O ₂)	71
3.4	AJUSTE DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS	72
3.4.1	REACCIÓN DE WGS Y SEPARACIÓN DE CO ₂	72
3.4.2	RECICLO DE H ₂	77
3.5	CONCLUSIONES	78
CAPÍTULO 4: SÍNTESIS DE METANOL		
4.1	EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA DEL METANOL	81
4.2	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE METANOL.....	83
4.3	TIPOS DE REACTORES DE SÍNTESIS.....	86
4.4	ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SÍNTESIS DE METANOL.....	88
4.5	INTEGRACIÓN DE LAS SECCIONES DE GAS DE SÍNTESIS Y METANOL.....	90
4.6	CONCLUSIONES	97
CAPÍTULO 5: EVALUACIÓN ECONÓMICA		
5.1	CONTEXTO DE LA PROPUESTA.....	99
5.2	CONSIDERACIONES TÉCNICAS Y OPERATIVAS	100
5.3	COSTOS.....	103

CAPÍTULO 6: FLEXIBILIDAD DE LA ALIMENTACIÓN

6.1	EFFECTO DEL CONTENIDO DE CO ₂ /CH ₄	109
6.2	COSTO OPERATIVO	116
6.3	CONCLUSIONES	117

CAPÍTULO 7: COROLARIO

7.1	CONCLUSIONES	119
7.2	TRABAJO FUTURO.....	121

PRINCIPALES CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS..... 125**ANEXO 127****APÉNDICE A..... 149****APÉNDICE B..... 159****REFERENCIAS..... 167**

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.</i> Distribución del consumo de gas natural en la Argentina.....	1
<i>Figura 2.1.</i> Matriz energética Argentina año 2013.....	12
<i>Figura 2.2.</i> Cuencas y reservas gasíferas en la Argentina año 2012.....	13
<i>Figura 2.3.</i> Producción de gas natural en la Argentina (MMm ³).....	14
<i>Figura 2.4.</i> Balanza comercial de gas natural en la Argentina (Mm ³).....	15
<i>Figura 2.5.</i> Precio del gas importado (US\$/MMBTU).....	16
<i>Figura 2.6.</i> Mapa de concesiones para explotación de petróleo y gas (Neuquén).....	19
<i>Figura 2.7.</i> Ampliación Figura 2.6, yacimiento El Trapial.....	19
<i>Figura 2.8.</i> Ampliación Figura 2.6, yacimientos Sierra Chata, La Calera y Piedra Chenque...	20
<i>Figura 2.9.</i> Principales usos del gas de síntesis.....	23
<i>Figura 2.10.</i> Parámetros R, M y relación H ₂ /CO.....	24
<i>Figura 2.11.</i> Reformador y zona de recuperación de calor.....	31
<i>Figura 2.12.</i> Proceso de TR.....	38
<i>Figura 2.13.</i> Proceso de GHR.....	41
<i>Figura 3.1.</i> Variación de la Energía de Gibbs con T (RS).....	54
<i>Figura 3.2.</i> Variación de las constantes de equilibrio con T (RS).....	55
<i>Figura 3.3.</i> Conversión de CH ₄ con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , P=1 bar.....	56
<i>Figura 3.4.</i> Conversión de CO ₂ con T y la relación CO ₂ /CH ₄ P=1 bar.....	57
<i>Figura 3.5.</i> Evolución de la fracción convertida con T, CO ₂ /CH ₄ =0.5, P=1 bar.....	58
<i>Figura 3.6.</i> Relación H ₂ /CO con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , P=1 bar.....	59
<i>Figura 3.7.</i> Deposición de carbón con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , P=1 bar.....	60
<i>Figura 3.8.</i> Conversión de CH ₄ con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , 1 y 20 bar.....	62
<i>Figura 3.9.</i> Conversión de CO ₂ con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , 1 y 20 bar.....	63
<i>Figura 3.10.</i> Relación H ₂ /CO con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , 1 y 20 bar.....	64
<i>Figura 3.11.</i> Ampliación Figura 3.10.....	64
<i>Figura 3.12.</i> Deposición de carbón con T y la relación CO ₂ /CH ₄ , 1 y 20 bar.....	64
<i>Figura 3.13.</i> Conversión de CH ₄ y CO ₂ con la relación H ₂ O/CH ₄	67
<i>Figura 3.14.</i> Relación H ₂ /CO con la relación H ₂ O/CH ₄	68
<i>Figura 3.15.</i> Esquema de proceso con la incorporación de un reactor de WGS.....	74

<i>Figura 3.16.</i> Esquema simplificado de la planta de metanol.....	78
<i>Figura 4.1.</i> Principales métodos de producción de metanol.....	82
<i>Figura 4.2.</i> Esquema simplificado del proceso de producción de metanol.....	84
<i>Figura 4.3.</i> Esquema del reactor enfriado y sistema de alimentación.....	87
<i>Figura 4.4.</i> Esquema del proceso LPMEOH para el reactor tipo slurry.....	88
<i>Figura 4.5.</i> Conversión de equilibrio de gas de CO en función de T y P.....	89
<i>Figura 5.1.</i> Distribución de costos de compra de equipos para RC y TR.....	105
<i>Figura 6.1.</i> Conversiones de CH ₄ y CO ₂ (10 y 20 bar) con CO ₂ /CH ₄ y H ₂ O/CH ₄	110
<i>Figura 6.2.</i> Deposición de carbón (10 y 20 bar) con CO ₂ /CH ₄ y H ₂ O/CH ₄	110
<i>Figura 6.3.</i> Esquema simplificado de la planta de metanol.....	111
<i>Figura 6.4.</i> Dependencia de conversión parcial de CH ₄ para RS y RCV, con CO ₂ /CH ₄	113
<i>Figura 6.5.</i> Costo operativo relativo de RC en relación a CO ₂ /CH ₄ = 0.43 y a RCV.....	116

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Especificaciones básicas del ENARGAS.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 3.1. Conversión de equilibrio y distribución de productos RS.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 3.2. Conversión de equilibrio y composiciones (v/v) para RC.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabla 3.3. Conversión de equilibrio y composiciones (v/v) para TR.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 3.4. Composición RC, CO₂/CH₄=0.5, H₂O/CH₄=1.2, T=950°C, P=20 bar.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 3.5. Composición de equilibrio de salida del reactor de WGS.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 3.6. Composición de gas de síntesis luego de la remoción de H₂O y CO₂.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 4.1. Aspectos más importantes de cada proceso.....</i>	<i>83</i>
<i>Tabla 4.2. Caudales y composiciones (v/v) producción de metanol basado en RC.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 4.3. Caudales y composiciones (v/v) producción de metanol basado en TR.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 4.4. Parámetros de simulación para una planta de metanol basada en RCV de GN.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 5.1. Parámetros relevantes.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabla 5.2. Inversión Total.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabla 5.3. Costos operativos.....</i>	<i>106</i>
<i>Tabla 6.1. Caudales y composiciones (v/v) planta metanol (CO₂/CH₄ = 0.55).....</i>	<i>112</i>
<i>Tabla 6.2. Caudales y composiciones (v/v) planta metanol (CO₂/CH₄ = 0.67).....</i>	<i>112</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

La explotación gasífera en nuestro país se ha caracterizado en los últimos años por un aumento notable en la demanda de gas natural, así como por la declinación creciente en los niveles de producción de los yacimientos convencionales. En la **Figura 1.1** se muestra un esquema de las principales aplicaciones del gas natural en la Argentina. El 6.6% restante de GN, el cual no se muestra en la **Figura 1.1**, corresponde a las categorías de consumo comercial (3.2%) y sub-distribuidores y entes oficiales (3.4%).

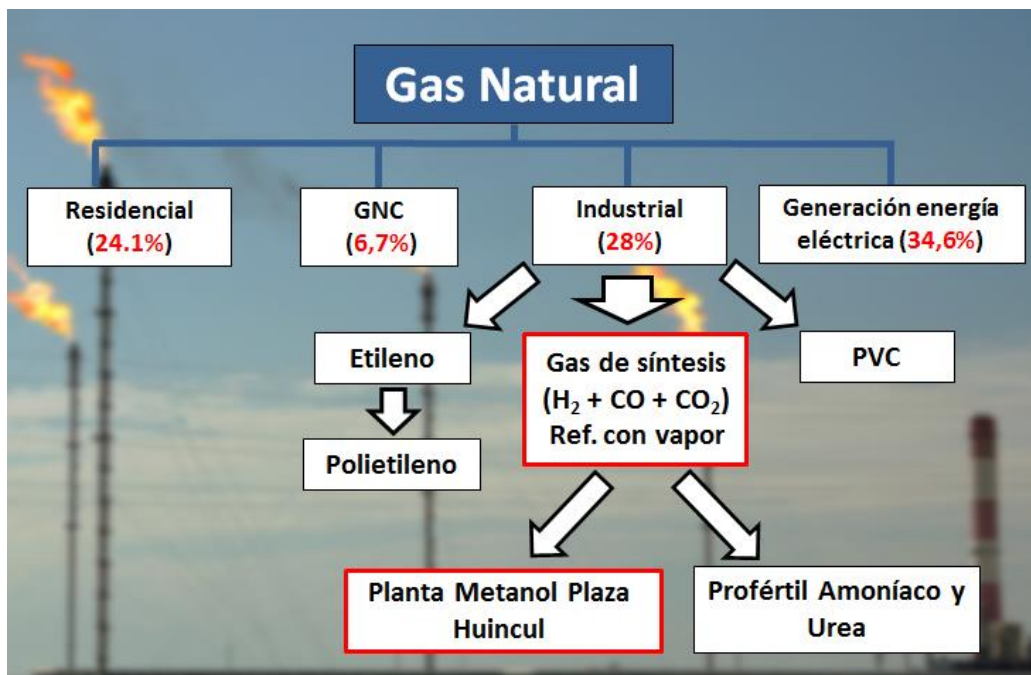


Figura 1.1. Distribución del consumo de gas natural en la Argentina, Año 2012 (ENARGAS, 2012)

Como se ilustra en la **Figura 1.1**, en la Argentina el gas natural se utiliza mayoritariamente para la generación de energía eléctrica y como insumo básico a nivel industrial. Del porcentaje de gas destinado a consumo industrial (28%), dentro del cual se contempla su uso como combustible y como materia prima, un 21% corresponde al consumo por parte de industrias químicas y petroquímicas. Tales industrias se dedican a la elaboración de productos de consumo fundamentales, entre los que se pueden mencionar el polietileno, el polipropileno, el PVC y otros productos de gran relevancia como el metanol y la urea. En vista de la escasez de gas natural y la necesidad prioritaria de atender a la demanda de dicho recurso, resulta necesario entonces encontrar materias primas alternativas para permitir el crecimiento de la industria petroquímica argentina.

Si bien en el yacimiento conocido como Vaca Muerta/Los Molles (Lat: -38.3505, Long: -68.7827) en la provincia de Neuquén, existen grandes reservas de shale gas, su explotación requiere no sólo de grandes inversiones, sino además de un tiempo considerable para alcanzar niveles de producción significativos. Esta situación nos lleva a pensar en el aprovechamiento de recursos que no están siendo convenientemente explotados en la actualidad, entre los que se encuentra el gas natural con alto contenido de CO₂.

1.2 PROPUESTA

En un contexto de alta disponibilidad y bajo precio del gas natural, los productos secundarios de la operación gasífera no poseen un valor económico suficiente como para justificar su colección y transporte en forma continua, y aún menos su utilización como materia prima petroquímica. Sin embargo, en la situación actual de alta demanda de energía y valores crecientes del precio de combustibles líquidos y gaseosos, los líquidos del gas natural

(condensado y gasolina), como así también el gas natural con alto contenido de CO₂, son valiosas fuentes para la obtención de otros productos de alta demanda. En la cuenca Neuquina se encuentran con frecuencia yacimientos de gas natural con alto contenido de CO₂ (> 20%) no aptos para su inyección en gasoductos. En la actualidad algunos de estos pozos se encuentran en operación y, para poder procesar dicho gas, se remueve la mayor parte del CO₂ de la corriente mediante procesos con aminas o membranas. El CO₂ separado es venteado a la atmósfera.

Este gas podría ser utilizado para la producción de gas de síntesis mediante procesos de reformado, con posterior transformación a hidrocarburos líquidos (metanol, combustibles). Cabe destacar que el metanol es, a su vez, un producto de gran interés en la actualidad, considerando que la demanda de éste se encuentra en constante aumento por su utilización como materia prima para la elaboración de biodiesel. En este caso, se da una situación adicional favorable que es la existencia de la planta de metanol que YPF opera en Plaza Huincul (Lat: -38.9167, Long: -69.15). Esta planta emplea actualmente el proceso de reformado con vapor con una alimentación que contiene un 7% de CO₂ para producir gas de síntesis, a partir del cual se producen 400.000 toneladas/año de metanol. El aumento de productividad de dicha planta podría basarse en el aprovechamiento de gas natural con alto contenido de CO₂.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo general de la tesis consiste en el estudio de la factibilidad técnico-económica del aprovechamiento de corrientes de gas natural con alto contenido de CO₂, para la producción de un gas de síntesis de composición adecuada para la síntesis de metanol. El análisis se sustenta en el aprovechamiento de un recurso escasamente empleado como materia prima y de bajo costo.

Para alcanzar la meta planteada se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Análisis de la disponibilidad de gas natural con alto contenido de CO_2 (caudales y composición) en la Cuenca Neuquina, para su eventual aprovechamiento como materia prima petroquímica. Se realizará una estimación de los volúmenes disponibles a partir de datos de plantas de separación de CO_2 en la región.
2. Análisis de distintas opciones de reformado para la producción de gas de síntesis. Búsqueda de las condiciones operativas y de alimentación más convenientes.
3. Integración de la sección de reformado con la sección de síntesis de metanol. Simulación del reactor de metanol en condiciones de equilibrio termodinámico y estudio del impacto de distintas variables en el proceso.
4. Estudio de la flexibilidad de la alimentación. Se buscará en este sentido determinar un rango de composición del gas de entrada que permita mantener el menor costo de los procesos propuestos con respecto al del proceso de reformado con vapor. Una mayor flexibilidad para el gas de alimentación implica la posibilidad del aprovechamiento de yacimientos de composición diversa.

1.4 METODOLOGÍA

La metodología de trabajo adoptada consiste en un análisis inicial de distintas opciones de reformado de gas natural con alto contenido de CO_2 por medio de un análisis termodinámico. Para ello se han empleado fundamentalmente el software Maple 11, para el cálculo de los avances de reacción de las distintas reacciones involucradas, así como Aspen Plus versión 11.1 para corroborar los resultados obtenidos.

Se estudia primeramente la opción de reformado seco en un rango amplio de temperatura y a presión atmosférica. Si bien los valores de conversión de CH_4 y CO_2 resultan aceptables, la

relación H_2/CO del gas de síntesis obtenido se considera demasiado baja para la producción de metanol. Como alimentación se emplea en todos los casos un gas con un contenido de CO_2 del 30% ($CO_2/CH_4 \approx 0.5$). Se evalúa también el reformado seco a una presión de 20 atm, y se concluye que la presión tiene un efecto negativo sobre el proceso, no sólo en cuanto a las menores conversiones de CH_4 y CO_2 , sino también a raíz de que se produce una mayor formación de carbón. Se establecen a partir de aquí como condiciones operativas para los distintos procesos de reformado a estudiar, una temperatura de $950^\circ C$ y una presión de 20 atm. Esta temperatura se considera dentro del límite superior para el gas de salida en procesos de reformado en reactores tubulares ($950-1000^\circ C$). Luego de haber estudiado un rango relativamente amplio de temperatura ($600-1000^\circ C$), se elige finalmente una temperatura un tanto superior a la empleada en procesos de reformado convencional ($850-880^\circ C$), con el objetivo de obtener un mayor rendimiento a H_2 (reacciones fuertemente endotérmicas). Temperaturas por encima de este valor pueden comprometer la integridad tanto del catalizador a utilizar como de los tubos del reformador. La presión seleccionada surge en base a las condiciones del gas de entrada anteriormente mencionadas.

Se descarta entonces la opción de reformado seco, y se evalúan las alternativas de reformado combinado y tri-reformado. En el reformado combinado se obtiene una conversión de CO_2 notablemente menor a la de reformado seco, debido al mayor aporte de la reacción de reformado con vapor, aunque se consigue una mayor relación H_2/CO y se logra a su vez reducir la formación de carbón. En cuanto al tri-reformado, la conversión de CO_2 es menor a la obtenida por reformado combinado debido a la participación de la reacción de combustión de CH_4 , aunque el O_2 ayuda también a prevenir la formación de carbón. Además, en este caso, se logra un cierto grado de integración energética en función de la combinación de la reacción de

combustión (fuertemente exotérmica) con las reacciones de reformado (endotérmicas). La composición del gas de síntesis obtenida con reformado combinado y tri-reformado requiere aún una mayor cantidad de H_2 , de modo que se proponen algunas opciones de ajuste de dicha composición: (1) Water Gas Shift con separación de CO_2 , y (2) separación y reinyección de H_2 . A través de la primera opción se logra aumentar la cantidad de H_2 , aunque la reacción de Water Gas Shift produce además CO_2 , con lo cual se requiere de un paso posterior de remoción parcial de CO_2 . Los resultados obtenidos en este caso implican un alto grado de remoción de CO_2 , lo cual sumado a la mayor complejidad operativa y el mayor costo que implica la sección de separación de CO_2 , llevan a convertir a esta alternativa en una opción poco viable en cuanto a los objetivos planteados. La segunda opción resulta más favorable, tanto desde el punto de vista operativo como económico. Se propone para la separación de H_2 una unidad de membrana polimérica de polisulfona. Dicha membrana es ampliamente utilizada en la industria, dado que se trata de un equipo de operación relativamente sencilla y de bajo costo.

Una vez identificadas las condiciones de operación más convenientes para la sección de reformado, se procede a analizar el proceso de síntesis de metanol. En principio, se simula también dicho proceso en condiciones de equilibrio y se integra la sección de síntesis de metanol a la de reformado, incorporando además algunos equipos intermedios para el ajuste de la composición del gas de síntesis. En este caso, se utiliza el software de modelamiento, simulación y optimización GAMS, para identificar las condiciones de proceso que permitan minimizar el aporte energético externo en el reformador. A partir del diseño conceptual de planta propuesto, se realiza finalmente un análisis económico de las distintas opciones y se las compara con el método tradicional de producción de gas de síntesis.

Cabe destacar que, considerando la dificultad para la obtención de información pública de pozos de gas con alto contenido de CO₂, debido en parte a la escasa explotación del recurso, se han estimado en este trabajo las cantidades disponibles de gas con alto contenido de CO₂ a partir de datos existentes de plantas de separación de CO₂.

1.5 CONTRIBUCIÓN

La contribución principal de esta tesis se basa en la evaluación de una alternativa escasamente estudiada en la literatura. Algunos de los estudios existentes sobre distintas opciones de reformado son llevados a cabo además a baja presión, lo cual no se condice con la operación real del reformado a nivel industrial. El gas de proceso es recibido en la planta comúnmente a presiones moderadas ($\approx 20\text{-}40$ atm) por cuestiones vinculadas al transporte, y su despresurización y posterior presurización para la síntesis de metanol resultaría un proceso económicamente poco favorable. En este trabajo, el análisis del proceso de reformado se efectúa bajo condiciones de operación realistas, lo que resulta una ventaja a la hora de extender los alcances de la propuesta a nivel industrial. La presión de operación del reformador juega un papel fundamental, dado que tiene también incidencia directa sobre algunos parámetros clave como lo son la conversión de CH₄, la relación H₂/CO y la formación de carbón en el proceso.

En el análisis se arriba a un diseño de planta con costos de capital y operativos inferiores a los del proceso convencional de reformado con vapor. En este último, se produce un gas de síntesis que posee hidrógeno en exceso con respecto al requerido para la producción de metanol. Dicho exceso debe ser posteriormente empleado como combustible en el reformador, para garantizar de esta forma la economía del proceso. Las opciones de reformado propuestas permiten obtener un gas de síntesis de composición más adecuada para la producción de

metanol, partiendo a su vez de una materia prima notablemente más económica que el gas convencional. El ajuste de la composición del gas de síntesis a través de la separación parcial y posterior reciclado de hidrógeno resulta una opción atractiva e incluso más conveniente que la de la separación parcial de CO₂. La separación de CO₂ se realiza comúnmente mediante columnas de aminas, las cuales tienen altos costos de capital y operativos, al tiempo que el CO₂ separado es en general venteado a la atmósfera.

1.6 ORGANIZACIÓN

La tesis se encuentra dividida en siete capítulos, un Anexo y dos Apéndices. En el **Capítulo 1** se resume la estructura y el contenido principal de la tesis.

En el **Capítulo 2** se plantea el panorama actual del recurso gasífero en la Argentina. El análisis se centra fundamentalmente en aspectos tales como la evolución de la oferta y la demanda de gas natural, así como el aumento notable en los niveles de importación como consecuencia de la escasez del recurso. Posteriormente se hace referencia al gas natural con alto contenido de CO₂, se lo define y se presentan los yacimientos más importantes de este recurso en nuestro país. Se estiman además las cantidades disponibles del recurso a partir de datos de plantas de separación de CO₂. En el **Capítulo 2** se introduce además el gas de síntesis, su importancia y se resumen las principales características de los distintos métodos de producción existentes. Aquí, se hace referencia a aspectos fundamentales relacionados con el balance de energía y la eficiencia energética en el reformador, el empleo de corrientes de purga como combustible, los requerimientos de compresión en la planta, la fuerte integración entre la sección de producción de gas de síntesis y la sección de producción de metanol, entre otros.

En el **Capítulo 3**, se describe el análisis termodinámico de distintas opciones de reformado, se estudian las condiciones operativas más convenientes así como algunas variables de interés que tendrán incidencia directa en el ajuste de la composición del gas de síntesis. Se describen los dos métodos empleados para el cálculo de equilibrio, y se detallan las bondades de cada uno de ellos.

En el **Capítulo 4** se realiza un análisis resumido de la evolución de la tecnología de producción de metanol. Se lleva a cabo una breve descripción de uno de los métodos más utilizados para producción de metanol (proceso Lurgi) y se destacan algunas cuestiones relevantes vinculadas a la operación y al gas de síntesis empleado. Se muestran además distintas alternativas de reactores empleados en la actualidad en la industria y se establece fundamentalmente hacia dónde apuntan los nuevos diseños. En una segunda parte se realiza un análisis termodinámico de la síntesis de metanol y se propone el diseño conceptual de planta para un proceso de producción de metanol a partir de gas natural con alto contenido de CO₂. En este diseño se lleva a cabo el ajuste de la composición del gas de síntesis por separación parcial y posterior reciclaje de H₂, para reformado combinado y tri-reformado. Además, se discuten algunos aspectos vinculados a la producción de metanol y a la incidencia de la corriente de reciclaje y purga sobre el sector de reformado y sobre el balance energético global.

En el **Capítulo 5** se realiza la evaluación económica de las distintas propuestas a nivel de pre-factibilidad y se las compara con el proceso clásico de reformado con vapor. En este caso, se utiliza el software GAMS, para identificar las condiciones de proceso que permitan minimizar el aporte energético externo en el reformador. A partir del diseño conceptual de planta propuesto, se realiza finalmente un análisis económico de las distintas opciones y se las compara con el método tradicional de producción de gas de síntesis: reformado con vapor. Los costos de

inversión para los procesos de reformado combinado y tri-reformado resultan menores que para reformado con vapor, siendo el costo de planta para reformado combinado levemente superior al de tri-reformado. En cuanto al costo operativo, el proceso de tri-reformado es el más costoso, lo cual surge fundamentalmente a partir del mayor costo operativo de la planta de separación de aire. Generalmente, en comparación con la tecnología de reformado con vapor, existe un mayor costo de gas combustible para las opciones de reformado combinado y tri-reformado, en función del menor caudal de purga para los dos primeros casos. En contrapartida, el consumo de agua de proceso es notablemente mayor para el proceso de reformado con vapor.

En el **Capítulo 6** se analiza el efecto del aumento en la concentración de CO₂ del gas de alimentación sobre distintas variables de interés. El objetivo en este caso consiste en determinar el grado de flexibilidad que admite el proceso en cuanto a la composición del gas de entrada. Esto surge en base a la gran variación de composición existente entre los distintos pozos, que en cualquier caso debería ser compensada con un suministro adicional de gas natural convencional.

Seguidamente, en el **Capítulo 7** se presenta una discusión resumida de lo expuesto junto a las conclusiones principales de la tesis, y algunas propuestas para trabajos futuros.

En el Anexo de la tesis se encuentran plasmadas las ecuaciones utilizadas en el modelo de GAMS, así como las ecuaciones vinculadas con el análisis económico.

Finalmente, los **Apéndices A** y **B** contienen un resumen de dos de los artículos publicados durante el desarrollo de esta tesis.

CAPÍTULO 2

GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO₂ Y GAS DE SÍNTESIS

2.1 RECURSO GASÍFERO EN LA ARGENTINA

El gas natural (GN) es uno de los combustibles fósiles menos contaminantes del planeta, así como uno de los más económicos. Es utilizado como combustible doméstico e industrial, como combustible en la industria automotriz y como insumo básico para la generación de energía eléctrica. En este sentido, ocupa el tercer lugar en el mundo entre las fuentes de energía primaria más utilizadas con el 20% del consumo energético total (Olah *et al.*, 2009). En nuestro país, es el recurso energético más importante, siendo que ocupa el primer lugar dentro de la matriz energética Argentina con un 52% (ver **Figura 2.1**) (Secretaría de Energía de la Nación, Balances Energéticos). El GN es además, una de las materias primas más importantes para la elaboración de productos químicos y petroquímicos (ver **Figura 1.1**).

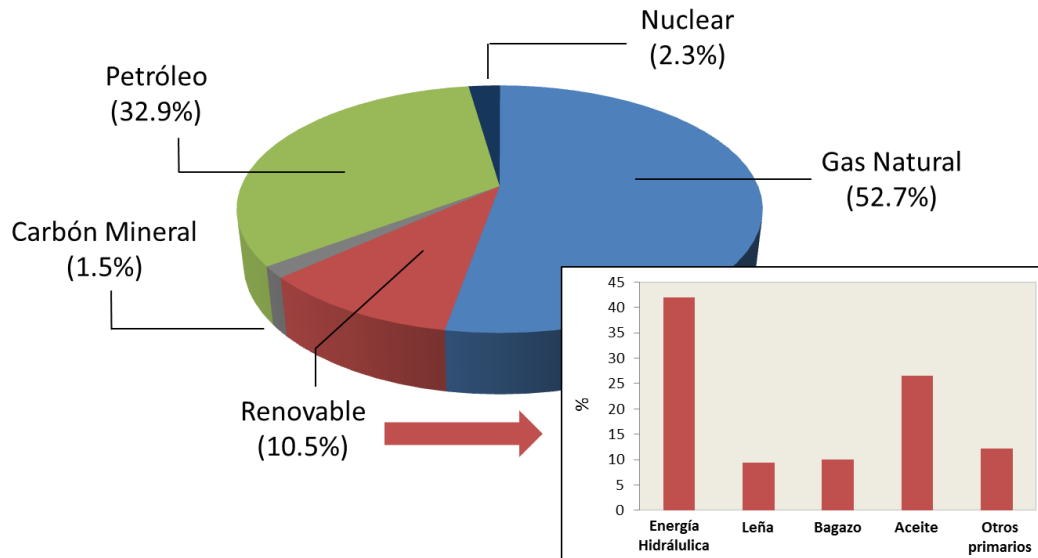


Figura 2.1 – Matriz energética Argentina año 2013 (Elaboración propia)

En la Argentina existen cinco cuencas hidrocarburíferas dedicadas a la explotación de petróleo y gas. Cada una de ellas se encuentra conectada a una red de distribución doméstica y/o industrial, encargada de transportar el recurso desde su origen a los distintos centros de consumo. La cuenca de mayor producción gasífera es la Cuenca Neuquina, y cuenta con un 42% de las reservas totales de gas a nivel nacional. En la **Figura 2.2** (Secretaría de Energía de la Nación, Reservas de Petróleo y Gas) se muestran las reservas gasíferas probadas en la Argentina para el año 2012, en millones de metros cúbicos (MMm³), y el porcentaje que representa la producción de cada una de las cuencas sobre la producción total.

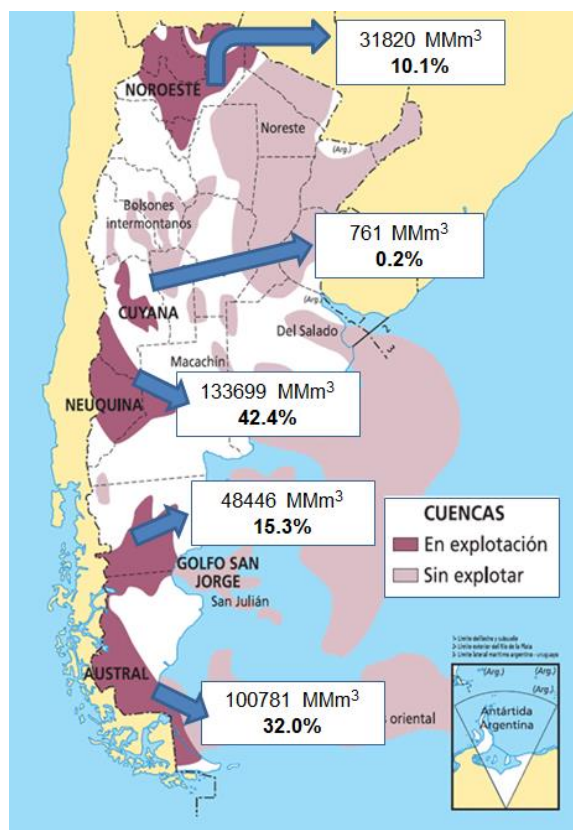


Figura 2.2 – Cuenas y reservas gasíferas en la Argentina para el año 2012

En los últimos años en nuestro país la escasez del recurso gasífero, sobre todo durante la temporada invernal, ha ocasionado pérdidas millonarias para aquellas industrias que cuentan con el GN como materia prima fundamental. En Página 12 (2010) se menciona, por ejemplo, un recorte de gas a industrias por el pico en el consumo residencial, ante la ola de frío sufrida en el país en esa época. Aquí se destaca que se realizaron cortes programados a empresas que poseen contratos interrumpibles, y que ante la eventual escasez de gas natural las empresas podrían reemplazar dicho recurso por fuel oil o gasoil, aunque a expensas de un mayor costo. En Clarín (2011), se enunciaba una restricción en la provisión de gas a trescientos grandes clientes industriales, de entre el 40% y el 50%, así como suministros a las centrales térmicas de tan sólo un tercio del volumen normal. En La Nueva Provincia (2014), se menciona una reducción de un

16% en el suministro de gas a la empresa Profertil, una de las mayores consumidoras de este recurso en la ciudad de Bahía Blanca. Dicha caída representaba el límite operativo mínimo para evitar una parada de planta. Otras empresas habían sufrido también un recorte importante en el suministro. Siendo el GN un recurso básico, su escasez genera un fuerte impacto en toda la cadena comercial, produciendo a su vez serios inconvenientes en la economía nacional. En la **Figura 2.3** (Secretaría de Energía de la Nación, Producción de Petróleo y Gas) se observa la evolución en la producción de gas natural (en MMm³) en la Argentina desde el año 2004.

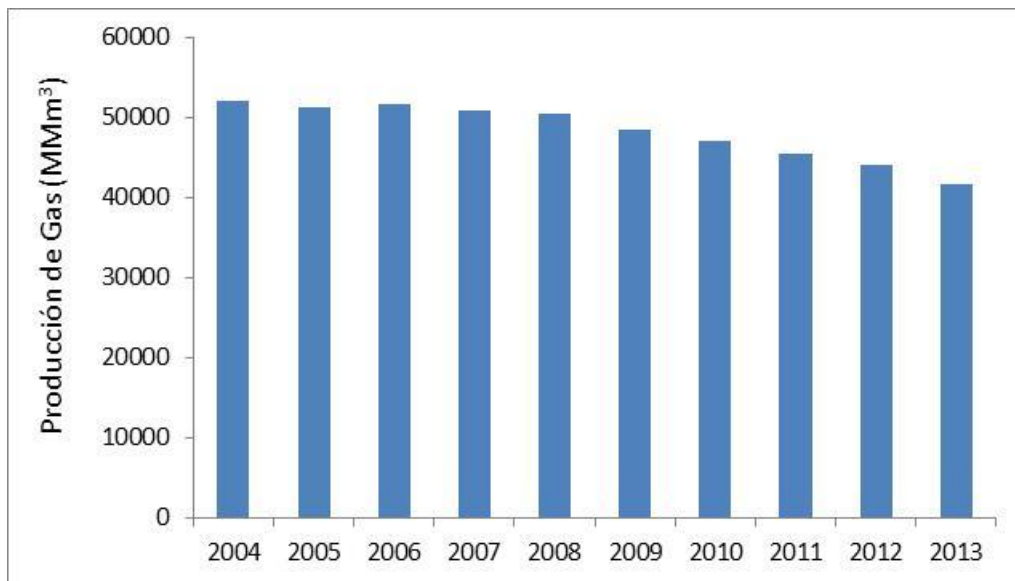


Figura 2.3 – Producción de gas natural en la Argentina (MMm³)

Tal como se observa en la **Figura 2.3**, existe un claro descenso en la capacidad de producción de GN en el país, el cual es en promedio de un 4% anual a partir del año 2008. Este descenso, sumado a un aumento de un 5% anual en los últimos años en la demanda local de gas (ENARGAS, 2012), tanto a nivel residencial como industrial, ha obligado al estado a la importación del recurso ya sea en forma de GN o gas natural licuado (GNL). La mayor parte del

GN importado proviene en la actualidad de Bolivia, mientras que el GNL es transportado por barco principalmente desde Trinidad y Tobago y Qatar (iProfesional, 2013). El GNL es posteriormente re-gasificado en estaciones de regasificación localizadas en las localidades de Bahía Blanca y Escobar, en la provincia de Buenos Aires, para ser finalmente distribuido a los distintos centros de consumo. En la **Figura 2.4** se muestra la balanza comercial Argentina desde el año 2004. Se puede ver allí primeramente una caída importante en el nivel de exportación de gas natural. A su vez, existe un incremento notable en la cantidad de gas importado a partir del año 2009, lo cual se debe principalmente al aumento en la demanda y a la decreciente capacidad productiva de las cuencas existentes. La Argentina se convierte entonces, a partir de 2009, en un país netamente importador de gas. En el balance global actual, la producción interna de gas en el país es suficiente para cubrir un 75% de la demanda, siendo el 25% restante cubierto por la importación de gas (iProfesional, 2013).

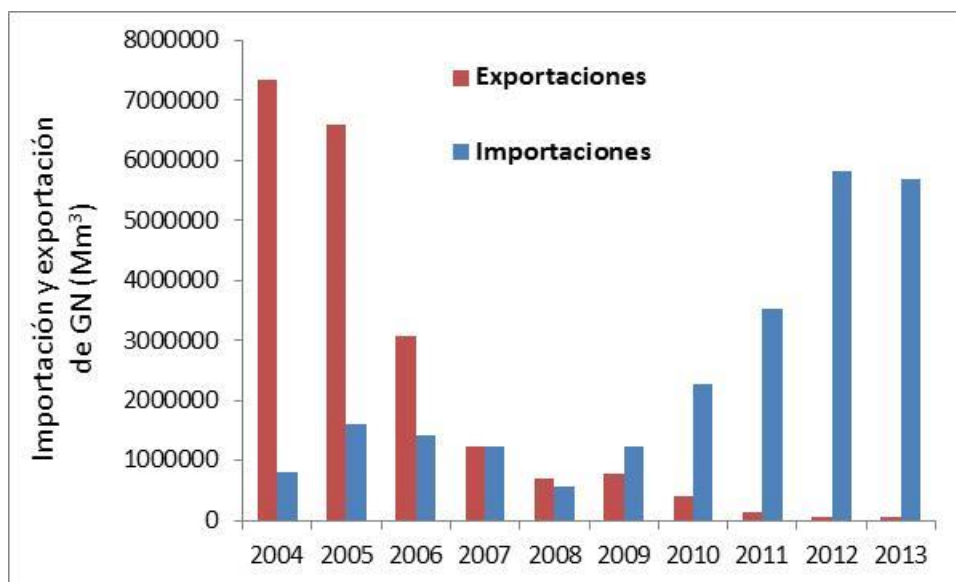


Figura 2.4 – Balanza comercial de gas natural en la Argentina (Mm³) (Exportaciones: izquierda, Importaciones: derecha)

La **Figura 2.5** muestra por su parte la evolución del precio de importación de GN y GNL en la Argentina (Secretaría de Energía de la Nación, Precios de Hidrocarburos). En 2010 los precios de importación de GN y GNL se encuentran en un nivel bastante similar, aunque a partir de 2011 se observa un incremento notablemente mayor en el precio del GNL.

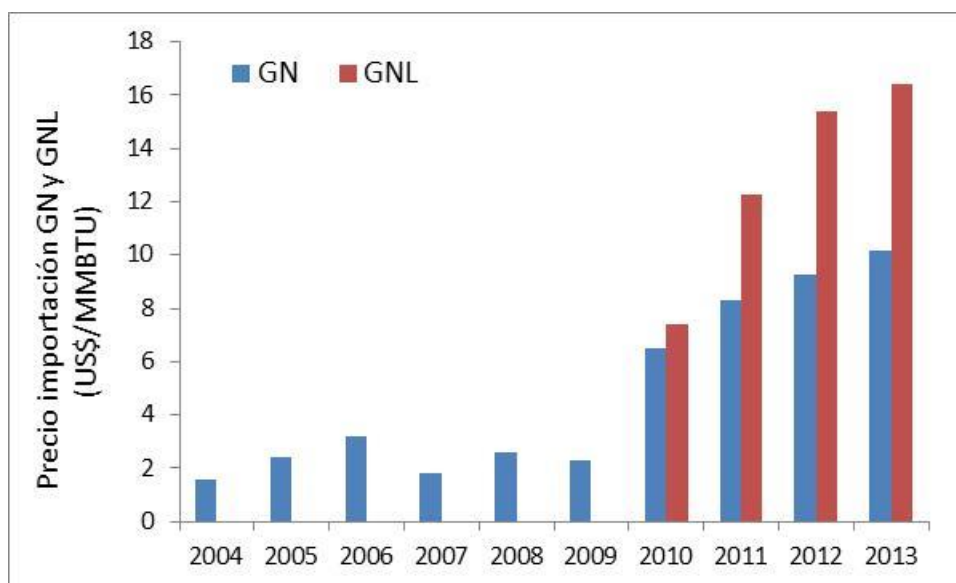


Figura 2.5 – Precio del gas importado (US\$/MMBTU) (GN: izquierda, GNL: derecha)

Con respecto a la escasez de gas en nuestro país, en el año 2010 se anuncia el descubrimiento del yacimiento de gas y petróleo no convencional conocido como “Vaca Muerta”, en la cuenca Neuquina. Dicho yacimiento ocupa una extensa superficie ($\approx 30.000 \text{ km}^2$), y abarca a las provincias de Neuquén, Río Negro y Mendoza. Su concesión pertenece en la actualidad a la empresa YPF, la cual dispone de un área de aproximadamente 12.000 km^2 . Si bien las reservas de gas estimadas en dicho yacimiento llegarían casi a decuplicar la producción actual de gas en nuestro país, el desarrollo del proyecto conlleva no sólo grandes inversiones de parte de las empresas y el estado nacional, sino que además se requiere de un plazo de tiempo

considerable por tratarse de fuentes hasta el momento desconocidas en el país. Hoy en día se está avanzando sobre todo en actividades de capacitación, y se está comenzando a producir Shale Gas y Shale Oil en niveles relativamente bajos en relación al potencial del yacimiento (El Inversor, 2013; iProfesional, 2014).

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, para suplir la escasez de la oferta de gas durante las épocas de alta demanda, se hace necesario entonces volcar la atención sobre los recursos convencionales disponibles que aún no han sido explotados convenientemente (Cañete *et al.*, 2012).

2.2 GAS NATURAL CON ALTO CONTENIDO DE CO₂

El GN con alto contenido de CO₂ es un recurso potencialmente atractivo para la obtención de productos de mayor valor comercial (Hu y Ruckenstein, 2004; Fan *et al.*, 2009). Sin embargo, existen diversas limitaciones para el uso de este recurso como materia prima. Este gas no puede ser sometido, por ejemplo, a los procesos de separación criogénica a los que se somete comúnmente al gas natural convencional. A temperaturas criogénicas el CO₂ presente puede solidificar, generando de esta forma obstrucciones y roturas en cañerías y equipos. Por otro lado, en presencia de H₂O, el CO₂ tiende a formar compuestos ácidos que contribuyen a favorecer la corrosión en las cañerías de transporte. Las especificaciones para el transporte del GN por gasoducto en Argentina están reguladas por el Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS), resolución N° 622/98 (Condiciones de referencia: 15°C y 101,325 kPa). Las mismas se detallan en la **Tabla 2.1** (Morales *et al.*, 2002).

Tabla 2.1 – Especificaciones básicas del ENARGAS

Sustancia	Contenido
Vapor de Agua	65 mg/m ³
CO ₂	2% molar

Para la utilización y transporte de las corrientes de GN con alto contenido de CO₂ se debe entonces separar primeramente el CO₂ existente. Esta separación implica no solo un costo considerable, sino que además el CO₂ separado comúnmente es liberado a la atmósfera, contribuyendo así a incrementar las consecuencias nocivas del efecto invernadero en el ambiente.

2.2.1 MAPA DE YACIMIENTOS

En nuestro país, existen diversas áreas donde se localizan yacimientos de GN con alto contenido de CO₂. En la región noroeste de la Argentina, en zonas cercanas a la provincia de Salta, se encuentran yacimientos de GN con contenidos de CO₂ de hasta un 20% (Erdmann *et al.*, 2012). En la Cuenca Neuquina existen yacimientos dispersos con un contenido de 40% a 80% de CO₂, y la explotación de los mismos plantea inconvenientes no solo de índole económica sino también tecnológica. En la **Figura 2.6** (IAPG, 2001) se observan las áreas concesionadas para producción de gas y petróleo de la provincia de Neuquén.

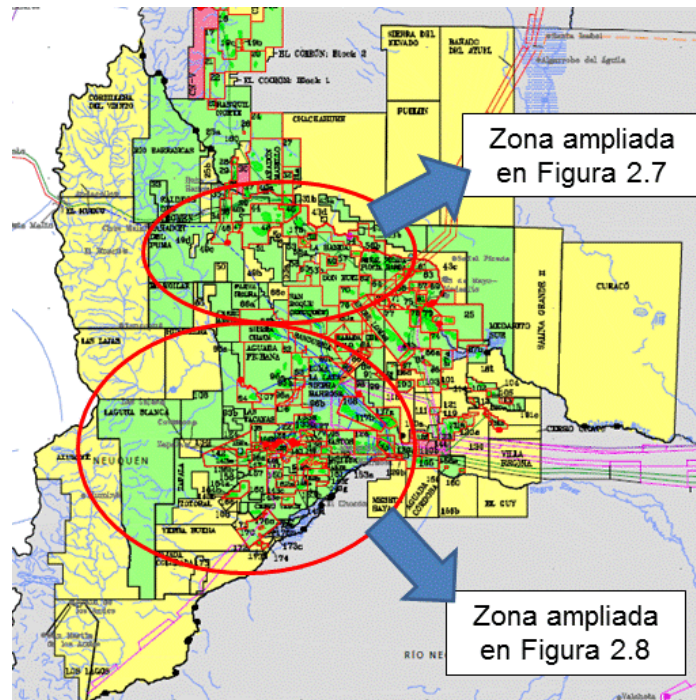


Figura 2.6 – Mapa de concesiones para explotación de petróleo y gas de la provincia de Neuquén, Año 2001

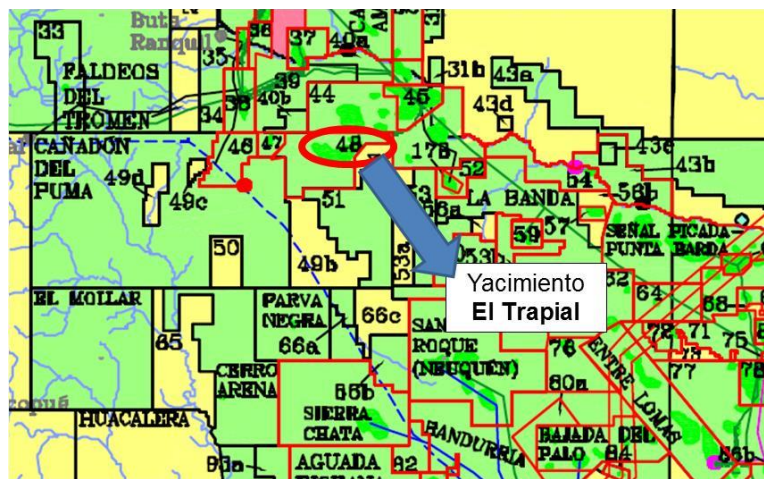


Figura 2.7 – Ampliación Figura 2.6, yacimiento El Trapial

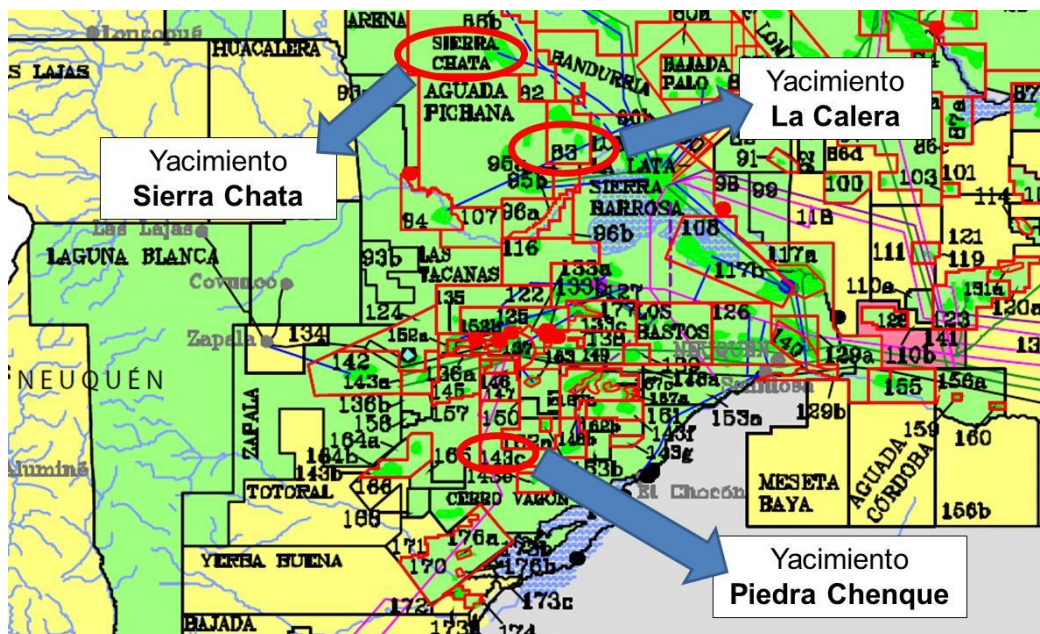


Figura 2.8 – Ampliación Figura 2.6, yacimientos Sierra Chata, La Calera y Piedra Chenque

Entre los yacimientos con alto contenido de CO₂ más importantes de la provincia de Neuquén se encuentran Piedra Chenque, El Trapial, La Calera y Sierra Chata. Piedra Chenque está ubicado aproximadamente 70 km al Suroeste del yacimiento Loma la Lata, y allí se encuentran pozos con un contenido de CO₂ de entre 80 y 100%. El yacimiento El Trapial es operado por Chevron y posee un contenido de CO₂ cercano al 80%. Está situado al Noreste de la provincia de Neuquén, cerca del límite entre las provincias de Neuquén y Mendoza (aproximadamente a 50 km de Rincón de los Sauces). En el yacimiento La Calera, el cual se encuentra 90 km al norte de la localidad de Plaza Huincul, existen algunos pozos con un contenido de CO₂ cercano también al 80%. Finalmente en el yacimiento Sierra Chata, operado por Petrobras, existen pozos con un contenido de entre 25 y 30% de CO₂. El gas proveniente de Sierra Chata es en la actualidad mezclado con corrientes de gas convencional (95% de CH₄) para su dilución y posterior utilización.

Si bien en los casos arriba mencionados se ha hecho hincapié en la disponibilidad local de gas con alto contenido de CO₂, es necesario recalcar que existen una gran cantidad de yacimientos de GN con alto contenido de CO₂ en todo el mundo. Por ejemplo, en el sudeste de Asia se encuentra uno de los yacimientos de GN con alto contenido de CO₂ más grandes del mundo, conocido como yacimiento Natuna (Suhartanto *et al.*, 2001); en la misma región se encuentran yacimientos en Tailandia y Malasia (Tan *et al.*, 2012). También existen yacimientos de este tipo en lugares tan diversos como la costa Oeste de los Estados Unidos (Allis *et al.*, 2001), Noruega (Nørstebø *et al.*, 2012) e Irán (Nikoo y Amin, 2011).

2.2.2 DISPONIBILIDAD DE GN CON ALTO CO₂ EN ARGENTINA

Debido a su naturaleza, no es posible en la actualidad hallar información pública acerca de la localización exacta, composición y reservas de los pozos de GN con alto contenido de CO₂ de los diversos yacimientos. En función de ello y con motivo de estimar las cantidades disponibles de gas con alto contenido de CO₂ en nuestro país, se ha realizado un cálculo aproximado a partir de las emisiones de CO₂ de plantas de separación de la provincia de Neuquén. Estas plantas de separación se encuentran situadas en cercanías de los yacimientos, y en ellas se separa el CO₂ y se emplea el gas remanente (CH₄) para diversos usos. En Junio de 2010, las emisiones totales de CO₂ de plantas separadoras (aminas, membranas) fueron de aproximadamente 55.000 ton, lo cual indica un promedio anual de 660.000 ton/año. Si se considera un contenido promedio de CO₂ de los distintos yacimientos del 50%, se dispone de una producción de aproximadamente 85.000 Nm³/h de GN con alto contenido de CO₂ (50% CH₄, 50% CO₂). Para reducir la concentración de CO₂ a un 30% (límite inferior de composición del gas de alimentación analizado en esta tesis), sería necesario diluir este gas con gas convencional

(95% CH₄). Estos 85.000 Nm³/h de gas representan entonces, aproximadamente, un 60% del GN requerido como materia prima para abastecer a tres plantas de 400.000 ton/año de CH₃OH, basadas en reformado combinado (reformado de CH₄ con CO₂ y H₂O). Cabe destacar que estos datos corresponden al año 2010, y se sabe que entre 2010 y 2014 se han puesto en marcha nuevas plantas de separación de CO₂ para suplir la escasez del GN. A modo de ejemplo, uno de los pozos de los que se dispone de información, situado en el yacimiento La Calera, tiene una composición de 92% de CO₂, 6% de CH₄ y 2% de N₂, y el caudal promedio de producción es de 90.000 std m³/día.

2.3 IMPORTANCIA DEL GAS DE SÍNTESIS EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

El gas de síntesis es una mezcla que contiene esencialmente H₂, CO y CO₂, usada principalmente para la producción de amoníaco y metanol y para la elaboración de combustibles líquidos por el proceso de Fischer-Tropsch. El gas de síntesis es también utilizado para la producción de H₂ a gran escala, y de gas natural sintético (GNS), y su empleo final dependerá sobre todo de su composición, y de algunos parámetros derivados de ella que se explicarán más adelante. En la **Figura 2.9** se resumen algunos de los usos principales del gas de síntesis.

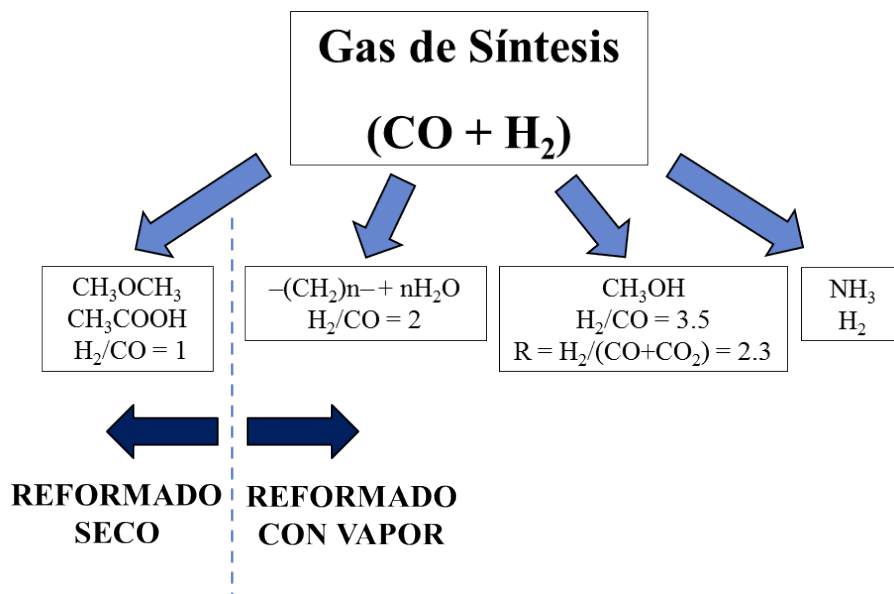


Figura 2.9 – Principales usos del gas de síntesis

En la **Figura 2.9** se observa que el campo de aplicación del proceso de reformado seco, utilizando gas natural con alto contenido de CO₂, se encuentra limitado a la obtención de dimetil éter o la síntesis de ácido acético. Para procesos de mayor escala e importancia industrial tales como Fisher-Tropsch o la síntesis de metanol, el gas de síntesis debe ser más rico en H₂, para lo cual resulta más conveniente el reformado de CH₄ con vapor.

Teniendo en cuenta el objetivo de esta tesis cabe analizar en mayor detalle cual es la calidad del gas de síntesis requerido para la producción de metanol. Las reacciones más importantes que se llevan a cabo en la síntesis de metanol son:



Si bien existen aún controversias acerca de la participación de la segunda reacción en el proceso, es ampliamente conocido que la presencia de CO₂ (en un cierto rango) acelera la velocidad de producción de metanol y por lo tanto debe formar parte del gas de síntesis. Para definir la calidad del gas de síntesis obtenido se emplean comúnmente tres parámetros diferentes, los cuales relacionan las composiciones de los distintos productos de interés: los parámetros R y M y la relación H₂/CO. En la **Figura 2.10** se muestra cómo están definidos cada uno de ellos y los valores ideales de dichos parámetros para la síntesis de metanol.

$$R = \frac{H_2}{CO + CO_2} \quad M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$$

$$R_{esteq} = \frac{H_2}{CO + CO_2} = \frac{5 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } CO + 1 \text{ mol } CO_2} = 2,5$$

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{2}CO_2 + \frac{3}{2}H_2 \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH + \frac{1}{2}H_2O \quad (2.2^*)$$

$$R_{ideal} = \frac{H_2}{CO + CO_2} = \frac{3,5 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } CO + 0,5 \text{ mol } CO_2} \approx 2,3$$

$$M_{ideal} = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = \frac{3,5 \text{ mol } H_2 - 0,5 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CO + 0,5 \text{ mol } CO_2} = 2,0$$

$$\left(\frac{H_2}{CO}\right)_{ideal} = \frac{3,5 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } CO} = 3,5$$

Figura 2.10 – Parámetros R, M y relación H₂/CO

Como se observa en la **Figura 2.10**, en función de la estequiometría de las reacciones (2.1) y (2.2), el valor ideal de dicho parámetro es $R_{esteq} = 2,5$. En la práctica industrial la relación

CO_2/CO es cercana a 0,5 o menor, en virtud de limitar la formación de H_2O y prevenir de esta forma la desactivación del catalizador (Lee *et al.*, 1989). A partir de lo anterior, se llega entonces a un parámetro $R_{ideal} = 2,3$ y a una relación $H_2/CO_{ideal} = 3,5$, tal como se observa también en la **Figura 2.9**.

En nuestro país, en la planta de metanol propiedad de YPF situada en la localidad Neuquina de Plaza Huincul, se emplea el proceso clásico de reformado con vapor para la producción de gas de síntesis. Las condiciones operativas del reformador de dicha planta son $T = 880^\circ C$ y $P = 20 atm$, mientras que los parámetros anteriormente mencionados, los cuales permiten caracterizar al gas de síntesis obtenido son $R = 3,2$, $M = 2,9$ e $H_2/CO = 4,6$. La composición del gas de síntesis obtenido en la planta de Huincul, luego de la remoción de H_2O , es de 6,5% CO_2 , 15,9% CO , 73% H_2 y 4% CH_4 . Es claro entonces que los parámetros para la planta de Plaza Huincul se encuentran por encima de los valores ideales. Esto hace que el reciclo al reactor de metanol sea de gran magnitud. Por otra parte, el exceso de H_2 de que se dispone en este caso es empleado como combustible en el reformador.

El gas de síntesis es en general en la industria petroquímica un producto intermedio, dado que es comúnmente utilizado como materia prima para la generación de productos de mayor valor. Sin embargo, la sección de producción de gas de síntesis tiene gran incidencia en el análisis económico global de planta, siendo que puede representar hasta un 60% de la inversión total en plantas de conversión de gas (Aasberg-Petersen *et al.*, 2001). Es por este motivo que en muchos de los nuevos desarrollos en plantas de elaboración de combustibles líquidos, metanol, entre otros, se suele focalizar la atención específicamente sobre la sección de reformado del gas, promoviendo métodos que permitan lograr ya sea un mayor nivel de integración energética, una mayor conversión o una composición más adecuada del gas de síntesis obtenido.

Existen diversos procesos empleados para la producción de gas de síntesis, entre los que se pueden mencionar:

- Reformado de gas natural;
- Reformado de hidrocarburos líquidos;
- Gasificación de carbón, biomasa u otro tipo de residuos;

Entre estas opciones la más común es la elaboración de gas de síntesis por reformado con vapor de gas natural. En la siguiente sección se resumen las características principales de este proceso y de aquellos que emplean CO₂, O₂ o mezclas de ellos. Se mencionan además algunas variantes tecnológicas discutidas en la bibliografía reciente.

2.4 TIPOS DE REFORMADO DE GAS NATURAL

Existen distintos tipos de reformado de gas natural entre los que se mencionan el reformado con vapor (RCV), el reformado con CO₂ o reformado seco (RS), el reformado con CO₂ y H₂O o reformado combinado (RC) y el denominado tri-reformado (TR) o reformado autotérmico en presencia de O₂, H₂O y CO₂. Solbakken (1990) brinda un resumen de diversas tecnologías de producción de gas de síntesis, y realiza una discusión acerca del desarrollo de nuevas tecnologías. En este trabajo se destacan principalmente cuatro procesos de reformado: Reformado con vapor ((1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), Oxidación parcial no catalítica ((2) $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$), Reformado catalítico autotérmico y Reformado Combinado. En el reformado catalítico autotérmico se combinan las reacciones (1) (endotérmica) y (2) (exotérmica) en el mismo reactor, mientras que en el proceso que Solbakken denomina reformado combinado se lleva a cabo primeramente el reformado con vapor en un reformador de menor tamaño, y luego la corriente de salida de este pasa a través de un reactor autotérmico

secundario, en el que se lleva a cabo la reacción (2). Este último proceso es el que se lleva a cabo por ejemplo, en la planta de producción de urea de Profertil, en Ingeniero White. El autor menciona que en este tipo de procesos la transferencia de calor desde o hacia el mismo sistema se da a altas temperaturas, lo que los convierte en procesos costosos e ineficientes desde el punto de vista energético. Luego, puntualiza además dos nuevos procesos que han sido planteados con el objetivo de superar las limitaciones mencionadas y estos son: Reformado autotérmico combinado (CAR) y Reformado calefaccionado por gas (GHR). Solbakken muestra además el consumo de gas natural y oxígeno, emisiones de CO₂ y costos de inversión relativos para las distintas tecnologías, para el suministro de una planta de metanol de 2.500 ton/día. Dichos números demuestran que el reformado con vapor es la tecnología que reporta el mayor consumo de gas, las mayores emisiones de CO₂ y el mayor costo de capital. En relación a esta afirmación de Solbakken, el costo de la planta de reformado con vapor puede en algunos casos estar por debajo del costo de las opciones de reformado autotérmico u oxidación parcial, aunque Sogge (1994) refuerza también, por su parte, lo establecido por Solbakken. Las nuevas tecnologías permiten una reducción de un 10% en el consumo de gas natural, un 30% en las emisiones de CO₂ y una disminución de costos de aproximadamente un 20-30%. Finalmente, el autor concluye que el proceso a elegir dependerá en gran medida de las condiciones del entorno local, composición de la alimentación y factores tales como mantenimiento y regulaciones ambientales.

Por su parte, Heitnes y Rokstad (1993) añaden a los nuevos procesos planteados por Solbakken otras dos alternativas: el proceso conocido como KRES, desarrollado por Kellogg, y un proceso similar conocido como Reformado Convectivo. Aquí se concluye también que la elección del proceso dependerá de la composición deseada de producto, composición y precio de la materia prima, localización y cuestiones ambientales.

Michel (1989) compara diversas alternativas de producción de gas de síntesis y menciona las condiciones óptimas para la producción de CO y CO + H₂ a bajo costo: alta capacidad de producción, alta relación H₂/CO, materia prima de bajo costo y disponibilidad de materia prima a partir de la cual se pueda producir un producto con la relación H₂/CO exacta. Este último ítem es uno de los factores a los que se apunta en esta tesis.

A su vez, Wilhelm (2001) realiza un análisis de diversas opciones de reformado de gas natural empleadas para la producción de combustibles líquidos por Fischer-Tropsch. El autor destaca algunos puntos clave que pueden impactar sobre el diseño de la planta: tamaño de planta, requerimiento de una planta de O₂, tamaño de los equipos de acondicionamiento de gas, composición del gas de síntesis, integración energética y opciones de reciclo, requerimientos de compresión, etc.

Más recientemente, Salkuyeh y Adams (2014), realizan por su parte el análisis de una alternativa para la co-producción de metanol (previa producción de gas de síntesis), dimetiléter (DME), olefinas y energía a partir de Shale Gas, con emisiones de CO₂ prácticamente nulas. Se trata de una planta integrada, y las olefinas son producidas a partir del proceso conocido como MTO (Methanol-to-olefins). El proceso es modelado en ASPEN PLUS 2006. Para la sección de reformado se emplea un pre-reformador seguido de un reformador autotérmico. Se efectúa finalmente un análisis económico y térmico, en el cual una de las principales conclusiones que surge es que, en función de los precios actuales de mercado, resulta más conveniente la producción de metanol en comparación con la de olefinas.

En Adams (2014) se estudian nuevos procesos de conversión de energía. Uno de los métodos analizados consiste en el empleo de parte del gas de síntesis para la generación de energía. La estrategia general consiste en gasificar carbón a gas de síntesis, convertirlo en una

mezcla de H₂ y CO₂ utilizando un reactor de WGS, remover cerca del 90% del CO₂ por procesos con solventes, y finalmente combustionar el H₂ en una turbina de combustión de gas. Aquí se plantea además la necesidad del reemplazo del petróleo por gas natural y Shale Gas en diversos procesos de interés. Se menciona el proceso de síntesis de Shell, en el cual se convierte gas natural a gas de síntesis, y este último se emplea finalmente para la producción de nafta y diesel por Fischer-Tropsch. También se menciona la posibilidad de utilizar el gas de síntesis para la producción de metanol. Por otro lado se plantea una alternativa en donde se combina la gasificación de carbón con O₂ y H₂O (proceso exotérmico, baja relación H₂/CO) con el reformado de gas (endotérmico, alta relación H₂/CO). Los últimos desarrollos en cuanto a nuevos sistemas de generación de energía y empleo de materias primas alternativas, muestran un interés creciente en la utilización de gas de síntesis como producto central.

A continuación se describen las principales características de los procesos de reformado más relevantes en la actualidad.

2.4.1 REFORMADO CON VAPOR (RCV)

La descripción que se da a continuación corresponde fundamentalmente al proceso de reformado para la síntesis de metanol, dado que en otros tipos de proceso que involucran RCV, las condiciones operativas suelen ser diferentes.

El RCV es uno de los procesos de reformado más utilizados para la producción de gas de síntesis (Rostrup-Nielsen *et al.*, 1988; Rostrup-Nielsen y Sehested, 2002). Por ejemplo, Marsch y Herbort (1982) realizan una descripción detallada del proceso de RCV. Las reacciones involucradas en dicho proceso son las de RCV (2.3) y desplazamiento de gas de agua, o Water Gas Shift (WGS) (2.4):



La alimentación al reformador es una mezcla de CH₄ y H₂O, y la relación H₂O/CH₄ de entrada puede variar entre 1,5 y 4 dependiendo del uso final del gas de síntesis. La relación H₂O/CH₄ más común es de 3, valor notablemente más elevado al requerido por estequiometría. Esto se debe a que el vapor ayuda a prevenir la formación de carbón sobre el catalizador de reacción (Sogge *et al.*, 1994).

El proceso es fuertemente endotérmico y permite obtener un gas de síntesis con una alta relación H₂/CO ($\cong 4,5$), por lo que resulta particularmente conveniente cuando se desea obtener grandes cantidades de H₂, como es el caso de la producción de NH₃. Normalmente la temperatura de operación del reformador es de 850°C (en función de lograr un buen rendimiento a gas de síntesis) y la presión ronda los 20-40 bar. Para plantas de síntesis de metanol la presión convencional es de 20 bar, mientras que en plantas de amoníaco, por ejemplo, la presión de operación puede duplicar el valor anterior. La relación H₂/CO obtenida es considerablemente más alta que la requerida para la síntesis de metanol, y por este motivo en dichas plantas existe un exceso de H₂ sin reaccionar a la salida del reactor de metanol, como ya se ha mencionado anteriormente. Parte de este H₂, junto con el CO, CO₂ y CH₄ sin reaccionar son reciclados nuevamente al reactor de síntesis, mientras que otra fracción de esta corriente es empleada como combustible en el reformador. A raíz del gran exceso de H₂, el caudal de reciclo al reactor de metanol es elevado; por lo tanto, la etapa de compresión del gas de reciclo adquiere gran importancia e incide fuertemente en la economía del proceso.

Otra característica importante es que sólo el 50% aproximadamente del poder calorífico del gas combustible es empleado como fuente de energía para la reacción de reformado. Esta baja eficiencia hace necesaria una integración energética del proceso. En este sentido, los gases de combustión del reformado se encuentran a elevada temperatura ($\approx 980^\circ C$) y conforman una importante fuente de energía. En los diseños más comunes los gases de combustión pasan a una zona de recuperación de calor (ver **Figura 2.11**) en donde son empleados para el precalentamiento de diversas corrientes y para la generación de vapor.

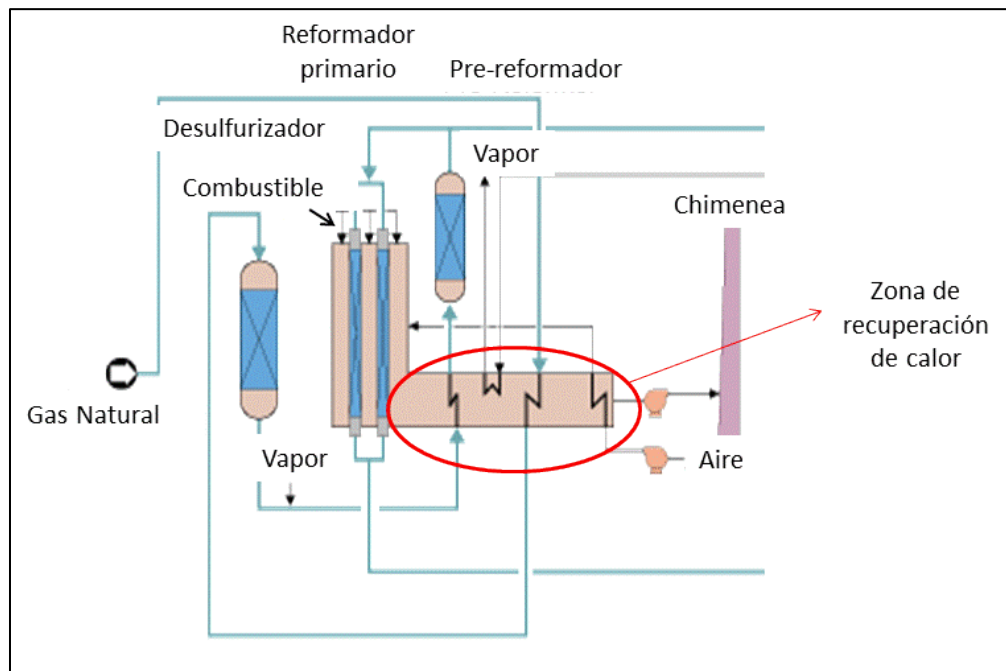


Figura 2.11. Reformador y zona de recuperación de calor

En cuanto al reformador existen básicamente dos tipos: con quemadores laterales o quemadores en la parte superior, siendo estos últimos los más eficientes (Sogge *et al.*, 1994). Como combustible para el reformador se emplea comúnmente una mezcla de gas natural y gas de purga, que proviene de una separación aguas abajo del reactor de síntesis. Dicha corriente

contiene importantes cantidades de H₂, sobre todo en el caso de plantas de producción de metanol donde el H₂ no es el único producto deseado. Este aspecto es fundamental para la operación y economía del proceso, con lo cual se verá posteriormente que para el caso de una planta de metanol, resulta indispensable realizar un análisis integrado de la sección de reformado y de la de síntesis de metanol propiamente dicha. Por ejemplo, Metha (1968) presenta en su trabajo las condiciones de operación más adecuadas para el reformador, de forma de producir un gas de síntesis de composición ideal para la producción de metanol.

Existen además algunos nuevos desarrollos para RCV, como son el RCV avanzado y el proceso SPARG (Sulfur Passivated Reforming). En el RCV avanzado se emplean temperaturas de operación de 950°C y en el reformador se utilizan quemadores laterales en lugar de quemadores en la parte superior. Esto permite un mejor control de temperatura a lo largo del tubo, y de esta forma se logra reducir la formación de carbón. Esto último permite trabajar con relaciones H₂O/CH₄ inferiores (H₂O/CH₄= 1,3/1,4) a las del reformado convencional. En el proceso SPARG se añade azufre en la alimentación, el cual ocupa los sitios activos del catalizador en donde podría depositarse el carbón, dejando libres a su vez suficientes sitios para el reformado. Este proceso resulta conveniente en aquellos casos en los que se vea favorecida la formación de carbón en condiciones normales, como por ejemplo cuando se tiene CO₂ en la alimentación, o en condiciones de baja relación H₂O/CH₄. El proceso SPARG es ideal para aquellas alternativas que requieran un gas de síntesis con una baja relación H₂/CO o en todo caso CO puro, como en el caso de la síntesis de oxo-alcoholes, en la producción de ácido acético, etc. (Sogge *et al.*, 1994).

2.4.2 REFORMADO SECO (RS)

El RS es una alternativa de interés para la producción de gas de síntesis (Kohn *et al.*, 2010; Bermúdez *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2012, Múnera *et al.*, 2014), que ha ganado gran relevancia en los últimos años, fundamentalmente debido al empleo como materia prima de una de las fuentes más importantes de efecto invernadero: el CO₂. Si bien es un proceso favorable en este sentido, presenta sin embargo importantes dificultades que han limitado su aplicación a nivel industrial, como por ejemplo la mayor tendencia a la formación de carbón en relación al RCV. Las reacciones más importantes que se llevan a cabo en el proceso de RS son:



Más adelante se verá que las reacciones (2.7), (2.8) y (2.9) tienen mayor o menor preponderancia de acuerdo a las condiciones operativas y de alimentación. El proceso de reformado seco es de particular importancia para su aplicación, por ejemplo, en yacimientos remotos con alto contenido de CO₂, o incluso en aquellas áreas donde no se tiene acceso al empleo de H₂O. El reformado seco permite obtener un gas de síntesis con una relación H₂/CO más baja (H₂/CO ≅ 1) que la del reformado con vapor, la cual es apta sólo para la producción de dimetil éter o la síntesis directa de ácido acético, como se mencionó anteriormente.

En cuanto al proceso de reformado seco, Wang y Lu (1996) y Fan *et al.* (2009) llevan a cabo una revisión completa del mismo. En ambos trabajos se destacan los catalizadores

empleados, se detallan algunas consideraciones cinéticas y se realiza un resumen del estado actual de la tecnología y su aplicación a futuro. Ross (2005) realiza también un análisis de los procesos de reformado seco y reformado con vapor, y de algunos catalizadores específicos. En cuanto a la deposición de carbón, Stagg-Williams *et al.* (2000) estudian por ejemplo el proceso de RS sobre catalizadores de Pt/ZrO₂ con agregado de Ce y La, a 1073K y una relación CH₄:CO₂ de 2:1. Se demuestra que el agregado de Ce y La ayuda a incrementar la estabilidad del catalizador y reducir la formación de carbón. En Silva *et al.* (2012) se estudia el proceso de reformado seco sobre un catalizador de Pt/CeZrO₂/Al₂O₃. Se destaca como punto fundamental, el uso de una composición adecuada para el catalizador, de modo de evitar la formación de carbón y garantizar de esta manera la estabilidad del soporte. El análisis del proceso se lleva a cabo primeramente en un reactor convencional de lecho fijo y posteriormente en un reactor de membrana densa de Pd-Ag. Para el caso del reactor de membrana se obtiene una conversión de metano 60% mayor a la del reactor de lecho fijo, debido a la extracción de H₂ durante la reacción para el primer caso. En Kohn *et al.* (2010) se analiza el RS en un catalizador monolítico de Rh/ α -Al₂O₃, en un rango de temperatura de 300-800°C, presión atmosférica y relaciones CH₄:CO₂ de 1:1 y 1,4:1. En este caso se observa que no existe desactivación del catalizador para una alimentación CH₄:CO₂ de 1:1, aunque sí para la relación 1,4:1 luego de 24 hs. de operación. En Schulz *et al.* (2005) se evalúa el desempeño de catalizadores de Pd/ α -Al₂O₃ y Pd-CeOx/ α -Al₂O₃ para RS, durante 24 hs. de operación. Se demuestra que luego de 24 hs. existe un caída de un 50% en la actividad del catalizador debido fundamentalmente a la deposición de carbón. El agregado de Ce permite reducir en gran medida la deposición de carbón, aunque se obtiene en este caso una mayor relación CO/H₂. En Múnera *et al.* (2014) se caracteriza y evalúa el desempeño de un catalizador de Rh sobre un soporte binario de CaO-SiO₂, para el proceso de

reformado seco de CH₄. Dicho proceso se lleva a cabo en un reactor de membrana y se estudia el efecto de la presión sobre el equilibrio termodinámico y la velocidad de permeación de H₂. Se estudia además la presencia de depósitos carbonosos.

2.4.3 REFORMADO DE CH₄ CON CO₂ y O₂

Tal como se vio anteriormente, el RS es un proceso altamente endotérmico, y la relación H₂/CO del gas de síntesis es relativamente baja (H₂/CO ≈ 1). Una alternativa para dicho proceso es reemplazar parte del CO₂ por O₂, con lo cual se logra reducir el requerimiento energético y aumentar la cantidad de H₂ disponible. El O₂ ayuda a reducir además la posibilidad de formación de carbón sólido. Las reacciones más importantes en este caso son:



Amin y Yaw (2007) y Freitas *et al.* (2014) llevan cabo un estudio termodinámico del reformado de CH₄ con CO₂ y O₂. En ambos trabajos el análisis se lleva a cabo sin considerar la posibilidad de formación de carbón sólido. Amin y Yaw destacan que para este proceso, a bajas temperaturas, la reacción principal es la reacción de combustión de CH₄ (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O). A baja temperatura se tiene entonces una gran cantidad de agua y una baja conversión de CO₂. Resulta conveniente entonces el empleo de temperaturas elevadas para obtener una mayor relación H₂/CO, aunque la relación H₂/CO final obtenida será levemente superior a la obtenida

para el proceso de reformado seco ($H_2/CO \approx 1.2$ para una alimentación $CO_2/CH_4 = 0.43$, $O_2/CH_4 = 0.2$, $T = 927^\circ$, $P = 20$ atm).

En Múnera *et al.* (2010), se lleva a cabo por ejemplo el estudio del reformado de CH_4 con CO_2 y O_2 en un reactor de lecho fijo y un reactor de membrana, a baja temperatura ($T = 550^\circ C$) y presión atmosférica. Se emplean aquí dos catalizadores diferentes: Rh/La_2O_3 y $Rh/La_2O_3-SiO_2$, y ambos demuestran ser activos y estables para la producción de H_2 .

Si bien es este un proceso interesante para la producción de gas de síntesis, la baja relación H_2/CO obtenida ($H_2/CO \approx 1.2$) sumado a la factibilidad de formación de puntos calientes en el reactor ante la presencia de O_2 , hacen que este proceso en particular no sea considerado como factible para los objetivos planteados en esta tesis.

2.4.4 REFORMADO COMBINADO (RC)

El RC resulta de la combinación de RS y RCV. El aporte del H_2O es fundamental tanto para el aumento de la concentración de H_2 , como para evitar la formación de carbón en el proceso. Las reacciones más importantes en este caso son:



Este proceso resulta una alternativa interesante para la producción de gas de síntesis, en aquellos casos en donde se requiere de una mayor relación H_2/CO a la que puede ofrecer el RS. En los trabajos de Roh *et al.* (2008), Baek *et al.* (2011) y Koo *et al.* (2014) se apunta al empleo de reformado combinado para la producción de combustibles líquidos por Fischer-

Tropsch, en donde la relación H₂/CO requerida es de 2. Van Keulen (1997) demuestra experimentalmente los beneficios del agregado de H₂O sobre la formación de carbón en el proceso y la mayor relación H₂/CO. Koo (2014) analiza por su parte la producción de gas de síntesis por reformado combinado sobre un catalizador de Ni-Ce/MgAl₂O₄, a temperaturas entre 550 y 700°C y presión atmosférica. En los trabajos de Costilla *et al.* (2013) y Costilla *et al.* (2014) se han predicho valores de equilibrio para analizar el desempeño del RS y RC sobre catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ y CeOxPd/ α -Al₂O₃, y se ha demostrado además que la presencia de H₂O aumenta la relación H₂/CO en relación al RS.

El RC resulta de gran interés debido a diversos aspectos. En primer lugar, permite la obtención de un gas de síntesis de composición más adecuada para la síntesis de metanol (sin exceso de H₂), el cual, como se ha dicho anteriormente, es un aspecto fundamental a considerar (Michel, 1989). A través del RC se logra a su vez reducir el requerimiento energético en el reformador, dado que se emplea una alimentación con una relación H₂O/CH₄ notablemente más baja a la requerida en RCV. En la síntesis de metanol basada en RCV existe además un gran exceso de H₂ en el gas de síntesis, lo cual implica también mayores costos de compresión, tanto del gas de síntesis acondicionado como de la corriente de reciclo.

2.4.5 TRI-REFORMADO (TR)

El tri-reformado o reformado autotérmico es un proceso que ha ganado gran interés en los últimos años. Consiste en la combinación de RCV, RS y combustión de CH₄. Los procesos de RCV y RS son altamente endotérmicos, al tiempo que la combustión de CH₄ es un proceso exotérmico. De esta manera se logra un cierto grado de integración energética, lo cual permite reducir el aporte energético externo necesario (autotermia parcial). En la **Figura 2.12** se muestra

un esquema simplificado del proceso de TR. El O₂ ayuda además a reducir la formación de carbón.

Si bien se trata de un proceso alternativo interesante, posee algunas otras desventajas, tales como el elevado costo de producción de O₂ y la mayor complejidad operativa. Dicha complejidad surge de lograr un buen intercambio de calor dentro del reformador, y evitar además la formación de puntos calientes, debido a la gran liberación de calor de la reacción de combustión. Las reacciones más importantes aquí son:

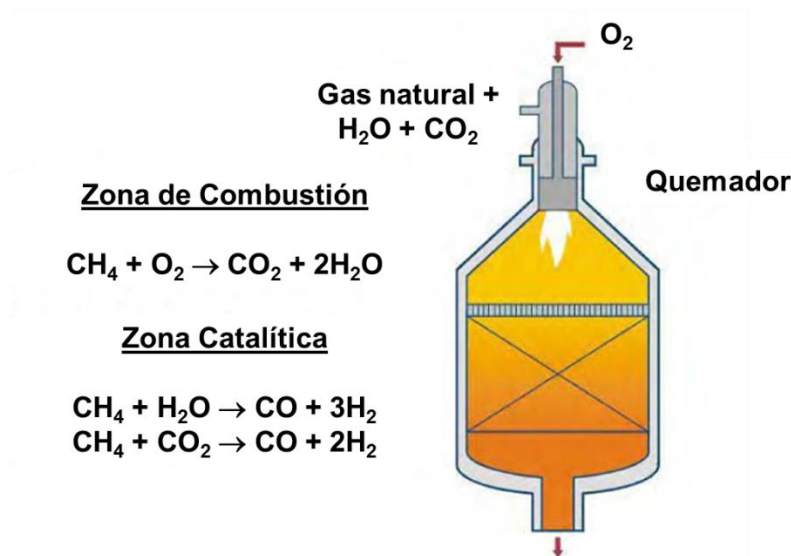


Figura 2.12. Proceso de TR

2.4.6 OXIDACIÓN PARCIAL NO CATALÍTICA

En este proceso no se requiere de gas combustible, dado que la reacción se provee energía a sí misma. El reactor es notablemente más sencillo y pequeño que el reformador con vapor, considerando que no se necesita de un ducto de gases de combustión ni de la utilización de un catalizador. Se utilizan altas temperaturas de operación (1200-1300°C) y puede operar a presiones superiores a las de reformado con vapor, reduciendo de esta forma los requerimientos de compresión. La reacción principal es:



Existen además algunas reacciones secundarias:



En este caso, parte del H₂O formada se consume por RCV. A partir de este proceso se obtiene un gas con una relación H₂/CO apenas inferior a 2, lo cual lo hace ideal para el proceso de Fischer-Tropsch. Las principales desventajas son la formación de carbón en el proceso, el alto costo de la planta de O₂ y lograr un control eficiente de la temperatura.

2.4.7 GAS HEATED REFORMING (GHR)

El reformador es en este caso un reactor de tipo carcasa y tubo. El gas ingresa a los tubos rellenos con catalizador de Ni, y el calor requerido por el proceso de reformado es

suministrado por el gas reformado producto que circula por la carcasa. Para cerrar el balance energético, es necesario el suministro de calor adicional, el cual se obtiene de la combustión de una porción del gas reformado en un reformador autotérmico secundario. No se requiere en este proceso de una unidad de generación de vapor como sucede en el RCV, dado que el intercambio energético se produce en el mismo reactor. En el caso del RCV, la corriente de salida del reformador es enviada a sucesivas etapas de enfriamiento en las que se genera vapor saturado de alta presión. En el proceso GHR, la capacidad calorífica de la corriente de gas de síntesis es aprovechada como fuente de energía para la propia reacción de reformado, por lo cual no se emplea en este caso ningún equipo externo para la generación de vapor.

En este caso la transferencia de calor es por convección y no por radiación como en el reformado con vapor, lo cual hace que se logre una mayor capacidad de transferencia de calor por unidad de área. También se puede operar a presiones superiores a la del reformado con vapor, lo cual reduce los costos de compresión. Por otro lado, al no existir generación de vapor, el consumo de energía eléctrica será mayor (dado que en la planta de reformado con vapor, el vapor es empleado para el funcionamiento de turbinas y compresores), y probablemente se requiera además importar una cierta cantidad de vapor para la saturación de la corriente de alimentación. En la **Figura 2.13** se muestra un esquema del proceso de GHR.

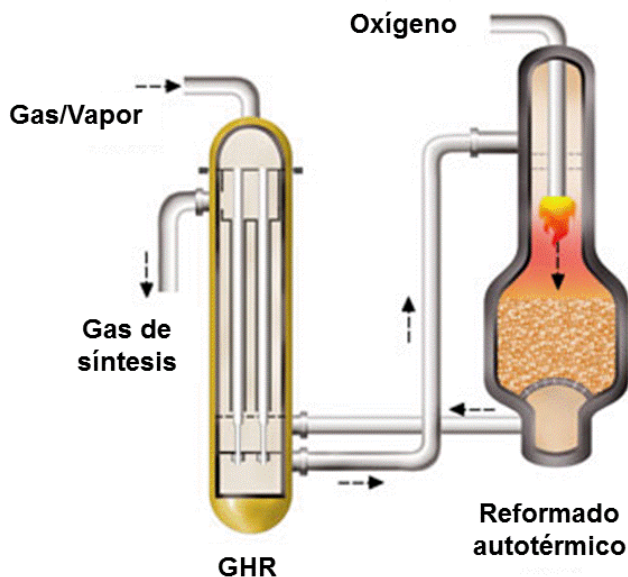


Figura 2.13. Proceso de GHR

2.4.8 REFORMADO AUTOTÉRMICO COMBINADO (CAR)

En este caso el reformado calefaccionado por gas y el reformado secundario del GHR se llevan a cabo en una misma unidad (Sogge *et al.*, 1994). El gas parcialmente reformado que sale por los tubos se mezcla con una cierta cantidad de gas natural adicional y O_2 en la parte inferior del reactor (lado carcasa) y es convertido a gas de síntesis por oxidación parcial no catalítica. Si bien parece ser un proceso prometedor, existen algunos inconvenientes vinculados al buen mezclado entre el gas parcialmente reformado y el O_2 (Sogge *et al.*, 1994).

2.4.9 OXIDACIÓN PARCIAL CATALÍTICA

El objetivo principal en este caso es el de obtener un rendimiento a H_2 y CO superior a los valores termodinámicos, a partir del uso de un catalizador que pueda promover la oxidación selectiva y evitar la oxidación posterior del CO y el H_2 . Los intentos en este sentido han

resultado hasta el momento infructuosos, dado que resulta muy complejo evitar la oxidación posterior de H₂ y CO (Sogge *et al.*, 1994). El reactor actúa más como un reformador autotérmico que como un reactor catalítico de oxidación parcial. Si este inconveniente logra ser superado, sería posible producir un gas de síntesis adecuado para Fischer-Tropsch o síntesis de metanol (Sogge *et al.*, 1994).

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO DE GN

3.1 ESTADO DEL ARTE

Los procesos de reformado de GN se llevan a cabo en general a altas temperaturas, debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones involucradas. Dicha condición permite, en algunos casos, establecer como válida la suposición de que la composición de la corriente de salida del reformador corresponde a la composición de equilibrio del sistema. Un análisis termodinámico de los distintos procesos de interés nos permitirá entonces establecer las condiciones operativas y de alimentación más convenientes para la obtención de un gas de síntesis de composición adecuada para la producción de metanol.

En algunos trabajos recientes se lleva a cabo un estudio del proceso de RS por análisis termodinámico (Yaw y Amin, 2005; Özkara-Aydinoğlu, 2010; Nikoo y Amin, 2011). En ellos se evalúan las condiciones de temperatura, presión y alimentación más favorables, y se considera además la posibilidad de la formación de carbón sobre el catalizador de reacción. Se presentan dos reacciones principales que contribuyen a la formación de carbón (descomposición de CH₄, y reacción de Boudouard) en el sistema y se establecen las condiciones operativas y de alimentación en las que cada una de ellas posee mayor incidencia sobre el proceso.

Özkara-Aydinoğlu (2010) realizó por ejemplo, un análisis termodinámico del proceso de RC en un rango amplio de condiciones de temperatura, presión y composición. En este trabajo se destaca fundamentalmente el aumento de la relación H_2/CO con respecto al RS y el efecto negativo de la presión de operación sobre las conversiones de CH_4 y CO_2 y sobre la relación H_2/CO .

Nematollahi *et al.* (2012) llevan a cabo un estudio por análisis termodinámico del proceso de RS, en combinación con la oxidación parcial de CH_4 . Aquí se brinda también especial atención al efecto negativo de la presión sobre las conversiones de CH_4 y CO_2 y sobre el rendimiento a H_2 . Se comprueba además que el O_2 contribuye a reducir notablemente la formación de carbón. En función de minimizar la deposición de carbón, se establecen como condiciones ideales una temperatura de trabajo superior a los 900 K y una alimentación $CH_4/CO_2/O_2 = 1/0.5-1.0/0.2-0.4$.

Pan (2002) y Song y Pan (2004) trabajaron por su parte en el estudio del proceso de TR. En este caso se menciona también el aporte del O_2 en la reducción de la formación de carbón en el proceso, y la posibilidad de la obtención de un gas de síntesis de composición flexible para diversos usos ($H_2/CO = 1.5-2$).

3.2 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

En cuanto al análisis termodinámico del proceso de reformado, existen básicamente dos métodos diferentes para el cálculo de las composiciones de equilibrio: 1) Método de las constantes de equilibrio y 2) Método de minimización de la Energía de Gibbs. Generalmente se plantea el uso de uno u otro método de manera alternativa aunque, por motivos que se explicarán

seguidamente, resulta más conveniente el empleo conjunto de ambos métodos. A continuación se describe cada uno de ellos:

3.2.1 MÉTODO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

El método de las constantes de equilibrio es uno de los métodos comúnmente empleados para el estudio termodinámico de un sistema de reacción. Se deben suponer primeramente los compuestos que intervienen en la reacción, y en este caso se requiere además proponer un conjunto de reacciones que son las que, con mayor probabilidad, tendrán incidencia en el proceso. Las reacciones propuestas se establecen en función de las condiciones de reacción, y de datos experimentales existentes. Los valores de las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones, en función de la temperatura, se obtienen fácilmente en la literatura. Se igualan las constantes de equilibrio a una expresión que depende del grado de avance de reacción, de la presión y de los coeficientes de fugacidad de la mezcla. A partir de la resolución del sistema no lineal resultante, se calculan posteriormente las composiciones de salida de los productos de reacción. Este método permite obtener una composición de equilibrio aproximada, dado que se supone un dado conjunto de reacciones como las más probables y puede que alguna reacción de interés no esté siendo contemplada en el análisis.

A modo de ejemplo, se presentan las ecuaciones correspondientes para la resolución del sistema formado por las reacciones (2.5), (2.6) y (2.7):



$$Kp_1(T) = \left(\frac{\hat{a}_{CO}^2 \hat{a}_{H_2}^2}{\hat{a}_{CH_4} \hat{a}_{CO_2}} \right) \quad (3.1)$$

$$Kp_2(T) = \left(\frac{\hat{a}_{CO} \hat{a}_{H_2O}}{\hat{a}_{CO_2} \hat{a}_{H_2}} \right) \quad (3.2)$$

$$Kp_3(T) = \left(\frac{\hat{a}_{CO_2} \hat{a}_C}{\hat{a}_{CO}^2} \right) \quad (3.3)$$

Donde \hat{a}_i son las actividades por componente en la mezcla de reacción. Para fase gas las actividades se definen como:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \quad (3.4)$$

dónde \hat{f}_i son las fugacidades por componente en la mezcla de reacción a la presión P y \hat{f}_i^0 son las fugacidades por componente en el estado de referencia ($P = 1$ atm). Para una mezcla ideal, la fugacidad del componente i en la mezcla es igual a la fugacidad de compuesto puro ($\hat{f}_i^0 = f_i^0$) y $f_i^0 = P = 1$ atm.

Cabe destacar aquí que los componentes CH_4 , H_2 , CO , CO_2 y H_2O son gases, mientras que el carbón es un sólido puro. La actividad del carbón sólido se define como $a_C = f_C/f_C^0$, y dado que el efecto de la presión sobre la fugacidad de un sólido es despreciable (Sandler, 2006), se puede suponer sin cometer un error importante que dicha actividad es igual a 1. Para corroborar este hecho, se calcula la actividad de carbón a la presión de operación como:

$$a_C = \frac{f_C}{f_C^0} = \frac{P_C^{sat} \phi_C^{sat} \exp\left(\frac{V_C^{sat}(P - P_C^{sat})}{RT}\right)}{P_C^{sat} \phi_C^{sat}} = \exp\left(\frac{V_C^{sat}(P - P_C^{sat})}{RT}\right) \quad (3.5)$$

dónde ϕ_c^{sat} es el coeficiente de fugacidad del carbón, V_c^{sat} es el volumen molar del carbón sólido, y P_c^{sat} es la presión de vapor del sólido a la temperatura de operación. En la ecuación (3.5), el volumen molar del carbón es muy pequeño ($5,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kmol}$), por lo que la actividad del carbón tiende a 1. Por ejemplo, si se calcula la actividad del carbón para el proceso de reformado a 20 bar, dicho valor es $ac \cong 1.001$, en cuyo caso resulta factible asumir la actividad del carbón igual a 1 para las condiciones de trabajo establecidas en esta tesis. El carbón no forma parte entonces de la ecuación de equilibrio correspondiente a la reacción (2.7), aunque sí interviene en el balance de masa global.

Para los restantes componentes en fase gas se sabe que $f_i = y_i \phi_i P$, y reemplazando esta expresión en la ecuación (3.4) y luego esta última en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) se tiene:

$$Kp_1 = \left(\frac{y_{CO_2} y_{H_2}^2}{y_{CH_4} y_{CO_2}} \right) \left(\frac{\phi_{CO_2} \phi_{H_2}^2}{\phi_{CH_4} \phi_{CO_2}} \right) P^2$$

$$Kp_2 = \left(\frac{y_{CO} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \right) \left(\frac{\phi_{CO} \phi_{H_2O}}{\phi_{CO_2} \phi_{H_2}} \right)$$

$$Kp_3 = \left(\frac{y_{CO_2}}{y_{CO}^2} \right) \left(\frac{\phi_{CO_2}}{\phi_{CO}^2} \right) \left(\frac{1}{P} \right)$$

dónde Kp_1 , Kp_2 y Kp_3 son las constantes de equilibrio (se obtienen de la literatura como función de la temperatura) de las reacciones (2.5), (2.6) y (2.7), ϕ_i son los coeficientes de fugacidad por componente, y_i es la fracción molar y P es la presión total. A baja presión se puede suponer como válida la condición de gas ideal ($\phi_i = 1$), por lo que las ecuaciones anteriores resultan en:

$$Kp_1 = \left(\frac{F_{CO_2} F_{H_2}^2}{F_{CH_4} F_{CO_2}} \right) \left(\frac{P}{F_{tot}} \right)^2 \quad (3.6)$$

$$Kp_2 = \left(\frac{FCO FH_2O}{FCO_2 FH_2} \right) \quad (3.7)$$

$$Kp_3 = \left(\frac{FCO_2}{FCO^2} \right) \left(\frac{F_{tot}}{P} \right) \quad (3.8)$$

dónde F_i son los flujos molares por componente, y F_{tot} es el flujo molar total.

Se llevan a cabo finalmente los balances de masa por componente, en función del grado de avance (ξ_j) de cada una de las reacciones consideradas:

$$FCH_4 = FCH_4^0 - \xi_1$$

$$FCO_2 = FCO_2^0 - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3$$

$$FCO = FCO^0 + 2\xi_1 + \xi_2 - 2\xi_3$$

$$FH_2O = FH_2O^0 + \xi_2$$

$$FH_2 = FH_2^0 + 2\xi_1 - \xi_2$$

$$FC = FC^0 + \xi_3$$

$$F_{tot} = F_{tot}^0 + 2\xi_1$$

Reemplazando cada uno de los flujos en las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.8), se tienen tres ecuaciones no lineales con tres incógnitas (ξ_1 , ξ_2 y ξ_3) y se obtiene así la composición de equilibrio resultante.

3.2.2 MÉTODO DE MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA DE GIBBS

El método de minimización de la Energía de Gibbs permite obtener la composición de equilibrio exacta del sistema. Se requiere en este caso de la suposición de los compuestos intervinientes en la reacción, pero no de las reacciones involucradas, lo cual es una ventaja

importante. Si bien el método de minimización de Gibbs resulta en principio adecuado para el análisis termodinámico del sistema, no nos permite realizar una evaluación certera del proceso ante variaciones en las condiciones operativas o de alimentación. Siendo que no se requiere en este método de la suposición de las reacciones intervinientes, no es posible determinar en forma más o menos precisa a cuál de las reacciones se deben específicamente los cambios en el sistema. Por este motivo, resulta recomendable utilizar ambos métodos de manera conjunta, proponiendo primeramente un conjunto de reacciones que permitan arribar a una composición lo más cercana posible a la obtenida por minimización de Gibbs.

La Energía total de Gibbs de un sistema de una sola fase está dada por la siguiente ecuación:

$$G^t_{T,P} = f(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$$

Donde $n_1, n_2, n_3, \dots, n_N$ son los números de moles de los compuestos 1 hasta N . El objetivo es entonces encontrar el conjunto de n_i que permita minimizar la energía total, para las condiciones de T y P especificadas. Esta minimización se resuelve comúnmente mediante el método de los multiplicadores de Lagrange. Los pasos a seguir son:

1. Se formulan los balances de masa por componente. Si bien no hay conservación de las especies moleculares en el sistema, la masa atómica de los elementos involucrados se mantiene constante. Identificando como k a cada uno de los elementos, y como i a la especie química se tiene:

$$n_{tot} \sum_i y_i a_{ik} - n_{tot}^0 \sum_i y_i^0 a_{ik} = 0 \quad k = 1 \text{ hasta } m \quad (3.9)$$

Donde a_{ik} es el número de átomos del elemento k en una molécula de la especie i , n_{tot}^0 y n_{tot} son los números de moles totales a la entrada y a la salida del reformador respectivamente, y_i^0 e y_i son las fracciones molares de entrada y salida del compuesto i , y m es el número de elementos del sistema.

2. Se introducen luego los multiplicadores de Lagrange (λ_k), uno para cada elemento:

$$\lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - \sum_i n_i^0 a_{ik}) = 0 \quad k = 1 \text{ hasta } m \quad (3.10)$$

3. Se forma luego una nueva función que contiene la Energía de Gibbs total, y a la que se le suma el término de la ecuación (3.10), incorporando de esta manera las restricciones a la función original.

$$F = G^t + \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - \sum_i n_i^0 a_{ik} \right)$$

4. Esta nueva función F es idéntica a G^t dado que el segundo término es nulo. Sin embargo, las derivadas parciales de F y G^t con respecto a y_i son distintas, dado que la función F incorpora las restricciones de los balances de masa.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0$$

Siendo que el primer término de la derecha de la igualdad corresponde a la definición de potencial químico, se tiene:

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad i = 1 \text{ hasta } N \quad (3.11)$$

El potencial químico está dado a su vez, para las reacciones en fase gaseosa y en estado estándar por:

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^0} \right) \quad (3.12)$$

Donde f_i es la fugacidad del compuesto i y P^0 es la presión de gas ideal en estado estándar (1 atm). G_i^0 es igual a cero para los elementos en estado estándar, mientras que para los compuestos G_i^0 es igual al cambio de energía estándar de Gibbs de formación (ΔG_{fi}^0). La fugacidad se define a partir del coeficiente de fugacidad como:

$$f_i = y_i \Phi_i P \quad (3.13)$$

y_i es la fracción molar del compuesto i a la salida del reformador, Φ_i es el coeficiente de fugacidad y P es la presión de operación.

Reemplazando la ecuación (3.13) en (3.12), y luego (3.12) en (3.11) se tiene:

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(y_i \Phi_i \frac{P}{P^0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad i = 1 \text{ hasta } N \quad (3.14)$$

Para un gas ideal, el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad. Para presiones considerablemente superiores a 1 atm se deben calcular los coeficientes correspondientes. Se tienen entonces N ecuaciones correspondientes a la ecuación (3.14), una para cada compuesto. A su vez se tienen m ecuaciones correspondientes a la ecuación (3.9) que surge de los balances de

masa del sistema y una última ecuación que corresponde a la sumatoria de las fracciones molares de salida:

$$\sum_i y_i = 1$$

Las variables a calcular serán entonces las N fracciones molares de salida, los m multiplicadores de Lagrange para cada uno de los elementos y el número total de moles (n_{tot}). El sistema a resolver es un sistema de $N+m+1$ ecuaciones no lineales con $N+m+1$ incógnitas.

En el caso en que la mezcla que ingresa al reformador contenga O_2 , se considerará que dicha cantidad se consume en su totalidad, por lo que $y_{O_2} = 0$ y el número de ecuaciones se reduce entonces a $N+m$, dado que la ecuación (3.14) correspondiente al O_2 ya no será tomada en cuenta.

Con respecto a la formación de carbón sólido en el proceso de reformado, en Nikoo y Amin (2011) se realiza una descripción de las consideraciones para la formación de carbón sólido en el equilibrio, para el proceso de reformado. La energía de Gibbs para la fase sólida está dada por:

$$G^{ts}_{(T,P)} = \sum_{i=1}^N n_i G_i^{0,s} + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^s}{f_i^{0,s}} \right)$$

La energía de Gibbs total estará dada por la suma de las energías de Gibbs de las fases gaseosa y sólida:

$$G^t_{(T,P)} = \sum_{i=1}^N n_i G_i^{0,g} + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^g}{f_i^{0,g}} \right) + \sum_{i=1}^N n_i G_i^{0,s} + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^s}{f_i^{0,s}} \right) \quad (3.15)$$

El estado de referencia para la fase sólida es $P = 1$ atm y, por lo establecido anteriormente en la ecuación (3.5), se puede decir que $\hat{f}_i^s = f_i^{0,s}$ ($ac = 1$). Considerando además la siguiente igualdad:

$$G_C^{0,s} = \Delta G_{fC}^{0,s} \cong 0$$

e incorporando los Multiplicadores de Lagrange como se hiciera anteriormente para la fase gas, la ecuación (3.15) queda finalmente:

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\Delta G_{fi}^{0,g} + RT \ln \left(\frac{y_i \theta_i^P}{P^0} \right) + \sum_k a_{ik} \lambda_k \right) + n_C \Delta G_{fC(s)}^0 = 0 \quad (3.16)$$

El cálculo de la composición de equilibrio considerando la deposición de carbón se realizará entonces a partir de la resolución simultánea de las ecuaciones (3.9), (3.14), la ecuación de la sumatoria de las fracciones molares igual a 1 ($\sum_i y_i = 1$) y la ecuación (3.16) (Nikoo y Amin, 2011). En nuestro caso en particular se tienen 3 ecuaciones para la ecuación (3.9) (una para cada elemento: C, H y O), 5 ecuaciones para la ecuación (3.14) (una para cada componente en fase gas: CH₄, CO₂, CO, H₂ y H₂O), la ecuación de la sumatoria de las fracciones molares ($\sum_i y_i = 1$) y la ecuación (3.16) para la Energía de Gibbs total. Las variables a hallar serán las fracciones molares de los compuestos (CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O y C), los 3 multiplicadores de Lagrange (λ_C , λ_H y λ_O) y el número de moles de salida ($ntot$). Cabe destacar que $\Delta G_{fC(s)}^0 = 0$.

Una vez presentados los dos métodos de cálculo para el análisis termodinámico, se procede a realizar el estudio de algunos procesos de reformado de interés.

3.3 ESTUDIO DEL PROCESO DE REFORMADO DE GN

3.3.1 REFORMADO SECO

Como se vio anteriormente en la sección 2.4.2, en el proceso de RS las reacciones (2.5), (2.6), (2.7), (2.8) y (2.9) son las reacciones más importantes a considerar bajo las condiciones de estudio seleccionadas. A los efectos del cálculo termodinámico, las reacciones (2.7), (2.8) y (2.9) se deberán incluir en el análisis en forma excluyente (sólo una de ellas) dado que, por ejemplo, la reacción (2.8) resulta una combinación lineal de las reacciones (2.5) y (2.7). El mayor o menor aporte de las reacciones (2.7), (2.8) y (2.9) tendrá efecto al momento de evaluar la cinética de reacción para el proceso de reformado.

En la **Figura 3.1** se observa un esquema de la variación de la Energía de Gibbs en estado estándar (ΔG^0) con la temperatura, para algunas reacciones de interés (Wang y Lu, 1996):

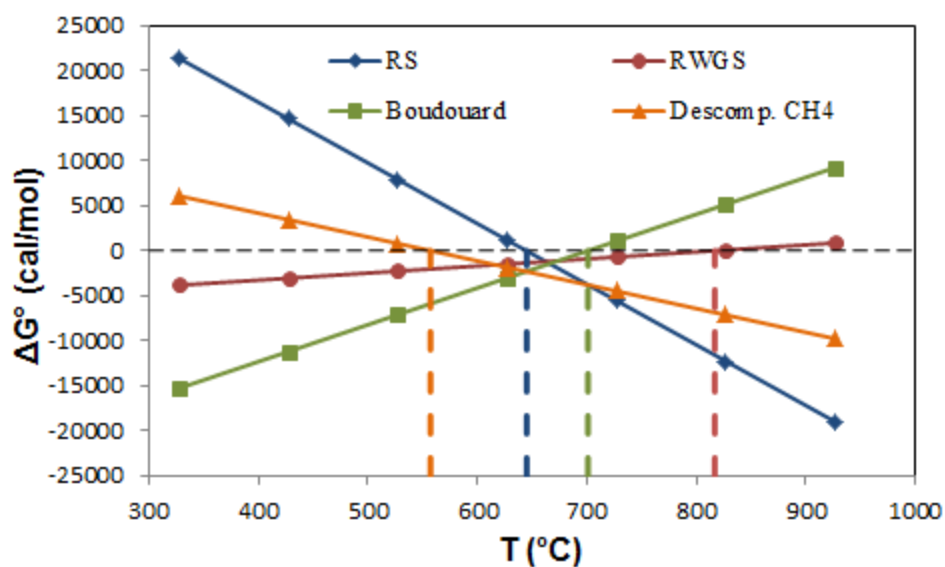


Figura 3.1 – Variación de la Energía de Gibbs de estado estándar en función de la temperatura, para las reacciones más importantes en el proceso de RS

En la **Figura 3.1** se puede observar el límite superior o inferior de temperatura (de acuerdo al caso) para el cual cada una de las reacciones ocurre en forma espontánea ($\Delta G^0 < 0$). Este análisis permite en principio determinar los rangos de temperatura en los que resulta posible operar el proceso. Por ejemplo, la reacción de RS se produce por encima de los 640°C junto con la reacción de descomposición de CH_4 , mientras que las reacciones de RWGS y Boudouard no se llevarán a cabo por encima de los 820°C. En la **Figura 3.2** se puede ver la evolución de las constantes de reacción con la temperatura para algunas de las reacciones mencionadas (Wang y Lu, 1996). Se observa claramente que las constantes de equilibrio de las reacciones (2.5) y (2.8) crecen con la temperatura, debido a que son reacciones fuertemente endotérmicas.

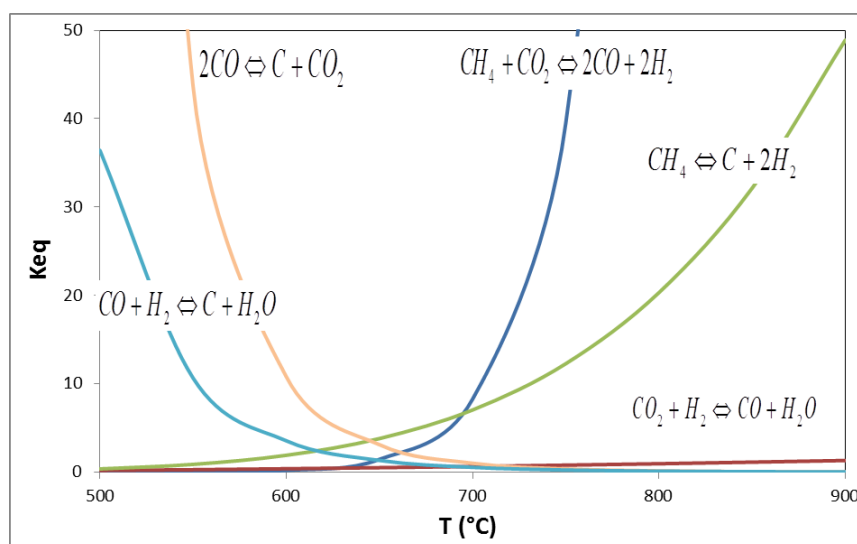


Figura 3.2 – Variación de las constantes de equilibrio en función de la temperatura para las reacciones más importantes en el proceso de RS

Se procede entonces a analizar el proceso de RS para distintas condiciones de temperatura y composición de la alimentación. En las **Figuras 3.3** y **3.4** se muestran los perfiles de conversión de CH_4 y CO_2 con la temperatura para distintas mezclas CO_2/CH_4 . Las líneas llenas representan los perfiles obtenidos por el método de Gibbs, mientras que las líneas de

puntos corresponden al método de las constantes de equilibrio. El cálculo de los perfiles por el método de Gibbs fue llevado a cabo mediante la utilización del reactor de equilibrio RGibbs de ASPEN PLUS. Los componentes considerados para el análisis de equilibrio son: CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O (todos ellos en fase gas) y C (sólido). Para el método de las constantes de equilibrio se supone primeramente que ocurren las reacciones (2.5), (2.6) y (2.7) y, como se dijo anteriormente, el resultado obtenido en este caso será el mismo que suponer como válidas las reacciones (2.5), (2.6) y (2.8) ó (2.9).

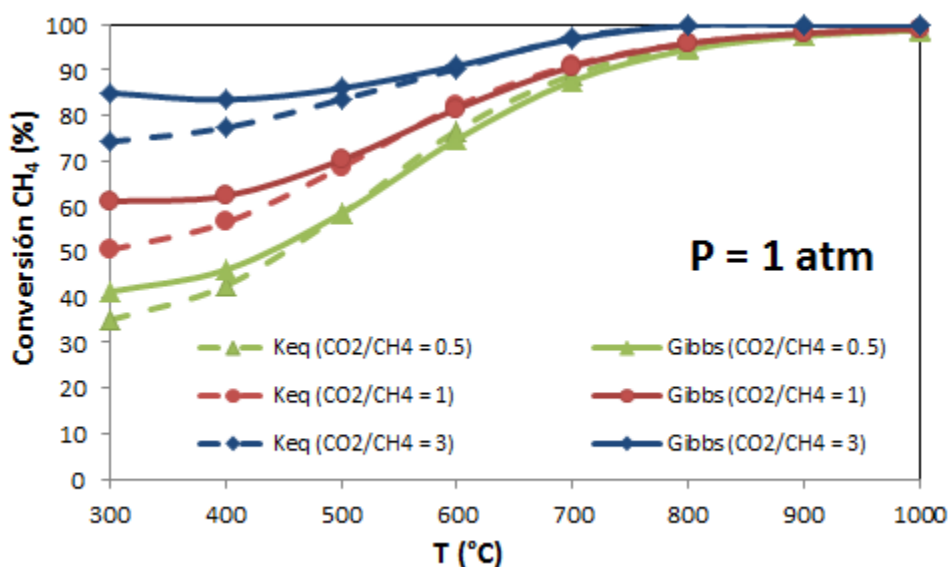


Figura 3.3 – Conversión de CH_4 como función de la temperatura y de la relación CO_2/CH_4 para una presión de 1 atm

Como se observa en la **Figura 3.3**, la conversión de CH_4 aumenta en forma considerable con la temperatura, lográndose conversiones superiores al 90% para temperaturas por encima de los 850°C. La conversión de CH_4 aumenta a su vez con la relación CO_2/CH_4 , dado que el CH_4 se convierte en el reactivo limitante. Con respecto a la conversión de CO_2 , tal como se observa en la **Figura 3.4**, ocurre lo contrario. Dicha conversión cae inicialmente con la

temperatura debido a que, a bajas temperaturas, se produce la reacción inversa del RS (ver **Figura 3.1**). Al aumentar la temperatura y a partir de los 600°C se ve favorecida la reacción de RS, de modo que la conversión de CO₂ aumenta.

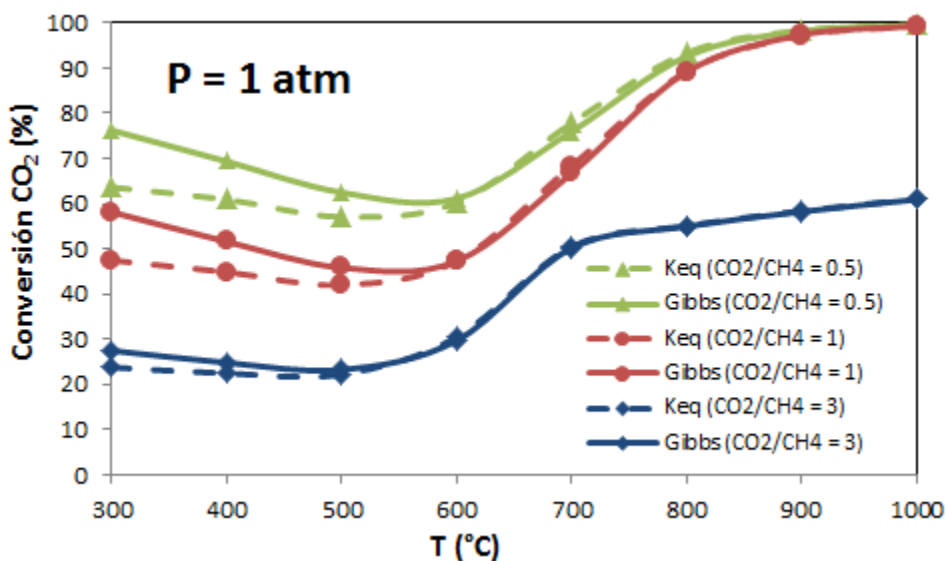


Figura 3.4 – Conversión de CO₂ como función de la temperatura y de la relación CO₂/CH₄ para una presión de 1 atm

Para una mejor interpretación de las **Figuras 3.3** y **3.4**, en la **Figura 3.5** se muestra el aporte de cada una de las reacciones ((2.5), (2.6) y (2.7)) en el proceso de reformado, para una mezcla de alimentación CO₂/CH₄ = 0.5. Dicho aporte se representa como lo moles convertidos para cada una de las reacciones, sobre una base de 100 moles de alimentación.

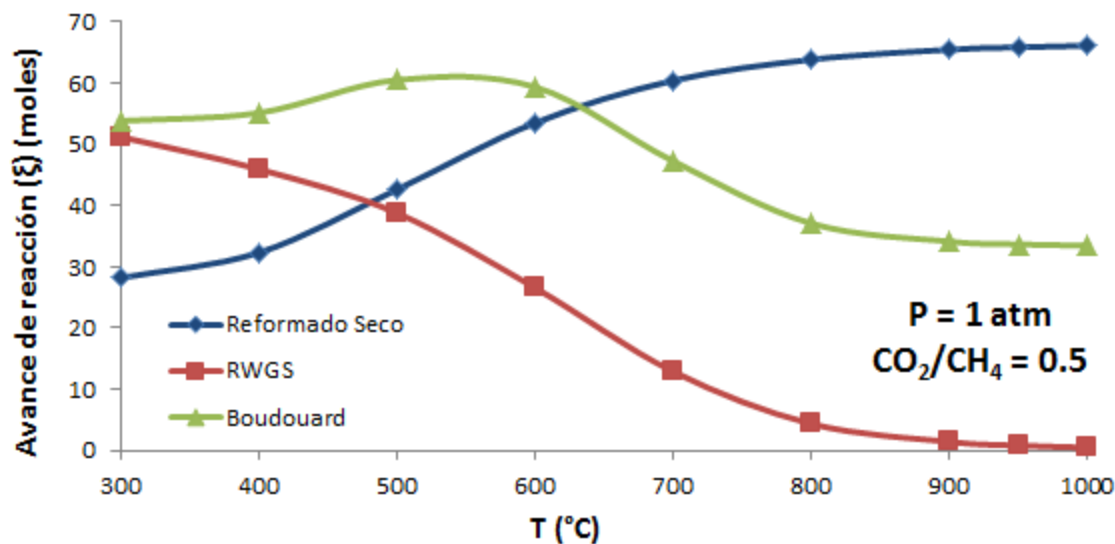


Figura 3.5 – Evolución de la fracción convertida para cada una de las reacciones consideradas con la temperatura

Tal como se muestra en la **Figura 3.4**, a bajas temperaturas la conversión de CO₂ disminuye. Si bien el aporte de la reacción (2.5) (RS) aumenta con la temperatura (reacción endotérmica, ver **Figura 3.2**), la conversión de la reacción (2.6) (RWGS) disminuye. Aunque la reacción de RWGS es levemente endotérmica (ver **Figura 3.2**), el aumento de la concentración de CO en el sistema desplaza el equilibrio de la reacción hacia los reactivos, y en consecuencia la conversión de la reacción (2.6) decrece. Existe además un leve aumento en la conversión de la reacción (2.7) (Boudouard) a baja temperatura, de forma que la conversión de CO₂ neta decrece con el aumento de T. Por encima de los 600°C las reacciones (2.5) y (2.7) son las que tienen un mayor aporte sobre la conversión global. Teniendo en cuenta que a partir de dicha temperatura las conversiones de (2.5) y (2.7) aumentan y decrecen con la temperatura respectivamente, la conversión de CO₂ global aumenta. Se puede ver entonces en la **Figura 3.5** que a altas temperaturas, la reacción de RWGS tiene escasa incidencia sobre el proceso de reformado.

En cuanto a la correspondencia entre los resultados obtenidos en ASPEN y los obtenidos a través del método de las constantes de equilibrio, se puede ver que tanto los perfiles de conversión de CH_4 como los de CO_2 resultan muy similares por ambos métodos. A bajas temperaturas ($< 600^\circ\text{C}$), sin embargo, los valores de conversión para el método de las constantes son un poco más bajos que los obtenidos en ASPEN. Esto puede deberse a la participación de otras reacciones en el sistema, tales como la síntesis de metanol, la formación de C_2H_6 , entre otras (Nikoo y Amin, 2011). La **Figura 3.6** muestra por su parte la relación H_2/CO para el RS a 1 atm.

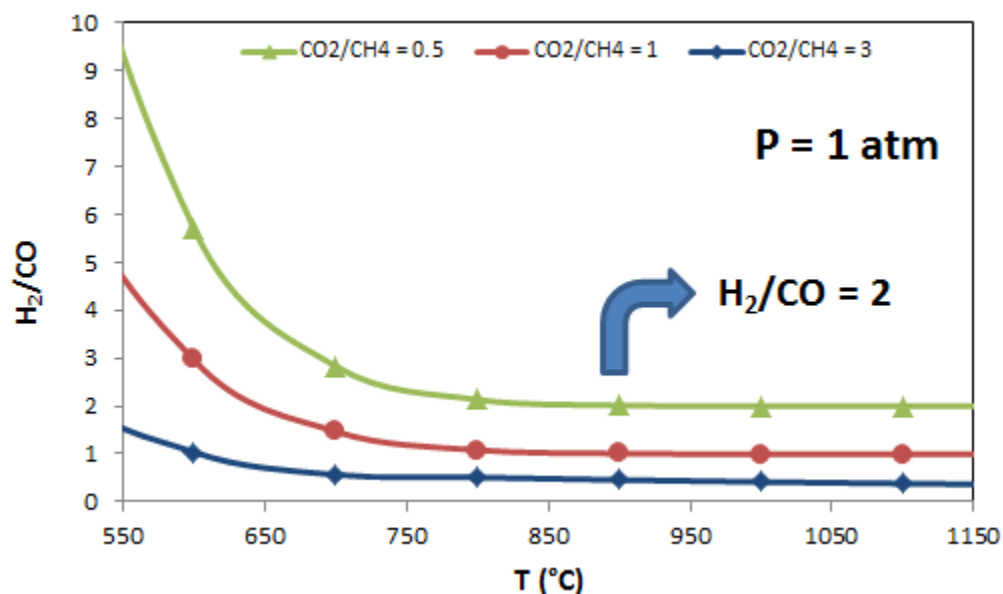


Figura 3.6 – Relación H_2/CO como función de la temperatura y de la relación CO_2/CH_4 , para una presión de 1 atm

Como se vio en la **Figura 2.10**, la relación H_2/CO ideal para la síntesis de metanol sería de 3.5. Una relación CO_2/CH_4 menor a 0.5 para el gas de alimentación, permitiría obtener incluso un gas de síntesis con una relación H_2/CO mayor a 2, aunque en ese caso la reacción

(2.7) posee cada vez mayor incidencia. La **Figura 3.7** muestra la producción de carbón para el proceso de reformado seco para $P = 1$ atm.

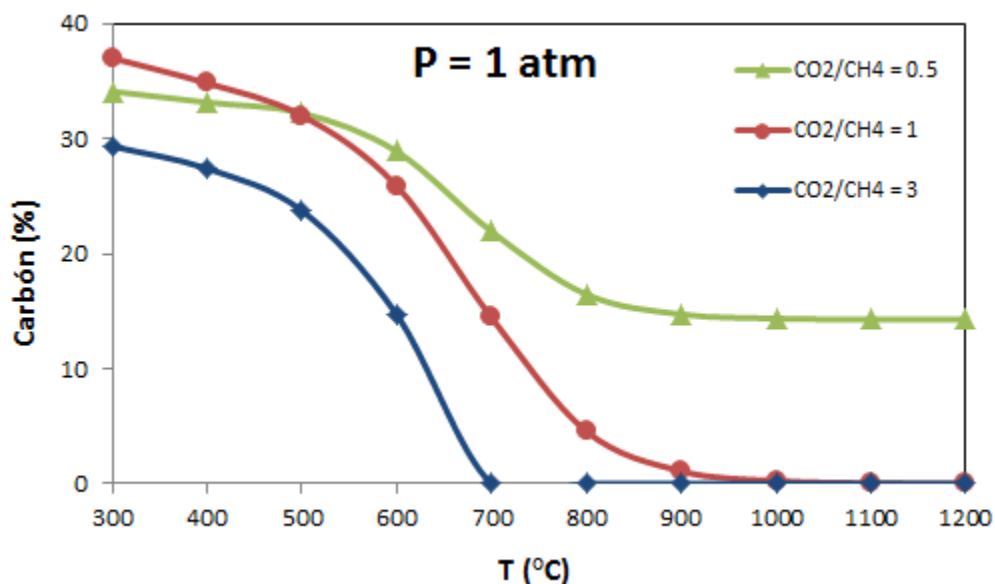


Figura 3.7 – Deposición de carbón como función de la temperatura y de la relación CO_2/CH_4 , para una presión de 1 atm

En la **Figura 3.7** se observa que para una mezcla $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5$ existe una gran formación de carbón (composición de equilibrio), la cual resulta inaceptable para la producción de gas de síntesis, debido a que ocasiona la desactivación del catalizador de reacción.

Con respecto a cuál de las reacciones tiene mayor incidencia en el proceso de reformado ((2.7) ó (2.8)), Reitmeier *et al.* (1948) y Gadalla y Bower (1988) demuestran que para cualquier mezcla CH_4 , CO_2 , CO , H_2 y H_2O en equilibrio termodinámico, la cantidad de carbón depositado decrece con el aumento de la temperatura, lo cual se condice además con lo establecido en diversos trabajos experimentales (Van Keulen *et al.*, 1997; Bradford y Vannice, 1996). Estos resultados sugieren que la reacción que mayormente contribuye a la deposición de

carbón es la reacción de Boudouard (Souza *et al.*, 2001), dado que se trata de una reacción exotérmica y la constante de equilibrio decrece con la temperatura. Por otro lado, Swaan *et al.* (1994) y Efstathiou *et al.* (1996) muestran por análisis TPO que la mayor parte del carbón acumulado durante la reacción de reformado se deriva de una molécula de CO₂, lo cual sugiere que la principal reacción de deposición de carbón es la reacción de Boudouard.

Los resultados reportados anteriormente fueron obtenidos a una presión de 1 atm, aunque la operación del reformador a nivel industrial se lleva a cabo comúnmente a una presión notablemente superior (20-40 bar) (Rostrup-Nielsen, 2000). Esto sucede a raíz de que el GN empleado como materia prima arriba a la planta a una presión relativamente elevada, en función de los requerimientos de presión necesarios para el transporte del gas desde el yacimiento. La presión seleccionada será entonces aquella que garantice una operación económica del proceso (Rostrup-Nielsen, 2000). En nuestro trabajo consideramos una presión de operación de 20 bar, el cual es un valor normal de operación (Elnashaie *et al.*, 1992; Padban y Becher, 2005). Se tiene además como referencia la presión de operación del reformador (RCV) de la planta de metanol de Plaza Huincul.

Al realizar el análisis termodinámico del RS a una presión de operación de 20 bar, se observan algunas cuestiones fundamentales: si bien la relación H₂/CO se mantiene prácticamente constante, las conversiones de CH₄ y CO₂ decrecen, al tiempo que la concentración de carbón aumenta, por lo que la presión tiene un efecto negativo sobre el proceso. En la **Tabla 3.1** se muestran los resultados obtenidos para una mezcla CO₂/CH₄ = 0.5, para las presiones de 1 atm y 20 atm, y una temperatura de operación de 950°C.

Tabla 3.1 – Conversión de equilibrio y distribución de productos para RS,

$$T = 950^{\circ}\text{C}, \text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5$$

P (atm)	X _{CH4} (%)	X _{CO2} (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	C (%)	H ₂ /CO
1	98.0	99.4	0.59	0.11	28.6	56.3	0.3	14.1	2.0
	(98.3)	(99.1)	(0.50)	(0.10)	(28.4)	(56.3)	(0.4)	(14.3)	(2.0)
20	81.1	89.4	6.0	1.7	23.6	46.7	5.2	16.7	2.0
	(78.9)	(88.6)	(6.8)	(1.9)	(23.2)	(45.8)	(5.5)	(16.8)	(2.0)

*Los valores entre paréntesis fueron obtenidos en ASPEN PLUS 11.1

En las **Figuras 3.8y 3.9** se muestran las conversiones de CH₄ y CO₂ para dos mezclas CO₂/CH₄, en función de la temperatura y para dos valores de presión. En la **Figura 3.10** se observa la relación H₂/CO para las mismas condiciones mencionadas.

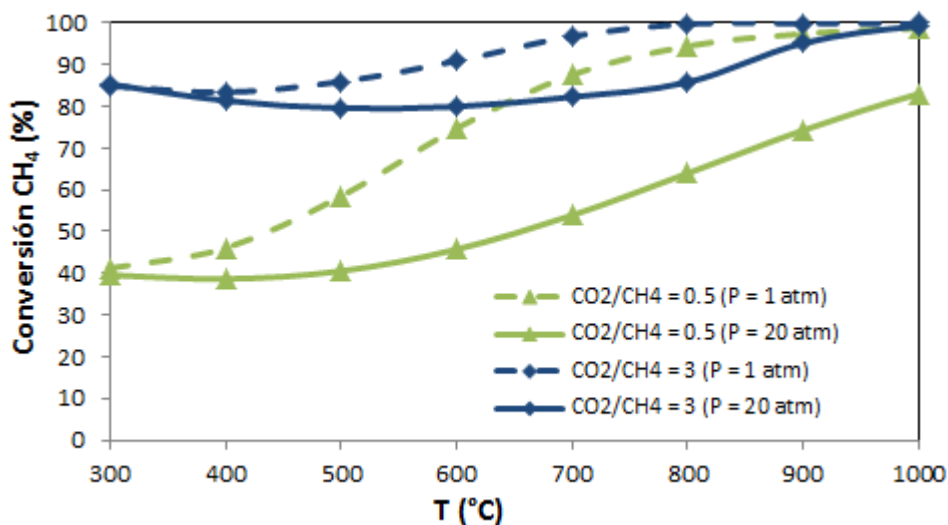


Figura 3.8 – Conversión de CH₄ como función de la temperatura y de la relación CO₂/CH₄, para presiones de 1 y 20 atm

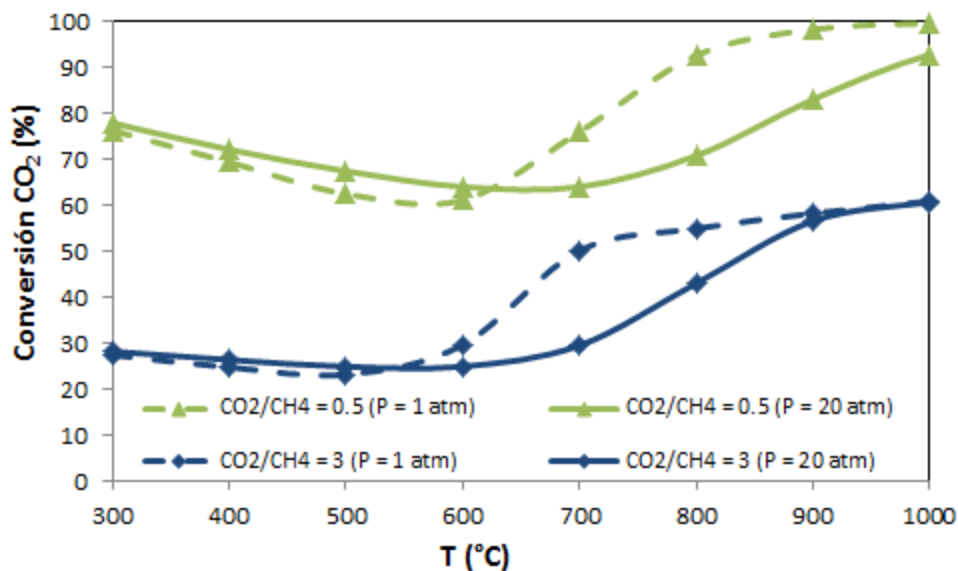


Figura 3.9 – Conversión de CO₂ como función de la temperatura y de la relación CO₂/CH₄, para presiones de 1 y 20 atm

En las **Figuras 3.8** y **3.9** se puede ver una reducción notable en las conversiones de CH₄ y CO₂ al aumentar la presión de operación de 1 a 20 atm. Esta reducción se debe a que en el sistema existe un aumento del número de moles del sistema, y por lo tanto el aumento de presión produce el desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos. Por otra parte, en las **Figuras 3.10** y **3.11** se observa que el aumento de presión tiene escaso efecto en la relación H₂/CO del gas obtenido a altas temperaturas (> 850°C), si bien la cantidad neta de H₂ será menor al aumentar la presión de operación.

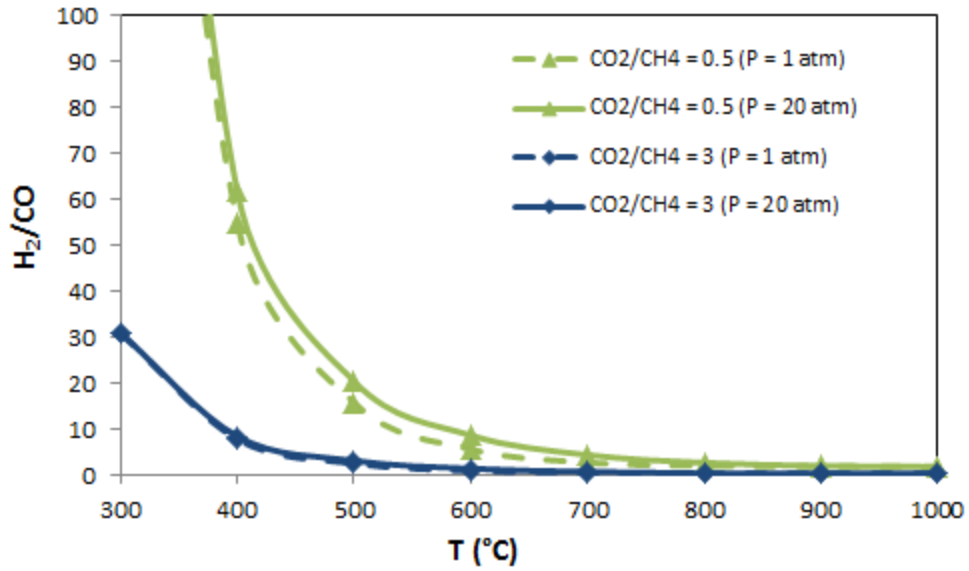


Figura 3.10 – Relación H₂/CO como función de la temperatura y de la relación CO₂/CH₄, para presiones de 1 y 20 atm

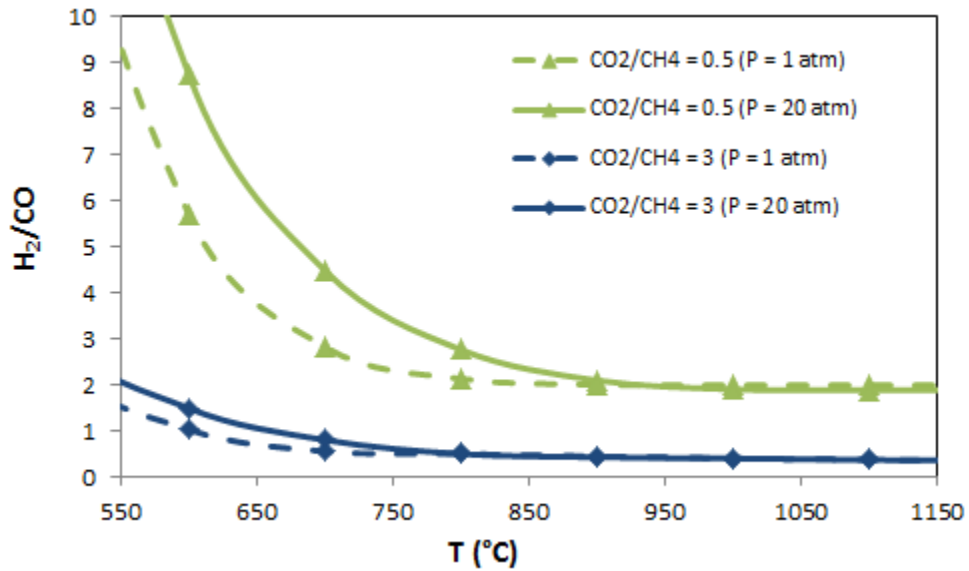


Figura 3.11 – Ampliación Figura 3.10

En la **Figura 3.12** se muestra la producción de carbón para dos mezclas CO_2/CH_4 , en función de la temperatura y para dos valores de presión.

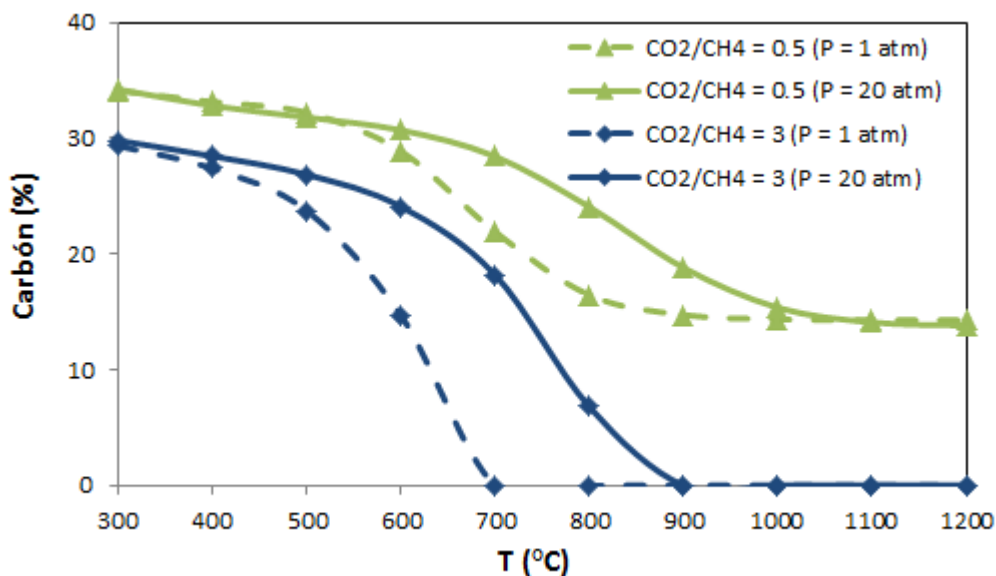


Figura 3.12 – Deposición de carbón como función de la temperatura y de la relación CO_2/CH_4 , para presiones de 1 y 20 atm

Como se puede ver en la **Figura 3.12**, al aumentar la presión la curva de producción de carbón se desplaza a valores superiores de temperatura, es decir que se requiere de una mayor temperatura para evitar la formación de carbón en el sistema.

La mezcla $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5$ es la que garantiza entonces la mayor producción de H_2 , aunque la cantidad de carbón formada es demasiado elevada para lograr una operación estable del catalizador. Aumentar la relación CO_2/CH_4 de alimentación nos permitiría reducir la formación de carbón, aunque la concentración de H_2 en este caso sería demasiado baja para la producción de metanol. Otra opción para reducir la formación de carbón sería incrementar la temperatura de reacción, pero existe una limitación en cuanto a la resistencia del material de los tubos del reformador. De acuerdo a los resultados obtenidos, se descarta entonces el RS como

una alternativa viable para la producción de un gas de síntesis de composición adecuada para la producción de metanol. Aun considerando un posterior ajuste de la composición del gas obtenido, la composición de H_2 es demasiado baja y existe además una gran tendencia a la formación de carbón. Esto último hace que el proceso sea extremadamente inestable e inviable a nivel industrial. Se descarta entonces al RS como alternativa, y se decide explorar otras alternativas de reformado.

3.3.2 REFORMADO COMBINADO ($CO_2 + H_2O$)

En el caso del reformado combinado, las reacciones de interés son las reacciones (2.3), (2.5) y (2.7). A partir del análisis llevado a cabo con el RS y de cuestiones anteriormente mencionadas, relacionadas con la resistencia del material del horno reformador y las condiciones del gas de entrada, se decide fijar las condiciones de temperatura y presión de operación para los análisis posteriores. Las condiciones operativas serán $T = 950^\circ C$ y $P = 20 \text{ atm}$. La relación CO_2/CH_4 para el gas de entrada se fija además en un valor de 0.43. Esta relación implica la utilización de un gas natural con un contenido de CO_2 del 30%, el cual es un valor aceptable, y es además un valor adecuado para la obtención de un gas de síntesis con una relación H_2/CO mayor a 2. En la **Figura 3.13** se observan los perfiles de conversión de CH_4 y CO_2 para reformado combinado.

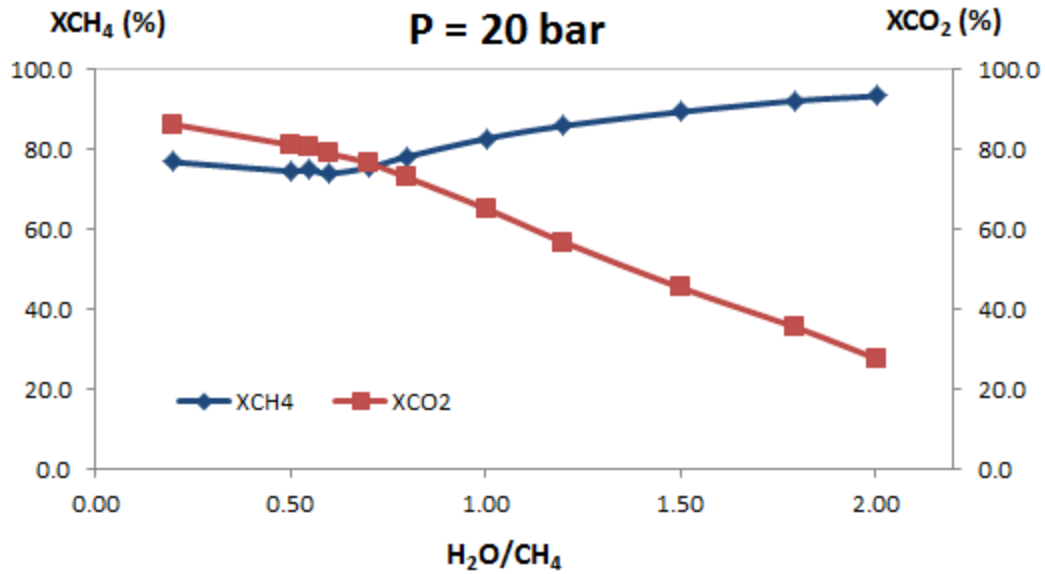


Figura 3.13 – Conversión de CH_4 y CO_2 en función de la relación H_2O/CH_4 , para una mezcla $CO_2/CH_4 = 0.43$ y $P = 20$ bar

Se puede ver que la conversión de CO_2 cae notablemente con la relación H_2O/CH_4 , y esto se debe al mayor aporte de la reacción (2.3). En principio sería conveniente el empleo de una mezcla con relación H_2O/CH_4 relativamente baja, aunque como se vio anteriormente para el caso de RS, la relación H_2/CO cae al disminuir la relación H_2O/CH_4 . En la **Figura 3.14** se observan los perfiles de la relación H_2/CO y la producción de carbón en función de la relación H_2O/CH_4 .

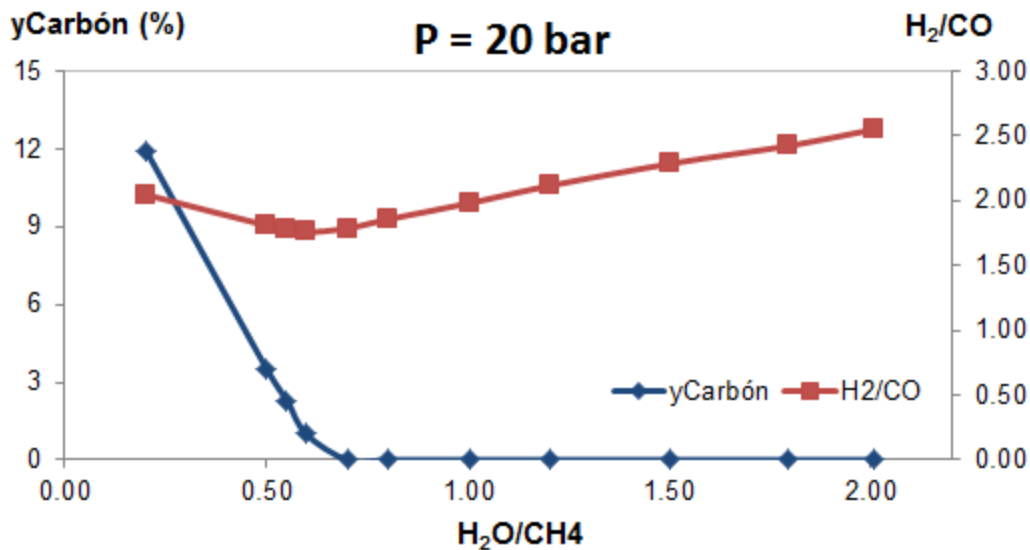


Figura 3.14 – Relación H₂/CO y producción de carbón en función de la relación H₂O/CH₄, para una mezcla CO₂/CH₄ = 0.43 y P = 20 bar

Como se puede ver en la **Figura 3.14**, para valores bajos de la relación H₂O/CH₄, la relación H₂/CO cae con el aumento de la primera. Esto tiene que ver fundamentalmente con el menor desarrollo de la reacción (2.7), en la cual se consume CO. A partir de una relación H₂O/CH₄ cercana a 0.7 la relación H₂/CO aumenta, y esto se debe a la reacción inversa de la reacción (2.5). Otro punto importante es que a partir de esa misma relación H₂O/CH₄ = 0.7, la formación de carbón se vuelve nula. Como se ha visto en la **Figura 3.13**, la conversión de CO₂ cae con la relación H₂O/CH₄. De acuerdo a esto, decidimos considerar una relación H₂O/CH₄ = 2 para RC, dado que se obtiene una alta relación H₂/CO y la conversión de CO₂ es cercana al 30%, el cual no es un valor tan bajo como para requerir su remoción.

Es importante considerar además que un consumo de agua más alto (lo cual sucede para RCV) implicaría en principio también mayores costos operativos. El agua de alimentación debe ser calentada desde temperatura ambiente hasta una temperatura de aproximadamente

600°C, el cual es un valor típico para este tipo de procesos. Por otra parte, el exceso de agua puede ser empleado para hacer funcionar la turbina de los compresores de gas de síntesis y reciclo, reduciendo así el costo operativo de los mismos. En esta tesis se consideran compresores eléctricos (no hay turbina), por lo que para establecer si un mayor consumo de agua implica verdaderamente un mayor costo, sería necesario evaluar el proceso en presencia de una turbina de vapor e integrar en el análisis la sección de destilación de la planta. Esta sección se encuentra vinculada con la zona de recuperación de calor de salida del reformador y por lo tanto tiene influencia en el balance global de vapor e incidencia directa en la economía del proceso.

La relación H_2O/CH_4 seleccionada dependerá entonces de un balance entre los requerimientos de composición del gas de síntesis obtenido y de consideraciones económicas. En la **Tabla 3.2** se reportan los resultados obtenidos para el proceso de RC para una relación $H_2O/CH_4 = 2.1$. En este caso cabe aclarar que si bien una mayor relación H_2O/CH_4 permitiría obtener un gas de síntesis con una mayor relación H_2/CO , y reducir de esta forma la temperatura de operación del proceso, en esta tesis nos planteamos “apartarnos” en cierta forma del proceso clásico de RCV. En este sentido, la propuesta de aprovechamiento de GN con alto CO_2 adquiere mayor sentido.

Tabla 3.2– Conversión de equilibrio y composiciones (v/v) para RC*

$$T = 950^{\circ}\text{C}; P = 20 \text{ bar}; \text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.43; \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.1$$

$$\text{Alimentación} = 28.3\% \text{ CH}_4; 12.2\% \text{ CO}_2; 59.5\% \text{ H}_2\text{O}$$

X_{CH_4}	X_{CO_2}	CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O	H_2/CO	R
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
94.0	24.9	1.1	6.0	19.4	50.0	23.5	2.6	2.0
(93.5)	(24.8)	(1.2)	(6.0)	(19.3)	(50.0)	(23.5)	(2.6)	2.0

* Los valores entre paréntesis fueron obtenidos en ASPEN PLUS 11.1.

No se predijo formación de carbón.

Se observa primeramente que los resultados obtenidos concuerdan en gran medida con los resultados de ASPEN. La adición de H_2O suprime la formación indeseable de carbón, al tiempo que aumenta la formación de H_2 y se reduce la de CO . La menor conversión de CO_2 con respecto a la de RS se explica por el predominio de las reacciones de RCV y WGS, ambas favorecidas por la concentración relativamente alta de H_2O . Para la obtención de un gas de síntesis de composición adecuada para la producción de metanol es necesario aumentar la concentración de H_2 ($\text{H}_2/\text{CO}_{\text{ideal}} = 3.5$), lo cual se podría llevar a cabo por medio de un reactor de WGS. Sin embargo, una consecuencia desfavorable del WGS es la formación indeseada de CO_2 , en cuyo caso se requiere de una etapa posterior de remoción del mismo. Otra característica importante es que el WGS no modifica el módulo M ($\text{H}_2 - \text{CO}_2 / \text{CO} + \text{CO}_2$), parámetro fundamental que determina la calidad del gas de síntesis.

En cuanto al análisis experimental, el grupo de investigación del área de catálisis de PLAPIQUI está trabajando actualmente en el estudio de los procesos de RS y RC sobre distintos catalizadores ($\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_x\text{-Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Nosotros hemos colaborado con dicho grupo para la obtención de las predicciones termodinámicas de distintos sistemas.

3.3.3 TRI-REFORMADO ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)

En el TR, las reacciones más importantes son las reacciones (2.3), (2.5), (2.7) y (2.11). En la **Tabla 3.3** se muestran los resultados del análisis termodinámico del TR de CH_4 . No se predice formación de carbón y, para el cálculo de equilibrio por el método de las constantes, se considera que el O_2 se consume en forma completa. La combustión parcial de CH_4 y la reacción de WGS contribuyen a reducir la energía requerida por las reacciones de reformado en un 42%. Esta cantidad implica una ventaja económica importante.

Tabla 3.3— Conversión de equilibrio y composiciones (v/v) para TR*

T = 950°C; P = 20 bar; $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.43$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.0$; $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.16$

Alimentación = 28% CH_4 ; 12% CO_2 ; 55.5% H_2O ; 4.5% O_2

X_{CH_4}	X_{CO_2}	CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O	H_2/CO	R
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
95.8	12.9	0.8	7.0	19.0	46.9	26.3	2.5	1.8
(95.2)	(11.9)	(0.9)	(7.1)	(18.9)	(46.8)	(26.3)	(2.5)	(1.8)

* Los valores entre paréntesis fueron obtenidos en ASPEN PLUS 11.1.

No se predijo formación de carbón.

Con respecto al RC, la conversión de CH_4 se ve modificada levemente (**Tablas 3.2 y 3.3**). Por otro lado, la conversión de CO_2 cae con respecto a la de RC a causa de que el CO_2 se produce en la reacción de combustión de CH_4 y se forma además por la reacción de WGS. Además, la producción de H_2 también cae y la de CO no se ve alterada, con lo que se obtiene una relación H_2/CO relativamente más baja. Teniendo en cuenta la menor conversión de CO_2 , el parámetro R también cae. La opción de TR es entonces una alternativa interesante, aunque desde

el punto de vista operativo resulta un proceso un tanto complejo en función de que la gran exotermicidad de la reacción de combustión puede generar puntos calientes dentro del reactor.

3.4 AJUSTE DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS

A partir del análisis anterior de los procesos de reformado, y teniendo en cuenta que se obtiene en todos los casos un gas de síntesis con un R inferior al requerido para la síntesis de metanol ($R_{ideal} = 2.3$), es necesario proponer algún esquema de ajuste de la composición del gas. Los métodos de ajuste más empleados en este sentido son: 1) reacción de WGS + separación de CO_2 y 2) reciclaje de H_2 . A continuación se describen brevemente cada uno de ellos.

3.4.1 REACCIÓN DE WGSY SEPARACIÓN DE CO_2

El ajuste de la composición del gas de síntesis por WGS, consiste en el empleo de un reactor catalítico de WGS para el aumento de la concentración de H_2 . A nivel industrial, dicho proceso se lleva a cabo usualmente en dos etapas adiabáticas, una de alta temperatura y otra de baja temperatura (HTS y LTS, por sus siglas en inglés), con enfriamiento entre etapas (Campbell *et al.*, 1970). El catalizador utilizado comúnmente para llevar a cabo la reacción de WGS a alta temperatura es un catalizador de Fe_3O_4 , el cual tiene las ventajas de ser un catalizador de bajo costo, estable y que tiene la capacidad de soportar una gran cantidad de impurezas sin perder actividad. La desventaja principal es que se requiere de altas temperaturas (típicamente por encima de los $350^\circ C$) para garantizar una actividad adecuada del mismo. Como se vio anteriormente, la reacción de WGS es una reacción exotérmica, de modo que la operación a temperaturas elevadas tiene a su vez como consecuencia una reducción importante en los niveles de conversión de equilibrio. Por otro lado, el catalizador de Cu, otro catalizador empleado en este

proceso, tiene una actividad notablemente superior a la del catalizador de Fe_3O_4 , con la particularidad de que tiene su aplicación práctica por debajo de los 200°C . Es por este motivo que el proceso se lleva a cabo entonces en dos etapas.

La principal desventaja del proceso de WGS para el ajuste de la composición del gas de síntesis reside en que en este proceso, además de H_2 se produce también CO_2 . En general, cuando se utiliza un reactor de WGS para el incremento del contenido de H_2 del gas de síntesis, se requiere también de una remoción parcial posterior de CO_2 de forma de obtener el valor deseado del parámetro R para dicho gas. Otro punto de interés radica en que la reacción de WGS no modifica el valor del parámetro M, el cual es uno de los parámetros fundamentales para la caracterización del gas de síntesis obtenido.

A partir de la remoción de CO_2 se logra entonces elevar el valor de los parámetros R y M del gas de síntesis obtenido. La remoción de CO_2 se lleva a cabo comúnmente por tres métodos principales: separación con aminas, membranas o Pressure-Swing Adsorption (PSA) (Rufford *et al.*, 2012). La separación con aminas es una tecnología ampliamente desarrollada y posee una gran capacidad para la remoción de CO_2 , aunque éste es un proceso en general medianamente complejo desde el punto de vista operativo. La tecnología de membranas está siendo utilizada cada vez más a nivel industrial, debido a que se trata de un proceso relativamente sencillo y de bajo costo. Las unidades de adsorción de PSA están ganando también gran aceptación, sobre todo en aquellos casos donde existe una elevada concentración de CO_2 en la corriente de entrada o bien para la explotación de yacimientos remotos de gas natural (Rufford *et al.*, 2012). La desventaja principal de estos métodos consiste no sólo en la complejidad de operación de algunos de los métodos y el elevado costo, sino también en el aspecto ambiental. La

separación de CO_2 implica la liberación del mismo a la atmósfera, lo que representa un problema importante desde el punto de vista ambiental.

Para esta alternativa de ajuste de la composición del gas de síntesis se ha propuesto entonces un esquema de proceso en el cual se dispone de un reactor de WGS a la salida del reformador, una etapa posterior de remoción de H_2O y finalmente una unidad de separación parcial de CO_2 . En este caso no se realiza la simulación del proceso de separación de CO_2 , sino que sólo se la considera como una etapa de separación ideal a los efectos de establecer la composición final del gas de síntesis obtenido. La columna de aminas en la **Figura 3.15** tiene sólo carácter ilustrativo.

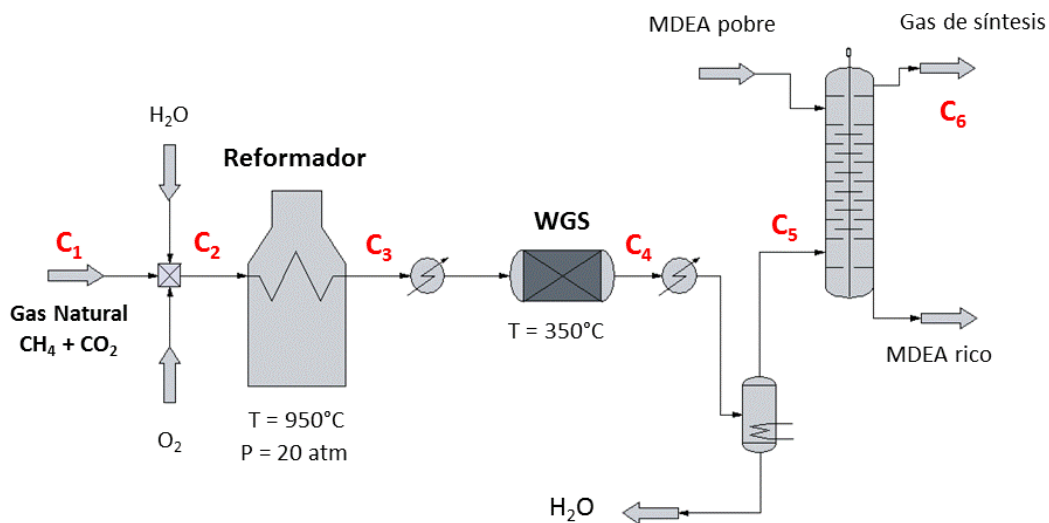


Figura 3.15 – Esquema de proceso con la incorporación de un reactor de WGS

En la **Tabla 3.4** se muestran los resultados de equilibrio para la composición de salida del reformador, para el proceso de RC y una composición de alimentación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1.2$.

Tabla 3.4 Composición de equilibrio de salida del reformador para RC

$$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5, \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1.2, T = 950^\circ\text{C}, P = 20 \text{ bar}$$

Composición GN (C ₁ , Fig.3.10)	Comp. entrada reformador (C ₂ , Fig. 3.10)	X _{CH₄} (%)	X _{CO₂} (%)	Comp. salida (%) (C ₃ , Fig. 3.10)
66.7% CH ₄	37.0% CH ₄	86.6	58.1	3.0% CH ₄
33.3% CO ₂	18.5% CO ₂			4.7% CO ₂
CO₂/CH₄ = 0.5	44.5% H ₂ O			26.1% CO
T = 950°C	H₂O/CH₄ = 1.2			52.0% H ₂
P = 20 bar				14.2% H ₂ O
				H₂/CO = 2.0

En la **Tabla 3.4** se observa la composición del gas de síntesis para un gas de alimentación de relación H₂O/CH₄ cercana a la unidad. Como se puede ver la conversión de CH₄ es relativamente alta, y la conversión de CO₂ resulta también aceptable. La corriente de salida tiene una composición de CO₂ baja, y la relación H₂/CO es de 2. En la **Tabla 3.5** se observa la composición de salida del reactor de WGS, junto con las conversiones de CO y H₂O en dicho reactor.

Tabla 3.5 Composición de equilibrio de salida del reactor de WGS (350°C)

Entrada WGS (C ₃ , Fig. 3.10)	X _{CO} (%)	X _{H₂O} (%)	Comp. salida WGS (%) (C ₄ , Fig. 3.10)
3.0% CH ₄	35.6	65.6	3.0% CH ₄
4.7% CO ₂			14.0% CO ₂
26.1% CO			16.8% CO
52% H ₂			61.3% H ₂
14.2% H ₂ O			4.9% H ₂ O
H₂/CO = 2.0			H₂/CO = 3.6

Como se puede ver en la **Tabla 3.5**, a partir del WGS se logra aumentar notablemente la relación H_2/CO , aunque la concentración de CO_2 aumenta hasta un 14%. En la **Tabla 3.6** se observa la composición final del gas de síntesis luego de la remoción parcial de CO_2 .

Tabla 3.6 Composición de gas de síntesis luego de la remoción de H_2O y CO_2

Entrada Sep. CO_2 (C₅, Fig. 3.10)	Salida Sep. CO_2 (%) (C₆, Fig. 3.10)
3.2% CH_4	3.3% CH_4
14.7% CO_2	10.3% CO_2
17.7% CO	18.6% CO
64.5% H_2	67.8% H_2
$H_2/CO = 3.6$	$H_2/CO = 3.6$
$M = 1.5$	$M = 2.0$

Es importante destacar que, como se ha dicho anteriormente, el valor del parámetro M no se ve modificado por el proceso de WGS (ver **Tabla 3.5**) y sólo se modifica luego de la remoción parcial de CO_2 . Además, aun cuando se logra aumentar considerablemente la relación H_2/CO con respecto a la obtenida en el proceso de reformado y se arriba a un valor de R ideal de 2.3, la cantidad de CO_2 a separar es notable. En este caso, se debe separar aproximadamente un 50% (42.3%) del CO_2 de entrada al reformador para lograr la composición deseada para el gas de síntesis.

En cuanto al proceso de TR, esta cantidad de CO_2 a separar es aún mayor, debido fundamentalmente a la formación de CO_2 en el reformador por la reacción de combustión de CH_4 . Por ejemplo, para un gas natural con un contenido de CO_2 del 40% ($CO_2/CH_4 = 0.67$) y relaciones $H_2O/CH_4 = 0.4$ y $O_2/CH_4 = 0.2$, se logra una autotermia de aproximadamente el 45%

(considerando que existe un aprovechamiento ideal del calor de reacción) y un gas de síntesis con un valor de R de 2.4. Sin embargo, la cantidad de CO₂ a separar relativa al CO₂ de entrada al reformador es del 77%. Esta cantidad es por demás elevada e implicaría la necesidad de plantear una reutilización del CO₂, lo cual eleva notablemente a su vez los costos operativos. En el caso que se pudiera plantear la reutilización del CO₂ a separar, se requeriría a su vez de una corriente extra de gas natural convencional para el ajuste de la composición del gas de entrada. En función de estos resultados, se puede ver que la opción de ajuste de la composición del gas de síntesis por WGS resulta poco atractiva para los fines planteados, dado que se busca una alternativa que nos permita obtener una alta conversión global del CO₂ en el proceso.

3.4.2 RECICLO DE H₂

En la producción de metanol existe un gran exceso de H₂ a la salida del reactor de síntesis, sobre todo en la producción de gas de síntesis por RCV. Dicho H₂ sin reaccionar puede ser empleado, en parte, para el ajuste de la composición del gas (Aasberg-Petersen *et al.*, Haldor-Topsøe). En función de las desventajas anteriormente mencionadas de los procesos de WGS y separación de CO₂ para el ajuste de la composición del gas de síntesis, se propone entonces un diseño conceptual para la planta de metanol con separación parcial y reciclaje de H₂ (ver **Figura 3.16**). En el caso del TR, la única diferencia en el esquema reside en que a la entrada del reformador existe una corriente extra de O₂.

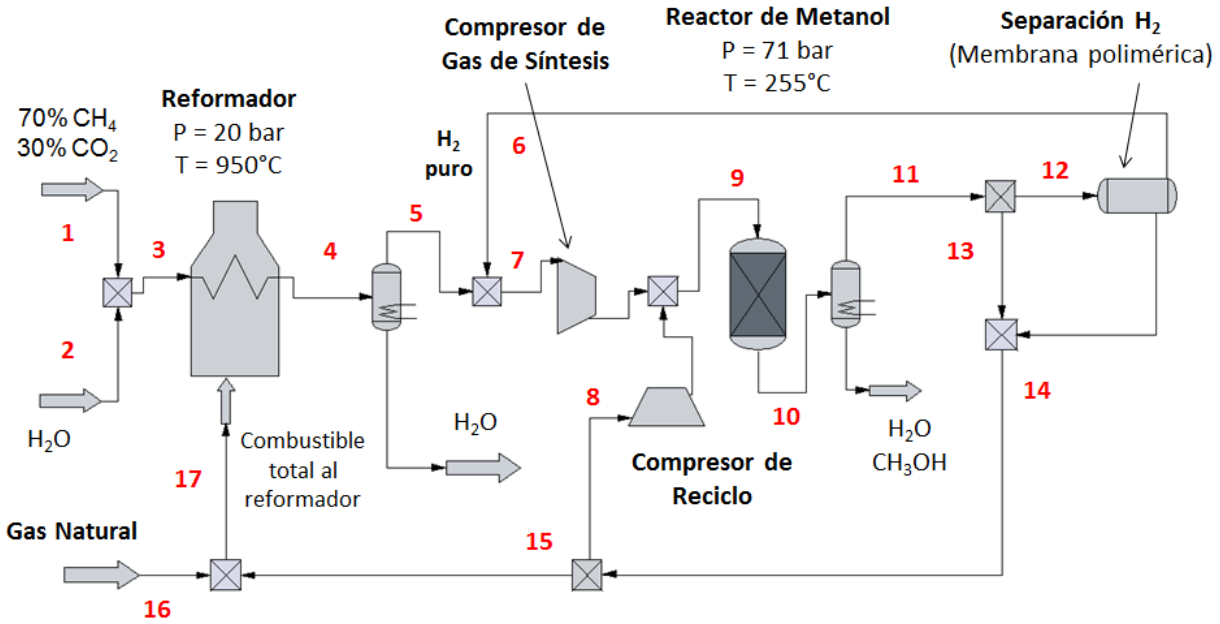


Figura 3.16 – Esquema simplificado de la planta de producción de metanol

3.5 CONCLUSIONES

En el **Capítulo 3** se ha desarrollado el análisis termodinámico de distintas opciones de reformado, en un rango amplio de condiciones de temperatura y presión. En función de los resultados obtenidos y de consideraciones de proceso a nivel industrial, se seleccionaron las condiciones operativas de 950°C y 20 atm.

Luego del análisis del proceso de reformado seco, se descarta esta alternativa como un proceso viable para la producción de un gas de síntesis adecuado para la síntesis de metanol. La decisión se basa no sólo en la baja relación H_2/CO obtenida sino además en la gran tendencia a la formación de carbón. El carbón ocasiona la desactivación del catalizador, de manera que se debe realizar la operación del reformado en condiciones alejadas de aquellas en las que existe mayor tendencia a su formación.

El RC y el TR son procesos alternativos de interés para la producción de gas de síntesis y permiten la obtención de un gas con una relación H_2/CO notablemente superior a la de RS (2.6 y 2.5 vs 1, respectivamente). Desde un punto de vista operativo el TR resulta un proceso de mayor complejidad, debido a la posible formación de puntos calientes en el reformador por la gran exotermicidad de la reacción de combustión de CH_4 . El proceso de TR requiere además de una unidad de separación de aire (ASU, por sus siglas en inglés) para la obtención de la corriente de O_2 puro empleada como materia prima. Estas unidades de separación tienen un costo elevado y hacen más compleja la operación del proceso, aunque por otro lado el O_2 ayuda no sólo a reducir la formación de carbón sino también a reducir el requerimiento energético externo en el reformador. Una alternativa al empleo de O_2 puro sería la utilización de una corriente de aire, aunque el gran contenido de inertes (N_2) tendería a reducir de manera notable la conversión en el proceso.

Para los procesos de RC y TR es aún necesario el ajuste de la composición del gas de síntesis para la producción de metanol, dado que se requiere de una mayor cantidad de H_2 . Dicho ajuste puede ser llevado a cabo de diversas formas, entre las que se destacan: a) reacción de WGS con separación de CO_2 y b) reciclaje de H_2 . La opción a) es útil para elevar la concentración de H_2 en el sistema, aunque la concentración de CO_2 también aumenta y por lo tanto se requiere una remoción posterior. Este proceso de remoción puede ser costoso y además, en caso que las cantidades de CO_2 a separar sean muy importantes, será necesario plantear una reutilización de dicho CO_2 en el proceso (lo cual eleva aún más los costos) para evitar su liberación a la atmósfera. La opción b) es una opción interesante, dado que la remoción parcial de H_2 por membranas es un proceso medianamente poco costoso y operativamente poco complejo. Se

propuso un esquema de planta basado en esta última opción y se efectuará posteriormente un análisis económico de dicha alternativa.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE METANOL

4.1 EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA DEL METANOL

La producción de metanol a gran escala en condiciones de alta presión (250-300 atm) y temperatura (300-400°C) a partir de gas de síntesis, fue introducida primeramente por BASF en Alemania en el año 1920. A partir de allí y hasta el fin de la Segunda Guerra Mundial, la mayor parte del metanol se produce a partir del gas de síntesis derivado del carbón y de gases de residuo de hornos de carbón y plantas de acero. El uso de dichas materias primas, las cuales contienen altos niveles de impurezas, fue posible a raíz del diseño de un catalizador de óxido de zinc y óxido de cromo, el cual era altamente estable a compuestos de azufre y cloro. Después de la Segunda Guerra Mundial, la materia prima principal para producción de metanol cambió rápidamente al GN, el cual se volvió una materia prima de bajo costo, particularmente en los Estados Unidos. El GN es la materia prima preferida porque ofrece además de un alto rendimiento a hidrógeno, el menor consumo de energía, y los menores costos de capital y operativos. En los años 60 se desarrolla un nuevo proceso que emplea un catalizador de cobre-zinc, y que opera a presiones de 50-100 atm y temperaturas de 200-300°C. A través de este proceso se logra evitar o al menos reducir la formación de subproductos (dimetiléter, alcoholes, metano) que se daba en el proceso de alta presión, por lo que este último deja de ser una alternativa económica. A partir de 1980 aproximadamente el proceso de producción de alta

presión deja de ser utilizado, y es reemplazado completamente por las configuraciones de baja presión.

En la actualidad existen distintas tecnologías para la producción de metanol, las cuales varían fundamentalmente en cuanto a los esquemas de producción de gas de síntesis y al sector de síntesis de metanol. Los procesos actuales utilizan catalizadores basados en cobre, los cuales son extremadamente activos y selectivos, y son utilizados casi exclusivamente en fase gas. Difieren únicamente en el tipo de reactor empleado y el arreglo de catalizador (lecho fijo, tubos, suspensión, etc.). En un único paso por el catalizador, sólo una parte del gas de síntesis se convierte a metanol. Luego de la separación del metanol y el agua por condensación a la salida del reactor, el gas de síntesis remanente se recicla al reactor.

Hoy en día la mayor parte del metanol es producida por el método ICI, seguido por el método Lurgi (Olah *et al.*, 2009). En la **Figura 4.1** se muestran los procesos más importantes utilizados para la producción de metanol en la actualidad, mientras que en la **Tabla 4.1** se destacan los principales aspectos de cada tecnología.

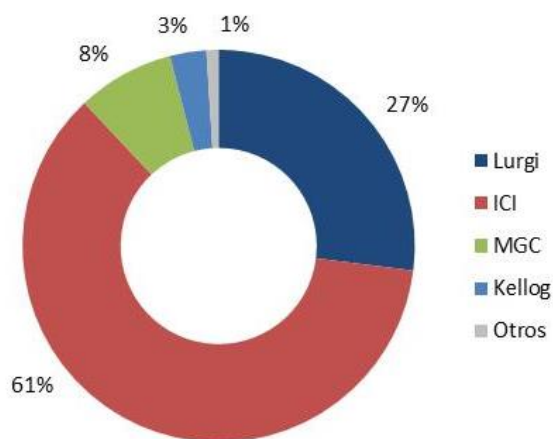


Figura 4.1 – Principales métodos de producción de metanol (Olah *et al.*, 2009)

Tabla 4.1 – Aspectos más importantes de cada proceso (Spath y Dayton, 2014)

Empresa	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Detalles
ICI (Syntex)	210-290	50-100	4 tipos de reactores: ARC, tubular enfriado, isotérmico Linde y Toyo
Lurgi	230-265	50-100	Tubular, isotérmico
Mitsubishi	240	77-97	Tubular, isotérmico
Haldor-Topsoe&Nihon	260	48-300	Hasta la fecha no existen plantas basadas en este proceso
Halliburton (Kellogg, Brown & Root)	Sin datos	Sin datos	Geometría esférica

Las plantas de metanol modernas poseen generalmente una selectividad a metanol superior al 99%, con eficiencias energéticas por encima del 70%. El metanol se encuentra disponible comercialmente en tres grados de pureza: grado combustible, grado “A” (generalmente usado como solvente) y grado “AA” o de grado químico. Esta última clase tiene la mayor pureza en metanol, con un contenido superior al 99,85% y es el estándar observado comúnmente a nivel industrial (Olah *et al.*, 2009).

4.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE METANOL

Uno de los procesos clásicos de producción de metanol, a partir de un gas de síntesis obtenido por RCV de gas natural, es el denominado proceso Lurgi (Olah *et al.*, 2009). Es además el proceso empleado en la planta de metanol de Plaza Huincul, y se ha utilizado como referencia para la comparación con las alternativas propuestas. Consta de tres etapas principales: I.

acondicionamiento del gas de entrada, II. reformado y III. síntesis de metanol. En la **Figura 4.2** se muestra un esquema simplificado del proceso de producción de metanol.

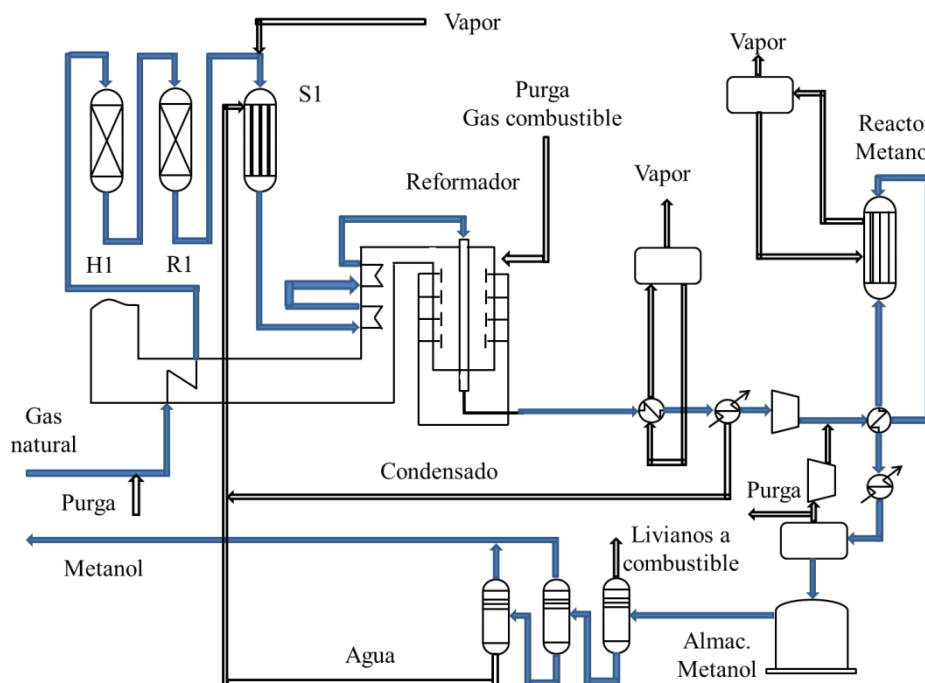


Figura 4.2 – Esquema simplificado del proceso de producción de metanol

I. Acondicionamiento del gas de entrada

Durante esta etapa se lleva a cabo la desulfurización del gas natural, dado que el azufre contenido en el gas natural puede producir el envenenamiento, tanto del catalizador de reformado como del catalizador del reactor de síntesis. Primeramente se hidrogena el azufre orgánico a H_2S (Reactor H1, **Figura 4.2**) y posteriormente se adsorbe dicho H_2S en un lecho de ZnO (Reactor R1, **Figura 4.2**).

II. Reformado con vapor

El gas natural desulfurizado es precalentado junto con vapor de proceso y es alimentado al reformador. Las reacciones que se producen en el reformador son las reportadas previamente (reacciones (2.3) y (2.4)). El gas reformado contiene H_2 , CO , CO_2 , pequeñas cantidades de inertes, CH_4 no convertido y H_2O . La temperatura de salida del gas reformado es de aproximadamente $880^\circ C$, mientras que los gases de combustión dejan la cámara a una temperatura cercana a $980^\circ C$. La elevada temperatura de dichos gases hace necesario su empleo como corriente de precalentamiento de otras corrientes de proceso. Los gases de combustión pasan entonces a una zona de recuperación de calor, donde se disponen de distintos bancos de tubos en serie para realizar así el precalentamiento de la alimentación, del gas combustible y del aire de combustión, así como también para la generación y sobrecalentamiento de vapor de alta presión. Posteriormente se remueve el H_2O del gas de síntesis y se enfría dicha corriente hasta la temperatura de succión del compresor de gas de síntesis.

III. Síntesis de metanol

El gas reformado ya acondicionado es llevado a un compresor centrífugo donde se lo comprime a la presión de síntesis. En el reactor de síntesis se llevan a cabo las reacciones de producción de metanol (reacciones (2.1) y (2.2)) a una temperatura de $250^\circ C$ y una presión de 71 bar, sobre un catalizador de cobre. Ambas reacciones son altamente exotérmicas y, como se mencionó anteriormente, es necesario remover el calor de reacción de manera adecuada para evitar la aparición de reacciones indeseadas. Esta remoción de calor se efectúa por medio de la circulación natural de agua en ebullición por la carcasa. De esta forma, la carcasa se mantiene en

condiciones prácticamente isotérmicas, y el calor de reacción es utilizado para la generación de vapor de media presión.

4.3 TIPOS DE REACTORES DE SÍNTESIS

En la actualidad existe una gran variedad de reactores empleados para la síntesis de metanol. Uno de los objetivos fundamentales a los que se apunta mediante el diseño del reactor es a la remoción económica y eficiente del calor de reacción. Los reactores más comúnmente empleados son:

- Reactor enfriado: consiste en un cierto número de lechos catalíticos en serie contenidos en una sola carcasa. El proceso de enfriamiento se lleva a cabo a través de la inyección de gas entre los lechos. Es una tecnología considerada obsoleta en la actualidad y no resulta adecuada para plantas de gran escala;
- Reactores adiabáticos en serie: en este caso se emplean entre 2 y 4 reactores en serie, con enfriamiento intermedio. Este tipo de esquema ofrece una buena economía de escala y al tratarse de un diseño simple, los costos de inversión son menores;
- Reactores con agua en ebullición: este es el tipo de reactor empleado en el proceso Lurgi. Estos reactores son en principio un intercambiador de carcasa y tubo, con el catalizador contenido en el interior de los tubos. El enfriamiento se lleva a cabo a través de agua en ebullición que circula por la carcasa. Se trata de un proceso prácticamente isotérmico, a partir de lo cual se obtiene una alta conversión en relación a la cantidad de catalizador empleada. El diseño de este reactor es complejo, lo cual eleva el costo de inversión y limita el tamaño máximo empleado. En algunos casos, para plantas de gran escala, se utilizan varios reactores de este tipo en paralelo.

En la **Figura 4.3** se observa un esquema del reactor enfriado y el sistema de alimentación. Se puede ver que el caudal de gas de síntesis es empleado en parte como caudal de alimentación al reactor y en parte como gas de enfriamiento entre etapas.

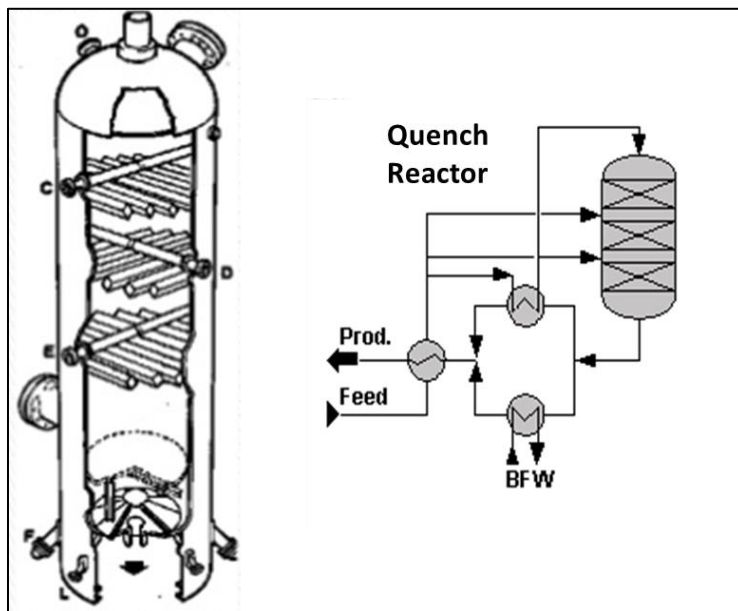


Figura 4.3 – Esquema del reactor enfriado (izquierda) y sistema de alimentación (derecha)

También ha sido desarrollado un proceso en fase líquida llevado a cabo en este tipo de reactor. En este caso, por la carcasa circula un aceite en el cual se encuentra suspendido el catalizador en polvo, y por el interior de los tubos circula agua en ebullición. El gas de síntesis es burbujado directamente en el líquido y la reacción se lleva a cabo en fase líquida. El calor de reacción es cedido al agua que circula por los tubos, generando vapor. Este proceso ofrece una mayor conversión a metanol, de forma que se requiere comúnmente un único paso del gas de síntesis a través del reactor. En la **Figura 4.4** se observa un esquema de dicho proceso.

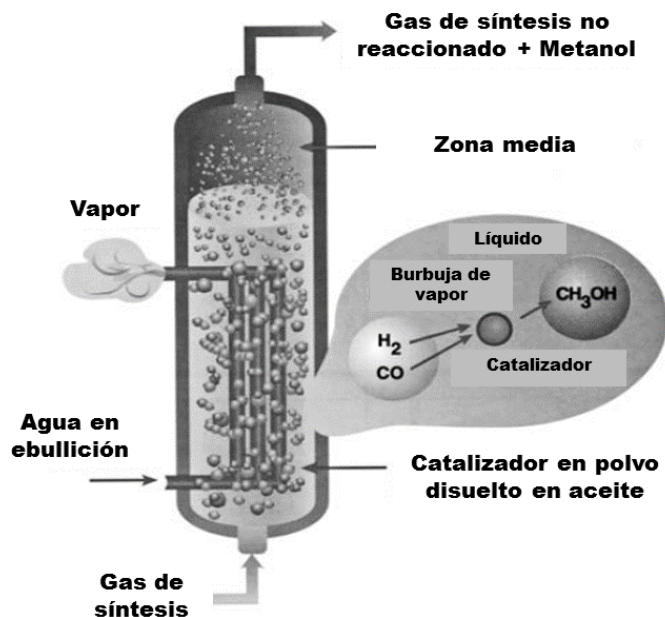


Figura 4.4 – Esquema del proceso LPMEOH (Air Products) para el reactor tipo slurry

4.4 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SÍNTESIS DE METANOL

La síntesis de metanol está representada como se vio anteriormente por las reacciones (2.1) y (2.2):



La reacción de WGS también interviene en el proceso, aunque dado que dicha reacción resulta una combinación lineal de las reacciones (2.1) y (2.2), no será tomada en cuenta para el análisis termodinámico. La síntesis de metanol es un proceso altamente exotérmico, y las condiciones de alimentación juegan un papel fundamental. Para el proceso a baja presión, las condiciones de reacción típicas son temperaturas entre 220 y 250°C y presiones entre 50 y 100

bar. Considerando que existe en el proceso una reducción en el número de moles de producto con respecto al de los reactivos, y teniendo en cuenta además la gran exotermicidad de las reacciones, la conversión de equilibrio del gas de síntesis se ve favorecida a altas presiones y bajas temperaturas.

En general, la relación CO_2/CO del gas de alimentación se encuentra limitado a valores por debajo de 0,5, a raíz de que una concentración elevada de CO_2 favorece la formación de H_2O por medio de la reacción (2.2), y el H_2O posee efectos nocivos sobre el catalizador de síntesis (Lee *et al.*, 1989). En la **Figura 4.5** se observa un perfil de la conversión de equilibrio de gas de CO en función de la temperatura y la presión, para una alimentación fija del gas.

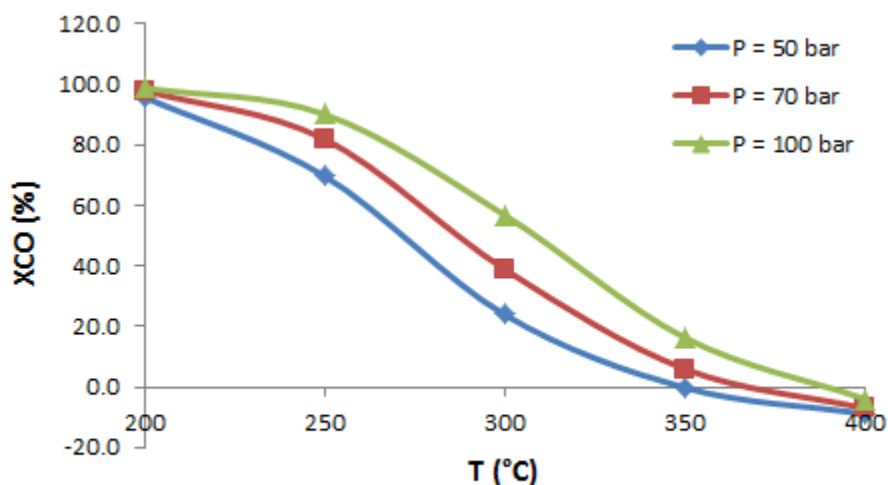


Figura 4.5 – Conversión de equilibrio de CO en función de la temperatura y la presión;

Composición de alimentación: $y_{\text{CH}_4} = 4,7\%$, $y_{\text{CO}_2} = 6,6\%$, $y_{\text{CO}} = 15,9\%$, $y_{\text{H}_2} = 72,8\%$.

Como se observa claramente en la **Figura 4.5**, la conversión de equilibrio del proceso se ve favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. Para el catalizador convencional de Cu-ZnO- Al_2O_3 la temperatura de trabajo, debido a consideraciones cinéticas, se encuentra en el

rango de los 250 a los 300°C. La presión de operación surge de un balance económico global, aunque una presión común de trabajo es de aproximadamente 70 bar. En este trabajo se consideran como condiciones operativas para el reactor de síntesis una temperatura de 250°C y una presión de 71 bar.

Para el cálculo de las composiciones de equilibrio se emplean nuevamente los dos métodos reportados en el **Capítulo 3** en el análisis de los procesos de reformado: método de las constantes de equilibrio y método de minimización de la Energía de Gibbs. En este caso, dado que se trabaja a una presión notablemente mayor a la del proceso de reformado, los coeficientes de fugacidad de las distintas especies tendrán una mayor influencia en la composición final. Tal como reporta Graaf en su trabajo (Graaf *et al.*, 1986), la ecuación de estado más adecuada en este caso para el cálculo de la no idealidad es la de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Las expresiones para las constantes de equilibrio en función de la temperatura se obtuvieron también de la literatura (Graaf *et al.*, 1986).

4.5 INTEGRACIÓN DE LAS SECCIONES DE GAS DE SÍNTESIS Y METANOL

Una vez analizado el comportamiento termodinámico de la síntesis de metanol, se procede a integrar las dos secciones previamente estudiadas: la sección de reformado y la sección de síntesis de metanol. Para ello nos basamos en el esquema de la **Figura 3.16**, y desarrollamos un modelo simplificado de dicha planta a través del software de modelamiento, simulación y optimización GAMS. Siendo que, como se dijo antes, existe un alto grado de integración entre ambas secciones, se plantea como función objetivo en el modelo desarrollado la minimización del aporte energético externo en el reformador. A partir de la resolución de los balances de masa

y del balance energético en el reformador, se busca determinar las corrientes de reciclo y purga y la cantidad de H_2 a separar, fijando algunas restricciones en el proceso. Se fija por ejemplo el valor del parámetro R luego de la adición de H_2 puro en 2,3 ($M = 2$), que como se dijo anteriormente es el valor ideal para la síntesis de metanol.

El reactor de metanol, al igual que el reformador, fueron simulados en GAMS en condiciones de equilibrio termodinámico y, debido a la alta presión del reactor de metanol (71 bar) las ecuaciones de equilibrio fueron corregidas por medio del cálculo de los coeficientes de fugacidad, mediante la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Paralelamente se utilizó nuevamente el software ASPEN para verificar los resultados obtenidos en GAMS.

Se asumió una eficiencia global para la transferencia de calor del 80%. La eficiencia a la transferencia de calor fue considerada en este caso como la relación entre el “calor aprovechable” en el proceso y el calor total generado por el gas combustible. El “calor aprovechable” para un reformador con vapor convencional incluye el calor suministrado a reacción, el calor requerido para aumentar la temperatura del gas de entrada, el calor para precalentamiento de la alimentación y finalmente, el calor para precalentamiento del aire de combustión y del gas combustible. Dybkjaer (1995) reporta por ejemplo, una eficiencia global cercana al 95%. Padban y Vecher (2005) reportan una eficiencia global del 85%. También se considera en el modelo que el 50% del calor total generado es suministrado a la reacción, el cual es un valor típico (Dybkjaer, 1995; Padban y Vecher, 2005).

Luego de la separación de H_2O y CH_3OH , la mezcla $H_2-CO-CO_2-CH_4$ es enviada a una unidad de separación (membrana polimérica) para la separación de H_2 . Las membranas son unidades ampliamente utilizadas en la industria para una recuperación económica de H_2 de las corrientes de gas de síntesis y de purga en la síntesis de amoníaco (Ockwig y Nenoff, 2007; Phair

y Badwal, 2006). Este tipo de membranas es también empleada para la recuperación de H₂ en plantas de metanol (Air products, 2013).

La conversión por paso de CO e H₂ para los casos propuestos fue de aproximadamente 74% y 22% respectivamente, y la concentración de CH₃OH en la corriente de producto fue cercana a un 8%. Estos valores son similares a los mencionados en la literatura (Farrauto y Bartolomew, 1997). El valor obtenido para la relación de caudal de gas de reciclo (**Figura 3.16**, Corriente 8) con respecto al caudal de gas de síntesis (**Figura 3.16**, Corriente 7) fue aproximadamente 2,7. Esta relación relativamente baja (Farrauto y Bartolomew, 1997) reduce el tamaño de los equipos de reciclo y favorece la economía del proceso. Por ejemplo, en procesos de RCV la relación de reciclo empleada varía entre 3 y 7.

En las **Tablas 4.2** y **4.3** se muestran los caudales y composiciones de las corrientes obtenidas en GAMS, para RC y TR, para las composiciones de alimentación establecidas en las **Tablas 3.2** y **3.3**.

Tabla 4.2. Caudales y composiciones (v/v) de un proceso de producción de metanol basado en RC. Los números de identificación de las corrientes corresponden a la **Figura 3.16**

Corriente	Caudal* (Kmol/h)	Composición (vol. %)							
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	N ₂	C ₂ H ₆
5	5.449	1,6	7,8	25,2	65,4	-	-	-	-
6	544,0	0,0	0,0	0,0	100,0	-	-	-	-
7**	5.993	1,4	7,1	23,0	68,5	-	-	-	-
8	16.635	22,0	5,8	2,5	69,6	-	-	-	-
9	22.629	16,5	6,0	7,2	70,3	-	-	-	-
10	19.485	19,2	5,1	2,2	63,6	1,9	8,0	-	-
11	17.537	21,3	5,7	2,4	70,6	-	-	-	-
14	16.992	22,0	5,8	2,5	69,6	-	-	-	-
15	357,0	22,0	5,8	2,5	69,6	-	-	-	-
16***	390,0	95,3	0,6	0,0	0,0	-	-	1,1	2,0
17	747,0	60,3	3,1	1,2	33,3	-	-	0,6	1,0

* Basado en un caudal (CH₄ + CO₂) de 1.886 Kmol/h

** R = 2,3

*** GN necesario como combustible en el reformador para cerrar el balance de energía

Los resultados de la **Tabla 4.2** muestran que sólo un 4,4% del H₂ presente en la corriente de producto debe ser separado para ajustar el coeficiente estequiométrico. La cantidad de gas de purga (**Figura 3.16**, Corriente 15) es de tan sólo un 2% de la corriente de gas remanente en el lazo, después de la separación de CH₃OH, H₂O e H₂. Desde el punto de vista ambiental, otro resultado importante es la baja cantidad de CO₂ presente en el gas de purga, el cual es venteadado a la atmósfera. Dicha cantidad representa un 4% del CO₂ presente en la alimentación al reformador. Sin embargo, la cantidad de GN adicional requerido como combustible en el reformador (**Figura 3.16**, Corriente 16) es una fuente adicional de CO₂. Esta corriente provee un

72% de la energía total requerida, y su caudal representa un 52% del caudal total de gas combustible (**Figura 3.16**, Corriente 17). De los valores de la **Tabla 4.2**, se estima que con los gases de escape del reformador en el proceso de RC se eliminan 507 toneladas por día (tpd) de CO₂.

Los valores obtenidos para el proceso de TR (**Tabla 4.3**) fueron bastante similares a los de RC. La relación de gas de reciclado a gas de síntesis fue levemente superior para TR (2,8 vs. 2,7), mientras que la cantidad de H₂ separada se incrementó por un factor de 1,8. Por otro lado, la cantidad de gas a ser purgado y empleado como combustible en el reformador se redujo. Como resultado, la cantidad de CO₂ contenida en el gas de purga fue de sólo un 2% de la cantidad de CO₂ de entrada al reformador.

Además, la cantidad de gas natural extra necesaria para cerrar el balance de energía en el reformador se redujo en un factor de 2, debido a la operación autotérmica parcial. De esta forma, las emisiones de CO₂ en los gases de combustión se reducen a 368 tpd.

Con respecto a la sección de gas de síntesis, el principal resultado que surge del análisis de los procesos de RC y TR, es el de la menor relación de reciclado del proceso. En el proceso de producción de gas de síntesis por reformado con vapor, se utilizan relaciones de reciclado notablemente más altas ($\cong 3,5-7$) (Farrauto y Bartolomew, 1997).

Aunque la mayor parte del CO₂ en la mezcla de alimentación (96-98%) es transformado a en el proceso, es claro que la cantidad de GN necesario para satisfacer el balance de energía en el reformador contribuye en forma significativa a las emisiones totales de CO₂. En este sentido, el consumo de CO₂ global de la planta sería del 15% y el 57% para RC y TR, respectivamente.

Tabla 4.3. Caudales y composiciones (v/v) de un proceso de producción de metanol basado en TR. Los números de identificación de las corrientes corresponden a la **Figura 3.16**

Corriente	Caudal* (Kmol/h)	Composición (vol. %)							
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	N ₂	C ₂ H ₆
5	5.395	1,2	9,6	25,6	63,5	-	-	-	-
6	1.005	-	-	-	100,0	-	-	-	-
7**	6.400	1,0	8,0	21,6	69,2	-	-	-	-
8	17.808	23,2	5,8	2,3	68,7	-	-	-	-
9	24.208	17,3	6,4	7,4	68,9	-	-	-	-
10	21.044	19,9	5,0	2,0	63,7	1,9	7,5	-	-
11	19.066	22,0	5,5	2,2	7,03	-	-	-	-
14	18.061	23,2	5,8	2,3	68,7	-	-	-	-
15	253,0	23,2	5,8	2,3	68,7	-	-	-	-
16***	270,0	95,3	0,6	0,0	0,0	-	-	1,1	2,0
17	523,0	60,4	3,1	1,1	33,2	-	-	0,6	1,0

* Basado en un caudal (CH₄ + CO₂) de 1.966 Kmol/h

** R = 2,3

*** GN necesario como combustible en el reformador para cerrar el balance de energía

Una vez analizados los procesos de RC y TR, se procede también al estudio de una planta de metanol en la que se produce gas de síntesis por RCV. Este estudio se realiza con fines comparativos, de forma de contrastar las economías de los procesos propuestos con la del proceso clásico de RCV. Las condiciones operativas seleccionadas para el reformador fueron 880°C, 20 bar y una relación de alimentación H₂O/CH₄ = 2,8, los cuales son valores bastante típicos para este proceso (Farrauto y Bartolomew, 1997; Olah *et al.*, 2009; Rostrup-Nielsen, 1993). Para el reactor de metanol se seleccionaron las mismas condiciones operativas que las

elegidas para RC y TR ($T = 255^{\circ}\text{C}$, $P = 71 \text{ Bar}$), fijando también una producción de 400.000 toneladas por año. En este caso no se considera una sección de ajuste de la composición del gas de síntesis obtenido. Los principales resultados se muestran en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Parámetros de simulación para una planta de metanol basada en RCV de GN

Reformador	
X_{CH_4} (%)	83,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	2,8
H_2/CO	4,6
Consumo de GN	1.781 (Kmol/h)
Combustible al reformador (GN)	18,6 (Kmol/h)
Reactor de Metanol	
Coefficiente R	3,24
Módulo M	2,9
Relación de reciclo	4,0
Concentración de metanol de salida	5,0 (%)
Caudal de gas de purga	1.984 (Kmol/h)
Composición de gas de purga	CH_4 14,1%; CO_2 1,4%; CO 0,95%, H_2 82,6%

Tal como se esperaba, los valores de R y M son superiores al valor ideal, debido a la excesiva producción de H_2 . De esta forma, el caudal de gas de síntesis en el reactor de CH_3OH y el caudal de gas de reciclo son ambos mayores a los estimados para RC y TR. El caudal de gas de purga es también mayor, y contribuye en forma significativa para satisfacer el balance de energía en el reformador. Como resultado, la cantidad de GN extra como combustible en el reformador es notablemente más baja (18,6 Kmol/h). En función de esta información y de los valores reportados en la **Tabla 4.4**, la emisión total de CO_2 para RCV es de 361 tpd. Este valor

es cercano al mencionado previamente para TR. Por otro lado, las emisiones de CO₂ para RC son mucho mayores.

4.6 CONCLUSIONES

En el **Capítulo 4** se ha realizado primeramente una breve descripción de la evolución de la industria de metanol y de los procesos de producción más relevantes. Se describe en forma resumida uno de los procesos más empleados para producción de metanol (proceso Lurgi), el cual es además el proceso utilizado en la planta de Plaza Huincul. Se mencionan algunos de los reactores utilizados en la actualidad, en los cuales se busca por sobre todas las cosas mejorar la transferencia de calor en el proceso. Se realiza además un breve análisis termodinámico de la síntesis de metanol, y de las condiciones operativas más favorables.

Posteriormente se realiza una integración de las secciones de producción de gas de síntesis y de la sección de producción de metanol propiamente dicha, agregando en el proceso una unidad de membranas para el ajuste de la composición del gas de síntesis obtenido. Esta integración resulta fundamental desde el punto de vista económico, dado que parte del gas no reaccionado en el reactor de metanol es empleado como combustible en el reformador. Se diseña un modelo simplificado de dichas secciones en GAMS, y se busca minimizar el aporte energético externo en el reformador. Este análisis se lleva a cabo para las opciones de RC y TR, y se comparan además algunas variables obtenidas con las del proceso clásico de RCV.

Desde el punto de vista del diseño de proceso, las alternativas propuestas presentan algunas ventajas notables con respecto al RCV como por ejemplo una composición de gas de síntesis más acorde a la requerida para la síntesis de metanol y una menor relación de reciclo. Esto último implica un menor requerimiento de compresión y por lo tanto un costo operativo

más bajo. Por otro lado, las emisiones de CO₂ son considerablemente más elevadas que las del RCV.

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN ECONÓMICA

5.1 CONTEXTO DE LA PROPUESTA

Antes de llevar a cabo la evaluación económica del proceso, resulta fundamental recordar el contexto geográfico en el que se desarrolla la propuesta de esta tesis. El trabajo se basa en el empleo de gas natural con alto contenido de CO₂ para la producción de derivados de mayor valor, sin la necesidad de una separación previa del CO₂. El alcance del problema práctico aquí planteado es entonces amplio. Aun cuando el análisis se ha realizado sobre pozos de gas natural con alto contenido de CO₂ de nuestro país, existen como se ha mencionado anteriormente diversas regiones en todo el mundo en los que se puede hallar este tipo de yacimientos.

En la actualidad, la mayor parte de los proyectos para producción de metanol son diseñados con capacidades de entre 800.000 ton/año y 1,6 MMton/año. En este sentido, una planta con una producción de 400.000 ton/año no resulta particularmente atractiva desde el punto de vista de las economías de escala. Sin embargo, teniendo en cuenta la alternativa de expansión de una planta existente, y considerando además la disponibilidad de GN en Argentina, la propuesta adquiere mayor significado. La planta de metanol de Plaza Huincul se encuentra por su parte situada a escasa distancia (< 200 km) de los yacimientos de GN con alto contenido de CO₂ antes mencionados.

Para la evaluación económica se decide entonces realizar un análisis de costos de capital y operativos del esquema de planta mostrado en la **Figura 3.16**, para los dos esquemas antes mencionados: I. RC; II. TR. Se consideraron ambas alternativas y se las comparó con el proceso clásico de RCV. En todos los casos se consideró una producción de 400.000 ton/año de metanol. En función de la alimentación de H₂O al proceso, las corrientes de reciclo (**Figura 3.16**, Corriente 8) y realimentación de H₂ (**Figura 3.16**, Corriente 6), puede o no ser necesario el aporte de una corriente extra (**Figura 3.16**, Corriente 16) de GN convencional (95% CH₄) para cerrar el balance energético de la planta. El análisis económico se basa en los resultados obtenidos en las tablas **3.2**, **3.3**, **4.2** y **4.3**.

5.2 CONSIDERACIONES TÉCNICAS Y OPERATIVAS

Los costos de compra e instalación de equipos fueron estimados a partir del método establecido por Ulrich (2004). En este método se dispone de un factor de costo (Bare Module) para cada equipo, dependiendo de su tipo, material de construcción y condiciones operativas. En particular, el costo de turbinas, ducto de gases de combustión y planta de oxígeno fueron estimados a partir del trabajo de Sogge (1994), corregidos por los factores de capacidad correspondientes y actualizados al año 2012. Resulta fundamental destacar que el costo del reactor de metanol no fue considerado en la estimación de la inversión total. En nuestro diseño, las condiciones del reactor de metanol son similares para ambos procesos (**Tablas 4.2** y **4.3**). Además, dado que la producción de metanol también ha sido fijada, el tamaño del reactor de metanol es también el mismo para ambas alternativas. El análisis económico fue llevado a cabo entonces excluyendo el reactor de síntesis de metanol, aunque sí ha sido tomada en cuenta la integración energética entre el reactor de síntesis y el reformador.

Para la planta de RC el costo más importante es el del reformador, el cual es de un reformador de tipo “caja”. En contraste, para el proceso de TR el costo más importante proviene de la planta de separación de aire (ASU, Air Separation Unit). La planta requerida es una planta de pequeña escala, con una producción de 170 ton/día. Se considera de pequeña escala en comparación a la capacidad normal de las compañías más importantes de comercialización de esta tecnología, la cual es notablemente superior a la capacidad antes mencionada. En un trabajo de interés (Smith y Klosek, 2001) se realiza una comparación entre diferentes tecnologías de separación de aire, y se establece un “rango económico” para cada una de las alternativas, el cual es el rango en cuanto a capacidad productiva en donde la tecnología resulta económicamente factible. Para el proceso criogénico, el límite inferior de capacidad se fija en 18 ton/día. Las capacidades más altas van entre 4.000 y 5.000 ton/día. Otra compañía de gran jerarquía (Linde Engineering, 2014), la cual es una de las empresas líderes en el suministro de gases industriales, de proceso y gases especiales, reporta capacidades de producción de oxígeno puro que van entre 450 y 7.000 ton/día.

Para el ajuste de la composición del gas de síntesis, tal como se observa en la **Figura 3.16**, se considera una membrana polimérica para la remoción de H₂. Para el cálculo del área requerida para la membrana se utiliza la Ley de Fick. El flujo de H₂ se ha calculado a partir de la ecuación (5.1), donde PR_{H_2} es la velocidad de permeación (m³/m² s Pa), y $p_{H_2,i}$ y $p_{H_2,o}$ son las presiones de H₂ del lado del producto y la alimentación, respectivamente.

$$J_{H_2} = -PR_{H_2} (p_{H_2,i} - p_{H_2,o}) \quad (5.1)$$

J_{H_2} es el flujo de H_2 a través de la membrana (m^3/m^2 s). El valor adoptado para la velocidad de permeación de H_2 a través de la membrana de polisulfona es de $5,5 \cdot 10^{-6} m^3/m^2$ s Pa (Phair y Badwal, 2006; Kohl y Nielsen, 1997). La presión diferencial a través de la membrana se fijó en 5 MPa (50 bar), teniendo en cuenta la presión de operación del separador de agua y metanol, y la presión de la corriente de gas de síntesis que sale del reformador.

Para la producción de gas de síntesis, el costo operativo más importante proviene del costo de adquisición de gas natural. El costo de gas natural convencional (95% CH_4) utilizado en este trabajo se basa en el precio que ha sido recientemente establecido por el gobierno local, y es de 7,5 US\$/MMBTU. La propuesta planteada consiste en el empleo como materia prima de GN con alto contenido de CO_2 ($\approx 30\%$ v/v). Este gas es un gas de bajo costo comparado con el precio del gas convencional, y su precio ha sido estimado a partir de la capacidad calorífica del gas con alto contenido de CO_2 y del precio del GN convencional antes mencionado. Esta estimación resulta bastante conservativa, dado que el GN con alto contenido de CO_2 es un recurso de muy bajo valor en la actualidad.

Los costos de adquisición de agua ($T = 20^\circ C$, $P = 2,5$ bar) fueron calculados contemplando el requerimiento de vapor como alimentación en el reformador y asumiendo además pérdidas del 5%. El costo de energía eléctrica fue obtenido de información pública (Secretaría de Energía de la Nación, Cuadros tarifarios energía eléctrica). Para la planta de oxígeno, basada en destilación criogénica, se consideró un requerimiento energético de 0,37 KWh/Kg O_2 (The Hydrogen Economy, 2004). En la **Tabla 5.1** se resumen algunos de los parámetros empleados en el cálculo.

Tabla 5.1. Parámetros relevantes

Parámetro	Valor
Días operativos	330 días/año
CEPCI (2012)	571,65
Precio del agua (US\$/m ³)	0,06
Precio GN (US\$/m ³)	0,273
Precio GN alto CO ₂ (US\$/m ³)	0,189
Precio energía eléctrica (US\$/KWh)	0,095
Capacidad calorífica GN (Kcal/m ³)	9.200

El Índice de Costo de Planta de Ingeniería Química (CEPCI) (Chemical Engineering, 2013) fue utilizado para la actualización de costos al período actual. Los costos de equipos fueron obtenidos del libro de Ulrich (2004) para el año 2004 y actualizados al año 2012.

5.3 COSTOS

En la **Tabla 5.2** se resumen los costos de inversión para cada alternativa. La última fila de la **Tabla 5.2** muestra el costo de cada alternativa relativo al costo de la planta de RCV. El costo de inversión para la planta de RC representa un 74% de la de RCV, mientras que para la planta de TR dicho valor es de 71%. La diferencia principal entre la planta de RCV y las alternativas propuestas radica en la menor carga térmica para los procesos de RC y TR. Dichos valores resultan del caudal de alimentación al reformador, el cual es notablemente menor (4.657 Kmol/h para RC y 4.718 Kmol/h para TR vs. 6.679 Kmol/h para RCV) a causa de la mayor relación H₂O/CH₄ de entrada al reformador para la planta de RCV. Siendo que el proceso de reformado está controlado fundamentalmente por la transferencia de calor, el costo del

reformador (equipo de mayor costo) se calcula en función de la carga térmica del mismo, lo cual influye notablemente en los costos de inversión.

Tabla 5.2. Inversión Total

	Inversión Total (MMUS\$)		
	RCV	RC	TR
Costo de Capital de Límite de Bateria (BLCC)	151,5	112,8	103,0
Costo de Capital Fuera de Límite de Bateria (OBLCC)	23,5	17,37	20,6
Costo de Capital Total (GRCC)	175,0	130,2	123,6
Costo relativo	1	0,74	0,71

El reciclado de H₂ puro, el cual no es empleado en las plantas convencionales de RCV, contribuye también a reducir el caudal de reciclado del lazo del reactor de metanol para RC y TR. De esta forma, el tamaño del compresor de reciclado también es menor.

Con respecto a la planta de TR, se requiere en este caso una planta de separación de aire de gran costo que representa un 28% del costo total de límite de batería. Aún teniendo en cuenta su alto costo, el costo total de planta para TR resulta considerablemente menor que el de RCV a causa de la operación autotérmica parcial del reformador para el primer caso. En cuanto al requerimiento de una planta criogénica para el proceso de TR es importante destacar que si bien dicha planta aumenta la complejidad de operación del proceso, permite a su vez un mayor nivel de integración energética y ayuda a prevenir la formación de carbón en el proceso.

Para el cálculo del BLCC, se consideraron los costos de equipos, costos de instalación, construcción y supervisión, ingeniería y contingencias. La **Figura 5.1** muestra el costo de compra de equipos para cada una de las alternativas, como una fracción del costo de compra total. Para el RC el costo del reformador y el ducto de gases de combustión representan en

conjunto aproximadamente un 60% del costo total de compra. Aunque el ducto de gases de combustión representa un alto costo, este resulta una unidad fundamental dado que es empleado además como intercambiador de calor para el precalentamiento de la alimentación y la generación de vapor. Para la planta de TR, la planta de separación de aire (ASU) representa una gran parte del costo total. En este sentido, las plantas de separación criogénicas poseen no sólo un alto costo de capital, sino que contribuyen además a aumentar el costo operativo de la planta a raíz de su alto consumo energético.

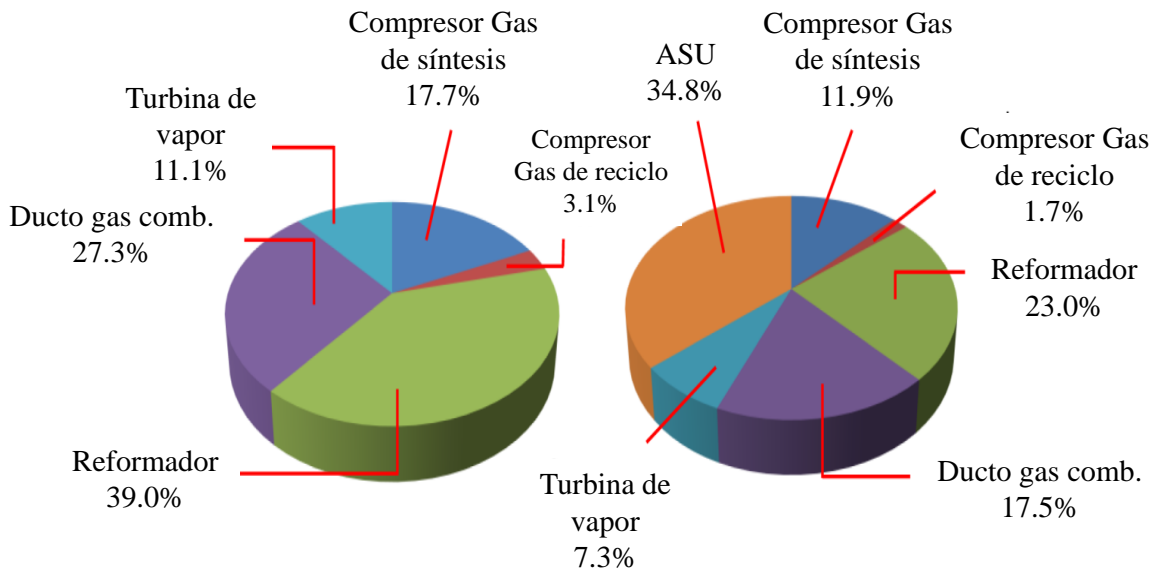


Figura 5.1. Distribución de costos de compra de equipos para RC (izquierda) y TR (derecha)

En la **Tabla 5.3** se resumen los costos operativos para cada alternativa. El costo de GN de proceso para RC y TR resulta notablemente más bajo que el de RCV a causa del menor costo del GN con alto contenido de CO₂. En contraste, el costo de gas combustible para RC y TR es considerablemente mayor que el de RCV. Esto último se debe al menor caudal de gas de purga para ambas alternativas en comparación con el de RCV. Por otro lado, la mayor carga térmica

para el RCV se compensa principalmente por el mayor caudal de gas de purga. El consumo de agua es mayor para RCV, a raíz del mayor requerimiento de agua como alimentación al reformador para RCV. El costo en cuanto a consumo energético para la planta de TR es mucho mayor al de las plantas de RCV y RC, a causa del alto consumo energético de la planta de separación de aire.

Tabla 5.3.Costos operativos

Costos operativos (MMUS\$)			
	RCV	RC	TR
GN a proceso	90,3	63,1	67,2
GN combustible	0,922	18,0	14,6
Agua	0,0455	0,0254	0,0248
Costo total materia prima	91,2	81,1	81,8
Electricidad	2,8	2,7	5,2
Costo operativo total	94,0	83,7	87,0
Costo relativo	1,0	0,89	0,93

En función de los resultados de las **Tablas 5.2** y **5.3**, las alternativas de RC y TR resultan interesantes para la producción de gas de síntesis para producción de metanol, a partir del empleo de una materia prima de bajo costo. Los costos de capital y operativos para RC y TR resultan menores que los de RCV. El RC tiene un costo de capital levemente mayor al de la planta de TR, aunque posee un costo operativo notablemente menor dado que no se requiere de una planta de separación de aire.

5.4 CONCLUSIONES

En el **Capítulo 5** se lleva a cabo la evaluación económica de las dos propuestas de reformado seleccionadas: RC y TR. El estudio de costos se basó en el cálculo de los costos de inversión y operativos de cada una de las alternativas, para el esquema presentado en la **Figura 3.16**. Si bien se realizó el cálculo de costos únicamente sobre la sección de producción de gas de síntesis propiamente dicha, se tuvo en cuenta en el análisis el lazo de reciclo del reactor de síntesis de metanol por su estrecha relación con el reformador y con el balance energético del proceso. El costo del reactor de metanol no fue tenido en cuenta, aunque siendo las condiciones en dicho reactor prácticamente iguales en todos los casos, su costo no tiene mayor incidencia en la comparación de las propuestas. En todos los casos se fijó una producción de 400.000 ton/año de metanol y se consideró que, tanto el reformador como el reactor de síntesis operan en condiciones de equilibrio termodinámico. El costo de inversión para la planta de RC representa un 74% de la de RCV, mientras que para la planta de TR dicho valor es de 71%. La diferencia principal entre la planta de RCV y las alternativas propuestas radica en la menor carga térmica para los procesos de RC y TR, teniendo en cuenta que la alimentación al reformador para estas últimas es notablemente menor a causa de la mayor relación H_2O/CH_4 de entrada al reformador para la planta de RCV. La relación de reciclo para las dos alternativas es también menor a la de RCV, lo cual contribuye a reducir considerablemente los costos de los compresores.

Con respecto a la planta de TR, se requiere en este caso de una planta de separación de aire cuyo costo es elevado, aunque el costo total de planta para TR resulta considerablemente menor que el de RCV a causa de la operación autotérmica parcial del reformador para el primer caso.

Para el RC el costo del reformador y el ducto de gases de combustión representan en conjunto aproximadamente un 60% del costo total de compra. Para la planta de TR, la planta de separación de aire (ASU) representa un gran parte del costo total. En este sentido, las plantas de separación criogénicas poseen no sólo un alto costo de capital, sino que contribuyen además a aumentar el costo operativo de la planta a raíz de su alto consumo energético. Manenti *et al.* (2012) señalan además que en las plantas con un uso intensivo de la energía, tales como las ASUs, la eficiencia energética global decae dramáticamente cuando baja la producción.

El costo de GN de proceso para RC y TR resulta notablemente más bajo que el de RCV a causa del menor costo del gas natural con alto contenido de CO₂. En contraste, el costo de gas combustible para RC y TR es considerablemente mayor que el de RCV. Esto último se debe al menor caudal de gas de purga para ambas alternativas en comparación con el de RCV. Por otro lado, la mayor carga térmica para el RCV se compensa principalmente por el mayor caudal de gas de purga. El consumo de agua es mayor para RCV, a raíz del mayor requerimiento de agua como alimentación al reformador para RCV. El costo en cuanto a consumo energético para la planta de TR es mucho mayor al de las plantas de RCV y RC, a causa del alto consumo energético de la planta de separación de aire.

CAPÍTULO 6

FLEXIBILIDAD DE LA ALIMENTACIÓN

6.1 EFECTO DEL CONTENIDO DE CO₂/CH₄

En secciones anteriores hemos estudiado el desempeño del proceso de producción de metanol, para RC y TR, para un GN con un contenido de CO₂ del 30% (CO₂/CH₄ = 0.43). Dicha concentración se estimó como una concentración razonable para otorgarle mayor significado a la propuesta de RC. Por otro lado, una concentración demasiado alta de CO₂ a la entrada del reactor de síntesis puede incidir negativamente en la cinética de producción de metanol. Teniendo en cuenta que los pozos de GN con alto contenido de CO₂ de la provincia de Neuquén poseen contenidos de CO₂ en un rango considerablemente amplio (20-90% v/v), nos planteamos ahora estudiar el rango de composición para el cual el diseño propuesto resulta aún factible (Cañete *et al.*, 2014), sin la necesidad de una separación parcial de CO₂.

Primeramente se evalúa el proceso de reformado para concentraciones de CO₂ de 35% y 40%, y se observa el comportamiento de las variables de interés (Cañete *et al.*, 2015). También se ha estudiado el efecto de un cambio en la presión de operación del reformador y en el contenido de H₂O. A partir de análisis previos se sabe que una disminución en la presión tiene un efecto positivo en el sector de reformado, tanto en relación a la mayor producción de H₂ como a la reducción en la deposición de carbón. En las **Figuras 6.1 y 6.2** se observan los perfiles de conversión de CH₄ y CO₂, así como la composición de carbón para las dos mezclas CO₂/CH₄, presiones de 10 y 20 bar y distintas relaciones H₂O/CH₄.

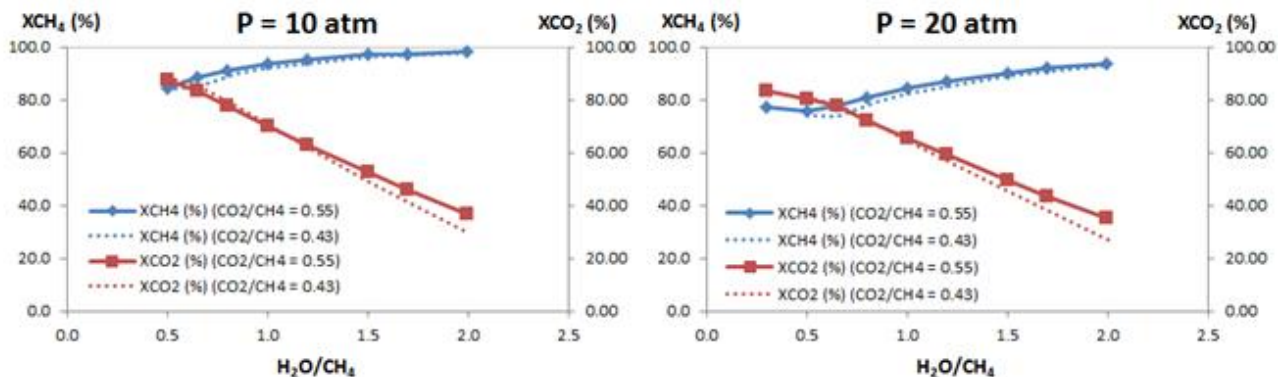


Figura 6.1. Conversiones de CH₄ y CO₂ para presiones de 10 y 20 bar. Efecto de la concentración de CO₂ y de H₂O

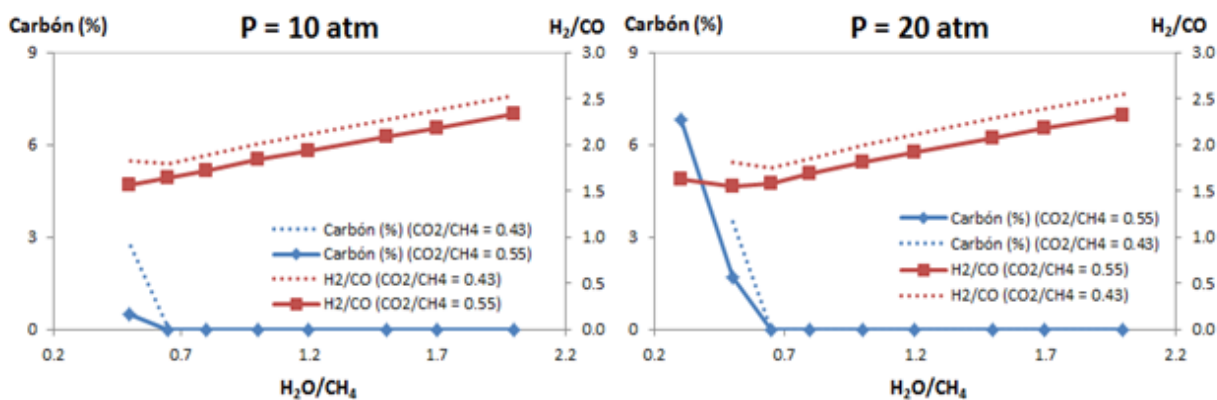


Figura 6.2. Deposición de carbón para presiones de 10 y 20 bar. Efecto de la concentración de CO₂ y de H₂O

Se puede ver que una reducción en la presión de operación del reformador no tiene un efecto importante sobre las conversiones de CH₄ y CO₂, como así tampoco sobre la relación H₂/CO en el proceso. Se observa por otro lado una reducción en la relación H₂/CO al aumentar el contenido de CO₂. La concentración de carbón se reduce notablemente con la reducción de la presión, aunque dicho efecto se observa únicamente a bajas relaciones H₂O/CH₄, dado que a partir de una relación H₂O/CH₄ ≈ 0.7 la deposición de carbón es prácticamente nula.

En función de estos resultados se decidió mantener la presión de operación del reformador y el contenido de H_2O , y continuar el análisis de proceso para distintas relaciones CO_2/CH_4 . La **Figura 6.3** muestra el esquema de la planta de metanol, el cual es similar al presentado en el **Capítulo 3 (Figura 3.16)**.

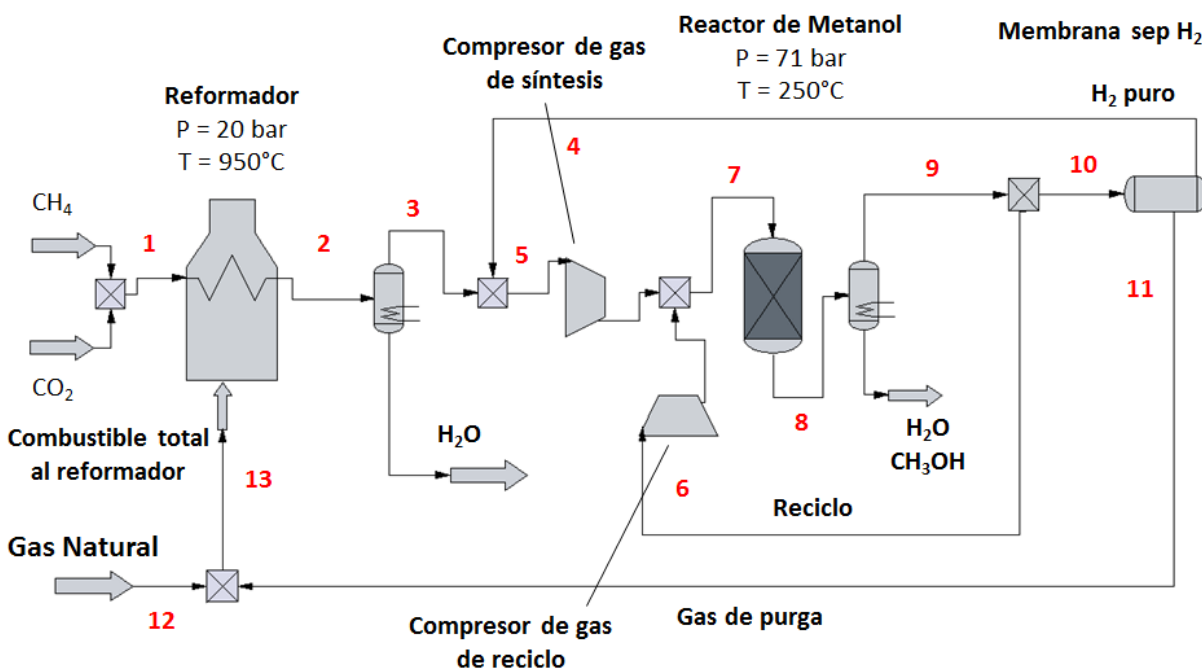


Figura 6.3. Esquema simplificado de la planta de producción de metanol

En las **Tablas 6.1** y **6.2** se muestran los caudales y composiciones de las corrientes correspondientes a la **Figura 6.3**, para relaciones CO_2/CH_4 de alimentación de 0.55 (35% de CO_2 en GN) y 0.67 (40% de CO_2 en GN).

Tabla 6.1. Caudales y composiciones (v/v) de un proceso de producción de metanol basado en RC ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,55$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,1$)

Corriente*	Caudal (Kmol/h)	Composición (vol%)						XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH		
1	4770,0	0,274	0,151	0,0	0,0	0,575	0,0	93,9	31,7
2	7229,8	0,011	0,068	0,202	0,478	0,241	0,0		
3	5487,4	0,014	0,090	0,266	0,630	0,0	0,0		
4	1034,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0		
5 (M = 2,05)	6521,4	0,012	0,075	0,224	0,688	0,0	0,0		
6	7600,0	0,117	0,127	0,051	0,705	0,0	0,0		
7	14121,4	0,076	0,097	0,130	0,697	0,0	0,0		
8	10964,9	0,098	0,106	0,043	0,59	0,019	0,144		
9	9177,6	0,117	0,127	0,051	0,705	0,0	0,0		
10	1630,0	0,117	0,127	0,051	0,705	0,0	0,0		
11	595,9	0,320	0,346	0,140	0,193	0,0	0,0		
12	935,0	0,994	0,006	0,0	0,0	0,0	0,0		
13	1530,9	0,732	0,138	0,055	0,075	0,0	0,0		

* Los números de identificación de las corrientes corresponden a la **Figura 6.3**

Tabla 6.2. Caudales y composiciones (v/v) de un proceso de producción de metanol basado en RC ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,67$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,1$)

Corriente	Caudal (Kmol/h)	Composición (vol%)						XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH		
1	5020,0	0,265	0,177	0,0	0,0	0,558	0,0	94,9	36,4
2	7537,8	0,009	0,075	0,21	0,459	0,247	0,0		
3	5676,0	0,012	0,100	0,279	0,610	0,0	0,0		
4	1482,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0		
5 (M = 2,05)	7158,0	0,009	0,079	0,221	0,690	0,0	0,0		
6	4620,0	0,046	0,165	0,069	0,720	0,0	0,0		
7	11778,0	0,024	0,113	0,161	0,702	0,0	0,0		
8	8626,6	0,033	0,135	0,056	0,575	0,018	0,183		
9	6892,6	0,046	0,165	0,069	0,720	0,0	0,0		
10	2289,0	0,046	0,165	0,069	0,720	0,0	0,0		
11	806,4	0,117	0,48	0,199	0,204	0,0	0,0		
12	1200,0	0,994	0,006	0,0	0,0	0,0	0,0		
13	2006,4	0,642	0,196	0,08	0,082	0,0	0,0		

* Los números de identificación de las corrientes corresponden a la **Figura 6.3**

Como se observa en las **Tablas 6.1** y **6.2** un aumento en la relación CO_2/CH_4 de alimentación resulta en un aumento en la conversión de CO_2 , dado que existe un mayor aporte de la reacción de RS en el proceso. Como consecuencia, el gas de síntesis obtenido posee un menor

contenido de H_2 (menor relación H_2/CO). Se observa además que la conversión de CH_4 se ve afectada sólo levemente con la relación CO_2/CH_4 . En la **Figura 6.4** se muestra la variación de las conversiones parciales de CH_4 por RS y RCV (para RC) con la relación CO_2/CH_4 , para dos relaciones H_2O/CH_4 diferentes. Se puede ver que un aumento en la relación CO_2/CH_4 trae aparejado un mayor aporte de la reacción de RS y una disminución de la contribución del RCV. Al aumentar incluso la relación H_2O/CH_4 , para una baja relación CO_2/CH_4 , la conversión parcial de CH_4 resulta menor a cero. Esto significa que en lugar de la reacción de RS (reacción (2.5)), se está produciendo su inversa.

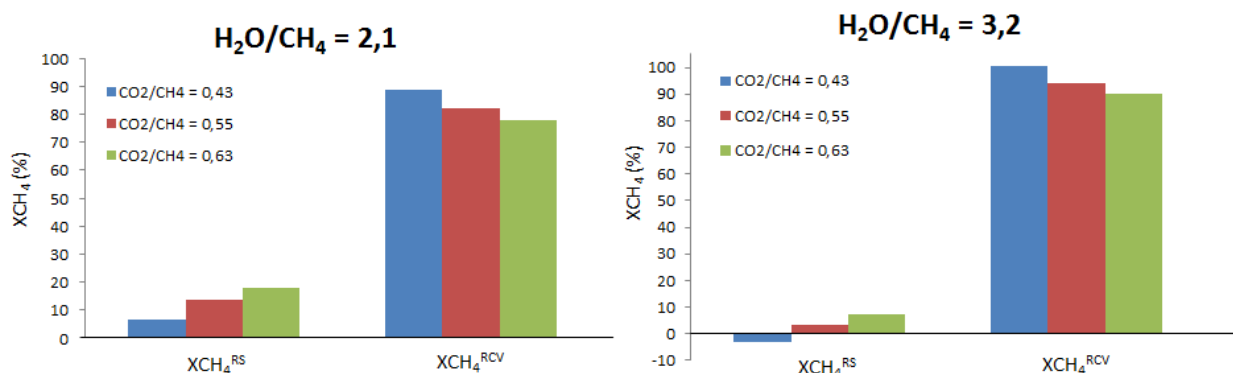


Figura 6.4 – Dependencia de la conversión parcial de CH_4 para las reacciones de RS y RCV con la relación CO_2/CH_4 , para un gas de alimentación con $H_2O/CH_4 = 2,1$ (izquierda) y $H_2O/CH_4 = 3,2$ (derecha), $T = 950^\circ C$, $P = 20$ atm

Un efecto importante de una mayor relación CO_2/CH_4 del gas de entrada es el requerimiento de un menor caudal de reciclo, lo cual se traduce en una reducción significativa de los costos de compresión. Por ejemplo, para $CO_2/CH_4 = 0,43$ la relación de reciclo es de 2,1, mientras que para $CO_2/CH_4 = 0,55$ y $CO_2/CH_4 = 0,67$ las relaciones de reciclo son de 1,2 y 0,65

respectivamente. Si bien el requerimiento de compresión del compresor de gas de síntesis aumenta levemente con la relación CO_2/CH_4 , el costo operativo total de compresión se ve reducido en gran medida por la notable disminución en la relación de reciclo. Dicha disminución en la relación de reciclo se fundamenta a la baja conversión de CO_2 en el reactor de síntesis, lo cual sumado al aumento de la concentración de CO_2 en la alimentación, obliga a un aumento del caudal de purga; de otra forma, el CO_2 se acumularía en el sistema. Cabe destacar además el aumento de la conversión de gas de síntesis con la relación CO_2/CH_4 , y por consiguiente el aumento en la concentración de metanol de salida. La conversión de H_2 para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,55$ es de aproximadamente 34%, mientras que para la relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,67$ es de 40%. La concentración de metanol aumenta por su parte de 14,4% a 18,3%. Primeramente, podría pensarse que el aumento en la concentración de metanol se debe al aumento de la concentración de CO_2 de entrada al reactor de metanol, aunque se sabe que la constante de equilibrio de la reacción (2.2) resulta dos órdenes de magnitud menor que la de la reacción (2.1). A través del método de las constantes se determinó que, por ejemplo, para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,55$ la conversión de CO es de 74,3%, mientras que la de CO_2 es de 15,3%. Para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,67$, dichas conversiones son de 74,6% y 12,3%, lo cual parece indicar que el CO_2 no tiene gran incidencia en el proceso de síntesis. El aumento en la concentración de metanol se debe entonces a la disminución del caudal de reciclo, dado que existe una menor dilución de la corriente de entrada.

El aumento en la relación CO_2/CH_4 implica también un mayor consumo de GN, tanto de gas con alto CO_2 como materia prima, como del gas convencional extra a ser empleado como combustible en el reformador. Las **Tablas 6.1** y **6.2** también muestran que el flujo de H_2 a separar en la membrana es también superior.

Cabe destacar también el aumento en la concentración de CO₂ de la corriente de entrada al reactor de metanol (Corriente 7 en **Figura 6.3**). Un aumento demasiado elevado en dicha concentración puede tener un efecto negativo sobre la cinética de producción de metanol. Por ejemplo, Lim *et al.* (2009) concluyen que a través del empleo de un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ la máxima producción de metanol se obtiene para una concentración de CO₂ en la alimentación del reactor de síntesis de aproximadamente 10%. Valores superiores a este contribuyen a desacelerar la cinética de síntesis. Por su parte Rahman (2012), arriba también a valores similares en la concentración límite de CO₂. Sin embargo, como se puede ver en las **Tablas 6.1 y 6.2**, los valores para la concentración de CO₂ de entrada del reactor de metanol no se encuentran muy alejados de aquellos empleados a nivel industrial.

Con respecto a las emisiones de CO₂, se tiene en cuenta nuevamente el CO₂ emitido en el gas de combustión. Dicho gas corresponde a una cierta fracción de CO₂ remanente en el proceso más el CO₂ generado por la combustión de CH₄. Como se había visto anteriormente, para una planta de RCV convencional de 400.000 ton/año, las emisiones de CO₂ son de aproximadamente 367 tpd. Dichas emisiones corresponden a una generación neta de CO₂, dado que en la alimentación de la planta de RCV no hay CO₂ presente. En contraste, para RC las emisiones de CO₂ para CO₂/CH₄ = 0,55 y CO₂/CH₄ = 0,67, son de aproximadamente 1495 tpd y 1945 tpd. Existe en estos casos una producción neta de CO₂ de 735 tpd y 1000 tpd, respectivamente. En este sentido, el gas combustible total al reformador (Corriente 13 en **Figura 6.3**) para RCV es rico en H₂ (≈ 80% v/v), mientras que el combustible para RC está compuesto mayoritariamente por CH₄ (60-75% v/v), cuya combustión genera mayor cantidad de CO₂.

6.2 COSTO OPERATIVO

Los principales costos operativos para el esquema de la **Figura 6.3** son aquellos relacionados a la adquisición de GN (GN con alto CO_2 como materia prima y GN convencional como combustible para el reformador), así como también los costos operativos de los compresores de gas de síntesis y gas de recicló. La **Figura 6.5** muestra la comparación de costos operativos entre las alternativas estudiadas, basadas en los principales costos antes mencionados.

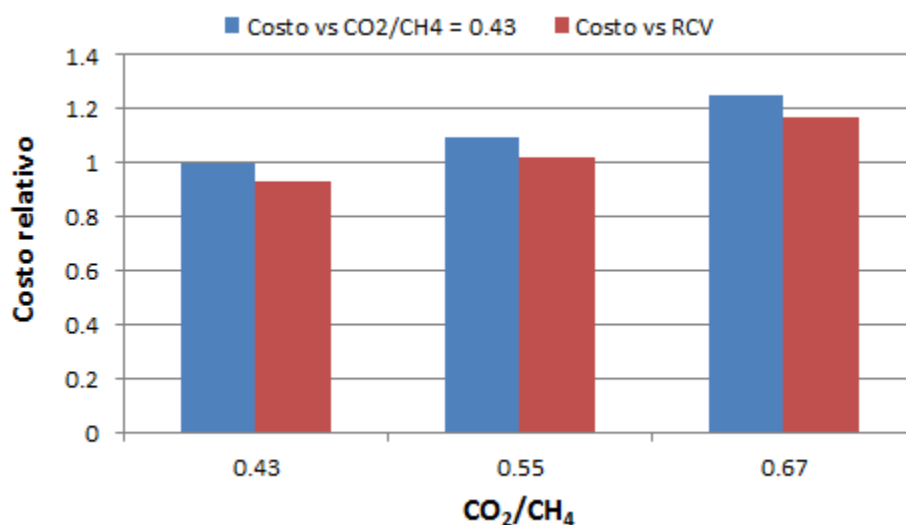


Figura 6.5. Costo operativo relativo de las alternativas de RC en relación a $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,43$ (barra azul, izquierda) y en relación a RCV (barra bordó, derecha)

Como se observa en la **Figura 6.5**, el costo operativo de planta para alimentaciones $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,55$ y $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,67$, es 9,5% y 25% mayor que la opción con $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,43$. Por otra parte, mientras el costo operativo para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,43$ es 7,2% inferior al de RCV, para relaciones $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,55$ y $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,67$ dichos costos resultan 2,1% y 14,3% superiores a los de RCV. Si bien estos últimos son un tanto mayores a los de RCV, es preciso destacar que tal como se había mencionado antes, estamos siendo bastante conservativos

al calcular el precio del gas en función de su capacidad calorífica. Probablemente el precio del gas con alto contenido de CO₂ tenga un valor notablemente por debajo del precio considerado, en función de que se trata de un gas de escaso valor. Además, el costo de capital para RC para una relación CO₂/CH₄ = 0,43 (ver **Tabla 5.2**) resulta aproximadamente 26% inferior al costo de capital para RCV, por lo que las alternativas de RC para contenidos de CO₂ en el GN superiores al 30% siguen siendo opciones factibles para la producción de metanol.

6.1 CONCLUSIONES

En este capítulo se analiza el efecto del aumento de la concentración de CO₂ del gas alimentación sobre distintas variables de interés. Teniendo en cuenta la existencia de pozos de GN con contenidos de CO₂ que van entre 20 y 90% en la provincia de Neuquén, resulta interesante establecer el rango de composiciones en que resulta aún factible el proceso planteado. En función de la escasez de GN y de la posible variación de los contenidos de CO₂ en la materia prima de una eventual planta, contar con una cierta flexibilidad en la alimentación a la misma puede ser fundamental.

Del análisis se observa que, con el aumento de la relación CO₂/CH₄ de entrada, se produce un aumento en la conversión de CO₂ en el reformador por el mayor aporte de la reacción de RS, mientras que la conversión de CH₄ sólo se ve levemente afectada.

A su vez, al aumentar la relación CO₂/CH₄, la relación de reciclo disminuye, dado que la corriente de reciclo posee un contenido de CO₂ cada vez mayor. Si bien el caudal de gas de síntesis aumenta levemente con la relación CO₂/CH₄ (Corriente 5, **Figura 6.3**) y en consecuencia aumenta también el costo operativo para la compresión de dicho gas, la notable reducción en la relación de reciclo (un 46% menor al aumentar la relación CO₂/CH₄ de 0,55 a 0,67) hace que el

costo total de compresión sea menor. La disminución en la relación de reciclo produce un aumento en la conversión de gas de síntesis, y por lo tanto la concentración de metanol de salida es también mayor.

Con el aumento de la relación CO_2/CH_4 se requiere además de un mayor consumo de materia prima y de gas combustible extra, así como de una mayor separación y reciclo de H_2 . La concentración de CO_2 de entrada al reactor de síntesis de metanol aumenta también con la relación CO_2/CH_4 y, aunque una elevada concentración de CO_2 puede tener efectos no deseados sobre la cinética de la reacción de síntesis, los valores obtenidos en este análisis son muy cercanos a los valores empleados a nivel industrial.

Cabe destacar que para evaluar el efecto preciso de la concentración de CO_2 sobre la síntesis de metanol, sería necesario llevar a cabo un estudio en el cual se contemplen las cinéticas de reacción y los efectos difusionales presentes.

Por otro lado, los costos para las alternativas con $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,55$ y $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,67$ son apenas 2,1% y 14,3% más grandes que los correspondientes al proceso de RCV. Teniendo en cuenta que los costos de capital para RC son notablemente inferiores a los del RCV, se puede decir que la producción de metanol a partir de GN con contenidos de CO_2 de hasta el 40% resulta aún factible.

CAPÍTULO 7

COROLARIO

7.1 CONCLUSIONES

Como conclusión principal de la presente tesis se puede afirmar que el RC (CO₂ + H₂O) y el TR (CO₂ + H₂O+ O₂) de CH₄son procesos competitivos para la obtención de gas de síntesis apto para la producción de metanol. En comparación con el RCV, ambos exhiben menores costos operativos y de capital. Los estudios precedentes demuestran claramente que el RC permite ampliar notablemente el campo de aplicación de corrientes de GN con alto contenido de CO₂ de bajo costo. Aunque la tesis enfoca esencialmente los problemas inherentes a la producción de gas de síntesis para metanol, resulta evidente que los resultados son aplicables a la obtención de gas de síntesis para procesos Fischer-Tropsch, donde la relación H₂/CO requerida es menor.

Dentro de las características particulares del presente estudio, cabe destacar la utilización de condiciones operativas de temperatura y presión en el reformador que son comunes en la práctica industrial. Si bien el aumento de la presión de operación a 20 bar conlleva una disminución de la conversión de los reactantes y acentúa el problema de la deposición de carbón, estas condiciones operativas son más realistas. Por otra parte, la corriente de alimentación seleccionada primeramente, con 30% de CO₂, puede obtenerse con relativa facilidad en vista de la información disponible de los yacimientos de la Cuenca Neuquina. Este hecho, como así

también la cercanía de los yacimientos a la planta de metanol de YPF en Plaza Huincul, potencian una eventual ampliación de la producción nacional de metanol.

El análisis termodinámico ha destacado en primer lugar las limitaciones del proceso de RS puro, aún en el caso que fuera posible utilizar un catalizador de alta actividad y selectividad. La incorporación de H₂O a la alimentación, si bien disminuye el grado de conversión del CO₂, aumenta significativamente la concentración de H₂ y crea condiciones más favorables para impedir la formación de depósitos carbonosos. Esta situación también se da con TR con la ventaja adicional de un sustancial ahorro energético.

Si bien el empleo de la reacción WGS ha sido mencionado como herramienta para mejorar el contenido de H₂ del gas de síntesis (Kohn *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2010), los presentes estudios demuestran que la concentración de CO₂ aumenta y es necesaria su remoción. Por lo tanto, en gran medida el CO₂ presente en la alimentación debe ser eliminado, y en consecuencia su aprovechamiento neto es bajo. La alternativa consistente en remover parte del H₂ del gas de reciclo es técnica y económicamente más atractiva. Por otra parte, esta permite ajustar la calidad del gas de síntesis a valores estequiométricos para la síntesis de metanol. De esta forma, se logra disminuir la relación de reciclo y el costo de compresión.

La integración energética del proceso de reformado con el de síntesis resulta esencial para determinar el consumo real de gas en el reformador. En general, el trabajo realizado demuestra que toda modificación operativa al proceso de reformado debe ser analizada en función del destino del gas de síntesis, ya que la economía del proceso global está fuertemente influenciada por la demanda energética del reformador.

Con relación a las emisiones de CO₂, es evidente que los procesos de RC y TR, principalmente el primero, son más “contaminantes” que RCV en virtud de la cantidad de gas

adicional para satisfacer la demanda energética en el reformador. El consumo neto de CO₂ de la planta, es decir el CO₂ incorporado al producto, es del 15% y el 57% para RC y TR, respectivamente. Sin embargo, en el caso de RCV hay que tener en cuenta que el GN usado en la alimentación proviene en general de plantas separadoras de CO₂, pero estas emisiones no están computadas. Dicho en otras palabras, las emisiones de CO₂ para RCV se producen en gran medida fuera de los límites de la planta.

El análisis económico, a nivel de pre-factibilidad de RC y TR, ha demostrado claramente que ambas opciones son competitivas con relación a reformado con vapor, ya que los costos de capital y operativos son menores. Dichos procesos son por lo tanto potencialmente atractivos.

Con respecto al estudio de la flexibilidad de la alimentación se pudo determinar que para contenidos de CO₂ en el GN de 35% y 40%, el esquema de planta presentado resulta aún factible, y el costo operativo en dichos casos sigue siendo competitivo en relación al de RCV.

7.2 TRABAJO FUTURO

En cuanto al trabajo futuro se observan algunos temas de interés que no han podido ser abordados en esta tesis. Uno de ellos corresponde al sector de **pre-tratamiento** del gas natural de entrada, más precisamente a la sección de desulfurización. En el proceso de reformado resulta fundamental la remoción del azufre contenido en el gas de alimentación, para evitar el envenenamiento de los catalizadores de reformado y de síntesis de metanol. Para la remoción de azufre en el proceso de producción de metanol se emplea comúnmente un reactor de hidrogenación, en el cual el azufre orgánico es hidrogenado a H₂S mediante la utilización de una corriente de gas de purga de proceso rica en H₂. Luego de la hidrogenación dicha corriente es enviada a un reactor que contiene un catalizador de ZnO, en el cual se produce la captura del

azufre ((1) $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$). Si la corriente de entrada contiene una cantidad considerable de CO_2 , en el reactor de hidrogenación se produce la reacción RWGS ((2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). El agua generada produce el desplazamiento hacia los reactivos de la reacción (2) en el lecho de desulfurización, lo cual reduce el nivel de remoción de azufre. Sería vital entonces encontrar un proceso alternativo de remoción de azufre que permita evitar el problema mencionado. Se sabe además que en la planta de Huincul, en donde se ha comenzado a utilizar una corriente de alimentación con un cierto contenido de CO_2 , esto resulta un inconveniente.

Otro punto fundamental a estudiar es la operación del reactor de metanol incorporando los efectos difusionales y cinéticos presentes en el catalizador de reacción. Dado que la sección de producción de metanol es una de las áreas más importantes de la planta, el modelado preciso del reactor contribuirá a obtener resultados muy cercanos a los obtenidos en la operación industrial. La consideración de la cinética de reacción en el modelo permitirá a su vez determinar el efecto real de la concentración de CO_2 en la síntesis de metanol. Para realizar el análisis se propone simular un reactor de metanol de tipo Lurgi a partir de un modelo pseudo-homogéneo/heterogéneo. También sería de interés el estudio de otros esquemas de reacción, como por ejemplo el esquema de reacción de dos reactores adiabáticos en serie, uno de ellos enfriado por gas y el otro por agua.

En cuanto al diseño de planta se evalúa también el análisis de un esquema alternativo planteado por Park (2014), en el cual la corriente de reciclaje es enviada a la alimentación del reformador y no a la alimentación del reactor de síntesis. Uno de los objetivos principales es el de obtener una conversión global de CO_2 elevada, y obtener a su vez un proceso que permita procesar corrientes de GN con alto CO_2 en un rango amplio de composición.

La integración energética de la planta de metanol es también un tema de interés. En una planta de síntesis de metanol a partir de reformado de GN, el grado de integración entre el reformador y el reactor de síntesis, junto con el lazo de reciclo, es muy grande. La corriente de reciclo impacta no sólo en la composición del gas de síntesis sino también en el balance energético de la planta, dado que una fracción de dicha corriente es empleada como combustible en el reformador. La sección de separación de las plantas de metanol implican también un consumo energético importante. Ante la evaluación de distintas configuraciones, resulta conveniente llevar a cabo la integración energética de toda la planta, con el objeto de lograr así una operación económicamente rentable. Con respecto a las técnicas de optimización a emplear para estos estudios, hemos visto (Xamena *et al.*, 2013) que sería conveniente aplicar un pre-procesamiento del modelo de planta completa, tal que se logre un particionamiento estructural con el objeto de reducir los tiempos de cómputo de la etapa de diseño integrado.

El particionamiento estructural (ver **Apéndice B**) comprende innumerables técnicas y métodos que nos permiten manejar de forma más eficiente modelos matemáticos y estructuras de datos de gran tamaño. Mediante la matriz de adyacencia del modelo es posible obtener sus particiones equivalentes que vuelvan al modelo más sencillo y de simple manejo. La nueva partición permitiría el tratamiento independiente de cada bloque obtenido, siendo dichos bloques más sencillos que la matriz inicial única. Otra cuestión destacable es el tiempo que insume la generación y ejecución independiente de cada uno de los subproblemas generados por los particionamientos. En Xamena *et al.* (2013) hemos visto ventajoso que las ecuaciones que determinan los valores de las variables con el uso de los particionamientos, resultan más sencillas que las del modelo original.

Entonces, si se lograra realizar una generación conjunta de las particiones y una ejecución secuencial dependiente, tal vez podría aumentarse en una alta proporción la eficiencia de resolución de cada submodelo. En consecuencia, la optimización conjunta con la ayuda de técnicas de particionamiento conduciría a un análisis elegante y completo que permitiría englobar aspectos operativos y económicos en un mismo entorno.

PRINCIPALES CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Los artículos publicados con autoría del tesista durante el desarrollo de esta tesis se detallan a continuación:

EN REVISTAS CIENTÍFICAS

- Cañete B., Oteiza P.P., Gigola C.E., Brignole N.B., Gasolina Natural: un sustituto atractivo para la producción de etileno en Argentina, *Revista Petroquímica, Petróleo, Gas & Química*, 283, 206-212, **2012**. Artículo completo en versión electrónica de la revista (25 pp.), disponible en: <http://revistapetroquimica.com/gasolina-natural-un-sustituto-atractivo-para-la-produccion-de-etileno-en-argentina/>.
- Cañete B., Gigola C.E., Brignole N.B., Synthesis Gas Processes for Methanol Production via CH₄ Reforming with CO₂, H₂O and O₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 17, 7103-7112, **2014**.

EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

- Xamena E., Cañete B., Maguitman A.G., Brignole N.B., Particionamiento estructural de modelos de plantas de proceso, *11° Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos (CAIP 2013)*, 21 al 24 de Octubre de 2013, Lima, Perú.
- Costilla I.O., Cañete B., Brignole N.B., Sánchez M.D., Gigola C.E., Reformado seco y combinado (CO₂ + H₂O) de CH₄ sobre catalizadores de Pd y CeOx-Pd con baja carga metálica,

XVIII Congreso Argentino de Catálisis, 30 de Octubre al 1 de Noviembre de **2013**, San Luis, Argentina.

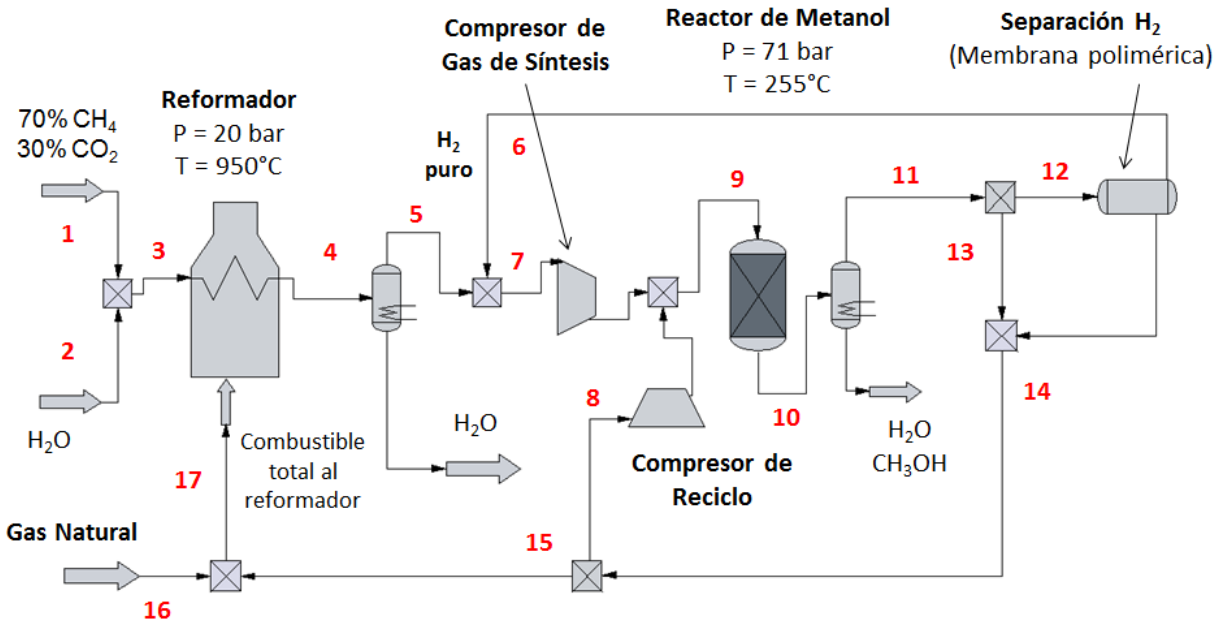
➤ Costilla I.O., Cañete B., Brignole N.B., Sánchez Morales J.F., Sánchez M.D., Gigola C.E., Reformado combinado ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) de CH_4 sobre catalizadores Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CeOx-Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, *XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis*, 14 al 19 de Septiembre de **2014**, Medellín, Colombia.

➤ Cañete B., Brignole N.B., Gigola C.E., Feed Flexibility of CH_4 Combined Reforming for Methanol Production, aceptado para su presentación en *12th PSE/25th ESCAPE*, 31 de Mayo al 4 de Junio de **2015**, Copenhague, Dinamarca.

ANEXO

Compuestos: CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O, C, O₂, CH₃OH.

Componentes: C, H, O.



Ecuaciones del modelo:

REFORMADOR:

$$G_{CH_4}^0(T^R) + RT^R \ln \left[y_{CH_4}^{C^4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + \lambda_C^R + 4\lambda_H^R = 0$$

$$G_{CO_2}^0(T^R) + RT^R \ln \left[y_{CO_2}^{C^4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + \lambda_C^R + 2\lambda_O^R = 0$$

$$G_{CO}^0(T^R) + RT^R \ln \left[y_{CO}^{C^4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + \lambda_C^R + \lambda_O^R = 0$$

$$G_{H_2}^0(T^R) + RT^R \ln \left[y_{H_2}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + 2\lambda_H^R = 0$$

$$G_{H_2O}^0(T^R) + RT^R \ln \left[y_{H_2O}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + 2\lambda_H^R + \lambda_O^R = 0$$

$$\begin{aligned} Ftot^{C4} \left[y_{CH_4}^{C4} \left(G_{CH_4}^0(T^R) + RT \ln \left[y_{CH_4}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + \lambda_C^R + 4\lambda_H^R \right) \right. \\ + y_{CO_2}^{C4} \left(G_{CO_2}^0(T^R) + RT \ln \left[y_{CO_2}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + \lambda_C^R + 2\lambda_O^R \right) \\ + y_{CO}^{C4} \left(G_{CO}^0(T^R) + RT \ln \left[y_{CO}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + \lambda_C^R + \lambda_O^R \right) \\ + y_{H_2}^{C4} \left(G_{H_2}^0(T^R) + RT \ln \left[y_{H_2}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + 2\lambda_H^R \right) \\ \left. + y_{H_2O}^{C4} \left(G_{H_2O}^0(T^R) + RT \ln \left[y_{H_2O}^{C4} \left(\frac{P^R}{P^0} \right) \right] + 2\lambda_H^R + \lambda_O^R \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

$$y_{CH_4}^{C4} + y_{CO_2}^{C4} + y_{CO}^{C4} + y_{H_2}^{C4} + y_{H_2O}^{C4} + y_C^{C4} + y_{O_2}^{C4} = 1$$

BALANCE CARBONO:

$$Ftot^{C4} (y_{CH_4}^{C4} + y_{CO_2}^{C4} + y_{CO}^{C4} + y_C^{C4}) = Ftot^{C3} (y_{CH_4}^{C3} + y_{CO_2}^{C3} + y_{CO}^{C3} + y_C^{C3})$$

BALANCE HIDRÓGENO:

$$Ftot^{C4} (4y_{CH_4}^{C4} + 2y_{H_2}^{C4} + y_{H_2O}^{C4}) = Ftot^{C3} (4y_{CH_4}^{C3} + 2y_{H_2}^{C3} + y_{H_2O}^{C3})$$

BALANCE OXÍGENO:

$$Ftot^{C4} (2y_{CO_2}^{C4} + y_{CO}^{C4} + y_{H_2O}^{C4} + 2y_{O_2}^{C4}) = Ftot^{C3} (2y_{CO_2}^{C3} + y_{CO}^{C3} + y_{H_2O}^{C3} + 2y_{O_2}^{C3})$$

$$Ftot^{C4} y_{O_2}^{C4} = 0$$

$$X_{CH_4}^R = \frac{y_{CH_4}^{C3} Ftot^{C3} - y_{CH_4}^{C4} Ftot^{C4}}{y_{CH_4}^{C3} Ftot^{C3}}$$

$$X_{CO_2}^R = \frac{y_{CO_2}^{C3} Ftot^{C3} - y_{CO_2}^{C4} Ftot^{C4}}{y_{CO_2}^{C3} Ftot^{C3}}$$

CALOR DE REACCIÓN, DE PRECALENTAMIENTO Y TOTAL:

$$Q_{rxn}^R = \left[(y_{CH_4}^{C3} F_{tot}^{C3} - y_{CH_4}^{C4} F_{tot}^{C4}) \Delta H^{RS} + (y_{H_2O}^{C4} F_{tot}^{C4} - y_{H_2O}^{C3} F_{tot}^{C3}) \Delta H^{RWGS} \right. \\ \left. + y_C^{C4} F_{tot}^{C4} \Delta H^{Boud} + \frac{1}{2} y_{O_2}^{C3} F_{tot}^{C3} \Delta H^{Comb} \right] \left(\frac{1000}{3600} \right)$$

$$Q_{prec}^R = F_{tot}^{C3} C_p^{C3} (T^R - T^{0,R}) \left(\frac{1}{3600} \right)$$

$$Q_{tot}^R = (Q_{rxn}^R + Q_{prec}^R) \left(\frac{1}{ef_{RXN}} \right) \left(\frac{1}{ef_{REF}} \right)$$

REMOCIÓN DE H₂O:

$$y_{CH_4}^{C5} F_{tot}^{C5} = y_{CH_4}^{C4} F_{tot}^{C4}$$

$$y_{CO_2}^{C5} F_{tot}^{C5} = y_{CO_2}^{C4} F_{tot}^{C4}$$

$$y_{CO}^{C5} F_{tot}^{C5} = y_{CO}^{C4} F_{tot}^{C4}$$

$$y_{H_2}^{C5} F_{tot}^{C5} = y_{H_2}^{C4} F_{tot}^{C4}$$

$$y_{H_2O}^{C5} F_{tot}^{C5} = y_{H_2O}^{C4} F_{tot}^{C4} (1 - \alpha_1^{sep})$$

$$\alpha_1^{sep} = 1$$

$$y_{CH_4}^{C5} + y_{CO_2}^{C5} + y_{CO}^{C5} + y_{H_2}^{C5} + y_{H_2O}^{C5} = 1$$

RECICLO DE H₂ PURO:

$$y_{CH_4}^{C7} F_{tot}^{C7} = y_{CH_4}^{C5} F_{tot}^{C5}$$

$$y_{CO_2}^{C7} F_{tot}^{C7} = y_{CO_2}^{C5} F_{tot}^{C5}$$

$$y_{CO}^{C7} F_{tot}^{C7} = y_{CO}^{C5} F_{tot}^{C5}$$

$$y_{H_2}^{C7} F_{tot}^{C7} = y_{H_2}^{C5} F_{tot}^{C5} + F_{tot}^{C6}$$

$$y_{H_2O}^{C7} F_{tot}^{C7} = y_{H_2O}^{C5} F_{tot}^{C5}$$

$$y_{CH_4}^{C7} + y_{CO_2}^{C7} + y_{CO}^{C7} + y_{H_2}^{C7} + y_{H_2O}^{C7} = 1$$

$$y_{H_2}^{C7} = 2.3 (y_{CO_2}^{C7} + y_{CO}^{C7}) \text{ (Calidad del gas de síntesis: } R = 2.3 \text{)}$$

CORRIENTE DE RECICLO:

$$y_i^{C9} F_{tot}^{C9} = y_i^{C7} F_{tot}^{C7} + y_i^{C8} F_{tot}^{C8}$$

$$y_{CH_4}^{C8} + y_{CO_2}^{C8} + y_{CO}^{C8} + y_{H_2}^{C8} + y_{H_2O}^{C8} = 1$$

$$y_{CH_4}^{C9} + y_{CO_2}^{C9} + y_{CO}^{C9} + y_{H_2}^{C9} + y_{H_2O}^{C9} = 1$$

REACTOR DE SÍNTESIS DE METANOL:

$$G_{CO_2}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{CO_2}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \hat{\phi}_{CO_2} \right] + \lambda_C^{RS} + 2\lambda_O^{RS} = 0$$

$$G_{CO}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{CO}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \hat{\phi}_{CO} \right] + \lambda_C^{RS} + \lambda_O^{RS} = 0$$

$$G_{H_2}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{H_2}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \hat{\phi}_{H_2} \right] + 2\lambda_H^{RS} = 0$$

$$G_{H_2O}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{H_2O}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \hat{\phi}_{H_2O} \right] + 2\lambda_H^{RS} + \lambda_O^{RS} = 0$$

$$G_{CH_3OH}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{CH_3OH}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \hat{\phi}_{CH_3OH} \right] + \lambda_C^{RS} + 4\lambda_H^{RS} + \lambda_O^{RS} = 0$$

$$\begin{aligned}
F_{tot}^{C10} & \left[y_{CO_2}^{C10} \left(G_{CO_2}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{CO_2}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \widehat{\phi}_{CO_2} \right] + \lambda_C^{RS} + 2\lambda_O^{RS} \right) \right. \\
& + y_{CO}^{C10} \left(G_{CO}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{CO}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \widehat{\phi}_{CO} \right] + \lambda_C^{RS} + \lambda_O^{RS} \right) \\
& + y_{H_2}^{C10} \left(G_{H_2}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{H_2}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \widehat{\phi}_{H_2} \right] + 2\lambda_H^{RS} \right) \\
& + y_{H_2O}^{C10} \left(G_{H_2O}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{H_2O}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \widehat{\phi}_{H_2O} \right] + 2\lambda_H^{RS} + \lambda_O^{RS} \right) \\
& + y_{CH_3OH}^{C10} \left(G_{CH_3OH}^0(T^{RS}) + RT^{RS} \ln \left[y_{CH_3OH}^{C10} \left(\frac{P^{RS}}{P^0} \right) \widehat{\phi}_{CH_3OH} \right] + \lambda_C^{RS} \right. \\
& \left. + 4\lambda_H^{RS} + \lambda_O^{RS} \right) \Big] = 0
\end{aligned}$$

$$y_{CH_4}^{C10} F_{tot}^{C10} = y_{CH_4}^{C9} F_{tot}^{C9}$$

$$y_{CH_4}^{C10} + y_{CO_2}^{C10} + y_{CO}^{C10} + y_{H_2}^{C10} + y_{H_2O}^{C10} + y_{CH_3OH}^{C10} = 1$$

ECUACIÓN DE ESTADO (SRK) – CÁLCULO COEFICIENTES DE FUGACIDAD REACTOR DE SÍNTESIS:

$$m_i = 0.48 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2$$

$$T_{red,i} = \frac{T^{RS}}{T_{C,i}}$$

$$P_{red,i} = \frac{P^{RS}}{P_{C,i}}$$

$$\alpha_i = \left(1 + m_i (1 - T_{red,i}^{1/2}) \right)^2$$

$$a_i = 0.42747 \cdot \alpha_i \cdot \frac{(RT_{C,i})^2}{P_{C,i}}$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{C,i}}{P_{C,i}}$$

$$a = \left(\sum_i y_i a_i^{0.5} \right)^2$$

$$b = \sum_i y_i^{C10} b_i$$

$$\frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} = \frac{\left(\frac{\alpha_i}{P_{C,i}} \right)^{1/2} T_{C,i}}{\sum_i y_i^{C10} \left(\frac{\alpha_i}{P_{C,i}} \right)^{1/2} T_{C,i}}$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{\left(\frac{T_{C,i}}{P_{C,i}} \right)}{\sum_i y_i^{C10} \left(\frac{T_{C,i}}{P_{C,i}} \right)}$$

$$A = \frac{a P^{RS}}{R^2 (T^{RS})^2}$$

$$B = \frac{b P^{RS}}{R T^{RS}}$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0$$

$$\hat{\vartheta}_i = \exp \left[\left(\frac{b_i}{b} \right) (Z - 1) - \log(Z - B) - \left(\frac{A}{B} \right) \left(2 \frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \log \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right]$$

SEPARACIÓN DE AGUA Y METANOL:

$$y_{CH_4}^{C11} F_{tot}^{C11} = y_{CH_4}^{C10} F_{tot}^{C10}$$

$$y_{CO_2}^{C11} F_{tot}^{C11} = y_{CO_2}^{C10} F_{tot}^{C10}$$

$$y_{CO}^{C11} F_{tot}^{C11} = y_{CO}^{C10} F_{tot}^{C10}$$

$$y_{H_2}^{C11} F_{tot}^{C11} = y_{H_2}^{C10} F_{tot}^{C10}$$

$$y_{H_2O}^{C11} F_{tot}^{C11} = y_{H_2O}^{C10} F_{tot}^{C10} (1 - \alpha_2^{sep})$$

$$y_{CH_3OH}^{C11} F_{tot}^{C11} = 0$$

$$y_{CH_4}^{C11} + y_{CO_2}^{C11} + y_{CO}^{C11} + y_{H_2}^{C11} + y_{H_2O}^{C11} + y_{CH_3OH}^{C11} = 1$$

$$\alpha_2^{sep} = 1$$

FRACCIÓN A RECICLO Y PURGA:

$$y_{CH_4}^{C14} F_{tot}^{C14} = y_{CH_4}^{C11} F_{tot}^{C11}$$

$$y_{CO_2}^{C14} F_{tot}^{C14} = y_{CO_2}^{C11} F_{tot}^{C11}$$

$$y_{CO}^{C14} F_{tot}^{C14} = y_{CO}^{C11} F_{tot}^{C11}$$

$$y_{H_2}^{C14} F_{tot}^{C14} = y_{H_2}^{C11} F_{tot}^{C11} - F_{tot}^{C6}$$

$$y_{H_2O}^{C14} F_{tot}^{C14} = y_{H_2O}^{C11} F_{tot}^{C11}$$

$$y_{CH_4}^{C14} + y_{CO_2}^{C14} + y_{CO}^{C14} + y_{H_2}^{C14} + y_{H_2O}^{C14} = 1$$

FRACCIÓN A RECICLO:

$$y_i^{C15} F_{tot}^{C15} + y_i^{C8} F_{tot}^{C8} = y_i^{C14} F_{tot}^{C14}$$

$$y_{CH_4}^{C14} + y_{CO_2}^{C14} + y_{CO}^{C14} + y_{H_2}^{C14} + y_{H_2O}^{C14} = 1$$

$$y_{CH_4}^{C15} + y_{CO_2}^{C15} + y_{CO}^{C15} + y_{H_2}^{C15} + y_{H_2O}^{C15} = 1$$

GAS COMBUSTIBLE AL REFORMADOR:

$$y_i^{C15} F_{tot}^{C15} + y_i^{C16} F_{tot}^{C16} = y_i^{C17} F_{tot}^{C17}$$

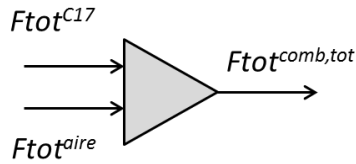
$$y_{CH_4}^{C16} + y_{CO_2}^{C16} + y_{CO}^{C16} + y_{H_2}^{C16} + y_{H_2O}^{C16} = 1$$

$$y_{CH_4}^{C17} + y_{CO_2}^{C17} + y_{CO}^{C17} + y_{H_2}^{C17} + y_{H_2O}^{C17} = 1$$

$$Q_{tot}^R = \frac{F_{tot}^{C17} \overline{PM}^{C17} PCI^{C17}}{\rho^{C17}} \left(\frac{4.187}{3600} \right)$$

$$\dot{m}_{aire} = \left(\frac{0.95}{0.05} \right) F_{tot}^{C17} \overline{PM}^{C17}$$

$$F_{tot}^{aire} = \frac{\dot{m}_{aire}}{\overline{PM}^{aire}}$$



Combustible + aire

$$F_{tot}^{comb,tot} = F_{tot}^{C17} + F_{tot}^{aire}$$

$$y_{CH_4}^{C17} F_{tot}^{C17} = y_{CH_4}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$y_{CO_2}^{C17} F_{tot}^{C17} = y_{CO_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$y_{CO}^{C17} F_{tot}^{C17} = y_{CO}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

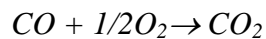
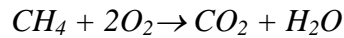
$$y_{H_2}^{C17} F_{tot}^{C17} = y_{H_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$0.21 F_{tot}^{aire} = y_{O_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$0.79 F_{tot}^{aire} = y_{N_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

Gas de combustión

Cámara de combustión



$$y_{CH_4}^{flue} F_{tot}^{flue} = 0$$

$$y_{CO_2}^{flue} F_{tot}^{flue} = y_{CO_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot} + y_{CH_4}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot} + y_{CO}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$y_{CO}^{flue} F_{tot}^{flue} = 0$$

$$y_{H_2O}^{flue} F_{tot}^{flue} = y_{H_2O}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot} + 2y_{CH_4}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot} + y_{H_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$y_{O_2}^{flue} F_{tot}^{flue} = y_{H_2O}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot} + 2y_{CH_4}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot} + y_{H_2}^{comb,tot} F_{tot}^{comb,tot}$$

$$\overline{PM}^{flue} = \sum_i y_i^{flue} PM_i$$

$$\dot{m}_{flue} = F_{tot}^{flue} \overline{PM}^{flue}$$

EMISIONES DE CO₂:

$$\overline{PM}^{comb,tot} = \sum_i y_i^{comb,tot} PM_i$$

$$Em^{CO_2} = (y_{CH_4}^{comb,tot} + y_{CO}^{comb,tot} + y_{CO_2}^{comb,tot}) F_{tot}^{comb,tot} \overline{PM}^{comb,tot} \left(\frac{1}{1000} \right) \left(\frac{24 \times 365}{1} \right)$$

COSTOS DE CAPITAL:

Lecho de hidrogenación

$$CC^{Hid} = 1.6918 H_{Hid}^3 - 69.044 H_{Hid}^2 + 4223.6 H_{Hid} + 9733.4$$

$$CC_{act}^{Hid} = CC^{Hid} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$Fp^{Hid} = 2.10^{-7} P_{Hid}^3 - 0.0001 P_{Hid}^2 + 0.0533 P_{Hid} + 1.045$$

$$CBM_{Hid}^{Base} = CC_{act}^{Hid} FM_{CS}^{Hid}$$

$$FBM_{Hid} = 1.7054 (Fp^{Hid} FM_{CS}^{Hid}) + 2.5805$$

$$CBM_{act}^{Hid} = CC_{act}^{Hid} FBM_{Hid}$$

$$CTBM_{act}^{Hid} = 1.18 CC_{act}^{Hid}$$

$$CGR^{Hid} = 0.3 CBM_{Hid}^{Base} + CTBM_{act}^{Hid}$$

Relleno lecho de hidrogenación

$$CC_{rell}^{Hid} = CC_{cat}^{Hid} 0.001 \rho_{Hid} \pi \left(\frac{D_{Hid}^2}{4} \right) (H_{Hid} - 2.4)$$

Lecho de desulfurización

$$CC^{Des} = -3.634 H_{Hid}^3 + 251.35 H_{Hid}^2 - 836.68 H_{Hid} + 39481$$

$$CC_{act}^{Des} = CC^{Des} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$Fp^{Des} = 2.10^{-7} P_{Des}^3 - 0.0001 P_{Des}^2 + 0.0533 P_{Des} + 1.045$$

$$CBM_{Des}^{Base} = CC_{act}^{Des} FM_{CS}^{Des}$$

$$FBM_{Des} = 1.7054 (Fp^{Des} FM_{CS}^{Des}) + 2.5805$$

$$CBM_{act}^{Des} = CC_{act}^{Des} FBM_{Des}$$

$$CTBM_{act}^{Des} = 1.18 CC_{act}^{Des}$$

$$CGR^{Des} = 0.3 CBM_{Des}^{Base} + CTBM_{act}^{Des}$$

Relleno lecho de desulfurización

$$CC_{rell}^{Des} = CC_{cat}^{Des} 0.001 \rho_{Des} \pi \left(\frac{D_{Des}^2}{4} \right) (H_{Des} - 3.0)$$

Reformador

$$CC^{Ref} = 6.10^{-9} (Q_{tot}^R)^3 - 0.0008 (Q_{tot}^R)^2 + 86.429 (Q_{tot}^R) + 54875$$

$$CC_{act}^{Ref} = CC^{Ref} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{Ref}^{Base} = CC_{act}^{Ref} FBM_{CS}^{Ref}$$

$$CBM_{act}^{Ref} = CC_{act}^{Ref} FBM_{Ref} Fp^{Ref}$$

$$CTBM_{act}^{Ref} = 1.18 CBM_{act}^{Ref}$$

$$CGR^{Ref} = 0.3 CBM_{Ref}^{Base} + CTBM^{Ref}_{act}$$

Chimenea gases combustión

$$CC^{Stack} = 6314.3 H_{Stack} - 35810$$

$$CC^{Stack}_{act} = CC^{Stack} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{Stack}^{Base} = CC^{Stack}_{act} FBM^{Stack}_{CS}$$

$$CBM^{Stack}_{act} = CC^{Stack}_{act} FBM_{Stack}$$

$$CTBM^{Stack}_{act} = 1.18 CBM^{Stack}_{act}$$

$$CGR^{Stack} = 0.3 CBM_{Stack}^{Base} + CTBM^{Stack}_{act}$$

Ducto gases combustión (zona de recuperación de calor)

$$CBM^{Duct}_{act} = 0.72 CBM^{Ref}_{act}$$

$$CTBM^{Duct}_{act} = 1.18 CBM^{Duct}_{act}$$

$$CGR^{Duct} = 0.3 CBM_{Duct}^{Base} + CTBM^{Duct}_{act}$$

Waste Heat Boiler (WHB)

$$F_{tot} c^3 C_p c^3 (T^R - 793) \left(\frac{1}{3600} \right) = U_{WHB} A_{WHB} \frac{(T^R - 588) - (793 - 588)}{\log \left(\frac{T^R - 588}{793 - 588} \right)}$$

$$\dot{m}_{vap}^{WHB} \Delta H_{vap}^{WHB} = U_{WHB} A_{WHB} \frac{(T^R - 588) - (793 - 588)}{\log \left(\frac{T^R - 588}{793 - 588} \right)}$$

$$CC^{WHB} = -0.0575 A_{WHB}^2 + 91.701 A_{WHB} + 2901.2$$

$$CC^{WHB}_{act} = CC^{WHB} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$Fp^{WHB} = 1.10^{-7} P_{WHB}^3 - 3.10^{-5} P_{WHB}^2 + 0.0051 P_{WHB} + 0.9677$$

$$CBM_{WHB}^{Base} = CC^{WHB}_{act} FBM^{WHB}_{CS}$$

$$FBM^{WHB} = -0.0016 (Fp^{WHB} FM^{WHB})^3 + 0.0447 (Fp^{WHB} FM^{WHB})^2 + 0.92 (Fp^{WHB} FM^{WHB}) + 2.7936$$

$$CBM^{WHB}_{act} = CC^{WHB}_{act} FBM^{WHB}$$

$$CTBM^{WHB}_{act} = 1.18 CBM^{WHB}_{act}$$

$$CGR^{WHB} = 0.3 CBM_{WHB}^{Base} + CTBM^{WHB}_{act}$$

Colector de vapor de alta presión (HP Steam Drum)

$$CC^{HPSD} = 1464.8 H_{HPSD} + 6720.8$$

$$CC^{HPSD}_{act} = CC^{HPSD} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$Fp^{HPSD} = 2.10^{-7} P_{HPSD}^3 - 0.0001 P_{HPSD}^2 + 0.0533 P_{HPSD} + 1.0145$$

$$CBM_{HPSD}^{Base} = CC^{HPSD}_{act} FM^{HPSD}_{CS}$$

$$FBM^{HPSD} = 1.7054 (Fp^{HPSD} FM^{HPSD}) + 2.5805$$

$$CBM^{HPSD}_{act} = CC^{HPSD}_{act} FBM^{HPSD}$$

$$CTBM^{HPSD}_{act} = 1.18 CBM^{HPSD}_{act}$$

$$CGR^{HPSD} = 0.3 CBM_{HPSD}^{Base} + CTBM^{HPSD}_{act}$$

Precalentamiento alimentación al reformador (Pre-heater, PH)

$$F_{tot} C^3 C_p (T^{0,R} - 568) = F_{tot}^{flue} C_p^{flue} (1252 - T^{flue,1})$$

$$F_{tot} C^3 C_p (T^{0,R} - 568) = U_{PH} A_{PH} \frac{(T^R - T^{0,R}) - (T^{flue,1} - 568)}{\log \left(\frac{T^R - T^{0,R}}{T^{flue,1} - 568} \right)}$$

$$CC^{PH} = -0.0575 A_{PH}^2 + 91.701 A_{PH} + 2901.2$$

$$Fp^{PH} = 1.10^{-7} P_{PH}^3 - 3.10^{-5} P_{PH}^2 + 0.0051 P_{PH} + 0.9677$$

$$FBM^{PH} = -0.0016 (Fp^{PH} FM^{PH})^3 + 0.0447 (Fp^{PH} FM^{PH})^2 + 0.92 (Fp^{PH} FM^{PH}) + 2.7936$$

$$CC^{PH}_{act} = CC^{PH} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{PH}^{Base} = CC^{PH}_{act} FM^{PH}_{CS}$$

$$CBM^{PH}_{act} = CC^{PH}_{act} FBM^{PH}$$

$$CTBM^{PH}_{act} = 1.18 CBM^{PH}_{act}$$

$$CGR^{PH} = 0.3 CBM_{PH}^{Base} + CTBM^{PH}_{act}$$

Sobrecalentamiento vapor de agua (Super Heater)

$$m_{vap}^{WHB} C_{p,vap} (505 - 317) = U_{SH} A_{SH} \frac{(T^{flue,1} - 778) - (T^{flue,2} - 590)}{\log \left(\frac{T^{flue,1} - 778}{T^{flue,2} - 590} \right)}$$

$$CC^{SH} = -0.0575 A_{SH}^2 + 91.701 A_{SH} + 2901.2$$

$$Fp^{SH} = 1.10^{-7} P_{SH}^3 - 3.10^{-5} P_{SH}^2 + 0.0051 P_{SH} + 0.9677$$

$$FBM^{SH} = -0.0016 (Fp^{SH} FM^{SH})^3 + 0.0447 (Fp^{SH} FM^{SH})^2 + 0.92 (Fp^{SH} FM^{SH}) + 2.7936$$

$$CC^{SH}_{act} = CC^{SH} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{SH}^{Base} = CC^{SH}_{act} FM^{SH}_{CS}$$

$$CBM^{SH}_{act} = CC^{SH}_{act} FBM^{SH}$$

$$CTBM^{SH}_{act} = 1.18 CBM_{SH}^{Base}$$

$$CGR^{SH} = 0.3 CBM_{SH}^{Base} + CTBM^{SH}_{act}$$

Precalentador de gas combustible (Fuel Gas Pre-Heater)

$$F_{tot}^{C17} C_p^{C17} (513 - 312) = F_{tot}^{flue} C_p^{flue,3} (T^{flue,2} - T^{flue,3})$$

$$F_{tot}^{C17} C_p^{C17} (513 - 312) = U_{FGPH} A_{FGPH} \frac{(T^{flue,2} - 513) - (T^{flue,3} - 312)}{\log \left(\frac{T^{flue,2} - 513}{T^{flue,3} - 312} \right)}$$

$$CC^{FGPH} = -0.0575 A_{FGPH}^2 + 91.701 A_{FGPH} + 2901.2$$

$$Fp^{FGPH} = 1.10^{-7} P_{FGPH}^3 - 3.10^{-5} P_{FGPH}^2 + 0.0051 P_{FGPH} + 0.9677$$

$$FBM^{FGPH} = -0.0016 (Fp^{FGPH} FM^{FGPH})^3 + 0.0447 (Fp^{FGPH} FM^{FGPH})^2 + 0.92 (Fp^{FGPH} FM^{FGPH}) + 2.7936$$

$$CC^{FGPH}_{act} = CC^{FGPH} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{FGPH}^{Base} = CC^{FGPH}_{act} FM^{FGPH}_{CS}$$

$$CBM^{FGPH}_{act} = CC^{FGPH}_{act} FBM^{FGPH}$$

$$CTBM^{FGPH}_{act} = 1.18 CBM_{FGPH}^{Base}$$

$$CGR^{FGPH} = 0.3 CBM_{FGPH}^{Base} + CTBM^{FGPH}_{act}$$

Precalentador de aire (Air Pre-Heater)

$$Ftot^{aire} Cp^{aire} (613 - 291) = Ftot^{flue} Cp^{flue,4} (T^{flue,3} - T^{flue,4})$$

$$Ftot^{aire} Cp^{aire} (613 - 291) = U_{APH} A_{APH} \frac{(T^{flue,3} - 613) - (T^{flue,4} - 291)}{\log \left(\frac{T^{flue,3} - 613}{T^{flue,4} - 291} \right)}$$

$$CC^{APH} = -0.0575 A_{APH}^2 + 91.701 A_{APH} + 2901.2$$

$$Fp^{APH} = 1$$

$$FBM^{APH} = -0.0016 (Fp^{APH} FM^{APH})^3 + 0.0447 (Fp^{APH} FM^{APH})^2 + 0.92 (Fp^{APH} FM^{APH}) + 2.7936$$

$$CC^{APH}_{act} = CC^{APH} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

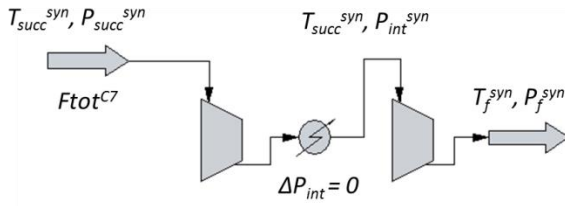
$$CBM_{APH}^{Base} = CC^{APH}_{act} FM^{APH}_{CS}$$

$$CBM^{APH}_{act} = CC^{APH}_{act} FBM^{APH}$$

$$CTBM^{APH}_{act} = 1.18 CBM_{APH}^{Base}$$

$$CGR^{APH} = 0.3 CBM_{APH}^{Base} + CTBM^{APH}_{act}$$

Compresor de gas de síntesis (dos etapas ($rp_1 = rp_2$))



$$n_{pol}^{syn} = \frac{ef_{pol} k_{syn}}{1 + k_{syn}(ef_{pol} - 1)}$$

$$(P_{int}^{syn})^2 = P_f^{syn} P_{succ}^{syn}$$

$$r_{p1} = \frac{P_{int}^{syn}}{P_{succ}^{syn}}$$

$$W_{comp}^{syn} = \frac{R T_{succ}^{syn} k_{syn}}{P m_{succ}^{syn} (k_{syn} - 1)} \left(r_{p1}^{\frac{n_{pol}^{syn-1}}{n_{pol}^{syn}}} - 1 \right)$$

$$\dot{m}^{C7} = Ftot^{C7} P m_{succ}^{syn}$$

$$\dot{W}_{comp}^{syn} = \dot{m}^{C7} W_{comp}^{syn} \left(\frac{1}{ef_{pol}} \right) \left(\frac{1}{ef^{mec}} \right)$$

$$T_f^{syn} = T_{succ}^{syn} \left(r_{p1}^{\frac{n_{pol}^{syn-1}}{n_{pol}^{syn}}} \right)$$

$$CC_{comp}^{syn} = 1.10^{-6} (\dot{W}_{comp}^{syn} ef^{pol})^3 - 0.026 (\dot{W}_{comp}^{syn} ef^{pol})^2 + 738.78 (\dot{W}_{comp}^{syn} ef^{pol}) + 15168$$

$$CC_{comp,act}^{comp,syn} = CC_{comp}^{syn} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

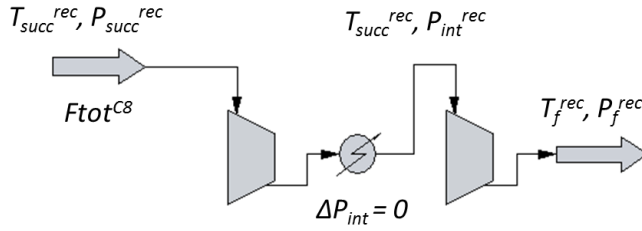
$$CBM_{comp,syn}^{Base} = CC_{comp,act}^{comp,syn} FBM_{comp,syn}^{CS} + CBM_{turb,syn}^a$$

$$CBM_{act}^{comp,syn} = CC_{act}^{comp,syn} FBM_{comp,syn}^{CS} + CBM_{turb,syn}^a$$

$$CTBM_{act}^{comp,syn} = 1.18 CBM_{comp,syn}^{Base}$$

$$CGR_{act}^{comp,syn} = 0.3 CBM_{comp,syn}^{Base} + CTBM_{act}^{comp,syn}$$

Compresor de reciclo (dos etapas ($rp_1 = rp_2$))



$$n_{pol}^{rec} = \frac{ef_{pol} k_{rec}}{1 + k_{rec}(ef_{pol} - 1)}$$

$$(P_{int}^{rec})^2 = P_f^{rec} P_{succ}^{rec}$$

$$r_{p1} = \frac{P_{int}^{rec}}{P_{succ}^{rec}}$$

$$W_{comp}^{rec} = \frac{R T_{succ}^{rec} k_{rec}}{P m_{succ}^{rec} (k_{rec} - 1)} \left(r_{p1}^{\frac{n_{pol}^{rec-1}}{n_{pol}^{rec}}} - 1 \right)$$

$$\dot{m}^{C8} = F_{tot}^{C8} P m_{succ}^{rec}$$

$$\dot{W}_{comp}^{rec} = \dot{m}^{C8} W_{comp}^{rec} \left(\frac{1}{ef_{pol}} \right) \left(\frac{1}{ef_{mec}} \right)$$

$$T_f^{rec} = T_{succ}^{rec} \left(r_{p1}^{\frac{n_{pol}^{rec-1}}{n_{pol}^{rec}}} \right)$$

$$CC_{comp}^{rec} = 1.10^{-6} (\dot{W}_{comp}^{syn} ef_{pol})^3 - 0.026 (\dot{W}_{comp}^{syn} ef_{pol})^2 + 738.78 (\dot{W}_{comp}^{syn} ef_{pol}) + 15168$$

$$CC_{comp,rec}^{act} = CC_{comp}^{rec} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{comp,rec}^{Base} = CC_{comp,rec}^{act} FBM_{comp,rec}^{CS} + CBM_{turb,rec}^a$$

$$CBM_{comp,rec}^{act} = CC_{comp,rec}^{act} FBM_{comp,rec} + CBM_{turb,rec}^a$$

$$CTBM_{comp,rec}^{act} = 1.18 CBM_{comp,rec}^{Base}$$

$$CGR_{comp,rec} = 0.3 CBM_{comp,rec}^{Base} + CTBM_{comp,rec}^{act}$$

Membrana de separación de H₂

$$F'_{H_2} = perm_{H_2} (y_{H_2}^{C12} P_{sep,met} - 18)$$

$$A_{memb} = \frac{(F_{H_2}^{C6} R T^{C6})}{F'_{H_2} (0.036) \cdot (101330)}$$

$$CC^{memb} = 3 \cdot 10^{-6} (A_{memb})^4 - 5 \cdot 7 \cdot 10^{-3} (A_{memb})^3 + 3.1261 (A_{memb})^2 - 157.44 A_{memb} + 24727$$

$$CC^{memb}_{act} = CC^{memb} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CGR^{memb} = 1.48 CC^{memb}_{act}$$

Soplador de aire

$$\rho_{aire,ent} = \frac{P_{aire,ent} \left(\frac{0,21 \cdot Pm_{O_2} + 0,79 \cdot Pm_{N_2}}{1000} \right)}{R T_{aire,ent}}$$

$$\rho_{aire,sal} = \frac{P_{aire,sal} \left(\frac{0,21 \cdot Pm_{O_2} + 0,79 \cdot Pm_{N_2}}{1000} \right)}{R T_{aire,sal}}$$

$$\bar{\rho}_{aire} = \frac{\rho_{aire,ent} + \rho_{aire,sal}}{2}$$

$$\Delta P_{aire} = P_{aire,sal} - P_{aire,ent}$$

$$W_{sop,aire} = \frac{\dot{m}_{aire} (1/3600) \Delta P_{aire} \cdot 1 \cdot 10^2}{\bar{\rho}_{aire} e f^{sop,aire}}$$

$$Q_{aire} = \frac{\dot{m}_{aire} (1/3600) 1000 R T_{sop,aire}}{0,21 \cdot Pm_{O_2} + 0,79 \cdot Pm_{N_2}}$$

$$CC^{sop,aire} = 479.1 Q_{aire} + 1438$$

$$CC^{sop,aire}_{act} = CC^{sop,aire} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{sop,aire}^{Base} = FBM_{sop,aire}^{CS} CC^{sop,aire}_{act}$$

$$CBM_{sop,aire}_{act} = CC^{sop,aire}_{act} FBM_{sop,aire}$$

$$CTBM_{sop,aire}^{sop,aire} = 1.18 CBM_{sop,aire}^{Base}$$

$$CGR_{sop,aire}^{sop,aire} = 0.3 CBM_{sop,aire}^{Base} + CTBM_{sop,aire}^{sop,aire}$$

Soplador de gas de combustión

$$\rho_{flue,ent} = \frac{P_{flue,ent} \left(\frac{0,21.Pm_{O_2} + 0,79.Pm_{N_2}}{1000} \right)}{R T_{flue,ent}}$$

$$\rho_{flue,sal} = \frac{P_{flue,sal} \left(\frac{0,21.Pm_{O_2} + 0,79.Pm_{N_2}}{1000} \right)}{R T_{flue,sal}}$$

$$\bar{\rho}_{flue} = \frac{\rho_{aire,ent} + \rho_{aire,sal}}{2}$$

$$\Delta P_{flue} = P_{flue,sal} - P_{flue,ent}$$

$$\dot{W}_{sop,comb} = \frac{\dot{m}_{flue} (1/3600) \Delta P_{flue} 1.10^2}{\bar{\rho}_{flue} e f_{sop,flue}}$$

$$Q_{flue} = \frac{\dot{m}_{flue} (1/3600) 1000 R T_{sop,flue}}{\bar{P}m_{flue}}$$

$$CC^{sop,flue} = 479.1 Q_{aire} + 1438$$

$$CC_{act}^{sop,flue} = CC^{sop,flue} \left(\frac{CEI^{2012}}{CEI^{2004}} \right)$$

$$CBM_{sop,flue}^{Base} = FBM_{CS}^{sop,flue} CC_{act}^{sop,flue}$$

$$CBM_{act}^{sop,flue} = CC_{act}^{sop,flue} FBM_{act}^{sop,flue}$$

$$CTBM_{act}^{sop,flue} = 1.18 CBM_{sop,flue}^{Base}$$

$$CGR_{act}^{sop,flue} = 0.3 CBM_{sop,flue}^{Base} + CTBM_{act}^{sop,flue}$$

Costo de inversión total

$$Inv_{tot} = \sum_i CGR^i$$

NOMENCLATURA:

T^R : Temperatura de operación del reformador = 1223 K

G_i^0 : Energía libre de Gibbs (J/mol)

R : Constante de los gases = 8.314 J/mol K

y_i^{Cj} : Fracción molar compuesto i en corriente Cj

λ_k^R : Multiplicador de Lagrange de componente k en el reformador (componentes: C, O, H)

P^R : Presión de operación del reformador = 20 atm

P^0 : Presión de operación de referencia = 1 atm

F_{tot}^{Cj} : Flujo molar total corriente Cj (Kmol/h)

X_i^R : Conversión de compuesto i en el reformador

Q_{rxn}^R : Calor de reacción en el reformador (KW)

ΔH^{RS} : Calor de reacción reformado seco (KJ/mol) = 247 KJ/mol

ΔH^{RWGS} : Calor de reacción reversa de WGS (KJ/mol) = 41 KJ/mol

ΔH^{Boud} : Calor de reacción Bouduard (KJ/mol) = -172 KJ/mol

ΔH^{Comb} : Calor de reacción combustión de CH_4 (KJ/mol) = -802 KJ/mol

Q_{prec}^R : Calor sensible para llevar la alimentación de temperatura $T^{0,R}$ a T^R (KW)

Q_{tot}^R : Calor total generado en el reformador (KW)

C_p^{Cj} : Capacidad calorífica promedio corriente Cj (KJ/kmol K)

ef_{rxn} : Eficiencia de transferencia de calor de reacción = 0.5

ef_{ref} : Eficiencia de transferencia de calor del reformador = 0.8

α_i^{sep} : Fracción de separación de agua a la salida del reformador

T^{RS} : Temperatura de operación del reactor de síntesis = 523 K

P^{RS} : Presión de operación del reactor de síntesis de metanol = 71 atm

$\hat{\phi}_i$: Coeficiente de fugacidad de componente i

λ_k^{RS} : Multiplicador de Lagrange de componente k en el reactor de síntesis de metanol

w_i : Factor acéntrico componente i

m_i : Parámetro ecuación SRK

$T_{C,i}$: Temperatura crítica compuesto i (K)

$P_{C,i}$: Presión crítica compuesto i (atm)

$T_{red,i}$: Temperatura reducida compuesto i

$P_{red,i}$: Presión reducida compuesto i

α_i : Parámetro ecuación SRK

a_i : Parámetro compuesto puro ecuación SRK

b_i : Parámetro compuesto puro ecuación SRK

a : Parámetro mezcla ecuación SRK

b : Parámetro mezcla ecuación SRK

A : Parámetro ecuación SRK

B : Parámetro ecuación SRK

Z : Factor de compresibilidad

α_2^{sep} : Fracción de separación de agua a la salida del reactor de síntesis de metanol

\overline{PM}^{Cj} : Peso molecular promedio corriente Cj

PCI^{Cj} : Poder calorífico inferior corriente j (Kcal/m³)

ρ^{Cj} : Densidad corriente j (kg/m³)

\dot{m}_{aire} : Caudal másico aire combustión (Kg/h)

COSTOS DE CAPITAL

CC^N : Costo de capital de equipo N (Año 2004) (US\$)

CEI^{2012} : Índice de actualización de costos 2012

CEI^{2004} : Índice de actualización de costos 2004

CC_{act}^N : Costo de capital de equipo N actualizado (Año 2012) (US\$)

Fp^N : Factor de corrección por presión de operación

P_N : Presión de operación equipo N (psig)

H_N : Altura equipo N (m)

D_N : Diámetro equipo N (m)

FM_{CS}^N, FBM_{CS}^N : Factor de corrección por material (CS: Carbon Steel)

FM^N, FBM^N : Factor de corrección por material según corresponda

CBM_N^{Base} : Costo de equipo corregido por material (Base: CS) (US\$)

CBM_{act}^N : Costo de equipo actualizado corregido por material según corresponda (US\$)

$CTBM_{act}^N$: Costo total de equipo (US\$)

CGR^N : Costo total de equipo para planta nueva (GR: Grass Roots) (US\$)

ρ_{Hid}, ρ_{Des} : Densidad lechos de hidrogenación y desulfurización (Kg/m^3)

H_{stack} : Altura chimenea (m)

U_{WHB} : Coeficiente de transferencia de calor global Waste Heat Boiler = $145 W/m^2 K$

A_{WHB} : Área de transferencia de calor Waste Heat Boiler (m^2)

ΔH_{vap}^{WHB} : Calor de vaporización H_2O (KJ/Kg)

\dot{m}_{vap}^{WHB} : Caudal de vapor de H_2O generado en WHB (Kg/s)

k_i : Exponente isentrópico

ef_{pol} : Eficiencia politrópica

n_{pol} : Índice politrópico

P_{succ}^i : Presión de succión

T_{succ}^i : Temperatura de succión

P_{int}^i : Presión intermedia

P_f^i : Presión final

$P_{m_{succ}}^i$: Peso molecular promedio, gas de succión del compresor

W_{comp}^i : Trabajo de compresión compresor i

\dot{m}^i : Caudal másico corriente i

\dot{W}_{comp}^i : Potencia compresor i

ef^{pol} : eficiencia politrópica

ef^{mec} : eficiencia mecánica

\dot{W}_S^i : Potencia de eje equipo i

$perm_{H_2}$: Velocidad de permeación de H_2 en la membrana ($m^3/m^2 \cdot s \cdot Pa$)

F'_{H_2} : Flujo específico de H_2 en la membrana ($m^3/m^2 \cdot s$)

$P_{sep,met}$: Presión de operación separador de metanol (bar)

A_{memb} : Área de membrana (m^2)

$\rho_{aire,sal}$: Densidad de aire de salida del soplante (kg/m^3)

$\rho_{aire,ent}$: Densidad de aire de entrada al soplante (kg/m^3)

$P_{aire,ent}$: Presión de aire de entrada del soplante (bar)

$P_{aire,sal}$: Presión de aire de salida del soplante (bar)

$\bar{\rho}_{aire}$: Densidad de aire promedio (kg/m^3)

ΔP_{aire} : Variación de presión en el soplante (bar)

ef^{sop} : eficiencia soplante de aire = 0.8

\dot{W}_{sop}^i : Potencia del soplante de aire (KW)

APÉNDICE A

GASOLINA NATURAL: Un sustituto atractivo para la producción de etileno en Argentina

Benjamín Cañete^a, Paola P. Oteiza^{a,b}, Carlos E. Gigola^a, Nélide B. Brignole^a

^a Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) Complejo CCT-UAT, UNS-CONICET
Camino La Carrindanga Km. 7, 8000 Bahía Blanca, (Argentina),

E-mail: bcanete@plapiqui.edu.ar, cgigola@plapiqui.edu.ar, dybrigno@criba.edu.ar

^b Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) Pcia de Buenos Aires,
Calle 526 entre 10 y 11 CP1900 La Plata, (Argentina),

E-mail: poteiza@plapiqui.edu.ar

En este trabajo se plantea el empleo de gasolina natural (C₅⁺) para la obtención de productos de mayor valor. En la Fig. 1 se muestra el esquema simplificado de separación de gas natural y las etapas en las que se obtiene la gasolina.

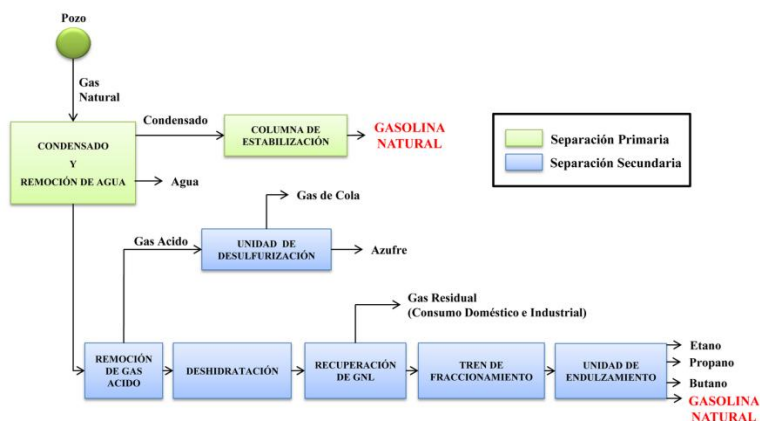


Fig. 1 – Proceso de separación de gas natural

En la Fig. 2 se muestra la producción de gasolina natural proveniente de las etapas de separación primaria (Fig. 2a) y secundaria (Fig. 2b). En 2010, la producción total de gasolina proveniente de la etapa primaria (63% de la producción total de gasolina en el país) fue de 728.562 ton, de las cuales 109.465 ton fueron exportadas mezcladas con el crudo.

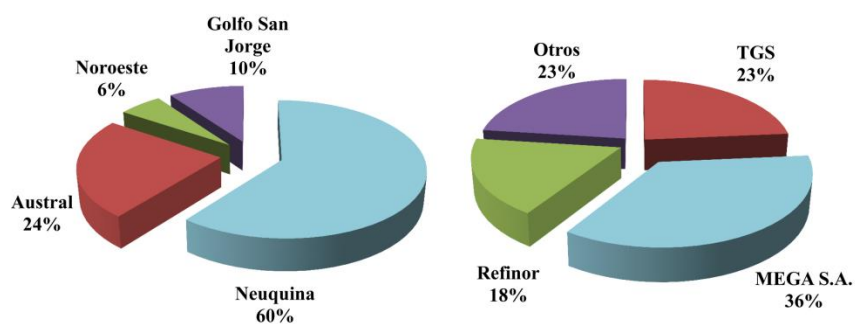


Fig. 2a – Separación primaria

Fig. 2b – Separación secundaria

Fig. 2 – Producción de gasolina natural, dados como porcentajes de la cantidad total producida en 2010

Las plantas más importantes de obtención de gasolina natural, tanto primarias como secundarias, se encuentran en la provincia de Neuquén. En Bahía Blanca se localizan dos plantas de separación secundaria (MEGA S.A y TGS), y en la provincia de Salta (Campo Durán) existe también una planta secundaria que pertenece a la empresa REFINOR.

Étileno a partir de Naftas/Gasolina Natural

A nivel mundial, la nafta es la materia prima más utilizada para producción de etileno (\approx 50% del total). El proceso de producción de etileno a partir de nafta es básicamente el mismo que a partir de gasolina natural. Luego de las naftas, el etano es la materia prima más utilizada para producción de etileno (\approx 30% del total), considerando que otras potencias como los Estados Unidos o Medio Oriente tienen acceso a un gas natural de muy bajo costo.

Etano y gasolina natural

En la Tabla 1 se observan las principales características de etano y gasolina natural, en su empleo como materias primas en el proceso de cracking térmico para obtención de etileno.

Aspecto	Etano	Gasolina Natural
Estado en CNPT	Gas	Líquido
Almacenamiento	Poco práctico y costoso, debido a su estado en CNPT	Fácil. Otorga la posibilidad de suplir una eventual escasez del recurso
Costo (precio Spot) [7]	444 US\$/ton	707 US\$/ton
Rendimiento relativo ^(a) [8]	0,8 kg etileno/kg etano	0,36 kg etileno/kg nafta ^(b)
Rend. co-productos valiosos: C ₃ H ₆ , C ₆ ^{+(c)} , C ₄ 's [9,10]	1,8% - 1,5% - 1,9% (p/p)	18% - 26% - 9% (p/p)

^(a) Con reciclaje de etano hasta su extinción

^(b) El rendimiento para gasolina natural es básicamente el mismo que para una nafta liviana

^(c) Gasolina de pirolisis (contiene benceno, tolueno y otros aromáticos)

Tabla 1 – Comparación entre etano y gasolina natural

Se observa que el empleo de gasolina natural como materia prima se traduce en una menor producción de etileno, aunque aumenta significativamente la obtención de productos secundarios de valor comercial.

La Fig. 3 muestra un esquema simplificado del proceso de producción de etileno a partir de nafta.

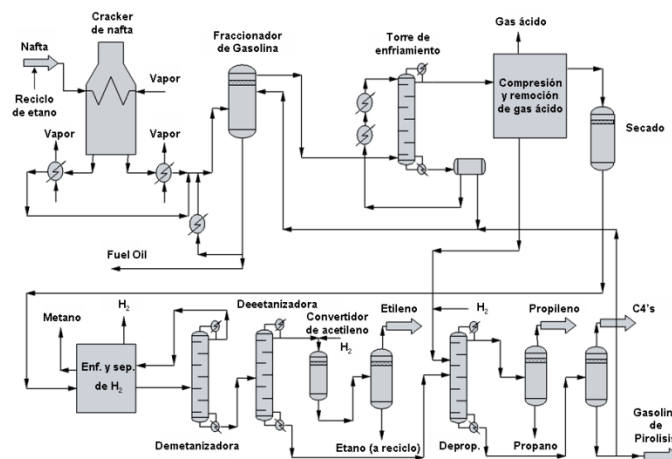


Fig. 3 – Flowsheet de una planta de producción de etileno a partir de nafta con reciclo de etano

En la Tabla 2 se muestran los rendimientos aproximados para cada uno de los productos, coproductos y subproductos obtenidos. El fuel oil, el metano y el hidrógeno son realimentados al cracker para su empleo como combustible.

Producto	Composición (% p/p)
Etileno	31.5
Propileno	16.4
Gasolina de Pirólisis	23.6
C ₄	7.9
Fuel Oil	4.7
H ₂ +CH ₄	16

Tabla 2 – Composición de salida del cracker de nafta liviana/gasolina

Análisis de la oferta y demanda mundial de etileno

Con respecto a la oferta de etileno esta se encuentra liderada por América del Norte y Asia. La situación en los Estados Unidos se debe fundamentalmente al aprovechamiento del recurso de Shale Gas como materia prima de bajo costo. En cuanto a la demanda de etileno,

China se presenta como el mayor importador, aún cuando existen una gran cantidad de proyectos de expansión de la capacidad en la región.

América Latina

La Tabla 3 muestra las distintas plantas de producción de etileno en Sudamérica. En Argentina, en la provincia de Santa Fe, existen dos plantas de producción de etileno de menor escala, cuya materia prima se basa en propano y nafta.

País	Empresa	Localización	Cap. Instalada (Toneladas/año)	Materia Prima
Brasil	Braskem S.A.	Camacari, Bahia	3.952.000	Etano/Nafta
México	PEMEX Petroquímica	La Cangrejera, Veracruz	600.000	Etano
	PEMEX Petroquímica	Pajaritos, Veracruz	182.000	
	PEMEX Petroquímica	Morelos, Veracruz	600.000	
Argentina	Dow Chemical	Bahía Blanca, Bs. As.	700.000	Etano
	Petrobras Argentina	San Lorenzo, Santa Fe	52.000	Propano/Nafta
Venezuela	Pequiven –Petroquímica de Venezuela S.A.	El Tablazo, Edo. Zulia	600.000	Etano/Propano
Colombia	Ecopetrol	GCB	100.000	GLP/Nafta
Chile	ENAP Refinerías	Hualpén – VIII Región	49.900	Nafta

Tabla 3 – Capacidades anuales y materias primas de las plantas de producción de etileno en América Latina

Argentina

En los últimos años la restricción del suministro de gas natural a las plantas (para satisfacer el aumento en el consumo doméstico) ha afectado seriamente a la balanza comercial de etileno. En la Fig. 4 se ve el desbalance generado en los años 2008 y 2010, que ha hecho necesaria la importación de 23.239 y 43.889 ton de etileno, respectivamente. Esta situación puede acentuarse si la demanda interna de etileno aumenta.

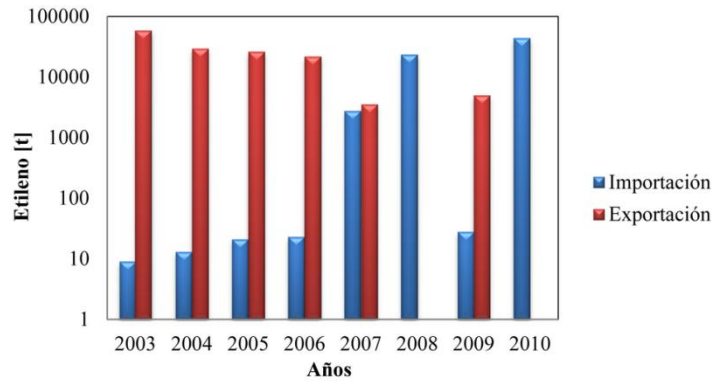


Fig. 4 – Balanza comercial de etileno en toneladas

Seguidamente se realiza un análisis a futuro del mercado de etileno, en base a la proyección de la información de la Fig. 4. Se realizó para ello un ajuste por regresión lineal múltiple de las diversas variables de interés y se proyectaron luego dichos valores en el tiempo.

La Fig. 5a muestra la oferta, demanda (consumo aparente) y consumo potencial de etileno en el tiempo. Por otra parte, en la Fig. 5b se ha considerado un segundo escenario en el que la oferta de etileno se mantendrá constante a partir de 2010, ya sea porque no existirán inconvenientes en el suministro de materias primas, o bien porque la importación de etileno aumenta para compensar un eventual déficit.

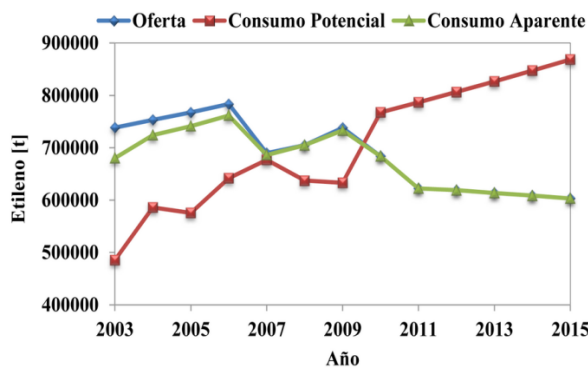


Fig. 5a – Escenario 1

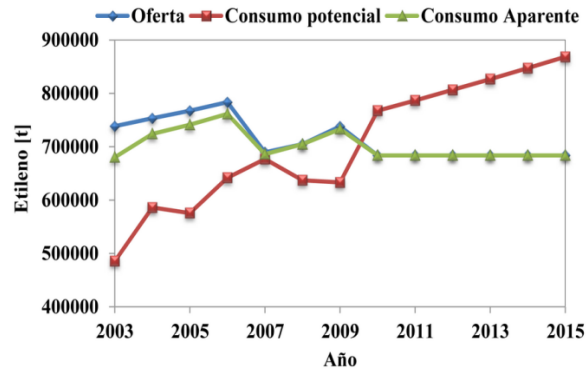


Fig. 5b – Escenario 2

Fig. 5 – Oferta, consumo aparente y potencial de etileno

Como se observa en la Fig. 5a, el consumo potencial de etileno superará a la oferta en aproximadamente 265.000 toneladas en 2015. Para el segundo escenario, la brecha será de 185.000 toneladas en el mismo año. La producción de etileno a partir de una materia prima alternativa al etano, la gasolina natural, surge entonces como una opción prometedora en el corto y mediano plazo.

Evaluación económica y financiera: Flujo neto de caja

Para la evaluación económica preliminar de la propuesta, se consideró una planta con una capacidad instalada de 500.000 ton/año de etileno, para lo cual se requiere aproximadamente 1,4 MMton/año de gasolina natural, capacidad cercana a la producción actual en el país (1,2 MMton/año). En este caso se considera disponible la producción total de gasolina natural, incluyendo la fracción exportada en la actualidad como materia prima.

Habiendo estimado los gastos e ingresos de la propuesta, se considera un período de estudio de 15 años. Este período se utiliza para realizar una proyección de los beneficios futuros del proyecto. Al realizar el estudio de rentabilidad de la propuesta, surgen resultados negativos, por lo que esta debería ser descartada. Esto se debe, fundamentalmente, a la elevada inversión inicial y los altos costos operativos vinculados en su mayor parte al costo de adquisición de la gasolina. Considerando estos resultados y teniendo en cuenta además que el etileno, propileno y gasolina de pirólisis son en general productos intermedios en la cadena productiva, se propone realizar una integración vertical y horizontal de la propuesta para incrementar el margen de ganancia.

Integración vertical y horizontal

En función de los resultados mostrados en la Sección 5, se propone sumar valor al etileno, y a algunos coproductos obtenidos mediante el procesamiento de los mismos. El etileno podría ser enviado a una planta de producción de polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), para la elaboración de film. El propileno podría ser integrado a una planta de producción de polipropileno. La gasolina de pirólisis, compuesta principalmente por aromáticos, podría ser enviada a una unidad de fraccionamiento donde se obtendría Benceno, Tolueno y una mezcla de Xilenos. Estos son productos de amplia utilización en la industria petroquímica. Aproximadamente el 80% del Benceno producido en nuestro país es empleado para la producción de etilbenceno. Este último es empleado para la fabricación de estireno, el cual es a su vez utilizado principalmente en la elaboración de poliestireno. El tolueno y xileno son utilizados básicamente como solvente y como aditivo para naftas. La corriente de C4 podría ser exportada, tal como se ha considerado en el análisis anterior. Se considera en principio que los productos obtenidos serán comercializados en el mercado de exportación. La gasolina de pirólisis contiene aproximadamente un 60% de aromáticos, dentro de la cual el 55% corresponde a Benceno, 33% a Tolueno y el 12% restante a Xileno.

Evaluación económica y financiera de la planta integrada

Los resultados obtenidos en este caso, luego de realizar una integración del proceso, se muestran en la Tabla 4.

Año	0	1-14	15
Ingresos		1276,8	1276,8
Gastos		(695,3)	(695,3)
Depreciación		(102,3)	(102,3)
Resultado neto antes de impuestos		479,2	479,2
Impuesto a las ganancias		(167,7)	(167,7)
Resultado neto después de impuestos		311,5	311,5
Depreciación		102,3	102,3
Devolución Capital de trabajo			419,2
Valor de desecho			511,7
Inversión total	(2.466,2)		
Flujo neto (MM US\$)	(2.466,2)	413,8	1344,7

Tabla 4 – Flujo neto de caja

El costo de producción de polietileno es cercano a los 920 US\$/ton. El margen de ganancia de producción de polietileno a partir de gasolina es de aproximadamente 800 US\$/ton. El VPN obtenido del análisis financiero de la propuesta es de aproximadamente 80,8 MMUS\$, con una TIR del 15,5% (contra una tasa de descuento considerada del 14,9%) y un período de repago de seis años. El resultado obtenido en este caso es favorable, de modo que resultaría conveniente continuar con el análisis de la propuesta a un nivel de factibilidad.

Conclusiones

El mercado local demanda en la actualidad una mayor producción de etileno, pero las restricciones al suministro de gas natural a las empresas- con motivo del incremento en el consumo doméstico- impiden la concreción de nuevos proyectos. En este marco, la gasolina natural emerge como una opción atractiva, dado que es un recurso que puede ser fácilmente almacenado.

En nuestro país, actualmente, la gasolina natural es un mero subproducto del proceso de fraccionamiento de gas natural y posee un escaso valor agregado. Aproximadamente un 30% de la producción nacional se exporta como materia prima, mientras que cerca de un 10% se exporta

mezclada con el crudo. Si bien la gasolina es una materia prima de mayor costo en relación al etano, la obtención de subproductos de alto valor por cracking térmico realza la conveniencia de su empleo local para obtención de etileno. Un análisis financiero preliminar indica que, en principio, la obtención de etileno, propileno y gasolina de pirolisis como productos finales, no resulta un proyecto atractivo. En general, estos tres productos son utilizados como materia prima para la elaboración de productos de mayor valor. Tanto el etileno como el propileno requieren de refrigeración para su transporte y comercialización, lo cual implica un costo muy elevado.

En función de los resultados anteriores, se realizó una integración del proceso, en donde etileno y propileno serían empleados para la producción de polietileno y polipropileno respectivamente. La gasolina de pirólisis sería enviada a una unidad de extracción de aromáticos, donde los principales productos serían BTX. Luego de realizar una nueva evaluación financiera, se concluye que, a partir del alto precio de los productos y coproductos obtenidos, la propuesta arroja resultados positivos.

En base al análisis previo, y no perdiendo de vista que se está trabajando en la fase de preinversión, a un nivel de prefactibilidad, consideramos que la gasolina natural constituiría un sustituto atractivo para la producción de etileno. Así, dado el análisis realizado, se observa que se podría explotar un recurso valioso actualmente poco aprovechado en el país. Por lo tanto, puede recomendarse el uso de la gasolina natural para la producción de poliolefinas.

APÉNDICE B

Particionamiento Estructural de Modelos de Plantas de Procesos

Eduardo Xamena^{1,2,3,4}, Benjamín Cañete^{1,3}, Ana G. Maguitman², y Nélide B. Brignole^{1,3}

¹LIDeCC; 2 KM&IRR Group – UnivNac del Sur (DCIC-UNS) AvAlem 1253 - Bahía Blanca (8000)

³ PLAPIQUI (UNS - CONICET) Cno. La Carrindanga Km. 7 Bahía Blanca (8000) – Argentina

⁴Fac. Cs. Exactas – Univ. Nac. De Salta – Av. Bolivia 5150 – Salta (4400) Argentina

En el ámbito de la simulación y optimización de modelos matemáticos de diversas áreas, pueden encontrarse sistemas de ecuaciones más o menos complejos, asociados a algunos aspectos de la realidad representada. Cuando aumenta el nivel de detalle sobre el proceso, los sistemas de ecuaciones pueden crecer y aumentar su complejidad de manera notable. Esto sucede también cuando se desea modelar una situación dinámica, o en problemas complejos de optimización en tiempo real. Es por ello que la eficiencia en la resolución de tales sistemas puede ser de suma importancia para el tratamiento de problemas reales.

En este trabajo se muestra la aplicación de un conjunto de métodos de particionamiento estructural sobre algunos problemas reales del campo de la Ingeniería de Procesos. Entre los ejemplos estudiados se pueden mencionar: I. Simulación de una planta de craqueo de gasoil. II. Simulación de una columna de destilación reactiva. III. Optimización de un proceso de alquilación de iso-butano y IV. Optimización de la ubicación de un catalizador en un reactor tubular. El objetivo fundamental de efectuar el particionamiento estructural sobre estos modelos es reducir la cantidad de variables que deben ser inicializadas para su resolución. Esta disminución de la información requerida puede producir además un aumento en la eficiencia de resolución del modelo, la cual proviene de dos factores: a. La desagregación del sistema de

ecuaciones original en un conjunto equivalente de subsistemas de ecuaciones, los cuales son resueltos de manera secuencial. b. La menor no linealidad de los bloques obtenidos, ya que se privilegia la formación de bloques con ecuaciones lineales exclusivamente, a lo largo de las etapas de particionamiento.

En la Figura 1 se observan los particionamientos que pueden ser efectuados en la estructura de los sistemas de ecuaciones para simulación y optimización respectivamente. La diferencia entre ambas estructuras consiste en la existencia de ecuaciones con variables indeterminables en los últimos bloques, para los sistemas asociados a optimización.

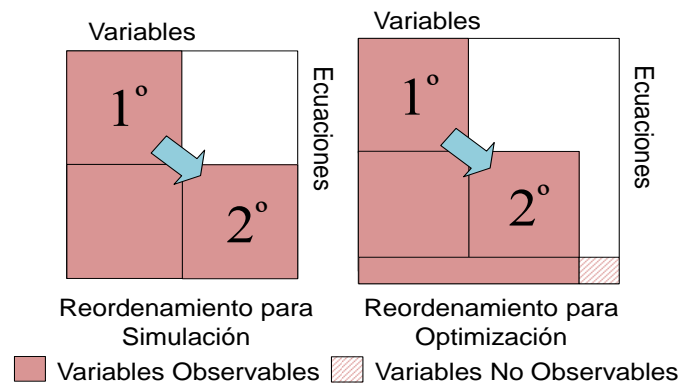


Fig. 1. Particionamiento estructural de sistemas de ecuaciones para simulación (izquierda) y optimización (derecha)

Cada uno de los bloques cuadrados que se observan en las descomposiciones de la Figura 1 consiste en una matriz de estructura triangular inferior en bloques. Esta estructura determina un conjunto de subsistemas de ecuaciones más sencillos que el sistema completo, los cuales deberán resolverse en forma secuencial para obtener los valores de las variables correspondientes. Para llevar a cabo esta descomposición, los métodos utilizados en este trabajo se sustentan en la teoría de grafos. En esta disciplina se encuentran herramientas que permiten efectuar las permutaciones

correspondientes en la matriz de adyacencia del sistema. En una primera instancia, se representa la matriz mediante un bigrafo y se aplica al mismo un algoritmo de pareamiento maximal. Con ello se identifican los primeros dos bloques cuadrados de ecuaciones, cuyas variables pueden ser determinadas mediante la resolución del sistema, y otros dos bloques de ecuaciones redundantes y ecuaciones con variables indeterminables respectivamente. Luego, con estos grandes bloques identificados, se trabaja sobre los dos bloques cuadrados de variables determinables. En cada uno de ellos, utilizando una representación de las matrices correspondientes mediante grafos dirigidos, se generan los subsistemas de ecuaciones que deben ser resueltos secuencialmente. Esta tarea se logra con la implementación de un algoritmo de detección de componentes fuertemente conexas en digrafos.

SIMULACIÓN

En esta sección se muestran algunos ejemplos de aplicación en simulación, tratados con los métodos de particionamiento. Los resultados se expresan en términos de la estructura obtenida y las variables que deben inicializarse si se decide utilizar el modelo particionado.

I. Cracking catalítico de gasoil

Posee dos ecuaciones diferenciales que permiten determinar los perfiles de concentración de los reactivos en el tiempo. Considerando que el programa empleado para la resolución de los modelos (GAMS (1992)) no incluye un procesador de ecuaciones diferenciales, se ha recurrido al empleo del método de colocación ortogonal para estimar los perfiles mencionados y los parámetros correspondientes. Para el cálculo se han utilizado cien elementos finitos y cuatro

puntos de colocación. La interpolación se realizó a partir de polinomios de Lagrange. Los resultados se observan en la Tabla 1.

II. Columna de destilación reactiva: producción de MTBE

Para continuar con el testeo de los métodos de particionamiento, se ha elegido como ejemplo, una columna de destilación reactiva en donde se produce Metil-terbutil éter (MTBE) a partir de metanol e isobuteno. El modelo de la columna consta de ecuaciones correspondientes a cálculos de equilibrio, balances de masa y energía, entre otros. La columna posee 15 etapas teóricas, más el condensador y el rebullidor. De estas 15 etapas, 8 son etapas reactivas, mientras el resto corresponde a etapas de separación.

En la Tabla 1 se observan los resultados obtenidos para los ejemplos de simulación estudiados. Se observa el porcentaje de variables a inicializar con respecto al número total de variables, el número de ecuaciones y variables, la estructura y cantidad de bloques obtenida luego del particionamiento, y el tiempo de resolución para el modelo completo (MC) y el modelo particionado (MP).

Tabla 1. Resultados para los problemas de simulación

Problema	% de variables a inicializar	N° de ec.	N° de var.	Estructura de bloques				Tiempo de resol. (seg)	
				1x1	4x4	MC	MP		
I. Cracking Gasoil	-	998	998	198	200	0.289	18.67		
II. Columna (8 etapas reactivas)	62.0	1599	1599	1x1	5x5	13x13	997x997	9.019	28.26
				584	1	1	1		

Como se observa en la Tabla 1, para el problema de cracking catalítico de gasoil, no es necesaria la inicialización de ninguna variable para la resolución del modelo. Al haberse utilizado en este caso un método de resolución como el de colocación ortogonal, la estructura de

los bloques obtenidos resulta intuitiva. Dado el pequeño tamaño de los bloques, no es necesaria la inicialización de ninguna variable.

Para el problema de la columna reactiva, el bloque de 997 variables y ecuaciones debe ser inicializado para la resolución del mismo, reduciendo de esta forma la cantidad de variables a inicializar a un 62%. Los tiempos de resolución para ambos modelos no presentan una mejora en el modelo particionado, lo cual puede deberse al tiempo empleado en la generación de los bloques de ecuaciones y variables, y al acople de los valores de las variables entre los bloques.

OPTIMIZACIÓN

En este apartado, se explican las particularidades de utilizar modelos de optimización particionados. Además, al igual que con los problemas de simulación presentados, se muestra la aplicación de los métodos en algunos problemas de optimización.

Restricciones de desigualdad y particionamiento de modelos de optimización

En general, los problemas de optimización pueden contener restricciones de igualdad y desigualdad. Es bien sabido que una solución factible debe cumplir con todas y cada una de estas restricciones del problema en cuestión. En los problemas de simulación, el conjunto de ecuaciones solamente contiene igualdades, y en general se puede individualizar una única solución factible. En cambio, las restricciones de desigualdad que puedan existir en un problema de optimización hacen posible la existencia de infinitas soluciones factibles.

Cuando existen restricciones de desigualdad en un problema, obtener un particionamiento en el conjunto de restricciones que conlleve a una solución factible es muy complejo. Esto surge por el concepto de particionamiento en sí mismo, ya que al tomar un determinado subgrupo de restricciones no estamos teniendo en cuenta el cumplimiento de las restricciones restantes. Por ello, no podemos asegurar que se obtengan soluciones factibles. En cada subgrupo resuelto se

fijan valores para algunas variables del problema, sin tener en cuenta si estos dan lugar a soluciones factibles con respecto al grupo completo de restricciones. En los siguientes ejemplos ilustrativos se muestran dos problemas de optimización, su resolución de forma tradicional y los resultados utilizando particiones en los grupos de restricciones. Se observa cómo las soluciones que se obtienen para cada una de las particiones pueden dejar de ser factibles para cada problema en general, cuando las restricciones de otras particiones son incluidas.

III. Proceso de alquilación de Iso-butano

El proceso de alquilación de iso-butano tiene como objetivo la producción de iso-octano, uno de los alcanos más importantes empleados para el aumento del octanaje de las naftas. Su valor de número de octano se considera en 100 como valor de referencia.

El proceso cuenta entonces, de manera simplificada, con un reactor, un separador, y un sistema de reciclaje para la realimentación de la materia prima no reaccionada. Al reactor ingresa una corriente fresca de buteno y una corriente de reposición de iso-butano. Se agrega además ácido sulfúrico en una concentración de 98% en peso, que actúa como catalizador de la reacción. El ácido utilizado es posteriormente retirado del proceso. La corriente de producto del reactor es alimentada a un separador, donde se obtiene por tope el iso-butano no reaccionado, y por fondo el producto de la alquilación, es decir el iso-octano. La función objetivo para este ejemplo es la ganancia neta de la planta. Cabe destacar que este modelo cuenta con 4 ecuaciones de igualdad y 8 ecuaciones de desigualdad. Los resultados para este ejemplo se muestran en la Tabla 2.

IV. Ubicación óptima de un catalizador en un reactor tubular

En este caso se desea determinar la distribución óptima de dos catalizadores a lo largo de un reactor tubular de flujo pistón. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados para los problemas de optimización

Problema	% de variables a inicializar	N° de ec.	N° de var.	Estructura de bloques				Tiempo de resol. (seg)	
				1x1	2x2	MC	MP		
III. Alquilación de <u>Isobutano</u>	36.0	4 (+8)	11	5	3	0.1	0.275		
IV. Localización óptima del catalizador	66.0	201	227	2x2	3x3	4x4	6x6	0.056	0.997
				14	1	2	6		

Para el problema de optimización del proceso de alquilación, si bien la resolución del sistema en bloques resulta considerablemente más sencilla que la resolución del modelo completo, sucede que algunos bloques resultan no factibles. Esto surge a raíz del inconveniente anteriormente mencionado, para el tratamiento de sistemas con restricciones de desigualdad. La inicialización de aproximadamente el 35% de las variables del proceso permite arribar a una solución aproximada.

En el problema de la localización óptima del catalizador, se requiere la inicialización del 66% de las variables, que corresponde al bloque de 152 variables y 126 ecuaciones (no detallado en la Tabla 2). Al igual que en los casos de simulación, los tiempos de ejecución son notablemente más altos para los modelos particionados, aunque la reducción en la información requerida para la resolución del modelo resulta una ventaja considerable.

A partir del ejemplo de alquiler, se puede concluir entonces que para la utilización del particionamiento en sistemas con restricciones de desigualdad, será necesario ubicar todas las restricciones de desigualdad en un único bloque, para evitar la convergencia a soluciones inadecuadas. Sería conveniente realizar un tratamiento de los bloques no factibles, prohibirlos y reinicializar las variables ligadas a dichos bloques.

Conclusiones

Se han mostrado tres métodos de particionamiento estructural de matrices de adyacencia. Su aplicación fue llevada a cabo sobre diversos casos de problemas de simulación y optimización. En ellos, la estructura de los sistemas de ecuaciones subyacentes fue transformada, para obtener un conjunto de subsistemas de ecuaciones de menor complejidad. Para los casos de optimización, se mostró que luego de resolver cada uno de los bloques obtenidos en secuencia, pueden generarse soluciones no factibles. Esto se debe a que no se toma en cuenta el conjunto total de restricciones, y por ello alguna puede no cumplirse por la solución parcial hallada.

Otra cuestión destacable es el tiempo que insume la generación y ejecución independiente de cada uno de los subproblemas generados por los particionamientos. Una característica ventajosa es que las ecuaciones que determinan los valores de las variables con el uso de los particionamientos, resultan más sencillas que las del modelo original. Entonces, si se lograra realizar una generación conjunta de las particiones y una ejecución secuencial dependiente, tal vez podría aumentarse en una alta proporción la eficiencia de resolución de cada modelo.

REFERENCIAS

A

- ❖ Aasberg-Petersen K., Stub Nielsen C., Dybkjaer I., Perregaard J., Large Scale Methanol Production from Natural Gas, Haldor-Topsøe.
- ❖ Aasberg-Petersen K., Bak Hansen H.J., Christensen T.S, Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R., Technologies for large-scale gas conversion, *Applied Catalysis A*, 221, 379-387, **2001**.
- ❖ Adams T.A. II, Challenges and Opportunities in the Design of New Energy Conversion Systems, Proceedings of the 8th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design, Edited by Eden M.R., Sirola J.D., Towler G.P., Computer Aided Chemical Engineering, Elsevier, 34, **2014**.
- ❖ Air products, Advanced Prism Membranes Systems, <http://www.airproducts.com/~media/Files/PDF/industries/membranes-supply-options-brochure-advanced-prism-membrane-systems.pdf>, Septiembre**2013**.
- ❖ Allis R., Chidsey T., Gwynn W., Morgan C., White S., Adams M., Moore J., Natural CO₂ Reservoirs on the Colorado Plateau and Southern Rocky Mountains: Candidates for CO₂ Sequestration, Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington D.C., 1-19, Mayo **2001**.

❖ Amin N.A.S., Yaw T.C., Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas, *Int. J. Hyd. Energy*, 32, 1789-1798, **2007**.

B

❖ Baek S-C., Bae J-W., Cheon J.Y., Jun K-W., Lee K-Y., Combined steam and carbon dioxide reforming of methane on Ni/MgAl₂O₄: Effect of CeO₂ promoter to catalytic performance, *Catal. Lett.*, 141, 224-234, **2011**.

❖ Bermúdez J.M., Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J.A., Dry reforming of coke oven gases over activated carbon to produce syngas for methanol synthesis, *Fuel*, 89, 2897-2902, **2010**.

❖ Bradford M.C.J., Vannice M.A., Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. I. Catalysts characterization and activity, *Appl. Catal. A*, 107, 73-96, **1996**.

C

❖ Campbell J.S., Craven P., Young P.W., Catalyst Handbook, Imperial Chemical Industries, Springer-Verlag, New York, **1970**.

❖ Cañete B., Oteiza P.P., Gigola C.E., Brignole N.B., Gasolina Natural: un sustituto atractivo para la producción de etileno en Argentina, *Revista Petroquímica, Petróleo, Gas & Química*, 283, 206-212, **2012**. Artículo completo en versión electrónica de la revista (25 pp.), disponible en: <http://revistapetroquimica.com/gasolina-natural-un-sustituto-atractivo-para-la-produccion-de-etileno-en-argentina/>.

- ❖ Cañete B., Gigola C.E., Brignole N.B., Synthesis Gas Processes for Methanol Production via CH₄ Reforming with CO₂, H₂O and O₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 17, 7103-7112, **2014**.
- ❖ Cañete B., Brignole N.B., Gigola C.E., Feed Flexibility of CH₄ Combined Reforming for Methanol Production, aceptado para su presentación en 12th PSE/25th ESCAPE, 31 de Mayo al 4 de Junio de **2015**, Copenhague, Dinamarca.
- ❖ Chemical Engineering, <http://www.che.com/pci/>, Ingreso: 26 de Agosto de **2013**.
- ❖ Chen W-H., Lin M-R., Lu J-J., Chao Y., Leu T-S., Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction, *Int. J. Hyd. Energy*, 35, 11787-11797, **2010**.
- ❖ Clarín, Suplemento iEco, Volvió el frío y regresaron los cortes de gas a 300 industrias, http://www.ieco.clarin.com/economia/Volvio-frio-regresaron-cortes-industrias_0_520747997.html, Julio **2011**.
- ❖ Costilla I.O., Cañete B., Brignole N.B., Sánchez M.D., Gigola C.E., Reformado seco y combinado (CO₂ + H₂O) de CH₄ sobre catalizadores de Pd y CeOx-Pd con baja carga metálica, XVIII Congreso Argentino de Catálisis, 30 de Octubre al 1 de Noviembre de 2013, San Luis, Argentina.
- ❖ Costilla I.O., Cañete B., Brignole N.B., Sánchez Morales J.F., Sánchez M.D., Gigola C.E., Reformado combinado (CO₂ + H₂O) de CH₄ sobre catalizadores Pd/ α -Al₂O₃ y CeOx-Pd/ α -Al₂O₃, XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 14 al 19 de Septiembre de 2014, Medellín, Colombia.

D

- ❖ Dybkjaer I., Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes, *Fuel Proc. Tech*, 42 (2-3), 85-107, **1995**.

E

- ❖ Efstathiou A.M., Kladi A., Tspouriari V.A., Verykios X.E., Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported rhodium catalysts. II. A steady-state tracing analysis: mechanistic aspects of the carbon and oxygen reaction pathways to form CO, *J. Catal.*, 158, 64-75, **1996**.
- ❖ El inversor, Energético & Minero, Los proyectos en Vaca Muerta, uno por uno, <http://www.inversorenergetico.com.ar/los-proyectos-en-vaca-muerta-uno-por-uno/>, Septiembre **2013**.
- ❖ Elnashaie S.S.E.H., Adris A.M., Soliman M.A., Al-Ubaid A.S., Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas Using Heterogeneous Models, *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 70, **1992**.
- ❖ ENARGAS, Estructura del Mercado de gas natural, Año: **2012**, http://www.enargas.gov.ar/blank.php?iFrame=/Publicaciones/Informes/Anual/2012/Cap_4.pdf, Ingreso: 2 de Junio de 2014.
- ❖ Erdmann E., Ruiz L.A., Martínez J., Gutiérrez J.P., Tarifa E., Endulzamiento de gas natural con aminas. Simulación del proceso y análisis de sensibilidad paramétrico, *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3, 89-101, **2012**.

F

- ❖ Fan M-S., Abdullah A.Z., Bhatia S., Catalytic technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas, *Chem Cat Chem*, 1, 192-208, **2009**.
- ❖ Farrauto R.J., Bartholomew C.H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Chapman and Hall, London, **1997**.
- ❖ Freitas A.C.D., Guirardello R., Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂ + H₂O, CO₂ + O₂ and CO₂ + air for hydrogen and synthesis gas production, *J. CO₂ utilization*, 7, 30-38, **2014**.

G

- ❖ Gadalla A.M., Bower B., The role of catalyst support on the activity of Ni for reforming CH₄ with CO₂, *Chem. Eng. Science*, 43, 3049-3062, **1988**.
- ❖ Graaf G.H., Sijtsema P.J.M.M., Stamhuis E.J., Joosten G.E.H., Chemical equilibria in methanol synthesis, *Chem. Eng. Science*, 41 (11), 2883-2890, **1986**.

H

- ❖ Heitnes K., Rokstad O.A., Syntesegass fra metan, SINTEF report N° STF21F92059, **1993**.
- ❖ Hu Y.H., Ruckenstein E., Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ reforming, *Adv. Catal.*, 48, 297-345, **2004**.

I

- ❖ IAPG (Instituto Argentino del Petróleo y del Gas), Argentina: Concession Handbook Map, **2001**.
- ❖ iProfesional, Pregunta incómoda: ¿por qué se gastan millones en importar energía y la Argentina está sin luz?, <http://www.iprofesional.com/notas/176789-Pregunta-incmoda-por-qu-se-gastan-millones-en-importar-energa-y-la-Argentina-est-sin-luz>, Diciembre **2013**.
- ❖ iProfesional, Vaca Muerta, dólares vivos: se multiplican inversiones en la "joya energética argentina", <http://www.iprofesional.com/notas/178142-Vaca-Muerta-dlares-vivos-se-multiplican-inversiones-en-la-joya-energtica-argentina>, Enero **2014**.

K

- ❖ Kohl A.L., Nielsen R., Gas Purification, Gulf Publishing Company, 1243, **1997**.
- ❖ Kohn M.P., Castaldi M.J., Farrauto R.J., Auto-Thermal and Dry Reforming of Landfill Gas over a Rh/ γ Al₂O₃ Monolith Catalyst, *Appl. Catal. B*, 94 (1-2), 125-133, **2010**.
- ❖ Koo K.Y., Lee S-H., Jung U.H., Roh H-S., Yoon W.L., Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni-Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance, *Fuel Proc. Tech.*, 119, 151-157, **2014**.

L

- ❖ La Nueva Provincia, Las restricciones de gas ya afectan a las grandes industrias de la ciudad, <http://www.lanueva.com/la-ciudad-impresa/761044/las-restricciones-de-gas-ya-afectan-a-las-grandes-industrias-de-la-ciudad.html>, Mayo **2014**.
- ❖ Lee S., Sawant A., Rodrigues K., Kulik C.J., Effects of Carbon Dioxide and Water on the Methanol Synthesis Catalyst, *Energy Fuels*, 3 (1), 2-7, **1989**.
- ❖ Lim H-W., Park M-J., Kang S-H., Chae H-J., Bae J.W., Jun K.W., Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂. Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10448-10455, **2009**.
- ❖ Linde Engineering, Air separation, History and technological progress – Cryogenic Air Separation, http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/AS.B1EN%201113%20-%20%26AA_History_.layout19_4353.pdf, Accessed March 2, **2014**.

M

- ❖ Manenti F., Bozzano G., D'Isanto M., Nascimento L.N.M., Zuniga L.L., Raising the Decision-making Level to Improve the Enterprise-wide Production Flexibility. *AIChE J.*, 1, **2012**.
- ❖ Marsch H.D., Herbort H.J., Produce synthesis gas by steam reforming of natural gas, *Hydrocarbon Processing*, Junio **1982**.
- ❖ Metha D.D., Optimize Methanol Synthesis Gas, *Hydrocarbon Processing*, 47, 127-130, **1968**.

- ❖ Michel S., Cost to make CO or H₂ + CO, *Hydrocarbon Processing*, **1989**.
- ❖ Morales G., Tirado G., Cabrera D., Mercado Fuentes L., Simulación de Procesos de Acondicionamiento del Gas Natural, Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología, NOAA, 1-11, **2002**.
- ❖ Múnera J.F., Carrara C., Cornaglia L.M., Lombardo E.A., Combined oxidation and reforming of methane to produce pure H₂ in a membrane reactor, *Chem. Eng. Journal*, 161, 204-211, **2010**.
- ❖ Múnera J., Faroldi B., Frutis E., Lombardo E., Cornaglia L., González Carrrazán S., Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for the reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors, *Applied Catalysis A*, 474, 114-124, **2014**.

N

- ❖ Nematollahi, B., Rezaei M., Nemati Lay E., Khajenoori M., Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation, *J. Nat. Gas Chemistry*, 21 (6), 694-702, **2012**.
- ❖ Nikoo M.K., Amin N.A.S., Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane in View of Solid Carbon Formation, *Fuel Proc. Tech.*, 92, 3, 678-691, **2011**.
- ❖ Nørstebø S.V., Midthun K.T., Bjørkvoll T.H., Kolbeinsen L., Use of Natural Gas with High CO₂ content in an Integrated Industrial Park, *ISIJ International*, 52, 8, 1439-1446, **2012**.

O

- ❖ Ockwig N.W., Nenoff T.N., Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 107 (10), 4078-4110, **2007**.
- ❖ Olah, G.A., Goeppert A., Surya Prakash G.K., Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Wiley-VCH: **2009**.
- ❖ Özkara-Aydinoğlu Ş., Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas, *Int. J. Hyd. Energy*, 35 (23), 12821-12828, **2010**.

P

- ❖ Padban N., Becher V., Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas, Report No. CHRISGAS, October 2005_WP11_D89, Deliverable Number D89 Literature and State-of-the-Art review (Re: Methane Steam Reforming), **2005**.
- ❖ Página 12, Grandes empresas quieren gas barato, <http://www.pagina12.com.ar/diario/economia/2-149384-2010-07-13.html>, Julio **2010**.
- ❖ Pan W., Tri-Reforming and Combined Reforming of Methane for Producing Syngas with Desired H₂/CO Ratios, PhD thesis, The Pennsylvania State University, State College, PA, **2002**.
- ❖ Phair J.W., Badwal S.P.S., Materials for Separation Membranes in Hydrogen and Oxygen Production and Future Power Generation, *Science and Tech. of Adv. Materials*, 7, 792-805, **2006**.
- ❖ Park N., Park M-J., Ha K-S., Lee Y-J., Jun K-W., Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: Perspective on methanol production and CO₂ utilization, *Fuel*, 129, 163-172, **2014**.

R

- ❖ Rahman D., Catalytic Reforming of Methane in the Presence of CO₂ and H₂O at High Pressure, San Jose State University, Master Thesis, **2012**.
- ❖ Reitmeier R.E, Atwood K., Bennett Jr. H.A., Baugh H.M., Production of synthesis gas by reacting light hydrocarbons with steam and CO₂, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 620-626, **1948**.
- ❖ Roh H-S., Koo K.Y., Joshi U.D., Yoon W.L., Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane Over Ni-Ce-ZrO₂ Catalysts for Gas to Liquids (GTL), *Catal. Lett.*, 125, 283-288, **2008**.
- ❖ Ross J.R.H., Natural Gas Reforming and CO₂ Mitigation, *Catal. Today*, 100 (1-2), 151-158, **2005**.
- ❖ Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J., Hansen J.H. Bak, Activity of Steam Reforming Catalysts: Role and Assesment, *Applied Catalysts*, 43, 287-303, **1988**.
- ❖ Rostrup-Nielsen J.R., Production of synthesis gas, *Catal. Today*, 18 (4), 305-324, **1993**.
- ❖ Rostrup-Nielsen J.R., New aspects of syngas production and use, *Catalysis Today*, 63, 159-164, **2000**.
- ❖ Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO₂ reforming, *Adv. Catal.*, 47, 65-139, **2002**.
- ❖ Rufford T.E., Smart S., Watson G.C.Y., Graham B.F., Boxall J., Diniz da Costa J.C., May E.F., The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94-95, 123-154, **2012**.

S

- ❖ Salkuyeh Y.K., Adams T.A. II, Shale gas for the Petrochemical Industry: Incorporation of Novel Technologies, Proceedings of the 8th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design, Edited by Eden M.R., Siirola J.D., Towler G.P., Computer Aided Chemical Engineering, Elsevier, 34, **2014**.
- ❖ Sandler S.I., Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics, Wiley, 4^{ta} edición, **2006**.
- ❖ Schulz P.G, Gonzalez M.G., Quincoces C.E., Gigola C.E., Methane reforming with carbon dioxide. The behavior of Pd/ α -Al₂O₃ and Pd-CeOx/ α -Al₂O₃ catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (24), 9020-9029, **2005**.
- ❖ Secretaría de Energía de la Nación, Balances Energéticos, Año: **2012**, <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3366>, Ingreso: 25 de Septiembre de 2014.
- ❖ Secretaría de Energía de la Nación, Cuadros tarifarios energía eléctrica, <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3220>, Ingreso: 15 de Septiembre de **2013**.
- ❖ Secretaría de Energía de la Nación, Precios de Hidrocarburos, Año: **2014**, <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3269>, Ingreso 3 de Octubre de 2014.
- ❖ Secretaría de Energía de la Nación, Producción de Petróleo y Gas, Año: **2014**, <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3299>, Ingreso 3 de Octubre de 2014.

-
- ❖ Secretaría de Energía de la Nación, Reservas de Petróleo y Gas, Año: **2012**, <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3312>, Ingreso: 3 de Octubre de 2014.
 - ❖ Silva F.A., Hori C.E., Da Silva A.M., Mattos L.V., Múnera J., Cornaglia L., Noronha F.B., Lombardo E., Hydrogen production through CO₂ reforming of CH₄ over Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts using a Pd-Ag membrane reactor, *Cat. Today*, 193, 64-73, **2012**.
 - ❖ Smith A., R. Klosek J., A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes, *Fuel Proc. Tech.*, 70 (2), 239, **2001**.
 - ❖ Sogge, J., Strom T., Sundset T., Technical and Economic Evaluation of Natural Based Synthesis Gas Production Technologies, SINTEF, **1994**.
 - ❖ Solbakken A., Synthesis Gas Production, Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo, August 12-17, **1990**.
 - ❖ Song C., Pan W., Tri-Reforming of Methane: a Novel Concept for Catalytic Production of Industrially Useful Synthesis Gas with Desired H₂/CO Ratios, *Catal. Today*, 98, 463-484, **2004**.
 - ❖ Souza M.M.V.M, Aranda D.A.G., Schmal M., Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts, *J. Catal.*, 204, 498-511, **2001**.
 - ❖ Spath P.L., Dayton D.C., Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>, **2014**.
 - ❖ Stagg-Williams S.M., Noronha F.B., Fendley G., Resasco D.E., CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides, *J. Catal.*, 194 (2), 240-249, **2000**.

-
- ❖ Suhartanto T., York A.P.E., Hanif A., Al-Megren H., Green M.L.H., Potential utilization of Indonesia's Natuna natural gas field via methane dry reforming to synthesis gas, *Catal. Lett.* 71, 1-2, 49-54, **2001**.
 - ❖ Swaan H.M., Kroll V.C.H., Martin G.A., Mirodatos C., Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide, *Catal. Today*, 21 (2-3), 571-578, **1994**.

T

- ❖ Tan L.S., Lau K.K., Bustam M.A., Shariff A.M., Removal of high concentration CO₂ from natural gas at elevated pressure via absorption process in packed column, *J. Nat. Gas Chem.*, 21, 7-10, **2012**.
- ❖ The Hydrogen Economy - Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, National Academies Press, 165, **2004**.

U

- ❖ Ulrich G.D., Vasudevan P.T., Chemical Engineering. Process Design and Economics - A Practical Guide, Second Edition, Process Publishing, **2004**.

V

- ❖ Van Keulen A.N.J., Hegarty M.E.S., Ross J.R.H., Van den Oosterkamp P.F., The Development of Platinum-Zirconia Catalysts for the CO₂ Reforming of Methane, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107, 537-546, **1997**.

W

- ❖ Wang S., Lu G.Q., Carbon Dioxide Reforming of Methane to Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art, *Energy & Fuels*, 10, 896-904, **1996**.
- ❖ Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L., Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, *Fuel Processing Technology*, 71, 139-148, **2001**.

X

- ❖ Xamena E., Cañete B., Maguitman A.G., Brignole N.B., Particionamiento estructural de modelos de plantas de proceso, *11° Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos (CAIP 2013)*, 21 al 24 de Octubre de 2013, Lima, Perú.

Y

- ❖ Yaw T.C., Amin N.A.S., Analysis of carbon dioxide reforming of methane via thermodynamic equilibrium approach, *Jurnal Teknologi*, 43 (F), 31-50, **2005**.