

Gas Natural: Materia prima para combustibles de transporte

Ing. Alberto Fushimi
Sideco Americana

Introducción

El gas natural es un combustible apto para ser usado como tal en los motores actuales de los automóviles modernos. Salvo el aspecto de su transportabilidad, resulta ser el que reúne la mayor cantidad de ventajas entre los combustibles reales para motores de ciclo Otto, en la mayoría de las aplicaciones prácticas.

Puesto que no resulta conveniente tener en el mercado una variedad excesivamente amplia en combustibles para automóviles, que tradicionalmente usó y sigue utilizando motonaftas y otros combustibles líquidos a partir de recursos no petrolíferos, en especial del carbón por ser este uno de los recursos más abundantes a nivel mundial.

En el presente trabajo, se tratará solamente aquellos procesos relacionados con la transformación de gas natural, (fundamentalmente metano), a motonaftas.

Básicamente existen tres procesos indirectos que parten de la obtención de gas de síntesis mediante el reformado, convencional o autotérmico, del gas natu-

ral. El primero consiste en la síntesis de hidrocarburos mediante el proceso Fischer-Tropsch, descubierto por Franz Fischer y Hans Tropsch del Instituto Kaiser Wilhelm en el año 1922. Este proceso fue aplicado en Alemania, Japón y Francia entre los años 1936 y 1944 habiéndose acumulado una capacidad total de producción de más de 20.000 bpd. Actualmente, la única aplicación comercial lo constituye SASOL 1 a 3, que produce más de 150.000 bpd de productos líquidos a partir del carbón en Sudáfrica, desde 1985.

El segundo proceso se refiere al descubrimiento de la zeolita ZSM-5 por la Mobil Research and Development Corporation de los Estados Unidos en la década de los 60's, que fue aplicado comercialmente para la transformación de metanol a gasolina (MTG), en Nueva Zelanda desde 1985.

Existe además un tercer grupo de procesos que pueden ser considerados una combinación de los dos anteriormente mencionados, en etapa de desarrollo.

Tanto el reformado del gas natural como la síntesis del meta-

Fig. 1

Síntesis Fischer Tropsch Distribución de productos según Schulz - Flory

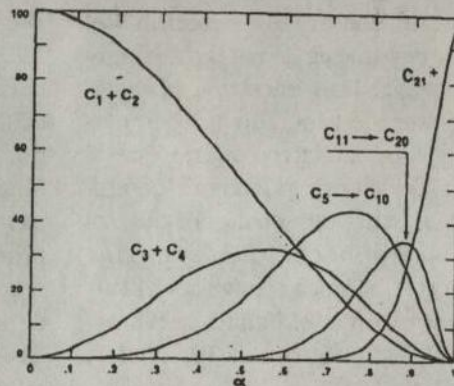
N= número de átomos de carbono de la especie.

α = probabilidad de crecimiento de N.

$\frac{rg}{rg+rp}$ rg= propensión de la especie a ganar un átomo de C
rp= propensión de la especie a perder un átomo de C
(rg + rp)= 1

W_n = Porcentaje en peso de una especie de N átomos de C
 $= 100.N (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{(N-1)}$

W_n
Weigth
Percent
Composition



Nota: α depende de la naturaleza del catalizador y las condiciones de la reacción.

nol constituyen tecnologías comerciales tradicionales y ampliamente probadas.

Síntesis Fischer Tropsch

Consiste en las reacciones catalíticas entre el CO y el H₂ contenido en el gas de síntesis para la formación de hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, y otros compuestos oxigenados. El espectro de productos que se obtienen es muy amplio, por lo que se requiere una instalación de refinación sumamente compleja, que encarece significativamente la inversión necesaria.

La distribución de productos de la reacción Fischer-Tropsch fue estudiada por Schulz y Flory, quienes encontraron que la probabilidad del crecimiento del número de átomos de carbono de una especie en formación durante la reacción sobre la superficie del catalizador, es función del número de átomos de carbono N de la mencionada especie. La probabilidad de

crecimiento del número de átomos de carbono es definida como:

$\text{Alfa} = rg / (rg + rp)$, donde
rg = propensión de la especie a ganar un átomo de carbono
rp = propensión de la especie a perder un átomo de carbono, siendo Alfa función de la naturaleza del catalizador empleado y las condiciones en que se produce la reacción.

El porcentaje en pesos de una especie de N átomos de carbono, puede calcularse por

$$W_n = 100.N. (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{(N-1)}$$

W.K. Bell ha calculado esta función para diferentes grupos de compuestos:

Gas combustible: C₁ + C₂

Gas licuado de petróleo: C₃ + C₄

Motonaftas: C₅ a C₁₀

Gas Oil/Diesel Oil: C₁₁ a C₂₀

Compuestos pesados: C₂₁ +

para valores de Alfa entre 0 y 1, y ha trazado el gráfico que se muestra en la Figura 1, de donde pueden extraerse importantes conclusiones:

1) La reacción entre el CO y el H₂ puede ser selectiva solamente si se realiza en presencia de un catalizador y en condiciones que hagan que Alfa sea nulo (en cuyo caso se obtendrían solamente productos de un átomo de carbono como el metanol), o que Alfa sea unitario (en cuyo caso se obtendrían solamente compuestos muy pesados).

2) Para valores de Alfa comprendidos entre 0 y 1, se obtendrán una amplia gama de productos de diferentes números de átomos de carbono, siendo posible definir un valor de Alfa que maximice la producción de un determinado combustible. Para maximizar la obtención de motonaftas, Alfa debe ser de aproximadamente 0,75, con lo que el

Fig. 2

Distribución de los productos SASOL 1

	Lecho fijo ARGE	Lecho fluido SYNTHOL
Metano	5%	10%
Gases livianos (C ₂ a C ₄)	13%	33%
Motonaftas (C ₅ a C ₁₂)	22%	39%
Destil. medios (C ₁₃ a C ₁₉)	15%	5%
Parafinas blandas (C ₂₀ a C ₃₀)	23%	4%
Parafinas duras (C ₃₀ +)	18%	2%
Oxigenados	4%	7%
TOTALES	100%	100%

porcentaje en peso de motonaftas producto de la síntesis Fischer Tropsch sería de entre el 40 y el 45 %.

Cabe acotar también que, a pesar que el interés principal del proceso Fischer Tropsch fue dirigido a la producción de motonaftas sintéticas, la estructura molecular de los hidrocarburos sintetizados no es favorable para la obtención de octanos elevados. Se requieren procesos adicionales de refinación, que implican costos adicionales para poder alcanzar los requerimientos cualitativos de las motonaftas modernas. Pero por otra parte, la naturaleza parafínica lineal de los productos Fischer Tropsch hace que estos sean convenientes desde el punto de vista de la calidad de ignición de los destilados medios que se destinan al pool de gas oil o diesel oil.

Se han experimentado diferentes catalizadores, siendo los más utilizados los de base hierro, cobalto, níquel y rutenio. La distribución de productos que se

obtienen en SASOL se muestran en la Figura 2.

Proceso metanol a gasolina (MTG)

Acorde con las reglas de Schulz y Flory, la reacción del gas de síntesis a metanol es muy selectiva. Esto hace que el metanol sea considerado un commodity muy atractivo, puesto que el gas de síntesis puede ser obtenido a partir de cualquier sustancia carbonácea que contenga energía química, como ser el carbón, la turba, el lignito, la biomasa, los combustibles residuales, etc.

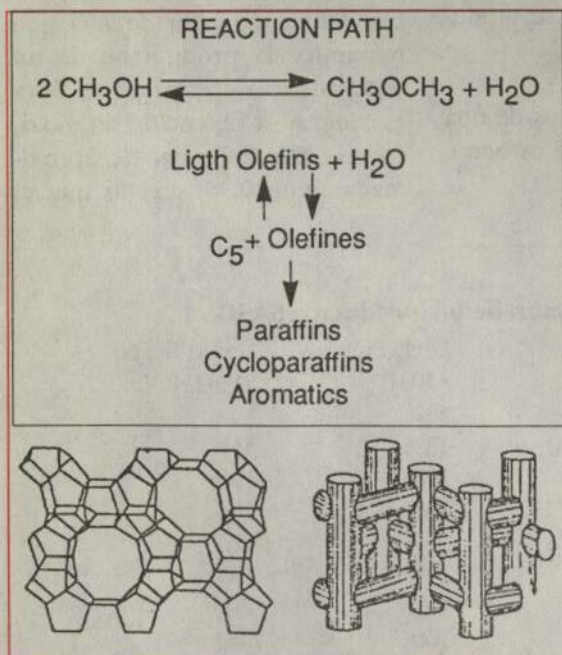
El metanol es un compuesto limpio que tiene propiedades que le permiten ser utilizado como tal en motores de ciclo Otto, siempre que éstos y los vehículos a los que impulsan estén diseñados y construidos para operar con metanol.

Puesto que los automóviles se fabrican comercialmente para

operar con motonaftas, la conversión MTG puede resultar de gran interés una vez que los productos derivados del petróleo adquieran un precio suficientemente elevado como para que sea atractiva la producción de combustibles a partir de recursos alternativos.

El proceso MTG puede ser definido como la conversión catalítica en fase gaseosa del metanol a hidrocarburos consistentes fundamentalmente en gasolinas y gases licuados de petróleo. Se produce a una temperatura del orden de los 400°C y una presión de unos 20 kg/cm² en la versión de lecho fijo.

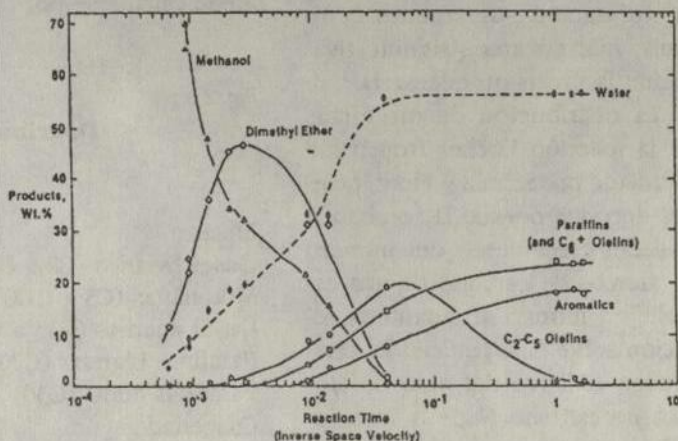
El catalizador sobre el cual se produce la reacción, conocido como ZSM-5, es una zeolita sintética desarrollada por la Compañía Mobil, y tiene la particularidad de convertir totalmente el metanol y otros compuestos oxigenados en hidrocarburos de no más de 10 átomos de carbono. La elevada selectividad de este proceso se basa en la característi-



REACCION M.T.G.

Fig. 3

(From "The Conversion of Mathanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts," C.D. Chang and A.J. Silvestri, *Journal of Catalysis*, 47, 2, May 1977).



ca del catalizador ZSM-5 cuyos poros tienen una dimensión de 5 a 7 Å.

La reacción de transformación del metanol a gasolinas es bastante compleja, pero puede ser esquematizado en la forma en que se muestra en la Figura 3.

La primera etapa de la transformación consiste en la deshidratación del metanol produciéndose una mezcla en equilibrio de éter dimetílico, metanol y agua.

Esta mezcla continúa deshidratándose dando lugar a olefinas livianas, las que polimerizan produciendo olefinas más pesadas.

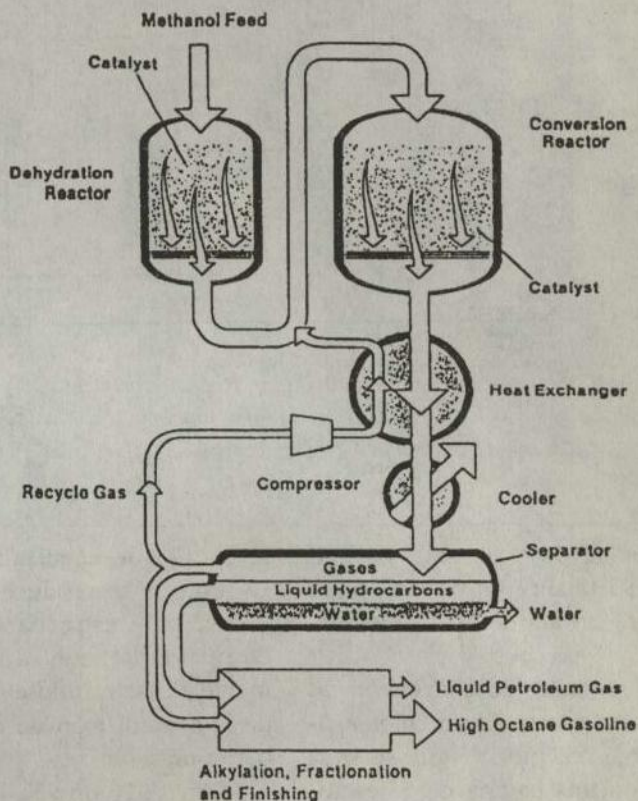
Estas olefinas se reestructuran dentro de los canales del catalizador zeolítico, originando parafinas ramificadas y lineales, cicloparafinas y aromáticos cuyo número de átomos de carbono no excede de 10.

Las características finales del producto obtenido dependen fundamentalmente de las condiciones del proceso, presión, temperatura y tiempo de reacción.

Una planta industrial de producción de metanol a gasolina de

Fig. 4

PROCESO MOBIL MTG DE LECHO FIJO ESQUEMA SIMPLIFICADO



lecho fijo, se compone de las siguientes unidades:

- 1 — Unidad de deshidratación y conversión de metanol.
- 2 — Unidad de regeneración del catalizador.

- 3 — Unidad de destilación.
- 4 — Unidad de tratamiento de nafta pesada.

1 — Unidad de deshidratación y conversión de metanol a gasolina. (ver Figura 5)

La unidad de deshidratación consiste en los equipos necesarios para vaporizar y sobrecalentar el metanol, y el reactor que contiene un lecho fijo de catalizador de deshidratación. En este reactor, el metanol sobrecalentado se transforma en una mezcla en equilibrio de éter dimetílico, metanol y agua, diseñándose el sistema para que se produzca el 20 % del total del calor generado por la reacción de conversión MTG, con una temperatura de salida del reactor de 400 a 420°C. El

Fig. 5

Diagrama Proceso Reacción MTG

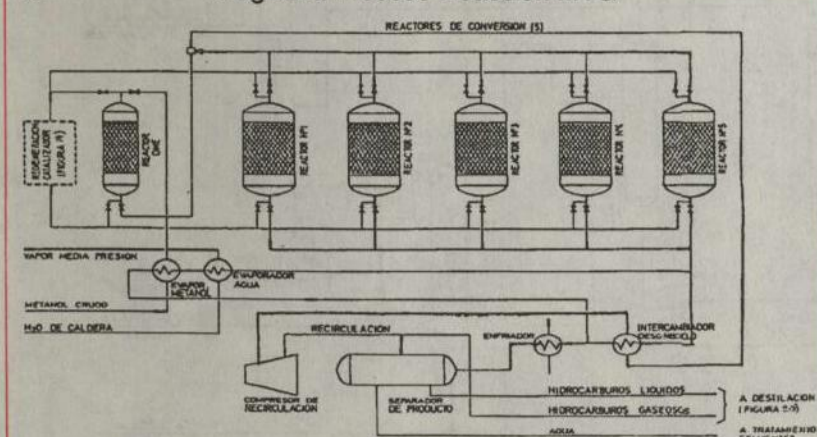
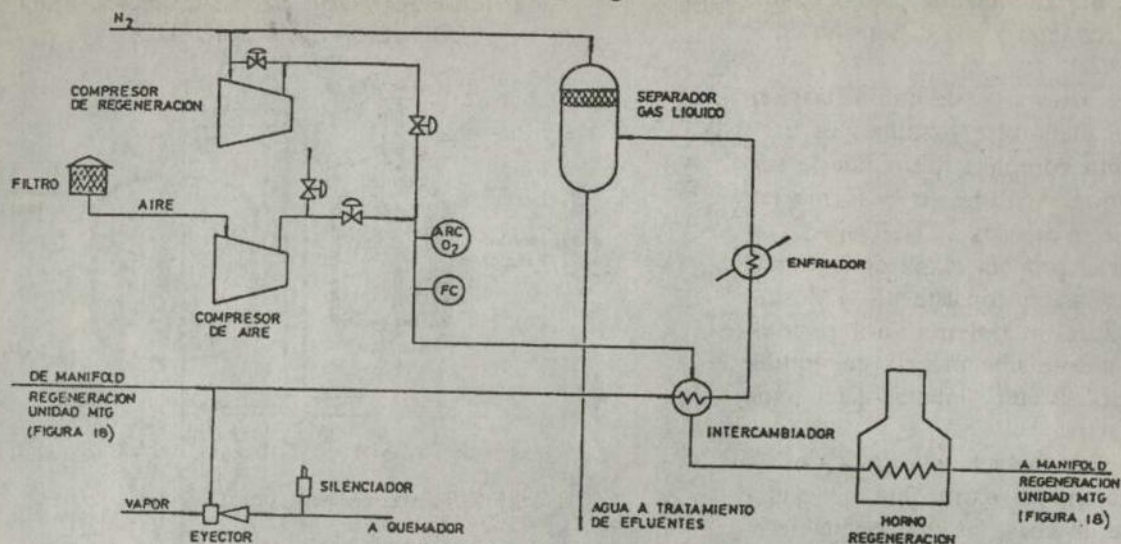


Fig. 6

Diagrama de Proceso Regeneración



reactor de deshidratación es único, y su catalizador puede operar durante un año sin ser regenerado.

La reacción de conversión de la mezcla en equilibrio de éter dimetílico, metanol y agua se produce en una batería de 5 reactores en paralelo, 4 activos y el quinto en regeneración o en espera. Todos ellos contienen un

lecho fijo de catalizador ZSM-5. La reacción se produce sobre una banda muy estrecha del manto de catalizador, que va progresivamente desactivándose por efecto de la acumulación de coque sobre el mismo.

A medida que la banda del catalizador se va desactivando, la zona donde se produce la reacción se va desplazando en la di-

rección del avance del flujo. Cuando toda la masa del catalizador ha sido desactivada, lo que ocurre aproximadamente en unos 20 días de operación, el reactor debe ser retirado de la batería en operación para su regeneración, y reemplazado por el reactor ya regenerado y en espera. Escalonando adecuadamente la entrada en operación de los reactores, se

Fig. 7

Diagrama de Proceso • Unidad de Destilación

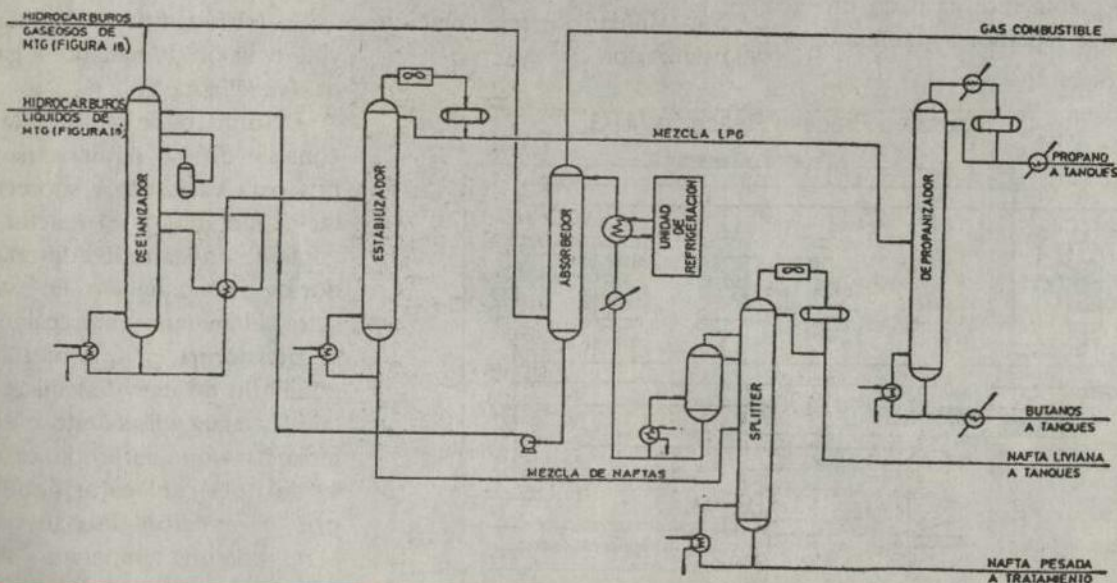
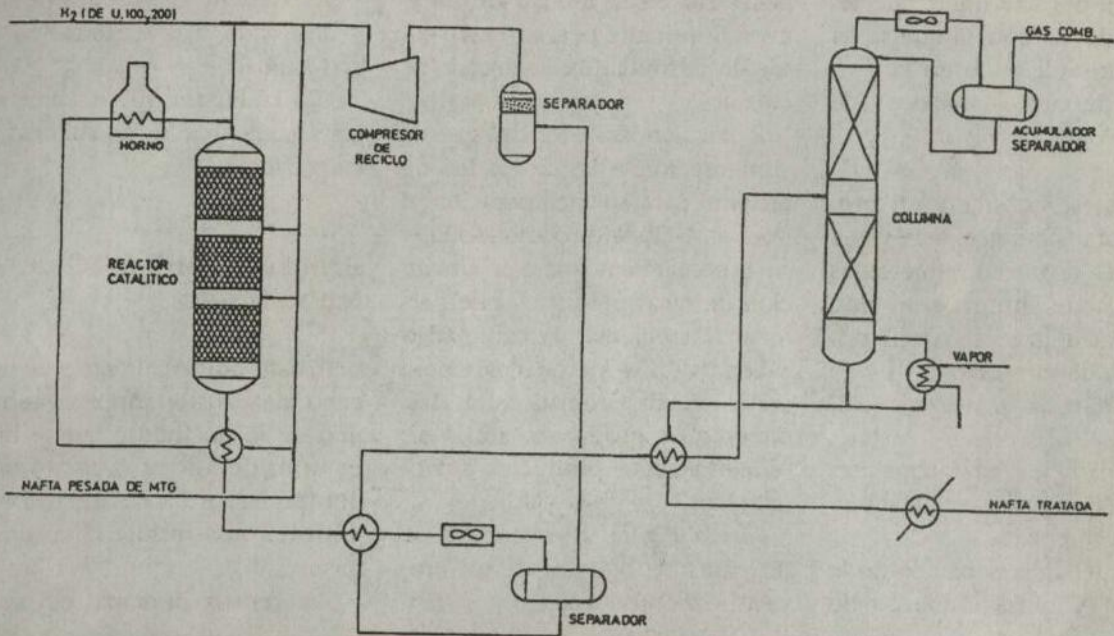


Fig. 8 DIAGRAMA DE PROCESO • TRATAMIENTO DE NAFTAS PESADAS



puede secuenciar la regeneración de un reactor cada 5 días, manteniendo constante el trabajo del conjunto de los 4 reactores activos.

La reacción de conversión de metanol a gasolina es fuertemente exotérmica, produciéndose 416 kcal por kg de metanol convertido, el 80 % en los 4 reactores MTG. Para retirar este calor manteniendo la temperatura dentro de límites admisibles, es necesario recircular 9 moles de gas por mol de metanol alimentado. Este calor se utiliza para evaporar y sobrecalentar la corriente de alimentación de metanol, y adicionalmente para producir vapor de media presión.

2 — Unidad de regeneración del catalizador. (ver Figura 6)

La regeneración del catalizador se hace mediante la combustión controlada del coque depo-

sitado sobre el catalizador mediante el flujo de gas inerte calentado a elevada temperatura, en el cual se va agregando en forma controlada, una pequeña cantidad de aire. Con él ingresa el oxígeno necesario para quemar el coque.

3 — Unidad de destilación. (ver Figura 7)

El agua producida por la reacción de conversión de metanol a gasolina, se separa directamente en el separador de líquidos de la unidad de reacción MTG. Los hidrocarburos líquidos se envían a una unidad de destilación para su fraccionamiento en motonaftas, propano y butanos.

Entre los hidrocarburos sintetizados existe aproximadamente un 4 a 5 % de durenio (1-2-4-5 tetrametil benceno), que si bien tiene una excelente capacidad antidetonante, su punto de soli-

dificación es de 79,5 °C. Experimentalmente se ha comprobado que, cuando su concentración en motonaftas excede del 2 % puede producirse la cristalización del durenio en climas fríos formando partículas sólidas que pueden ocasionar inconvenientes en el sistema de combustible del motor. Por esta razón se incorpora en la unidad de destilación un splitter que permite separar la gasolina liviana de la pesada, conteniendo ésta última, un 50 % de durenio. Esta corriente es enviada a la unidad de tratamiento de gasolina pesada.

4 — Unidad de tratamiento de gasolina pesada. (ver Figura 8)

Esta unidad consiste en un reactor de hidrodealquilación, donde la gasolina pesada y el hidrógeno reaccionan sobre un lecho de catalizador en condiciones adecuadas para la eliminación ca-

si total del durenio. Alternativamente, esta unidad puede ser reemplazada por una unidad de separación del durenio, al que se ha encontrado aplicación en la producción de ciertos plásticos de alta tecnología.

Cuando se considera un proyecto de transformación de gas a motonaftas, aparecen interesantes proyectos de integración que pueden ser utilizados para la optimización del proyecto.

Entre ellos se puede mencionar:

- Posibilidad de una integración calórica y energética más completa para el complejo.
- Reciclo del agua separada en la unidad MTG a las unidades de

metanol.

- Disponibilidad del hidrógeno necesario en la unidad de tratamiento de nafta pesada en la corriente de purga de la síntesis de metanol.

- Separación del C3+ del gas de alimentación a las unidades de metanol para su incorporación al pool de GLP del proceso Mobil, y su procesamiento para la obtención de otros productos que permitan incrementar la cantidad o calidad de las motonaftas, como ser alquilatos, aromáticos, MTBE, dímeros de propileno, etc. o alternativamente productos petroquímicos.

En la Figura 9 se muestra un diagrama de bloques de un proyecto para producir:

1.050.000 m³ de motonafta "unleaded regular"

270.000 m³ de MTBE por año, y destinado a la exportación en su totalidad.

En la Figura 10 se muestran los aspectos de la rentabilidad de tal proyecto.

Proceso Mobil MTG de lecho fluido

Existe adicionalmente al proceso descrito anteriormente, uno de lecho fluido, que si bien es considerado una tecnología comercial, no existen todavía aplicaciones industriales de la misma.

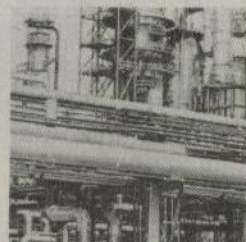
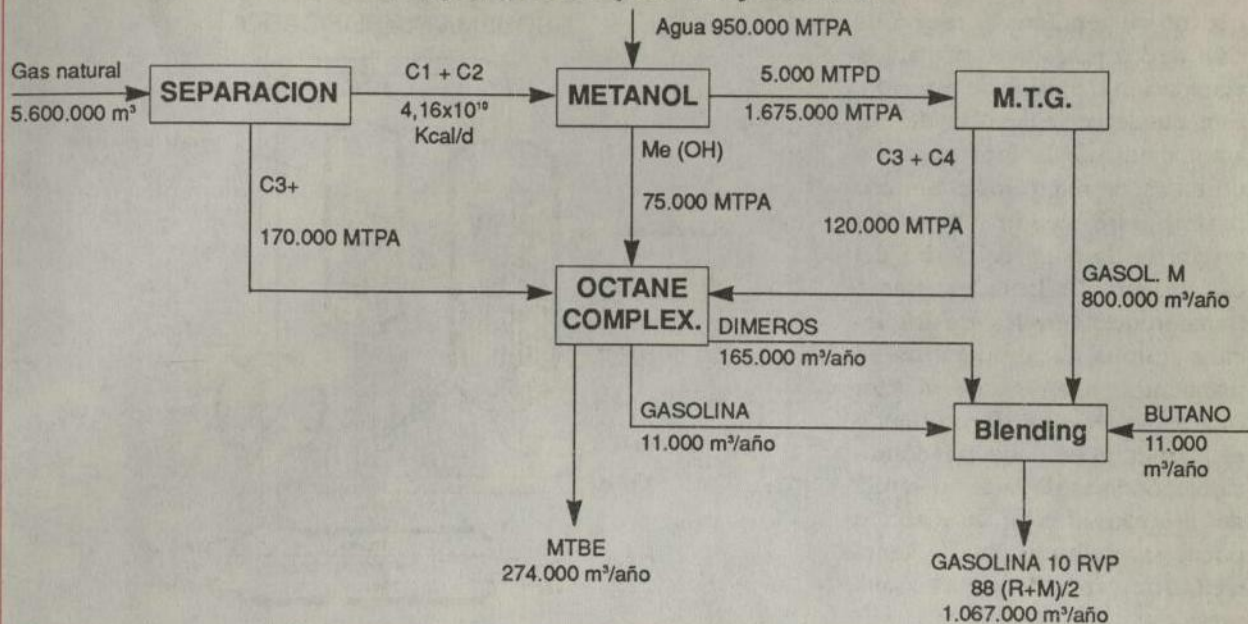
La ventaja principal del reac-



Energía en movimiento

Fig 9

Diagrama de Bloques • Proyecto GTG



para que el país avance.



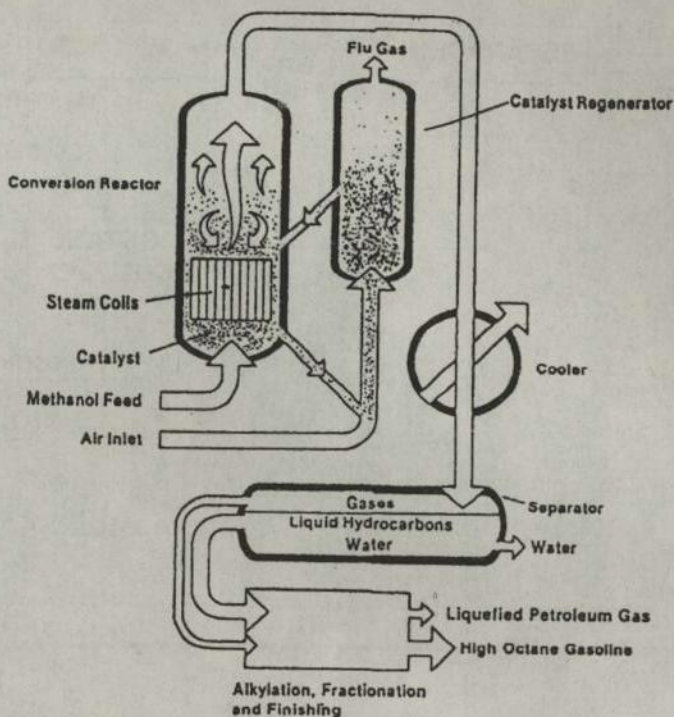
Una empresa
EXXON

tor de lecho fluido consiste en que no se requiere la recirculación de los gases livianos para la eliminación del calor de reacción. Este puede ser evacuado del reactor mediante la incorporación de tubos de intercambio térmico para la refrigeración interna del reactor en la zona del lecho del catalizador. Dada la excelente transferencia térmica de los lechos fluidos, la temperatura se mantiene constante en el reactor (reactor isotérmico), favoreciendo el mantenimiento de las condiciones óptimas de la temperatura del proceso. El calor de reacción puede ser utilizado para la generación de vapor de media y alta presión.

De los estudios comparativos realizados en la planta de demostración de 100 bpd de Wesseling, Alemania Federal, se llegó a la conclusión de que el sistema de refrigeración por elementos internos del reactor presenta ventajas desde el punto de vista de la simplicidad de la planta, menor inversión, y me-

Fig. 11

PROCESO MOBIL MTG DE LECHO FUIDO ESQUEMA SIMPLIFICADO



nores costos de operación y mantenimiento. En cuanto al rendimiento y calidad de los productos obtenidos, ambos sistemas demostraron ser equiva-

lentes.

Las investigaciones realizadas sobre los aspectos de las variables del proceso, presión y temperatura, sobre la cantidad y calidad de las gasolinas producidas, permitieron obtener conclusiones que pueden ser sintetizadas en los siguientes conceptos:

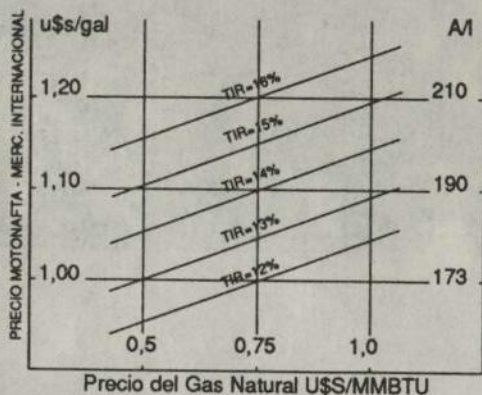
1) La cantidad de gasolina producida aumenta al aumentar la presión del reactor. El aumento de presión en el reactor produce una disminución en la calidad de la gasolina en términos de los números octano motor e investigación.

2) La temperatura en el reactor tiene un efecto similar. Bajas temperaturas conducen a elevadas cantidades de gasolina pero de calidad inferior, y viceversa.

3) Cuando el reactor de lecho fluido opera a presión atmosférica y a la máxima tempe-

Fig 10

Rentabilidad de un proyecto GTG en la República Argentina



NOTAS: • TIR del proyecto sin financiamiento con créditos.

• Producción: 1.050.000 m³/año motonaftas
270.000 m³/año MTBE

• Inversión: ~ 1.000 MM u\$s.

La TIR del proyecto aumenta en 1% cuando:

- El precio CIF de ventas aumenta en 5 ¢/galón

- El precio del gas natural disminuye en 27 ¢/MM.BTU.

Figura 12
PRODUCTOS DEL PROCESO MOBIL

	Lecho fijo	Lecho fluido
COMPOSICION % peso		
Gas liviano	1,4	5,6
Propano	5,5	5,9
Propileno	0,2	5,0
Butanos	11,9	16,2
Butilenos	1,1	7,3
Gasolina C5+	79,9	60,0
TOTAL	100,0	100,0
INCLUY. ALQUILATOS:		
Gasolina 9 psi RVP	85,0	88,0
GPL (C3 + C4)	13,6	6,4
Gas combustible	1,4	5,6
TOTAL	100,0	100,0
RON clear	93	97
MON clear	83	87
DESTILACION (oC)	10%	46
	50%	99
	90%	166
P. Final	204	216

ratura, la calidad de la gasolina producida alcanza las especificaciones de la calidad "unleaded premium", pero a expensas de una menor cantidad de productos líquidos. Por esta razón, resulta necesario agregar una unidad de alquilación que además de incrementar cuantitativamente el pool de líquido, mejora la calidad antidetonante, especialmente en términos de número octano motor.

En la Figura 11 se muestra un diagrama simplificado del proceso Mobil MTG de lecho fluido, y en la Figura 12, las propiedades de las gasolinas M.

Proceso Mobil Fischer Tropsch (MFT)

Como se mencionó anteriormente, el proceso Fischer

Tropsch tiene los inconvenientes de su baja selectividad, la presencia de oxigenados complican considerablemente el fraccionamiento posterior, y la naturaleza preponderantemente parafínica lineal de los hidrocarburos sintetizados.

Haciendo pasar la corriente por un segundo reactor que con-

tiene el catalizador ZSM-5, se obtiene una mezcla de hidrocarburos donde un elevado porcentaje es motonafta de alto octanaje, con pequeñas cantidades de gas licuado de petróleo (C3 + C4) y gas liviano combustible.

El catalizador ZSM-5 realiza las siguientes funciones:

Craquea los destilados de punto de ebullición mayores que los de la motonafta, y las fracciones de parafinas a hidrocarburos a no más de 10 átomos de carbono.

Promueve la formación de aromáticos e isoparafinas de elevada capacidad antidetonante.

Convierte los numerosos compuestos oxigenados en hidrocarburos y agua de fácil separación.

En la Figura 13 se muestran las características de los productos obtenidos.

Este proceso, conocido como proceso Fischer Tropsch de dos etapas, o Mobil Fischer Tropsch (MFT), puede mejorar considerablemente el proceso Fischer Tropsch convencional, e incluso constituir un serio competidor del proceso MTG. Actualmente se encuentra en etapa de desarrollo.

Figura 13
PRODUCTOS DEL PROCESO MFT

COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS		% en peso
Gases livianos		8
GLP (C3 + C4)		6
Gasolina (incluye alquilatos y C4 a 9 RVP)		86
TOTAL		100,0
COMPOSICION DE LA GASOLINA		% en peso
Aromáticos		22,7
Alquilatos		19,3
N butano		8,0
Otros		50,0
TOTAL		100,0