TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF CO_2 UTILIZATION PROCESSES: HYDROGENATION, BI- AND TRI-REFORMING OF CO_2 INTO METHANOL PRODUCTION

Nguyen Bui Huu Tuan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2015

Thesis Title:	Techno-Economic Evaluation of CO_2 Utilization Processes: Hydrogenation, Bi, and Tri-Reforming of CO_2 into Methanol Production
By:	Nguyen Bui Huu Tuan
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Dr. Uthaiporn Suriyapraphadilok
	Prof. Rafiqul Gani

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Dr. Uthaiporn Suriyapraphadilok)

.....

(Prof. Rafiqul Gani)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Asst. Prof. Bunyaphat Suphanit)

ABSTRACT

5673038063: Petroleum Technology Program
Nguyen Bui Huu Tuan: Techno-Economic Evaluation of CO_2 Utilization Processes: Hydrogenation, Bi- and Tri-Reforming of CO_2 into Methanol Production
Thesis Advisors: Dr. Uthaiporn Suriyapraphadilok, and Prof. Rafiqul Gani 244 pp.
Keywords: CO_2 mitigation / Methanol synthesis / Aspen Plus / CO_2 hydrogenation

More efforts to capture CO_2 are being encouraged in order to minimize its concentration in air. However, the CO_2 capture cost is still quite high and is a major problem in advancing more sustainable processes. One viable solution is using captured CO_2 as raw material to convert to valuable products so that CO_2 capture and utilization can become economically feasible. Thus, utilizing CO_2 as feedstock to produce higher value products shows the potential for economy and environment.

Methanol that can be synthesized through CO_2 with the support of catalysts has been broadly aimed as a potential product. Methanol is largely employed in the chemical industry, especially in manufacturing formaldehyde, MTBE and acetic acid. Furthermore, owing notable combustion characteristics as well as emitting fewer pollutants than conventional fuels permits methanol be employed as fuel in vehicles.

The aim of this research is to model and design feasible processes as a CO_2 treatment approach through the production of methanol as well as to evaluate and compare the methanol production between the different options, which are hydrogenation, bi-reforming and tri-reforming processes, in terms of an established set of performance criteria.

บทคัดย่อ

บุข สู ตวน เหงียน: การวิเคราะห์เชิงเทคโนโลยีและเศรษฐศาตร์ของการใช้ประโยชน์ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตเมทานอลด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันและรีฟอร์มมิง (Techno-Economic Evaluation of CO_2 Utilization Processes: Hydrogenation, Bi- and Tri-Reforming of CO_2 into Methanol Production) อ. ที่ปรึกษา: ดร. อุทัยพร สุริยประภาดิลก และ ศ.ดร. ราฟิก กานี่ 244 หน้า

ในปัจจุบันได้มีความพยายามในการลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ แต่เนื่องจากการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง วิธีการหนึ่งที่จะทำให้กระบวนการลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความคุ้มค่าและยั่งยืน คือการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดักจับได้มาเป็นวัตถุดิบในการเปลี่ยนเป็นสารเคมีหรือสารอื่น ๆ ที่สร้างมูลค่าได้และมีความคุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ และในขณะเดียวกันสามารถช่วยลดภาวะโลกร้อน

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมทานอลเป็นสารเคมีและตัวทำละลายที่มีการใช้อย่างแพร่หลายและมีอัตราการใช้เป็นจำนวนมาก เมทานอลเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ สารเร่งค่าออกเทน ตลอดจนกรดอะซิติก นอกจากนี้ เมทานอลยังมีสมบัติเป็นเชื้อเพลิงที่ดี และปลดปล่อยก๊าซมลพิษในปริมาณที่น้อยกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งมีความเป็นไปได้ในการนำเมทานอลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้เพื่อออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตเมทานอลตลอดจนการวิเคราะห์ ประเมินผล และเปรียบเทียบกระบวนการผลิตเมทานอลด้วยกระบวนการต่างๆ ได้แก่กระบวนการไฮโดรจีเนชัน กระบวนไบ-รีฟอร์มมิง และ ไทร-รีฟอร์มมิง ทั้งในเชิงเทคนิคและเศรษฐศาสตร์

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis was successfully completed not only due to my dedication but also with the extended support by a number of people and organizations. I am proud to appreciate all who support me to let this work done.

First and foremost, I sincerely appreciate Dr. Uthaiporn Suriyapraphadilok and Prof. Rafiqul Gani, my advisors for providing invaluable knowledge, creative comments, untouchable experience in classroom, giving me the best opportunity of visiting Computer Aided Process-Product Engineering Center (CAPEC), Technical University of Denmark, and kind support throughout this research work.

I would like to thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Bunyaphat Suphanit for being my thesis committee. Their suggestions and comments are very beneficial for me and this work.

I would like to acknowledge to Mr. Kosan Roh, Mr. Emmanouil Papadakis and Ms. Maria-Ona Bertran for the excellent supporting regarding Aspen Plus with patience and total availability to help.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and by the Computer Aided Process Engineering Center, Technical University of Denmark, Denmark. This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

I presented my gratitude to all faculty members, research staff and other staff of the Petroleum and Petrochemical College, for the support and guidance given for better completion of the work.

Finally, I wish to thank my family and friends for their endless love and support of my graduate education, especially to my parents for their ability to bring balance to my life at this challenging time. Their encouragement and support from beginning to the end makes this thesis possible.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

GHGs	Greenhouse gases
CO_2	Carbon dioxide
DMC	Dimethyl carbonate
DEC	Diethyl carbonate
DPC	Diphenyl carbonate
EC	Ethylene carbonate
PC	Propylene carbonate
CC	Cyclohexene carbonate
SC	Styrene carbonate
BPA-PC	Bis-phenol A-polycarbonate
TON	Turnover numbers
al-PC	Aliphatic polycarbonates
MeOH	Methanol
DMSO	Dimethyl sulphoxide
CH_4	Methane
MTBE	Methyl tert-butyl ether
MMA	Methyl methacrylate
MDI	Methylenebis (4-phenyl isocyanate)
ETBE	Ethyl tert-butyl ether
DME	Dimethyl ether
RWGS	Reverse water gas shift
CCS	Carbon capture and sequestration
TOF	Turnover frequency
FPSO	Floating production, storage and off-loading
TCI	Total Capital Investment
NPV	Net Present Value
MARR	Minimum Acceptable Rate of Return
IRR	Internal rate of return
GWP	Global warming potential

LIST OF SYMBOLS

ΔH°	Heat of formation at 25°C
S°	Entropy of formation at 25°C
ΔG°	Gibbs free energy of formation at 25°C