



**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
ESPE EXTENSIÓN LATACUNGA**

**CARRERA DE PETROQUÍMICA**

**TEMA: “ESTUDIO PARA LA SIMULACIÓN DE UNA PLANTA DE  
BIOREFINACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA  
PRODUCIR AMONIACO MEDIANTE EL PROCESO HABER BOSCH  
Y DIMETIL ÉTER (DME) A PARTIR DE DESECHOS  
AGROINDUSTRIALES EN LA PROVINCIA DE COTOPAXI”**

**AUTOR: DIAS CEVALLOS, ROGER SAUL  
DIRECTOR: LUNA ORTIZ, DAVID EDUARDO**



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

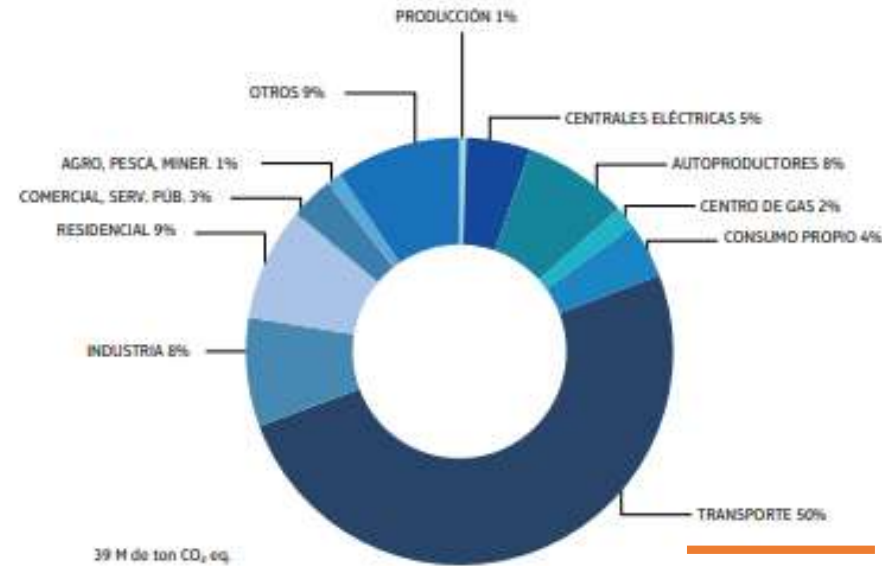
# Planteamiento del problema

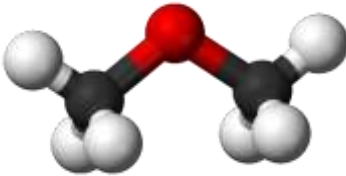


Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático

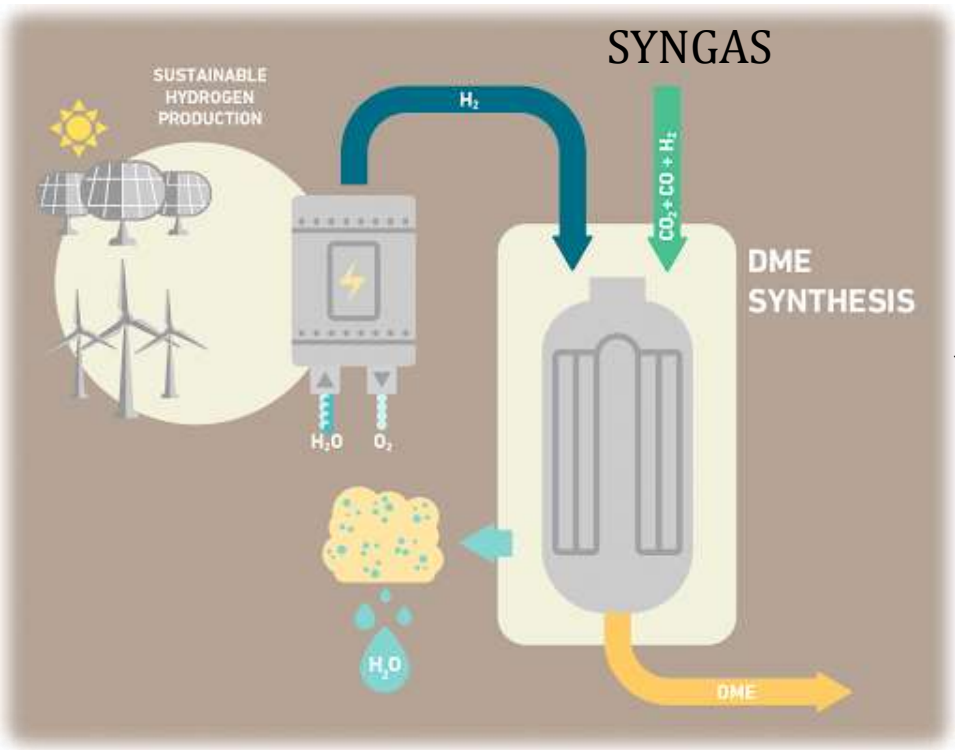
**2°C**

Nivel del mar	
Mar ártico	
Barrera de coral	





# DME alternativo al diésel



Ventajas

- 1) Combustión sin humo
- 2) Vaporización instantánea
- 3) Rápida evaporación

Desventajas

- 1) Mayor volumen
- 2) Mayor compresión
- 3) Fugas internas

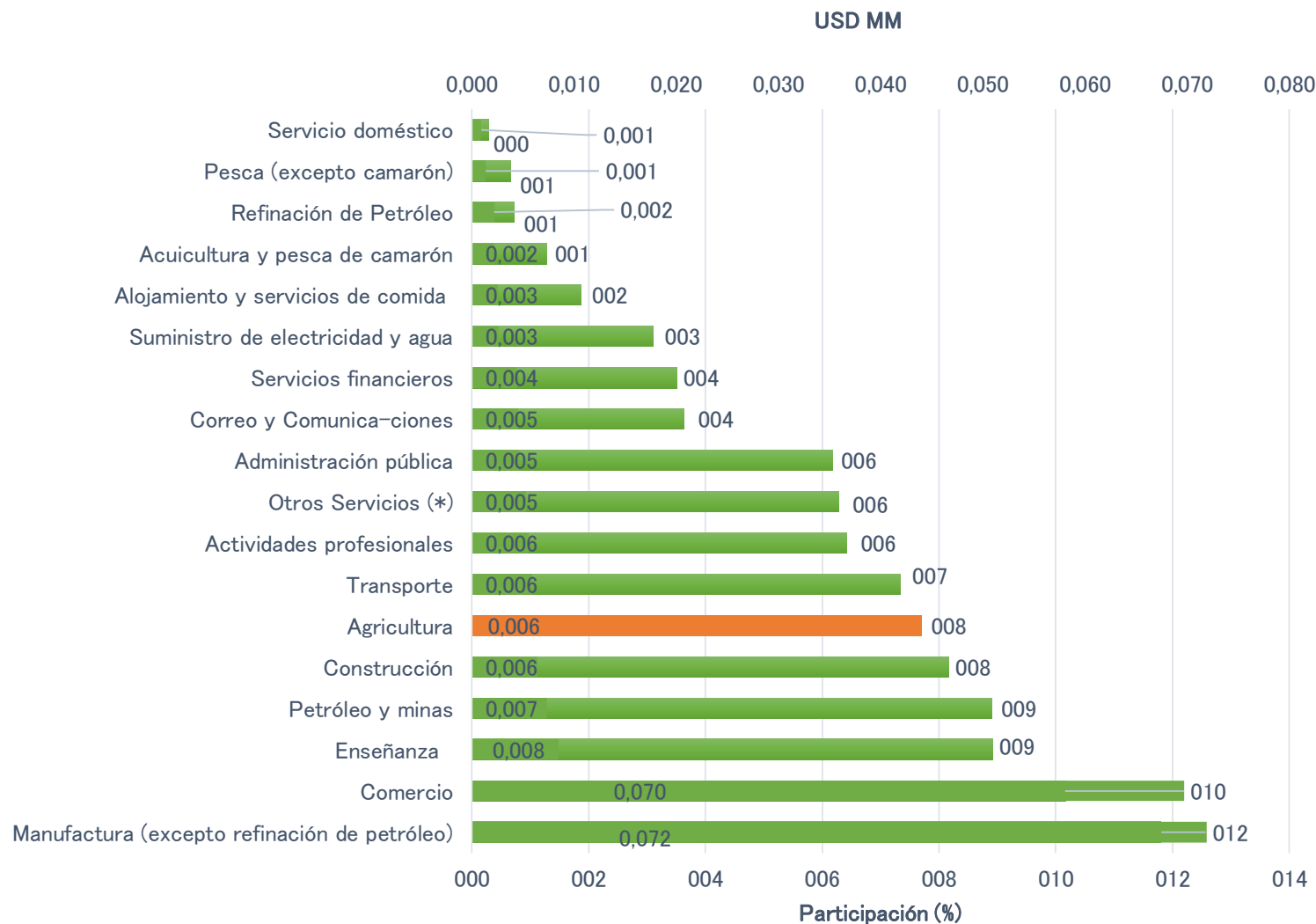
Properties of DME and diesel fuel

Property (unit/condition)	Unit	DME	Diesel fuel
Chemical structure		CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	-
Molar mass	g/mol	46	170
Carbon content	mass%	52.2	86
Hydrogen content	mass%	13	14
Oxygen content	mass%	34.8	0
Carbon-to-hydrogen ratio		0.337	0.516
Critical temperature	K	400	708
Critical pressure	MPa	5.37	3.00 <sup>a</sup>
Critical density	kg/m <sup>3</sup>	259	-
Liquid density	kg/m <sup>3</sup>	667	831
Relative gas density (air = 1)		1.59	-
Cetane number		>55	40-50
Auto-ignition temperature	K	508	523
Stoichiometric air/fuel mass ratio		9.0	14.6
Boiling point at 1 atm	K	248.1	450-643
Enthalpy of vapourization	kJ/kg	467.13	300
Lower heating value	MJ/kg	27.6	42.5
Gaseous specific heat capacity	kJ/kg K	2.99	1.7
Ignition limits	vol% in air	3.4/18.6	0.6/6.5
Modulus of elasticity	N/m <sup>2</sup>	6.37E+08	14.86E+08
Kinematic viscosity of liquid	cSt	<1	3
Surface tension (at 298 K)	N/m	0.012	0.027
Vapour pressure (at 298 K)	kPa	530	<<10

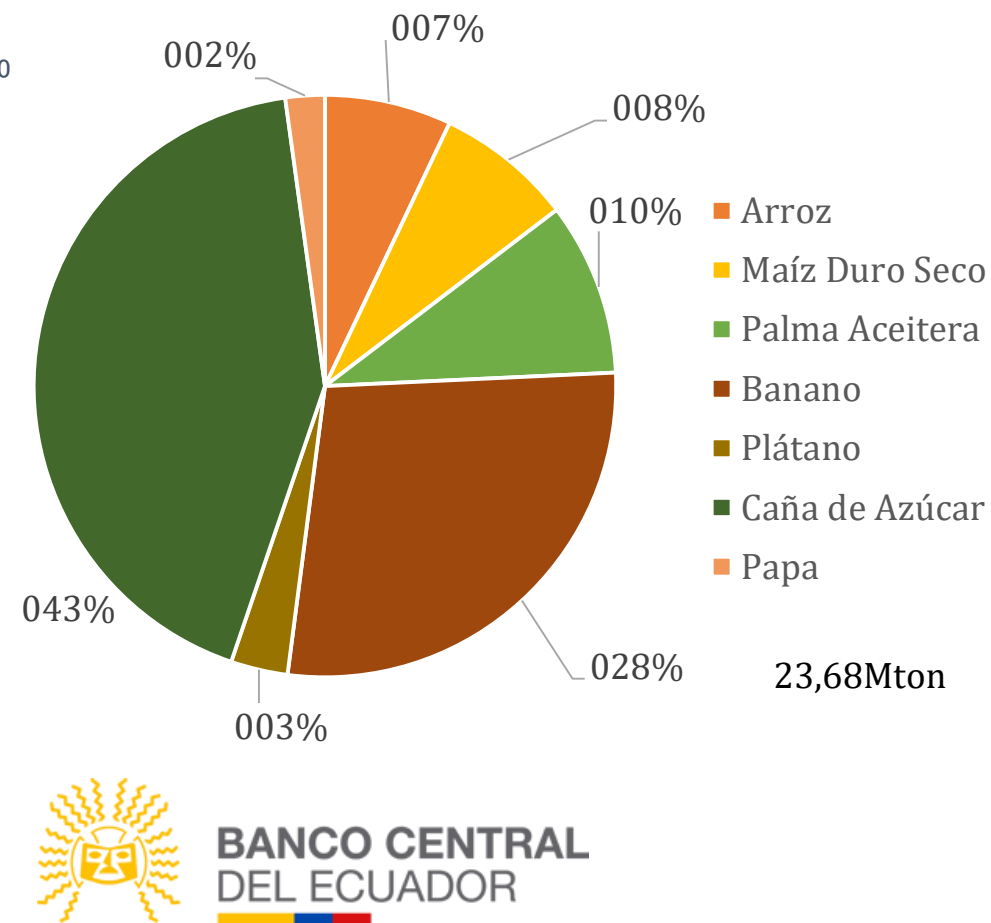


# Agroindustria en el Ecuador

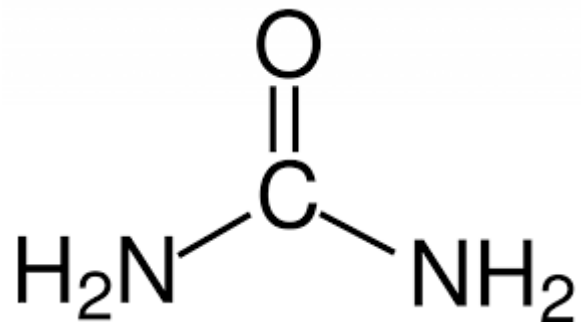
Participación de los sectores y actividades económicas



Producción de cultivos agrícolas (2019)



# Urea



Maíz



Árbol de Navidad



Caña de azúcar

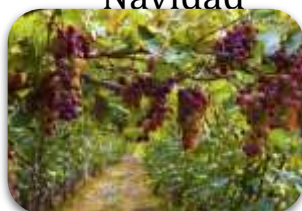


Camote

Residuos agrícolas



Vegetales



Viñedos

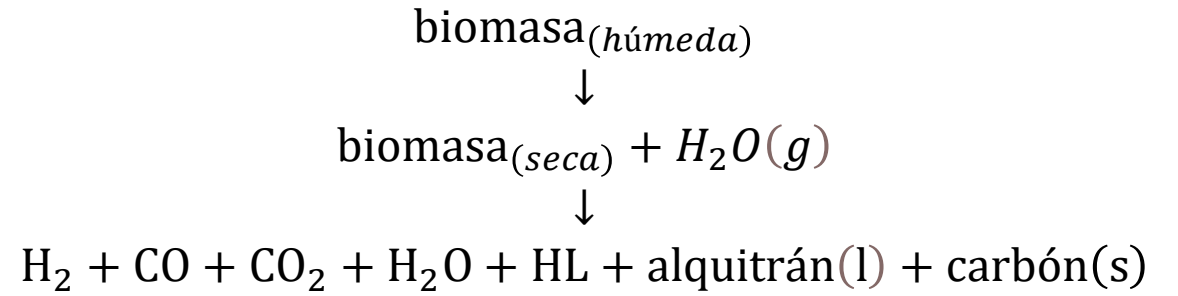
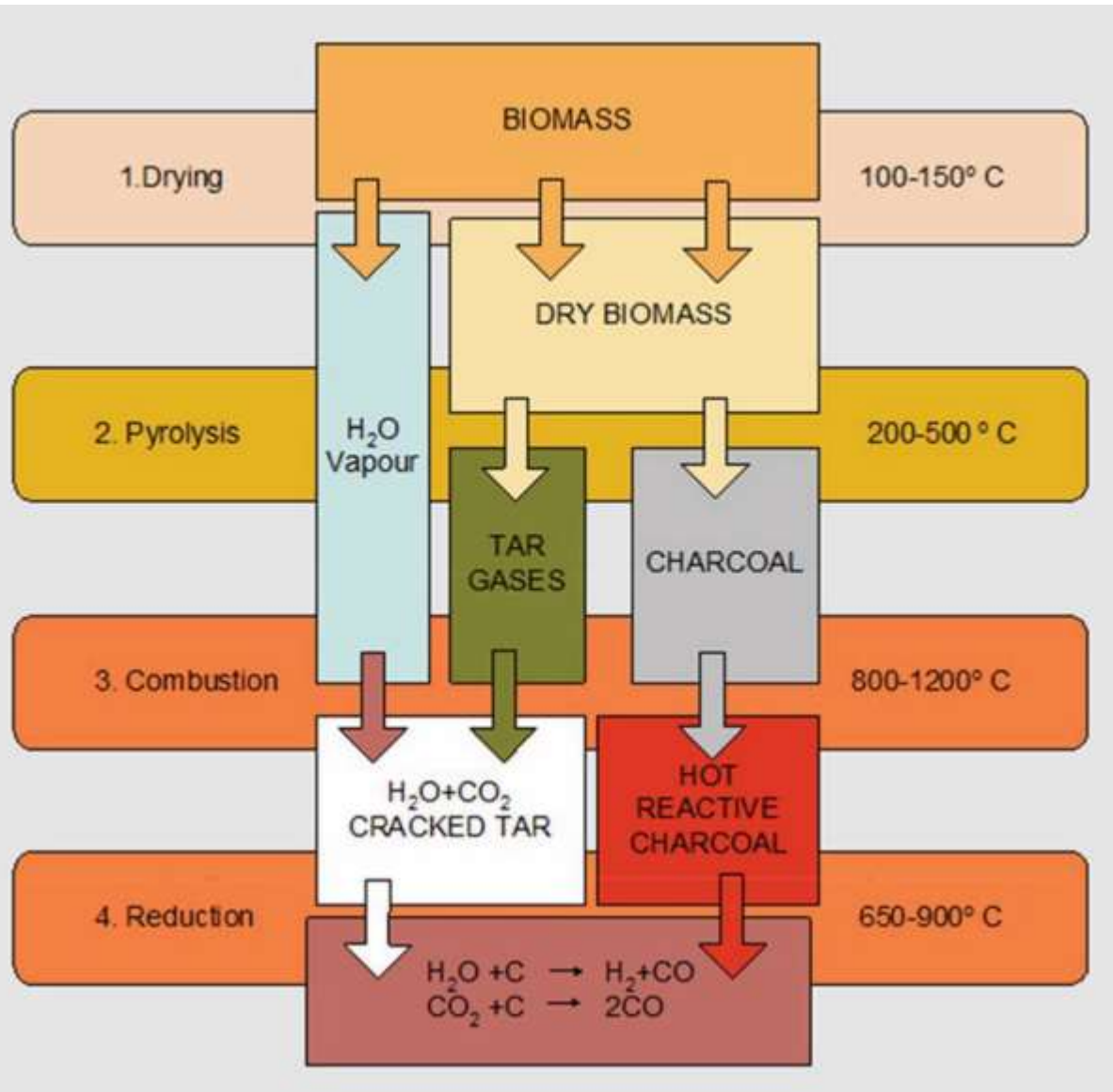


Biomasa



- Ventajas Alto contenido en N 45-46%
- Bajo costo de logística
- Menos explosivo
- Sólido o líquido
- Estable al transportar

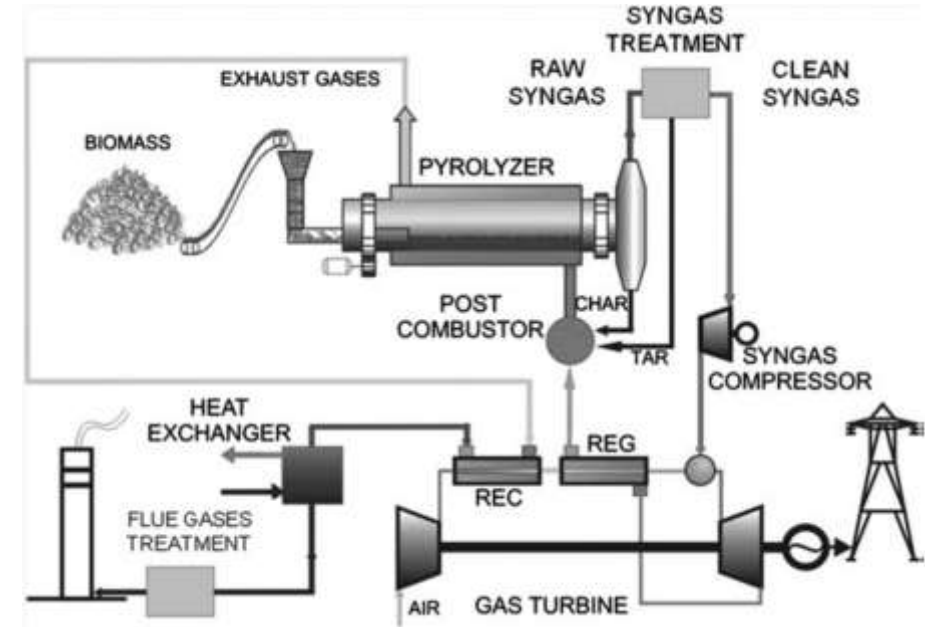
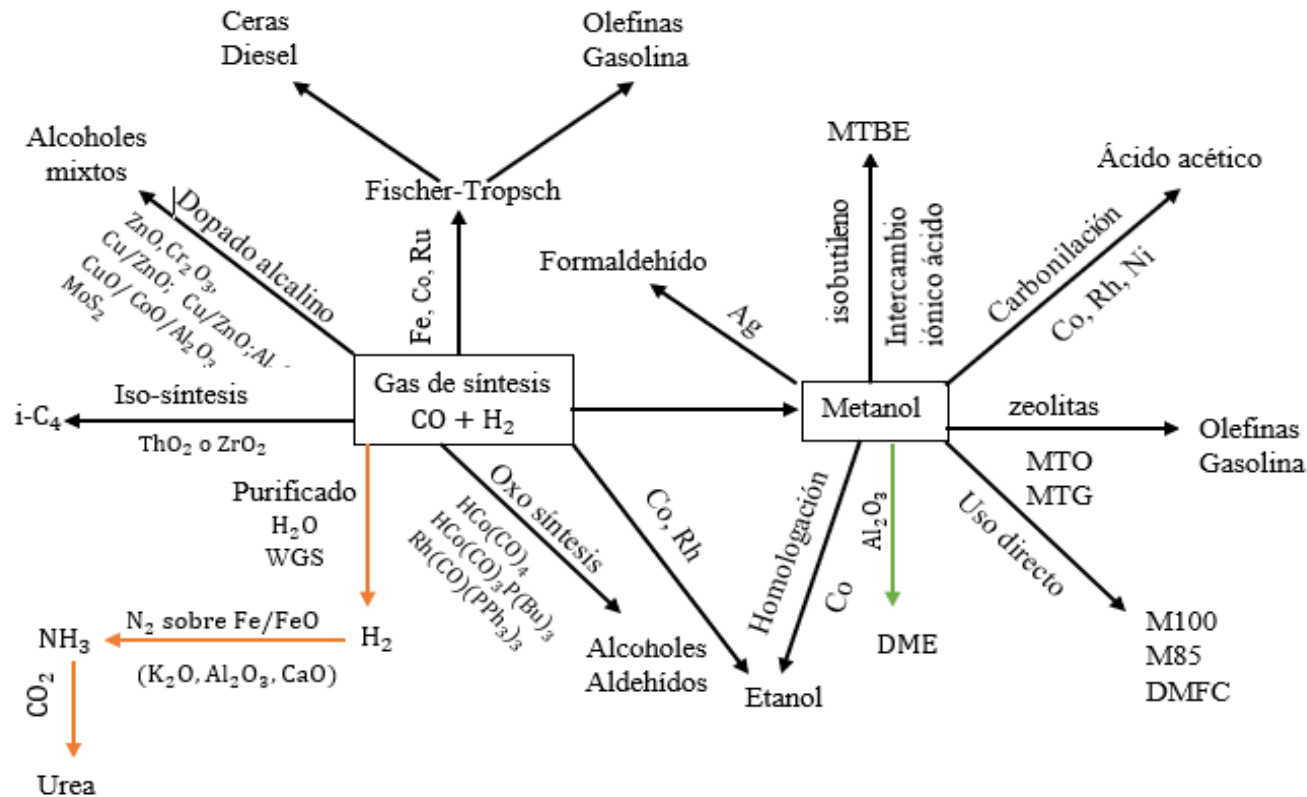
# Gasificación



<b>Oxidación</b>	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
<b>Reacción de Boudouard</b>	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
<b>Gas de agua</b>	Primaria: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
	Secundaria: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<b>Metanación</b>	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$
<b>Cambio de agua-gas (WGSR)</b>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<b>Reformado de vapor</b>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

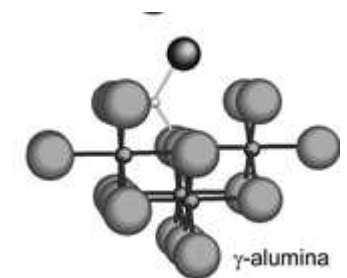
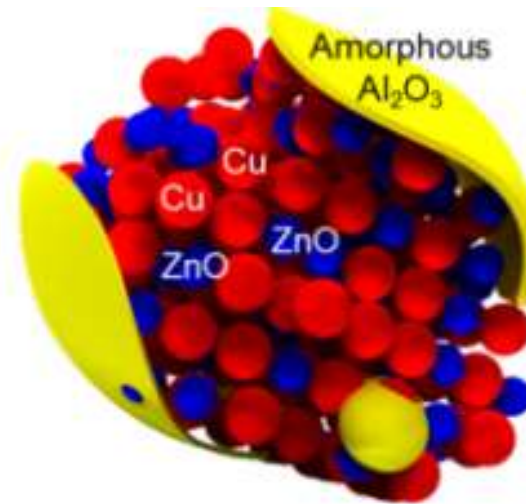
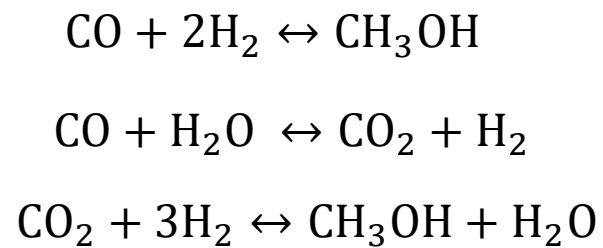
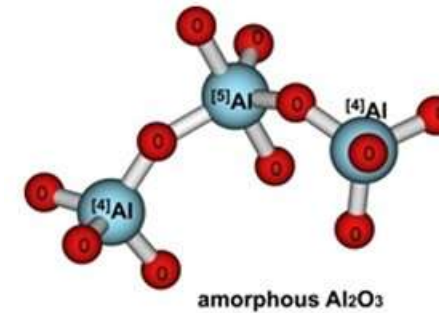
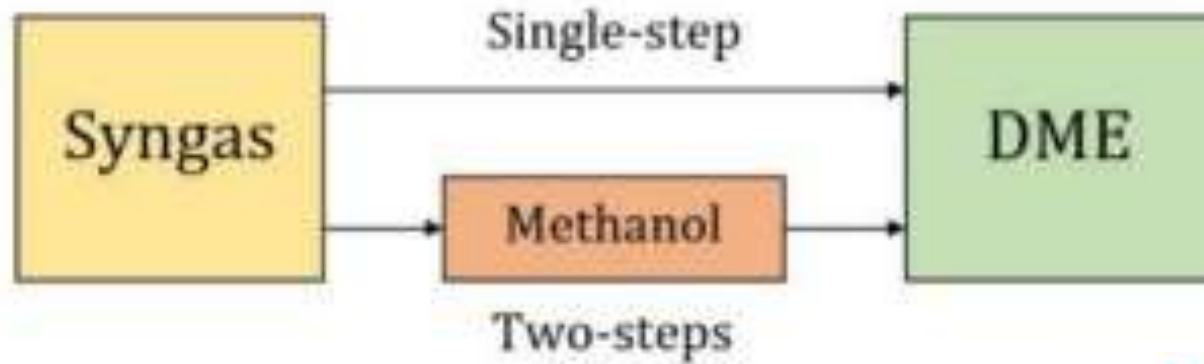


# Usos del gas de síntesis

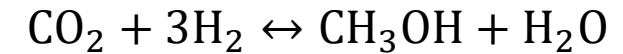
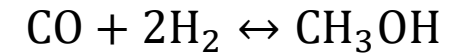


Tomado de *Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas* (p.3), por Spath & Dayton, 2003, National Renewable Energy Laboratory.

# Producción de dimetil éter(DME)



# Fuente de carbón para la síntesis de metanol

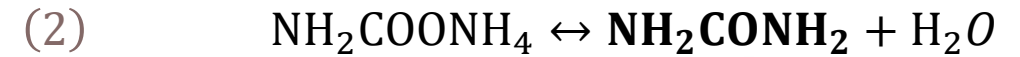
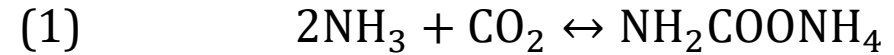


Autores	Fuente de Carbón	Adsorción de CO <sub>2</sub>	Catalizador
Natta (1955)	CO	-	Zn-Cr
Bakemeier et al. (1970)	CO	Si	Zn-Cr
Leonov et al. (1973)	CO	No	Cu-Zn-Al
Schermuly and Luft (1977)	CO	Si	Cu-?
Denise and Sneed (1982)	CO+CO <sub>2</sub>	-	Cu-Zn-Al
Klier et al. (1982)	CO+CO <sub>2</sub>	Si	Cu-Zn
Monnier et al. (1984)	CO	Si	Cu-Cr
Chinchen et al. (1984)	CO <sub>2</sub>	Si	Cu-Zn-Al
Villa et al. (1985)	CO	Si	Cu-Zn-Al
Liu eC al. (1985)	CO+CO <sub>2</sub>	Si	Cu-Zn
Seyfert and Luft (1985)	CO	Si	Cu-Zn-Al
Dybkjaer (1985)	CO <sub>2</sub>	Si	Cu-Zn-Cr

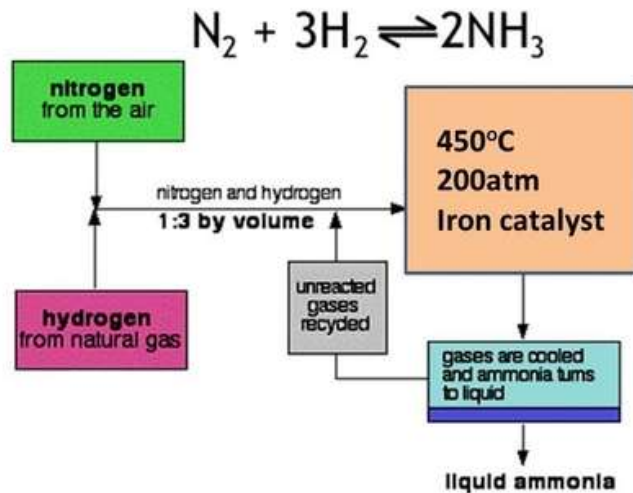
- Fuente de carbón para la síntesis de metanol. Tomado de *Kinetics of low-pressure methanol synthesis* (p.3186), por Graaf et al., 1988, Chemical Engineering Science.

# Producción de urea

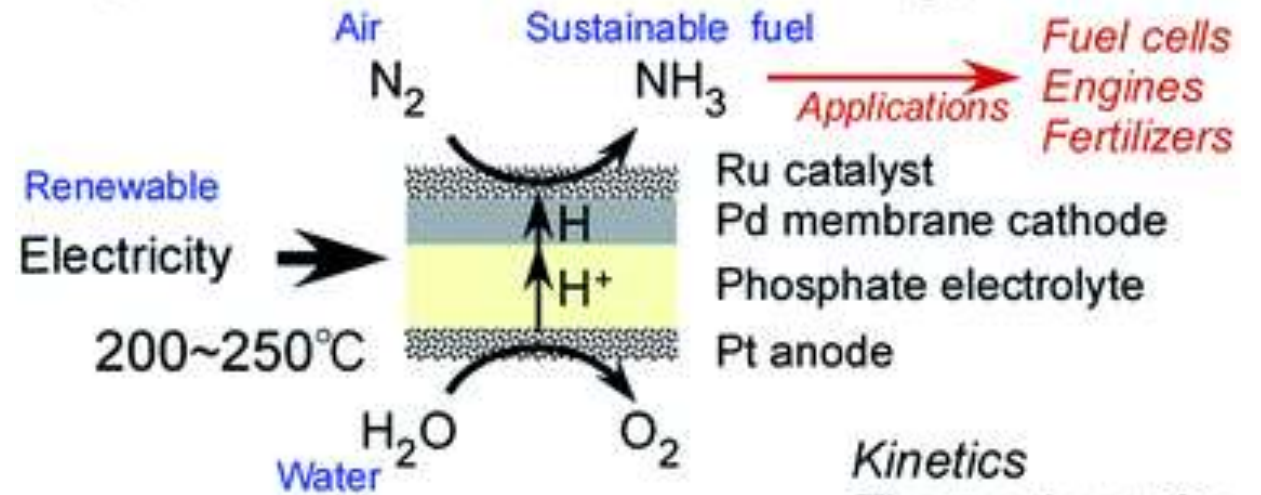
13 – 15 MPa  
170 – 200°C



## Haber-Bosch



## Simple electrochemical devise for NH<sub>3</sub> production



Kinetics  
Thermodynamics



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# Objetivo general

Proponer un esquema tecnológico de una biorrefinería, utilizando balances de materia y energía para modelar y diseñar las operaciones unitarias necesarias para la refinación de biomasa a partir de los principales desechos agroindustriales existentes en la provincia de Cotopaxi.

## Objetivo específicos

• Desarrollar un diagrama de flujo del proceso para establecer un diseño de las operaciones unitarias en una planta de producción de dimetil éter (DME) y de urea a partir de la refinación de biomasa.

• Modelar y simular el diseño de una planta de refinación de biomasa a partir de desechos agroindustriales tanto para la producción de urea como para la producción de dimetil éter (DME).

• Presentar y recomendar un diseño de una planta de producción de amoníaco y dimetil éter a partir de biomasa lignocelulósica.

Diseñar una planta de producción de urea a partir del amoníaco obtenido.

INTRODUCCIÓN

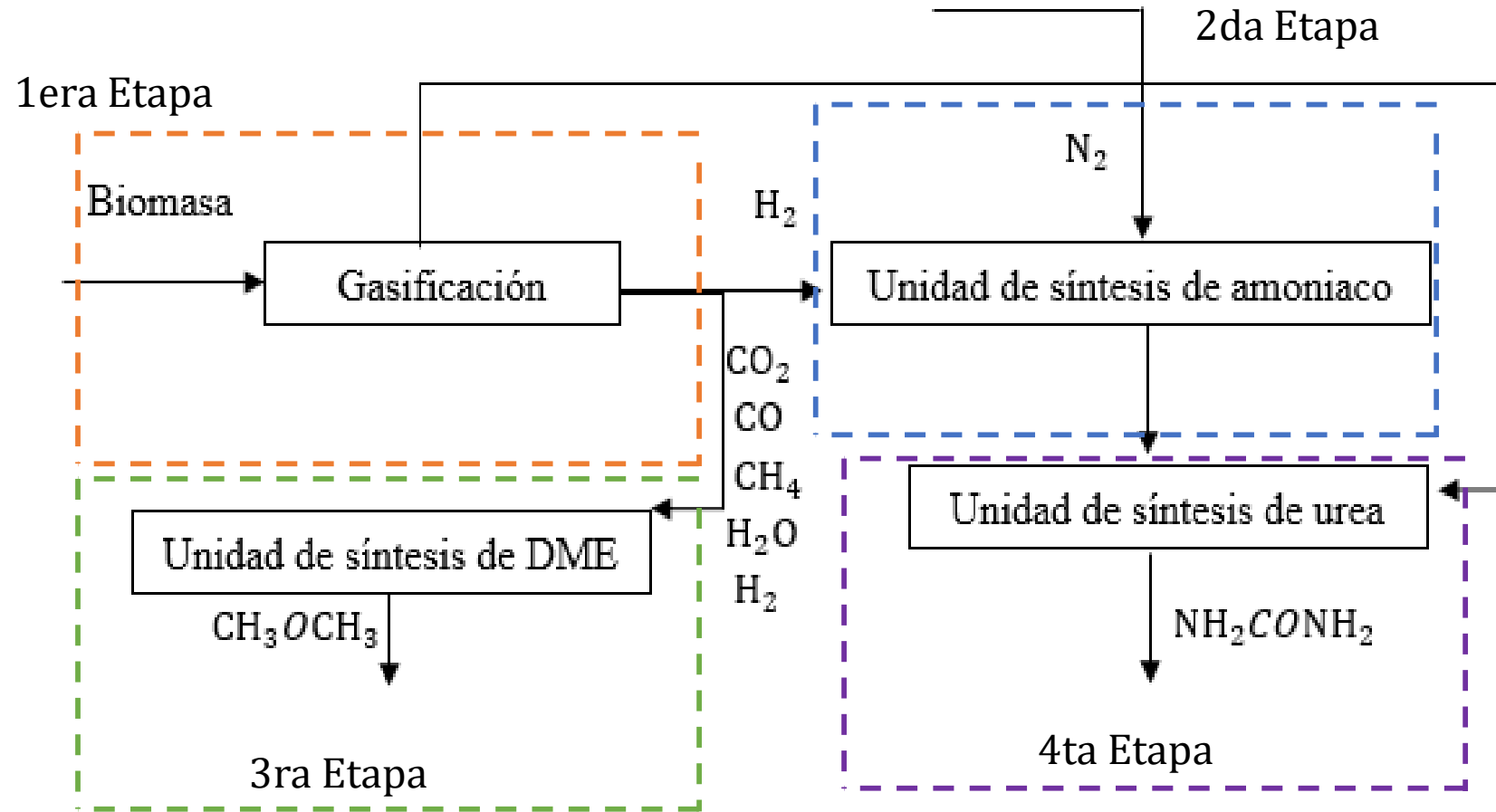
OBJETIVOS

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

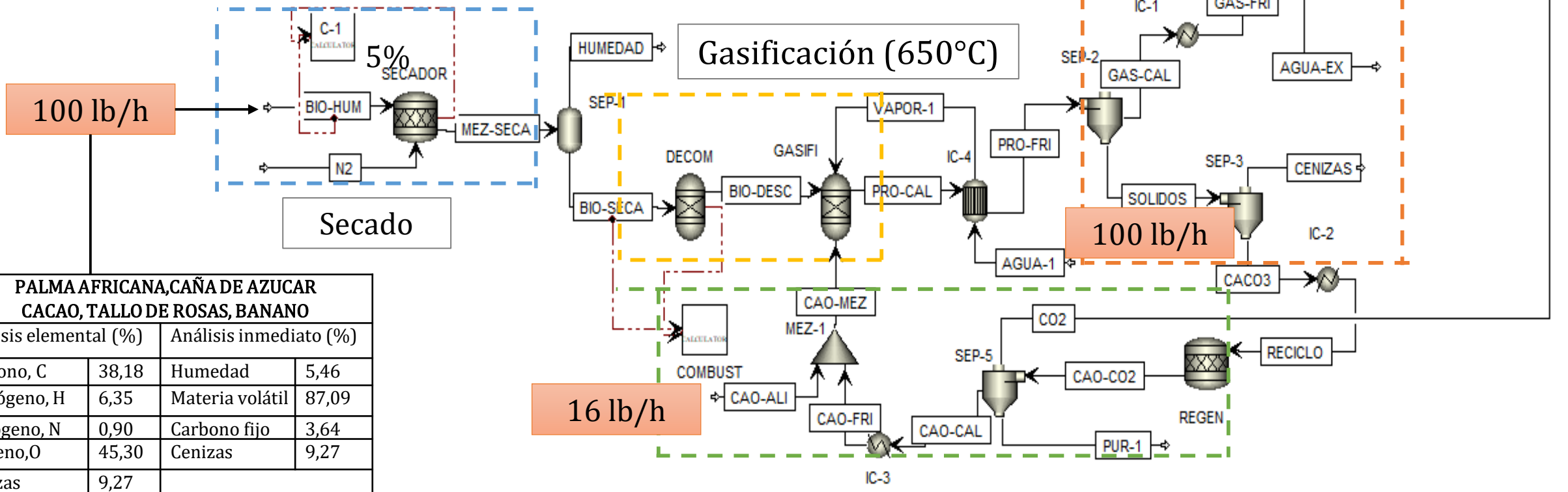
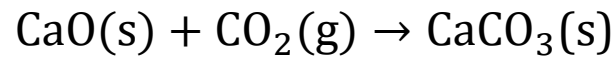
# Diagrama de flujo





# Primera Etapa : Unidad de gasificación

biomasa(húmeda)  
↓  
biomasa(seca) + H<sub>2</sub>O(g)



Regeneración del catalizador(900°C)



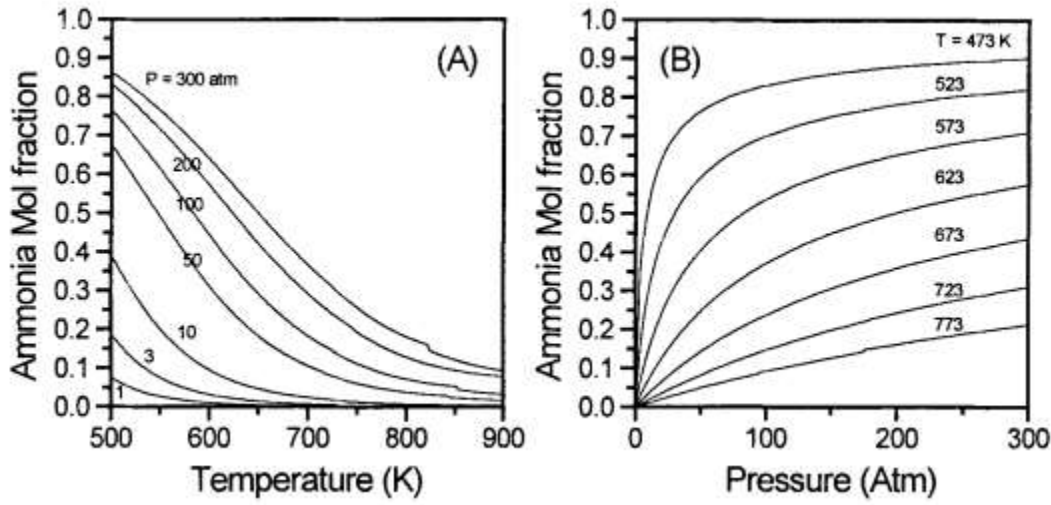
100 lb/h

100 lb/h

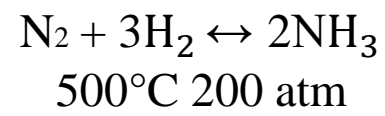
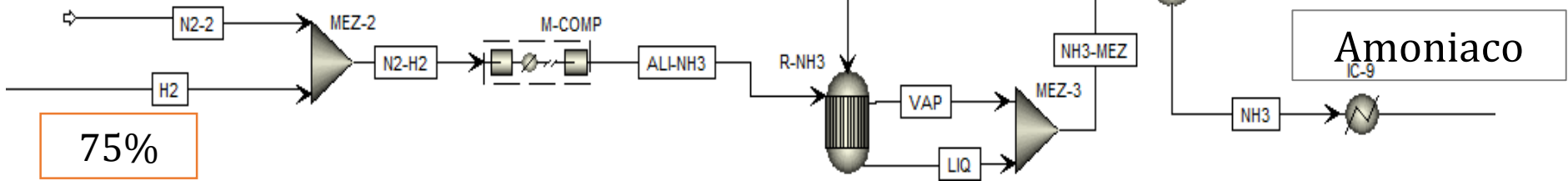
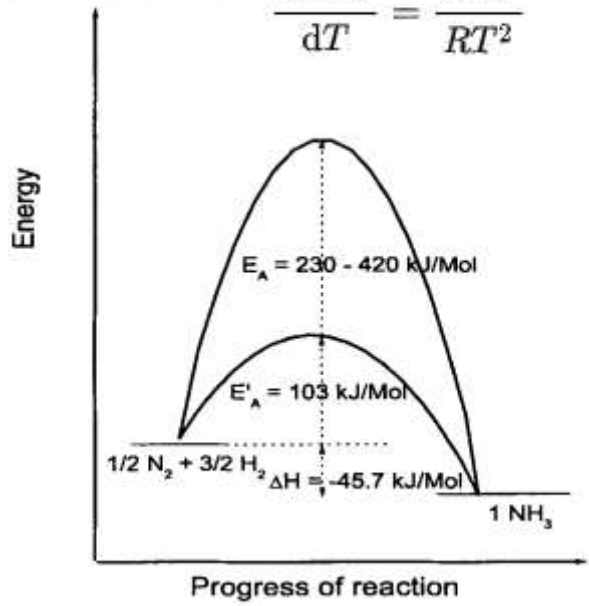
16 lb/h

PALMA AFRICANA, CAÑA DE AZUCAR CACAO, TALLO DE ROSAS, BANANO			
Análisis elemental (%)		Análisis inmediato (%)	
Carbono, C	38,18	Humedad	5,46
Hidrógeno, H	6,35	Materia volátil	87,09
Nitrógeno, N	0,90	Carbono fijo	3,64
Oxígeno, O	45,30	Cenizas	9,27
Cenizas	9,27		

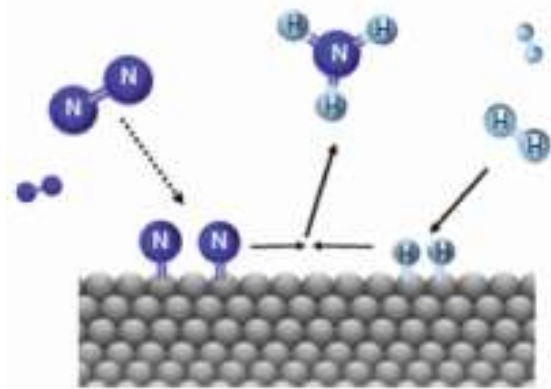
# Segunda etapa: Unidad de síntesis de amoniaco



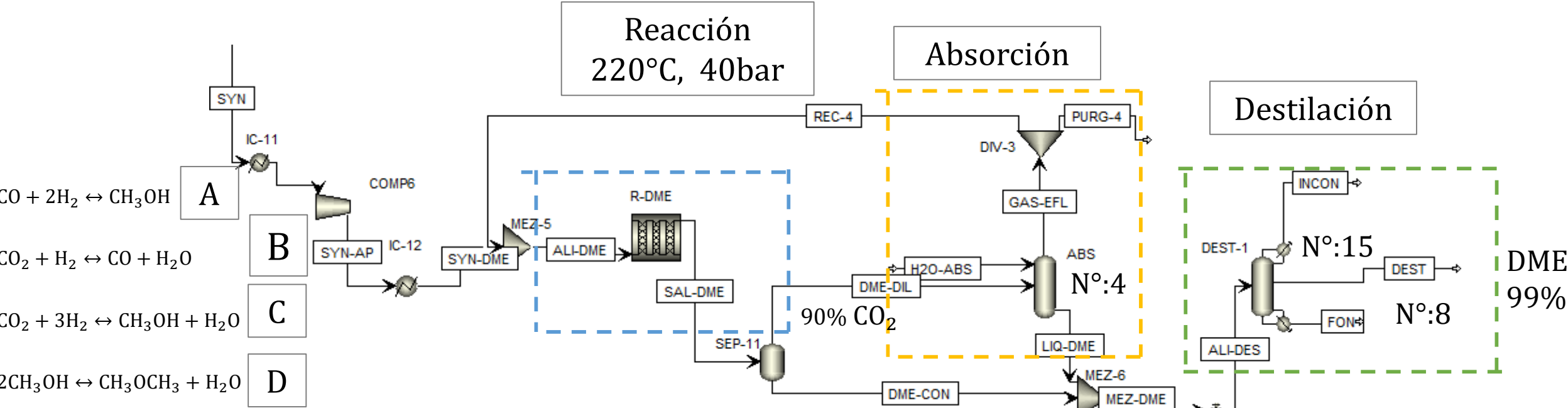
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$



$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$



# Tercera etapa: Unidad de síntesis de dimetil éter (DME)



LHHW Graaf (1988)

$$r_{A3} = \frac{k_{A3}'K_{CO} \left( P_{CO}P_{H_2}^{3/2} - \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2}K_{eq1}} \right)}{\left( 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2} \right) \left( P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)}$$

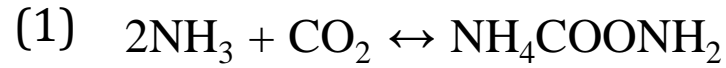
$$r_{C3} = \frac{k_{C3}'K_{CO_2} \left( P_{CO_2}P_{H_2}^{3/2} - \frac{P_{CH_3OH}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{3/2}K_{eq3}} \right)}{\left( 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2} \right) \left( P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)}$$

$$r_{B2} = \frac{k_{B2}'K_{CO_2} \left( P_{CO_2}P_{H_2} - \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{K_{eq2}} \right)}{\left( 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2} \right) \left( P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)}$$

$$r_{DME} = \frac{k_4K_{CH_3OH}^2 \left( C_{CH_3OH}^2 - \frac{C_{H_2O}C_{CH_3OCH_3}}{K_{eq4}} \right)}{\left( 1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH}C_{CH_3OH}} + K_{H_2O}'C_{H_2O} \right)^4}$$

Bercic & Levec, (1993)

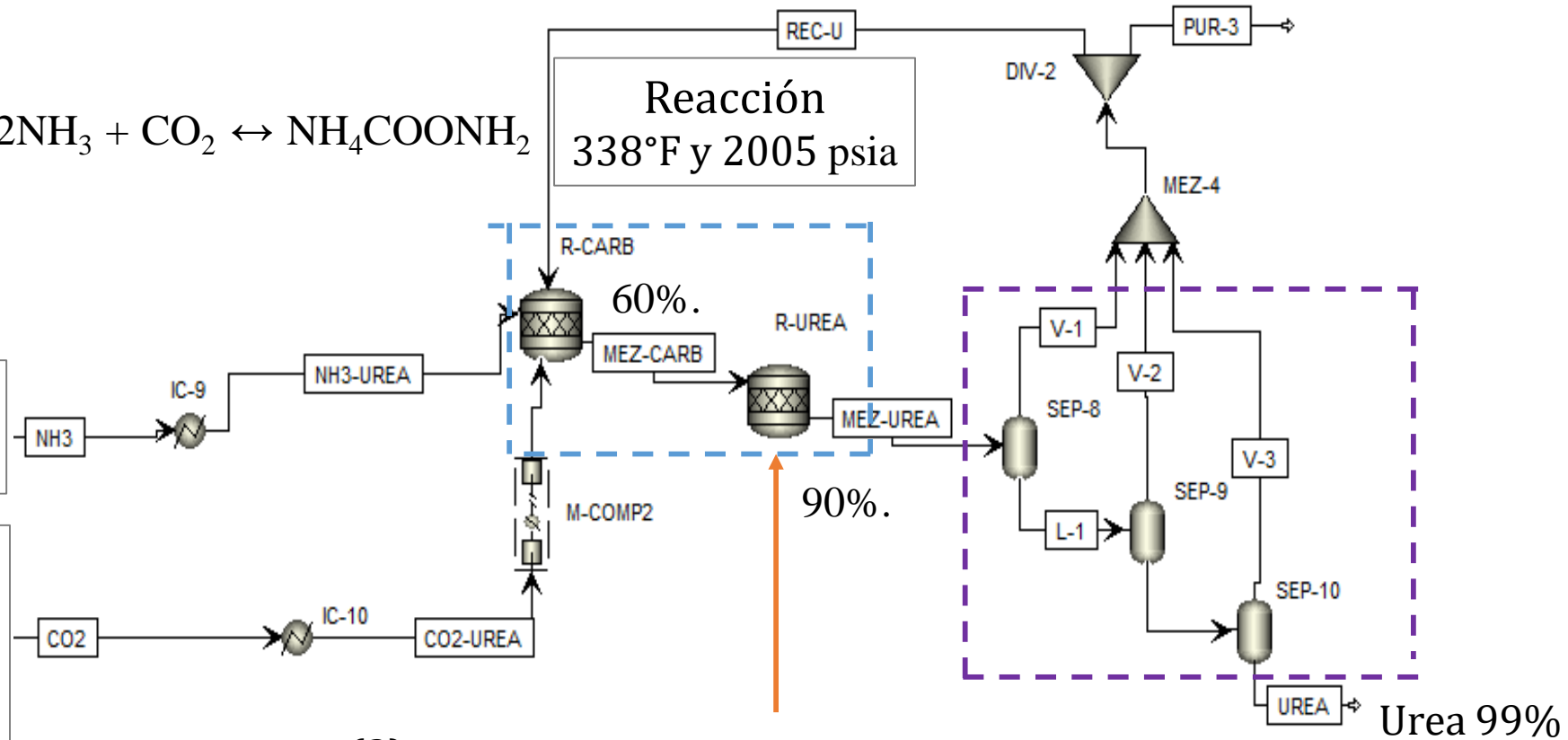
# Cuarta etapa: Unidad de síntesis de urea



Reacción  
338°F y 2005 psia

Unidad de síntesis de amoniac

Unidad de gasificación:  
Etapa de regeneración del catalizador



Reacción  
170,4°F



INTRODUCCIÓN

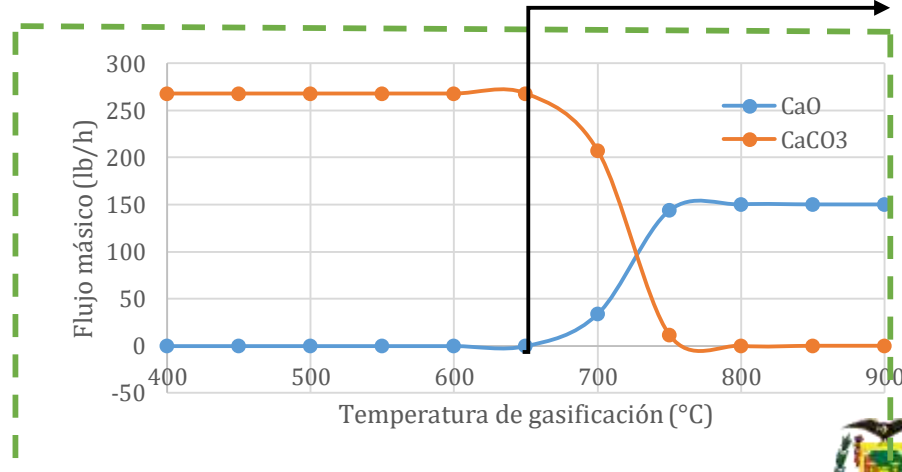
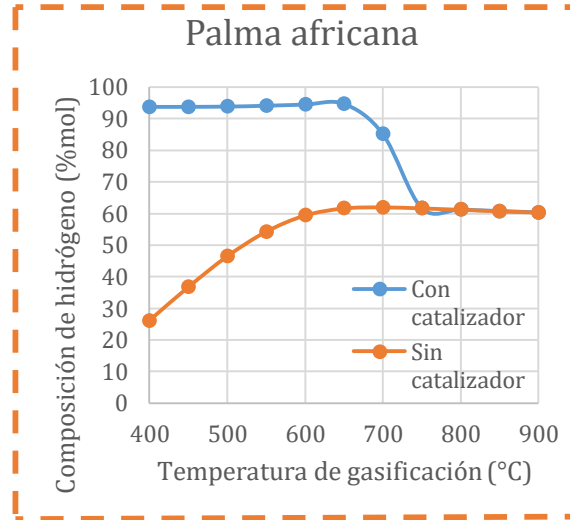
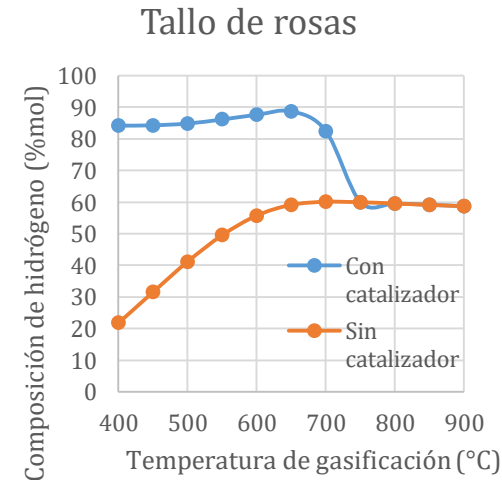
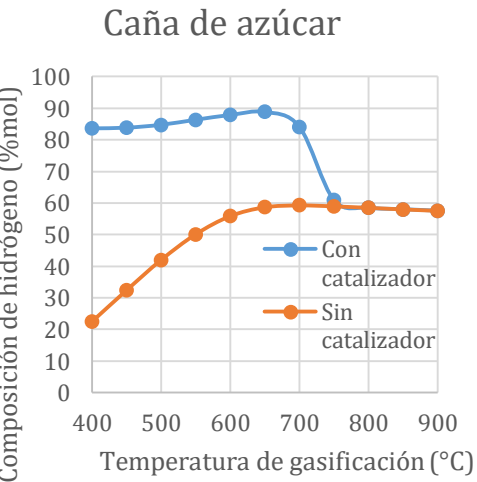
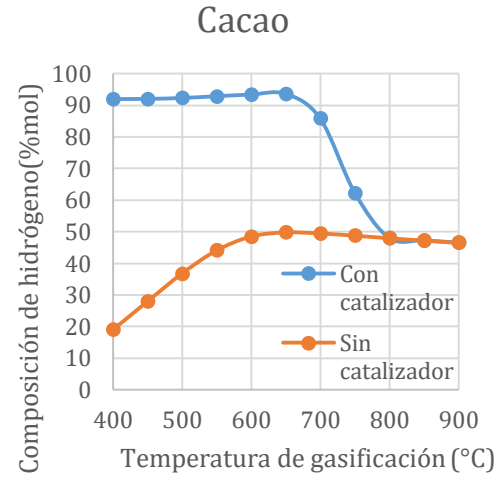
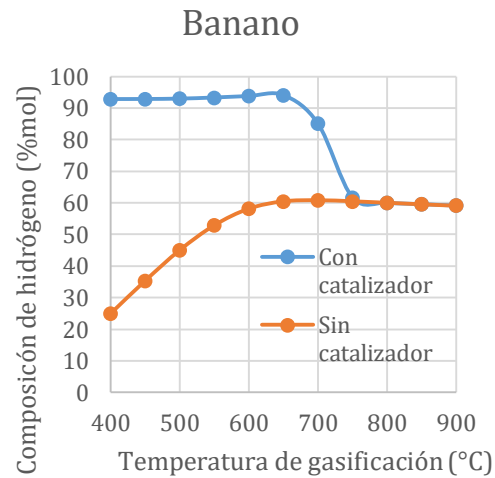
OBJETIVOS

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

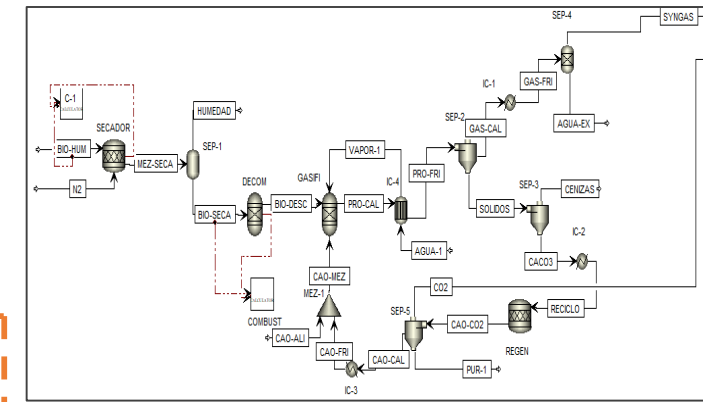
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# Efecto del catalizador



650°C

## Etapa de gasificación



Condiciones:

$$\frac{\text{Biomasa}}{\text{CaO vapor}} = 1,5$$

$$\frac{\text{CaO}}{\text{CaO}} = 1$$

P=14,7 psia



# Efecto de la temperatura de gasificación

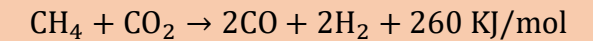
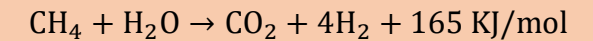
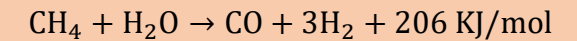
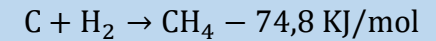
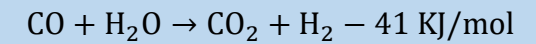
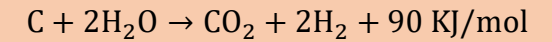
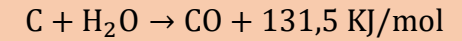
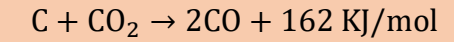
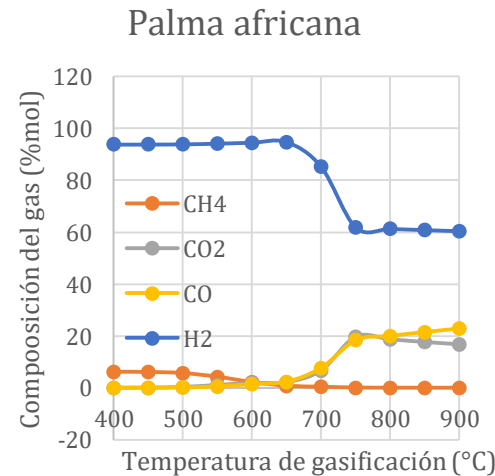
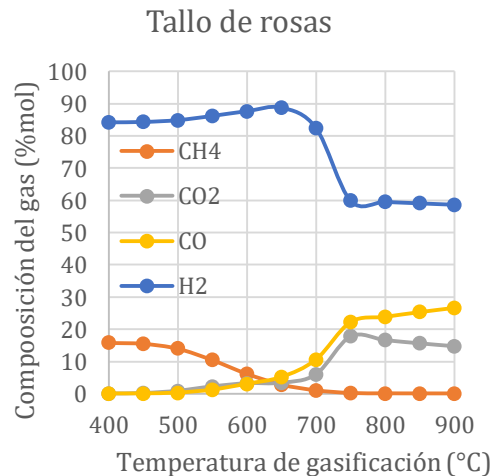
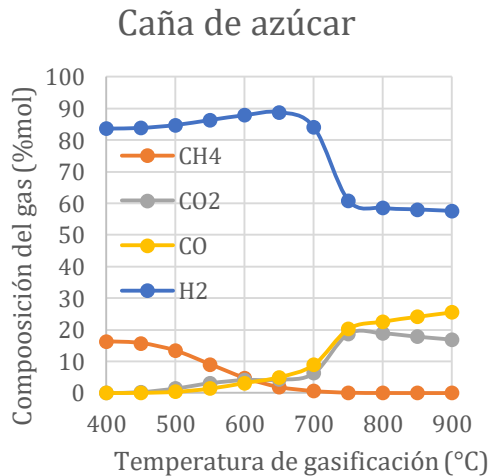
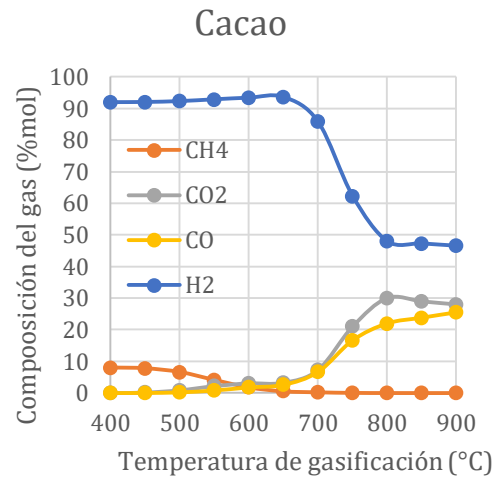
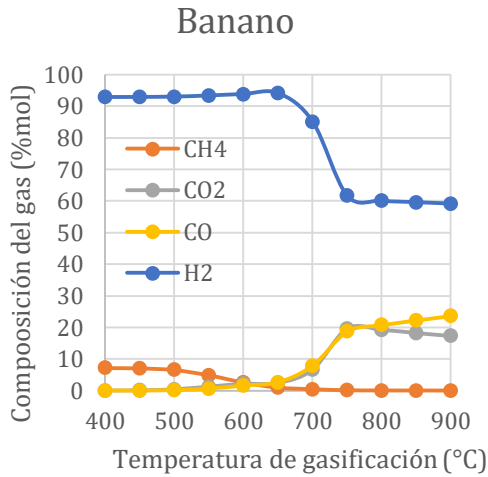
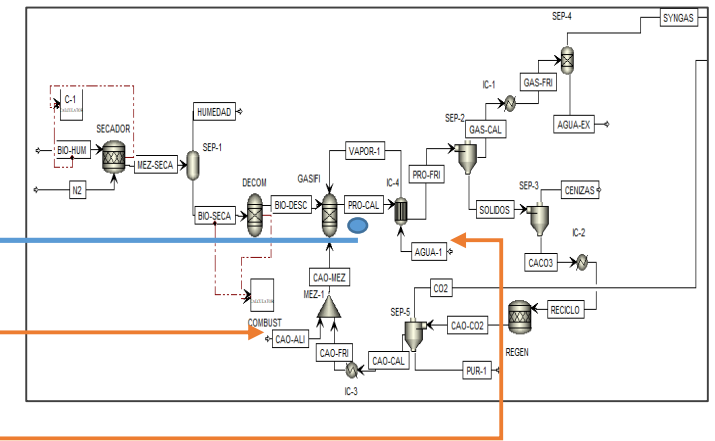
Etapa de gasificación

Condiciones:

$$\frac{\text{Biomasa}}{\text{CaO}} = 1,5$$

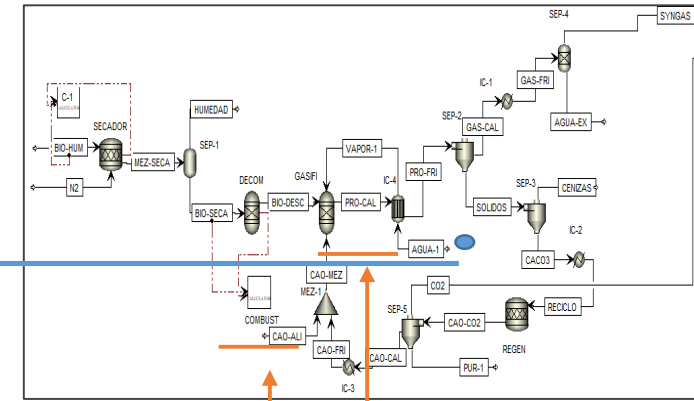
$$\frac{\text{vapor}}{\text{CaO}} = 1$$

$$P=14,7 \text{ psia}$$



# Efecto de la relación de vapor/biomasa

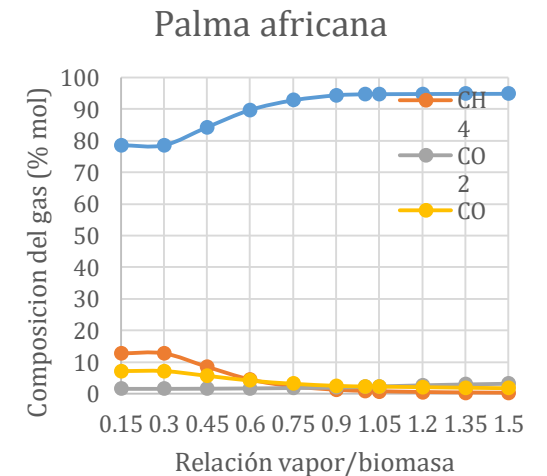
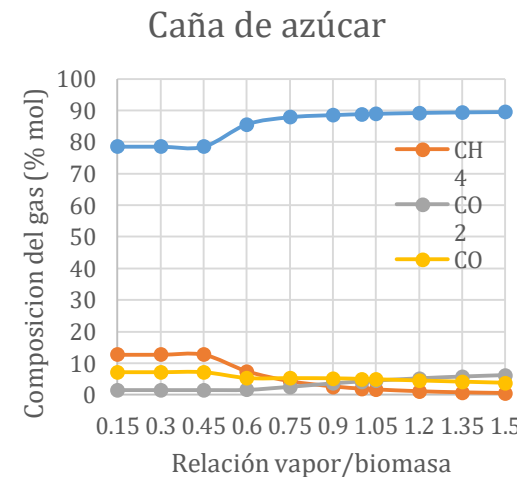
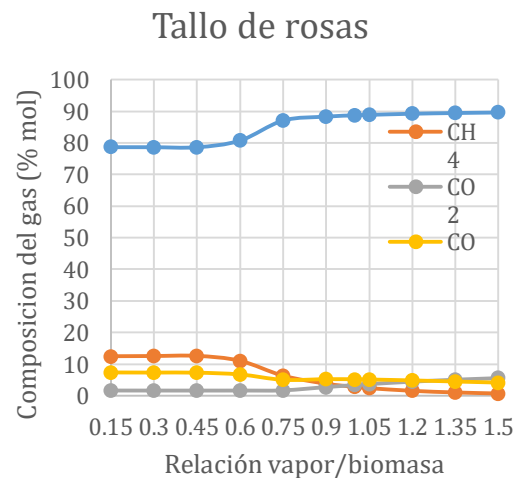
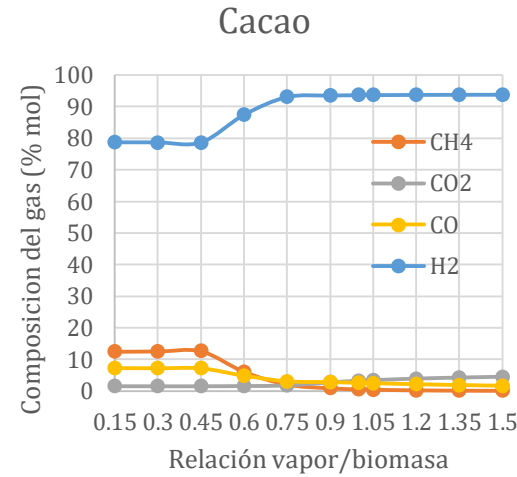
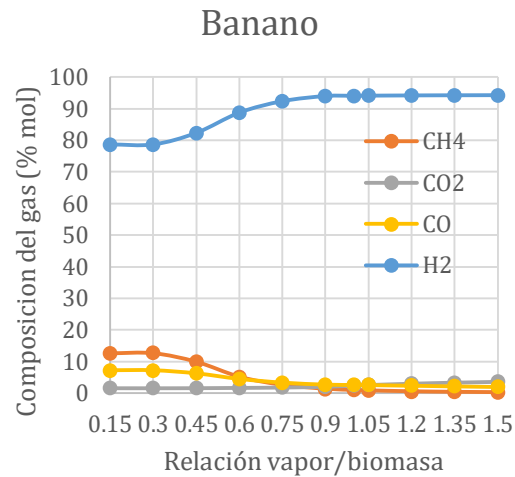
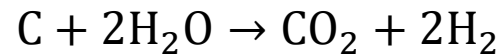
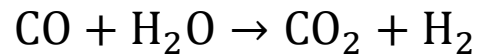
Etapa de gasificación



Condiciones:

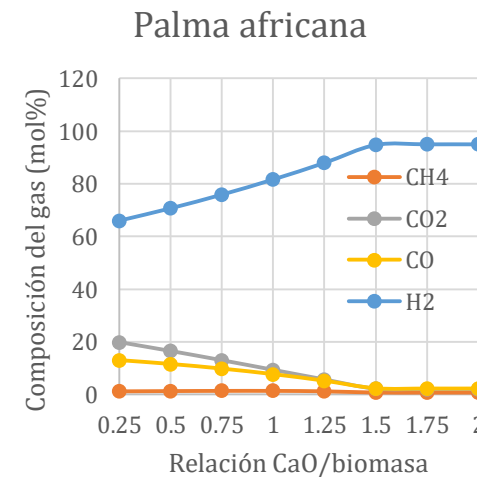
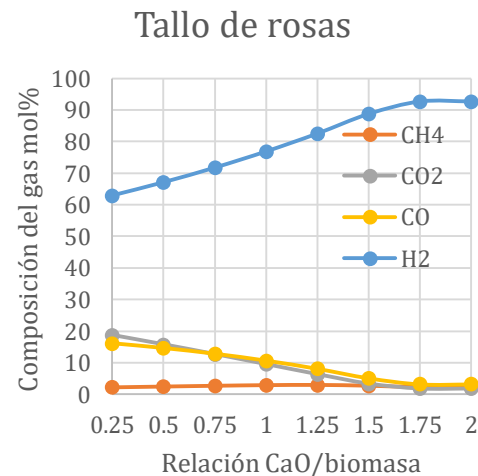
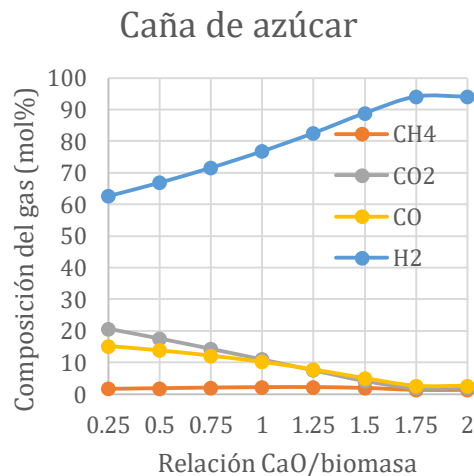
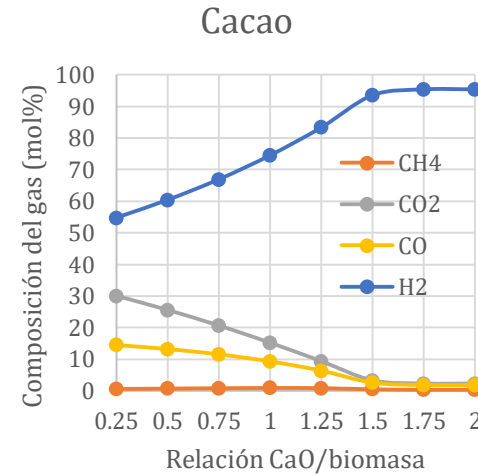
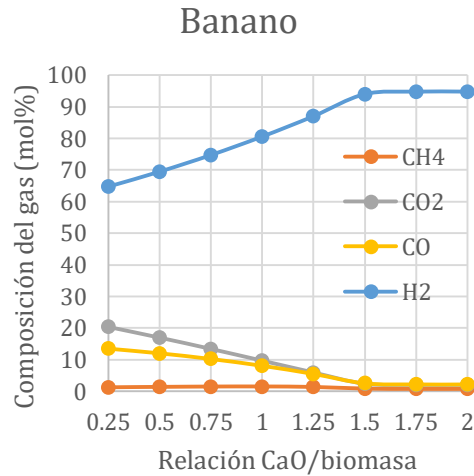
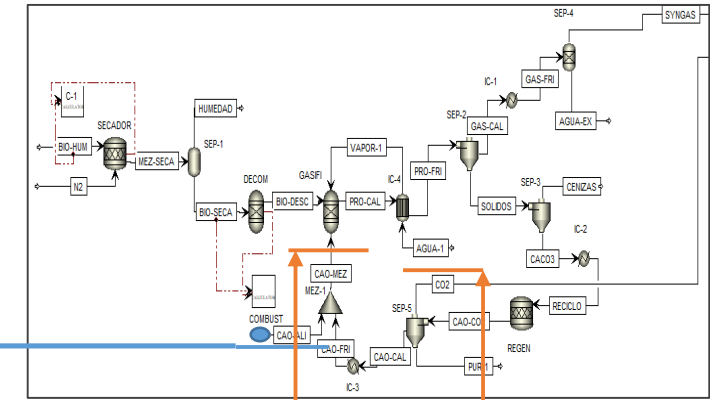
$$\frac{\text{Biomasa}}{\text{CaO}} = 1,5 \quad T = 650^{\circ}\text{C}$$

$$P = 14,7 \text{ psia}$$



# Efecto de la relación de CaO /biomasa

## Etapa de gasificación

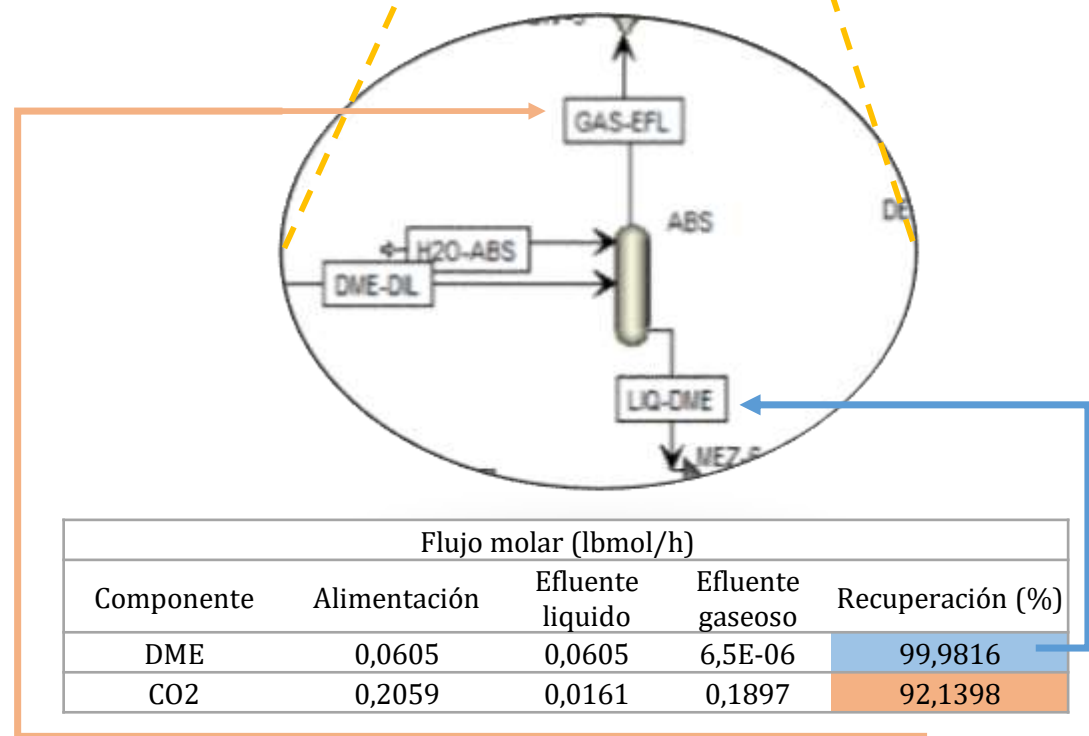
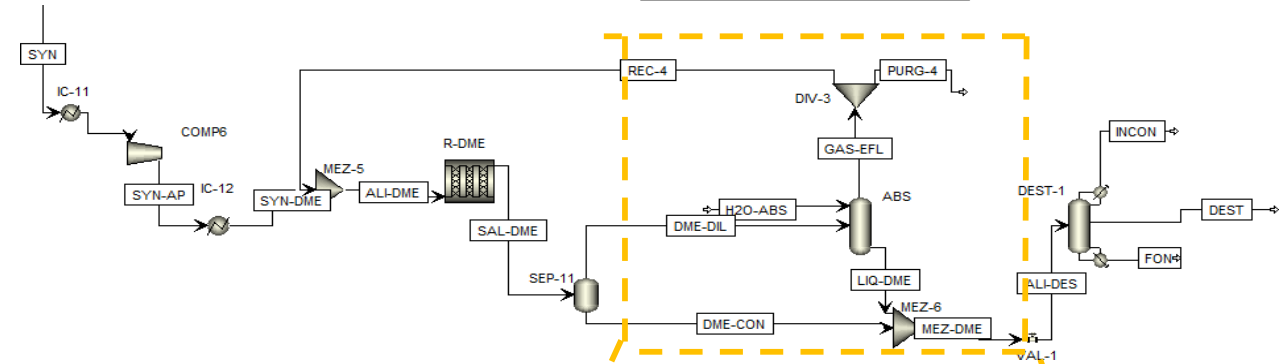


Condiciones:

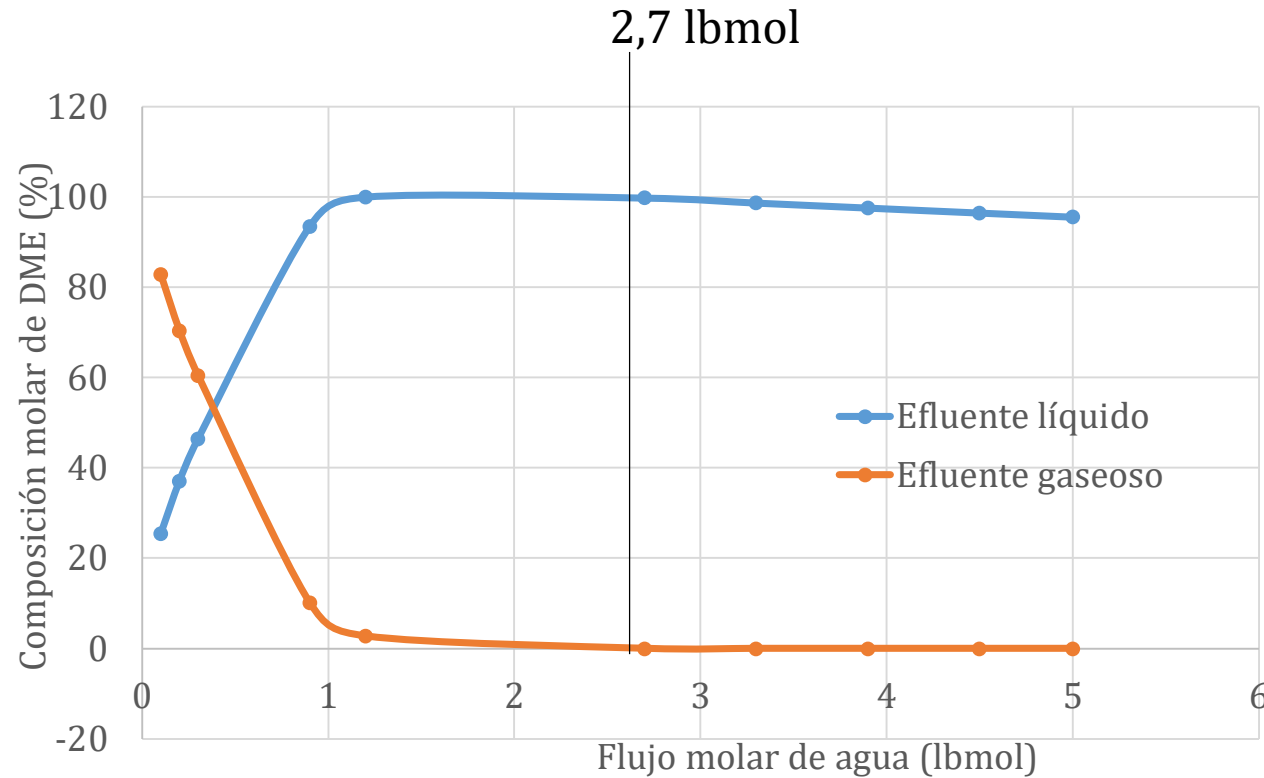
$$T = 650^{\circ}\text{C} \quad \frac{\text{vapor}}{\text{biomasa}} = 1$$

$$P = 14,7 \text{ psia}$$

# Absorción

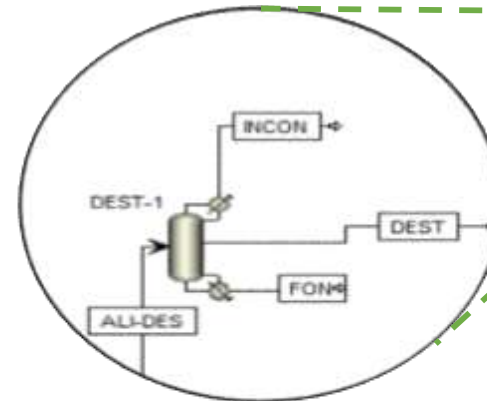
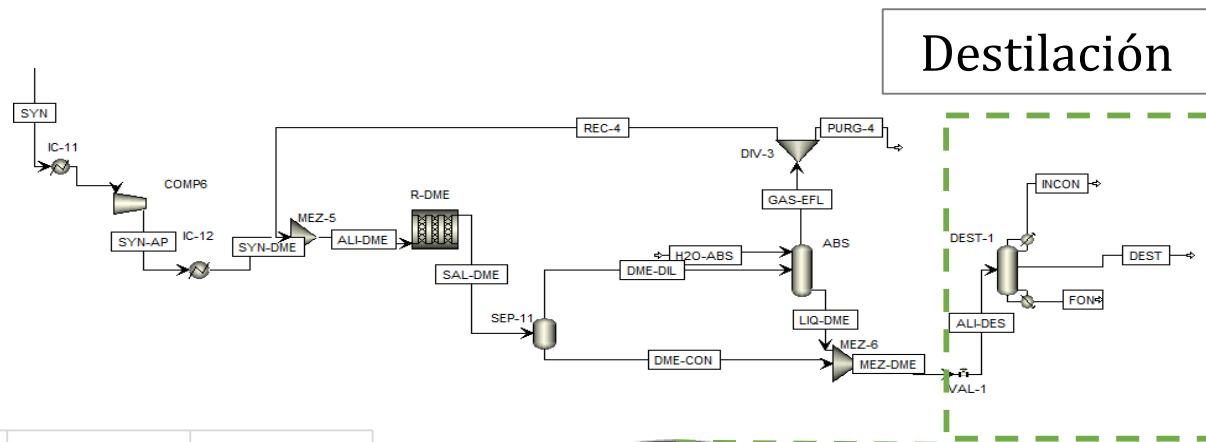
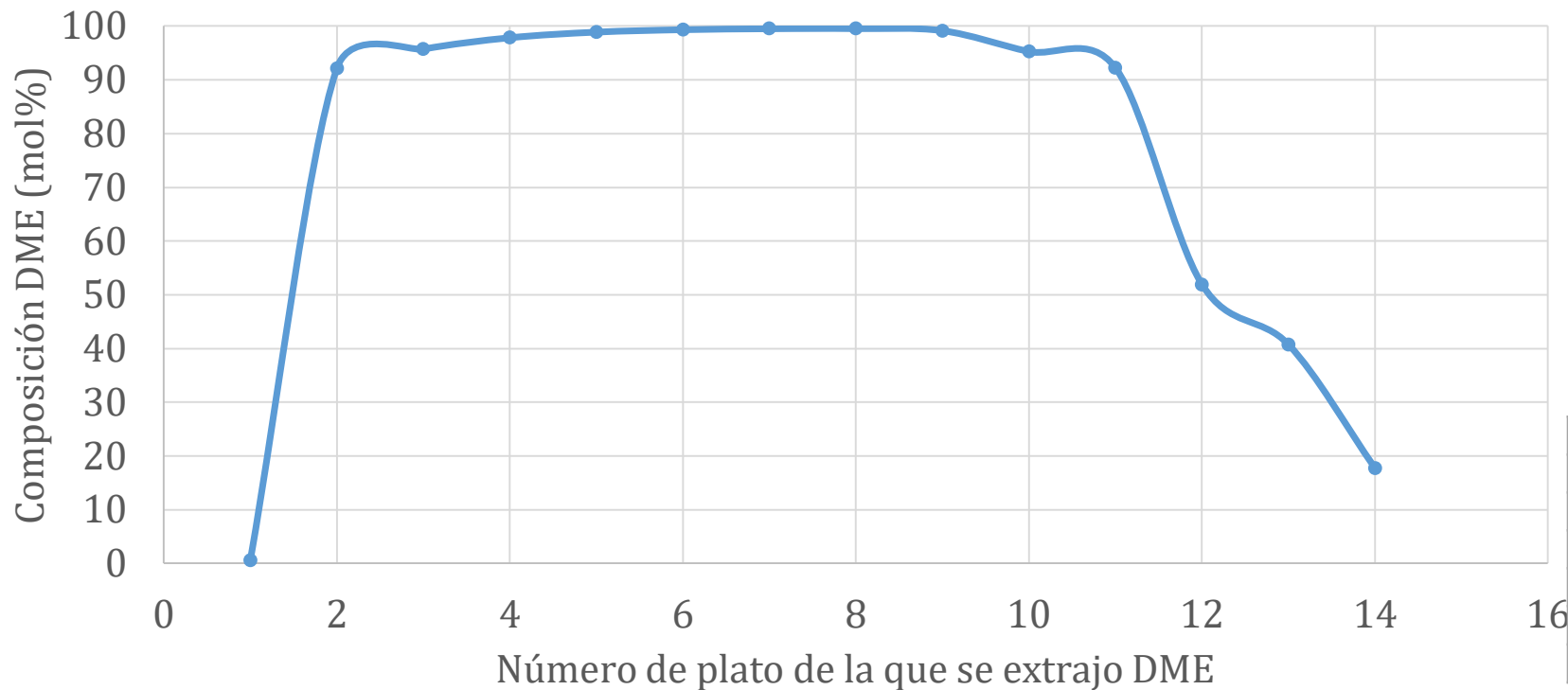


## Efecto del flujo de agua en la absorción de DME





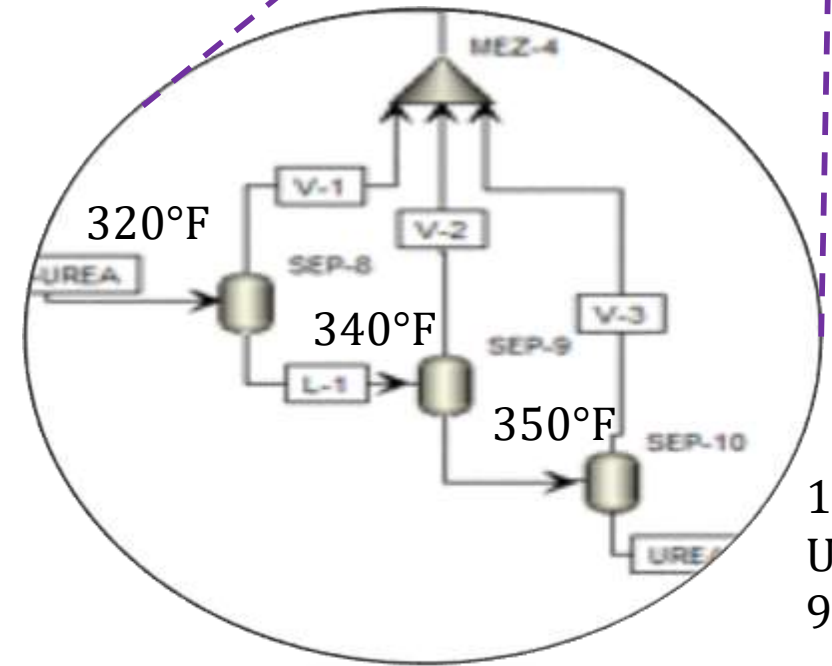
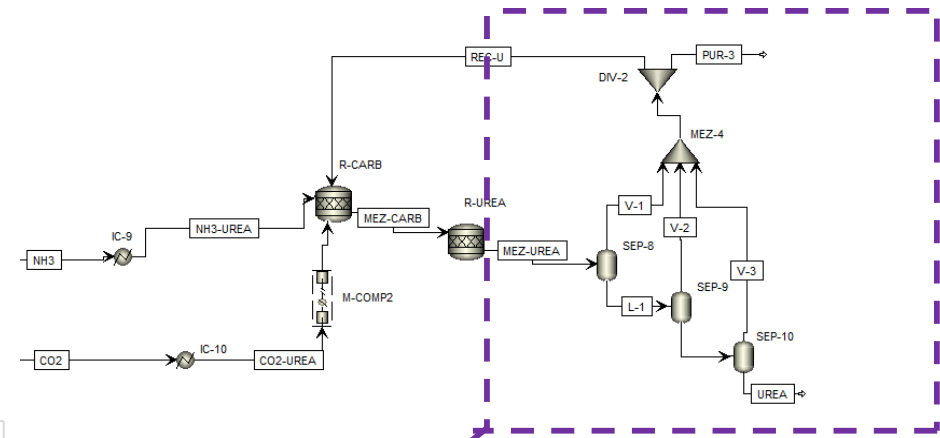
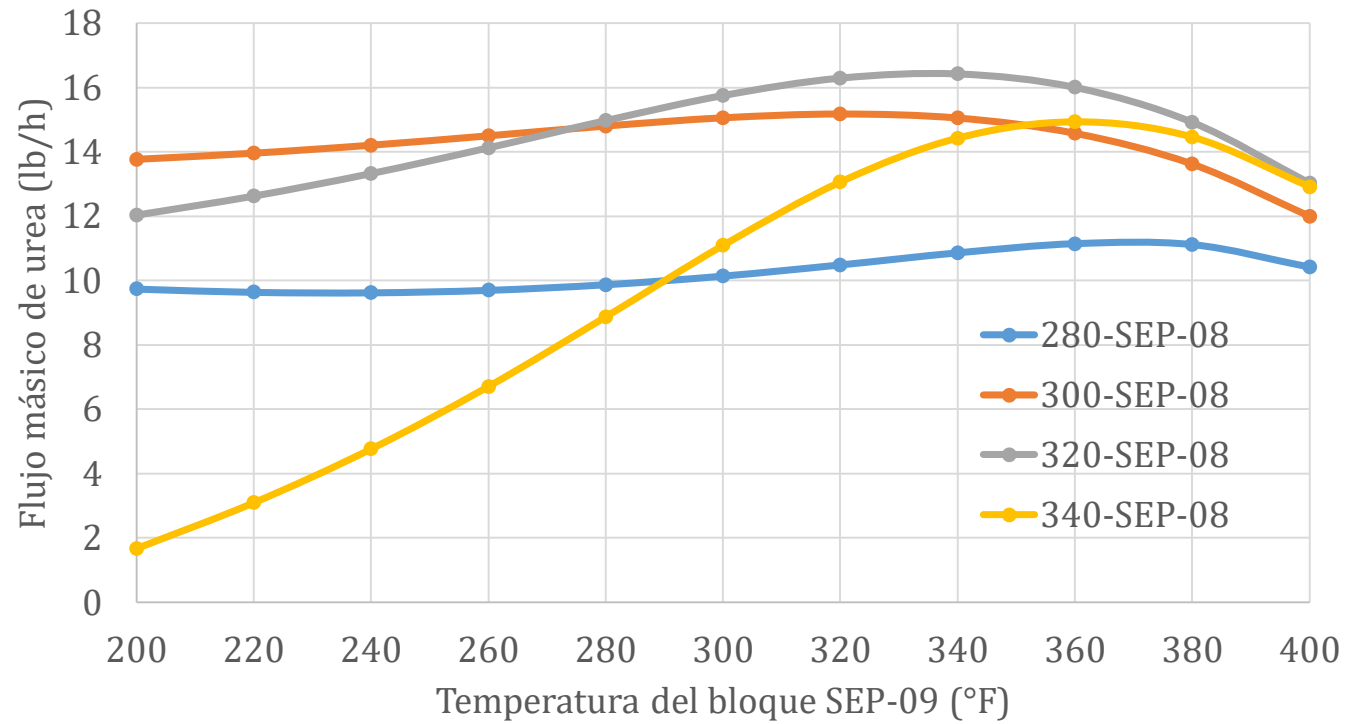
## Efecto de la etapa de extracción de DME



12 lb/h  
DME  
99%

Componente	Alimentación	Flujo molar		
		INCON	DEST	FONDO
DME	0,2672	0,0001	0,2636	0,0029
CO2	0,0358	0,0349	0,0008	0
CH4	0,0034	0,0034	2,82E-5	0
CH3OH	0,1039	0	0,0022	0,1016
H2O	3,5905	0	0,0001	3,5903

# Efecto de la temperatura en la purificación de urea



# CONCLUSIONES

- Los resultados indicaron que la temperatura favorable de gasificación está entre los 600-750°C, con una relación de vapor-biomasa entre 0,8-1,2; además la adición de carbonato de calcio aumentó considerablemente la cantidad de hidrógeno producido.
- Los resultados obtenidos muestran que para las gasificación catalítica de las muestras analizadas: banano, cacao, caña de azúcar, palma africana y el tallo de rosas se produjo un gas de síntesis rico en hidrógeno por encima del 85 %, la palma africana mostró el mayor contenido molar de hidrógeno en la composición del gas de síntesis, alcanzando un máximo de 94,75 %.
- Se determinó que la fuente de carbono mayoritaria, involucrada en la síntesis de metanol que ocurre en un reactor de lecho empacado utilizando un catalizador híbrido mixto de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , y  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  es el monóxido de carbono.
- Los resultados muestran que el flujo de agua ingresado en la columna de absorción influye en el contenido de DME en el efluente líquido, alcanzando un 99% de recuperación de DME en condiciones óptimas.
- La extracción de una corriente lateral en la columna de destilación óptima para maximizar la recuperación de dimetil éter se encuentra entre los platos 4-8. Siendo el 8vo plato la etapa que alcanza un contenido del 99,28% mol de DME.
- El proceso diseñado para la producción de urea a partir del hidrógeno sometido al proceso Haber-Bosch generado en la etapa de gasificación de la biomasa permitió obtener un producto del 99% de urea líquida.

# RECOMENDACIONES

- Utilizar datos reales sobre la composición de los desechos agroindustriales para la gasificación de los mismos y comparar esos resultados con la investigación elaborada.
- Se recomienda aplicar los resultados obtenidos de esta simulación en la industria, para aprovechar los gases producidos por la gasificación de la biomasa en la obtención de otros productos químicos.
- El simulador empleado permite trabajar con cualquier tipo de biomasa, por ello es recomendable modelar el mismo proceso para otras biomásas residuales que se encuentran en nuestro país.
- Es recomendable diseñar una red de intercambiadores de calor con el fin de aprovechar al máximo la energía producida y reducir los requerimientos de las utilidades.
- Con el modelo cinético propuesto para cada etapa, es recomendable realizar un estudio a escala de laboratorio para poder extrapolar los resultados a una escala piloto.

**GRACIAS POR SU ATENCIÓN**



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA