



Estudio para la simulación de una planta de biorefinación de biomasa lignocelulósica para producir amoniaco mediante el proceso Haber Bosch y la producción de dimetil éter (DME), a partir de desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi

Dias Cevallos, Roger Saul

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Ing. Luna Ortiz, Eduardo David

13 de abril del 2021



DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de unidad de integración curricular, “Estudio para la simulación de una planta de biorefinación de biomasa lignocelulósica para producir amoniaco mediante el proceso Haber Bosch y la producción de dimetil éter (DME), a partir de desechos agroindustrialesde la provincia de Cotopaxi” fue realizado por el señor Dias Cevallos, Roger Saul el cualha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitudde contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón porla cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 13 de abril



Firmado electrónicamente por:
EDUARDO
DAVID LUNA

Luna Ortiz, Eduardo David

C. C. 1802724912

Document Information

Analyzed document	TesisRoger.pdf (D101550693)
Submitted	4/14/2021 6:02:00 AM
Submitted by	Luna Ortiz Eduardo David
Submitter email	edluna@espe.edu.ec
Similarity	3%
Analysis address	edluna.espe@analysis.orkund.com

Sources included in the report

SA	PROCESO DE GASIFICACION.pdf Document PROCESO DE GASIFICACION.pdf (D92754699)	  2
W	URL: http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/15516/1/T-UCE-0017-IQU-002.pdf Fetched: 12/19/2020 8:37:40 AM	  4
J	Syngas for methanol production from gasification of palm residual/Potencial obtencion de gas de sintesis para la produccion de metanol a partir de la gasificacion de residuos de palma africana/Potencial obtencao de gas de sintesis para a producao de metanol a partir da gaseificacao de residuos de palmeira africana. URL: 0fb42817-3086-434e-aa39-9e3e86f1a68b Fetched: 3/10/2019 4:06:01 AM	  1
SA	Diego Tacuri tesis URKUND.docx Document Diego Tacuri tesis URKUND.docx (D95190605)	  1
J	SIMULATION OF HYDROGEN AND METHANOL PRODUCTION THROUGH RICE HUSK STEAM GASIFICATION URL: a548cd01-1b5f-4aa3-8db1-aba8b86aaae3 Fetched: 12/17/2020 5:58:26 PM	  1
W	URL: http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2540/1/TESIS%20-%20CA%C3%... Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	  2
W	URL: https://core.ac.uk/download/pdf/39151866.pdf Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	  1
SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / MANOBANDA_GEANINE_BIOCOMBUSTIBLES.pdf Document MANOBANDA_GEANINE_BIOCOMBUSTIBLES.pdf (D101550632) Submitted by: edluna@espe.edu.ec Receiver: edluna.espe@analysis.orkund.com	  1
W	URL: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/27803/tesisUPV9008.pdf?sequence=1 Fetched: 7/7/2020 8:12:45 PM	  1
W	URL: https://doi.org/10.4324/9781315723273 Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	  1



EDUARDO
DAVID LUNA



**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE PETROQUÍMICA**

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, Dias Cevallos, Roger Saul, con cédula de ciudadanía n°1003055546, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de unidad de integración curricular: Estudio para la simulación de una planta de biorefinación de biomasa lignocelulósica para producir amoniaco mediante el proceso Haber Bosch y la producción de dimetil éter (DME), a partir de desechosagroindustriales de la provincia de Cotopaxi es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 13 de abril

Dias Cevallos, Roger Saul

C.C.: 1003055546



DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo Dias Cevallos, Roger Saul, con cédula de ciudadanía n° 1003055546 ,autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de unidad de integración curricular: **Estudio para la simulación de una planta de biorefinación de biomasa lignocelulósica para producir amoníaco mediante el proceso Haber Bosch y la producción de dimetil éter (DME), a partir de desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi/nuestra responsabilidad.

Latacunga, 13 de abril

Dias Cevallos, Roger Saul

C.C.: 1003055546

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a:

A mis padres Jessenia y Manolo porque ellos han dado razón a mi vida, por sus consejos, su apoyo incondicional, su paciencia, todo lo que soy es gracias a ellos.

A mis abuelos, Mariana y Carlos quienes siempre confiaron en mí y a lo largo de mis estudios me alentaban constantemente a seguir adelante

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por confiar día a día y creer en mí y en mis expectativas.

Quiero agradecer también a todos mis maestros que compartieron sus grandes conocimientos y consejos.

Mi agradecimiento también va dirigido a mi asesor de tesis el Ing. David Luna por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como también haberme tenido toda la paciencia para guiarme durante el desarrollo de la tesis y a lo largo de toda la carrera, pero sobre todo por ser un amigo y maestro.

Y para finalizar también quiero agradecer a mis amigos Daniela, Geovanny, Fernanda, ya que gracias a su amistad y apoyo moral han aportado en mis ganas de seguir adelante en mi carrera profesional.

Tabla de contenidos

Carátula	1
Certificación.....	2
Reporte de Curiginal	3
Responsabilidad de autoría	4
Autorización de publicación.....	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimientos	7
Tabla de contenidos	8
Índice de tablas	12
Índice de figuras	14
Resumen.....	16
Abstract.....	18
Generalidades.....	20
Antecedentes.....	20
Planteamiento del problema	21
Justificación e importancia	24
Objetivos	25
Objetivo general.....	25
Objetivos específicos	26
Hipótesis	26

VARIABLES DE INVESTIGACIÓN.....	26
Variables independientes.....	26
Variables dependientes	26
MARCO TEÓRICO	27
Biomasa como materia prima para la síntesis de dimetil éter y urea	28
Gasificación	29
Secado	29
Pirolisis	30
Oxidación.....	30
Reducción	30
Uso del gas de síntesis.....	32
Producción de dimetil éter (DME).....	33
Producción de dimetil éter a partir de gas de síntesis.....	33
Modelado.....	36
Producción de urea.....	46
Producción de urea a partir de gas de síntesis	47
METODOLOGÍA.....	49
Modalidad de la investigación	49
Tipos de investigación.....	49
Investigación Exploratorio	49
Investigación Descriptiva.....	49

Investigación documental.....	50
Diseño de la investigación.....	50
Diseño Bibliográfico o documental.....	50
Marco experimental.....	50
Características del material lignocelulósico.....	51
Diagrama de flujo del proceso.....	54
Simulación de la gasificación.....	55
Consideraciones para la simulación.....	56
Selección de corrientes.....	57
Elección del paquete termodinámico.....	57
Corriente de entrada.....	58
Secado de la biomasa.....	58
Descomposición de la biomasa.....	59
Gasificación de la biomasa.....	60
Unidad de síntesis de amoníaco.....	62
Unidad de síntesis de urea.....	63
Análisis e interpretación de resultados y discusión.....	77
Resultados de la investigación.....	77
Efecto del catalizador.....	77
Efecto de la temperatura de gasificación.....	81

Efecto de la relación vapor/biomasa	83
Efecto de la relación CaO/biomasa	86
Efecto del flujo de agua en la absorción de DME.....	88
Efecto de la etapa de extracción de la corriente lateral	89
Efecto de la temperatura en la purificación de urea	90
Conclusiones y Recomendaciones	92
Conclusiones	92
Recomendaciones.....	94
Bibliografía	95

Índice de tablas

Tabla 1

Reacciones de gasificación 31

Tabla 2

Fuente de carbón para la síntesis de metanol por diferentes autores 35

Tabla 3

Constantes termodinámicas de equilibrio 44

Tabla 4

Constantes de adsorción 45

Tabla 5

Constantes cinéticas 46

Tabla 6

Características de la biomasa analizada..... 52

Tabla 7

Análisis inmediato y aproximado sin azufre 53

Tabla 8

Condiciones de operación del bloque SECADOR 59

Tabla 9

Condiciones de operación del bloque R-DME..... 66

Tabla 10

Constantes para la reacción de metanol a partir de CO..... 68

Tabla 11

Constantes para la reacción RGSW 70

Tabla 12

Constantes para la reacción de metanol a partir de CO₂..... 72

Tabla 13

Constantes para la reacción de deshidratación de metanol..... 74

Índice de figuras

Figura 1

Suministro de biomasa..... 28

Figura 2

Productos derivados del gas de síntesis 32

Figura 3

Producción de urea desde 1960 hasta la actualidad 47

Figura 4

Diagrama de flujo del proceso..... 54

Figura 5

Diagrama de flujo del proceso de gasificación 56

Figura 6

Unidad de síntesis de amoníaco..... 63

Figura 7

Unidad de síntesis de úrea..... 65

Figura 8

Unidad de síntesis de DME..... 66

Figura 9

Efecto de la temperatura de gasificación en la producción de hidrógeno..... 78

Figura 10

Efecto de la temperatura en el rendimiento de CaO y CaCO₃ para la muestra “banano”.

..... 79

Figura 11

Efecto de la temperatura de gasificación en la composición molar de hidrógeno..... 80

Figura 12

Efecto de la temperatura en la composición del gas de síntesis. 82

Figura 13

Efecto de la relación vapor/biomasa en la composición del gas de síntesis 84

Figura 14

Efecto de la relación CaO/biomasa 87

Figura 15

Efecto del flujo de agua en la absorción de DME 89

Figura 16

Efecto de la etapa de extracción de DME en la composición del producto lateral..... 90

Figura 17

Efecto de la temperatura en la purificación de urea..... 91

Resumen

En el presente estudio se detalla el diseño de una planta de biorrefinería de biomasa lignocelulósica para la obtención de dimetil éter (DME) y urea, a partir de gas de síntesis producido por la gasificación catalítica de residuos agroindustriales procedentes de la provincia de Cotopaxi. Para el desarrollo del trabajo se ingresó la composición de las diferentes muestras de biomasa: banano, cacao, caña de azúcar, palma africana y tallo de rosas, como corrientes iniciales del proceso. Se inició la fase de secado alcanzando una humedad del 5% y luego la gasificación catalítica de la biomasa. En este caso el CaCO_3 fue el catalizador utilizado junto con el vapor de agua como agente gasificante para estudiar la influencia de diversos factores en la composición del gas de síntesis como; la temperatura de gasificación, la relación biomasa-vapor, y la relación catalizador-biomasa. Los resultados mostraron que el uso del carbonato de calcio tiene la capacidad de mejorar notablemente el contenido de hidrógeno, a una temperatura entre 650-750°C. Además, se concluyó que la palma africana alcanzó la composición molar más alta de todas las muestras analizadas en la gasificación de la biomasa, siendo de 94,75% mol en condiciones óptimas. El 75% de hidrógeno producido es separado y enviado a la unidad de síntesis de amoníaco que se rige por el proceso Haber-Bosch. El dióxido de carbono necesario para la síntesis de urea es obtenido en la etapa de regeneración del catalizador. Los resultados mostraron que un tren de separación permite la producción de urea líquida al 99% en su composición molar. Por otro lado, en la síntesis de dimetil éter se propuso un método directo donde las reacciones de producción de metanol y deshidratación del mismo ocurre en el mismo reactor utilizando un catalizador híbrido de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, y

$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, a partir del gas de síntesis. El estudio realizado determinó que por medio de la absorción y la destilación se alcanzó una pureza del 99% el dimetil éter producido.

Palabras clave:

- **GASIFICACIÓN DE BIOMASA.**
- **GAS DE SÍNTESIS.**
- **PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.**
- **PRODUCCIÓN DE DIMETIL ÉTER.**
- **PRODUCCIÓN DE UREA.**

Abstract

This study details the design of a lignocellulosic biomass biorefinery plant to obtain dimethyl ether (DME) and urea from synthesis gas produced by catalytic gasification of agroindustrial wastes from the province of Cotopaxi. For the development of the work, the composition of the different biomass samples was entered: banana, cocoa, sugar cane, African palm and rose stalk, as initial streams of the process. The drying phase began, reaching a humidity of 5%, followed by the catalytic gasification of the biomass. In this case CaCO_3 was the catalyst used together with steam as the gasifying agent to study the influence of various factors on the composition of the synthesis gas such as; gasification temperature, biomass-to-steam ratio, and catalyst-to-biomass ratio. The results showed that the use of calcium carbonate has the ability to significantly improve the hydrogen content, at a temperature between 650-750°C. In addition, it was concluded that the African palm reached the highest molar composition of all the samples analyzed in the biomass gasification, reaching 94.75% mol at optimum conditions. The 75% of hydrogen produced is separated and sent to the ammonia synthesis unit, which is based on the Haber-Bosch process. The carbon dioxide required for urea synthesis is obtained in the catalyst regeneration stage. The results showed that a separation train allows the production of liquid urea at 99% molar composition. On the other hand, in the synthesis of dimethyl ether, a direct method was proposed where the methanol production and methanol dehydration reactions occur in the same reactor using a hybrid catalyst of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, and $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, from synthesis gas. The study determined that by absorption and distillation, 99% purity of the dimethyl ether produced was achieved.

Key words:

- **BIOMASS GASIFICATION.**
- **SYNTHESIS GAS.**
- **HYDROGEN PRODUCTION.**
- **DIMETHYL ETHER PRODUCTION.**
- **UREA PRODUCTION.**

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1 Antecedentes

El desarrollo de tecnologías, en las dos últimas décadas, ha sido enfocado en la búsqueda de procesos industriales que reemplacen los métodos convencionales para la obtención de productos químicos a partir de combustibles fósiles. Con el fin de afrontar el cambio climático asociado al calentamiento global el mayor desafío de crear nuevas tecnologías es, que deben ser capaces de cubrir con la demanda energética global y además reducir las emisiones de gases que aceleran el efecto invernadero como fue establecido en el Acuerdo de París.

Una posible fuente de energía es la biomasa, Lücking (2017) acota que “está disponible en casi todas partes y se puede almacenar y utilizar cuando sea necesario”. La biomasa es un sólido complejo generado en procesos naturales y antropogénicos, por ello se considera que, al estar distribuido por toda la superficie de la Tierra, está al alcance de todos.

Arora et al. (2017) menciona que “una ruta alternativa para la producción de amoníaco es la gasificación de la biomasa, que produce un gas de síntesis rico en hidrógeno”. La biomasa posee una baja densidad energética comparada con los combustibles fósiles, sin embargo, puede aumentar mediante su conversión a diversos combustibles como la gasolina, e incluso productos químicos como: metanol, amoníaco, urea, etanol, dimetil éter, ácido acético metil terbutil éter, formaldehído, entre otros; que son materias primas muy importantes en la industria química.

Varios estudios afirman que “el dimetil éter (DME) derivado de la biomasa como recurso energético sostenible, es un combustible neutro en carbono extremadamente prometedor” (Chang et al., 2012). La producción de DME parte del pretratamiento de la biomasa natural o residual para facilitar su transporte, luego se transforma por medio de procesos químicos en gas de síntesis que llega a una etapa donde se remueven impurezas para ingresar a la última fase del proceso donde se sintetiza el DME. Debido a las propiedades físicas que posee es un buen sustituto del diésel, generando menos emisiones de CO₂ que son convertidas en oxígeno por medio de la fotosíntesis en plantas manteniendo un balance neutro en carbono.

El método convencional para la producción de DME es realizado en dos etapas, sin embargo, Chang et al., (2012) afirma que la producción de DME a partir de biomasa en una única etapa sobre un catalizador híbrido, donde la reacción de síntesis de metanol y la deshidratación del mismo tiene lugar en un solo reactor, conlleva muchas ventajas técnicas y una considerable reducción de costos de producción. Por ello es relevante realizar un estudio sobre la transformación de la biomasa lignocelulósica en sustitutos de combustibles líquidos como el DME el cual proviene de una fuente renovable.

1.2 Planteamiento del problema

En el año 2015 la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en París, 197 países acordaron reducir las emisiones de gas invernadero y a mantener la temperatura media del sistema climático de la tierra por debajo de 2°C. La situación actual es preocupante porque está sobrepasando la barrera de 1,5°C por encima de niveles preindustriales mucho antes de llegar al año 2030, como fue previsto, aumentando el

riesgo a sequías extremas, incendios forestales, inundaciones y escasez de alimentos para miles de millones de personas.

Las emisiones de dióxido de carbono son los contribuidores primarios a largo plazo en afectar el cambio climático producidos por la combustión de carbón, petróleo y gas natural. Las emisiones que provienen del transporte terrestre constituyen una parte importante de la totalidad de las emisiones antropogénicas que aceleran el efecto invernadero. Aunque los motores a diésel generan menos CO_2 , que los motores a gasolina, se compensa con la cantidad de carbón negro particulado y materia orgánica asociada como hollín.

En Ecuador la producción petrolera ha jugado un papel de suma importancia, pues el hecho de que debe abastecer la demanda interna y además sus exportaciones permiten generar ingresos económicos al país. Sin embargo, la producción interna no logra satisfacer la demanda local por ello el gobierno se ha visto obligado a importar productos refinados.

Una economía como la de Ecuador donde dependen casi en su totalidad de combustibles fósiles como el carbón, el gas y el petróleo, tendrá más emisiones que una economía que dependa de energías de tipo renovable. Para el año 2019 las emisiones de gas de efecto invernadero fue de 39,058 Kton CO_2 , siendo el transporte el sector con mayores emisiones el cual es el principal demandante de energía que proviene de fuentes fósiles, este sector generó el 50,1% del total de emisiones de gas de efecto invernadero (Instituto de Investigación Geológico y energético, 2019).

Las emisiones totales de CO_2 en el Ecuador ascendieron a 336.4 kt en el año 2010. De este valor, el 72.1 % corresponde al tráfico vehicular y el 19.5 % a las

industrias. La generación per cápita de CO₂ del Cantón Latacunga al año 2010, para una población de 170 489 habitantes, fue de 1.97 t por habitante ese año (Ministerio de Ambiente, 2010).

Además del rol que desempeña la industria petrolera en la economía del país, el Ecuador se ha caracterizado por hacer uso de la actividad agrícola como una base de exportaciones en el país por más de dos siglos. En el año 2019 se registraron más de 24 millones de toneladas en la producción de cultivos agrícolas, de los cuales las principales fueron la caña de azúcar, el banano, la palma aceitera, el maíz, el arroz, el plátano, la papa, el cacao y el brócoli (MINISTERIO DE AGRICULTURA Y GANADERIA, 2019). Siendo una participación en términos reales del 7,71% en el PIB del año 2019.

A pesar de la contribución que tiene la agroindustria en la economía del país, existe la contraparte que es la generación de residuos por parte de la misma. Las materias primas se someten a procesos donde se transforman o se adecuan para darle un valor agregado, mediante diversas operaciones unitarias, generando una de las más importantes problemáticas ambientales, la alta producción de residuos.

Actualmente el país no dispone de datos oficiales que revelen la cantidad de residuos generados ni las características que poseen, sin embargo, es evidente que la gestión de desechos que las empresas llevan a cabo no es adecuada respecto a las consecuencias medioambientales que ocasionan.

Usualmente la gran parte son quemados de manera descontrolada o colocados en vertederos a cielo abierto, superficies de terrenos ya secos o vacíos, que por acción del viento contribuyen al bloqueo de cauces de ríos. A pesar de ello, dadas las características químicas que poseen, lo convierte en un recurso valioso para diferentes aplicaciones. Por

tal razón es la relevancia de una investigación que incentive el aprovechamiento de los residuos agroindustriales que crearían una solución a la problemática presentada y a su vez genera beneficios, alcanzando la reducción en la contaminación, y generando ganancias económicas.

1.3 Justificación e importancia

En el afán por encontrar diferentes fuentes de energía renovable que puedan reemplazar el uso de combustibles fósiles, la biomasa presenta numerosas ventajas que pueden cambiar el panorama actual energético.

El dimetil éter es un gas licuado con características similares al gas licuado de petróleo. Puede ser producido a partir de gas natural, crudo, carbón y material de interés; biomasa. Además, es un excelente y alternativo combustible para motores diésel con casi combustión libre de smoke. Esto no solo se debe a su temperatura baja de autoignición y su casi instantánea vaporización cuando es ingresado en los cilindros de combustión, sino por su alto contenido en oxígeno, además de la ausencia de enlaces carbono-carbono en su estructura molecular.

Sin embargo, debido a su alto número de cetano su velocidad de combustión es similar a combustibles de hidrocarburos, por ello no es adecuado para motores de combustión por chispa como la gasolina, pero si como sustituto para motores de combustión por compresión, que representan los automotores a diésel.

Por otro lado, mientras la población mundial sigue en aumento, existe gran presión en afrontar la escasez de recursos biológicos como la tierra de cultivo, el agua, y la energía que permitan un adecuado suministro de alimentos mientras se mantenga la integridad del ecosistema. La producción de cultivos se ha duplicado desde la revolución

verde, ocasionado por el crecimiento de la población y el elevado nivel de vida, y con ello el uso de fertilizantes, pesticidas y herbicidas.

El gran crecimiento en el consumo de urea como fertilizante en las dos últimas décadas es atribuido a las ventajas que proponen por encima de otros fertilizantes nitrogenados. Estas ventajas incluyen un alto contenido de nitrógeno de 45 a 46%. Un bajo costo de transporte, almacenamiento y de distribución, además presenta una alta solubilidad en agua, y fácil de manipular, es decir no representa peligro de explosión ni de incendio. Gracias a estas características que posee puede ser aplicado directamente en los suelos como un sólido o en solución.

De esta manera este estudio está enfocado en abarcar dos temáticas de interés, haciendo uso de un recurso que en el panorama actual no está siendo empleado para ningún fin, los residuos agroindustriales. El estudio de la conversión de la biomasa lignocelulósica hacia la producción de combustibles alternativos como el dimetil éter y la producción de urea como fertilizante propondrá un esquema base para la implementación de biorrefinerías en el futuro.

1.4 Objetivos

1.4.1 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.

1.4.2 Objetivos 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.

1.5 Hipótesis

El estudio del modelado de una planta de biorefinación de biomasa lignocelulósica para producir urea y dimetil éter aportará un esquema tecnológico para la implementación de biorrefinerías en la provincia de Cotopaxi a partir de desechos agroindustriales.

1.6 Variables de investigación

1.6.1 Variables independientes

Gasificación de la biomasa lignocelulósica.

1.6.2 Variables dependientes

Condiciones de operación que afectan la producción de urea y de dimetil éter (DME).

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

La biomasa se refiere a los materiales orgánicos derivados de plantas o animales, es decir, todos los materiales de origen biológico que no están fosilizados (Nzihou, 2020).

Singh et al. (2020) define la biomasa como un “combustible sólido renovable que se utiliza para la generación de electricidad y para satisfacer las necesidades de energía térmica doméstica e industrial “.

La biomasa puede ser dividida en dos grupos: La biomasa virgen que incluye biomasa terrestre como árboles, cultivos, verduras y frutas y la biomasa acuática la cual contiene algas y plantas acuáticas. El otro grupo conforma la biomasa a partir de residuos municipales, residuos agrícolas y residuos industriales.

Generalmente la biomasa virgen se obtiene fácilmente de las ramas, la madera, la paja, el estiércol y de residuos agrícolas. Puede quemarse directamente para obtener calor o generar electricidad, o ser fermentada para producir combustibles alcohólicos, o a su vez ser digerida anaeróbicamente para obtener biogás, e incluso gasificada para producir un gas de alto valor energético, todas estas aplicaciones lo vuelven una materia prima muy versátil en la industria (Rosillo-Calle et al., 2015).

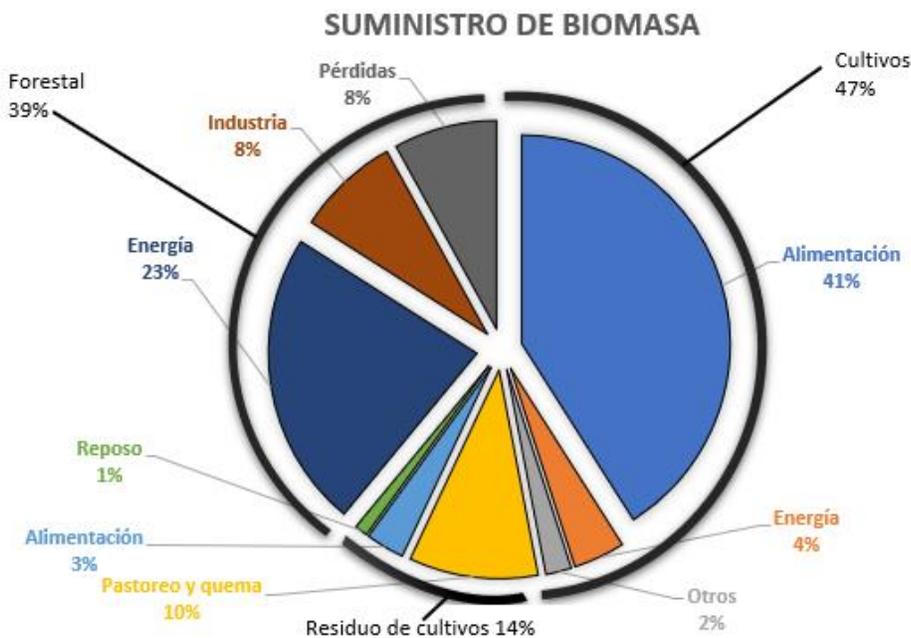
La biomasa en su forma bruta usualmente es quemada ineficientemente por ello se malgasta demasiada energía, para evitar dicho problema la alternativa es transformar la biomasa en productos con alta densidad energética.

2.1 Biomasa como materia prima para la síntesis de dimetil éter y urea

Generalmente la biomasa lignocelulósica utilizada para el proceso de gasificación debe estar seca y en estado sólido. El suministro global total de biomasa proviene de la agricultura y de los bosques que para el año 2015 fue de 11,9 billones de toneladas de materia seca anualmente de la cual el 61% proviene de la agricultura y el 39% restante de la silvicultura. De los cultivos agrícolas estos representan un 47% y de sus residuos únicamente el 14%. Lo que se puede evidenciar en la Figura 1 (Popp et al., 2021).

Figura 1

Suministro de biomasa



Nota. Suministro global de biomasa y usos por sectores en 2015. Adaptado de *Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand* (p.78), por Popp et al, 2021, New Biotechnology.

Los cultivos agrícolas se destinan a la alimentación humana y animal con un 41% de su total, un 4% a la energía y el restante 2% son residuos y semillas. Los residuos comprenden biomasa utilizada para pastoreo, para su quema, como alimentación y áreas de reposo para ganado.

Por otro lado, la producción de biomasa forestal representa un 39% del cual está constituido por leña empleada para la calefacción, cocina y generación de energía siendo un 23% del total, seguida de la madera utilizada para la fabricación de muebles, la industria papelera y de cartón con un porcentaje de 8% y pérdidas de un 8%.

2.2 Gasificación

La gasificación es un proceso que consiste en la conversión endotérmica de un combustible sólido a un combustible en fase gaseosa (Rosillo-Calle et al., 2015). El proceso de gasificación ocurre en cuatro etapas las cuales son:

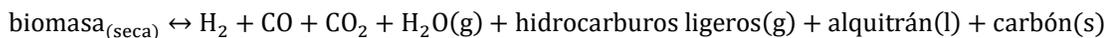
- 1- Secado.
- 2- Pirolisis.
- 3- Oxidación
- 4- Reducción.

2.2.1 Secado

El secado consiste en la evaporación de la humedad contenida en la materia prima., que ocurre por debajo los 150°C (Hamelinck et al., 2004).

2.2.2 Pirolisis

En esta etapa se produce la descomposición de la biomasa en gases, líquidos y sólidos presentados en la siguiente ecuación (Lücking, 2017).



2.2.3 Oxidación

Luego de descomponer la biomasa en sus componentes ocurren las reacciones que fragmentan la materia volátil y la gasificación del residuo sólido, donde los principales productos son CO_2 , CO y H_2O .

2.2.4 Reducción

Finalmente, el residuo de carbón remanente reacciona con vapor de agua y con el CO_2 . La composición del producto gaseoso es el resultado de la combinación de una serie de complejas reacciones competitivas las cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1*Reacciones de gasificación*

	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Oxidación	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Gas de agua	Primaria: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ Secundaria: $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$
Metanación	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Cambio de agua-gas (WGSR)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Reformado de vapor	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

Nota. Reacciones que influyen la gasificación de la biomasa. Adaptado de *The study of reactions influencing the biomass steam gasification process* (p.839), por Franco et al., 2003, Fuel.

El proceso de gasificación puede ser llevado a cabo en presencia de un agente gasificante como el aire, oxígeno puro o vapor de agua, a elevadas temperaturas entre 500 y 1400°C a presiones atmosféricas o elevadas hasta 33 bar. El efecto de la temperatura juega un rol sumamente importante, Ciferno & Marano, (2002) acotan que si las temperaturas superan los 1200°C los resultados esperados será: que no exista producción de metano, y se maximice la formación de hidrocarburos más pesados o de alquitrán. Rapagnà & Latif, (1997) indica que si la temperatura se encuentra en el rango entre 600

and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas (p.3), por Spath & Dayton, 2003, National Renewable Energy Laboratory.

2.4 Producción de dimetil éter (DME)

La producción mundial de DME se estima de 3 millones de toneladas anuales aproximadamente, y se realiza principalmente mediante la deshidratación del metanol (Fleisch et al., 2012). La mayor parte de la producción mundial de DME se encuentra actualmente en China. Japón, Corea y Brasil cuentan con importantes instalaciones de producción nuevas, y están previstas o en construcción importantes ampliaciones de capacidad en Egipto, India, Indonesia, Irán y Uzbekistán.

2.4.1 Producción de dimetil éter a partir de gas de síntesis

La producción de dimetil éter en una sola etapa se basa en la aplicación y el concepto del uso de un catalizador híbrido, donde dos catalizadores diferentes están dispersos en un reactor de lecho fluidizado. Los dos catalizadores son diferentes, pero son compatibles y catalizan tres reacciones paralelas: La hidrogenación del CO/CO₂ para producir metanol (1) y (2), las reacciones de cambio con agua (WGSR por sus siglas en inglés) (3) y por último la deshidratación del metanol (4).



Las reacciones (1), (2) y (3) tienen lugar sobre un catalizador de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, y la reacción (4) sobre $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Entre ellos, el catalizador Cu/ZnO es muy conocido por su alta actividad y selectividad para la reacción de síntesis de metanol. Un soporte como el Al_2O_3 puede aumentar aún más la actividad y la selectividad (Lim et al., 2009).

Numerosos estudios han reportado resultados sobre la cinética y los mecanismos para la síntesis de metanol sobre catalizadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Desafortunadamente aún no existe un acuerdo en la literatura sobre la cinética del proceso. Muchos artículos indican que la síntesis del metanol ocurre por la hidrogenación del monóxido de carbono, sin embargo, otros afirman que ocurre por la hidrogenación del dióxido de carbono, esto puede observarse en la Tabla 2.

Tabla 2

Fuente de carbón para la síntesis de metanol por diferentes autores

Autores	Fuente de Carbón	Adsorción de CO₂	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 ₂	-	Cu-Zn-Al
Klier et al. (1982)	CO+CO ₂	Si	Cu-Zn
Monnier et al. (1984)	CO	Si	Cu-Cr
Chinchen et al. (1984)	CO ₂	Si	Cu-Zn-Al
Villa et al. (1985)	CO	Si	Cu-Zn-Al
Liu eC al. (1985)	CO+CO ₂	Si	Cu-Zn
Seyfert and Luft (1985)	CO	Si	Cu-Zn-Al
Dybkjaer (1985)	CO ₂	Si	Cu-Zn-Cr

Nota: 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.

Por un lado, si existe la presencia de una cantidad pequeña de CO₂ es beneficiosa para la producción de metanol ya que promueve la oxidación parcial de cobre metálico. Sin embargo, también tiene un efecto inhibitor ya que se adsorbe en los sitios activos envenenando el catalizador. El agua por otro lado es una fuente que desempeña el papel

de desactivación del catalizador ocasionando la aglomeración de partículas de Cu sobre el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ y desactivando el γ - Al₂O₃ (Liuzzi et al., 2020).

2.4.2 Modelado

Numerosos modelos cinéticos son reportados en la literatura para describir la síntesis de metanol donde varían las condiciones de reacción, es decir, presión, temperatura, la composición de la alimentación y los catalizadores utilizados. Mientras unos estudios suponen la síntesis de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, existen otros que consideran se sintetiza a partir del dióxido de carbono.

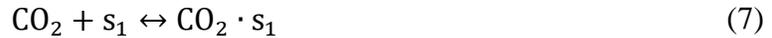
Cabe resaltar que cada estudio presenta puntos de vista contradictorios sobre la influencia de la fuente de carbono que afecta la síntesis de metanol, los cuales difieren en la identidad de los sitios activos en los catalizadores que contienen cobre para que ocurra la hidrogenación. Para evitar discrepancias entre la real fuente de carbono la solución propuesta es suponer la acción de ambas especies involucradas en la formación del metanol.

El modelo cinético que describe la producción de dimetil éter por la hidrogenación de dióxido de carbono y monóxido de carbono propuesto consiste en el mecanismo de Langmuir-Hinselwood-Houston-Watson (LHHW), donde se involucran las reacciones (1)-(3) sobre un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ (Graaf, Stamhuis, et al., 1988).

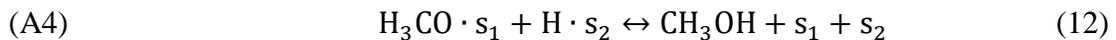
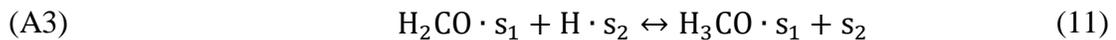
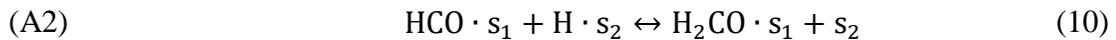
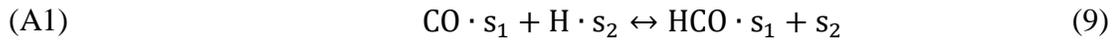
Las leyes de velocidad se basaron en el mecanismo dual LHHW, donde la adsorción es competitiva entre CO y CO₂ sobre cobre metálico y del mismo modo es competitiva para H₂ y H₂O sobre ZnO con la adsorción disociativa de hidrógeno, para temperaturas entre 210 y 275°C y presiones entre 15 y 50 bar.

A continuación, se presenta la deducción de las leyes de velocidad donde la letra s representa un sitio vacío.

Equilibrio de adsorción:



La reacción (1) será denotada como reacción (A).



Suponiendo que la reacción (A3) es el paso limitante de la reacción (A) las demás reacciones son elementales y se encuentran en equilibrio.

Para la reacción (5)

$$r_{\text{ADCO}} = k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} C_{v1} - k_{\text{CO}}^- C_{\text{CO} \cdot s_1}$$

Siendo

$$K_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}}}{k_{\text{CO}}^-}$$

$$r_{\text{ADCO}} = k_{\text{CO}} \left(P_{\text{CO}} C_{v1} - \frac{C_{\text{CO} \cdot s_1}}{K_{\text{CO}}} \right)$$

$$\frac{r_{\text{ADCO}}}{k_{\text{CO}}} \cong 0$$

$$C_{\text{CO} \cdot s_1} = K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} C_{v1} \quad (13)$$

Para la reacción (6)

$$r_{ADH_2} = k_{H_2} P_{H_2} C_{v2}^2 - k_{H_2}^- C_{H \cdot s_2}^2$$

Siendo

$$K_{H_2} = \frac{k_{H_2}}{k_{H_2}^-}$$

$$r_{ADH_2} = k_{H_2} \left(P_{H_2} C_{v2}^2 - \frac{C_{H \cdot s_2}^2}{K_{H_2}} \right)$$

$$\frac{r_{ADH_2}}{k_{H_2}} \cong 0$$

$$C_{H \cdot s_2} = P_{H_2}^{1/2} C_{v2} K_{H_2}^{1/2} \quad (14)$$

Para la reacción (7)

$$r_{ADCO_2} = k_{CO_2} P_{CO_2} C_{v1} - k_{CO_2}^- C_{CO_2 \cdot s_1}$$

Siendo

$$K_{CO_2} = \frac{k_{CO_2}}{k_{CO_2}^-}$$

$$r_{ADCO_2} = k_{CO_2} \left(P_{CO_2} C_{v1} - \frac{C_{CO_2 \cdot s_1}}{K_{CO_2}} \right)$$

$$\frac{r_{ADCO_2}}{k_{CO_2}} \cong 0$$

$$C_{CO_2 \cdot s_1} = K_{CO_2} P_{CO_2} C_{v1} \quad (15)$$

Para la reacción (8)

$$r_{ADH_2O} = k_{H_2O} P_{H_2O} C_{v2} - k_{H_2O}^- C_{H_2O \cdot s_2}$$

Siendo

$$K_{H_2O} = \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2O}^-}$$

$$r_{ADH_2O} = k_{CO} \left(P_{H_2O} C_{v2} - \frac{C_{H_2O \cdot s_2}}{K_{H_2O}} \right)$$

$$\frac{r_{ADH_2O}}{k_{CO}} \cong 0$$

$$C_{H_2O \cdot s_2} = K_{H_2O} P_{H_2O} C_{v2} \quad (16)$$

Para la reacción (A1)

$$r_{A1} = k_{A1} C_{CO \cdot s_1} C_{H \cdot s_2} - k_{A1}^- C_{HCO \cdot s_1} C_{v2}$$

Siendo

$$K_{A1} = \frac{k_{A1}}{k_{A1}^-}$$

$$r_{A1} = k_{A1} \left(C_{CO \cdot s_1} C_{H \cdot s_2} - \frac{C_{HCO \cdot s_1} C_{v2}}{K_{A1}} \right)$$

$$\frac{r_{A1}}{k_{A1}} \cong 0$$

$$C_{HCO \cdot s_1} = \frac{C_{CO \cdot s_1} C_{H \cdot s_2} K_{A1}}{C_{v2}} \quad (17)$$

Para la reacción (A2)

$$r_{A2} = k_{A2} C_{HCO \cdot s_1} C_{H \cdot s_2} - k_{A2}^- C_{H_2CO \cdot s_1} C_{v2}$$

Siendo

$$K_{A2} = \frac{k_{A2}}{k_{A2}^-}$$

$$r_{A2} = k_{A1} \left(C_{\text{HCO}\cdot s_1} C_{\text{H}\cdot s_2} - \frac{C_{\text{H}_2\text{CO}\cdot s_1} C_{v2}}{K_{A2}} \right)$$

$$\frac{r_{A2}}{k_{A2}} \cong 0$$

$$C_{\text{H}_2\text{CO}\cdot s_1} = \frac{C_{\text{HCO}\cdot s_1} C_{\text{H}\cdot s_2} K_{A2}}{C_{v2}}$$

$$C_{\text{H}_2\text{CO}\cdot s_1} = \frac{C_{\text{HCO}\cdot s_1} C_{\text{H}\cdot s_2} K_{A2}}{C_{v2}} \quad (18)$$

Para la reacción (A4)

$$r_{A4} = k_{A4} C_{\text{H}_3\text{CO}\cdot s_1} C_{\text{H}\cdot s_2} - k_{A4}^- P_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{v1} C_{v2}$$

Siendo

$$K_{A4} = \frac{k_{A4}}{k_{A4}^-}$$

$$r_{A4} = k_{A4} \left(C_{\text{H}_3\text{CO}\cdot s_1} C_{\text{H}\cdot s_2} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{v1} C_{v2}}{K_{A4}} \right)$$

$$\frac{r_{A4}}{k_{A4}} \cong 0$$

$$C_{\text{H}_3\text{CO}\cdot s_1} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{v1} C_{v2}}{C_{v2} C_{\text{H}\cdot s_2} K_{A4}} \quad (19)$$

Para la reacción (A3)

$$r_{A3} = k_{A3} C_{\text{H}_2\text{CO}\cdot s_1} C_{\text{H}\cdot s_2} - k_{A3}^- C_{\text{H}_3\text{CO}\cdot s_1} C_{v2}$$

Siendo

$$K_{A3} = \frac{k_{A3}}{k_{A3}^-}$$

$$r_{A3} = k_{A3} \left(C_{H_2CO \cdot s_1} C_{H \cdot s_2} - \frac{C_{H_3CO \cdot s_1} C_{v2}}{K_{A3}} \right) \quad (20)$$

A continuación, se reemplazan las ecuaciones (13), (14), (17) -(19) en (20), obteniéndose la siguiente ecuación.

$$r_{A3} = k_{A3} \left(P_{CO} P_{H_2}^{3/2} K_{CO} K_{H_2}^{3/2} C_{v1} C_{v2} K_{A1} K_{A2} - \frac{P_{CH_3OH} C_{v1} C_{v2}}{P_{H_2}^{1/2} K_{H_2}^{1/2} K_{A3} K_{A4}} \right) \quad (21)$$

Del mismo modo se utilizan las ecuaciones (13), (14), (17) -(19) para expresar las variables $K_{A3} K_{A4}$ en términos de K_{A1} y K_{A2} .

Además:

$$K_{eq1} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} P_{H_2}^2}$$

Se realiza un balance de sitios para expresar $C_{v1} C_{v2}$ en términos de las variables medibles. Se asume que la adsorción competitiva de monóxido y dióxido de carbono ocurre en el catalizador de Cu, mientras que el agua y el hidrógeno ocurre en el ZnO.

$$\begin{aligned} C_{T1} &= C_{v1} + C_{CO \cdot s_1} + C_{CO_2 \cdot s_1} \\ C_{T1} &= C_{v1} + K_{CO} P_{CO} C_{v1} + K_{CO_2} P_{CO_2} C_{v1} \\ C_{v1} &= \frac{C_{T1}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}} \end{aligned} \quad (22)$$

Similar ocurre para el balance de sitios del catalizador de ZnO.

$$\begin{aligned} C_{T2} &= C_{v2} + C_{H_2O \cdot s_2} + C_{H \cdot s_2} \\ C_{T2} &= C_{v2} + K_{H_2O} P_{H_2O} C_{v2} + P_{H_2}^{1/2} C_{v2} K_{H_2}^{1/2} \end{aligned}$$

$$C_{v2} = \frac{C_{T2}}{1 + P_{H_2}^{1/2} K_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (23)$$

Por lo tanto, la ley de velocidad final de la reacción (A3) es:

$$r_{A3} = \frac{k_{A3}' K_{CO} \left(P_{CO} P_{H_2}^{3/2} - \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2} K_{eq1}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left(1 + P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)} \quad (24)$$

La constante k_{A3}' se calculó de la siguiente manera:

$$k_{A3}' = k_{A3} k_{A2} k_{A1} C_{T1} C_{T2} K_{H_2}$$

La expresión (24) se puede simplificar dado el hecho de que el número de sitios vacíos 2 es despreciable lo que significa que:

$$1 \ll P_{H_2}^{1/2} K_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} P_{H_2O}$$

Por lo que el modelo final es expresado de la siguiente forma:

$$r_{A3} = \frac{k_{A3}' K_{CO} \left(P_{CO} P_{H_2}^{3/2} - \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{1/2} K_{eq1}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left(P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)} \quad (24)$$

Del mismo modo se derivaron las leyes de velocidad para las reacciones (B) y (C) suponiendo que las etapas controlantes son (B2) y (C3) según Graaf et al., (1988).

Obteniendo las siguientes leyes de velocidad.

$$r_{B2} = \frac{k_{B2}' K_{CO_2} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq2}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left(P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)} \quad (25)$$

$$r_{C3} = \frac{k_{C3}'K_{CO_2} \left(P_{CO_2} P_{H_2}^{3/2} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{3/2} K_{eq3}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \left(P_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} P_{H_2O} \right)} \quad (26)$$

Para la deshidratación de metanol representada por la ecuación (4) Hadipour & Sohrabi,(2008) proponen utilizar el modelo desarrollado por (Bercic & Levec, 1993) :

$$r_{DME} = \frac{k_4 K_{CH_3OH}^2 \left(C_{CH_3OH}^2 - \frac{C_{H_2O} C_{CH_3OCH_3}}{K_{eq4}} \right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O}' C_{H_2O} \right)^4} \quad (27)$$

Donde:

C_i = Concentración molar de la especie i

C_T = Concentración total de sitio

C_v = Concentración de sitio vacío

k_i = constante específica de velocidad de la especie i

k_i^- = constante específica inversa de velocidad de la especie

K_{eqi} = constante de equilibrio

K_i = constante de adsorción

P_i = Presión parcial de la especie i

r_i = velocidad de reacción

Las constantes termodinámicas de equilibrio fueron determinadas en un segundo estudio por Graff, H.G., Sijtsema, P. J.J.M., Stamhuis, E.J.,& Joosten, (1986) y por Mizsey et al., (2001) las cuales se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3

Constantes termodinámicas de equilibrio tomadas de (Graff, H.G., Sijtsema, P. J.J.M., Stamhuis, E.J., & Joosten, 1986) y (Mizsey et al., 2001)

Expresión	Unidades
$\log_{10}(K_{eq1}) = \frac{5139}{T} - 12,621$	K_{eq1} se encuentra en bar^{-2} y T en K
$\log_{10}(K_{eq2}) = \frac{5139}{T} - 12,621$	K_{eq2} es adimensional y T en K
$\log_{10}(K_{eq3}) = \frac{5139}{T} - 12,621$	K_{eq3} se encuentra en bar^{-2} y T en K
$K_{eq4} = 0,106 \exp\left(\frac{21858}{RT}\right)$	K_{eq4} es adimensional y T en K

En la Tabla 4 se pueden observar las constantes de adsorción para cada ley de velocidad

Tabla 4

Constantes de adsorción por (Graaf, Stamhuis, et al., 1988) *y por* (Bercic & Levec, 1993)

Expresión	Unidades
$K_{CO} = 2,16 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{46800}{RT}\right)$	bar ⁻¹ y T en K
$K_{CO_2} = 7,05 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{61700}{RT}\right)$	bar ⁻¹ y T en K
$\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}} = 6,37 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{84000}{RT}\right)$	bar ^{-1/2} y T en K
$K_{CH_3OH} = 5,35 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-17280}{RT}\right)$	adimensional y T en K
$K'_{H_2O} = 8,47 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{5070}{RT}\right)$	adimensional y T en K

Un tercer estudio realizado por Graaf, Winkelmann, et al., (1988) determinó la influencia de la transferencia de masa interna para así determinar los parámetros cinéticos. Los cuales se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5

Constantes cinéticas tomado de (Graaf, Winkelmann, et al., 1988) y (Bercic & Levec, 1993)

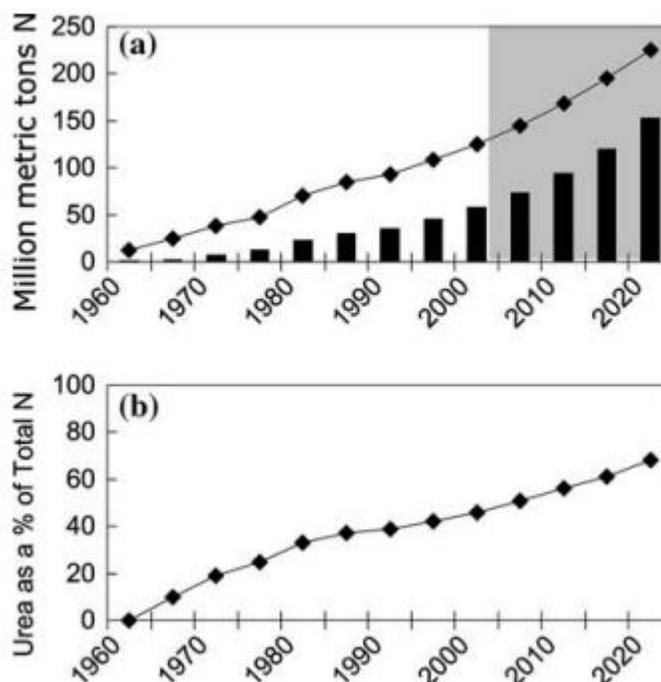
Expresión	Unidades
$k_{A3}' = 4,89 \times 10^7 \exp\left(\frac{-113000}{RT}\right)$	$\text{mol s}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{kg}_{cat}^{-1}$ y T en K
$k_{B2}' = 9,64 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-152900}{RT}\right)$	$\text{mol s}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{kg}_{cat}^{-1}$ y T en K
$k_{C3}' = 1,09 \times 10^5 \exp\left(\frac{-87500}{RT}\right)$	$\text{mol s}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{kg}_{cat}^{-1}$ y T en K
$k_4' = 5,35 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-17280}{RT}\right)$	$\text{kmol h}^{-1} \text{kg}_{cat}^{-1}$ y T en K

2.5 Producción de urea.

El uso de urea como fertilizante nitrogenado y como aditivo alimenticio ha aumentado en un factor de 100 veces en las últimas 4 décadas lo que se puede evidenciar en la Figura 3a.

Figura 3

Producción de urea desde 1960 hasta la actualidad



La proyección realizada por Ciferno & Marano, (2002) estimó una demanda de aproximadamente, según la Figura 3.a, de 180 millones de toneladas métricas totales de fertilizantes sintéticos nitrogenados para el año 2018, de las cuales el 55% corresponden únicamente al uso de urea, como se puede observar en la Figura 3.b.

Sin embargo la FAO-IFA (International Fertilizer Association), (2019) afirma que la demanda total de urea en 2018 fue de 172 millones de toneladas métricas.

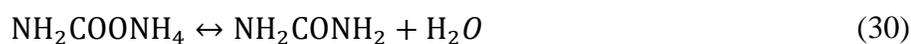
2.4.1 Producción de urea a partir de gas de síntesis

Siendo el amoníaco una de los reactivos necesarios para la síntesis de urea, es producido a través de los diferentes procesos químicos que existen; como la síntesis electroquímica indirecta y los reactores de membrana. Se seleccionó el más utilizado a

nivel industrial, el proceso Haber-Bosch. Dado, que la reacción (28) está limitada por el equilibrio termodinámico, su conversión se ve afectada y requiere un reciclo del gas sin reaccionar para elevar el rendimiento de amoníaco.



La urea es producida por la reacción de dióxido de carbono con amoníaco, generando un intermedio, carbamato de amonio, el cual es deshidratado en urea y agua.



La reacción (29) es rápida y altamente exotérmica, mientras que la reacción (30) es endotérmica y lenta. Ambas reacciones ocurren en fase líquida, con presiones de 13 hasta 15 MPa y temperaturas entre 170 y 200°C. La reacción (30) no alcanza la conversión completa de urea y los rangos van entre 50 y 80% , dependiendo del realación de flujos de amoníaco/dióxido de carbono que ingresan al reactor.

CAPITULO III

3. METODOLOGÍA

3.1 Modalidad de la investigación

La metodología de la investigación documental bibliográfica consiste en una recopilación de información exhaustiva donde se estudia el problema planteado con el propósito de ampliar y profundizar sus bases fundamentales, seguido de una interpretación que con apoyo de trabajos previos presentara una solución.

De esta manera, la metodología del presente trabajo de investigación utilizará métodos de investigación exploratoria y descriptiva, ya que las variables de estudio son de naturaleza bibliográfica.

3.2 Tipos de investigación

De acuerdo a los propósitos de la de investigación se determinará una serie de pasos, y métodos que se utilizarán para el desarrollo del proyecto.

3.2.1 Investigación exploratorio

Este tipo de investigación se planteará ya que el estudio de la simulación de una planta de biorefinación de biomasa lignocelulósica para producir urea y dimetil éter a partir de desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi es un tema sin estudio previo. Por este motivo es crucial estudiar los fundamentos que rigen la conversión de la biomasa a productos químicos.

3.2.2 Investigación descriptiva

Se planeará un tipo de investigación descriptiva con el fin de especificar condiciones de diseño y de operación de los diferentes equipos involucrados en la

simulación de una planta de biorrefinería para la producción de dimetil éter (DME) y urea a partir de desechos agroindustriales.

3.2.3 Investigación documental

Este tipo investigación es de suma importancia para este trabajo debido a que se fundamenta en la recopilación y la búsqueda de información, el análisis e interpretación de datos obtenidos de otros investigadores, los mismos que serán ser tomados a consideración para establecer las bases de un diseño de una planta de biorefinación de material lignocelulósico.

3.3 Diseño de la investigación

El diseño de la investigación hace referencia a las estrategias que se emplea para la resolución del problema presentado y generar información exacta e interpretable.

3.3.1 Diseño bibliográfico o documental

Se utilizarán como fuente de información trabajos escritos preliminares como tesis, artículos científicos, revistas y libros, los cuales serán de gran ayuda para la obtención de información que servirá para conocer los resultados de estudios previos, y a su vez establecerá las bases fundamentales del presente estudio que permitan solucionar la problemática planteada.

3.4. Marco experimental

El desarrollo del estudio de la simulación se realizó bajo las consideraciones presentadas a continuación donde se detallan la información necesaria para la elaboración

del diseño de un planta de biorefineria de material lignocelulosico para la producción de dimetil éter (DME) y urea.

3.4.1 Características del material lignocelulósico

Los valores utilizados en el presente estudio del proceso de gasificación de desechos agroindustriales son los correspondientes al análisis inmediato y elemental determinados por diferentes autores para las siguientes muestras: banano por Fernandes et al., (2013), cacao por Adjin-Tetteh et al., (2018), caña de azúcar por Varma & Mondal, (2016), palma africana por Mahmood et al., (2015) y el tallo de rosas por Bogale, (2017). Los cuales se encuentran detallados en la Tabla 6.

Tabla 6*Características de la biomasa analizada*

Muestra	Banano	Cacao	Caña de azúcar	Palma africana	Rosas
Análisis inmediato (%base seca)					
Humedad	8,3	11,07	5,4	5,18	8,33
Materia volátil	72,26	61,73	80,2	82,58	71,310
Carbono fijo	11,46	10,96	11,3	3,45	14,395
Cenizas	7,98	16,24	3,1	8,70	5,960
Análisis elemental (%)					
Carbono, C	43,5	48,7	44,86	42,08	48,5
Hidrógeno, H	6,3	0,75	5,87	7	5,8
Azufre, S	0,2	0,97	0,06	0	0,08
Nitrógeno, N	1,3	1,19	0,24	0,99	3,62
Oxígeno, O	48,7	48,39	48,97	49,93	42

Nota. Tabla adaptada de “Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source”, por Fernandes et al., (2013); “Industrial Crops & Products Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana”, por Adjin-Tetteh et al., 2018; “Characterisation and Potential Use of Biochar from Gasified Oil Palm Wastes”, por Mahmood et al., 2015; “Preparation of Charcoal Using Flower Waste”, por Bogale, 2017; “Physicochemical

Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis”, por Varma & Mondal, 2017.

Debido al bajo contenido de azufre presente en cada muestra se asume que es 0 y se realiza un nuevo cálculo de las composiciones elementales añadiendo también las cenizas como componente y cambiando la composición molar del análisis inmediato sin tomar en cuenta la humedad presente ya que el software requiere que el contenido de carbón fijo, materia volátil y cenizas sume 100, lo que se evidencia en la Tabla 7.

Tabla 7

Análisis inmediato y aproximado sin azufre

Muestra	Banano	Cacao	Caña de azucar	Palma africana	Rosas
Análisis inmediato (%base seca)					
Humedad	8,30	12,45	5,71	5,46	9,09
Materia volátil	78,80	69,41	84,78	87,09	77,79
Carbono fijo	12,50	12,32	11,95	3,64	15,70
Cenizas	8,70	18,26	3,28	9,27	6,50
Análisis elemental (%)					
Carbono, C	39,80	40,20	43,42	38,18	45,38
Hidrógeno, H	5,76	0,62	5,68	6,35	5,43
Nitrógeno, N	1,19	0,98	0,23	0,90	3,39
Oxígeno, O	44,55	39,94	47,39	45,30	39,30
Cenizas	8,70	18,26	3,28	9,27	6,50

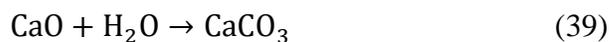
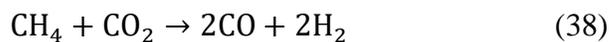
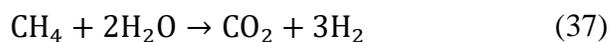
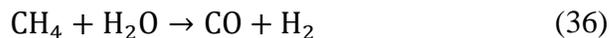
3.4.3 Simulación de la gasificación

En el simulador utilizado se resuelven las operaciones unitarias involucradas en el proceso las cuales se consideran como bloques y se resuelven de manera secuencial.

Cada proceso es modelado en base al siguiente orden:

- Seleccionar las propiedades termodinámicas y colocar los valores de flujo para las diferentes corrientes.
- Establecer las condiciones de operación en cada bloque.
- Identificar las operaciones y escoger los bloques que representen cada etapa.
- Ejecutar la simulación e interpretar los resultados.

En la Figura 5 se puede observar que todo el proceso consiste en 43 módulos y numerosas corrientes. La corriente (BIO-HUM) es especificada como una corriente no convencional y el análisis inmediato y elemental es ingresado. La biomasa es alimentada al bloque (DECOMP) con un pretratamiento que consiste en el secado de la materia prima. En el bloque (DECOMP) se descompone la corriente no convencional (BIO-DESC) en sus componentes convencionales. Para la simulación del sistema se definió una subrutina FORTRAN donde la distribución del rendimiento es utilizada para calcular el rendimiento. En el bloque (GASIFI) la biomasa reacciona con vapor para producir CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , H_2 . El CO_2 generado es absorbido por CaO para formar CaCO_3 sólido, el cual se separa y es alimentado al bloque (REGEN) donde se calcina a CaO para su realimentación.



3.4.3.2 Selección de corrientes

El simulador trabaja con dos formas en las que se pueden encontrar los componentes: componentes convencionales y no convencionales.

Los componentes convencionales son aquellos que tienen su fórmula química conocida. Por otro lado los componentes no convencionales no son compuestos químicos y no pueden ser caracterizados por su estructura molecular, sino que son especificados por su composición elemental. Las únicas propiedades que pueden ser calculadas son la entalpía y la densidad.

La biomasa es considerada un sólido no convencional ya que no puede participar en ninguna reacción y es la corriente de alimentación en el proceso de gasificación.

3.4.3.3 Elección del paquete termodinámico

Para seleccionar el paquete termodinámico que describa el comportamiento de las sustancias que intervienen en el proceso es fundamental analizar cuidadosamente el tipo de componentes y las condiciones de operación a las que se va a trabajar, pues los diferentes paquetes termodinámicos contienen las propiedades físicas de cada componente puro y el método de cálculo para obtener sus respectivas propiedades termodinámicas y de transporte de las mezclas.

La descomposición termoquímica de la biomasa por gasificación, da como resultado diferentes componentes que se encuentran en fase sólida y gaseosa. El modelo termodinámico seleccionado fue IDEAL, ya que se trabaja con presiones relativamente bajas, cercanas a la atmosférica, y con componentes puros, orgánicos y agua.

Para definir las propiedades de la biomasa se emplearon los modelos HCOALGEN y DCOALIGT, que son los modelos que permiten el cálculo de la entalpia y la densidad, respectivamente.

El modelo HCOALGEN requiere datos de ingreso conocido como el análisis inmediato, elemental y el contenido de azufre, denominados por el simulador como PROXANAL, ULTANAL y SULFANAL, respectivamente. Por otro lado el modelo DCOALIGT considera unicamente el análisis elemental y su contenido en azufre. Ambos modelos se basan en las ecuaciones proporcionadas por IGT (Institute of Gas Technology).

3.4.3.4 Corriente de entrada

La biomasa de se modeló como sólido no convencional con ayuda del análisis inmediato y elemental detallado en la Tabla 7, siendo un flujo de 100 lb/h a temperatura ambiente y una atmósfera de presión. Junto a la corriente de entrada se ingreso una corriente de nitrógeno, utilizado en la etapa de secado.

3.4.3.5 Secado de la biomasa

La materia prima de interés debe reducir su contenido de humedad previo a ingresar al reactor. Para ello se modea el proceso en un (RSTOIC) que simulará la etapa de secado junto un agente de secado, el nitrogeno. En la Tabla 8 se presentan

los datos requeridos por el bloque. Como se puede observar la variable DUTY hace referencia el trabajo necesario para producir la evaporación de agua.

Tabla 8

Condiciones de operación del bloque SECADOR

Datos	Unidades	Valor
Presión	Psia	14,7
Duty	Btu/h	0

El efluente del secador (BIO-SECA) contiene el gas inerte empleado para secar la biomasa, además el agua que se eliminó por ello se utilizó un separador (SEP-1) que permite la separación de los componentes ya mencionados.

3.4.3.6 Descomposición de la biomasa

El reactor de rendimiento (RYIELD) es utilizado en esta etapa con el fin de simular la descomposición de la biomasa seca en sus constituyentes, carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno. La corriente (BIO-SECA) ingresa al bloque (DECOM) en el cual por medio de una subrutina, (lenguaje FORTRAN), se ajustan los componentes de la biomasa en su composición elemental.

La particularidad de este tipo de reactor, es que no es necesario conocer la estequiometría, ni la cinética de la reacción, únicamente las condiciones de operación: presión de 14,7 psia, y la temperatura de 77°F. Además se debe incluir los valores del rendimiento, que serán calculados mediante el lenguaje FORTRAN suministrando las siguientes ecuaciones:

La variable (FACT) es considerada un factor para convertir el análisis elemental en base húmeda.

$$\text{FACT} = \frac{100 - \text{WATER}}{100} \quad (40)$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{WATER}}{100} \quad (41)$$

$$\text{ASH} = \frac{\text{ULT}(1)}{100} * \text{FACT} \quad (42)$$

$$\text{CARB} = \frac{\text{ULT}(2)}{100} * \text{FACT} \quad (43)$$

$$\text{H}_2 = \frac{\text{ULT}(3)}{100} * \text{FACT} \quad (44)$$

$$\text{N}_2 = \frac{\text{ULT}(4)}{100} * \text{FACT} \quad (45)$$

$$\text{O}_2 = \frac{\text{ULT}(7)}{100} * \text{FACT} \quad (46)$$

ULT(i) es una variable creada para que el bloque CALCULATOR denominado COMBUST, permite acceder a un vector de siete filas y una columna, que contiene en cada fila los valores ingresados por el usuario que corresponden al análisis elemental en base seca. La variable WATER corresponde al valor de humedad ingresado en el PROXANAL de la corriente de alimentación y al multiplicar la variable FACT por cada componente se procede a convertir de base seca, a base húmeda.

3.4.3.7 Gasificación de la biomasa

En el simulador utilizado el bloque (GASIFI), representa un reactor Gibbs (RGIBBS), el cual toma como corriente de alimentación la denominada BIO-DESC, y el cálculo de los productos de reacción se basa en el equilibrio químico y entre fases,

minimizando la energía de Gibbs, por ello no requiere la estequiometría de la reacción. Únicamente se deben proporcionar los datos de presión y temperatura, siendo 1382 °F y 14,7 psia.

Además de alimentar la biomasa previamente secada se ingresa un agente gasificante, vapor de agua, corriente (VAPOR-1), el cual es generado por la vaporización de la corriente (AGUA-1) que ingresa al intercambiador de calor (IC-4), donde la corriente efluente del reactor (PRO-FRI) transfiere su energía y produce vapor a 932°F y 14,7 psia de presión. También ingresa óxido de calcio (CaO) en estado sólido y a temperatura ambiente, el cual actúa como un catalizador, al reaccionar con CO₂ gaseoso producto de la gasificación de la biomasa y producir carbonato de calcio (CaCO₃) también en estado sólido, el cual en el bloque (SEP-2) se separan la mezcla gaseosa producto de la reacción que contiene CO₂, CO, CH₄, H₂O, H₂ de los componentes sólidos, y de las cenizas.

En el siguiente bloque (SEP-3) se procede a separar las cenizas y el carbonato de calcio. La corriente (CACO3), es enfriada a temperatura ambiente, para ingresar al bloque de regeneración del catalizador, llamado (REGEN). Representado en la Figura 5 como un (RSTOIC), donde a una presión de 14,7 psia y una temperatura de 1652°F, el carbonato de calcio (CaCO₃) se descompone CaO y en CO₂. El bloque (SEP-5) cumple la función de separar el CO₂ gaseoso y dirigirlo a la unidad de síntesis de urea, además existe otra corriente efluente del separador, (PUR-1) que corresponde a la purga del catalizador malgastado.

Finalmente, el óxido de calcio regenerado es enfriado en el bloque (IC-3) y mezclado con la corriente fresca (CAO-ALI) que nuevamente se alimentan al bloque (GASIFI).

Los gases separados en el bloque (SEP-2), llamado (GAS-CAL) son enfriados en el (IC-1) a temperatura ambiente y a la misma presión que ingresarán al último bloque, el bloque (SEP-4) que opera a 90°F y 14,7 psia de presión donde se condensará el agua en exceso. La corriente (SYNGAS) corresponde a un gas de síntesis rico en contenido de hidrógeno.

3.4.4 Unidad de síntesis de amoníaco

Una vez producido el gas de síntesis rico en hidrógeno, en la unidad de síntesis de amoníaco esquematizado en la Figura 6 se procede a separar el 75% del hidrógeno que contiene el gas de síntesis, como se puede observar se denomina corriente (H2). La corriente fresca de nitrógeno, (N2-2) a temperatura ambiente y presión atmosférica se mezcla en el bloque (MEZ-2) junto con la corriente (H2)

Seguidamente en el bloque, (M-COMP) la mezcla de nitrógeno e hidrógeno es comprimida a una presión de 2939 psia utilizando enfriadores entre cada etapa de compresión. La corriente (ALI-NH3) es ingresada al reactor de equilibrio (REQUIL) llamado (R-NH3), el cual es un bloque que calcula simultáneamente el equilibrio de fases y el equilibrio químico. Cabe mencionar que para la unidad de síntesis de amoníaco el paquete termodinámico seleccionado que describe el comportamiento más adecuado es CHAO-SEADER.

En el bloque (R-NH3) se especificó la presión de 2390 psia y una temperatura de 932 °F, además de la estequiometría de la reacción (47). Las corrientes efluentes del

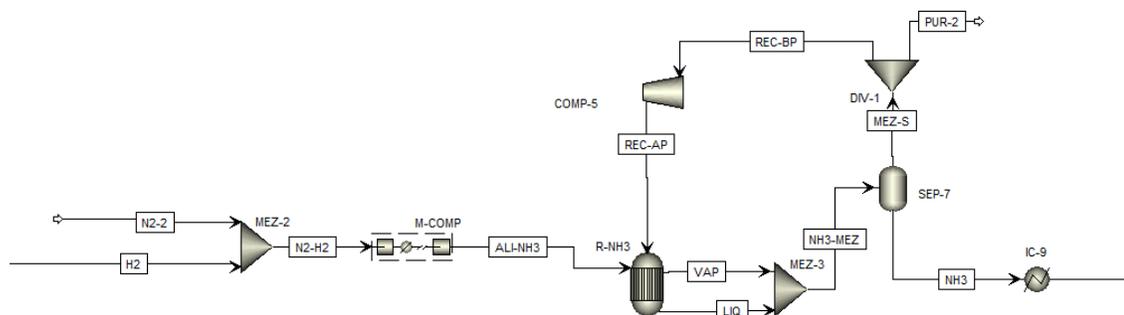
reactor (VAP) y (LIQ) se mezclan en el bloque (MEZ-3) para ingresar al bloque (SEP-7) donde se separa el amoníaco producido en el reactor de los reactivos que no reaccionaron, las condiciones de operación para la separación fueron a -28°F y 2005 psia. La corriente (NH₃) es el producto final de la unidad de síntesis de amoníaco.

Por otro lado la corriente (MEZ-S), hace referencia la mezcla de nitrógeno e hidrógeno que no reaccionó, que serán recirculados al reactor. Para ello primero ingresa al bloque (DIV-1), donde el 10% de la mezcla ingresada es eliminada en una corriente de salida, (PUR-2). Finalmente los gases son comprimidos nuevamente a 2390 psia y realimentados al bloque (R-NH₃).



Figura 6

Unidad de síntesis de amoníaco



3.3.5 Unidad de síntesis de urea

En la Figura 7 se puede evidenciar el diagrama de flujo de la unidad de síntesis de urea. Dada la naturaleza de los componentes que están involucrados y las condiciones a las que se trabaja en esta etapa el paquete termodinámico seleccionado es SR-POLAR. El dióxido de carbono separado en la unidad de gasificación producto de la regeneración del óxido de calcio, denominado como la corriente (CO₂), se encuentra a 900°F y 14,7 psia.

Es enfriado a 100°F para ingresar al bloque (M-COMP2) el cual es un bloque donde se comprime la corriente a la presión del reactor (R-CARB) en cuatro etapas.

Por otro lado la corriente (NH₃) ya se encuentra a 2005 psia que es la presión a la que trabaja el reactor, únicamente se calienta por medio del (IC-9) hasta alcanzar una temperatura de 100 °F. El bloque (R-CARB) es un reactor estequiométrico, donde se especificó las condiciones de operación de 338°F y 2005 psia de presión. Además se detalló la estequiometría de la reacción (48) y la conversión del amoníaco siendo de un 60%.



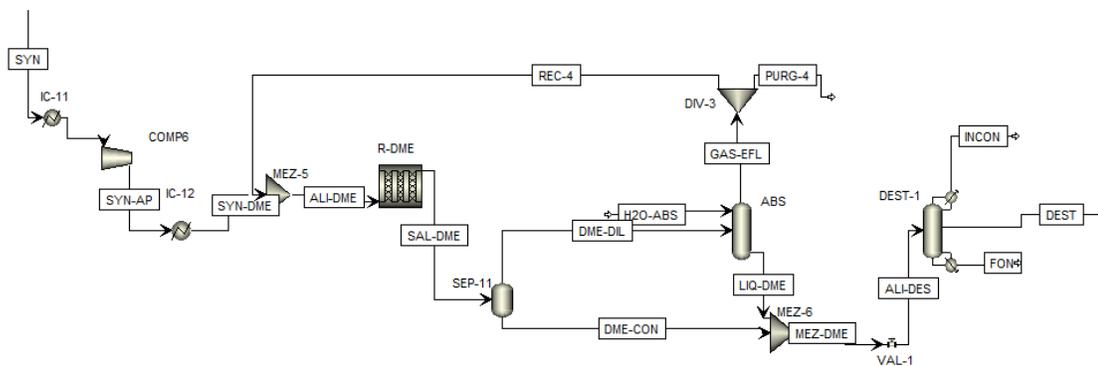
La corriente (MEZ-CARB), ingresa al bloque (R-UREA), donde ocurre la deshidratación del carbamato de amonio. Este bloque también está modelado por reactor estequiométrico, siendo las condiciones de operación 170,4°F y 2005 psia de presión. Siguiendo una conversión del 90% con respecto al carbamato de amonio expresado en la ecuación (25).

La corriente resultante (MEZ-UREA) ingresa a una serie de separadores, (SEP-8), (SEP-9) y (SEP-10) donde se recupera amoníaco, dióxido de carbono y carbamato de amonio que no reaccionaron que serán recirculados al proceso. Cada etapa de separación trabaja a diferentes condiciones siendo 340°F, 320°F y 350°F las temperaturas especificadas y 397 , 14,7, 11,6 psia las presiones, respectivamente para cada equipo.

Las corrientes (V-1), (V-2) y (V-3) son mezclados en el bloque (MEZ-4), que después ingresan en (DIV-2) el cual es un bloque donde la corriente se fragmenta en dos

Figura 8

Unidad de síntesis de DME



El paquete termodinámico que describe el comportamiento de esta etapa es denominado BWR-LS. En la Tabla 10 se presentan las condiciones de operación del bloque R-DME.

Tabla 9

Condiciones de operación del bloque R-DME

Condiciones	Datos
Reactor con temperatura específica	428 °F
Dimensiones del reactor	
Largo	82 ft
Diámetro	6,56 ft
Presión	580 psia
Fracción de vacío del lecho	0,41
Densidad del catalizador	27,46 lb/ft ³

Los parámetros cinéticos que se muestran en las Tablas 10-14 fueron usados para modelar el mecanismo de Langmuir-Hinselwood-Houston-Watson (LHHW) de acuerdo a las ecuaciones (50)-(53)

$$r = \frac{(\text{factor cinético}) \times (\text{expresión de la fuerza impulsora})}{(\text{término de adsorción})} \quad (50)$$

$$\text{factor cinético} = k \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{\left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (51)$$

$$\text{expresión de la fuerza impulsora} = K_1 \prod C_i^a - K_2 \prod C_i^b \quad (52)$$

$$\text{término de adsorción} = \sum K_i \left(\prod C_i^Y \right) \quad (53)$$

En la Tabla 10 se muestran los valores ingresados que describen la cinética de la reacción (1).

Tabla 10*Constantes para la reacción de metanol a partir de CO*

		k:1 E:0		
Factor cinético		Fase de la reacción: vapor Base de reacción: Cat(wt)		
Término 1				
Base:		Presión parcial		
Exponentes de la reacción				
	CO	1		
	H ₂	1,5		
	CH ₃ OH	0		
Coefficientes				
	A	B	C	D
Fuerza impulsora	6,9624	-7966,3	0	0
Término 2				
		Base: Presión parcial		
Exponentes de la reacción				
	CO	0		
	H ₂	-0,5		
	CH ₃ OH	1		
Coefficientes				
	A	B	C	D
	36,02	-19799,3	0	0

Constantes para la reacción de metanol a partir de CO (continuación)

Exponente de adsorción		1					
Componente	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
H ₂	0,5	0,5	0,5	0	0	0	
CO	0	1	0	0	1	0	
CO ₂	0	0	1	0	0	1	
H ₂ O	0	0	0	1	1	1	
Adsorción	Constantes de adsorción						
Term:	1	2	3	4	5	6	
A	0	-10,74	-14,16	-18,87	-29,61	-33,06	
B	0	5631,76	7424,78	10108,3	15740,1	17533,1	
C	0	0	0	0	0	0	
D	0	0	0	0	0	0	

En la Tabla 11 se muestran los valores ingresados que describen la cinética de la reacción (2).

Tabla 11*Constantes para la reacción RGSW*

Factor cinético		k:1 E:0		
		Fase de la reacción: Vapor Base de reacción: Cat(wt)		
Término 1				
Base: Presión parcial				
Exponentes de la reacción				
	CO ₂	1		
	H ₂	1		
	CO	0		
	H ₂ O	0		
Coefficientes				
	A	B	C	D
Fuerza impulsora	13,42	-10974,4	0	0
Término 2				
Base: Presión parcial				
Exponentes de la reacción				
	CO ₂	0		
	H ₂	0		
	CO	1		
	H ₂ O	1		
Coefficientes				
	A	B	C	D
	18,09	-6201,47	0	0

Constantes para la reacción RGSW (continuación)

Exponente de adsorción		1					
Componente	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
H ₂	0,5	0,5	0,5	0	0	0	
CO	0	1	0	0	1	0	
CO ₂	0	0	1	0	0	1	
H ₂ O	0	0	0	1	1	1	
Adsorción	Constantes de adsorción						
Term:	1	2	3	4	5	6	
A	0	-10,74	-14,16	-18,87	-29,61	-33,06	
B	0	5631,76	7424,78	10108,3	15740,1	17533,1	
C	0	0	0	0	0	0	
D	0	0	0	0	0	0	

En la Tabla 12 se muestran los valores ingresados que describen la cinética de la reacción (3).

Tabla 12*Constantes para la reacción de metanol a partir de CO₂*

		k:1 E:0		
Factor cinético		Fase de la reacción: Vapor Base de reacción: Cat(wt)		
	Término 1			
		Base: Presión parcial		
	Exponentes de la reacción			
		CO ₂	1	
		H ₂	1,5	
		CH ₃ OH	0	
		H ₂ O	0	
	Coefficientes			
		A	B	C
Fuerza impulsora		-2,566	-3104,69	0
		D	0	
	Término 2			
		Base: Presión parcial		
	Exponentes de la reacción			
		CO ₂	0	
		H ₂	-1,5	
		CH ₃ OH	1	
		H ₂ O	1	
	Coefficientes			
		A	B	C
		21,81	-10164,4	0
		D	0	

Constantes para la reacción de metanol a partir de CO₂ (continuación)

Exponente de adsorción		1					
Componente	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
H₂	0,5	0,5	0,5	0	0	0	
CO	0	1	0	0	1	0	
CO₂	0	0	1	0	0	1	
H₂O	0	0	0	1	1	1	
Adsorción	Constantes de adsorción						
Term:	1	2	3	4	5	6	
A	0	-10,74	-14,16	-18,87	-29,61	-33,06	
B	0	5631,76	7424,78	10108,3	15740,1	17533,1	
C	0	0	0	0	0	0	
D	0	0	0	0	0	0	

En la Tabla 13 se muestran los valores ingresados que describen la cinética de la reacción (4).

Tabla 13*Constantes para la reacción de deshidratación de metanol*

		k:1 E:0		
Factor cinético		Fase de la reacción: Vapor Base de reacción: Cat(wt)		
	Término 1			
		Base: Molaridad		
	Exponentes de la reacción			
	CH ₃ OH	2		
	CH ₃ OCH ₃	0		
	H ₂ O	0		
	Coefficientes			
	A	B	C	D
Fuerza impulsora	15,02	-340	0	0
		Término 2		
		Base: Molaridad		
	Exponentes de la reacción			
	CH ₃ OH	0		
	CH ₃ OCH ₃	1		
	H ₂ O	1		
	Coefficientes			
	A	B	C	D
	17,26	-2970,3	0	0

Constantes para la reacción de deshidratación de metanol (continuación)

Exponente de adsorción		4		
Componente	T1	T2	T3	
CH ₃ OH	0	0,5	0	
CO	0	0	1	
Adsorción		Constantes de adsorción		
Term:	1	2	3	
A	0	-3,06	-2,46	
B	0	4243,5	5070	
C	0	0	0	
D	0	0	0	

La corriente (SAL-DME) ingresa al (SEP-11) que opera a 104 °F y 290 psia donde ocurre una vaporización parcial del efluente del bloque (R-DME). Las corrientes gaseosa (DME-DIL) ingresa al bloque (ABS) el cual es un módulo que simula una columna de absorción donde el absorbente es la corriente (H₂O-ABS) que contiene agua a una temperatura de 104°F y 290 psia. La columna tiene 8 etapas.

La corriente (GAS-EFL) emerge del tope de la columna para ser dirigido al bloque DIV-3 donde el 50% de la corriente es eliminado como (PURG-4), y el resultante es recirculado nuevamente al bloque (R-DME).

En el fondo de la columna de absorción la corriente (LIQ-DME) es enviada al bloque (MEZ-6) donde es mezclada con la corriente (DME-CON) resultante del bloque (SEP-11). La válvula (V-1) donde se reduce la presión a 204 psia.

Finalmente la corriente (ALI-DES) ingresa al bloque (DEST-1) en la etapa 12 de un total de 15. La columna de destilación opera a 199,24 psia y tiene una corriente lateral ubicada en la etapa 8 donde se extrae el DME como producto final.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de la investigación

El modelo descrito ha sido utilizado para llevar a cabo análisis de sensibilidad. Los efectos de la temperatura de gasificación, la relación vapor-biomasa, y la relación CaO-biomasa son analizados en la composición del gas de síntesis generado y del mismo modo el rendimiento de dimetil éter y urea son discutidos a continuación.

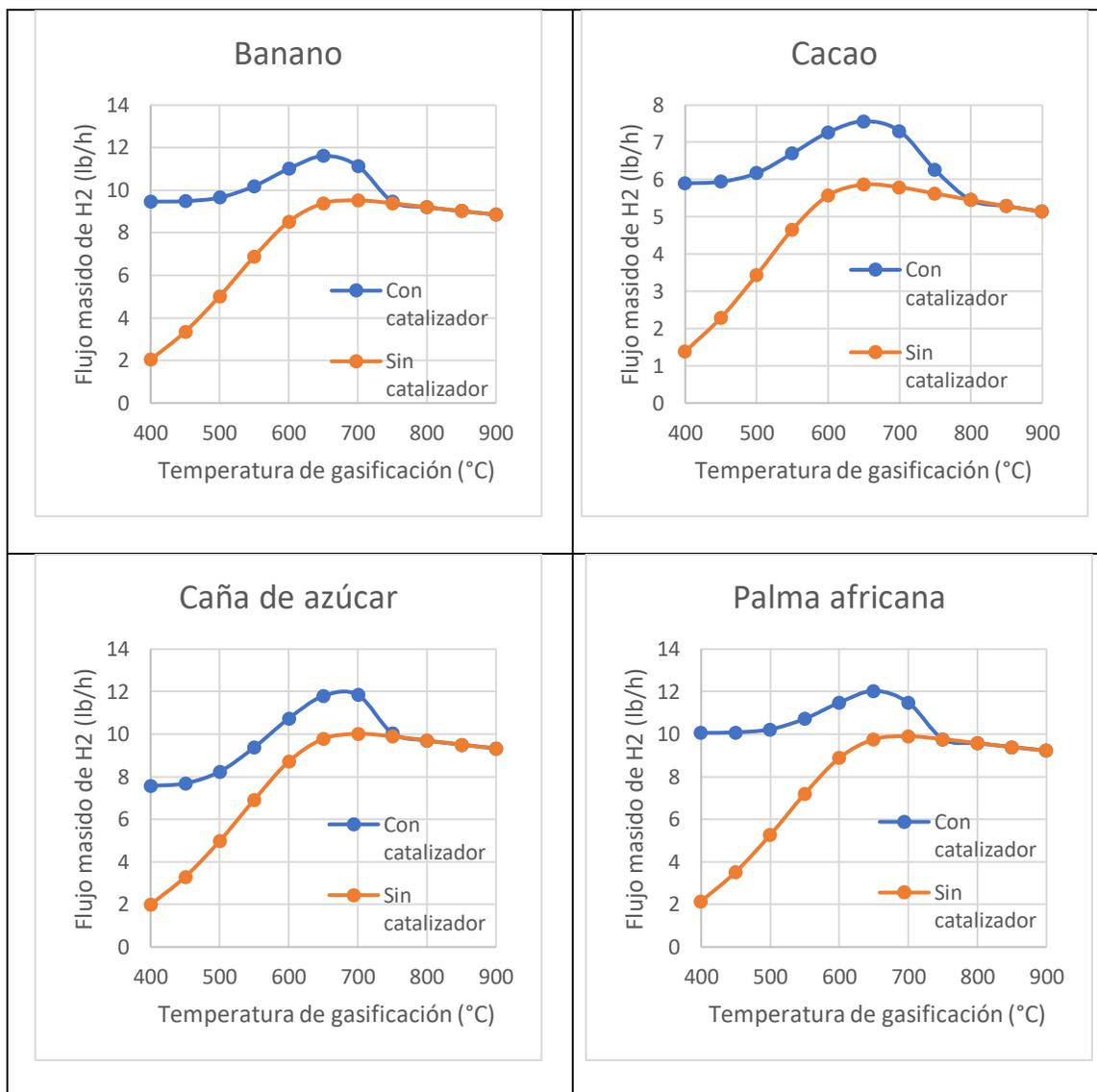
4.2 Efecto del catalizador

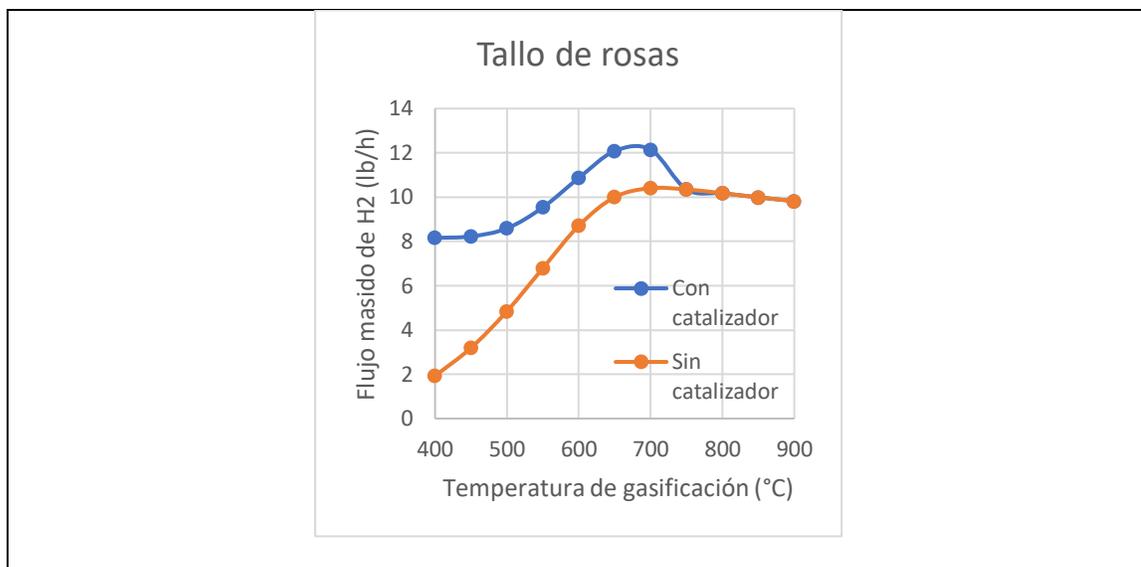
En el caso de estudio bajo las condiciones de la relación CaO/biomasa igual a 1,5, la relación vapor-biomasa igual a 1, y una presión de 14,7 psia la temperatura de gasificación fue analizada entre 500 y 900°C. El efecto de la temperatura de gasificación y la producción de hidrógeno se muestra en las Figuras 9 y 11. Los resultados muestran que el rendimiento de hidrógeno es mayor en presencia del catalizador y entre los 500 y 700°C, siendo una producción máxima de 11,92 lb/h. A temperaturas por debajo de los 700 °C, se alcanza la mayor concentración de hidrógeno, esto es producido por la acción del óxido de calcio (CaO) que actúa como un catalizador que se regenera en el bloque (REGEN), debido a la absorción en función del CaO, la reducción de CO₂ promueve el equilibrio de la reacción (55) y (56) en dirección donde la producción de H₂ es favorecida. Como resultado el contenido de hidrógeno aumenta significativamente. Sin embargo, el contenido de hidrógeno decrece notablemente con el incremento de la temperatura por encima de los 800°C. Esto se debe a que el carbonato de calcio CaCO₃ sólido en el bloque (GASIFI) se descompone gradualmente con el aumento de la temperatura de gasificación

hasta que se descompone totalmente a la temperatura de 900°C como se indica en la Figura 10. Esto significa que la absorción en función de CaO ya no es efectiva.

Figura 9

Efecto de la temperatura de gasificación en la producción de hidrógeno





El análisis del efecto de la temperatura de gasificación sobre la descomposición del CaCO_3 presentan ligeras variaciones debido a la composición elemental de cada muestra, sin embargo, todos los ensayos coinciden que por encima de los 650°C empieza la descomposición del carbonato de calcio, lo que se evidencia en la Figura 10.

Figura 10

Efecto de la temperatura en el rendimiento de CaO y CaCO_3 para la muestra "banano".

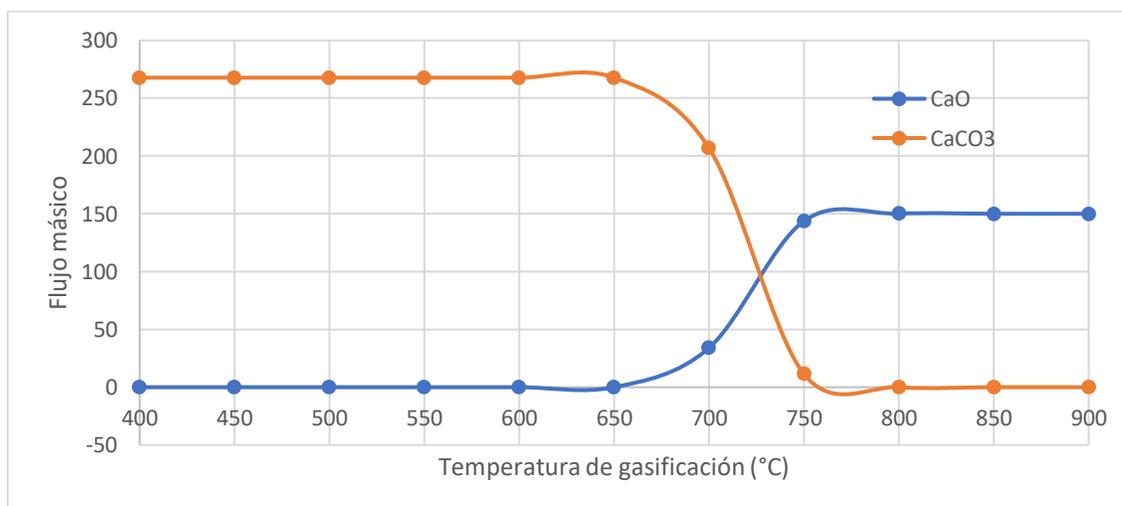
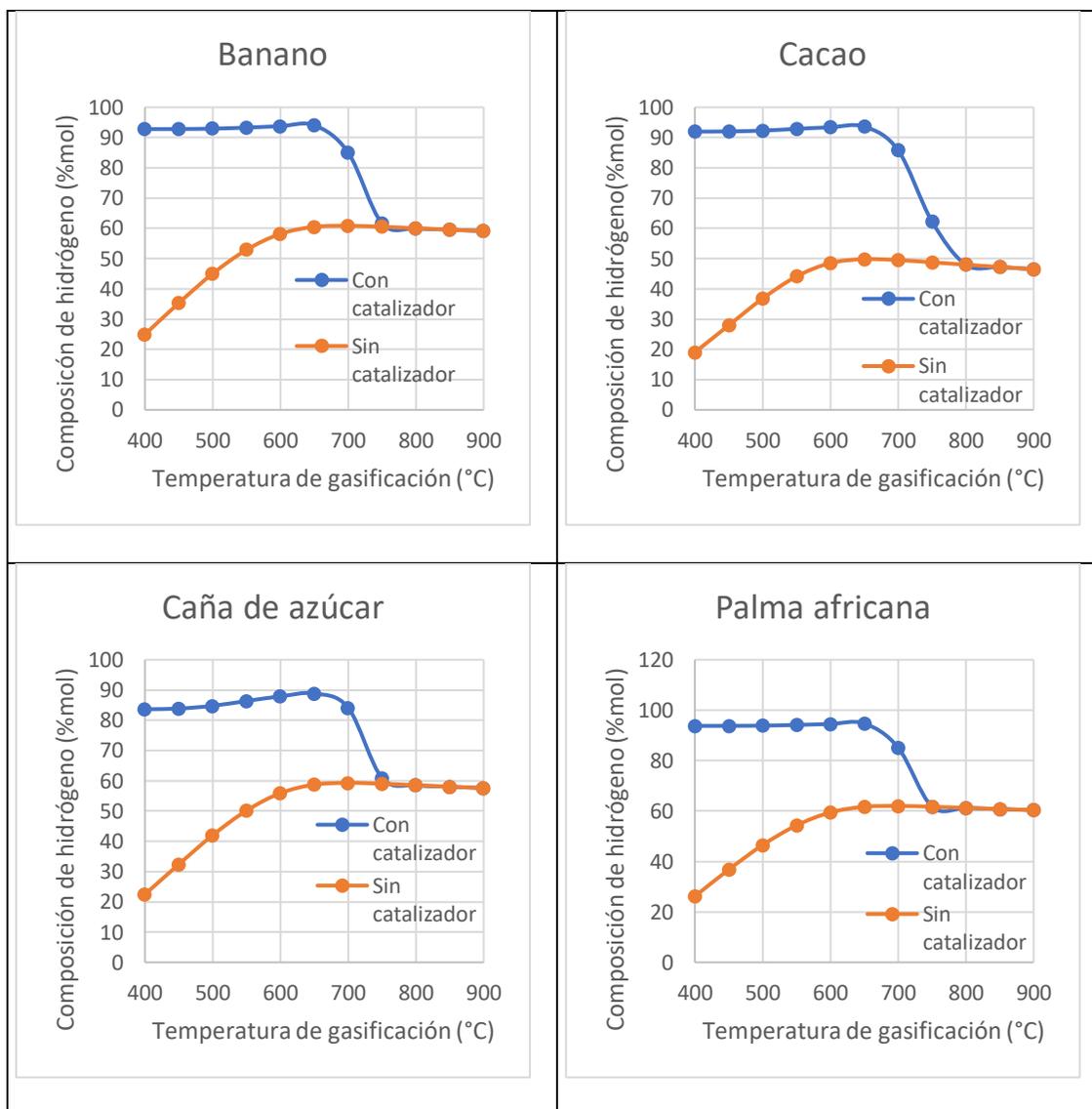
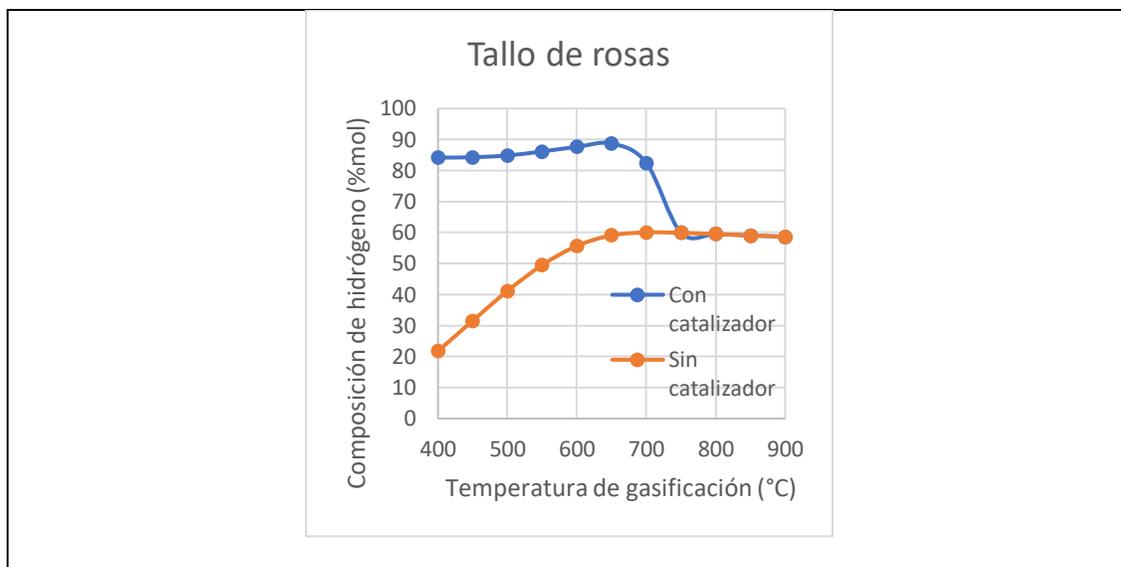


Figura 11

Efecto de la temperatura de gasificación en la composición molar de hidrógeno





4.3 Efecto de la temperatura de gasificación

Bajo las condiciones de una relación de CaO/biomasa igual a 1,5, la relación vapor/biomasa igual a 1 y una presión de 14,7 psia se estudió el efecto de la temperatura de gasificación en el rango entre 500-900°C en la composición del gas resultante. Como se indica en la Figura 12, debido a la acción del CaO, el contenido de CO₂ y CO es menor comparado con el contenido de hidrógeno. El contenido de hidrógeno aumenta significativamente alcanzando un máximo de 87% mol a la temperatura de 650°C y se mantiene constante a partir de los 800°C.

Una disminución regular en la concentración de CH₄ y un aumento simultáneo de CO₂ y CO, se debe a que la composición del producto gaseoso de la gasificación catalítica de la biomasa es resultado de una serie de reacciones complejas (53)-(60). Altas temperaturas favorecen los reactantes en reacciones exotérmicas, y los productos en las endotérmicas. Por lo tanto, las reacciones endotérmicas (53-55) y (58-60) son favorecidas con el aumento de la temperatura de gasificación. Los resultados son resumidos en las

Figuras (9)-(12), se puede concluir que la temperatura de gasificación favorable para la producción de un gas rico en contenido de hidrógeno se encuentra entre los 650 y 700°C.

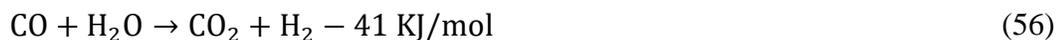
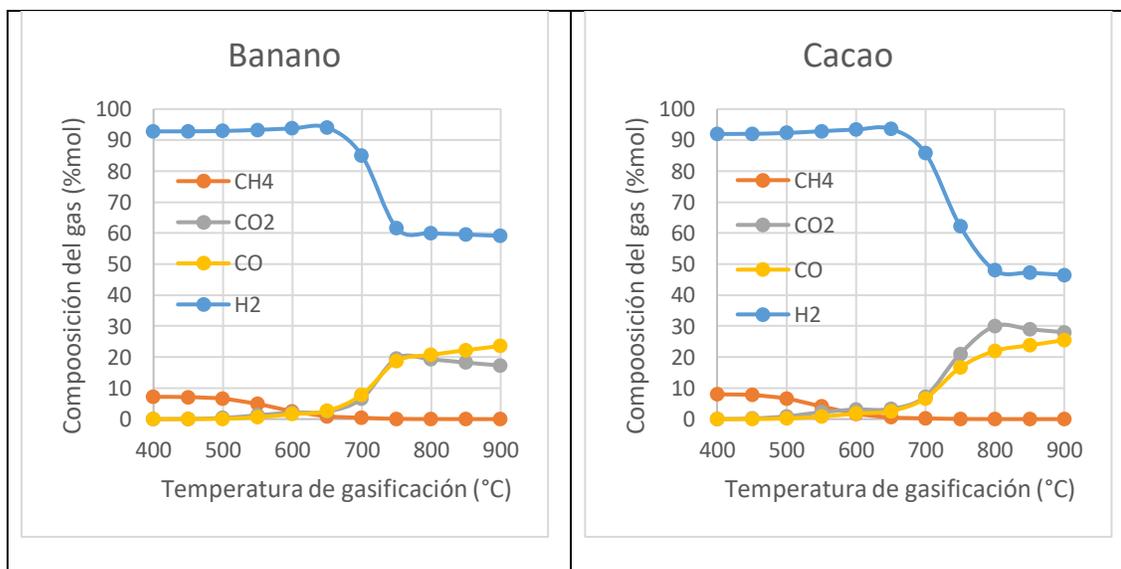
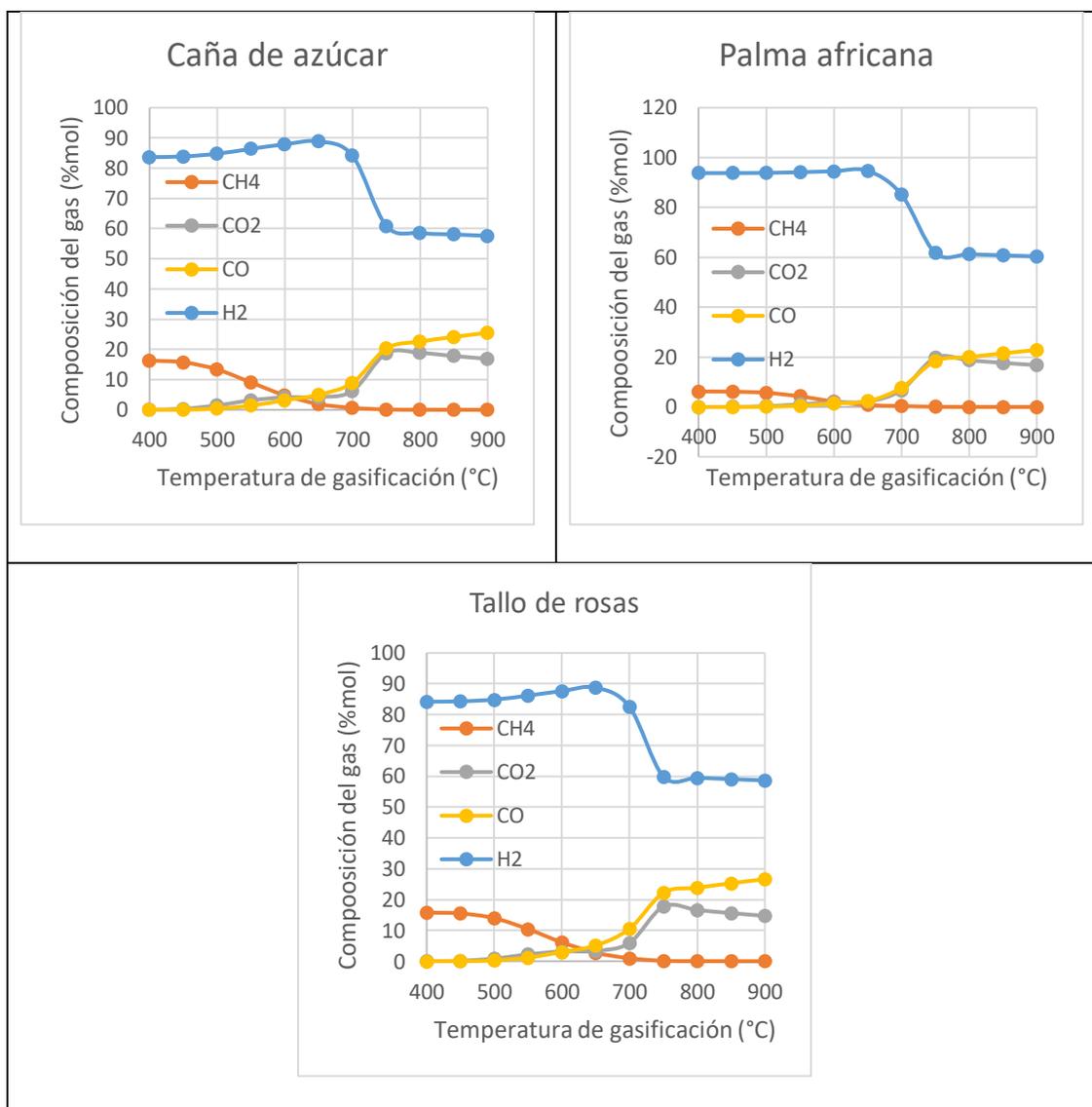


Figura 12

Efecto de la temperatura en la composición del gas de síntesis.



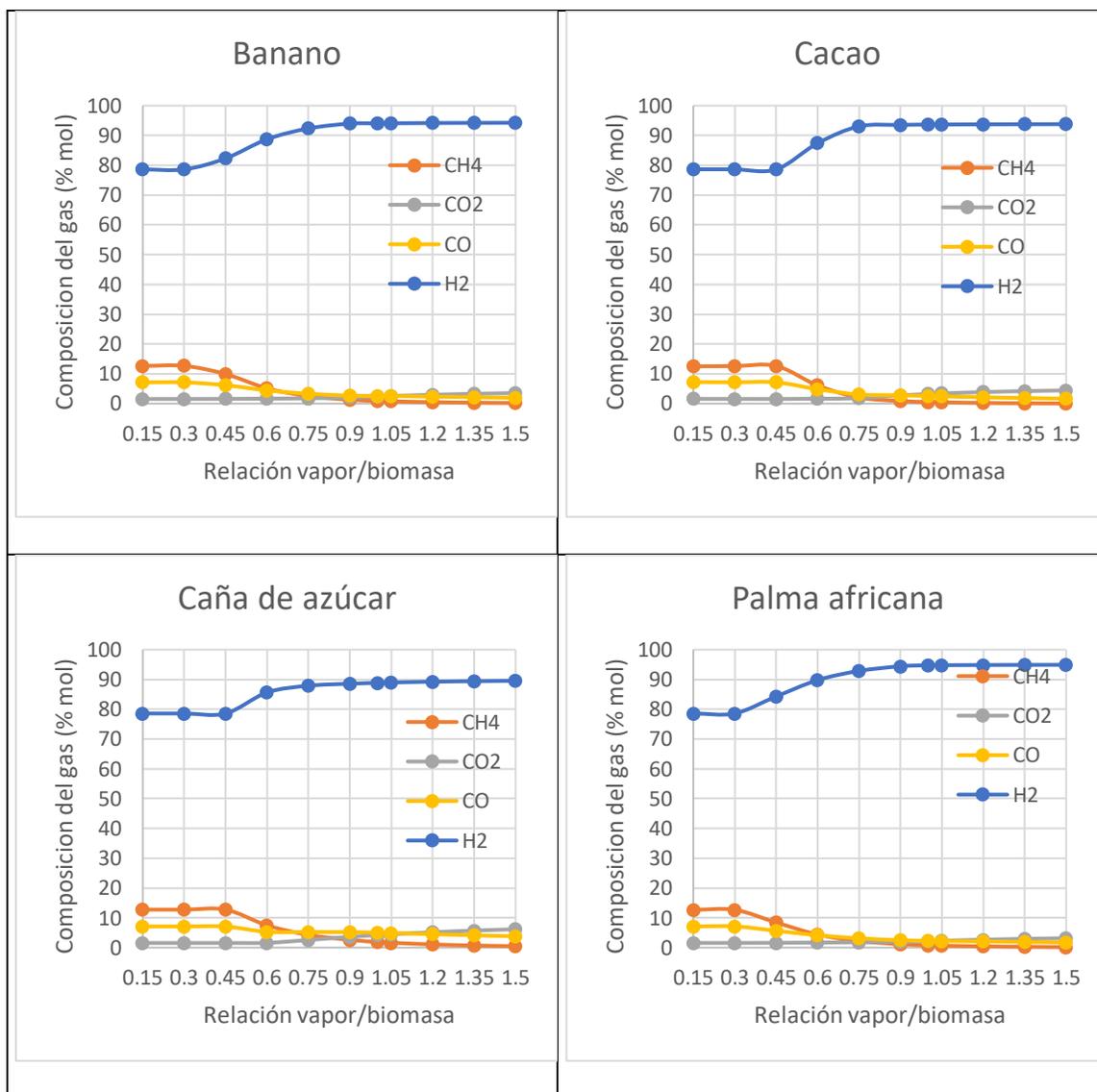


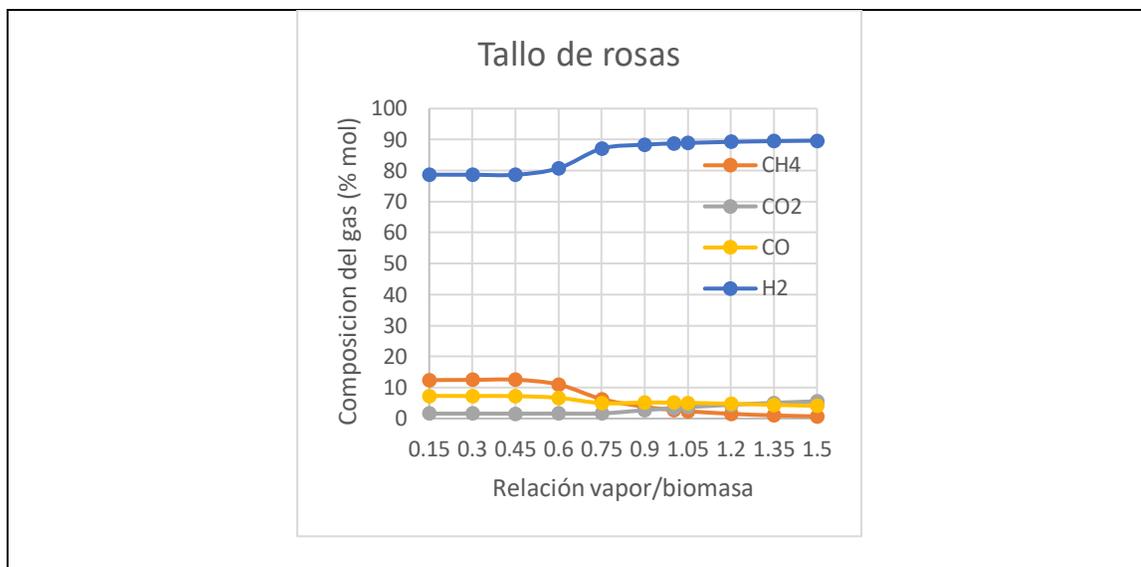
4.4 Efecto de la relación vapor/biomasa

La relación vapor/biomasa es variada cambiando el flujo de vapor manteniendo constante el flujo de la biomasa. Bajo las condiciones de una relación de CaO/biomasa de 1,5, una temperatura de 700°C y una presión de 14,7 psia, el efecto de la relación vapor/biomasa en la composición del gas de síntesis y el rendimiento de hidrógeno se muestra en la Figura 13.

Figura 13

Efecto de la relación vapor/biomasa en la composición del gas de síntesis



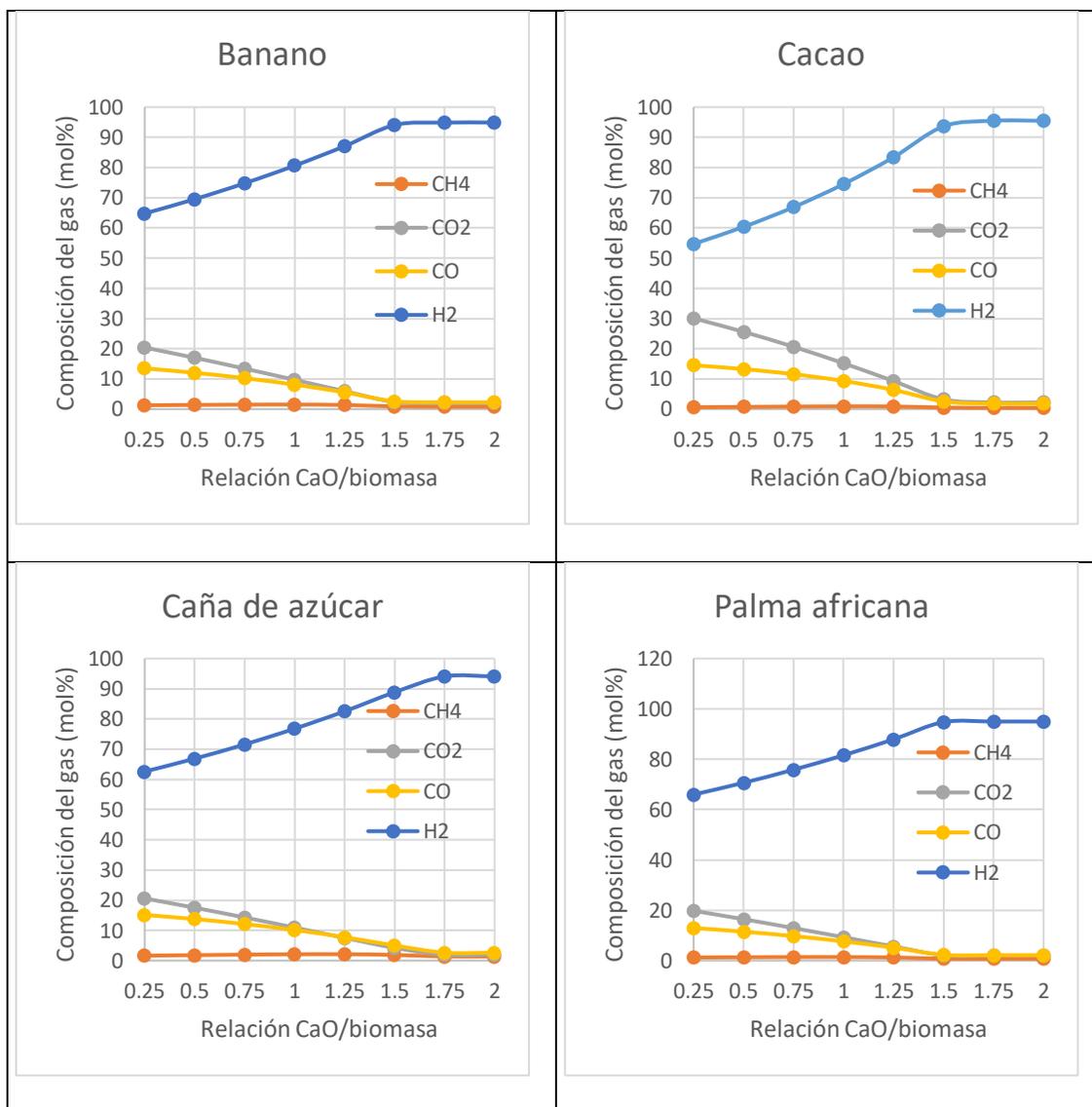


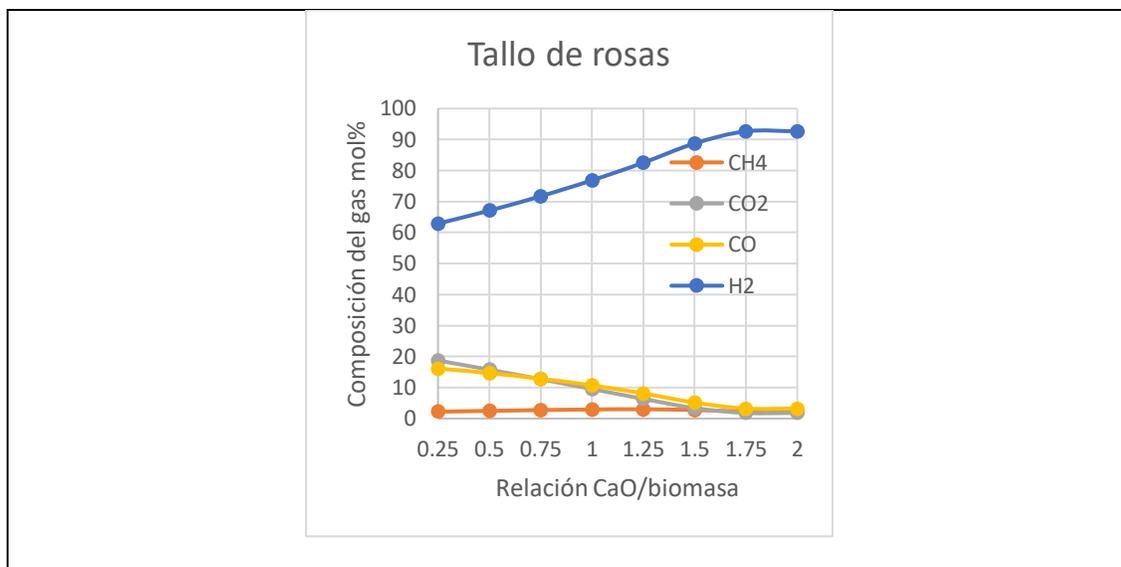
El contenido de hidrógeno aumenta gradualmente junto con el aumento de la relación vapor/biomasa. Por otro lado, el contenido de hidrógeno aumenta ligeramente por encima de la relación de una relación vapor/biomasa de 1, el contenido de CO decrece evidentemente del mismo modo que el CH₄. Esto se debe al equilibrio químico de la reacción. Al aumentar la cantidad de vapor implicado en las reacciones (54-56) y (58-59) la concentración de los reactantes es mayor, dirigiendo las reacciones en sentido positivo. Como resultado, más CO y CH₄ son consumidos para producir H₂ y CO₂. Desde esta perspectiva, aumentando el flujo de vapor es favorable la producción de un gas rico en hidrógeno a partir de la gasificación de la biomasa. Aunque la relación vapor/biomasa pueda aumentar el rendimiento de hidrógeno, esto genera un costo adicional del suministro de vapor. Como se puede observar en la Figura 13, por encima de la relación de vapor/biomasa de 1, el contenido de hidrógeno aumenta levemente, se concluye que una relación de vapor/biomasa favorable para la producción de un gas de síntesis rico en hidrógeno es de 1.

4.5 Efecto de la relación CaO/biomasa

En la gasificación catalítica de la biomasa, el CaO producido en el bloque (REGEN) desempeña el rol de catalizador. La relación CaO/biomasa es variada cambiando el flujo de CaO que ingresa al reactor de gasificación, manteniendo el flujo de la biomasa constante.

Bajo las condiciones de una relación de vapor/biomasa de 1, la presión de 14,7 psia y una temperatura de gasificación de 700°C se estudió el efecto de la composición del gas de síntesis que se observa en la Figura 14. El contenido de H₂ aumenta progresivamente con el aumento de la relación CaO/ biomasa. Conforme la cantidad de CaO aumenta, absorbe el CO₂ y es convertido en CaCO₃. Más allá de la relación CaO/biomasa de 1,25, el aumento del rendimiento de hidrógeno no es significativo, y el cambio de la curva de composición del gas es imperceptible. Debido al elevado costo de la recuperación de CaO por medio de la calcinación del CaCO₃, es necesario añadir únicamente la cantidad óptima de CaO, para remover la mayor cantidad de CO₂ en el gas resultante. Por ello se concluye que la relación CaO/biomasa favorable para la producción de un gas de síntesis rico en hidrógeno es 1,5.

Figura 14*Efecto de la relación CaO/biomasa*

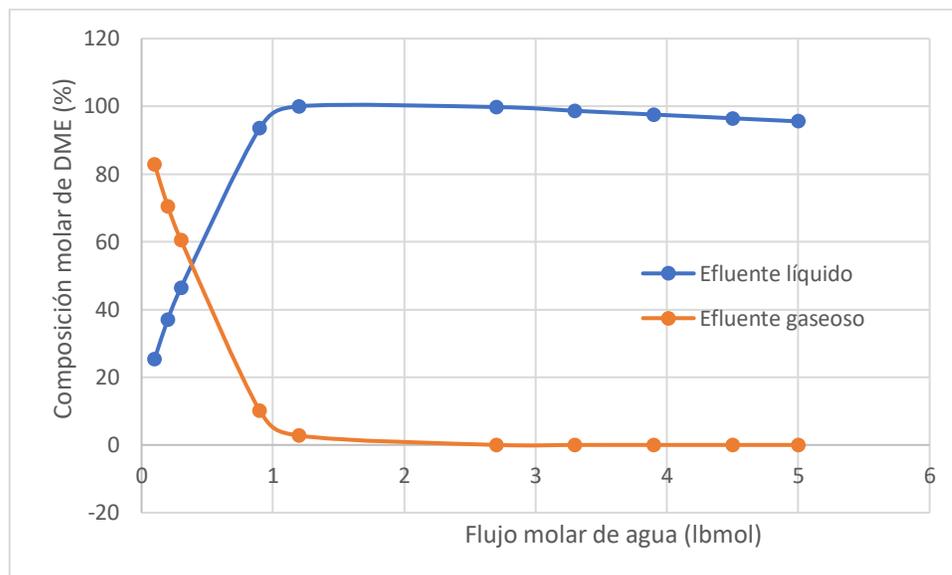


4.6 Efecto del flujo de agua en la absorción de DME

La fracción molar del efluente líquido del absorbedor es de 0,02178; después de ser sometido a una separación por medio de la columna de destilación (DEST-1) la pureza de DME es mayor a 99%. El contenido de DME en fase gaseosa que ingresa al absorbedor es de 0,179 % mol , después de ser absorbido por agua, la fracción molar de DME que emerge del tope de la columna de absorción es de 2,5045-05 teniendo una absorptividad de 99,99%. En la Figura 15 se evidencia el efecto el flujo molar de agua en la composición líquida efluente varia ligeramente por encima de 1 lbmol, para garantizar la máxima absorción de DME en la fase líquida se seleccionó 2,7 lbmol.

Figura 15

Efecto del flujo de agua en la absorción de DME

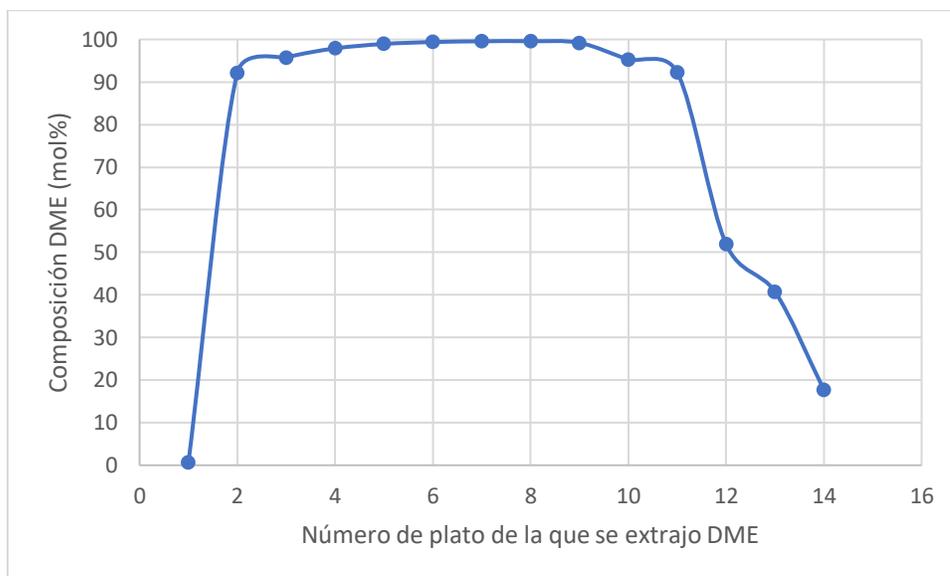


4.7 Efecto de la etapa de extracción de la corriente lateral

El contenido de DME que ingresa a la columna de destilación es de 0,0667 % mol que después de la etapa de separación por medio del bloque se alcanza un producto de DME con una pureza de 99%. Para lograr la máxima recuperación se estudió la influencia de la etapa de extracción de la corriente lateral en la fracción molar, siendo la etapa óptima de 8 como se puede evidenciar en la Figura 16 .

Figura 16

Efecto de la etapa de extracción de DME en la composición del producto lateral

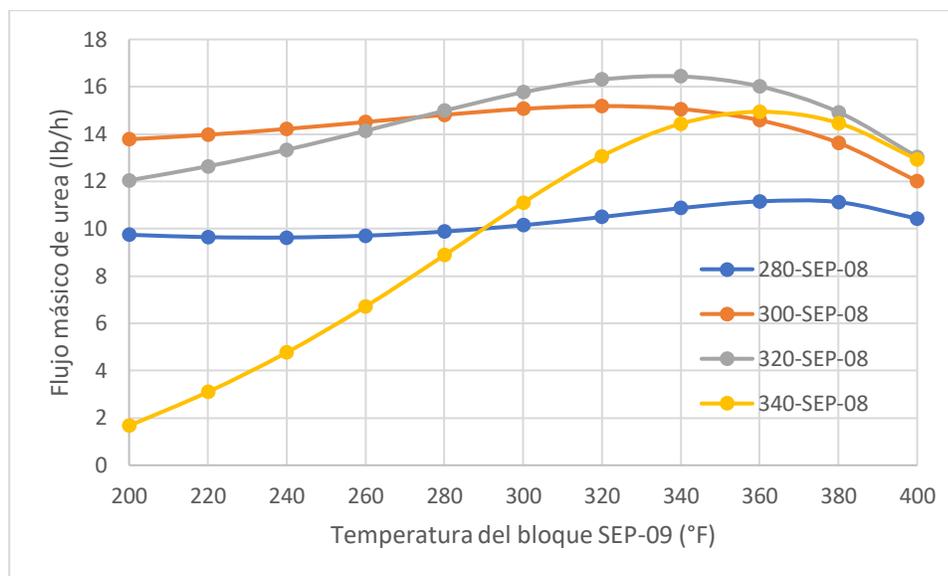


4.8 Efecto de la temperatura en la purificación de urea

El estudio del efecto de temperatura en la composición másica del producto de la unidad de síntesis de urea, se evaluó bajo las presiones de 397, 14,6, y 11,6 psia en los bloques (SEP-09), (SEP-08) y (SEP-10) respectivamente. El análisis de sensibilidad permitió estudiar el efecto de temperatura en cada bloque entre los 200°F y los 400°F obteniendo la Figura 17 como límites óptimos para la maximización en la purificación de urea. Para ello se mantuvo una temperatura constante de 350°F en el (SEP-10), como se puede observar en la Figura 17 la cantidad máxima de urea es de 16,43 lb/h se obtiene a una temperatura de 340°F en el (SEP-09) y de 320°F en el (SEP-08), alcanzando una fracción en peso del 99,46% del producto final.

Figura 17

Efecto de la temperatura en la purificación de urea



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- El estudio de la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de la biomasa demostró que diversos factores, como la temperatura de gasificación, la relación biomasa- vapor y la relación biomasa- CaCO_3 afectan la composición del gas de síntesis. 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.

- Basado en los resultados obtenidos 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 generado en la etapa de gasificación de la biomasa, fue sometido al proceso Haber-Bosch para la producción de amoníaco que reaccionó con el dióxido de carbono separado por medio del CaCO_3 en la gasificación catalítica y después de ser purificado en un tren de separación permitió obtener un producto del 99% de urea líquida.

5.2 Recomendaciones

- 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.

Bibliografia

- Adjin-Tetteh, M., Asiedu, N., Dodoo-Arhin, D., Karam, A., & Amaniampong, P. N. (2018). Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. *Industrial Crops and Products*, 119(October 2017), 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.060>
- Bercic, G., & Levec, J. (1993). Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. Kinetic Investigation and Reactor Simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(11), 2478–2484. <https://doi.org/10.1021/ie00023a006>
- Bogale, W. (2017). Preparation of Charcoal Using Flower Waste. *Journal of Power and Energy Engineering*, 05(02), 1–10. <https://doi.org/10.4236/jpee.2017.52001>
- Ciferno, J. P., & Marano, J. J. (2002). Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production. *US Department of Energy. National Energy, June*, 58.
<http://seca.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/pubs/pdf/BMassGasFinal.pdf>
- FAO-IFA (International Fertilizer Association). (2019). Executive Summary Fertilizer Outlook 2019-2023. *IFA Annual Conference, June*, 26–28.
- Fernandes, E. R. K., Marangoni, C., Souza, O., & Sellin, N. (2013). Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. *Energy Conversion and Management*, 75, 603–608. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.008>
- Fleisch, T. H., Basu, A., & Sills, R. A. (2012). Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 9, 94–107.

<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.05.012>

- Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2003). The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 82(7), 835–842.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00313-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00313-7)
- Graaf, G. H., Stamhuis, E. J., & Beenackers, A. A. C. M. (1988). Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(12), 3185–3195.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85127-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3)
- Graaf, G. H., Winkelmann, J. G., Stamhuis, E. J., & Beenackers, A. (1988). Kinetics of the three phase methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 43(8), 2161–2168.
- Graff, H.G., Sijtsema, P. J.J.M., Stamhuis, E.J., & Joosten, G. E. H. (1986). Chemical equilibria in methanol synthesis. *Pergamon Journals Ltd*, 41(11), 2883–2890.
- Hadipour, A., & Sohrabi, M. (2008). Synthesis of some bifunctional catalysts and determination of kinetic parameters for direct conversion of syngas to dimethyl ether. *Chemical Engineering Journal*, 137(2), 294–301.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.039>
- Hamelinck, C. N., Faaij, A. P. C., den Uil, H., & Boerrigter, H. (2004). Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy*, 29(11), 1743–1771.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.01.002>
- Han, Y., Zhang, H., Ying, W., & Fang, D. (2009). Modeling and Simulation of Production Process on Dimethyl Ether Synthesized from Coal-based Syngas by One-step Method. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(1), 108–112.

[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60041-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60041-0)

Instituto de Investigación Geológico y energético, (IIGE). (2019). *Balance energético nacional 2019*.

Lim, H. W., Park, M. J., Kang, S. H., Chae, H. J., Bae, J. W., & Jun, K. W. (2009).

Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10448–10455.

<https://doi.org/10.1021/ie901081f>

Liuzzi, D., Peinado, C., Peña, M. A., Van Kampen, J., Boon, J., & Rojas, S. (2020).

Increasing dimethyl ether production from biomass-derived syngas: via sorption enhanced dimethyl ether synthesis. *Sustainable Energy and Fuels*, 4(11), 5674–5681. <https://doi.org/10.1039/d0se01172j>

Lücking, L. . (2017). Methanol Production from Syngas. In *Delft University of Technology*. Delft University of Technology.

Mahmood, W. M. F. W., Ariffin, M. A., Harun, Z., Ishak, N. A. I. M., Ghani, J. A., & Rahman, M. N. A. (2015). Characterisation and potential use of biochar from gasified oil palm wastes. *Journal of Engineering Science and Technology*, 10(Spec. Issue on 4th International Technical Conference (ITC) 2014), 45–54.

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y GANADERIA, (MAG). (2019). *Cifras agroproductivas*. <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/cifras-agroproductivas>

Ministerio de Ambiente, (MA). (2010). *Proyecto Calidad del Aire Fase III Año Base 2010 Gobierno Nacional del Ecuador*. <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2014/05/Libro-Resumen-Inventario-13-02-2014->

prensa.pdf

- Mizsey, P., Newson, E., Truong, T. binh, & Hottinger, P. (2001). The kinetics of methanol decomposition: A part of autothermal partial oxidation to produce hydrogen for fuel cells. *Applied Catalysis A: General*, 213(2), 233–237. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00907-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00907-8)
- Popp, J., Kovács, S., Oláh, J., Divéki, Z., & Balázs, E. (2021). Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. *New Biotechnology*, 60(October 2020), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.10.004>
- Rapagnà, S., & Latif, A. (1997). Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: The influence of temperature and particle size on product yield and distribution. *Biomass and Bioenergy*, 12(4), 281–288. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00079-7)
- Rosillo-Calle, F., de Groot, P., Hemstock, S. L., & Woods, J. (2015). The biomass assessment handbook: Energy for a sustainable environment. In *The Biomass Assessment Handbook: Energy for a Sustainable Environment*. <https://doi.org/10.4324/9781315723273>
- Spath, P. L., & Dayton, D. C. (2003). Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. *National Renewable Energy Laboratory, December*, 1–160. <https://doi.org/10.2172/15006100>
- Varma, A. K., & Mondal, P. (2016). Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 138(5), 1–11.

<https://doi.org/10.1115/1.4032729>