



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

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

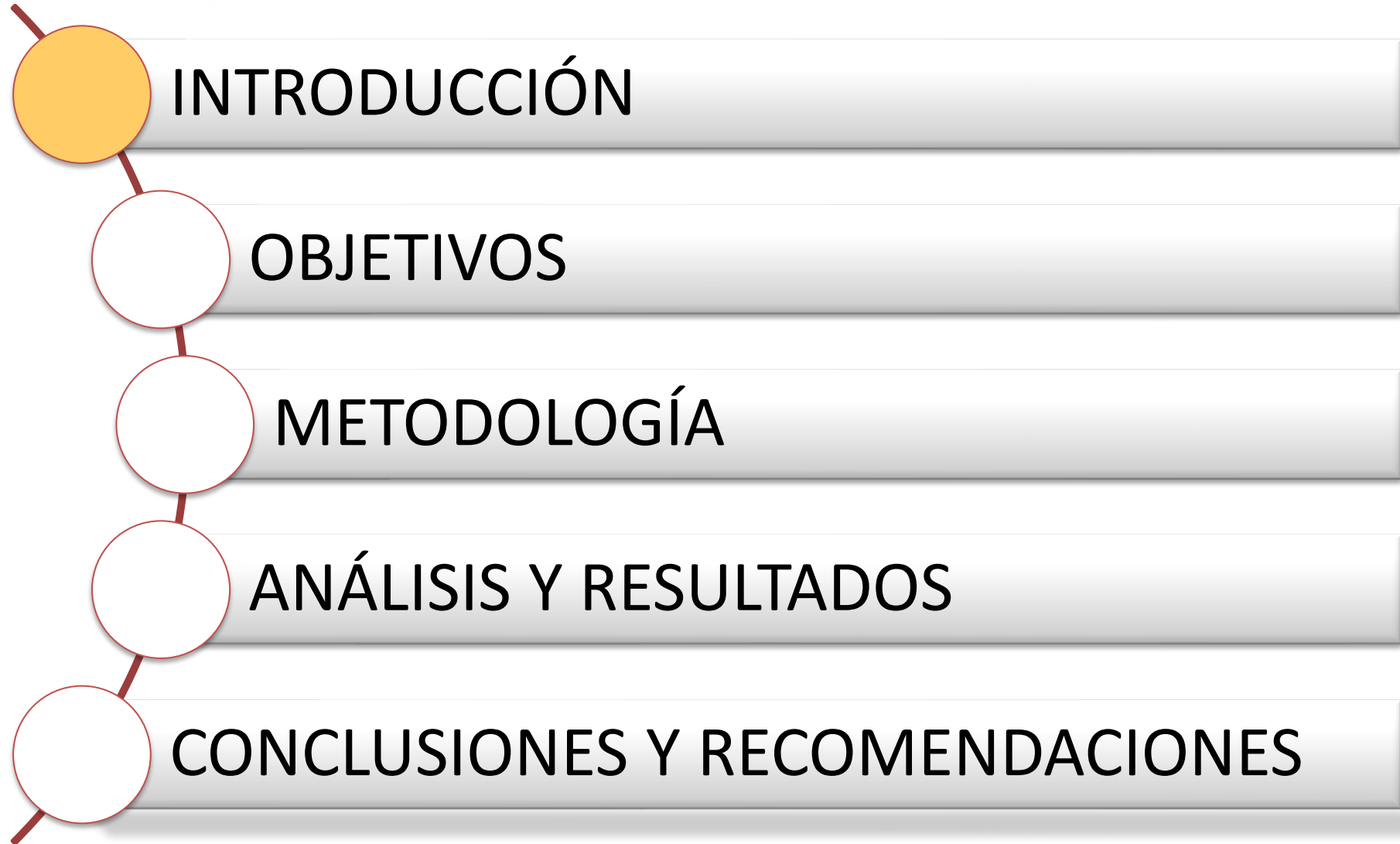
**TRABAJO DE UNIDAD DE INTEGRACIÓN
CURRICULAR PREVIO A LA OBTENCIÓN
DEL TÍTULO DE PETROQUÍMICO**

**TEMA: DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN PROCESO DE COPIRÓLISIS PARA EL
TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET) JUNTO CON BIOMASA,
PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS, MEDIANTE UN
SOFTWARE DE SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS.**

**AUTORA:
GARZÓN MORILLO, MISHEL ESTEFANY**

TUTOR: ING. SAYAVEDRA DELGADO, JONATHAN JAVIER MSC.





Contaminación en los Océanos



Cerca de 500 millones de unidades de botellas de plástico PET se producen cada año.

¿Cuáles son las fuentes de energía renovables?

Construyendo un futuro **más verde e inclusivo**

			
 SOL	 AGUA	 VIENTO	 MATERIA ORGÁNICA
Se obtiene energía eléctrica gracias a la tecnología termoeléctrica , la solar térmica y la fotovoltaica .	Genera energía a través de las tecnologías hidráulica , undimotriz y mareomotriz .	Genera energía eólica .	Genera biocombustibles , biomasa y biogás .

Aumenta la seguridad energética y permite a los países alcanzar sus objetivos de mitigación climática.

Química Verde



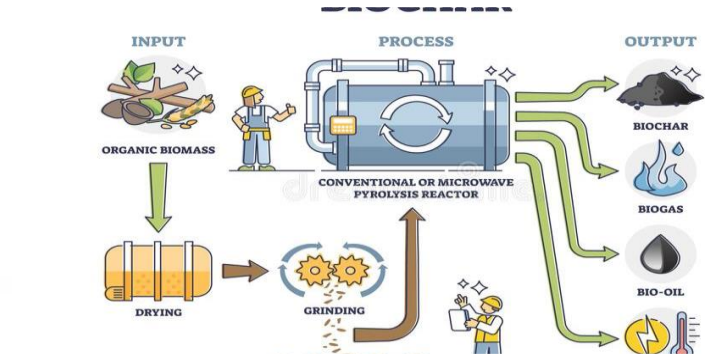
Maximizar la economía atómica.

Prevenir los desperdicios

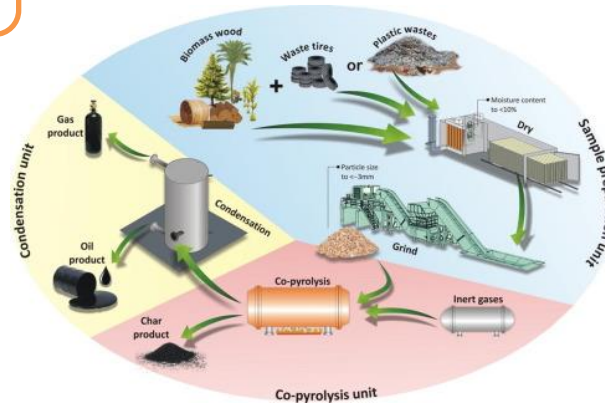
Uso de materias primas renovables



Biomasa



Pirólisis



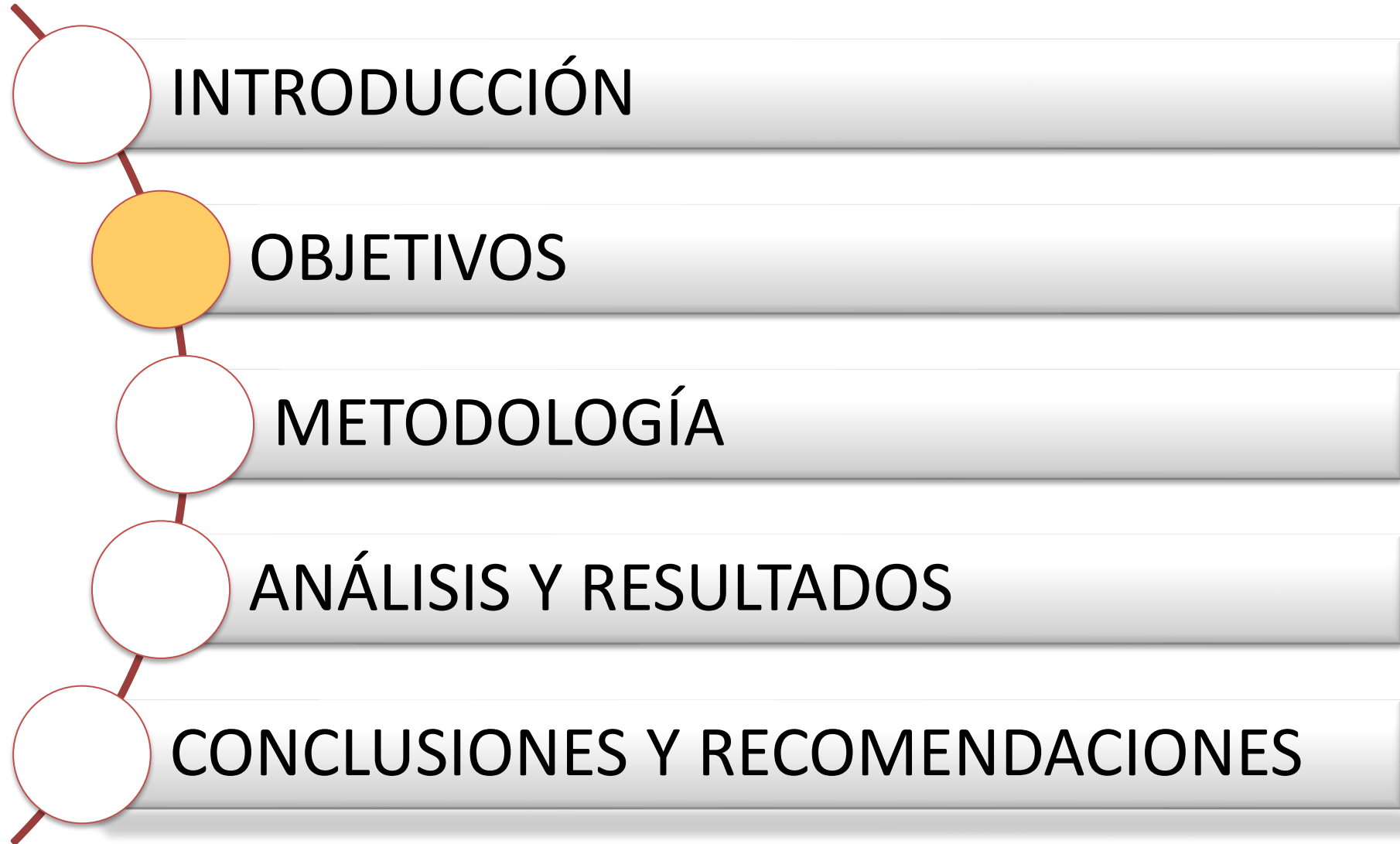
Co-pirólisis



Polientilentereftalato (PET)



Gas de síntesis

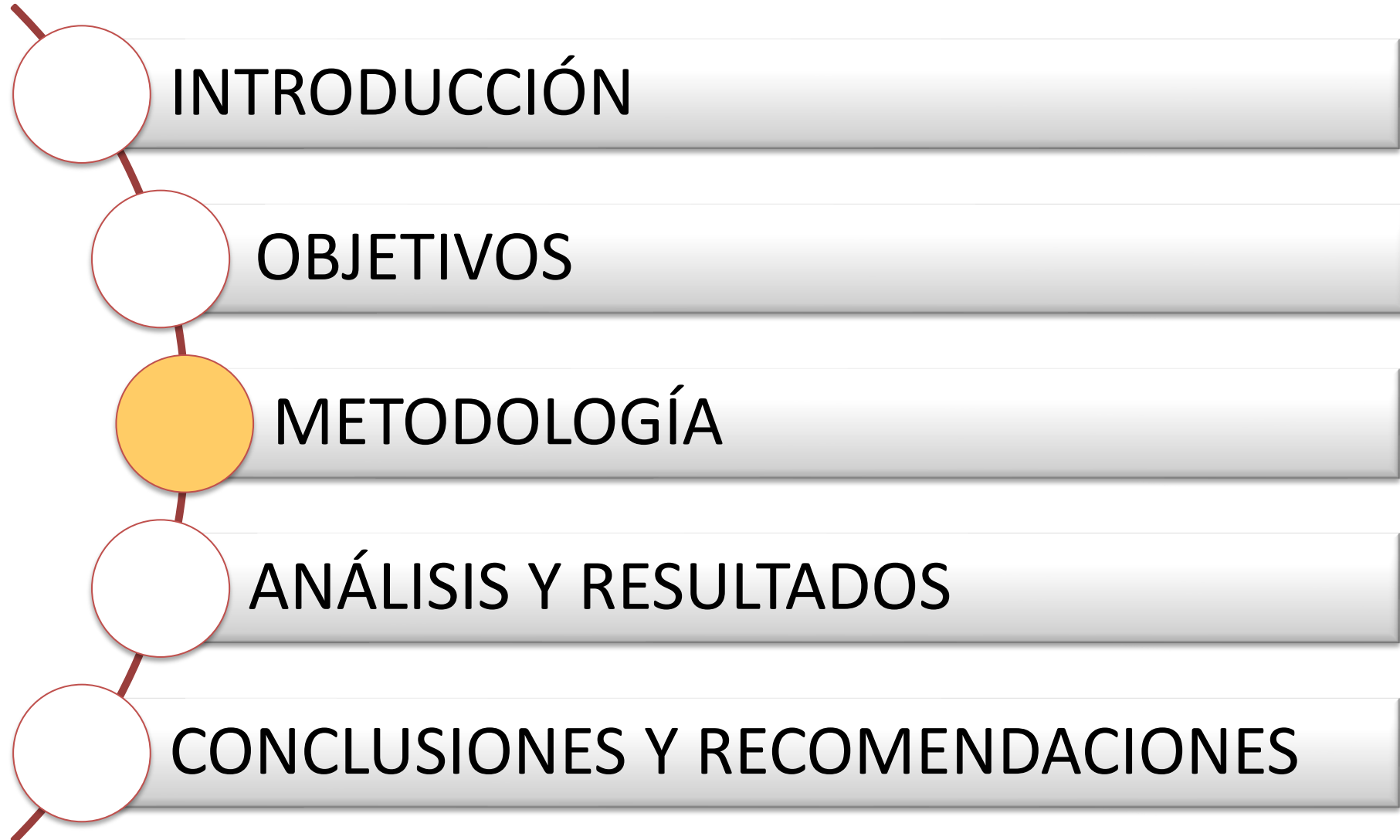


Desarrollar y evaluar un proceso de copirólisis para la obtención de gas de síntesis a partir del Polietilentereftalato (PET) junto con biomasa.

Describir las posibles operaciones unitarias para el proceso de obtención del gas de síntesis, mediante diagramas de flujo.

Obtener las condiciones de operación óptimas a través de un análisis de sensibilidad que permitan la obtención de mayor cantidad de gas de síntesis.

Comparar la cantidad de productos gaseosos como: monóxido de carbono, metano, hidrógenos y dióxido de carbono, con referencias experimentales.





Materias primas



Sector Agrícola

1. Palma africana
2. Banano
3. Arroz
4. Cacao



Sector Pecuario

1. Vacuno leche



Sector Forestal

Datos obtenidos de la investigación de Atlas de Bioenergía del Ecuador (Consultora, 2014)



Polietilentereftalato (PET)



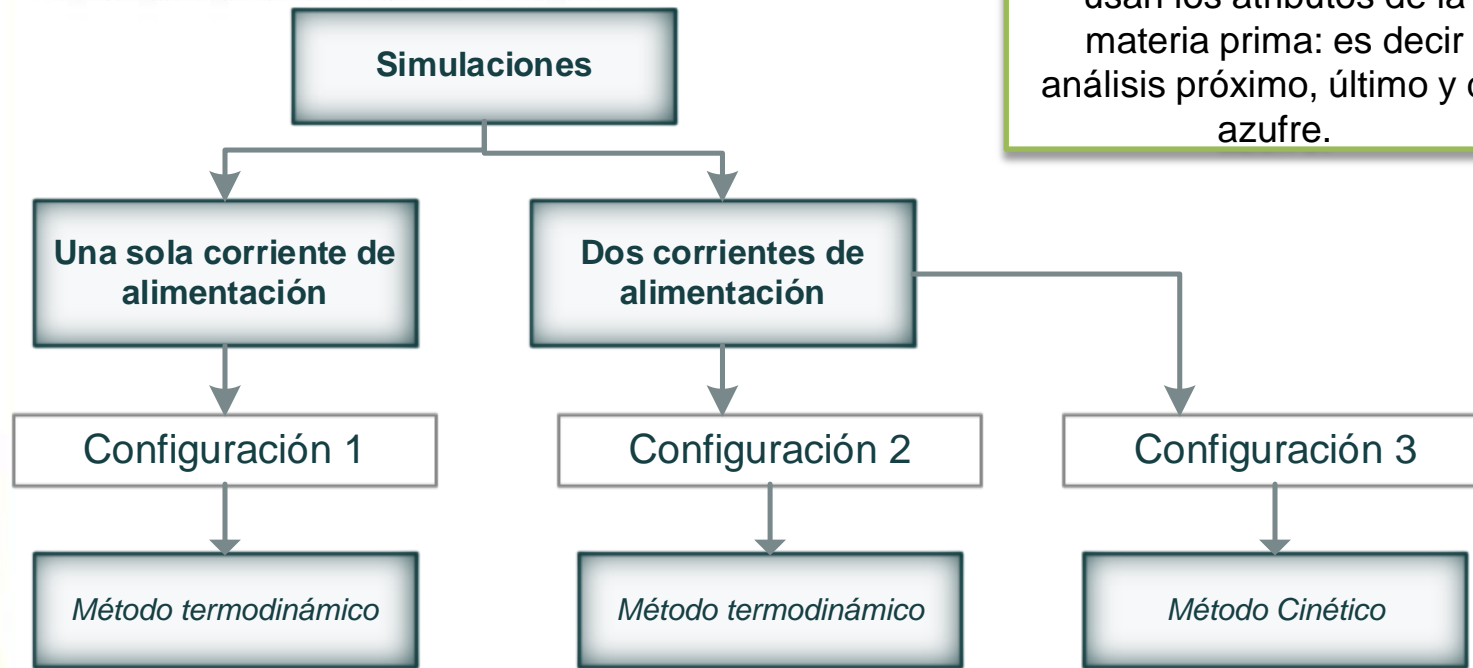
Cascarilla de arroz

Flujos máxicos de alimentación en las simulaciones

Compuesto	Simulación	Flujo Máxico	Unidades
Tereftalato de polietileno	Simulación 2	1000	Kg/h
Biomasa (Cascarilla de arroz)	Simulación 2	1000	Kg/h
Mezcla (Cascarilla de arroz + tereftalato de polietileno)	Simulación 1	2000	Kg/h

Descripción de Proceso

Para las simulaciones se usan los atributos de la materia prima: es decir análisis próximo, último y de azufre.



Está definido en base a todos los modelos basados a los principios de la termodinámica, como la energía de Gibbs.

Describen el proceso utilizando expresiones de velocidad cinética obtenidas de los experimentos, en ciertos casos estos ya se encuentran tabulados,

Caracterización	Mezcla (Cascarilla de arroz/ PET)
PROXANAL	
Humedad (wt%)	0%
Material volátil (wt%)	72,05%
Cenizas (wt%)	23,8%
Carbono Fijo (wt%)	14,5%
ULTANAL	
C	67,1%
H	0,9%
N	0,4%
Cl	0%
S	0,2%
O	31,4%
SULFANAL	
Piritica	0%
Sulfatos	0%
Orgánicos	0%



Configuración 1

Diagrama de flujo de bloques del proceso de obtención (BFD)

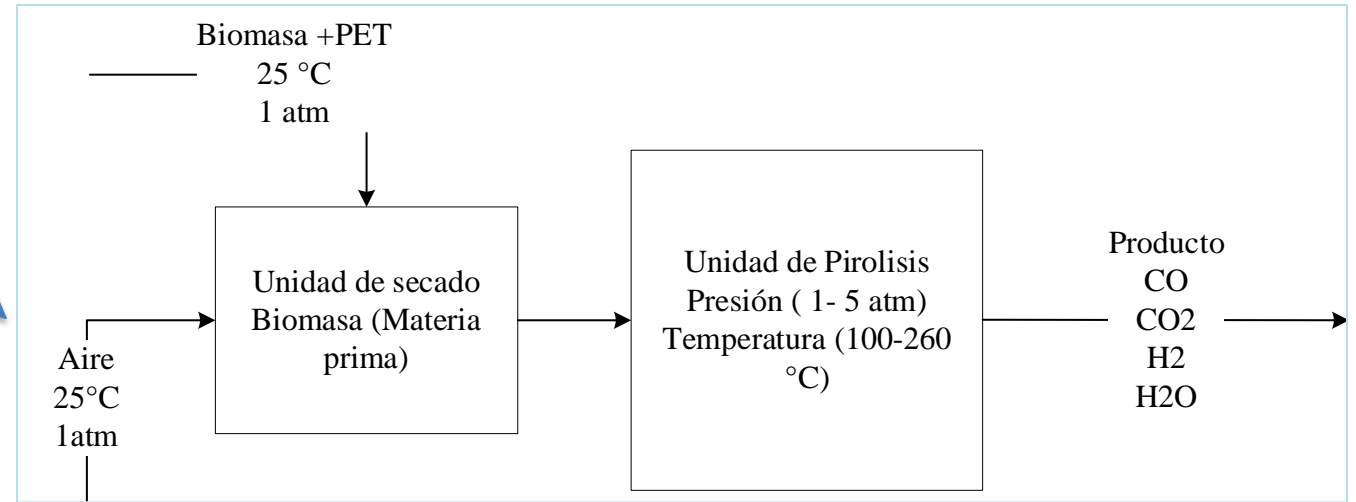
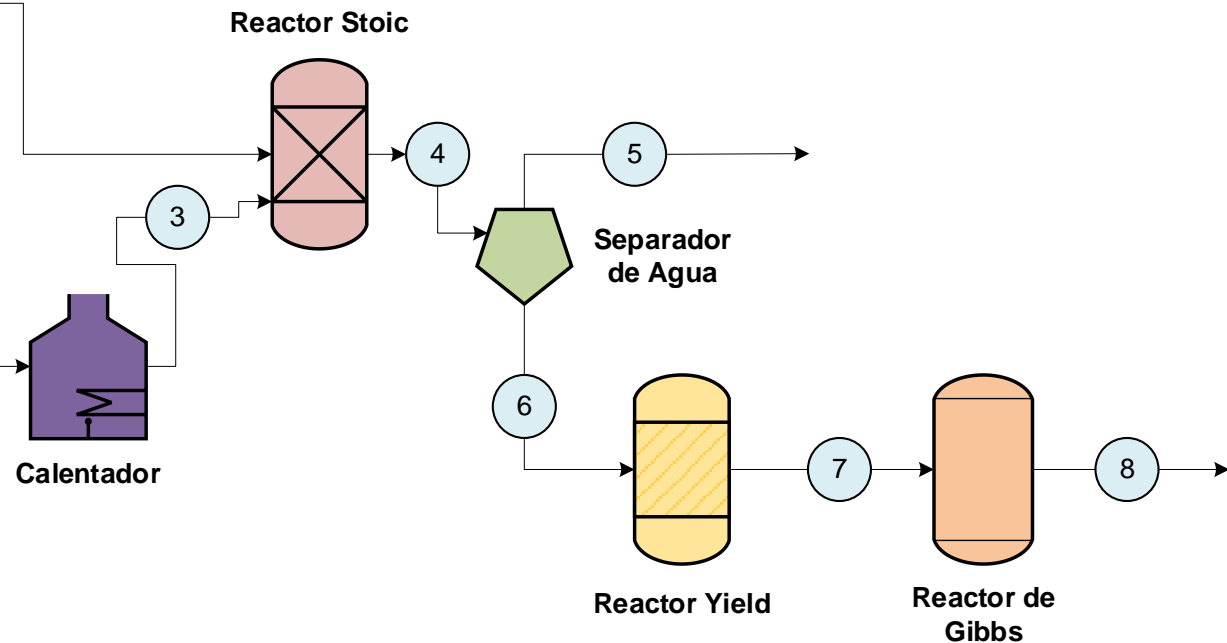
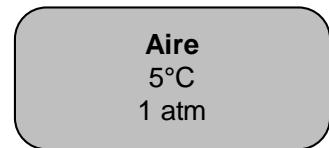


Diagrama de flujos del proceso para la obtención del gas de síntesis



Configuración 2 y 3

Diagramas sin propuesta

Caracterización	Biomasa Cascarilla de arroz	Tereftalato de polietileno (PET)
PROXANAL		
Humedad (wt%)	0%	0%
Materia volátil (wt%)	84,8%	70,5%
Cenizas (wt%)	0,7%	12,9%
Carbono Fijo (wt%)	14,5%	16,6%
ULTANAL		
C	66,4%	58,1%
H	0,2%	0,1%
N	0,4%	0,4%
Cl	0%	0
S	0,1%	0,2%
O	32,9%	41,2%
SULFANAL		
Piritica	0%	0%
Sulfatos	0%	0%
Orgánicos	0%	0%

Diagrama de flujo de bloques del proceso de obtención (BFD)

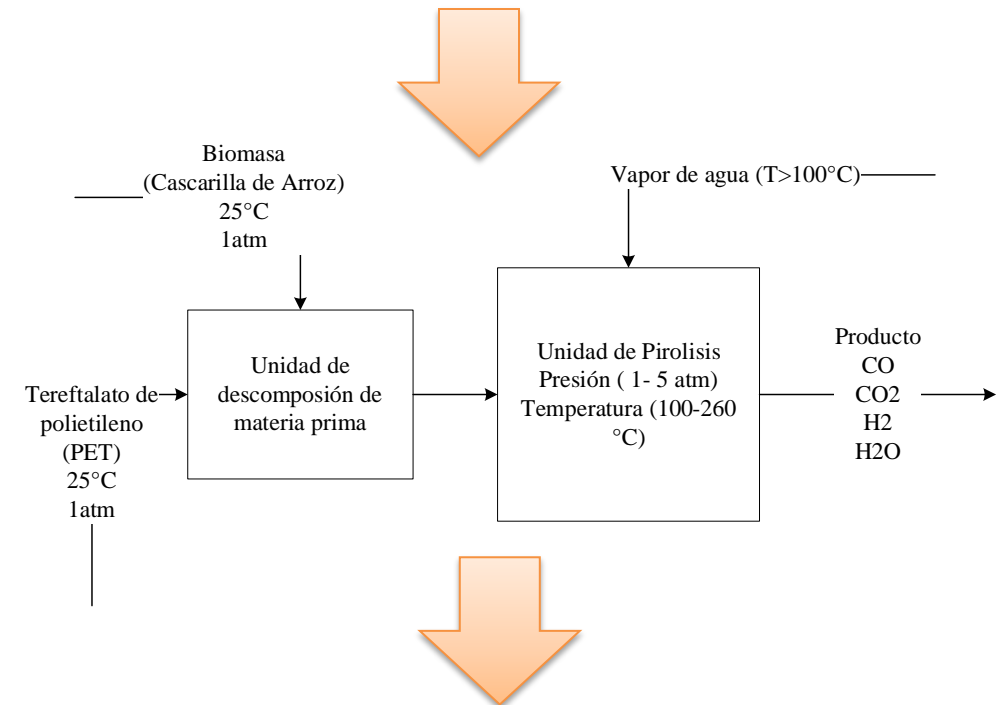
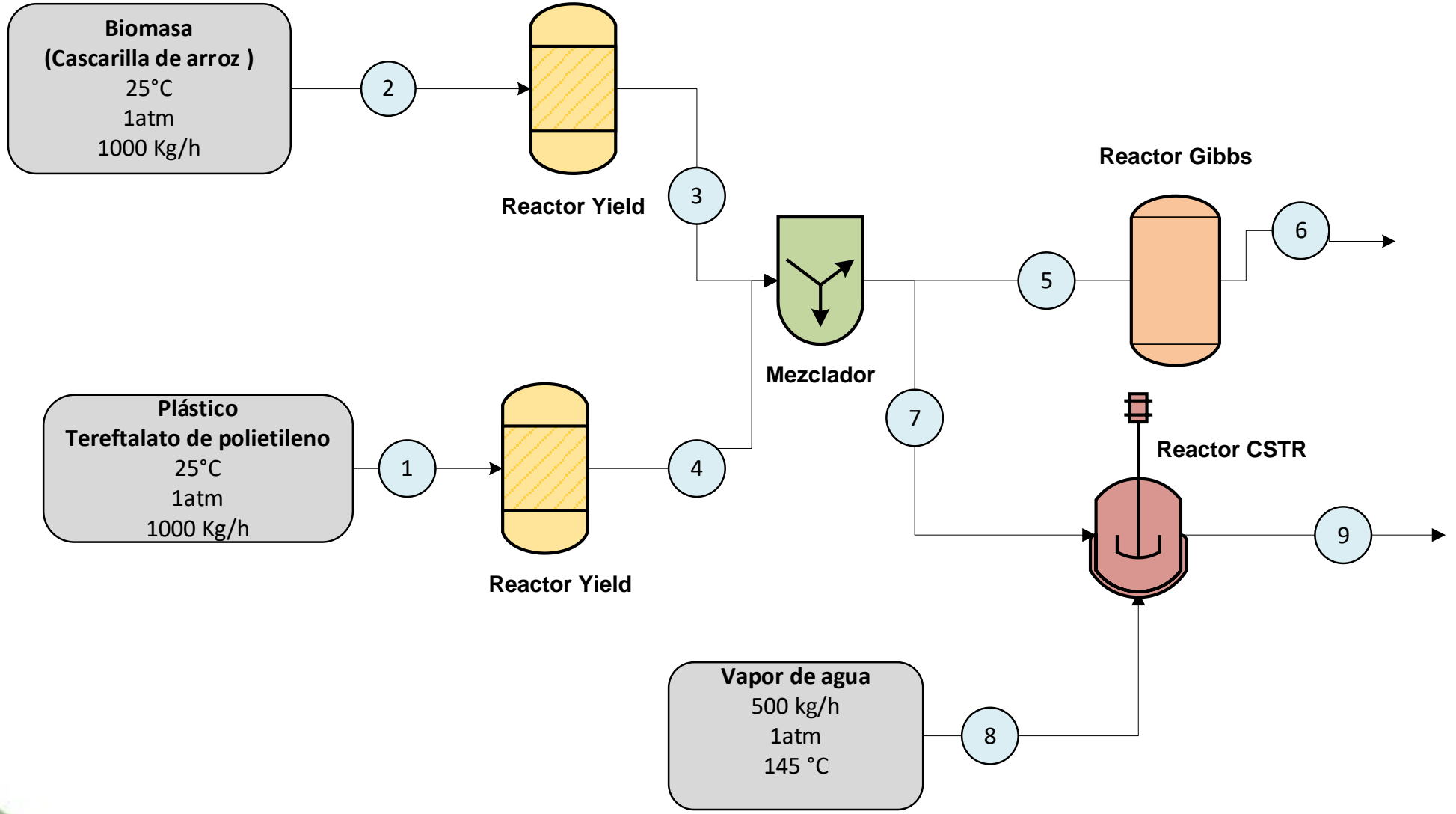
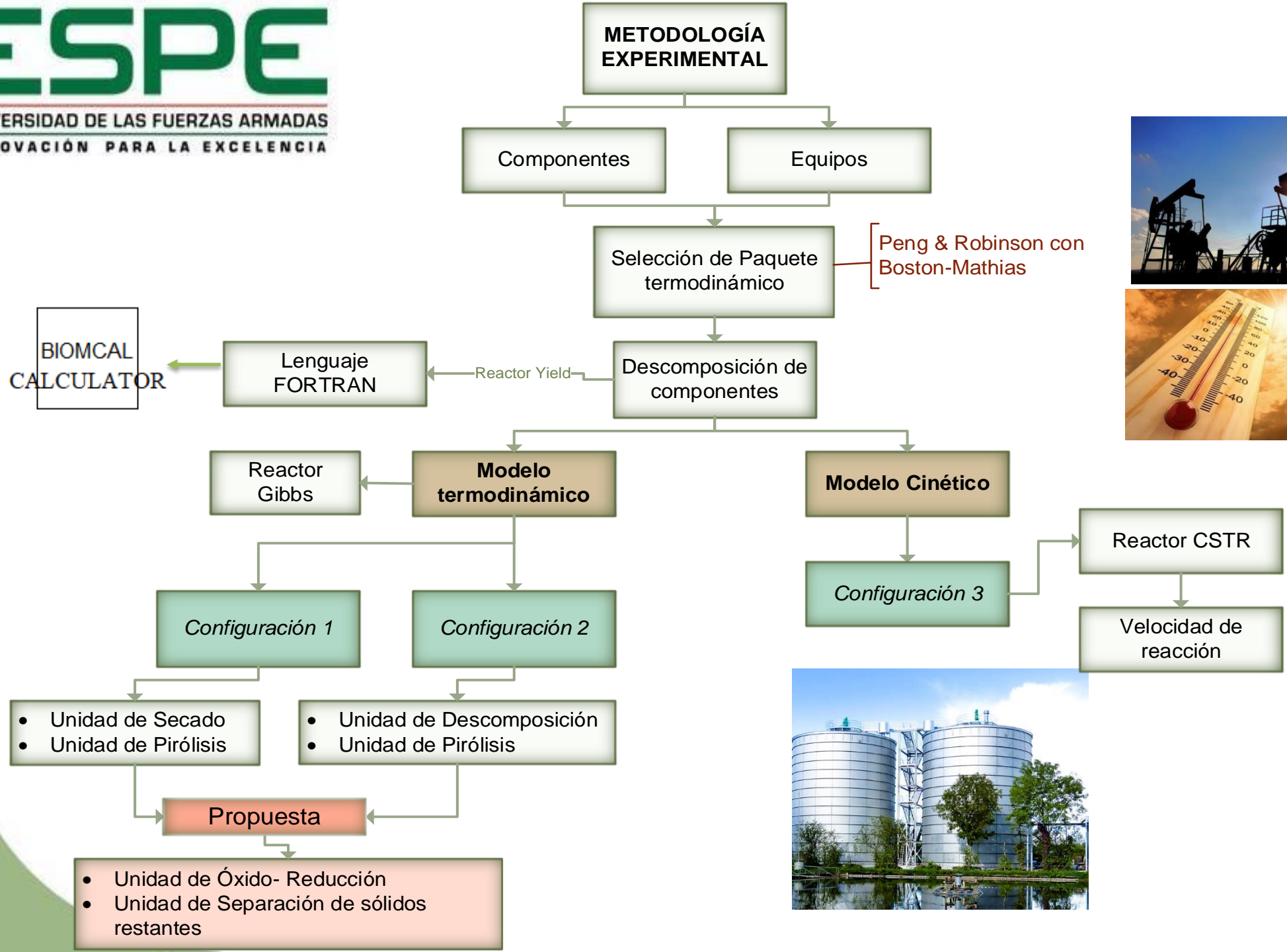


Diagrama de flujo de procesos para su obtención (PFD)

Configuración 2 y 3

Diagramas sin propuesta





Peng & Robinson con Boston-Mathias



Tabla: Cinética de reacción para las tasas de conversión en un reactor gasificador.

Reacciones	Velocidad de reacción
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$r = 1,272 * m_S * T * \exp\left(\frac{-22645}{T}\right) [H_2O]$
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$r = 7,68 * 10^{10} * T * \exp\left(\frac{-36640}{T}\right) [CO]^{0,5} [H_2O]$
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$r = 1,272 * m_S * T * \exp\left(\frac{-22645}{T}\right) [CO_2]$
$0,5C + H_2 \rightarrow 0,5 CH_4$	$r = 1,368 * 10^{-3} * m_S * T$ $* \exp\left(\frac{-8078}{T} - 7,087\right) [H_2]$

Fuente: Los datos obtenidos de la tabla se obtiene de la investigación “Aspen Plus Simulation of Biomass Gasification with known Reaction Kinetic “ realizado por (Eikeland et al., 2015)

Contenidos del gas de Síntesis.

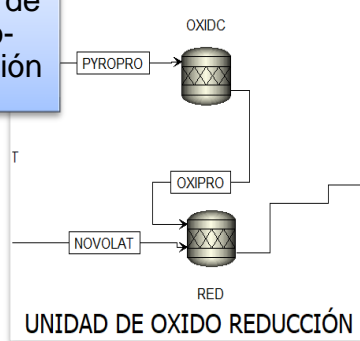
Componente	% Peso Molar (g/mol)
CO	28,01
CO2	44,01
H2	2,016
CH4	16,04
C2H4	28,01
C2H6	30,048
N2	28,01
H2O	18,016
H2S	34,08

Fuente: “System analysis for synthesis gas (syngas) production in Pakistan from municipal solid waste gasification using a circulating fluidized bed gasifier” realizado por (Shehzad et al., 2016).

Propuesta rendimiento de obtención de gas de Síntesis

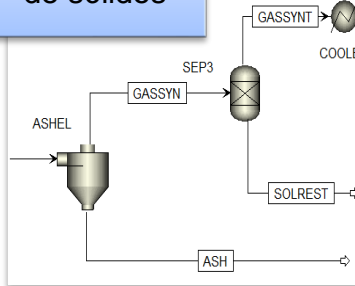
Configuración 1

Unidad de Óxido-Reducción

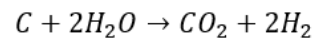
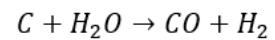
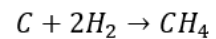
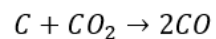
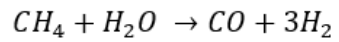
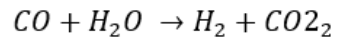


Configuración 2

Unidad Separación de sólidos



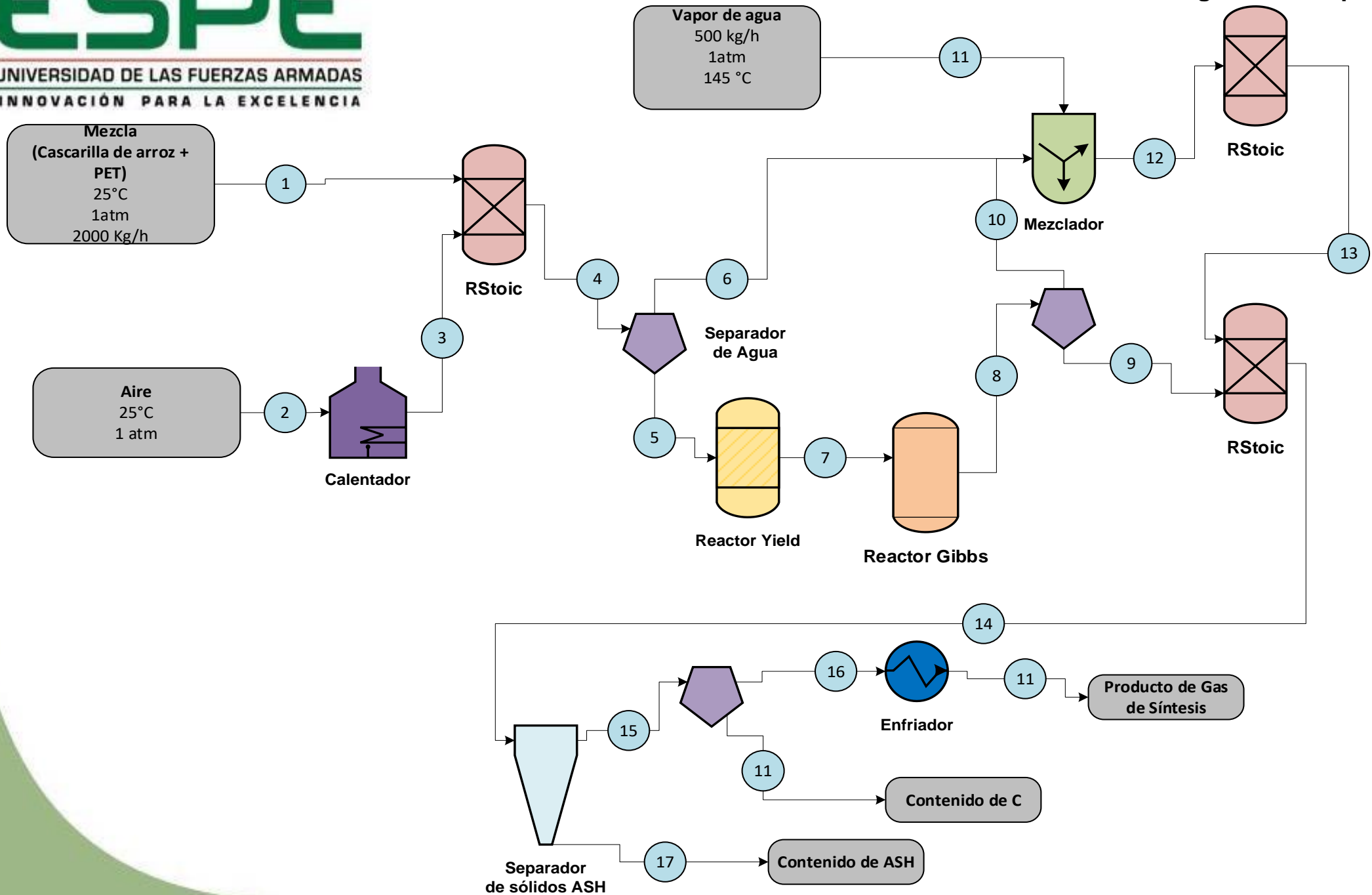
Reacciones de gasificación típicas



No.	Reacciones	Calor de reacción (kJ/mol) T=1000 K, P=P _o	Tipo
1	$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$	-122	Reacciones con oxígeno
2	$CO + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO_2$	-283	
3	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$	-248	
4	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	138	Reacciones con agua
5	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-35	
6	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206	
7	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	171	La reacción de Boudouard
8	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8	Reacciones de Metanización
9	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-225	
10	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-190	

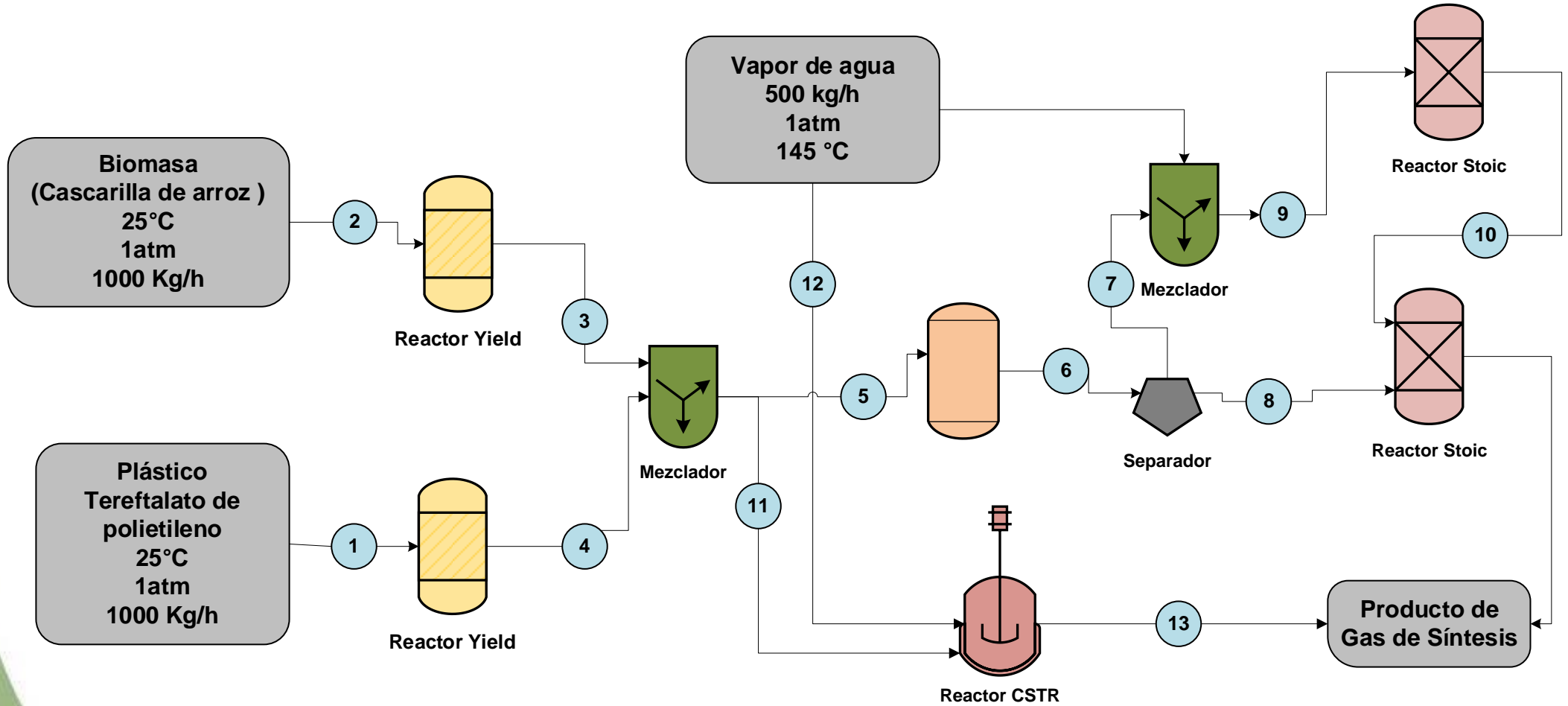


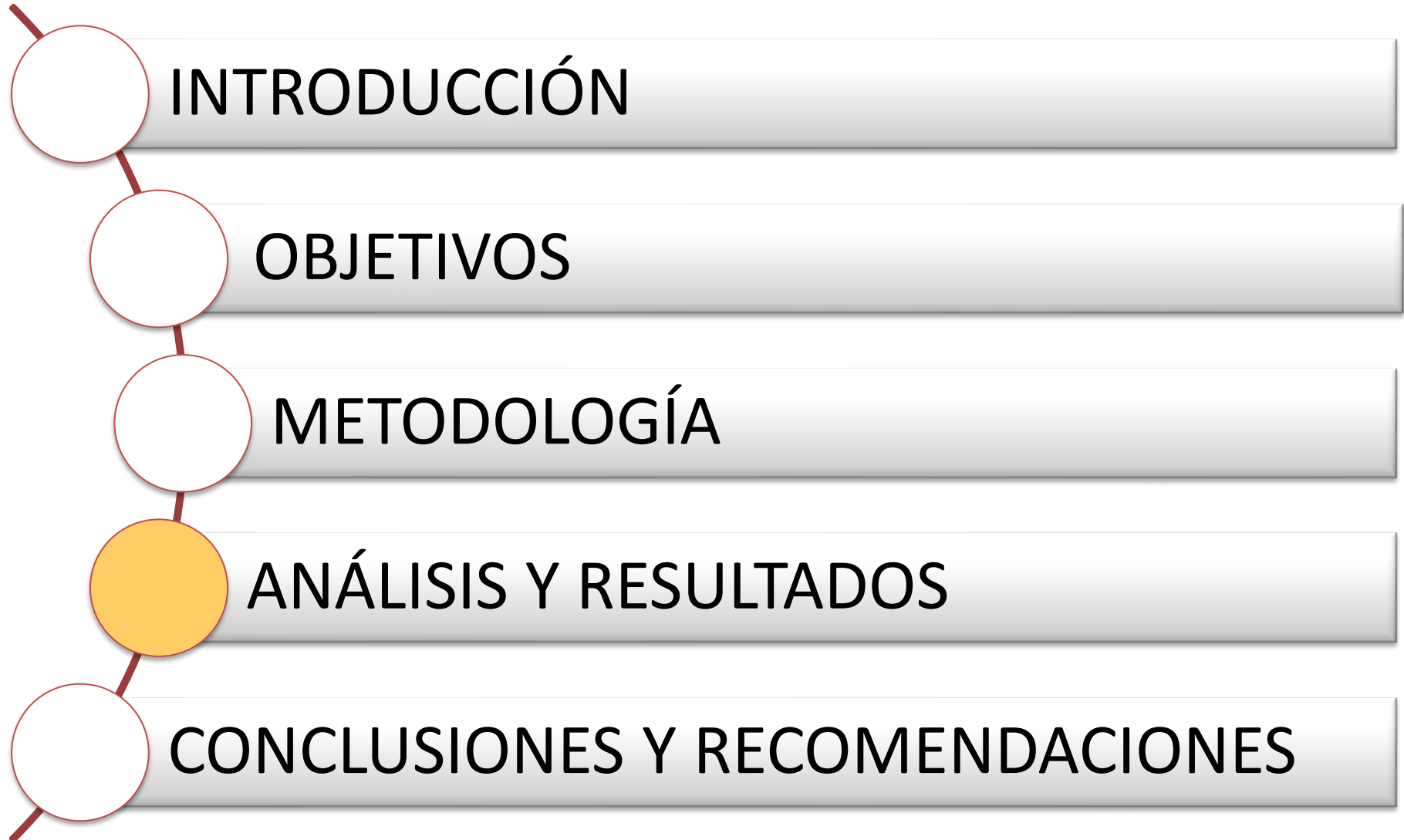
Diagramas con propuesta





Configuración 2 y 3





Datos bibliográficos

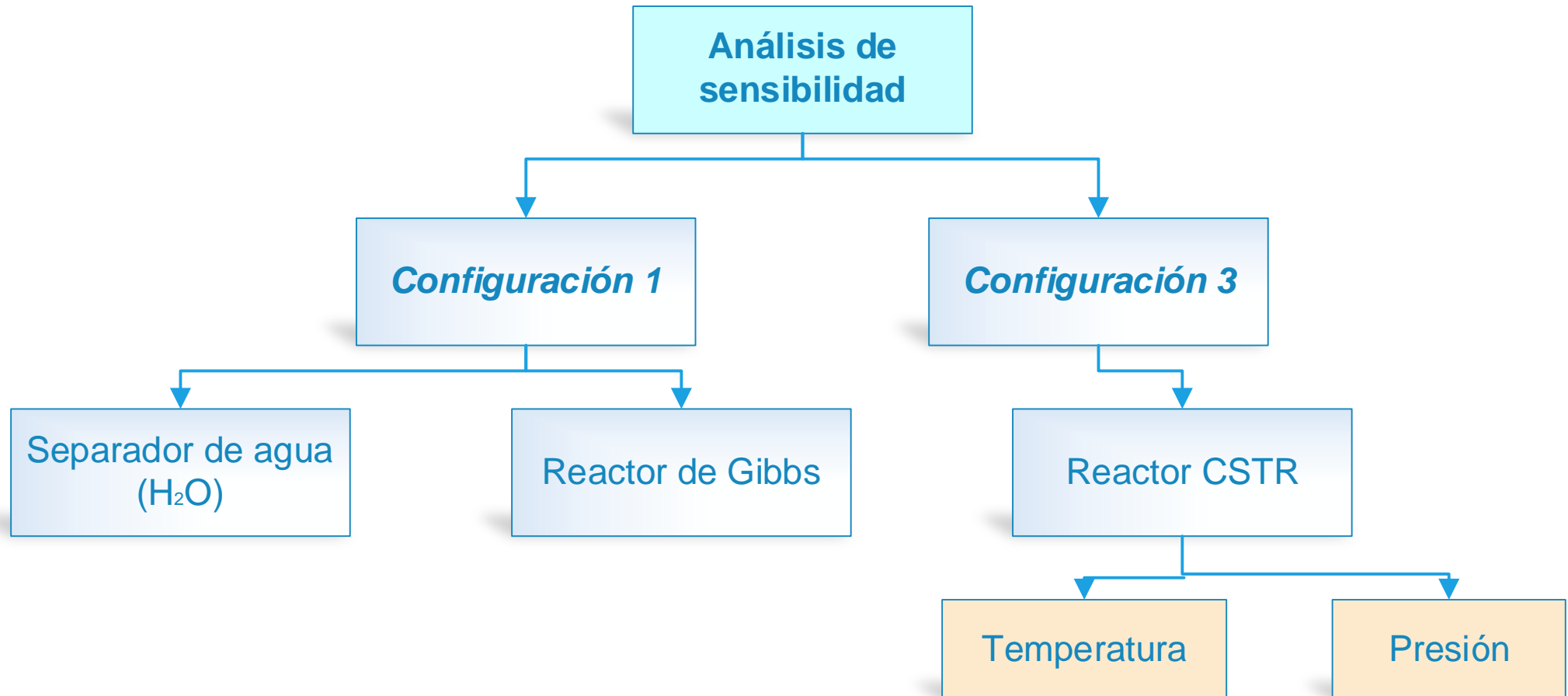
Productos obtenidos de cada simulación

Condiciones del separador del agua es de 800°C y 0,5 bar

El contenido del agua es nula esto se debe a que las materias primas presentan un contenido de humedad de 0.

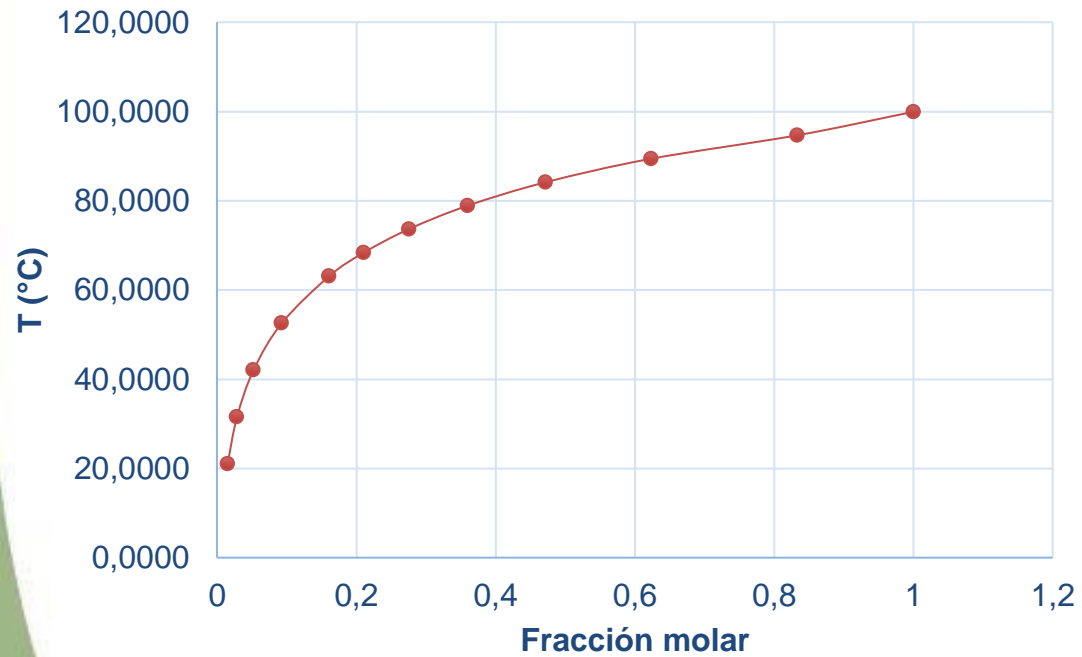
Compuestos	Unidades	Configuración 1	Configuración 2	Configuración 3
H ₂ O	kg/hr	172,431	0	2
CO ₂	kg/hr	319,743	2,70821E-14	66
CO	kg/hr	443,690	1297,28	691
CH ₄	kg/hr	63,198	11,935	0
C	kg/hr	508,296	679,784	931
H ₂	kg/hr	54,710	1,2436E-05	59

Los datos obtenidos del reactor CSTR a condiciones de temperatura de 500°C y una presión de 1 bar.

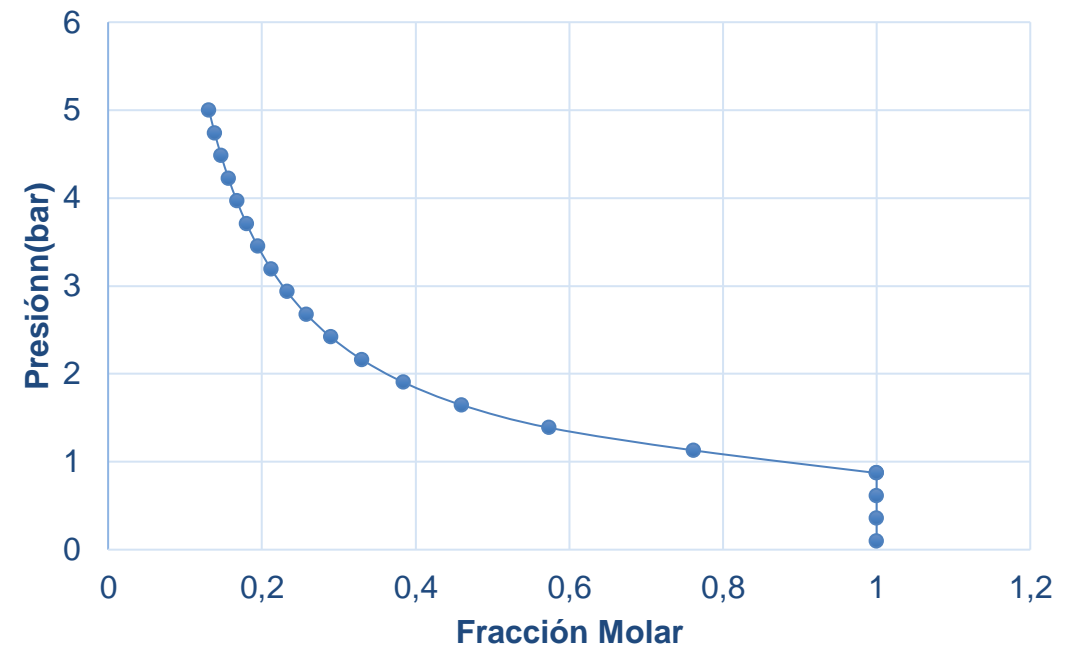


Análisis de sensibilidad separador de agua configuración 1

T (°C) vs Fracción molar



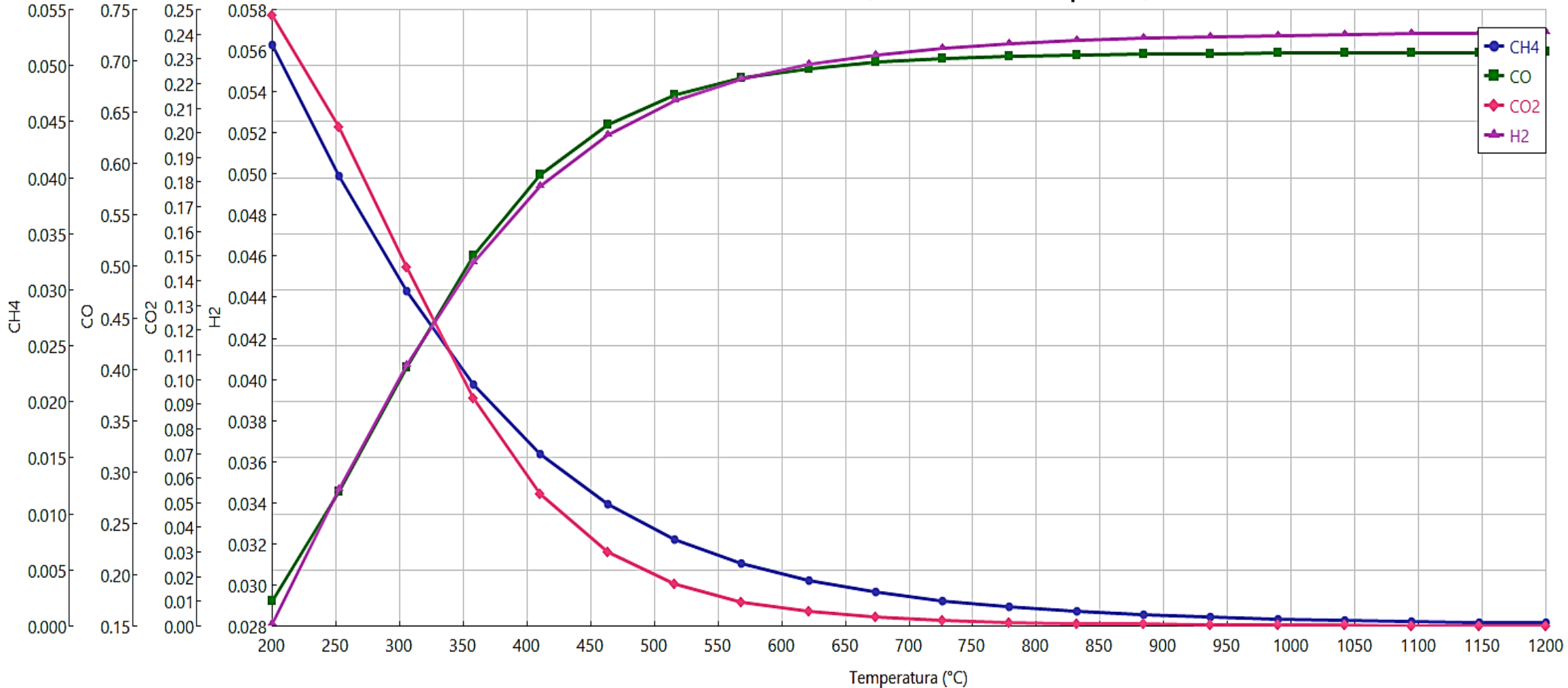
P(bar) vs Fracción Molar



El punto óptimo para lograr una separación completa del H_2O es a 100°C y una presión de 0,87 bar

Hidrógeno: Forma parte de un amplio rango de industrias, tanto en la química aplicada (hidrocarburos, fertilizantes, combustibles espaciales), la física (fusión controlada de hidrógeno para generar electricidad), y en otras áreas como la farmacología y el transporte.

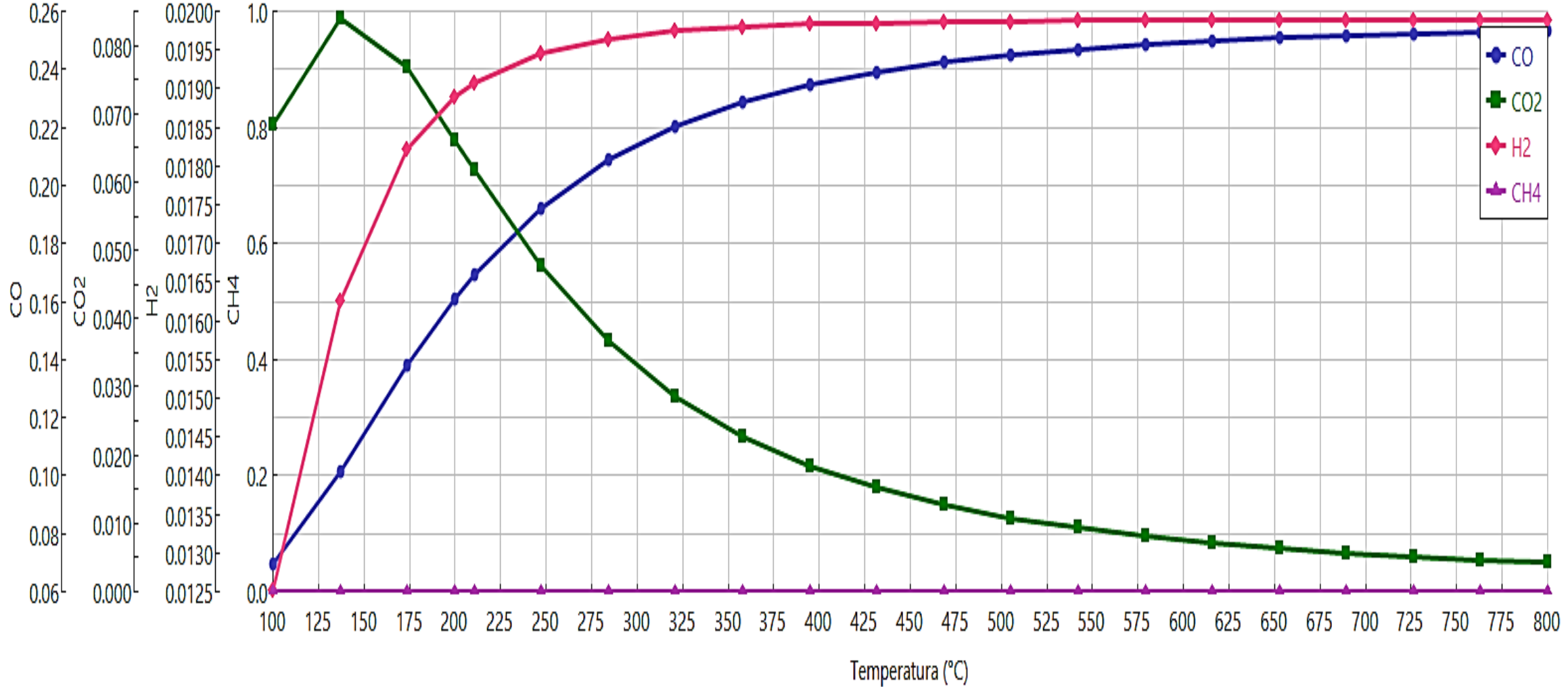
Análisis de sensibilidad (Fracción másica vs Temperatura)





Análisis de sensibilidad Reactor de CSTR configuración 3

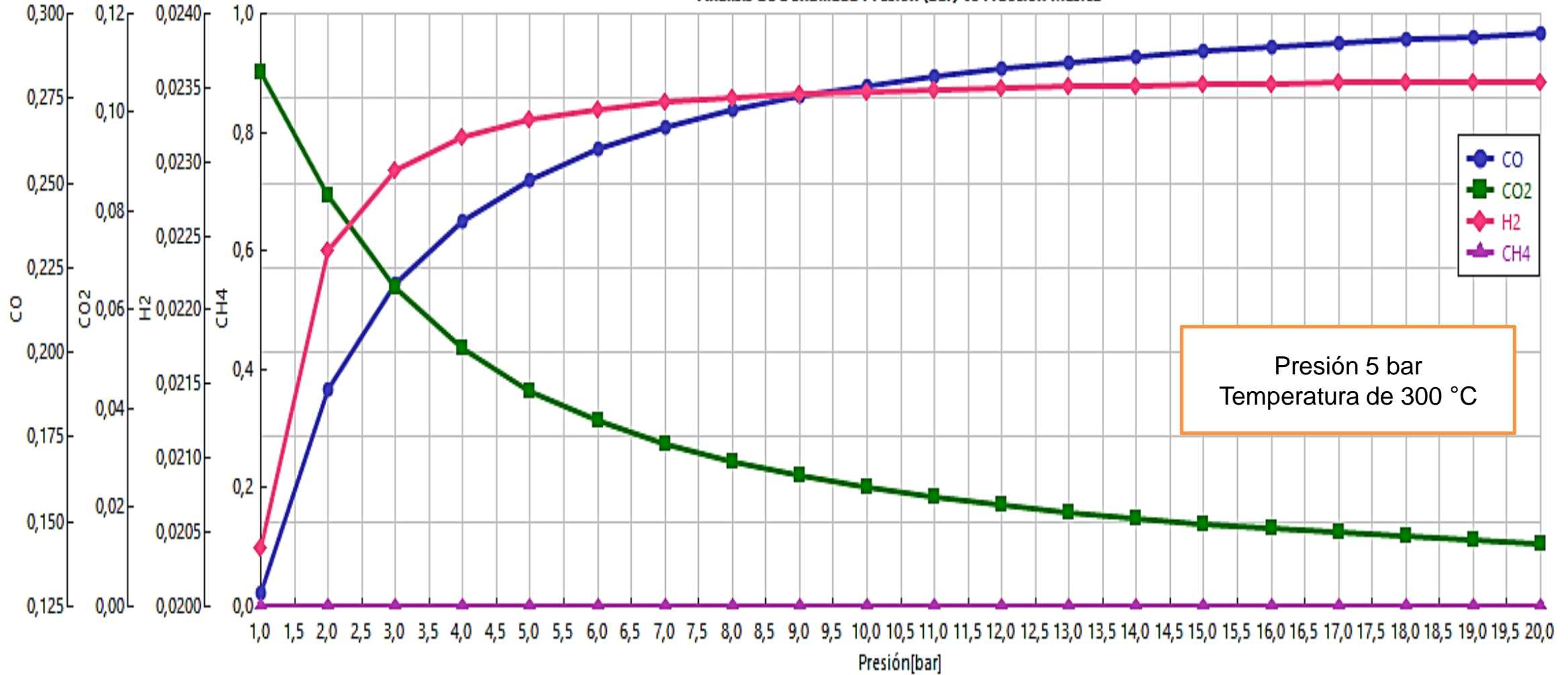
Análisis de Sensibilidad (Fracción másica)





Análisis de sensibilidad Reactor de CSTR configuración 3

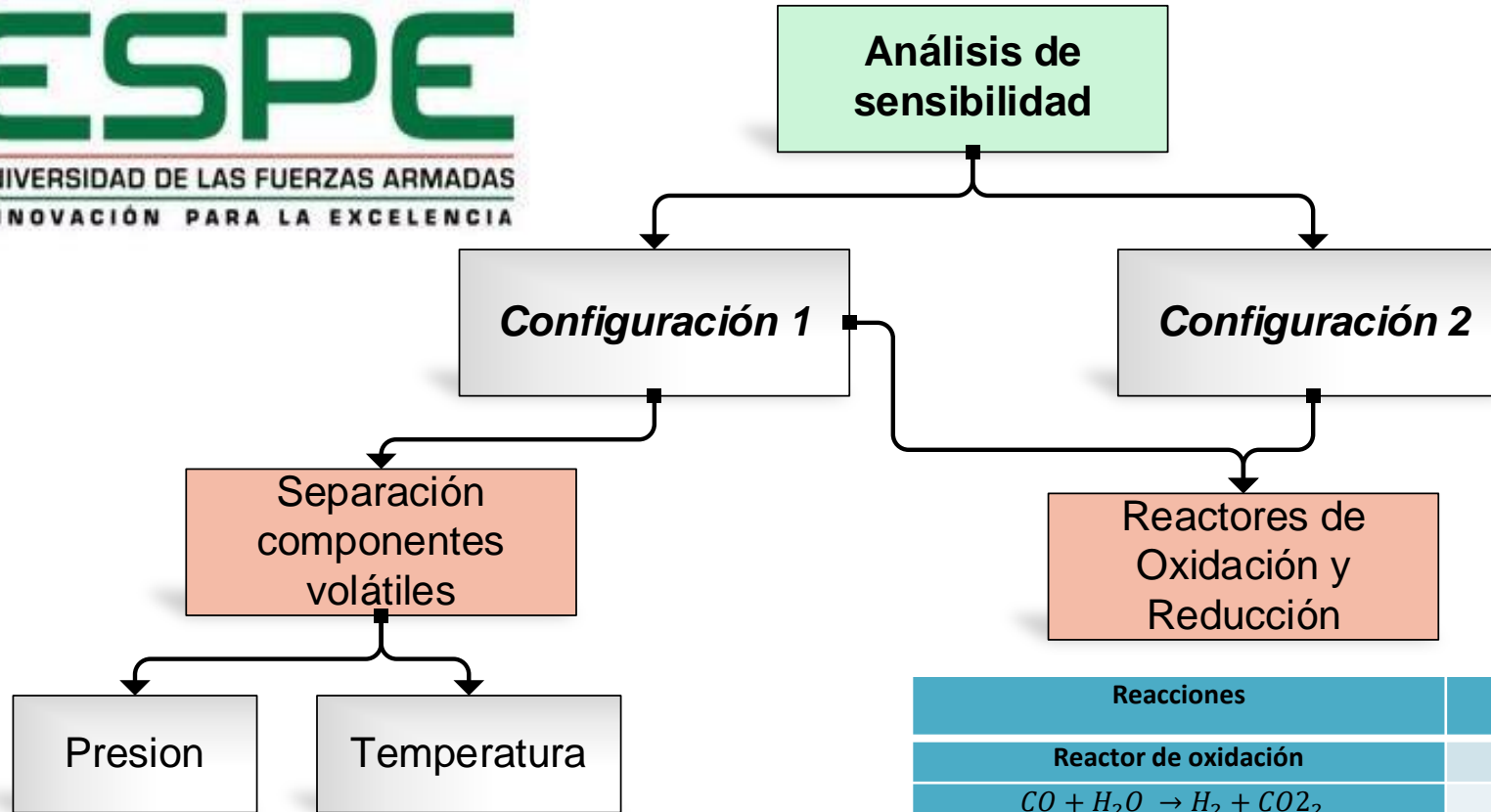
Análisis de Sensibilidad Presion (bar) vs Fracción Másica



Presión 5 bar
Temperatura de 300 °C

Discusión Configuraciones

Compuesto	Con análisis de sensibilidad		Sin análisis de sensibilidad	
	Configuración 1 Kg/h	Configuración 3 Kg/h	Configuración 1 Kg/h	Configuración 3 Kg/h
H ₂	65,6314	58,8044	54,710	59
CO	532,7338	716,8910	443,690	691
CO ₂	383,5760	45,9611	319,743	66
CH ₄	75,9649	0	63,198	0



Reacciones	Configuración 1	Configuración 2
Reactor de oxidación	Conversiones	
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	0,1	0,1 de CO
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	0,99	0,25 de CH4
Reactor de reducción	Conversiones	
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	0,2	0,18 de C
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	0,01	---
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	0,1	0,1 de C
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	0,3	0,1 de C

		Elementos de interés			
		Sin Propuesta		Con Propuesta	
Compuestos	Unidades	Configuración 1	Configuración 2	Configuración 1	Configuración 2
CO	kg/h	532,7338	1297,28	1321,5	1902
H ₂	kg/h	65,6314	1,24E-14	167,4	44,6889
CO ₂	kg/h	383,576	2,71E-14	690,841	4,5629
CH ₄	kg/h	75,9649	11,935	8,90538	8,95124
H ₂ O	kg/h	206,917	0	27,953	107,331


Aumento del 155 % para el Hidrógeno; 80% para el CO₂; 148% para el CO y un consumo de un 86 % de vapor de agua y el 88% de CH₄.

Aumento un 47% para el CO y una disminución del 25% de CH₄

Tabla de balance de energía en cada configuración

Energía utilizada para la obtención de gas de síntesis

Equipo	Cantidad			Configuración	Configuración	Configuración
	1	2	3	1[cal/s]	2[cal/s]	3[cal/s]
Calentador	1	0	0	0	0	0
Secador	1	0	0	0	0	0
Mezclador	1	2	2	0	0	0
Reactores	5	5	3	1944895	20922350	4523720
Separador de sólidos	1	1	0	0	1	0
Enfriador	1	0	0	52736	0	0
Separadores	3	1	0	58500	2559943	0
Total	13	9	5	2056131	23482294	4523720
Total [kw/h]				8608,61	98315,67	18993991



- INTRODUCCIÓN
- OBJETIVOS
- METODOLOGÍA
- ANÁLISIS Y RESULTADOS
- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES:

- En base a los análisis de sensibilidad, realizados en los equipos de la configuración uno las condiciones que permiten mejorar la obtención de gas de síntesis son:

Para el separador de agua: temperatura de 100°C y una presión de 0,87 bar.

Reactor Gibbs; para obtener una mezcla de CO , CO_2 , H_2 y CH_4 , es en un rango de 300- 400 °C.

- El análisis de sensibilidad en el reactor CSTR señala que la temperatura y la presión óptima de operación es de 5 bar y 300°C.
- A partir de las tres configuraciones estudiadas, se determina que la configuración 1, conformada de la unidad de secado y una unidad de descomposición/pirólisis de los componentes no convencionales con un reactor de Gibbs, es la más adecuada para la obtención de mayor cantidad de productos deseados.

CONCLUSIONES:

- Con el estudio de la propuesta en la configuración uno, se pudo observar un aumento del 155% para el Hidrógeno; 80% para el CO_2 ; 148% para el CO y una disminución del 86 % de vapor de agua en el gas de síntesis y el 88% del metano, lo cual indica que la propuesta optimiza el proceso original de obtención de gas de síntesis, ya que adicional al aumento del porcentaje de componentes (CO, CO_2, H_2) se logra determinar un consumo total del Carbono.
- La realización de una propuesta en la configuración dos, se pudo verificar se pudo verificar un aumento total para hidrógeno y el CO_2 ; así también hubo un incremento del 47% para el CO , una disminución del 25% para el metano, y lo cual de igual manera se logra evidenciar que la propuesta ya un mejor rendimiento al proceso de obtención de gas de síntesis inicial por es factible su aplicación, en esta configuración el vapor de agua aumenta debido a las reacciones presentadas en la unidad de óxido – reducción.

- Las configuraciones 1 y 3 son adecuadas para el uso de cualquier tipo de biomasa y/o plásticos (conociendo sus atributos proxanal, ultanal y sulfanal), puesto que tiene dos corrientes de alimentación, por lo que podría analizar otros plásticos con mayor porcentaje de reciclaje como HDPE, PP, LDPE, PVC, etc., para su aprovechamiento para la obtención de nuevos productos y energía renovable.

RECOMENDACIONES:

- Es importante reconocer que, para optimizar la obtención de gas de síntesis, a través de procesos de pirólisis/gasificación la aplicación de un catalizador es un factor clave, junto con el aumento de las temperaturas; los catalizadores más usados para este proceso suelen ser zeolitas o Ni/SiO_2 . El catalizador promueve la producción de hidrógeno y monóxido de carbono.
- Se puede realizar un análisis usando otros tipos de reactor para conocer su rendimiento tanto en la producción como en el consumo de energía; reactores como reactor tubular (RPlug) y reactores Bach.
- Las corrientes de separación del carbono, podrían realizar una realimentación al proceso de reducción o al reactor de pirólisis, para un mayor aprovechamiento de la corriente, así como también en la configuración 3 la gran cantidad de carbono obtenido puede ser aprovechado en otros procesos como la obtención de laminas de fibra de carbono, el grafito entre otros.

- Abnisa, F., Mohd, W., & Wan, A. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass : An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 87, 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>
- Adeniyi, A. G., Adewoye, L. T., & Ighalo, J. O. (2018). *Computer Aided Simulation of the Pyrolysis of Waste Lubricating Oil Using Aspen Hysys*. 52–57. <https://doi.org/10.5755/j01.erem.74.2.20537>
- Aging, T., Panowicz, R., Konarzewski, M., Durejko, T., Szala, M., & Łazi, M. (2021). Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging. *Materials*, 14(14), 3833.
- Al-Malah, K. I. M. (2017). *Aspen Plus Chemical Engineering Applications*.
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). *Green Chemistry : Principles and Practice*. 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- Ardila-fierro, K. J., & Hernández, J. G. (2021). *Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry*. 1–19. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100478>
- Arroyo, F. R. M., & Miguel, L. J. (2020). The role of renewable energies for the sustainable energy governance and environmental policies for the mitigation of climate change in ecuador. *Energies*, 13(15). <https://doi.org/10.3390/en13153883>
- Axelsson, L., Franzén, M., Ostwald, M., Berndes, G., Lakshmi, G., & Ravindranath, N. H. (2012). Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Ayodele, B. V., Mustapa, S. I., Ab, T., Bin, R., & Abdullah, T. (2019). *A Mini-Review on Hydrogen-Rich Syngas Production by Thermo-Catalytic and Bioconversion of Biomass and Its Environmental Implications*. 7(October), 1–6. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00118>

