



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CD. MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



***“SIMULACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE GAS SINTÉTICO A
PARTIR DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD EN UN PROCESO
DE GASIFICACIÓN”***

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
ING. ARTURO GARCÍA PIER

DIRECTOR DE TESIS:
DR. HUGO E. DE ALVA SALAZAR

CD. MADERO, TAM.

MARZO DE 2009

SUBSECRETARIA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Cd. Madero, Tam. a **01 de Abril de 2009**

OFICIO No.: U1.315/09
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. ARTURO GARCÍA PIER
PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SIMULACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE GAS SINTÉTICO A PARTIR DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD EN UN PROCESO DE GASIFICACIÓN”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“60 Años de Excelencia en Educación Tecnológica”

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

MYCHC 'HEDAS' aygc*

AGRADECIMIENTOS

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por la ayuda brindada.

Al Dr. Hugo E. De Alva Salazar por su apoyo, ya que sin él, no hubiera sido posible la realización de este trabajo y la oportunidad que me otorgó para concluir mis estudios.

A los Dres. José Clemente González Rocha, Ricardo García Alamilla, José Luis Rivera Armenta y a la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda por la revisión y comentarios sobre este trabajo.

Al Dr. Angel Villanueva del departamento de ingeniería química y ambiental de la Universidad de Sevilla en España por su apoyo y asesoría con respecto a la simulación, modelado y funcionamiento de gasificadores en Aspen Plus 12.1.

DEDICATORIA

A mi familia, especialmente mi madre Bertha María Pier Melo, mi padre Arnoldo Cruz García M. que en paz descansa y mis hermanos Arnoldo y Alejandra, ya que gracias a ellos estoy aquí.

A la Lic. Mónica Echavarría Castro, por estar ahí siempre en las buenas, en las malas y apoyándome cuando la necesito.

A todos mis buenos amigos por aconsejarme y estar conmigo.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VI
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	6
I. MARCO TEÓRICO	9
1.1 Marco Teórico	10
1.1.1 El polietileno en la industria	10
1.1.2 Realidad económica	11
1.1.3 Problemática ambiental del desecho de materiales plásticos	12
1.1.4 Gasificación y Pirólisis: Reciclado terciario y por degradación térmica	14
1.2 Herramienta Software Aspen Plus versión 12.1	16
1.2.1 Modelo de simulación de procesos en Aspen Plus	18
1.2.2 Tipos de reactores en Aspen Plus	19
1.3 Gasificación y gas sintético	20
1.3.1 Gasificación de biomasa	20
1.3.2 Gasificación de desechos plásticos	22
1.3.3 Reacciones involucradas en gasificación	23
1.4 Antecedentes	24
1.4.1 Estudios realizados sobre gasificación y sus aplicaciones	25
II. METODOLOGÍA	38
2.1 Metodología	38

2.1.1	Simulación y obtención del caso base	38
2.1.1.1	Características del producto	38
2.1.1.2	Características del equipo empleado por Mastral	41
2.1.1.3	Características del Polietileno de baja densidad	41
2.1.2	Simulación de procesos	42
2.1.3	Desarrollo del caso base	42
2.1.4	Modificación de las variables de operación del caso base	43
2.1.5	Modificación de los equipos de operación del caso base	43
2.1.6	Descripción del proceso propuesto	43
III. RESULTADOS Y DISCUSIONES		46
3.1	Resultados y discusiones	47
3.1.1	Simulación y obtención del caso base	47
3.1.1.1	Consideraciones para el inicio de la simulación y obtención del caso base	47
3.1.2	Comparativa de resultados de la simulación con el experimento a escala laboratorio	71
3.1.3	Manipulación de las variables de proceso y análisis de sensibilidad para el modelo original propuesto	76
3.1.3.1	Variables manipuladas	76
3.1.3.2	Análisis de sensibilidad	77
3.1.3.2.1	Flujo de entrada de polietileno de baja densidad (PEBD)	77
3.1.3.2.2	Flujo de entrada de oxígeno (O ₂)	79
3.1.3.2.3	Flujo de entrada de agua (H ₂ O)	81
3.1.4	Calidad y producción de gas sintético a la salida de la columna de absorción ABSCOLMN en el rango de temperaturas 640-850°C	83

3.1.5	Propuesta de 5 modelos de simulación	85
3.1.5.1	Modelo 1: Reactor Gibbs	86
3.1.5.2	Modelo 2: Reactor RYield seguido de un RGibbs	88
3.1.5.3	Modelo 3: Reactor RYield seguido de un RGibbs usando el N-Dotriacontano como materia prima	90
3.1.5.4	Modelo 4: Reactor RYield seguido de un RGibbs usando aire como agente gasificante	92
3.1.5.5	Modelo 5: Alimentación de las 3 materias primas en el reactor RYield seguido de un RGibbs	105
	CONCLUSIONES	109
	BIBLIOGRAFÍA	112

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
2.1	Diagrama de flujo experimental	38
2.2	Diagrama de flujo del proceso de gasificación de polietileno de baja densidad en Aspen Plus versión 12.1	45
3.1	Parámetros de la corriente de PEBD a gasificar	48
3.2	Parámetros de la corriente de agua inicial	49
3.3	Parámetros de la corriente de oxígeno	50
3.4	Parámetros de operación de la bomba de agua	51
3.5	Parámetros de operación del calentador de agua	52
3.6	Parámetros de operación del compresor de oxígeno	53
3.7	Parámetros de operación del reactor estequiométrico	54
3.8	Reacciones de entrada involucradas en el proceso de gasificación	57
3.9	Reactores estequiométrico y Gibbs en Aspen	58
3.10	Parámetros de operación del reactor Gibbs	59
3.11	Enfriador del gas de salida del reactor Gibbs	60
3.12	Parámetros de operación del enfriador del gas de salida	60
3.13	Tanque flash de alta presión	61
3.14	Parámetros de operación del tanque flash de alta presión	61
3.15	Columna separadora de mezcla líquida	62
3.16	Parámetros de operación de la columna de mezcla líquida	63
3.17	Presión en el condensador de la columna de mezcla líquida	64
3.18	Columna absorbadora de gas	65
3.19	Parámetros de operación de la columna absorbadora	66
3.20	Presión en el condensador de la columna absorbadora	67
3.21	Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de PEBD con respecto	

	a la fracción másica del monóxido de carbono a la salida del reactor Gibbs GASR-2	78
3.22	Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de oxígeno con respecto a la fracción másica del monóxido de carbono a la salida del reactor Gibbs GASR-2	80
3.23	Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de agua con respecto a la fracción másica del monóxido de carbono a la salida del reactor Gibbs GASR-2	82
3.24	Modelo propuesto 1	86
3.25	Modelo propuesto 2	88
3.26	Modelo propuesto 3	90
3.27	Modelo propuesto 4	93
3.28	Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de PEBD con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ a la salida del reactor Gibbs GASR-2	97
3.29	Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de aire con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ a la salida del reactor Gibbs GASR-2	99
3.30	Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de vapor de agua con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ a la salida del reactor Gibbs GASR-2	101
3.31	Análisis de sensibilidad de la variación de la presión en el reactor Gibbs GASR-2 con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ de la corriente de salida GASMIX2	103
3.32	Modelo propuesto 5	105

ÍNDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Página
1.1	Comparación de las predicciones del gas de síntesis con datos experimentales	28
1.2	Composición (% mol) del gas sintético limpio como producto de la gasificación del coque de refinería mexicano CRM y CRC	28
2.1	Rendimientos de producto (% peso de alimentación) para la gasificación de polietileno de alta densidad	39
2.2	Rendimientos de producto (% peso de alimentación) y balances de masa de componentes para la gasificación de polietileno de alta densidad	40
3.1	Información de los componentes involucrados en la simulación del proceso	55
3.2	Fracciones de conversión de las reacciones de gasificación en base al componente	56
3.3	Rendimiento del gas producto (fracción masa) para la simulación de la gasificación de polietileno de baja densidad a la salida del reactor estequiométrico GASR-1	68
3.4	Rendimiento del gas producto (fracción masa) en el rango de temperaturas de 640 a 850 °C a la salida del reactor Gibbs GASR-2	69
3.5	Comparativa de los resultados (% masa) de la corriente GASMIX con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 640°C	72
3.6	Comparativa de los resultados (% masa) de la corriente GASMIX2 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 640°C	73
3.7	Comparativa de los resultados (% masa) de la corriente GASMIX2 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C	74
3.8	Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de PEBD	79
3.9	Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de oxígeno	81
3.10	Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de agua	83

3.11 Rendimiento del gas sintético (fracción masa) a la salida de la columna de absorción ABSCOLMN en el rango de temperaturas de 640 a 850°C	84
3.12 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 1 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C	87
3.13 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 2 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C	89
3.14 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 3 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C	91
3.15 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 4 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C	93
3.16 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 4 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C con valores diferentes de flujo de entrada de aire y vapor de agua	95
3.17 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo PEBD	98
3.18 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de aire	100
3.19 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de vapor de agua	102
3.20 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en la presión del reactor RGibbs GASR-2	104
3.21 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 5 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C	106

RESUMEN

El gas sintético es una mezcla de gas hidrógeno, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono, nitrógeno, agua y algunos contaminantes como ácido sulfhídrico, producido a partir del carbón se asemeja a las mismas características básicas que tiene el gas natural; por lo que puede ser usado como combustible alternativo. Después de que el gas sintético recibe tratamiento para eliminar bióxido de carbono, componente del gas en menor composición, entonces es adecuado para un posterior servicio doméstico, o como gas de bajo poder calorífico.

El uso de gas sintético en los Estados Unidos está altamente desarrollado con infraestructuras recientes de gas natural. México es uno de estos países, que emplea gas sintético como una aplicación para generar energía eléctrica de forma no muy costosa.

Entre sus principales aplicaciones, se encuentra la generación de energía térmica y eléctrica por el contenido de metano; el gas sintético con un alto poder calorífico, es factible de convertirlo en un combustible líquido para motores de diesel mediante presión y la presencia de un catalizador metálico. También ayuda a la formación de alcoholes e hidrógeno para la industria química y en la medicina.

Diferentes procesos que involucran la descomposición térmica como la incineración, pirólisis, gasificación o combustión están siendo importantes para la generación de energía usando plásticos de desecho como materiales combustibles. En esta investigación, se llevó a cabo la simulación de la producción de gas sintético a partir de la gasificación de polietileno de baja densidad. Esta última tiene un gran potencial como materia prima renovable para la producción de energía y combustibles.

Por otra parte, la gasificación es el proceso de conversión térmica de materia orgánica a temperaturas altas y en condiciones reductoras para producir fundamentalmente gases combustibles; y en este caso en específico, es un proceso en el que se convirtió polietileno de baja densidad (reciclado de plásticos/polímeros) en gas sintético, mediante oxidación parcial a

temperaturas elevadas. Normalmente se trabaja con un 25-30% del oxígeno necesario como agente gasificante cuando se trata de una oxidación completa.

Por otra parte, la oxidación parcial se llevó a cabo utilizando oxígeno como agente principal para simular la gasificación dentro del reactor donde se dan las reacciones en primera instancia y en donde se involucra material con alto contenido de carbono, como lo es el polietileno de baja densidad (PEBD), que es susceptible de ser gasificado.

La simulación del proceso de gasificación para la obtención del gas sintético se hizo con el software Aspen Plus versión 12.1. Primeramente se seleccionó la ecuación de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong) óptima para dicho proceso ya que se manejan gases a altas temperaturas, lo que permite el cálculo de las propiedades termodinámicas necesarias. En segundo plano se especificaron compuestos químicos, las corrientes, flujos másicos de entrada (PEBD, vapor de agua y oxígeno), presión y temperatura.

Por otra parte, se seleccionaron los equipos involucrados en este proceso como lo son, bombas, compresores y calentador de agua, reactores, separador de la mezcla de gases, columna de destilación y absorción para separar los gases del líquido y tener una mejor calidad del gas. Con respecto a los reactores se seleccionaron un reactor estequiométrico y un Gibbs por su gran poder de transferencia de masa, que operó en un rango de temperaturas de 640-850°C y a 10 atm de presión.

Por último se hizo una propuesta para simular 5 modelos en Aspen y ver si los resultados en composición gas de cualquiera de ellos se acercaba más a los datos de una memoria experimental, datos reales de gasificación que el modelo del proceso original propuesto; con fines de ver cuál es el mejor en validación y comparación con el experimento.

ABSTRACT

The synthetic gas is a mixture of hydrogen gas, carbon monoxide, methane, carbon dioxide, nitrogen, water and some pollutants such as hydrogen sulfide with tar and particulates produced from coal, which is most similar to the same basic features with the synthetic natural gas, so it can be used as an alternative fuel. After the synthetic gas is being treated to remove carbon dioxide, gas component in a lesser composition, then it is suitable for subsequent domestic service, or as low power calorific gas.

The use of synthetic gas in U.S.A is highly developed with recent infrastructure of natural gas. Mexico is one of those countries, which uses synthetic gas as an application for generating electric power so not too expensive.

Among its main applications, we can find the heat generation and electricity due to the methane content; the synthetic gas itself with a high calorific value is feasible to turn it into a liquid fuel for diesel engines using pressure and the presence of a metal catalyst. It also helps to the formation of alcohol and hydrogen for chemical industry and medicine.

Different processes that involve the thermal decomposition as incineration, pyrolysis, gasification or combustion are still important for power generation using plastic waste materials as fuel. In this research, the simulation of the production of synthetic gas from the gasification of low density polyethylene was carried out. The latter has great potential as a feedstock for the production of renewable energy and fuels.

Moreover, gasification is the process of thermal conversion of organic matter at high temperatures and able to produce mainly gas-reducing fuels, and in this case in particular, is a process that the low-density polyethylene (recycling plastics / polymers) was converted into synthetic gas, through partial oxidation at high temperatures. Normally you work with 25-30% of the necessary oxygen as an agent when working with full oxidation.

Moreover, the partial oxidation was carried out using oxygen as the main driver for simulating gasification inside the reactor where the reactions occur in the first place and where the material is involved with high carbon content, such as low density polyethylene (LDPE), which are more likely to be aerated.

The simulation of the gasification process to obtain synthetic gas was made with the Aspen Plus software version 12.1. First was selected the SRK equation of state (Soave-Redlich-Kwong) that is optimal for this process because of the handled gases at high temperatures, allowing the calculation of thermodynamic properties required. In the background were specified chemical compounds, the flow, mass flow input (LDPE, water vapor and oxygen), pressure and temperature.

On the other hand, the equipment involved in this process were selected such as pumps, compressors and water heater, reactor, liquid-gas mix separator, distillation and absorption column to separate gas from liquid and have a better quality of the out gas. Regarding to the reactors, a stoichiometric and a Gibbs reactor were selected, due to the power of the mass transfer, which operated in a temperature range of 640-850 ° C and a pressure of 10 atm.

Finally a proposal was made to simulate 5 models in Aspen and see if the results on gas composition of any of them are closer to the experimental data from a memory, real information of one gasification process than the original model proposed for seeing the best option in validation and comparison with the experiment.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el gas sintético ha tenido un interés muy considerable debido a su variedad en aplicaciones petroquímicas, médicas o bien para usarlo en la celda de combustible por su gran contenido de hidrógeno principalmente y monóxido de carbono. En sí es una mezcla de gases, (CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂ y vapor de agua, entre otros) producido en su gran mayoría a partir del carbón. El gas así producido se conocía originalmente como gas natural sintético y actualmente se le conoce como gas natural sustituto. El azufre y el dióxido de carbono deben eliminarse antes de llevar a cabo el proceso de metanación para un posterior uso doméstico o industrial. La presión de operación en el gasificador, dependiendo del proceso, varía entre la presión atmosférica hasta más de 6.9 MPa (1000 lb/pulg²) y la temperatura varía desde 800 hasta 1650°C. Una presión más alta y una temperatura más baja dan como resultado una mayor cantidad de metano.

Entre sus principales aplicaciones, se encuentra la generación de energía térmica y eléctrica y es factible de convertirlo en un combustible líquido para motores de diesel mediante presión y la presencia de un catalizador metálico. También ayuda a la formación de metanol e hidrógeno para la industria química y en la medicina (Solís García y col., 2002).

Por otra parte, el polietileno de baja densidad (PEBD) es un polímero termoplástico de la familia de las olefinas, el cual tiene buena resistencia térmica y química, buena resistencia al impacto, translúcido, y se procesa por los métodos de termoformado empleados para los termoplásticos, como inyección y extrusión, es muy flexible y presenta dificultades para imprimir o pegar sobre él, por lo que es reciclable debido a la gran cantidad que se desecha por año y tiene mucha demanda en el mercado. El PEBD representa la materia prima o biomasa que se introducirá en el simulador con todas sus propiedades físicas y químicas, como peso molecular, gravedad específica, punto de ebullición normal, punto de fusión, etc., para llevar a cabo el proceso de convertirlo en gas sintético por su gran contenido de carbono y poder calorífico. Entre alguna de sus presentaciones se encuentran las bolsas plásticas, bolsas plásticas para invernadero, basura, juguetes, etc.

La gasificación consiste en un proceso de degradación y conversión térmica de materia orgánica (carbón) en forma directa y mediante oxidación parcial según el proceso, que se transforma a combustibles gaseosos por reacción del vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono e hidrógeno. El producto de la gasificación es una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e impurezas. La oxidación parcial se lleva a cabo utilizando oxígeno como agente principal para simular la gasificación dentro del reactor donde se dan las reacciones en primera instancia y en donde se involucran materiales con un alto contenido de carbono (PEBD), que son más susceptibles de ser gasificados (Solís García y col., 2002).

La simulación del proceso de gasificación para la obtención del gas sintético se hace con el software Aspen Plus versión 12.1. Primeramente se selecciona la ecuación de estado óptima para el proceso, con gases a altas temperaturas, lo que permitirá el cálculo de las propiedades termodinámicas necesarias. En segundo plano se especifican compuestos químicos, las corrientes, flujos másicos de entrada (PEBD, vapor de agua y oxígeno), presión y temperatura.

Por último se seleccionan los equipos involucrados en este proceso, bomba, calentador de agua, reactor, y separador de la mezcla de gases. La gasificación se realiza en un reactor o gasificador de lecho fluidizado por su gran poder de transferencia de masa, y operará en un rango de temperatura de 640-1100°C y a 10 atm de presión.

Uno de los principales problemas que tenemos en la actualidad y con el medio ambiente es el alto desperdicio y generación de plásticos, el manejo de estos y el aumento en costos de gasolina; por lo que se quiere tratar de manejar el reciclado de estos desechos para la producción de gas sintético, el cual tiene una gran variedad de aplicaciones en la industria petroquímica y medicina.

De acuerdo con la empresa de consultoría Chemical Market Associates, Inc. (CMAI), la capacidad instalada para producir polietileno en el año de 1998 alcanzó la cifra de 54.8 millones de toneladas y para el año pasado la capacidad alcanzó los 80 millones.

En el año 2005, el consumo mundial de polietileno registró 63.7 millones de toneladas; un 49% se utiliza para producir película y láminas; 13% para partes inyectadas, 13% se destina a

producir envases soplados; 6% a la tubería y perfiles, 3% para laminación con papel, aluminio, cartón y otros plásticos; 2% para recubrimiento de cable y alambre; 1% para roto moldeo; 1% fibra; 1% raffia y 10% otras aplicaciones.

El crecimiento promedio anual del polietileno a nivel global es del 4.6% (http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/article_496.php, Conde, 2006).

El reciclado de polímeros y la simulación de la gasificación pueden generar importantes beneficios, como la optimización del proceso de manera que como consecuencia haya una reducción de costos del producto sin afectar las características y ahorro de materia prima (PEBD) y energía. También ayudaría a la reducción y ahorro de tiempo-dinero a nivel práctica e investigación para llevar a cabo proyectos a escala laboratorio y/o planta piloto.

Otro beneficio sería la reducción de cantidad de basura, los aumentos en la producción de gas sintético, sin que se perdiera calidad, contribuyendo de manera efectiva al cuidado ambiental y a la ecología; ya que esto ayuda al ahorro de energía y la conservación de recursos naturales al reutilizar los productos derivados del petróleo.

Por otra parte, al modelar un sistema de simulación del proceso de gasificación para dar gas de síntesis, se estaría ayudando a la generación de energía térmica y eléctrica a partir de un recurso renovable como es la biomasa, que además de ser un combustible con bajo contenido de azufre presenta un balance nulo de CO₂ durante su utilización.

A dichas ventajas ambientales se unen los beneficios socioeconómicos asociados a ser una fuente, que en ocasiones puede presentarse como un residuo en el cual ocurren problemas de eliminación, y a producir zonas agrícolas que pueden encontrar en el aprovechamiento energético de los recursos biomásicos una opción adicional para su desarrollo.

Este proyecto ayudaría a reducir el agotamiento de las energías fósiles, un incremento en la producción del petróleo, necesidades energéticas en general y la dependencia energética.

1.1 Marco Teórico

1.1.1 El polietileno en la industria

El polietileno (PE) es un material termoplástico blanquecino, de transparente a translúcido, y es frecuentemente fabricado en finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera.

Por la polimerización de etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, y en general tienen propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado. Este tipo de polímero se creó para usarlo como aislamiento eléctrico, pero después ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como película y para envases.

En general hay dos tipos de polietileno:

De baja densidad (PEBD).

De alta densidad (PEAD).

El de baja densidad tiene una estructura de cadena enramada, mientras que el polietileno de alta densidad tiene esencialmente una estructura de cadena recta.

El PEBD fue producido comercialmente por primera vez en el Reino Unido en 1939 mediante reactores autoclave (o tubular) necesitando presiones de 14.500 psia (100 MPa) y una temperatura de unos 300 °C, y en su análisis general muestra una composición de 85.7% correspondiente a carbono y 14.3 % a hidrógeno (<http://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno>, 2005).

Entre algunas de sus propiedades generales cabe mencionar, que tiene un peso molecular variable según el tipo de polietileno que se esté utilizando o la aplicación, que por lo general varía de 10,000 a 300,000 g/mol, así también una gravedad específica que varía de 0.91 a 0.95 dependiendo su temperatura, un punto de fusión de 110 °C, un punto normal de ebullición de 125

°C, un índice de refracción de 1.52, una densidad de 0.925 g/cm³, un alargamiento a la ruptura de 500 unidades, 65 % de cristalinidad y un rango de temperatura de 82-100°C (Quirk y col., 1989).

El polietileno ha encontrado amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas y ligereza de peso. Se emplea en tuberías, fibras, películas, aislamiento eléctrico, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes, etc.

Por otro lado, el reciclado de este tipo de plásticos/polímeros durante los últimos años y hasta ahora, se ha centrado principalmente en el empaquetado, las botellas y los envases plásticos. Según lo mencionado, el empaquetado de plásticos se considera un componente significativo de la corriente sólido-deshecho en 8% en volumen. El empaquetado tiene un ciclo de vida estimado de menos de un año. Por consiguiente, continuamente entra en la corriente sólido-deshecho en un tiempo corto. Los plásticos en el empaquetado han tenido un período sostenido de crecimiento y continuarán creciendo, aumentando el volumen que va a desechos sanitarios, a menos que el reciclado se eleve o que la fuente de reducción o incineración se ponga en marcha. En 1990, cerca de 14.8 mil millones de libras de plástico entraron en usos de empaquetado en los Estados Unidos. Esto es un incremento del 6.5% más que el año anterior, por lo que en general se consumieron 7.5 mil millones de libras.

El enfoque primario de reciclar los materiales de empaquetado continuará probablemente. Esto significa un alto nivel de actividad en la tecnología del reciclado de los plásticos asociados. Hay seis plásticos de la materia que constituyen el 97% de todo el empaquetado. Éstos plásticos se encuentran comúnmente en artículos caseros bajo la forma de botellas y envases rígidos o como empaquetado flexible y envoltura de películas (Ehrig, 1992).

1.1.2 Realidad económica

El reciclaje es una de muchas opciones para el tratamiento de los residuos de polímeros. La recuperación de energía por incineración, el relleno sanitario donde haya suficiente espacio, el uso de polímeros degradables donde esté autorizado, y el craqueo de plásticos para productos químicos útiles son alternativas factibles. La reducción y el aumento en la reutilización de

productos poliméricos impactan la viabilidad económica del reciclado de plásticos. Estudios recientes han mostrado que debido al transporte y economía del proceso, el reciclado de polímeros es de mayor valor cuando forma parte de una infraestructura integrada de la gestión de desechos.

Por otra parte, algunas de las estrategias más empleadas para la economía y el plan de investigación para la utilización del desecho de polímeros basados en procesos aparte de la incineración o el relleno sanitario, son:

- Reutilización directa.
- Reutilización después de una separación y/o modificación.
- Aislamiento de especies moleculares caracterizadas de polímeros recuperados.
- Reciclado de poliéster.
- Reciclado de poliuretanos (Espumas).
- El reciclado de poliestireno por procesos químicos no ha sido una prioridad para la investigación, en parte porque grupos funcionales podrían ser introducidos empleando comonomeros en la síntesis específicamente, y también por la forma en que la economía de la química de recuperación, reutilización y procesos de modificación no podría competir con la producción comercial actual.
- Pirólisis: Por muchos años, la factibilidad del reciclado de polímero post-uso por pirolisis ha sido un asunto controversial. Sin embargo, las tecnologías de reciclado basadas en lecho fluidizado ha sido estudiada extensivamente en la Universidad de Hamburgo. La investigación se ha enfocado en los desechos plásticos, llantas usadas, y en los residuos de aceites como una fuente de olefinas purificadas y otros hidrocarburos convenientemente (Arder y col., 1995).

1.1.3 Problemática ambiental del desecho de materiales plásticos

El consumo de plásticos domésticos se compone aproximadamente por el 57% de poliolefinas, 14% de polivinilcloruro (PVC), 19% de poliestireno y 10% de otros plásticos y aditivos. Al presente sólo en Alemania y Estados Unidos hay plantas dedicadas al procesamiento de residuos plásticos (por pirólisis), pero esta opción de manejo de desechos solo comprende una

parte de los mismos. En Alemania, por ejemplo, se recicla el 64% de material de empaque, y se ha desechado completamente el incinerado de estos. En el resto de la comunidad europea se ha avanzado bastante en la concientización ciudadana en relación a la separación de los residuos urbanos, lo que constituye un paso fundamental en cualquier intento de reciclado de desechos, pero aún no se han definido acciones a seguir en particular sobre el reciclado de residuos plásticos (Shelley y col., 1992).

Para el aprovechamiento de estos desechos plásticos existen diferentes opciones de reciclado, que se pueden clasificar en cuatro categorías:

- Relleno de sitios, que presenta graves problemas ambientales debidos a la alta inercia de estos materiales y a la baja relación peso-volumen de los mismos.
- Reprocesado directo o mecánico (reciclado primario), que implica la molienda, fusión y reprocesamiento normal. Presenta la desventaja, en general, de que la calidad de plástico resultante es menor y la opción se limita a una pequeña proporción de un aproximado de 20% de los desechos plásticos totales (Manos y col., 1997).
- Combustión (reciclado secundario). Aunque tiene la ventaja de aprovechar el elevado calor de combustión de los polímeros, presenta serios problemas de contaminación, dada la emisión de gases muy nocivos. La proporción de desechos reciclados por esta vía es ciertamente reducida y tiende a ser abandonada (Fouhy y col., 1993).
- Reciclado terciario, que implica la transformación de los residuos plásticos a compuestos químicos, o la recuperación de los monómeros originales, o la producción de combustibles de alto valor que se presenta como muy interesante ya que podría incorporarse a la operación estándar de una refinería sin requerir nuevos procesos ni adecuaciones especiales (Shelley y col., 1992).

1.1.4 Gasificación y Pirólisis: Reciclado terciario y por degradación térmica

La gasificación y pirólisis son dos formas de reciclado terciario y tratamiento térmico donde los residuos son calentados a altas temperaturas ($> 500^{\circ}\text{C}$) con una cantidad de oxígeno

limitada. El proceso se lleva a cabo en un contenedor o reactor de lecho fluidizado sellado a alta presión.

El proceso de pirólisis de los residuos plásticos/sólidos, convierte el material en productos sólidos, líquidos y de gas. El aceite líquido y el gas son quemados para producir energía o refinado en otros productos. El residuo sólido es refinado en otros productos como el carbón activado (Wikimedia Foundation Inc., 2007).

Por otra parte, la gasificación es un proceso de conversión térmica de materia orgánica a altas temperaturas para la producción de gases combustibles y también es usada para convertir esos mismos materiales directamente en gas sintético, el cuál puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la fabricación de metano, amoníaco de alcoholes OXO o, incluso, como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. La gasificación presenta la ventaja, frente a otros procedimientos de reciclado químico, de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos municipales, sin necesidad de separar previamente los plásticos en sí (Savostianoff, 1993).

El proceso de gasificación y pirólisis no necesita integrarse a una refinería o complejo petroquímico, lo que tiene como contrapartida a la no disponibilidad de la tecnología de las refinerías, la ventaja de poder establecer unidades en lugares estratégicos respecto a la recolecta y clasificación de los plásticos. Estos métodos han sido desarrollados industrialmente en el pasado desde la perspectiva de tratar conjuntamente todos los residuos sólidos urbanos sin separar el plástico y otros materiales de desecho, como neumáticos usados y lodos activados. La gasificación, desarrollada por diferentes empresas como la Shell Chemicals, Texaco y Ewivk se realiza en condiciones más severas que las de la pirólisis, 960°C y 60 bares aproximadamente, para la obtención de gas sintético convertible en metanol.

Estas empresas anteriores presentan una estrategia perseguida en gasificación y pirolisis térmica en general, como la manera de optimización del proceso para conseguir productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno, y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos. Los requerimientos energéticos de

la pirólisis, debido a la baja capacidad calorífica de los materiales plásticos y a la necesidad de calentar el nitrógeno, llevan a la necesidad de la combustión parcial de los plásticos, de forma que la pirólisis se puede mantener autotérmicamente en el intervalo 600-800°C (http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/reciclado_auto/tiposdereciclado.htm, Garrido, 2004).

Por otro lado, la tecnología de emplear un reactor de lecho fluidizado ofrece importantes lagunas con respecto a los dos procesos previos debido a sus limitaciones intrínsecas. Entre estas limitaciones destacaremos:

1. La pirólisis y gasificación transcurren con el plástico fundido recubriendo las partículas de arena, lo cual requiere el manejo de una elevada cantidad de arena (y por tanto un elevado volumen de reactor), para conseguir la uniformidad en el recubrimiento y que la película de reactante sólido sea lo suficientemente pequeña para que la pirolisis sea eficaz y sin gradientes de temperatura. A pesar del movimiento de estas partículas, la vigorosidad de éste y de los choques entre partículas (cuantificada por la cantidad de movimiento) no es suficiente para evitar la aglomeración ante la adherencia del plástico fundido. En consideración a lo anterior, se contribuye a la limitada cantidad de movimiento, por un lado el reducido tamaño de partícula de la arena (en el intervalo característico de la fluidización burbujeante, dentro del intervalo 100-300 mm) y por otro, la limitada velocidad de las partículas (la cual está relacionada con el tamaño de partícula). Además, es inevitable la segregación en un lecho con partículas con diversidad de tamaños. Como consecuencia de estos factores, la aglomeración del lecho comienza cerca de la placa distribuidora con el peligro de creación de zonas muertas y de defluidización del lecho.

2. El gas tiene un tiempo de residencia en el reactor en un intervalo limitado, debido a que en lecho fluidizado burbujeante un aumento de la velocidad del gas sólo contribuye a disminuir la eficacia del contacto gas-sólido, porque el gas en exceso respecto al de mínima fluidización asciende en una fase de burbujas. Estas limitaciones contribuyen a explicar los diferentes resultados experimentales de los reactores de lecho fluidizado en la

bibliografía, según las condiciones de operación. Además, con estas limitaciones físicas el diseño de estos reactores no puede realizarse con las cinéticas intrínsecas de pirolisis (las cuales se obtienen en termobalanza y en un intervalo de temperaturas inferiores a las de interés en el proceso industrial). Con el empirismo de los resultados de las plantas piloto o de demostración es difícil progresar en el diseño y simulación de reactores de mayor escala. Con objeto de reducir estas limitaciones, se han propuesto diferentes reactores, como el fluidizado con circulación interna, de parrilla, cónico rotatorio, de circulación de esferas, de agitación de partículas y de tornillo giratorio. Estos reactores dan prioridad al recubrimiento uniforme de las partículas de un sólido con el plástico fundido, aunque su complejo diseño mecánico y la elevada relación entre el sólido y el plástico a alimentar los hacen difícilmente viables para un proceso con la escala requerida (http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/reciclado_auto/tiposdereciclado.htm, Garrido, 2004).

1.2 Herramienta Software Aspen Plus versión 12.1

El software Aspen Plus versión 12.1, fue desarrollado en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) por Evans. Es un simulador estacionario y secuencial modular (en las últimas versiones permite la estrategia orientada a ecuaciones) orientado a la industria de procesos química y petroquímica. Modela y simula cualquier tipo de proceso para el cual hay un flujo continuo de materiales y energía de una unidad de proceso a otra.

El paquete de simulación se puede dividir en tres bloques fundamentales:

1. Simulation Engine.

Es el núcleo del programa, escrito en Fortran, que soporta todo el modelo desde la lectura del archivo de entrada que describe el proceso hasta su resolución por algoritmos numéricos. Tiene diferentes módulos aparte del de simulación: optimización, estimación, regresión, etc.

En la librería de modelos, aspen divide los modelos en categorías como las alimentaciones, productos, mezcladores, separadores, separadores flash, cambiadores, destilación

por método corto, separaciones rigurosas (destilación, extracción, absorción), reactores (RStoic, REquil, RGibbs, etc.), bombas, compresores, tuberías, sólidos, cristalización y para cada uno de estos modelos escogidos existen diferentes íconos.

2. Graphic User Interface.

Es el entorno gráfico de modelado y la interfase gráfica del usuario para la creación de modelos. Posee un sistema experto que guía en la construcción de un modelo.

3. Propiedades físicas.

Bancos de datos con modelos termodinámicos y propiedades de un gran número de componentes: orgánicos, inorgánicos, electrolitos y sólidos. Son los métodos y modelos empleados para el cálculo denominados Option Sets. Entre las propiedades mas empleadas podemos mencionar los coeficientes de fugacidad, entalpías, densidades, entropías, energías libres, etc.

Entre las propiedades se selecciona directamente los métodos que se quiere emplear (NRTL, Wilson, Soave-Redlich-Kwong, UNIFAC, UNIQUAC, etc.) dependiendo del tipo de componentes (mezclas ideales, hidrocarburos y gases de hidrocarburos, mezclas no polares, altamente no ideales, polares, aminas, petróleo y sus derivados, etc.) y las condiciones de operación de trabajo según el proceso (Aspen Plus 12.1 Reference Manuals, 2006).

1.2.1 Modelo de simulación de procesos en Aspen Plus

Es un proceso que consiste en componentes que se mezclan, separan, calientan, enfrían y convierten en unidades de operación.

Un proceso se modela en Aspen siguiendo los siguientes *pasos*:

1. Definir la *topología* del diagrama de proceso. Se definen las unidades de operación, las corrientes de proceso que fluyen entre las diferentes unidades y seleccionando modelos de unidades de operación de la librería de Aspen.

2. Especificar los *componentes químicos* en el proceso.
3. Elegir los *modelos termodinámicos* del banco de Aspen para representar las propiedades físicas.
4. Especificar los *caudales de flujo y las condiciones termodinámicas* de las corrientes de alimentación al proceso.
5. Especificar las *condiciones de operación* para las unidades del diagrama de proceso.
6. Imponer condiciones de diseño de especificación: variar una expresión (variables o relación entre ellas) para alcanzar una especificación (opcional).
7. Realizar estudios de sensibilidad, variación de condiciones de operación, alimentaciones, etc., para dar un mejor enfoque en los resultados, como pureza, ahorro de energía, más calidad en las composiciones molares, máxicas, etc (opcional).
8. Introducir sentencias Fortran para adecuar el modelo de librería al modelo necesitado (opcional).

Por otra parte, el Aspen Plus permite la estimación y regresión de propiedades físicas, la reconciliación de datos de planta con los modelos de simulación, cálculos de costos de planta, optimización del proceso, generación de resultados de forma gráfica y en tablas, exportar los resultados a hojas de cálculo, operaciones con electrolitos y con sólidos.

El Aspen Plus se ha empleado a lo largo de la historia, para las industrias químicas y petroquímicas, el refinamiento de petróleo, procesamiento de gas y aceites, generación de energía, combustibles sintéticos, metales y minerales, industrias del papel, pulpa, alimentación, farmacéuticas y biotecnología. Dentro de esto, los modelos se emplean en todas las fases de la vida de una planta, como por ejemplo en el desarrollo del proceso para estudiar los costos de un proceso conceptual, cambios tecnológicos, etc., también en el diseño del proceso para estudiar tendencias y la flexibilidad de la planta para diferentes alimentaciones, así como estudios en plantas existentes para mejorar las operaciones, reducir consumos de energía, establecer cambios en condiciones de operación para diferentes especificaciones y nuevos cambios en la planta (Aspen Plus 12.1 Reference Manuals, 2006).

1.2.2 Tipos de reactores en Aspen Plus

Dentro del paquete Aspen Plus, se manejan distintos tipos de reactores entre los cuales podemos mencionar los más importantes como el RStoic (Reactor estequiométrico), el REquil (Reactor de equilibrio) y el RGibbs (Reactor en equilibrio con minimización de la energía libre de Gibbs).

El reactor estequiométrico o RStoic se usa cuando las cinéticas de reacción no se conocen y la estequiometría y el porcentaje de conversión son conocidas para cada reacción. Este tipo de reactores pueden modelar reacciones que ocurren simultáneamente o secuencialmente y en resumen desarrollan la selectividad de productos y el calor de los cálculos de reacción. En estos se especifican las condiciones de operación del reactor como presión y temperatura, las reacciones involucradas, las condiciones de referencia para el calor de los cálculos de reacción, los componentes reactivos y productos para los cálculos de selectividad, distribución del tamaño de partícula, etc. Para este tipo de reactores se necesita al menos una corriente de entrada y una de salida.

El reactor de equilibrio o REquil se usa para cuando la estequiometría de la reacción es conocida y algunas de las reacciones alcanzan el equilibrio químico. Calcula fases simultáneas y equilibrio químico. Este tipo de reactores permite las especificaciones de equilibrio químico restringido para las reacciones que no alcanzan el equilibrio. El REquil puede modelar reactores de una y de dos fases y se tienen que especificar las condiciones de operación del reactor, fases válidas, las reacciones, los parámetros de convergencia y las entradas de sólidos y líquidos en la corriente de vapor. Para estos reactores se necesita al menos una corriente de entrada y dos corrientes de salida (fase vapor y fase líquida), también calcula las constantes de equilibrio de la energía de Gibbs. Se puede restringir el equilibrio especificando la medida de flujo molar para cualquier reacción o el enfoque de temperatura para el equilibrio químico.

Por otra parte, el reactor Gibbs en vez de requerir especificar la estequiometría de reacción, se usa para modelar reactores con equilibrio químico de una sola fase (líquido o vapor), equilibrio de fases sin reacción química, equilibrio químico y de fases simultáneo y equilibrio

químico y/o de fases con fases de sólido en solución. Este tipo de reactores puede calcular los equilibrios químicos entre cualquier número de componentes de sólido convencional y las fases de fluido. El RGibbs también permite las especificaciones para equilibrio restringido para sistemas que no alcanzan un equilibrio completo y en él se deben especificar las condiciones de operación y las fases a considerar para los cálculos en el equilibrio, identificar los posibles productos, asignar fases para corrientes de salida, especificar componentes inertes y las restricciones en el equilibrio. Para estos reactores se necesita al menos una corriente de entrada y una de salida. Si se especifican muchas corrientes de salidas así como el número de fases que el reactor calcula, entonces se asigna cada fase a una corriente de salida y si se especifican pocas corrientes, el RGibbs asigna las fases adicionales a la última corriente de salida (Aspen Plus 12.1 Reference Manuals, 2006).

1.3 Gasificación y gas sintético

1.3.1 Gasificación de biomasa

La generación de energía térmica y eléctrica a partir de un recurso renovable como la biomasa, está llamada a cubrir una parte significativa de la demanda energética con evidentes y sustanciales beneficios sociales y medioambientales.

La biomasa, además de ser un combustible con bajo contenido en azufre presenta un balance neto nulo de CO₂ durante su utilización ya que el que se libera ha sido previamente fijado por la biomasa en su período de desarrollo.

Actualmente las instalaciones de generación eléctrica a partir de biomasa se basan en el ciclo de vapor, presentando bajos rendimientos debido al no aprovecharse las ventajas de la escala ya que el costo de recolección y transporte del combustible limita su tamaño.

La gasificación se presenta como una alternativa prometedora ya que la generación de electricidad se realiza a través de un ciclo de gas o un motor de combustión interna, menos dependientes de la escala que el ciclo de vapor. Sin embargo esta tecnología presenta aspectos aún no resueltos referentes a la optimización de las condiciones de operación y a la limpieza de

gases, aspectos que en parte se relacionan con el tipo de biomasa a gasificar (<http://www.esi2.us.es/IQA/proy/gasificacion.htm>, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, 1999).

Por otra parte, a través de la conversión termoquímica es factible transformar desechos plásticos, madereros y agrícolas en un gas combustible denominado gas pobre, el cuál se compone principalmente de CO₂ (6.8%), CO (31%), H₂ (5.2%), O₂ (1.9%), CH₄ (3.8%), N₂ (50.1%) y otros componentes como lo es el alquitrán, el particulado y el agua.

La biomasa en general es una fuente de energía que es renovable y limpia; es casi neutra en CO₂ y bajo contenido de azufre.

La utilización de un agente gasificante como lo es el oxígeno, permite obtener gas sintético con cierto poder calorífico y factible de convertirlo en un combustible sólido, mediante presión y la presencia de un catalizador metálico. La capacidad energética que algunos equipos gasógenos como los reactores de lecho fijo o fluidizado generan y/o abastecen diferentes niveles de exigencia principalmente para las pequeñas y medianas empresas (https://www.odepa.gob.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiocombustibles/10_Biocombustibles-UChile.pdf, Oficina de Estudios y Políticas Agrarias, Gobierno de Chile, 2003).

El gas sintético ha tenido un interés muy considerable debido a su variedad en aplicaciones petroquímicas, médicas o bien para usarlo en la celda de combustible por su contenido de hidrógeno y monóxido de carbono. El azufre y el dióxido de carbono que contiene el gas en menor proporción deben eliminarse antes de llevar a cabo el proceso de metanación para posterior uso doméstico o industrial. La presión de operación en el reactor gasificador, dependiendo del proceso, puede ser desde la atmosférica hasta más de 6.9 MPa (1000 lb/pulg²) y la temperatura puede variar desde 800 hasta 1650°C. Una presión más alta y una temperatura más baja dan como resultado una mayor cantidad de metano.

Entre sus principales aplicaciones, se encuentra la generación de energía térmica y eléctrica por su contenido, su poder calorífico y es factible de convertirlo en un combustible líquido para motores de diesel mediante presión y la presencia de un catalizador metálico.

También ayuda a la formación de metanol e hidrógeno para la industria química y en la medicina (Solís García y col., 2002).

1.3.2 Gasificación de desechos plásticos

Como se mencionó anteriormente y en este caso en particular, la gasificación es un proceso de manufactura, el cuál convierte el plástico de desecho (PEBD) en carbón para dar un gas limpio que puede ser utilizado como materia prima básica para productos químicos, producción de fertilizantes o producción de combustibles.

Este tipo de procesos, convierten la materia plástica de desecho en carbón, que al mismo tiempo se alimenta en un reactor o recipiente a alta presión y temperatura, donde reacciona en condiciones controladas con vapor y oxígeno. A medida que el proceso va avanzando, el carbón se convierte en un gas, llamado gas sintético (syngas), al cual se le extrae el azufre y otras impurezas. Como residuo quedan unas cenizas vitrificadas, que pueden ser empleadas en la industria de la construcción.

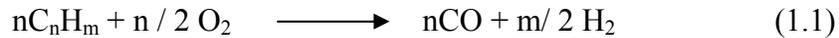
Por el contrario en el caso de un gas natural el proceso se inicia a partir del momento en que el carbón es gasificado, por lo que es más económico debido al proceso y genera importantes beneficios en la industria y en la sociedad en general.

Este tipo de procesos consiste en pasar vapor de agua y oxígeno a través de coque a altas temperaturas y presiones, como resultado se obtiene CO y H₂, que luego se convierten en combustibles líquidos mediante un catalizador metálico y un aumento en la presión. Como residuos del proceso, se obtienen azufre y CO₂.

Por otro lado, el gas natural pasa a gas de síntesis cuando se convierte en CO y H₂ por oxidación parcial o por reformado.

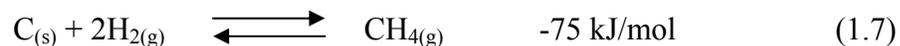
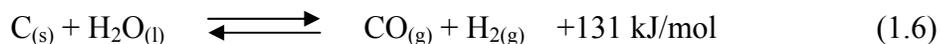
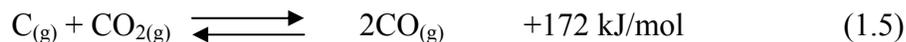
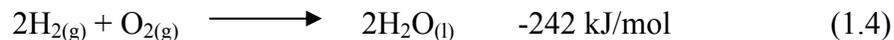
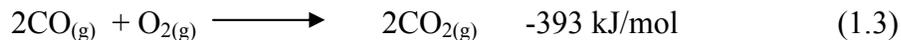
La gasificación tiene la ventaja adicional, de poder servir en el futuro como fuentes para producir hidrógeno, para ser empleado en celdas de combustible, o como mismo combustible (Pinto, 2004).

Finalmente cabe mencionar que la reacción básica y general que se presenta en la gasificación puede expresarse como sigue:



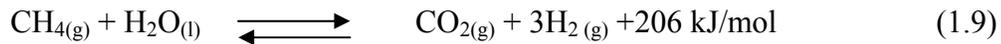
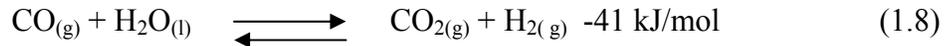
1.3.3 Reacciones involucradas en gasificación

Durante el proceso de gasificación se desarrollan una serie de reacciones químicas que dependen de las condiciones de operación del reactor gasificador. Las principales reacciones químicas involucran al carbono, hidrógeno, vapor de agua, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y ácido sulfhídrico, dependiendo de la materia prima que se esté manejando y lo que se quiera obtener. Estas reacciones pueden expresarse de la siguiente manera (Himan y col., 2003):



Esencialmente las ecuaciones 1.2, 1.5, 1.6 y 1.7 representan reacciones heterogéneas que determinan la composición del gas sintético en el estado de equilibrio. Estas cuatro reacciones describen la manera en que la materia orgánica de carbono puede ser gasificada, dependiendo de las propiedades físicas y químicas que esta tenga, será clave principal para que el gas de salida tenga buena calidad en los productos, composición, etc. La reacción 1.5 produce el monóxido de carbono (CO) al gasificar el carbono en una atmósfera de dióxido de carbono (CO₂), la reacción 1.6 es predominante sobre el proceso gas-agua y la reacción 1.7 es la base de hidrogenación en el proceso de gasificación. Obsérvese que en las ecuaciones 1.5 y 1.6 se encuentran involucradas las

reacciones del CO y la reacción de metanación con vapor de agua como se muestra a continuación:



Las ecuaciones 1.5 a 1.9 son reacciones reversibles que se realizan simultáneamente a velocidades diferentes. En general toda mezcla reactiva a temperatura y presión determinada se desarrolla en la dirección del decrecimiento de la función de Gibbs (G) bajo el siguiente criterio de equilibrio químico (Bejan, 1980):

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1.10)$$

Es decir, cuando la función de Gibbs es mínima la reacción química para y se establece el equilibrio químico. Es necesario especificar que una reacción química a una temperatura y presión constantes no puede desarrollarse en dirección del incremento de la función de Gibbs debido a que se violaría la segunda ley de la termodinámica $dS \geq dQ/T$.

Las constantes de equilibrio (K) de las reacciones involucradas en la gasificación se obtienen usando la correlación

$$\text{Ln}(K_{p,T}) = \text{Ln}(K_{p,T0}) + f(T) \quad (1.11)$$

Considerando la ecuación j es posible encontrar las fracciones molares en el estado de equilibrio del gas sintético obtenido mediante la gasificación de la materia orgánica involucrada (Himan y col., 2003).

1.4 Antecedentes

En la presente investigación se simuló la producción de gas sintético, mediante la gasificación de PEBD. La simulación se realizó usando el software Aspen Plus versión 12.1, seleccionando la ecuación de estado óptima para dicho proceso, el equipo adecuado para un análisis de resultados en base a otras investigaciones, haciendo análisis de sensibilidad variando

los flujos de las materias primas de entrada (PEBD, vapor de agua y oxígeno), presión, temperaturas y obviamente introduciendo las propiedades físicas y químicas del polímero.

Para desarrollar el trabajo fue necesario recurrir a diversos estudios e investigaciones reconocidas de autores y en red para comenzar la realización del trabajo de tesis, ya que en estas se reportan teoría y metodología del proceso a simular, materias primas y equipo necesario para una buena obtención de resultados.

1.4.1 Estudios realizados sobre gasificación y sus aplicaciones

Garrido (2004) siguió estudios acerca del desarrollo de procesos de pirólisis térmica en reactores rotatorios y de lecho fluidizado en Estados Unidos y Europa. Esta última es la tecnología más desarrollada debido a que los lechos fluidizados ofrecen condiciones adecuadas para este proceso:

1. Elevada capacidad de transporte de calor y de materia entre fases, lo que reduce la energía requerida en un proceso que es fuertemente endotérmico.
2. Régimen isotérmico y como consecuencia uniformidad de temperatura.
3. Reducido tiempo de contacto de los productos primarios de pirolisis (entre varios segundos y 1,5 min frente a los 20 min de los reactores rotatorios), lo que minimiza las reacciones secundarias de los productos primarios de la pirolisis ofreciendo como consecuencia una mayor uniformidad del producto.

También cabe mencionar la versatilidad de los equipos de lecho fluidizado para el tratamiento del conjunto de los materiales plásticos, tomándose en cuenta la heterogeneidad de este material y que la separación de los plásticos procedentes de uso doméstico ofrece un 57% de poliolefinas, 14% de policloruro de vinilo (PVC), 19% de poliestireno, 5% de otros plásticos o papel, junto con un 5% de materiales inorgánicos tales como la arena y sales. (http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/reciclado_auto/tiposdereciclado.htm, Garrido, 2004).

Garrido, también describe que el proceso de pirólisis también es combinable con la valorización energética del producto, destacando que un proceso suizo trata los residuos sólidos urbanos compactándolos, desgasificándolos y pirolizándolos en una etapa a 600°C de donde los gases producidos son alimentados a un horno de incineración a 2000°C. Siemens KWU también tiene otro proceso en el que los residuos son pirolizados en un horno rotatorio a 450°C. Cada tonelada métrica (Tm) de residuos genera 655 kg de gas y 345 kg de sólidos y el gas se alimenta en un incinerador a 1300°C. El costo es de 208 pesos/Tm, un 30% menos que los costes de incineración en Alemania.

Centrándonos en estudios realizados en la pirólisis de plásticos en lecho fluidizado, los resultados de la pirolisis de PEAD, PEBD, PS y PVC dan a 480 °C tres grandes grupos de productos: 75-80% de un destilado con la viscosidad y potencia calorífica del combustible n° 2, 15-20% de un corte más ligero y un 5% restante de un gasóleo pesado. En este proceso el propio gas producido actúa como combustible y además obtienen energía calorífica. Operando alrededor de 700°C se obtiene una corriente mayoritaria de gas con un 40% de etileno, 27% de metano, 17% de hidrógeno y otras fracciones. En la valorización junto con otros materiales el PVC no es un grave problema, ya que el cloro sale como HCl que puede ser absorbido en un depurador. Además el lecho fluidizado permite incorporar un agente sólido que reaccione con el HCl, como óxido de calcio o dolomita.

Recientemente, Garrido también ha estudiado la pirolisis térmica de polietileno (de alta y de baja densidad), polipropileno y poliestireno en un nuevo reactor, cónico de lecho de boca. Este reactor tiene las características de los lechos de tipo convencional (cilíndricos con una base cónica): Elevada capacidad de transmisión de calor y de materia (el contacto gas-sólido es prácticamente con contacto de ambas fases en contracorriente); reducida segregación gracias al pico central en el que se rompe cualquier aglomerado incipiente; movimiento cíclico de las partículas, que facilita el recubrimiento uniforme de las partículas de arena con el plástico. Además, la geometría cónica confiere a este reactor unas características adicionales entre las que cabe destacar la versatilidad casi ilimitada para establecer la velocidad del gas y como consecuencia la vigorosidad en el movimiento de las partículas. El reactor puede operar en dos regímenes fluidodinámicos diferenciados: lecho de boca y lecho de boca diluido, o bien en un

amplio régimen de transición entre ambos. En consecuencia, la porosidad de la zona anular esta comprendida entre la correspondiente a un lecho móvil descendente (operando en régimen de lecho de boca) y la de un lecho de transporte neumático (en el lecho de boca diluido). Gracias a la versatilidad de este reactor puede trabajarse en un amplio intervalo de temperatura. Así, a baja temperatura, alrededor de 450 °C, se obtiene un elevado rendimiento de ceras (parafinas C₁₂-C₅₀) las cuales son fácilmente arrastradas por el elevado caudal de gas. El interés de esta obtención de ceras reside en conjugar la minimización del consumo energético de la pirolisis, con el propio interés de las ceras, las cuales son una materia prima adecuada como alimentación de las unidades comerciales de craqueo catalítico o de las unidades de craqueo con vapor.

Por otro lado, la operación a elevada temperatura y gracias a la isothermicidad y reducido tiempo de residencia permite maximizar el rendimiento de gases monómeros. El reactor cónico de lecho de boca consigue una elevada velocidad de pirólisis, lo que unido a su simplicidad de diseño y facilidad de aumento de escala permite considerarlo como una alternativa mejor que la del reactor fluidizado. Asimismo, este reactor permite el establecimiento de una cascada de reactores en serie, estrategia que resulta interesante para optimizar las condiciones de pirolisis de los plásticos de diferente naturaleza.

Por otra parte, Martínez y Salinas (2006) estudiaron la forma de hacer un modelo de simulación de un sistema de gasificación integrado a un ciclo combinado considerando un enfoque global para cada uno de los equipos del sistema y una condición de equilibrio químico para la composición del gas de síntesis. La simulación se realizó para un consumo de 27.63 kg/s de coque de petróleo dando como resultados en el gasificador flujos de gas de síntesis crudo de 21.51 kg/s, sólidos 0.28 kg/s, azufre recuperado 3.80 kg/s principalmente. En la siguiente tabla se muestra una comparación del porcentaje molar (% mol) del gas de síntesis obtenido con datos experimentales realizados por la compañía Texaco y Shell Chemicals.

Tabla 1.1 Comparación de las predicciones del gas de síntesis con datos experimentales (Martínez y Salinas, 2006).

% mol	TECNÓLOGO		
	Texaco	Shell	Predicción
Gas			
CO	53.30	63.90	28.63
H ₂	32.50	25.80	33.35
CO ₂	12.20	3.10	35.53
CH ₄	0.10	0.0140	0.80
N ₂	0.50	5.50	0.30
H ₂ S	1.40	1.59	2.11

González y col. (2008) evaluaron energéticamente la gasificación del coque de petróleo de las refinerías de Cd. Madero (CRM) y Cadereyta (CRC) de México. Su evaluación energética se centró principalmente en las características energéticas del gas sintético obtenido; el poder calorífico, la potencia energética, la eficiencia de gas frío, la eficiencia térmica de gasificación y finalmente la composición química. Ellos encontraron una composición química del gas sintético respectivamente como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1.2 Composición (% mol) del gas sintético limpio como producto de la gasificación del coque de refinería mexicano CRM y CRC (González y col., 2008).

Componente	CRM	CRC
	Gassin limpio	Gassin limpio
CO	64.075	68.037
H ₂	27.008	27.645
CO ₂	6.662	2.292
CH ₄	0.003	0.012
N ₂	0.797	0.703

H ₂ S + COS	0.108	0.125
H ₂ O	8.3236*10 ⁻³	8.4322*10 ⁻³

El modelo termodinámico utilizado fue el de Mahagaokar Uday y Huser Nick, el cual fue validado para su aplicación. El poder calorífico del gas sintético obtenido de la gasificación respectiva fue de 11,639.14 KJ/kg de gas para el gas sintético procedente del coque de Cd. Madero y de 12,729 KJ/kg de gas para el de Cadereyta; con una eficiencia de gas frío de 72.34% y 77.07%, respectivamente.

Por otra parte, como una aplicación de la respectiva gasificación del coque de petróleo en Cadereyta, González en el 2007 utilizó el gas sintético para producir energía eléctrica mediante la integración de la gasificación a un ciclo combinado de Tula, Hidalgo, México; para operar en su conjunto como un ciclo combinado con gasificación integrada (González, 2007).

Duret y col. (2005) establecieron un diseño de proceso de la producción de gas natural sintético (SNG) a partir de la gasificación de simple madera. Demostraron que el proceso puede transformar madera en metano de calidad para gasoducto con una eficiencia térmica del 57.9% basado en el valor bajo de calor. El objetivo de este trabajo fue desarrollar una planta semi-industrial con capacidad de 10 a 20 mega watts térmicos para producir gas natural sintético a partir de la gasificación de madera, cuya calidad coincide con la del gas natural. Los autores realizaron un estudio preliminar del diseño de proceso para encontrar los parámetros óptimos de operación y para esto combinaron el modelado de proceso y técnicas de integración de proceso; utilizando dos pasos; primero construyeron un modelo termodinámico del proceso y como segundo una integración de proceso identifica un ahorro de oportunidad de energía y prepara una optimización termoeconómica. El modelo de proceso consiste primeramente en que la madera se gasifica en gas sintético y después este es convertido en un reactor de metanación catalizada y al final el gas enriquecido de metano es purificado.

Mastral y col. (2002) estudiaron un sistema de degradación térmica en lecho fluidizado de los productos de PEAD en una atmósfera inerte y en mezclas de aire-nitrógeno. Ellos evaluaron diferentes procesos que involucran la descomposición térmica como la incineración, pirólisis y gasificación, llegando a la conclusión de que son importantes para la generación de energía usando desechos plásticos como materiales combustibles. La degradación térmica del PEAD es llevada a cabo usando un reactor de lecho fluidizado bajo diferentes condiciones de temperatura. Los autores desarrollaron dos experimentos, pirólisis, en la cual usaron nitrógeno como gas inerte, y gasificación mostrando que la descomposición térmica es llevada a cabo en una mezcla de nitrógeno-aire con baja concentración de oxígeno. Los resultados obtenidos mostraron un rendimiento en los productos muy diferentes en ambos procesos, comparando la pirólisis y gasificación en términos de la generación de productos de alto valor calorífico, y los requerimientos de energía para un intervalo óptimo de las temperaturas de operación, para obtener un alto rendimiento en los gases con alto valor calorífico. El estudio fue llevado a cabo usando un reactor de 4.8 cm de diámetro de acero inoxidable y 23 cm de altura. El material de lecho fue arena de sílice de 0.25 a 0.27 mm con una profundidad de lecho estático de 80 mm. El reactor fue externamente calentado con un anillo de horno eléctrico. Las corridas de pirólisis y gasificación del PEAD fueron llevadas a cabo en temperaturas de lecho de 640, 700, 730, 780 y 850°C. El polietileno fue manufacturado por HOECHST (HOSTALEN GH 4765), con una densidad de 0.958 g/cm³, un punto de ablandamiento de 80°C y un tamaño de partícula de 0.225 mm. El polietileno se alimentó continuamente al reactor a un flujo de 3-4 g/min usando un alimentador neumático de agua enfriada para evitar que el material se derritiera antes de entrar al reactor. La razón de aire para todos los experimentos fue en el rango de 6-7% del aire estequiométrico para la combustión del polietileno. Como resultados se obtuvo que la pirólisis presentara más alto rendimiento en las ceras y aceites que la gasificación, mientras que la última obtuvo más alto rendimiento en los gases que la pirólisis al ir aumentando la temperatura. Los productos obtenidos en el experimento a analizar de pirólisis y gasificación del polietileno, fueron hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, etileno, propano, compuestos aromáticos, oxigenados y cadenas de 4 hasta 60 carbonos.

Por otra parte, Zaporowski (2003) analizó procesos de conversión de energía en plantas de gas-vapor integradas con gasificación de carbón y después elaboró un modelo matemático del proceso de gasificación del carbón a presión para permitir desarrollar el cálculo multivariante de los aspectos de energía del proceso. Este modelo describe la simulación numérica de la gasificación presurizada de varios tipos de carbón, con la ayuda de varios medios gasificantes, también describe los fenómenos químicos, físicos y de energía que ocurren en el generador de gas. El sistema formulado de ecuaciones permite determinar la composición del gas producido y las condiciones de equilibrio de energía en el generador de gas. Se asumió que, en el gas producido se obtuvieran 31 componentes compuestos de 6 elementos, de forma que el modelo del sistema estuvieran compuestos de 31 ecuaciones algebraicas no lineales, a parte otra ecuación que sería el balance de energía del generador de gas, la ecuación del balance de energía del enfriador del combustible gaseoso, el modelo del proceso de energía en la turbina de gas, los procesos de energía en el generador y el ciclo de vapor con recuperación de calor. Los resultados obtenidos de la simulación del proceso en base a 5 tecnologías de gasificación de carbón duro y 2 de carbón café, indicaron que la manera de suministrar carbón al generador de gas tiene un impacto significativo en la eficiencia química del proceso de gasificación de carbón y en el valor calorífico del gas producido y también en la eficiencia de la generación de energía eléctrica en la planta de gas-vapor integrada con gasificación. Finalmente se llegó a la conclusión de que la eficiencia química de la gasificación de carbón café es más baja que la del carbón duro.

Youjun y col., (2006) hicieron un modelo y análisis termodinámico de la gasificación de biomasa en agua supercrítica para la producción de hidrógeno. En este trabajo, construyeron un sistema experimental para estudiar la gasificación de biomasa en agua supercrítica y se enfocaron en examinar la termodinámica del proceso. Se desarrollaron modelos termodinámicos para el equilibrio químico en un reactor y equilibrio gas-líquido en el separador de alta presión, y llevaron a cabo un análisis de energía en todo el sistema. El gas producido a la salida del reactor es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etileno y etano. Cuando se lleva a cabo el análisis termodinámico se asume que el hidrógeno es purificado a un nivel adecuado para una celda de combustible de H_2/O_2 (más de 99.9% con una concentración de monóxido de carbono menor que 5 ppm) por absorción de oscilación de presión. En este estudio,

representan a la biomasa como aserrín de madera, que está representado por una fórmula general $\text{CH}_{1.35}\text{O}_{0.617}$. La predicción de resultados muestra que los rendimientos de etileno, etano y carbón sólido son inferiores a 10^{-5} de biomasa seca, mucho menos que otras especies, entonces estas tres especies pueden ser despreciadas, por lo que el gas de producto se consideró principalmente a H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Los resultados también se vieron influidos por los efectos de la temperatura, la concentración de alimentación al reactor y la adición de oxígeno en el equilibrio químico, por lo que los modelos termodinámicos que se proponen si pueden ser usados para predecir la composición de productos de gas en el equilibrio para la gasificación en agua supercrítica, a fin de evaluar la purificación de hidrógeno en la fase de equilibrio en el separador de alta presión, calcular la energía y sus eficiencias del sistema en conjunto y se dice que al aumentar las cantidad de oxígeno en el sistema disminuye en los rendimientos de la calidad del gas de salida, así como al aumentar la presión y temperatura, inducirá a que el hidrógeno sea más puro.

Schuster y col., (2001) desarrollaron un modelo para simular acerca de la gasificación de vapor de la biomasa, aplicando cálculos de equilibrio termodinámico. Con este modelo, se llevo a cabo la simulación de una estación eléctrica descentralizada combinada de calor en un gasificador de vapor con doble lecho fluidizado. El análisis se hizo variando la composición del combustible y los parámetros de operación, la temperatura (800 y 870°C), la cantidad de agente gasificante (500 y 2000 kg/h) para optimizar el proceso y evaluar en que rango se encontraba el mejor valor aplicable para la mejora continua y máxima eficiencia del modelo.

En la parte de gasificación, las temperaturas del gas de salida, el tipo de material del lecho y las cenizas de salida, así como también en la zona de combustión, las temperaturas del gas de escape y el material del lecho de salida, se asumieron iguales. La pérdida de calor se especificó como un porcentaje del calor puesto en el gasificador; 2.5 % en la zona de gasificación y el mismo valor para la combustión. La relación de aire-combustible fue de 1:1 suponiendo una combustión completa en el modelo para la cámara de combustión de la masa ocupada y los balances de calor. Por otra parte, en la gasificación, un balance completo de masa y otro para cada elemento se implementaron. El combustible se describió en base al último análisis y para el gas de salida, se consideraron los componentes CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , NH_3 y H_2S . La composición de este gas se calculó considerando el equilibrio termodinámico de los principales componentes

CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O y la presencia de carbón sólido. El azufre de la biomasa fue convertido en sulfuro de hidrógeno y el nitrógeno en amoníaco. El azufre y nitrógeno se descartaron del sistema debido a su pequeña composición en la salida. La composición (%vol.) del gas de salida crudo contenía 0.09% de CH₄, 25.84% de CO, 10.30% de CO₂, 46.57% H₂, 17.11% de H₂O y 0.09% de otros compuestos, obteniendo un valor bajo de calor (LHV) de 11,781 kJ/kg y la composición (%vol.) del gas de salida seco contenía 0.11% de CH₄, 31.17% de CO, 12.42% de CO₂, 56.18% H₂ y 0.11% de otros compuestos, con un valor bajo de calor (LHV) de 14,629 kJ/kg. Para alcanzar un valor de 10MW de poder térmico eléctrico se tenía que alimentar al gasificador 0.81 kg/s de biomasa. Esto daba como rendimiento 1.28 m³/s de gas, del cual 0.47 m³ tenían que recircularse en la zona de combustión del gasificador. 0.81 m³ (63%) se utilizaron para la generación de electricidad en la turbina de gas.

Koc y Bilgesü (2006) estudiaron la pirólisis catalítica y termo oxidativa de PEBD en un sistema continuo de reactor. Se analizaron los procesos catalíticos y térmicos en un rango de temperaturas de 400-500°C y alimentando al reactor el plástico con un flujo de 0.7 g/min, durante 20 minutos y a presión atmosférica. Como resultado de la degradación, se obtuvo el máximo rendimiento líquido, el número de ácidos y peróxidos de los productos líquidos en un medio catalítico y termo oxidativo a 400°C y un rango de 200-600 ml/min de flujo de aire, los cuales determinaron valores de 102%, 28, 52 y 75%, 16 y 43, respectivamente. El peso molecular de los productos líquidos fue determinado por cromatografía de gases y se encontró que los compuestos oxigénicos para pirólisis oxidativa térmica y catalítica fueron aproximadamente de 50 y 27 %, respectivamente.

Horvat y Ng (1999) hicieron un estudio de la termólisis del PEAD y el polietileno derivado de la hidrogenación del petróleo como dos pasos de un proceso para convertir el polietileno de desecho en hidrocarburo líquido adecuado de convertirlo en diesel. Se examinaron los efectos de las condiciones de reacción de la termólisis del polietileno en las propiedades físicas y químicas de los productos así como también en la velocidad de reacción. Los productos de la termólisis consistían de líquidos (polietileno del petróleo), residuos poliméricos y gas. La composición de los productos líquidos fue de 80-90% en peso de las cadenas rectas de n-alcanos

y l-alquenos. La termólisis se llevó a cabo en un reactor semi-batch en donde alimentaron PEAD y polvo de PEBD, los cuales se obtuvieron de la compañía química Aldrich. El PEAD tenía un peso molecular promedio de 125,000, un índice de polidispersidad de 1.8 y una densidad de 0.95 g/cm³. El PEBD tuvo una densidad de 0.915 g/cm³. Rebanadas ralladas de polietileno de desecho se usaron en el experimento. El catalizador de hidrogenación fue de tipo T-2464, 0.3% Pd en gama-alúmina de Catalizadores United. El reactor donde se llevó a cabo la termólisis del PEAD operó en un rango de temperaturas de 400-440°C dando como resultados las cinéticas de formación de las fracciones de productos de n-alcanos y l-alquenos ligeros (C₆-C₁₁), medios (C₁₂-C₁₆) y pesados (C₁₇-C₂₀). La hidrogenación subsecuente del polietileno proveniente de petróleo dio lugar a la formación de diesel con un índice alto de cetano y un contenido bajo de azufre y aromáticos.

Pinto y col., (2007) analizaron el efecto de algunos catalizadores en la calidad de gas sintético y productos secundarios obtenidos a partir de la co-gasificación de desechos y carbón; asimismo analizar la posibilidad de usar el proceso y tecnología para tratar el carbón mezclado con desechos, para aprovechar el beneficio de su contenido energético y al mismo tiempo minimizar el impacto ambiental asociado con el uso de desechos y disminuir los costos de tratamiento de gas de chimenea. La adición de carbón a diferentes tipos de materiales como la madera de pino de desecho, petcoke y polietileno, no resultó que diera lugar a problemas de tipo operativo, de acuerdo con el sistema de alimentación, el proceso de gasificación y el llevar a conversiones altas de energía, sin embargo, el gas producto presentó alto contenido de hidrocarburos y alquitrán. Se probaron varios catalizadores, como dolomita, olivina, óxidos de níquel y magnesio, óxidos de zinc y cobalto y óxidos de molibdeno. La acción que presentaban los catalizadores se analizó para ver cuál era el más adecuado que ayudara a la liberación de alquitrán y en la reducción de los compuestos ricos en amoníaco. La presencia de los catalizadores permitió aumentar la liberación de hidrógeno, mientras que hubo una disminución en el contenido de hidrocarburos y alquitrán. Finalmente, se probó que el óxido de níquel-magnesio fue el catalizador que llevó a una reducción más alta de hidrocarburos y alquitrán en general. También condujo al más bajo contenido en amoníaco en el gas combustible producido, debido a la eficiencia del catalizador en la destrucción de amoníaco (NH₃). El proceso se llevó a

cabo en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica, el cual tenía un tamaño de partícula promedio de sílice arena usada en el lecho de 350 μm , con calentamiento eléctrico. El sistema de alimentación era agua enfriada para evitar obstrucción, causada por la pirólisis de la materia prima, antes de la entrada al gasificador. Se usó nitrógeno para ayudar a la alimentación de desecho y evitar que el flujo de gas se regresara. El agente gasificante fue una mezcla de vapor con oxígeno, introducido a través de un distribuidor de gas localizado en la base del reactor y finalmente las condiciones de operación fueron variadas en el rango siguiente: temperatura de reacción de 850-900°C, el flujo de vapor de 5 g/min con respecto al flujo de oxígeno de 2.9 g/min, un flujo de materia prima de 6 g daf/min, el tamaño de la partícula de 1250-2000 μm .

Mahishi y Goswami (2007) utilizaron un modelo de equilibrio termodinámico para predecir la composición química de los productos de la gasificación de biomasa. Estudiaron los efectos de temperatura, presión, relación de biomasa vapor (RBV) y la relación de hidrógeno en el equilibrio (RE). Utilizaron un enfoque de minimizar la energía de Gibbs para determinar la composición del gas producto. La madera ($\text{CH}_{1.50}\text{O}_{0.7}$) se usó como un modelo de compuesto de biomasa y se llevó a cabo en el software Stanjan (v 3.93L). Se modeló un gasificador como un reactor en equilibrio y componente más crítico en el sistema de gasificación de biomasa y se determinaron el consumo de energía y la eficiencia termodinámica. Un primer análisis en el gasificador mostró que las condiciones óptimas para la producción de hidrógeno ocurrieron a una temperatura de 1000°K, un valor de RBV de 3 y 0.1 para RE. Finalmente, los cálculos en el equilibrio se compararon con información experimental de literatura relevante la cual mostró que para tiempos de residencia altos de gas y altas temperaturas de gasificación hay un acercamiento muy parecido a los resultados del equilibrio de la información experimental. Antes de llegar a concluir lo anterior, observaron que la gasificación con la combinación de aire/ O_2 y vapor de agua dio mucho mayor rendimiento de hidrógeno que solo con puro aire. El uso del aire como un medio gasificante en combinación con vapor ayuda a reducir el requerimiento de energía externa, conforme la materia prima se va oxidando parcialmente. El rendimiento en equilibrio de hidrógeno aumenta, al incrementar la temperatura, al mismo tiempo al aumentar la presión tiene un efecto negativo en la calidad de la producción de hidrógeno, por lo que el proceso se llevó a

cabo a presión atmosférica. Los resultados anteriores de temperatura, valores de RBV y RE dieron una eficiencia del 54%. Por otra parte, en gasificadores reales no se alcanzaría condiciones de equilibrio y, por tanto, el producto de gas contendría menos hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono que son los compuestos que más se forman en el gas de salida, seguido de metano, etano, etileno, etc. Sin embargo, los valores anteriores dan una idea de la eficiencia máxima teórica para las condiciones de operación dadas. Esto demuestra de que hay una desviación grande entre la comparación de los cálculos en el equilibrio de la simulación con los resultados experimentales. Usando tiempos de residencia más grandes, temperaturas más altas y una mayor entrada de vapor los resultados experimentales pueden acercarse a las predicciones en el equilibrio.

2.1 Metodología

2.1.1 Simulación y obtención del caso base

2.1.1.1 Características del producto

El gas sintético ha tenido un interés considerable debido a su variedad en aplicaciones petroquímicas, médicas. En sí es una mezcla de gases, (CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂ y vapor de agua, entre otros) producido en su mayoría a partir del carbón. El gas así producido se conocía originalmente como gas natural sintético y actualmente se le conoce como gas natural sustituto. El azufre y el dióxido de carbono deben eliminarse antes de llevar a cabo el proceso de metanación para posterior uso doméstico o industrial. Ahora bien, las características y composición del gas varían dependiendo del tipo de materia prima que se esté utilizando y las propiedades que esta tenga.

Según Mastral y col. (2002), al degradar térmicamente (gasificación) el PEAD en un reactor de lecho fluidizado a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 640-850°C, utilizando un factor de aire (agente gasificante) variable en relación con la alimentación de polietileno de 3-4 g/min y de acuerdo a los datos de un proceso de una planta a escala laboratorio (ver figura 2.1), las características del gas de salida, fueron hechas en un análisis (Ver tablas 2.1 y 2.2).

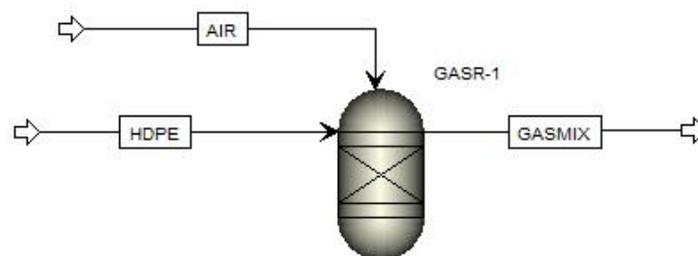


Figura 2.1 Diagrama de flujo experimental.

Se espera que las características del gas de salida en la simulación de PEBD resulten parecidas a los resultados de esta literatura, por lo que se piensa hacer una comparación del modelo de simulación con este experimento, variando flujos de entrada de materias primas, presiones, temperaturas, reactores, y variando el agente gasificante en la proposición de 2 ó 3 procesos para conocer las condiciones óptimas, para la comparación con la literatura de Mastral y col. (2002).

Tabla 2.1 Rendimientos de producto (% peso de alimentación) para la gasificación de polietileno de alta densidad (Mastral y col., 2002).

Componentes	Temperatura (°C)				
	640	680	730	780	850
H₂	0.23	0.80	1.41	1.30	2.30
O₂	3.40	1.00	0.60	0.50	0.90
CO	6.65	11.00	14.60	16.00	20.00
CO₂	11.10	14.30	11.30	7.00	6.70
CH₄	2.91	5.60	6.40	9.40	14.70
C₂H₄	13.25	20.00	24.60	32.00	34.10
C₂H₆	1.67	3.10	3.10	2.70	2.30
C₃	8.84	13.20	17.50	11.80	3.20
C₄	9.00	12.00	13.90	7.70	2.70
Oxigenado	14.35	15.80	0.55	0.00	0.00
Aromáticos	2.28	8.13	14.55	26.08	31.22
C₅-C₈	4.43	6.40	7.30	1.04	0.24
C₉-C₁₂	8.70	3.80	2.30	0.05	0.00
C₁₃-C₁₉	10.30	5.07	0.74	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂	5.25	1.55	0.03	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	3.40	0.27	0.00	0.00	0.00

La temperatura tiene una influencia importante en la distribución de productos y en la composición del gas, por lo que cuando aumenta, la producción de gas aumenta y la producción de ceras y aceites disminuye en el proceso de gasificación. En base a la alimentación del polietileno, se nota una producción más alta en productos ligeros como H₂, CH₄, C₂H₄ y una disminución del rendimiento de las fracciones pesadas. Finalmente a temperaturas bajas la presencia de oxígeno causa un efecto de craqueo más intenso, debido a reacciones secundarias.

Tabla 2.2 Rendimientos de producto (% peso de alimentación) y balances de masa de componentes para la gasificación de polietileno de alta densidad (Mastral y col., 2002).

Temperatura (°C)	640	680	730	780	850
Factor Aire	6.1	6.9	6.1	5.8	6.2
Temperatura Real	645	700	730	778	852
Rendimiento de gas	54.2	86.7	104.6	104.0	103.8
Rendimiento de ceras y aceites	51.6	35.4	14.3	11.6	14.6
Fase acuosa	5.2	4.2	3.5	2.9	2.8
Balance de masa de H₂	90	103	100	96	106
Balance de masa de Carbón	91	105	102	102	101

2.1.1.2 Características del equipo empleado por Mastral

El reactor empleado en el experimento de Mastral y col., (2002) fue de lecho fluidizado de acero inoxidable de 4.8 cm de diámetro y 23 cm de altura, el cuál opera en un rango de temperaturas de 640-1100°C. El material de lecho es sílice arena de 0.25-0.27 mm con una profundidad estática de lecho de 80 mm. El reactor es externamente calentado usando un horno de anillo eléctrico. El polietileno fue manufacturado por HOECHST (HOSTALEN GH 4765), con una densidad de 0.958 g/cm³, un punto de ablandamiento de 80°C y un tamaño de partícula de 0.225 mm. El polietileno se alimentó continuamente al reactor a un flujo de 3-4 g/min usando un alimentador neumático de agua enfriada para evitar que el material se derritiera antes de entrar al reactor.

El reactor del simulador varía ya que se manejan flujos más grandes, y las propiedades introducidas del polietileno, se obtuvieron de las constantes físicas de Quirk y col. (1989) del manual de polímero del instituto de ciencia de polímeros de la Universidad de Akron, Ohio.

2.1.1.3 Características del Polietileno de baja densidad

Las propiedades del polietileno de baja densidad [-CH₂-CH₂-]_n introducidas al Aspen de acuerdo con la aplicación y al proceso fueron las siguientes:

- Peso molecular: 280538 g/mol.
- Punto normal de ebullición: 125 °C.
- Gravedad específica: 0.915.
- Entalpía estándar de formación: -32000 cal/mol.
- Presión de vapor a 50°C: 23.9 kPa.

Los flujos máscicos de entrada del polietileno variaron en un rango de 1-4 kg/h con una temperatura de 25 °C y a 10 atm de presión.

2.1.2 Simulación de procesos

Según Martínez (1999), los pasos necesarios para llevar a cabo la simulación de un proceso químico son:

- Aclaración de las unidades en las cuales se correrá la simulación.
- Definir equipos como bombas, compresores, intercambiadores de calor, separadores, columnas, absorbedores, reactores, etc., y corrientes de proceso.
- Especificar los compuestos químicos que van a intervenir en el proceso.
- Selección del modelo termodinámico apropiado al problema planteado. Para ello, Díaz y Zumalacárregui (1992) hacen uso del manual del simulador, en el que se explican cada una de las ecuaciones de estado que constituyen las bases de datos del simulador, así como las recomendaciones para su uso, esto es que dependiendo del proceso en cuestión, las variables, equipos, reactivos y constituyentes se va a seleccionar la ecuación de estado óptima para el caso de estudio.
- Especificar régimen de flujo y condiciones termodinámicas de las corrientes de entrada del proceso. Se disponen los valores de flujo, temperaturas, presiones (1-11 atm) y composición de las corrientes de proceso. Para este caso en particular los flujos fueron: PEBD ($F= 1-4 \text{ Kg/h}$), agentes gasificantes ($F= 1-2 \text{ Kg/h}$): aire, oxígeno o una mezcla de ambos debido a su alto poder calorífico y vapor de agua ($1-2 \text{ Kg/h a } 400^\circ\text{C}$). El uso de uno u otro agente gasificante fue en función de la composición de gas que se desea obtener, producción de energía o productos químicos.
- Especificar condiciones de operación de los equipos en el diagrama de flujo. Para ello se identificaron los módulos que dispone el simulador y su correspondencia con las operaciones de reacción, intercambio de calor, separación de fases, así como los módulos que permiten mezclar y separar corrientes. Siguiendo el diagrama de flujo de proceso, se ubicó ordenadamente cada uno de los módulos requeridos para representar el proceso.

2.1.3 Desarrollo del caso base

Para una simulación adecuada al proceso se requirió lo siguiente:

- Introducción de los datos en el software Aspen Plus versión 12.1 de acuerdo al nuevo proceso de simulación propuesto para la comparación de resultados con la literatura de Mastral y col (2002).
- Búsqueda de la opción termodinámica adecuada de acuerdo a los componentes del proceso (polaridad) y datos de operación.
- Interpretación de resultados.

2.1.4 Modificación de las variables de operación del caso base

Las etapas necesarias para modificar las variables de operación fueron como sigue:

- Introducir cambios en las variables y condiciones de operación del caso de estudio.
- Realizar análisis de sensibilidad de acuerdo a la variable modificada.
- Análisis e interpretación de resultados.

2.1.5 Modificación de los equipos de operación del caso base

Tiene como finalidad el buscar otra mejor opción para el proceso

- Realizar la simulación con nuevos equipos.
- Comparar los datos obtenidos con los del caso base y el optimizado.
- Análisis e interpretación de resultados.

2.1.6 Descripción del proceso propuesto

Los equipos involucrados en el proceso fueron bomba de agua (10 atm), compresor de oxígeno (10 atm), calentador para vapor de agua (400 °C), reactor estequiométrico (640 °C y 10 atm) y Gibbs (640-1100°C y 10 atm), enfriador del gas de salida (25°C), 3 válvulas reductoras de presión (10-1 atm), un separador de liquido gas (25°C y 8 atm), una columna de separación agua gas (15 etapas y 1 atm) y una columna absorbidora de gas (15 etapas, 1 atm), en la cual entran 1.7 kg/h de MDEA (metil dietanol amina) por arriba con objeto de separar el gas sintético de los remanentes de gas hidrocarburo para mejor composición y calidad.

El proceso consiste en que las corrientes de polietileno, vapor de agua presurizado a 400°C y oxígeno comprimido entraron al reactor estequiométrico, en el cuál ocurren las reacciones químicas que se dan adelante, la mezcla de gases de salida entra al reactor Gibbs con el fin de establecer equilibrio con respecto a la variación de energía y temperatura para una mejor calidad en la composición de gas sintético. El gas de salida se enfrió y entró a una válvula para reducir presión con el fin de separar el agua de la mezcla de gases. La corriente líquida contiene agua, dióxido de carbono, muy poco hidrógeno, monóxido de carbono, metano, etano, etileno y propano y entró a una columna en donde se separó el agua de los demás compuestos, y ésta se recirculó conectándose en el reactor Gibbs con el fin de que haya una mejor separación y calidad en el gas sintético. El gas que salió del separador de alta presión entró a una válvula donde se despresurizó para introducirse a una columna absorbadora y separó el gas sintético de los gases hidrocarburos remanentes con MDEA (Ver figura 2.2).

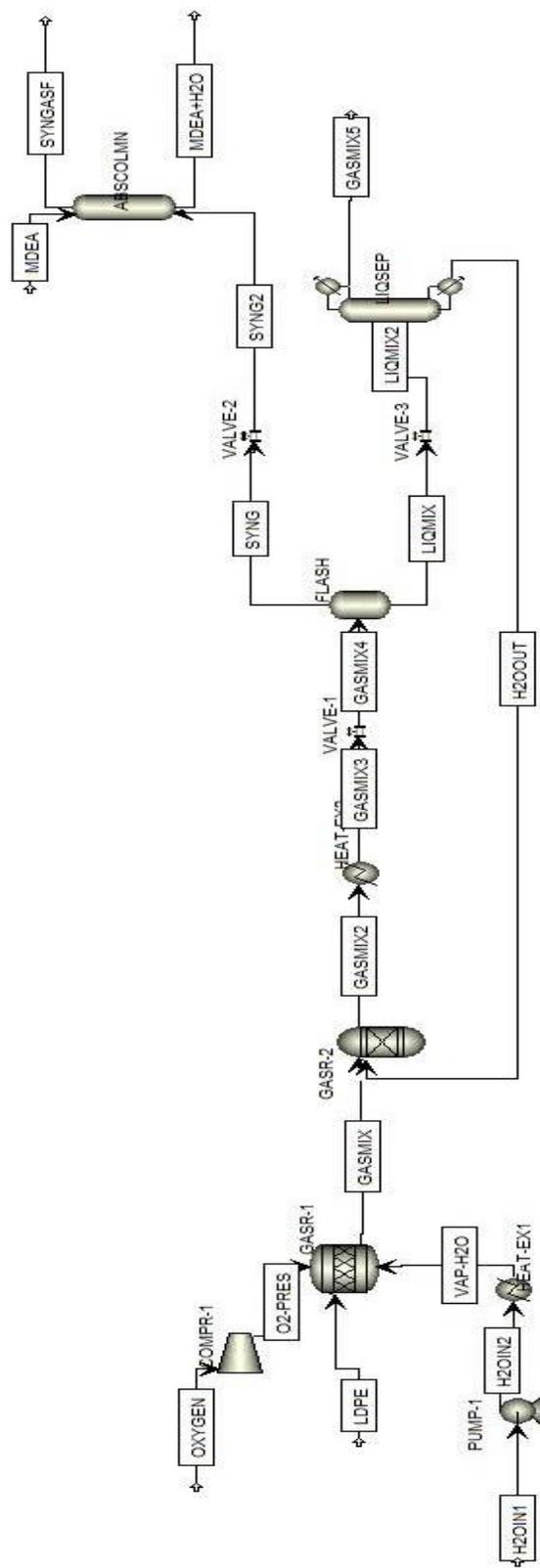


Figura 2.2 Diagrama de flujo del proceso de gasificación de PEBD en Aspen Plus versión 12.1.1.

3.1 Resultados y discusiones

3.1.1 Simulación y obtención del caso base

3.1.1.1 Consideraciones para el inicio de la simulación y obtención del caso base.

Partiendo del diagrama de flujo del proceso propuesto (figura 2.2) y parecido en parte al análisis y modelo termodinámico de la gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno y gas sintético desarrollado por Youjun y col. (2006); el reactor se tomó en cuenta como dos reactores en serie estequiométrico y Gibbs en la simulación, empezando con condiciones de 10 atm de presión, 640°C de temperatura, debido a la producción de hidrocarburos ligeros y pesados para la comparación de resultados con el experimento a escala laboratorio de Mastral y col. (2002) (figura 2.1).

Además, se hicieron 5 diferentes propuestas a parte del modelo original propuesto, que se presentan mas adelante, con el fin de ver si la composición del gas de salida varía uno del otro proceso y validar el modelo que más se acerca a la composición de los componentes principales de gas sintético de la memoria experimental de Mastral, manipulando variables del proceso y haciendo análisis de sensibilidad en la simulación.

En las figuras siguientes (3.1-3.20) se verán las condiciones de operación de los equipos involucrados, las corrientes de entrada de materia prima y sus variables en el simulador Aspen Plus versión 12.1. La comparación de resultados entre la simulación y el experimento, análisis de sensibilidad de los modelos propuestos y producción calidad del gas sintético podrán observarse en las tablas de resultados (Ver tablas 3.3 -3.21).

Este proceso no es continuo, es decir, el PEBD se carga en el reactor estequiométrico de entrada, y la cantidad varió hasta obtener valores deseados de porcentajes máxicos del gas sintético.

Para efectos de este estudio se determinó simular el proceso a través de una serie de reactores hasta obtener resultados buscados a través de diferentes opciones termodinámicas,

propiedades físicas y químicas de la materia prima y la opción de que reactores eran los adecuados para llegar a lo deseado.

Después del diagrama propuesto se establecieron las condiciones de las corrientes de entrada y del equipo a simular (Figuras 3.1-3.20)

La figura 3.1 muestra los parámetros de la corriente del PEBD a gasificar en donde se tiene una temperatura ambiente (25°C), presión de 10 atm y un flujo total de 4 kg/h.

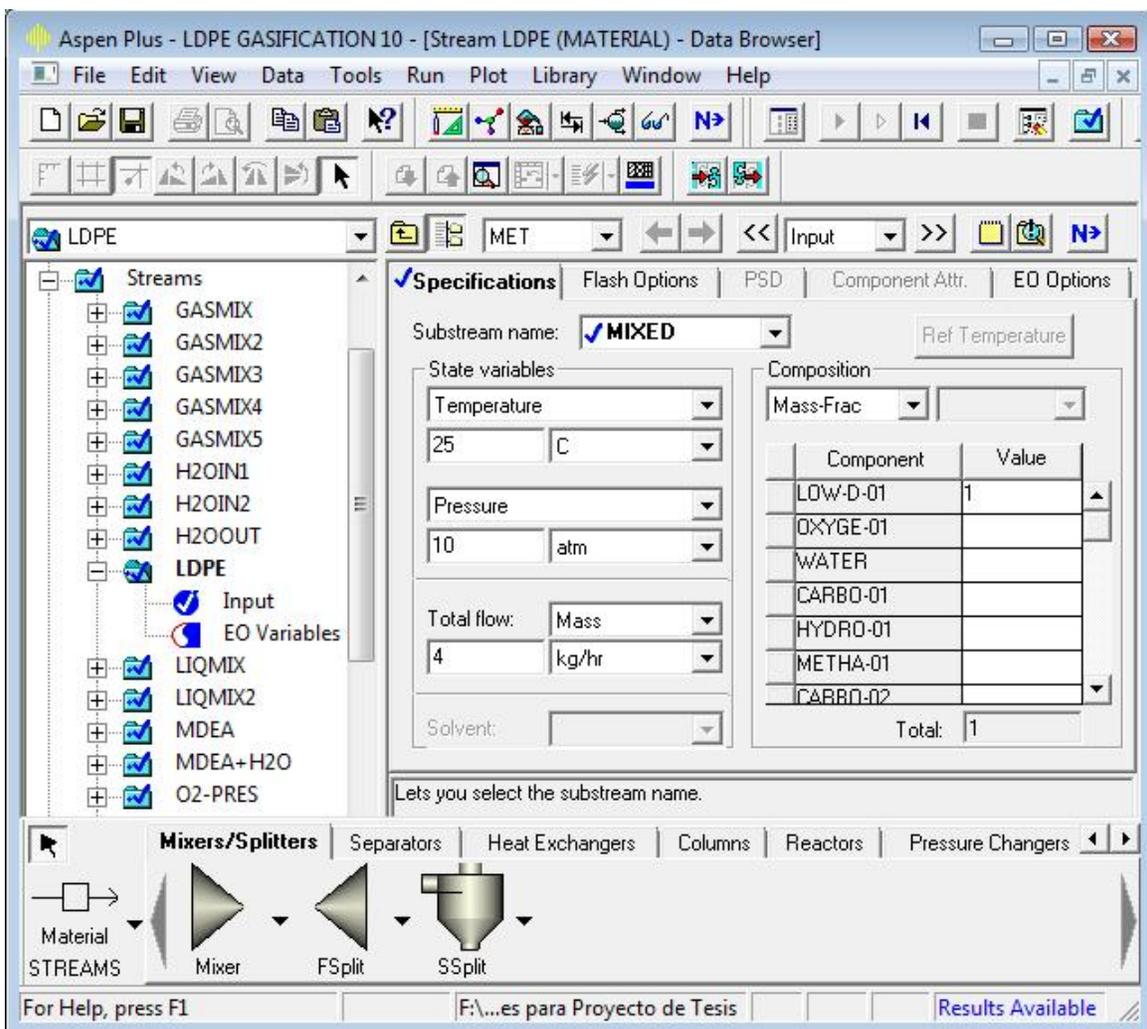


Figura 3.1. Parámetros de la corriente de PEBD a gasificar.

La figura 3.2 despliega las condiciones del agua utilizada antes de ser bombeada y calentada a la entrada del reactor, la cual está a presión atmosférica (1 atm) y a temperatura ambiente (25°C) y se dosifica a un flujo de 2 kg/h.

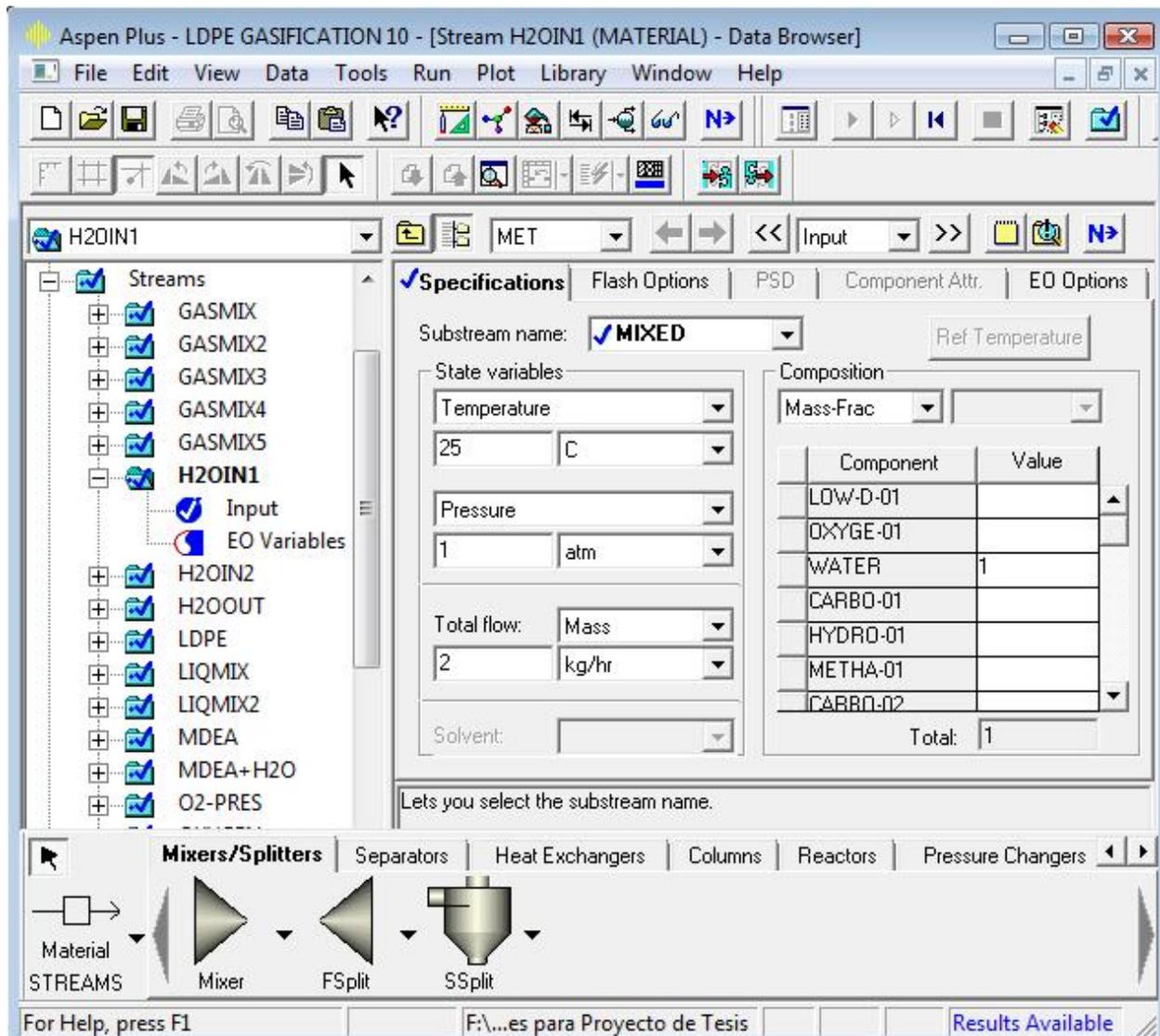


Figura 3.2. Parámetros de la corriente de agua inicial.

La figura 3.3 muestra las condiciones del oxígeno utilizada antes de ser presurizado a la entrada del reactor, el cual está a presión atmosférica (1 atm), a temperatura ambiente (25°C) y con un flujo de 2 kg/h.

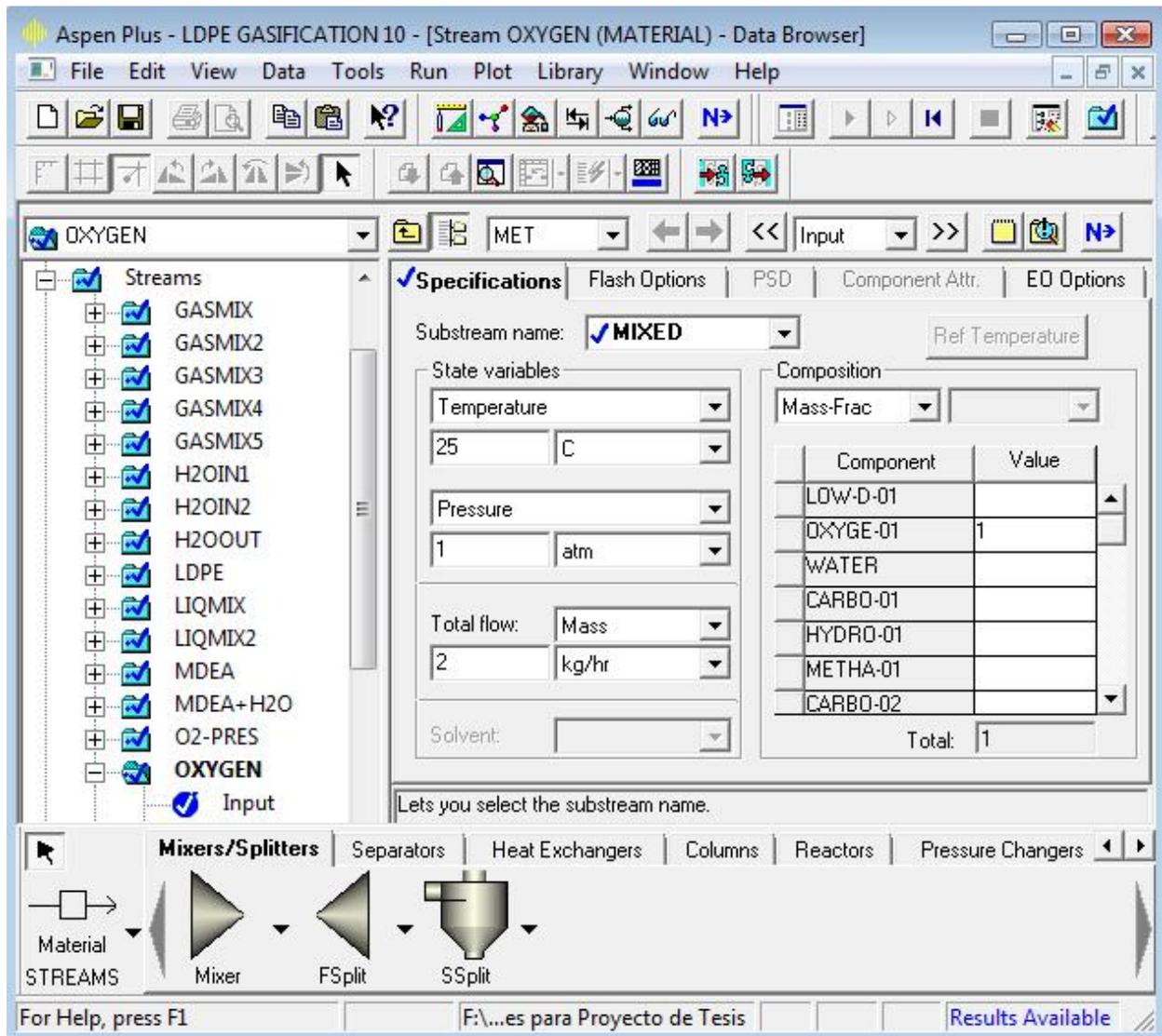


Figura 3.3. Parámetros de la corriente de oxígeno.

Posteriormente se introdujeron las condiciones y variables de operación de todo el equipo involucrado en el proceso de gasificación: bomba de agua (10 atm), compresor de oxígeno (10 atm), calentador para vapor de agua (400 °C), reactor estequiométrico (640 °C y 10 atm) y Gibbs

(640°C y 10 atm), enfriador del gas de salida (25°C), 3 válvulas reductoras de presión (10-1 atm), un separador de liquido gas (25°C y 8 atm), una columna de separación agua gas (15 etapas y 1 atm) y una columna absorbadora de gas (15 etapas, 1 atm), en la cual entran 1.7 kg/h de metil dietanol amina (MDEA) por arriba con objeto de separar el gas sintético de los remanentes de gas hidrocarburo para mejor composición y calidad (Ver figuras 3.4 a 3.20).

La figura 3.4 muestra las condiciones de operación de la bomba de agua (bloque PUMP-1 en Pressure Changers) antes de la entrada al reactor estequiométrico y cuyos valores son presión de descarga de 10 atm y una eficiencia del 95%.

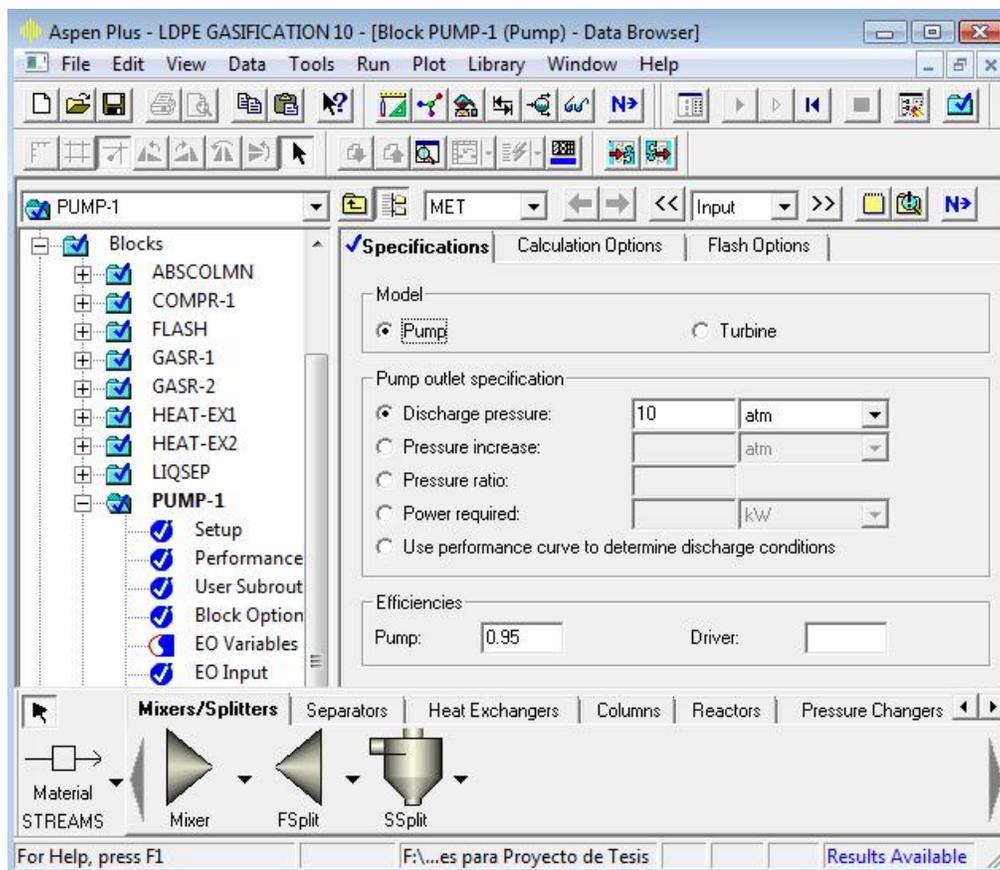


Figura 3.4. Parámetros de operación de la bomba de agua.

La figura 3.5 despliega las condiciones de operación del calentador de agua a la entrada del reactor (bloque HEAT-EX1 en Heat Exchangers) y cuyos valores son presión de 10 atm y una temperatura de salida de 400°C para que se forme vapor de agua.

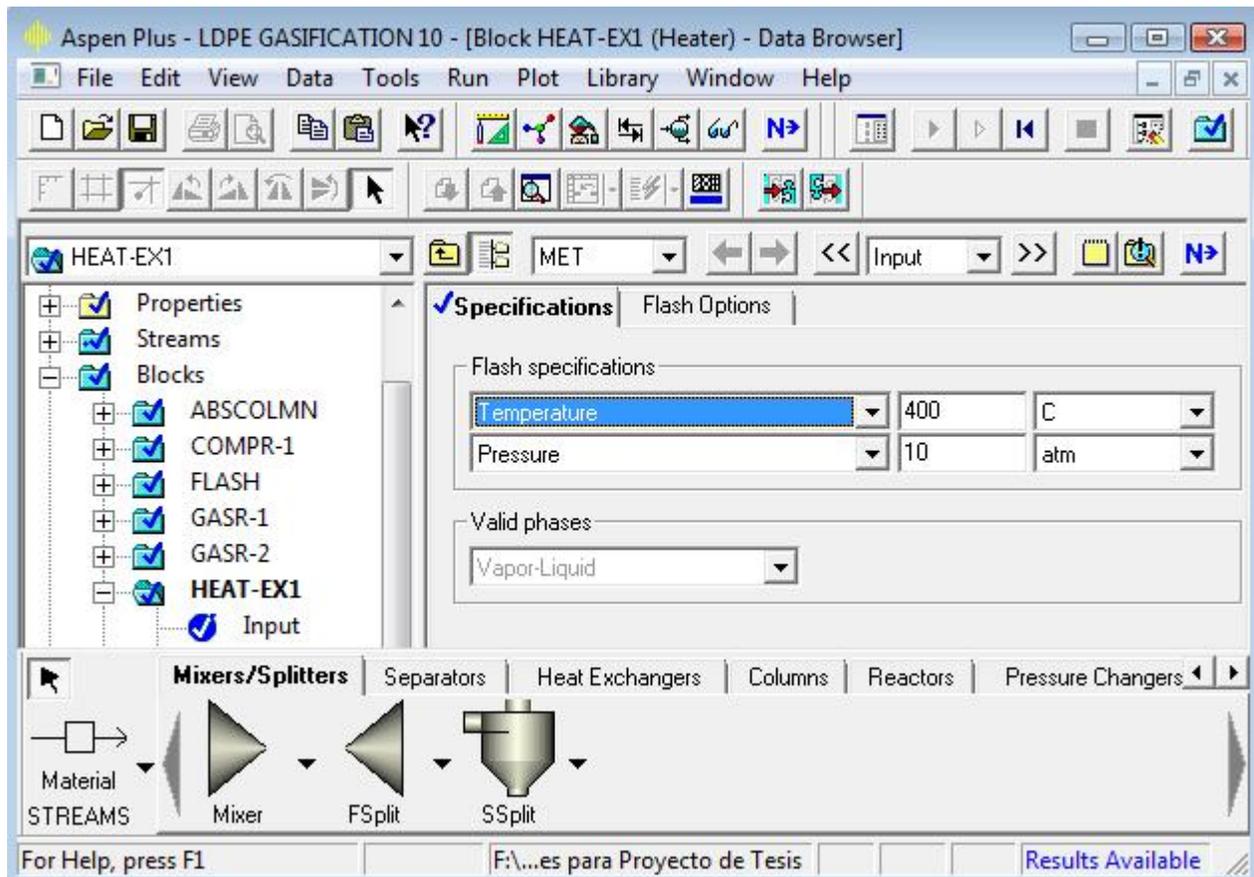


Figura 3.5. Parámetros de operación del calentador de agua.

La figura 3.6 despliega las condiciones de operación del compresor de oxígeno (bloque COMPR-1 en Pressure Changers) a la entrada del reactor y cuyos valores son presión de descarga de 10 atm y una eficiencia isentrópica del 95%.

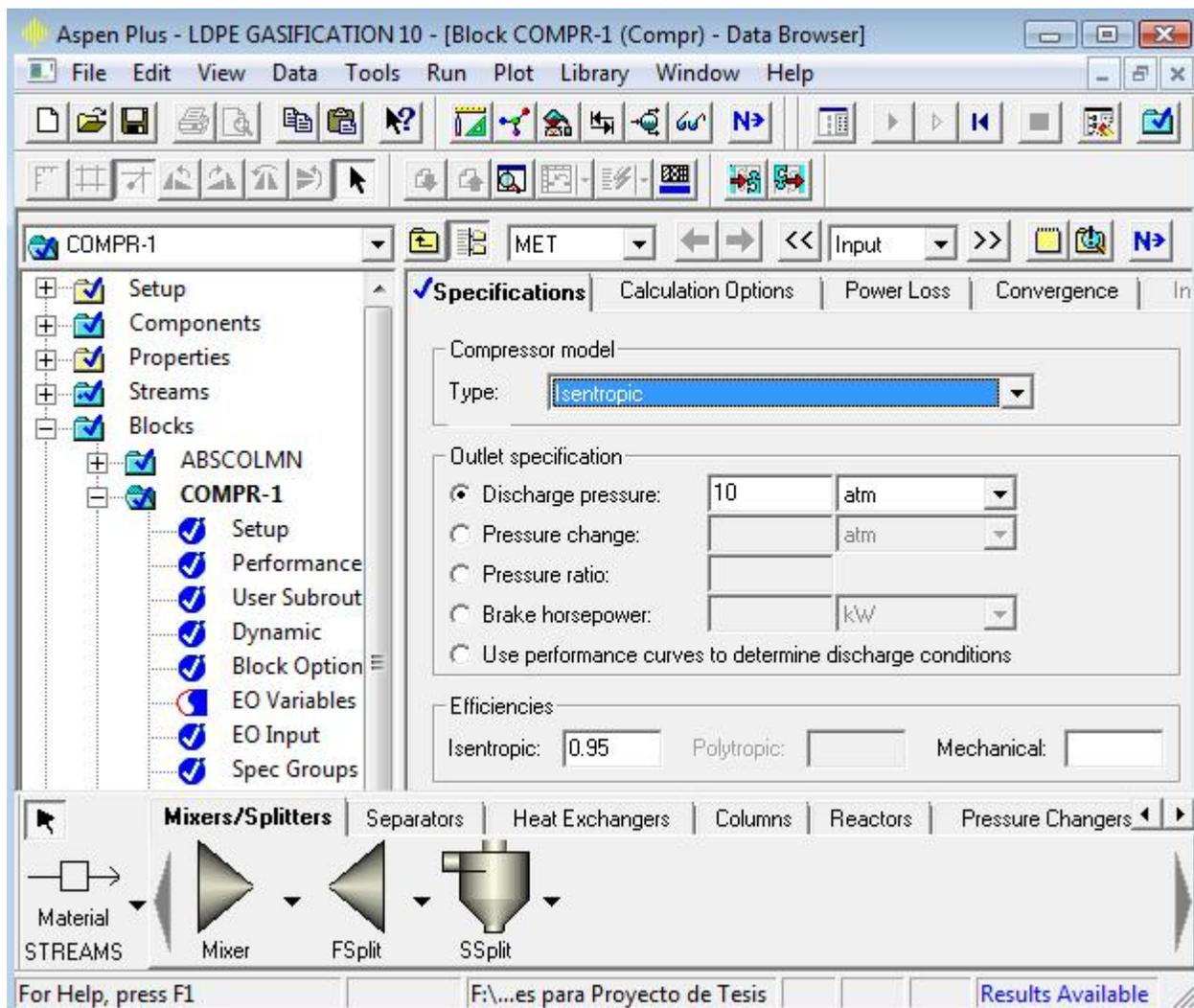


Figura 3.6. Parámetros de operación del compresor de oxígeno.

Siguiendo con la simulación, se introdujeron las condiciones y variables de operación del reactor estequiométrico (bloque GASR-1 (RStoic) en Reactores) y cuyos valores son: 640°C de temperatura y 10 atm de presión, y maneja un flujo total de 8 kg/h de materia prima (ver figura 3.7).

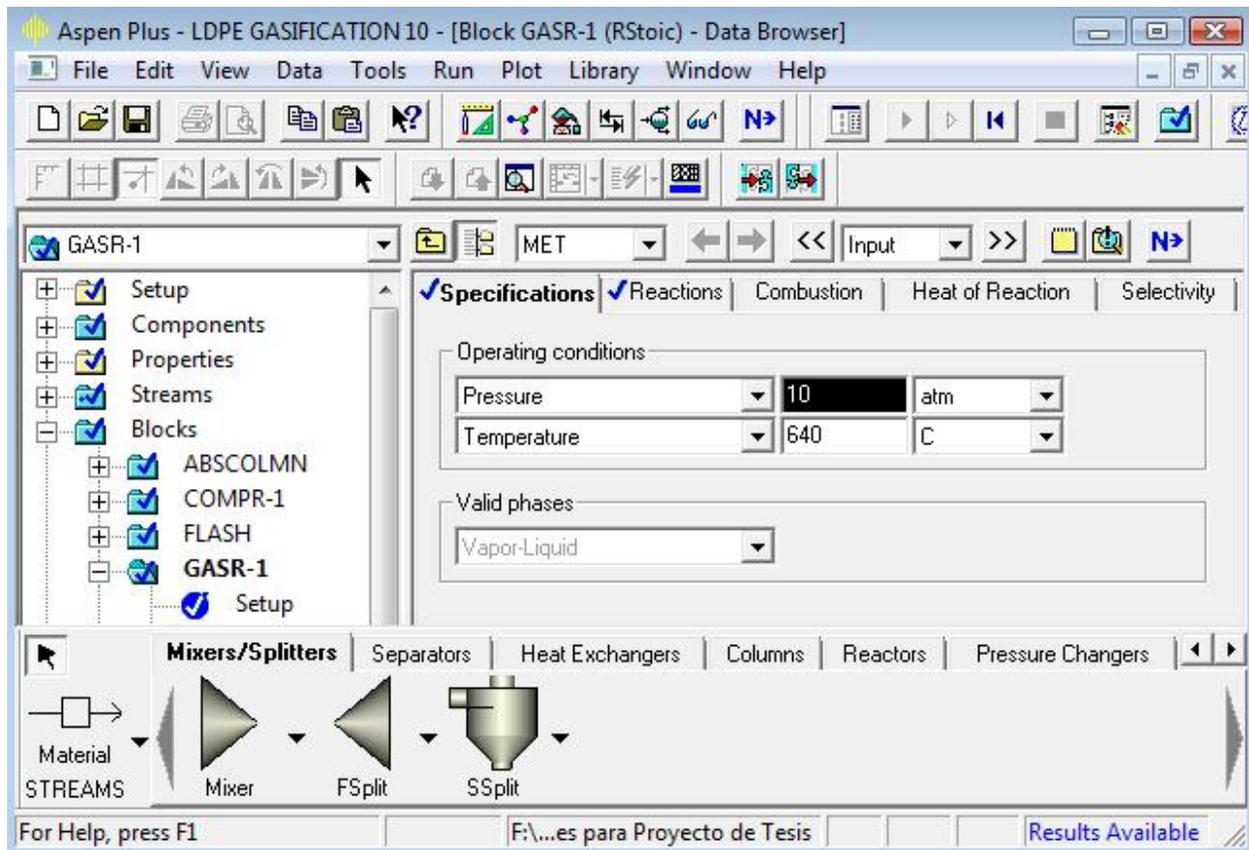
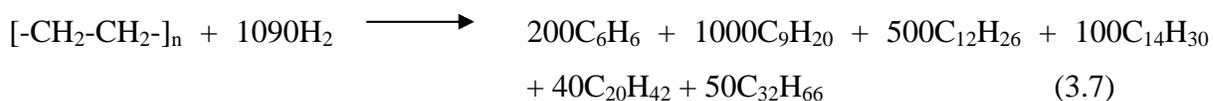
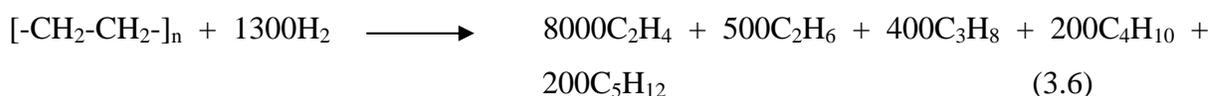


Figura 3.7. Parámetros de operación del reactor estequiométrico.

Adicionalmente, se establecieron las reacciones de entrada, las cuales involucran el proceso de gasificación en la primera etapa, debido a la estequiometría de reacción para que el gas de salida tenga la mayoría de los productos involucrados en el experimento de Mastral y col. (2002) a escala laboratorio:





En la figura 3.8 se muestran las reacciones anteriores, las cuales se basan en estequiometría y fracción de conversión e involucra la identificación de componentes, que se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Tabla 3.1 Información de los componentes involucrados en la simulación del proceso.

Identificación Componente (Aspen)	Tipo	Nombre	Formula
LOW-D-01	Sólido	Polietileno de baja densidad	LDPE (PEBD) [-CH ₂ -CH ₂ -] _n
OXYGE-01	Convencional	Oxígeno	O ₂
WATER	Convencional	Agua	H ₂ O
CARBO-01	Convencional	Monóxido de Carbono	CO
HYDRO-01	Convencional	Hidrógeno	H ₂
METHA-01	Convencional	Metano	CH ₄
CARBO-02	Convencional	Dióxido de Carbono	CO ₂
ETHYL-01	Convencional	Etileno	C ₂ H ₄
ETHAN-01	Convencional	Etano	C ₂ H ₆
BENZE-01	Convencional	Benceno	C ₆ H ₆
PROPA-01	Convencional	Propano	C ₃ H ₈
N-BUT-01	Convencional	N-Butano	C ₄ H ₁₀₋₁
N-PEN-01	Convencional	N-Pentano	C ₅ H ₁₂₋₁
N-NON-01	Convencional	N-Nonano	C ₉ H ₂₀₋₁
N-DOD-01	Convencional	N-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆
N-TET-01	Convencional	N-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
N-EIC-01	Convencional	N-Eicosano	C ₂₀ H ₄₂

N-DOT-01	Convencional	N-Dotriacontano	$C_{32}H_{66}$
METHY-01	Convencional	Metil-Dietanol Amina (MDEA)	$C_5H_{13}NO_2$

La estequiometria se hizo en base al PEBD, de acuerdo con los datos de las propiedades físicas y químicas que se introdujeron al Aspen, como por ejemplo el peso molecular, gravedad específica, etc.

Las fracciones de conversión de las reacciones mostradas en la figura 3.8 se muestran a continuación en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Fracciones de conversión de las reacciones de gasificación en base al componente.

Reacción	Fracción de Conversión	Componente
3.1	0.10	LOW-D-01
3.2	0.40	LOW-D-01
3.3	0.10	LOW-D-01
3.4	0.50	METHA-01
3.5	0.35	CARBO-01
3.6	0.15	LOW-D-01
3.7	0.15	LOW-D-01

Aspen Plus - LDPE GASIFICATION 10 - [Block GASR-1 (RStoic) - Data Browser]

File Edit View Data Tools Run Plot Library Window Help

Reactions

Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Frac. conversion	LOW-D-01 + 30000 OXYGE-01 → 20000 WATER + 20000 CARBO-02
2	Frac. conversion	LOW-D-01 + 20000 WATER → 40000 HYDRO-01 + 20000 CARBO-01
3	Frac. conversion	LOW-D-01 + 20000 HYDRO-01 → 20000 METHA-01
4	Frac. conversion	METHA-01 + WATER → CARBO-01 + 3 HYDRO-01
5	Frac. conversion	CARBO-01 + WATER → CARBO-02 + HYDRO-01
6	Frac. conversion	LOW-D-01 + 1300 HYDRO-01 → 8000 ETHAN-01 + 500 ETHAN-01 + 200 N-BUT-01 + 200 N-PEN-01
7	Frac. conversion	LOW-D-01 + 1090 HYDRO-01 → 200 BENZE-01 + 1000 N-NON-01 + 500 N-DOD-01 + 100 N-TET-01 + 40 N-EIC-01 + 50 N-DOT-01

Specifications: Reactions: Combustion: Heat of Reaction: Selectivity: PSD: Component Alt.:

Block List:

- Setup
- Components
- Properties
- Streams
- Blocks
 - ABSCOLMN
 - COMPR-1
 - FLASH
 - GASR-1
- Convergence
- Dynamic
- Block Option
- EO Variables
- EO Input
- Spec Groups
- Ports

Figura 3.8. Reacciones de entrada involucradas en el proceso de gasificación.

Debido a que al variar las condiciones de presión y temperatura en el reactor estequiométrico GASR-1 no afecta la calidad del gas de salida no importa cuanto sea la diferencia, se introdujo un segundo reactor (bolque GASR-2 (RGibbs en Reactores) (ver figura 3.9), el cual se basa en el equilibrio y la energía de formación Gibbs, y en el que variando la presión y temperatura, cambia la composición del gas de salida de la corriente GASMIX2. Las condiciones y variables de operación de este segundo reactor son 640°C de temperatura y 10 atm de presión (ver figura 3.10), mismos que se tenían anteriormente; la única diferencia es que aparte de introducir la temperatura anterior, se incluyeron las temperaturas de 680, 730, 780 y 850°C, mismas que se presentan en el experimento a comparar y ver cómo varía la composición del gas de salida, para fines de calidad.

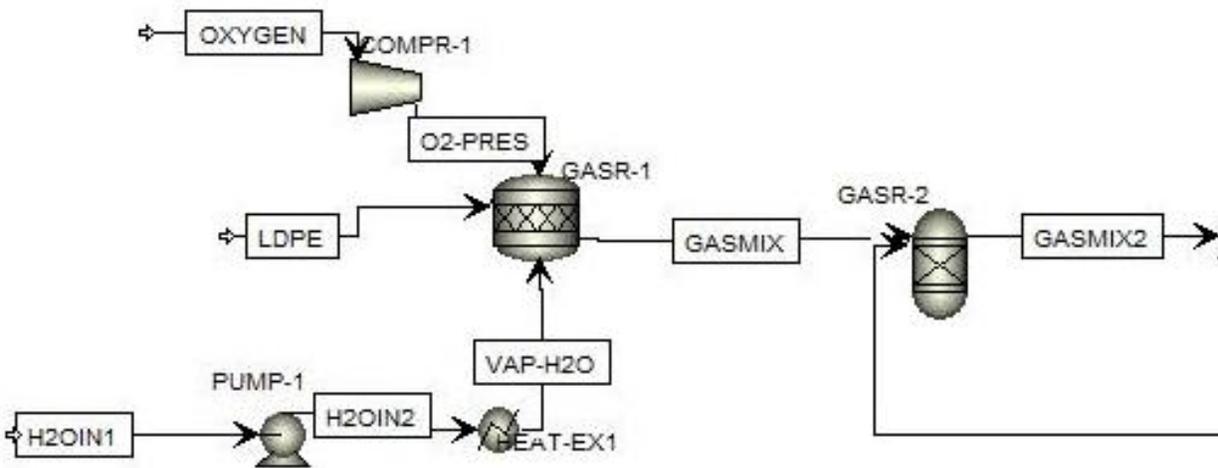


Figura 3.9. Reactores estequiométrico y Gibbs en Aspen.

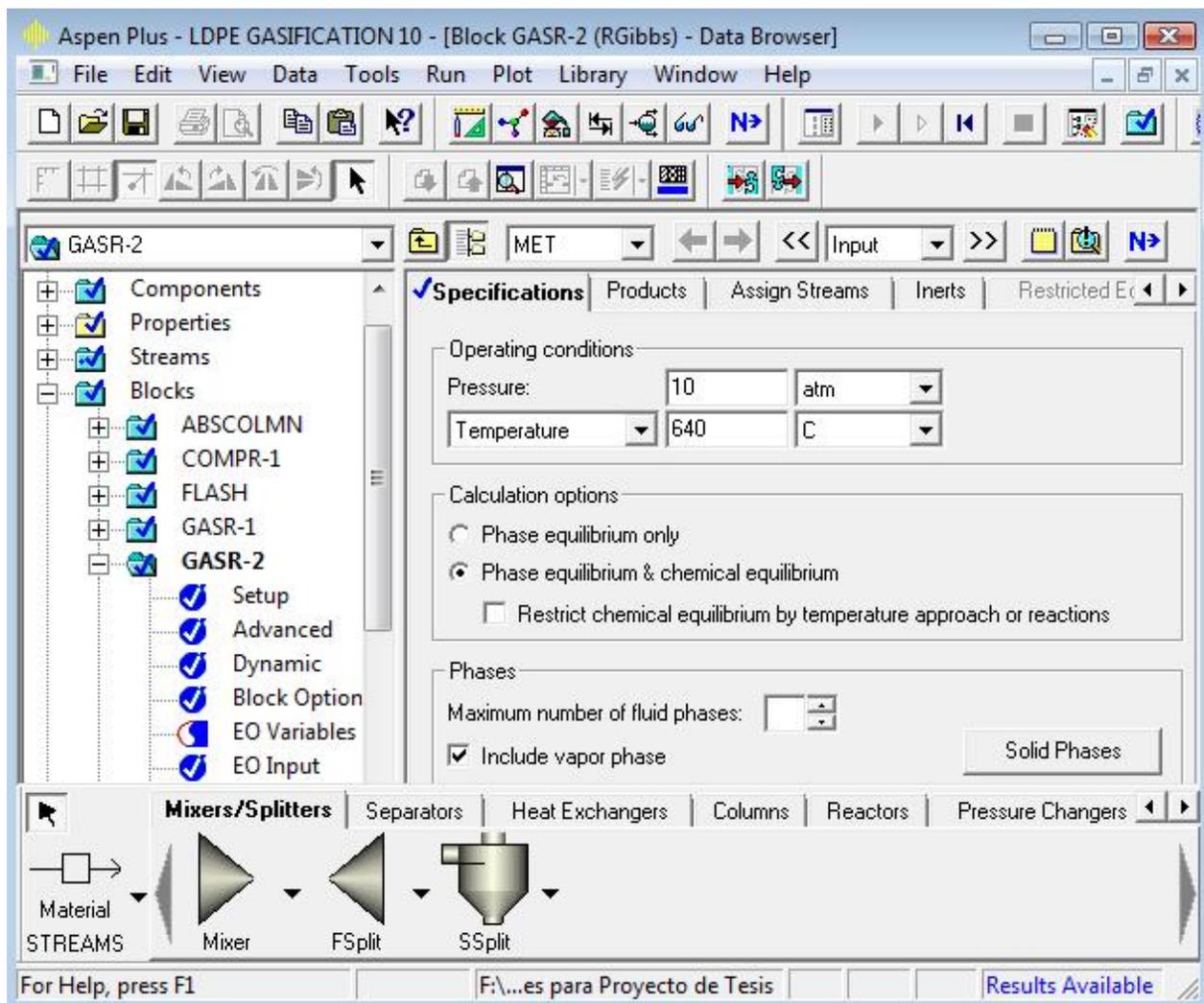


Figura 3.10. Parámetros de operación del reactor Gibbs.

La única parte que varía en los parámetros de la figura anterior es la temperatura en los 4 valores mencionados anteriormente.

El gas de salida del reactor Gibbs entra a un enfriador (ver figura 3.11) (bloque HEAT-EX2 (Heater) en Heat Exchangers) el cual tiene una temperatura de salida de 25°C y está a 10 atm de presión, (ver figura 3.12) con propósito de separar más adelante el agua de la mezcla de gases.

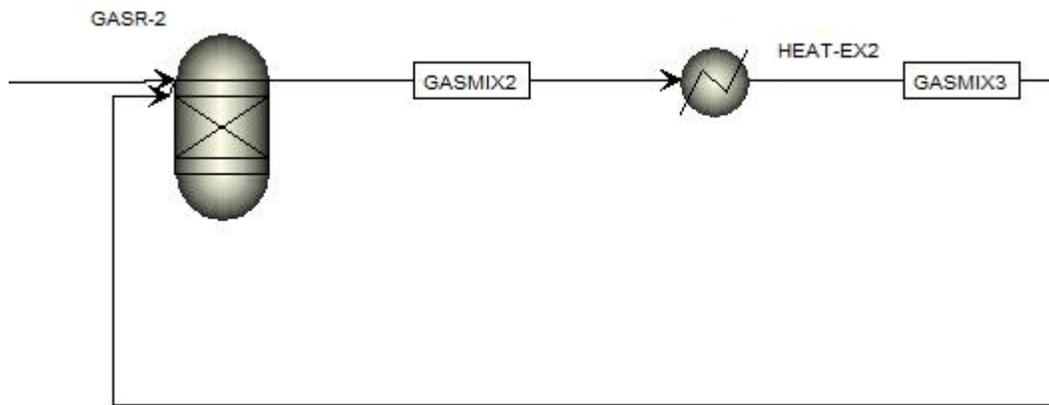


Figura 3.11. Enfriador del gas de salida del reactor Gibbs.

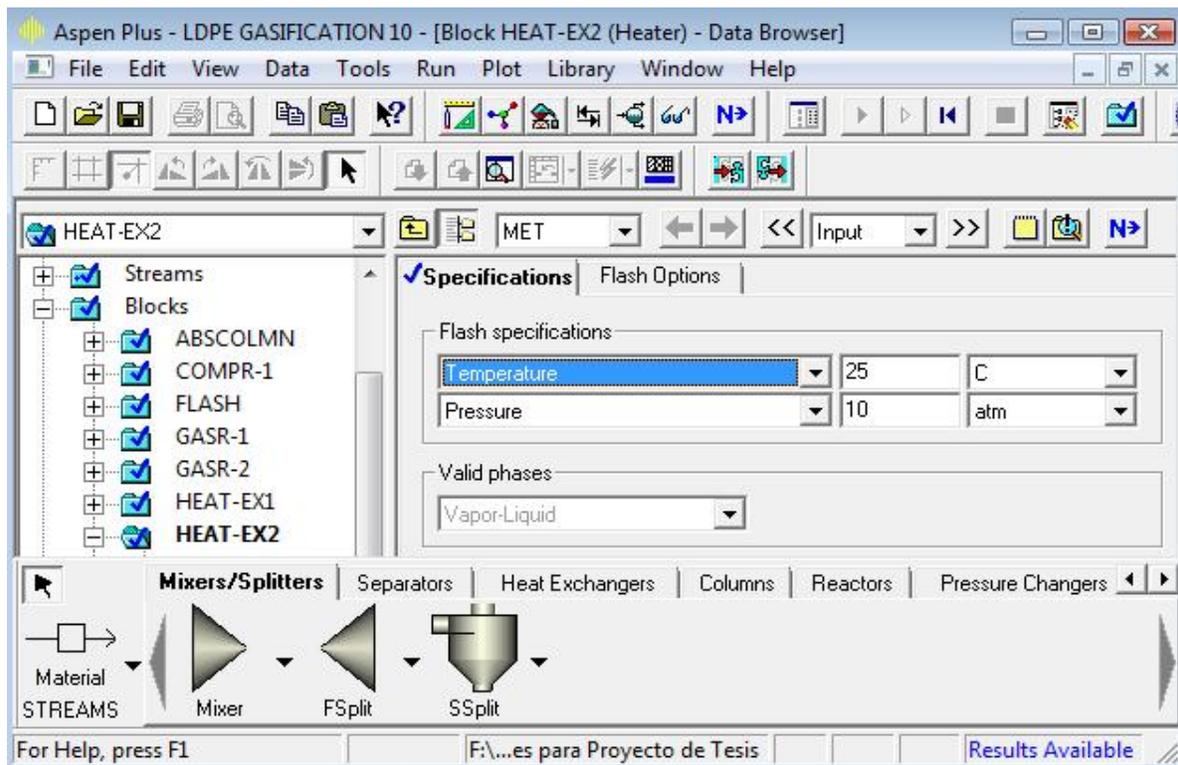


Figura 3.12. Parámetros de operación del enfriador del gas de salida.

El gas frío y presurizado que sale del enfriador entra a una válvula la cual tiene la función de descargar el gas a 8 atm de presión y separar más fácil el gas del agua en el tanque flash de

alta presión (ver figura 3.13) (bloque FLASH (Flash2) en Separators) cuyas condiciones de operación son 25°C y una presión de 8 atm (Ver figura 3.14).

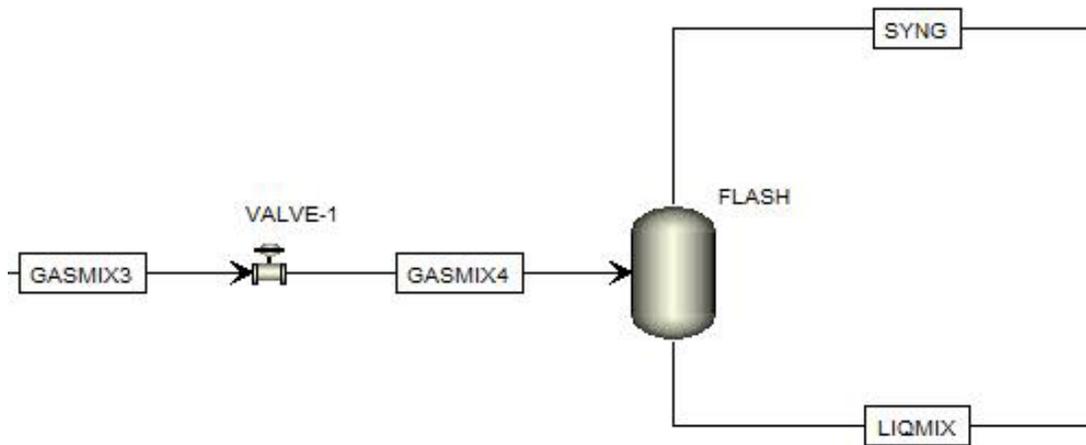


Figura 3.13. Tanque flash de alta presión.

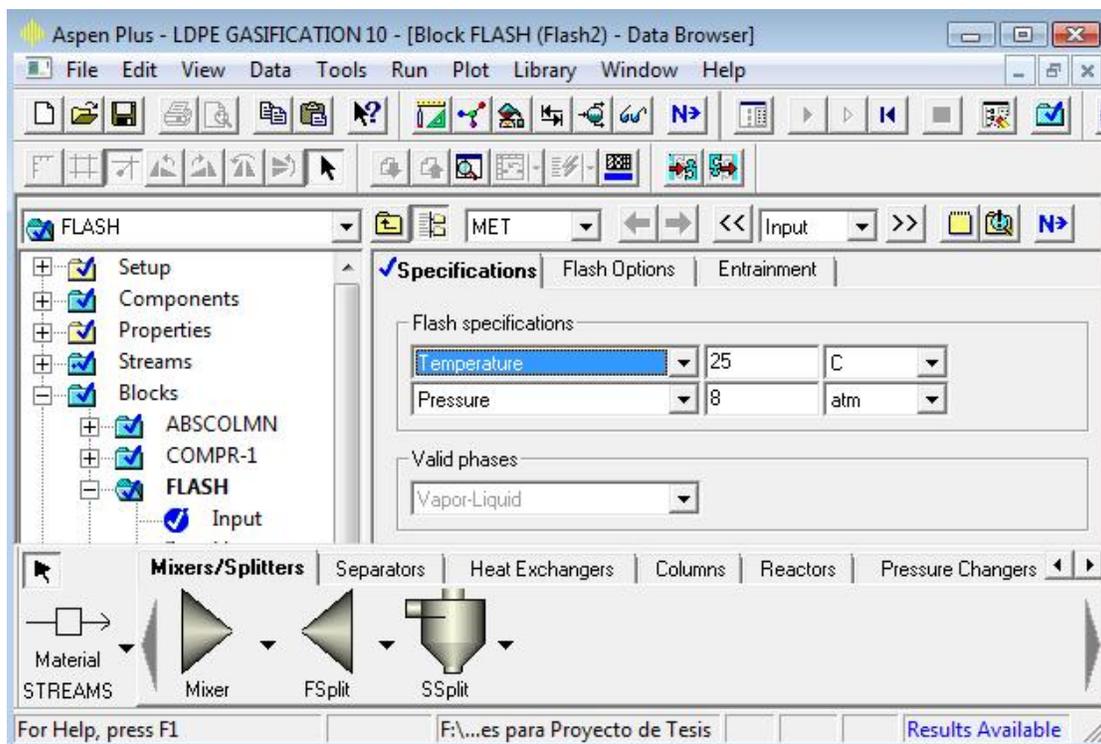


Figura 3.14. Parámetros de operación del tanque flash de alta presión.

Ahora bien, la corriente líquida (agua, poco dióxido de carbono y trazas de hidrógeno, monóxido de carbono, metano, etileno, etano y propano) que sale del separador Flash de alta presión, entra a una válvula la cual tiene la función de descargar la mezcla de líquido hasta presión atmosférica. La corriente entra a una columna LIQSEP (ver figura 3.15) (bloque FRACT1 en RADFRAC) para separar el agua de los remanentes líquidos, con la función de recircular el agua (H2OOUT) la cual trae en su mayoría agua (96%) con un 4% de dióxido de carbono (entrada al reactor Gibbs) para una mejor calidad y separación. Posteriormente se introdujeron las condiciones y variables de operación de la columna y cuyos valores son: 15 platos incluyendo el condensador y rehervidor, el condensador es total, una relación de reflujo de 2 y un flujo aproximado de destilado de 0.0232 kg/h (ver figura 3.16).

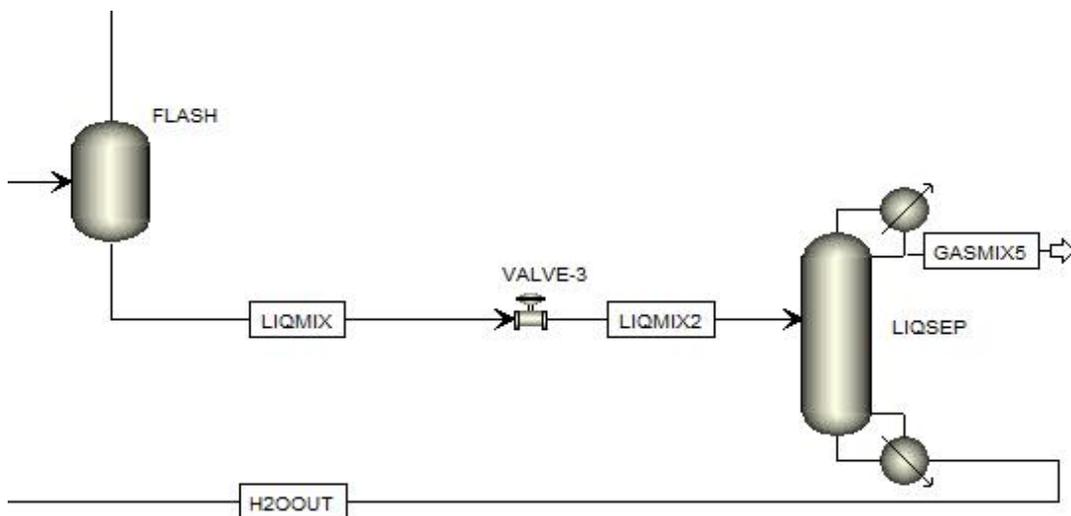


Figura 3.15. Columna separadora de mezcla líquida.

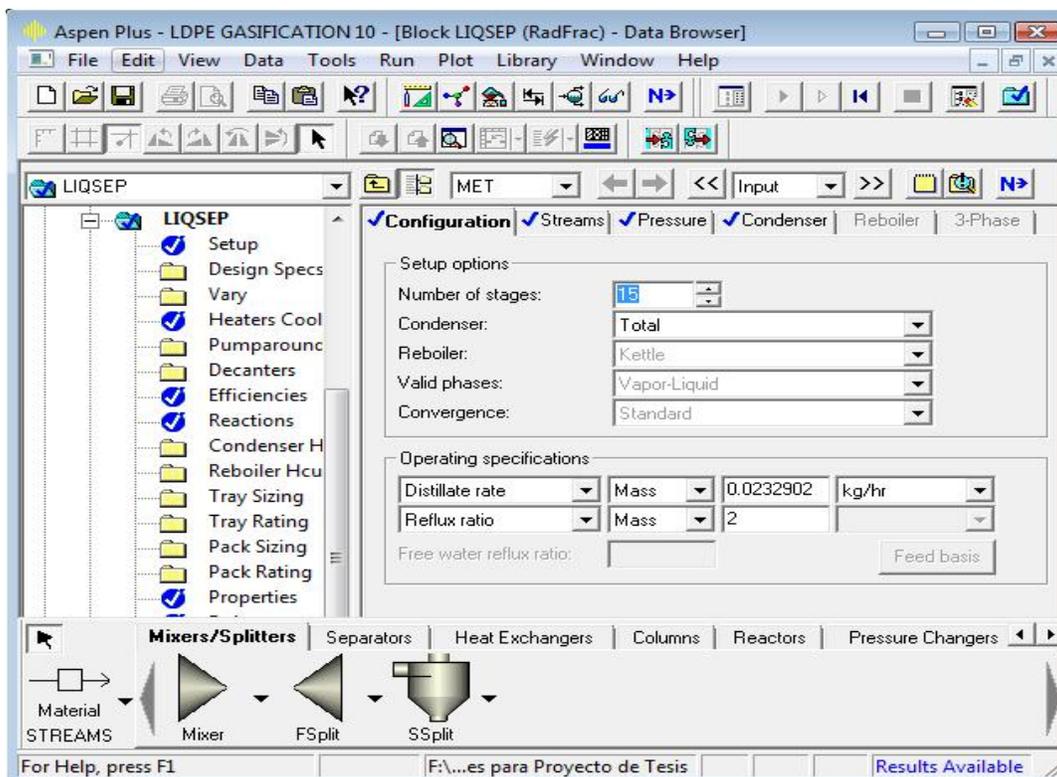


Figura 3.16. Parámetros de operación de la columna de mezcla líquida.

Adicionalmente, se estableció la corrida de entrada de la mezcla líquida en la etapa 8 y las corrientes de producto en la etapa 1 y 15 para el gas y líquido respectivamente.

En el condensador se estableció una presión atmosférica (figura 3.17).

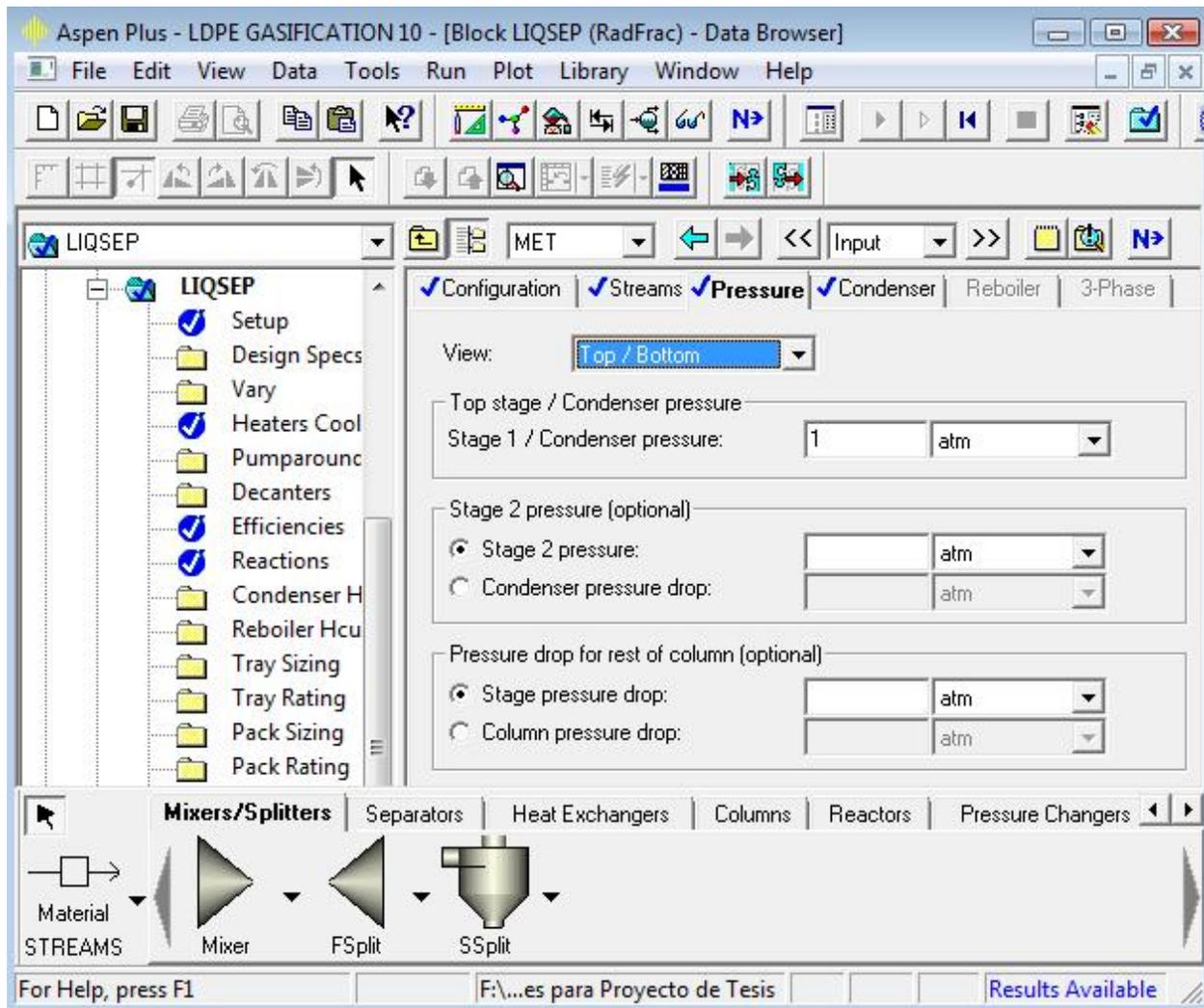


Figura 3.17. Presión en el condensador de la columna de mezcla líquida.

La corriente de gas (dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrógeno, poco vapor de agua y trazas de etileno, etano y propano) que sale del separador Flash de alta presión, entra a una válvula la cual tiene la función de descargar la mezcla gaseosa hasta presión atmosférica. La corriente entra a una columna absorbadora ABSCOLMN (ver figura 3.18) (bloque ABSBR1 en RADFRAC) para absorber el gas sintético (CO , H_2 , CO_2 , CH_4) de los remanentes con MDEA (metil dietanolamina). Posteriormente se introdujeron las condiciones y variables de operación de la columna y cuyos valores son: 15 platos incluyendo el condensador y

rehervidor, el condensador es parcial, una relación de reflujo de 2 y un flujo promedio aproximado de destilado de 7.94 kg/h (ver figura 3.19).

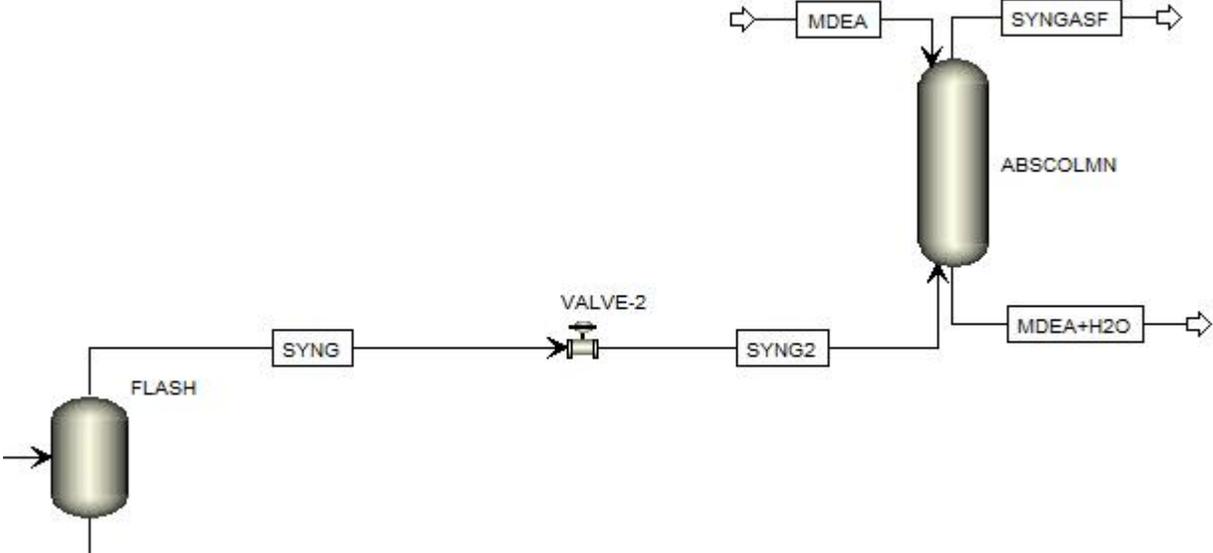


Figura 3.18. Columna absorbidora de gas.

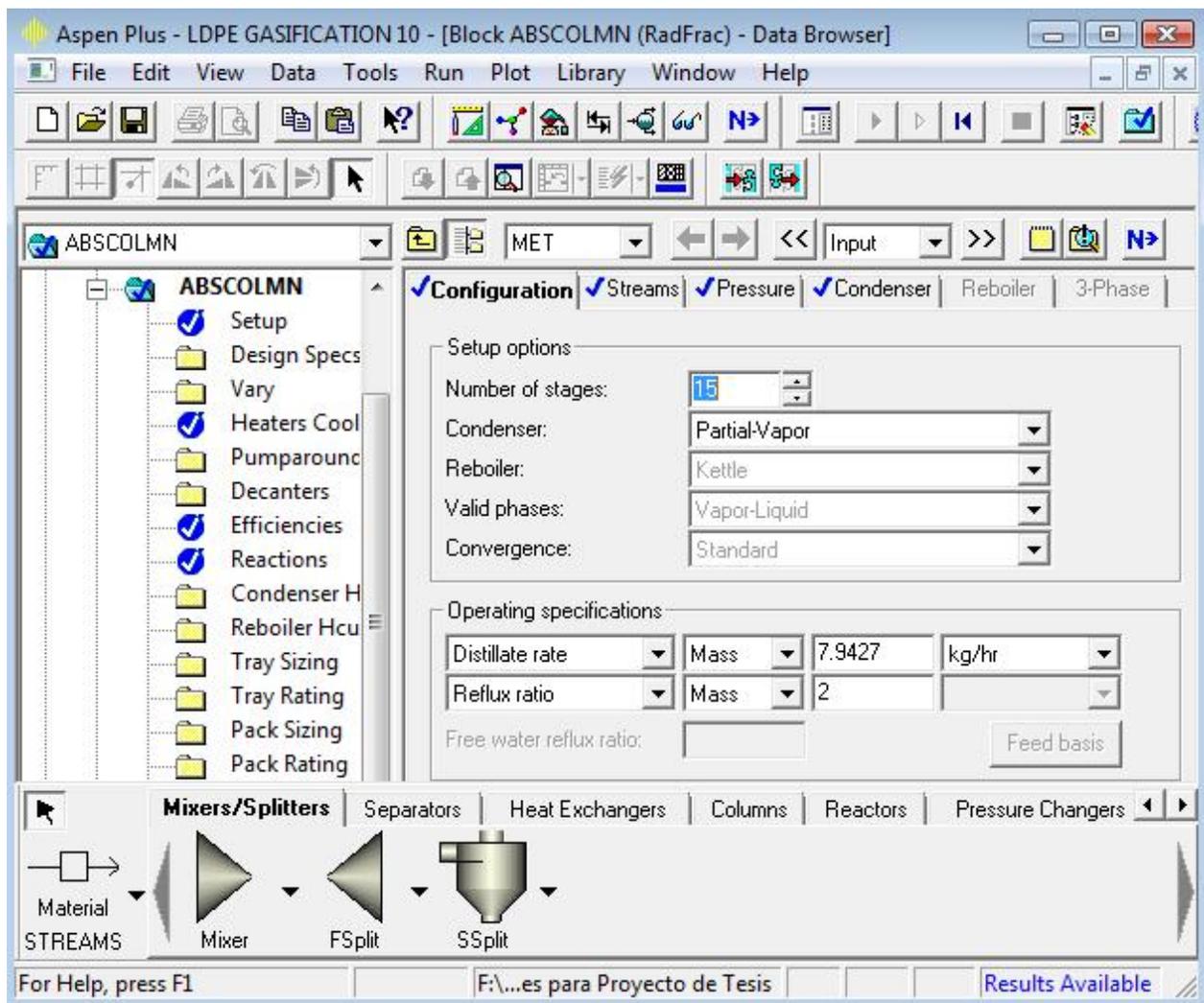


Figura 3.19. Parámetros de operación de la columna absorbadora.

Adicionalmente, se establecieron las corrientes de entrada de la mezcla gaseosa en la etapa 2 (fondo del tanque absorbador) y de la corriente de MDEA en la última etapa.

En el condensador se estableció una presión atmosférica al igual que la columna separadora de mezcla líquida LIQSEP (figura 3.20).

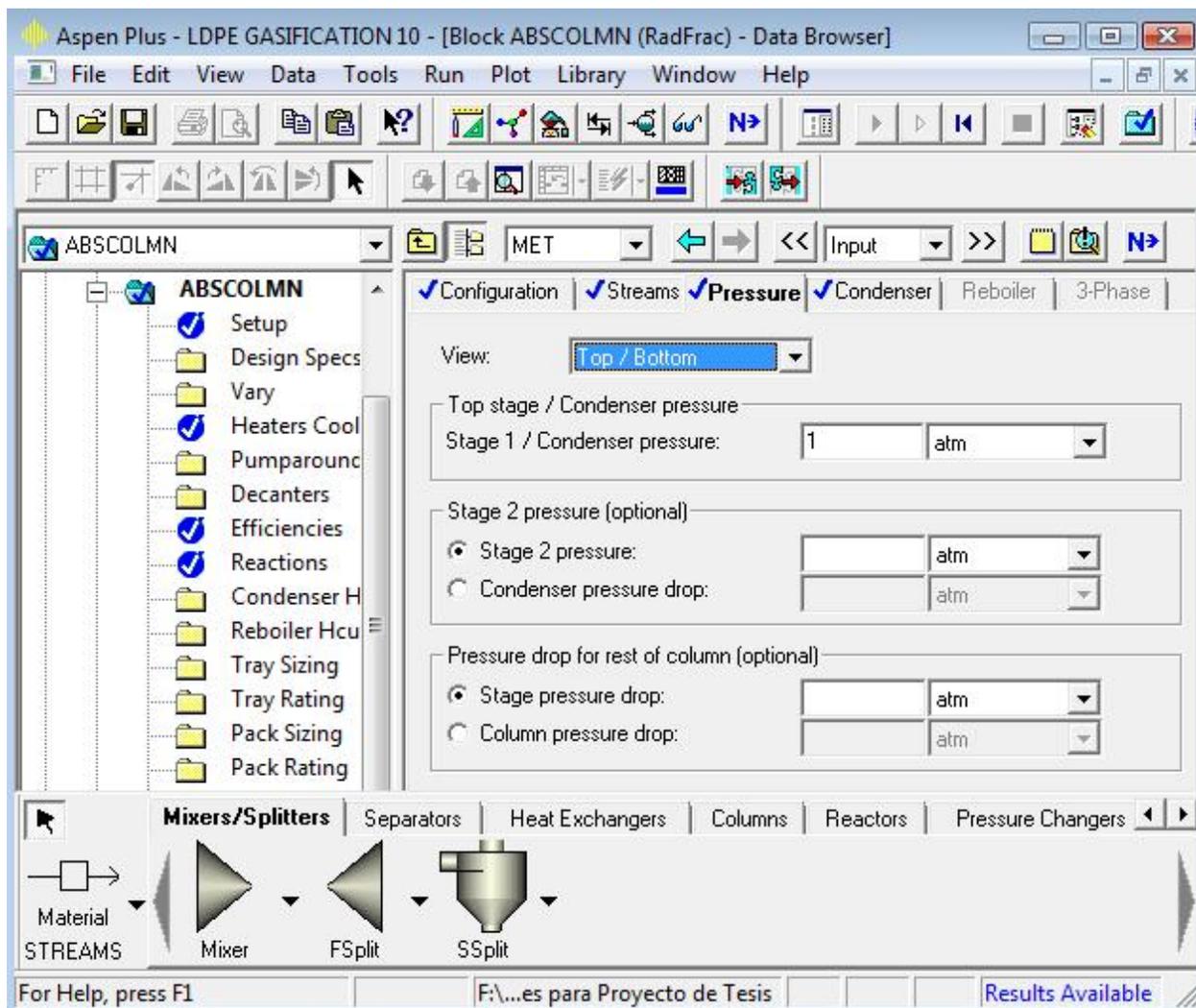


Figura 3.20. Presión en el condensador de la columna absorbadora.

Una vez que se ingresan los datos anteriores se corre la simulación (para empezar se utilizó la opción termodinámica POLYSRK).

Más adelante se hizo un análisis de simulación y se corrió en otros modelos termodinámicos para compararlo con el modelo POLYSRK y establecer el más apegado a la realidad y con el experimento de Mastral y col. (2002), siendo el anterior el óptimo para dicho proceso. Además no hay mucha variación en los resultados con las termodinámicas de proceso de

Flory-Huggins (POLYFH), POLYNTRL y Sánchez-Lacombe (POLYSL). Los modelos restantes mostraban errores en la simulación y además no había una corrida en lo absoluto.

La corrida no mostró errores y su estatus fue normal.

Por otra parte, la tabla 3.3 muestra la calidad del gas a la salida (GASMIX) del reactor estequiométrico (GASR-1) a la temperatura de 640°C y 10 atm de presión. Del gas que sale se destaca, el flujo, fracción vapor y fracción masa debido a la estequiometría del componente PEBD principalmente. El rendimiento en los productos está alejado de los resultados del experimento y a medida que la temperatura aumenta los resultados en la corriente GASMIX no cambian.

Tabla 3.3 Rendimiento del gas producto (fracción masa) para la simulación de la gasificación de polietileno de baja densidad a la salida del reactor estequiométrico GASR-1.

Gasificación de polietileno de baja densidad (trabajo de tesis)

	UNIDADES	
ID CORRIENTE		GASMIX
Temperatura	°C	640.0
Presión	atm	10.000
Fracción vapor		1.000
Flujo másico	kg/h	8.000
Fracción masa		
LOW-D-01		0.0500
OXYGE-01		0.0789
WATER		0.0573
CARBO-01		0.3993
HYDRO-01		0.0490
METHA-01		0.0571

CARBO-02		0.1568
ETHYL-01		0.0599
ETHAN-01		0.0040
BENZE-01		0.0041
PROPA-01		0.0047
N-BUT-01		0.0031
N-PEN-01		0.0038
N-NON-01		0.0342
N-DOD-01		0.0227
N-TET-01		0.0053
N-DOT-01		0.0060
N-EIC-01		0.0030

Posteriormente se analizó la calidad del gas sintético (GASMIX2) a la salida del reactor Gibbs (GASR-2) a las mismas condiciones de presión, en el rango de temperaturas de 640 a 850°C y con flujos máxicos aproximados de 9.75, 9.47, 9.16, 8.84 y 8.42 kg/h respectivamente, debido a la entrada de agua que recircula (H2OOUT), proveniente de la columna de mezcla líquida (LIQSEP) (ver tabla 3.4).

Tabla 3.4 Rendimiento del gas producto (fracción masa) en el rango de temperaturas de 640 a 850 °C a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

Resultados de la corriente de salida GASMIX2 (fracción masa)					
	Temperatura (°C)				
Componentes	640	680	730	780	850
LOW-D-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
OXYGE-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
WATER	0.1752	0.1538	0.1286	0.1000	0.0570
CARBO-01	0.1437	0.2228	0.3440	0.4775	0.6474

HYDRO-01	0.0224	0.0284	0.0374	0.0473	0.0598
METHA-01	0.2352	0.2209	0.1960	0.1686	0.1362
CARBO-02	0.4232	0.3738	0.2937	0.2063	0.0994
ETHYL-01	$1.3585 \cdot 10^{-6}$	$2.5916 \cdot 10^{-6}$	$4.9341 \cdot 10^{-6}$	$8.4754 \cdot 10^{-6}$	$1.7784 \cdot 10^{-5}$
ETHAN-01	$4.5456 \cdot 10^{-5}$	$4.7320 \cdot 10^{-5}$	$4.4758 \cdot 10^{-5}$	$3.9838 \cdot 10^{-5}$	$3.4876 \cdot 10^{-5}$
BENZE-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	$3.1773 \cdot 10^{-10}$
PROPA-01	$3.1037 \cdot 10^{-8}$	$3.3955 \cdot 10^{-8}$	$3.2249 \cdot 10^{-8}$	$2.8147 \cdot 10^{-8}$	$2.4996 \cdot 10^{-8}$
N-BUT-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-PEN-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-NON-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-DOD-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-TET-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-DOT-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-EIC-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Como se observa a las mismas condiciones de operación, refiriéndose a la temperatura de 640°C y a 10 atm de presión entre el reactor estequiométrico GASR-1 y el reactor Gibbs (GASR-2), a medida que el gas entra los componentes hidrocarburos más pesados van desapareciendo junto con el oxígeno y polietileno, debido a la poca influencia y pequeña cantidad de masa de estos que entra al reactor. También se nota como la composición de los componentes restantes cambia de la corriente de salida GASMIX del reactor estequiométrico a la corriente de salida GASMIX2 del reactor Gibbs, debido a la influencia de la cantidad de recirculación del agua H2OOUT proveniente de la columna separadora de líquidos (LIQSEP) y la forma en cómo opera el reactor GASR-2 en base al equilibrio de fases y químico. La composición en los componentes CO, H₂ disminuye en un 36 y 45% respectivamente mientras que el etileno, etano y propano disminuye en más del 99.99% en los 3 componentes de una corriente a otra y que los componentes CH₄, CO₂ y H₂O aumentan en un 411, 269 y 305% respectivamente, todo esto debido a la recirculación de los dos últimos componentes con el fin de ahorro y darle uso particular, la relación de equilibrio químico, la cantidad de flujo másico del polietileno, oxígeno

y el agua total que viene de la corriente GASMIX. Si no existiera la recirculación del agua pasaría lo mismo, pero en pequeñas proporciones, disminuyendo al mismo tiempo el rendimiento del gas.

La tabla 3.4 en general muestra como la composición de los componentes CO y H₂ (componentes de más interés para este trabajo), va aumentando a medida que la temperatura aumenta, de manera que esto hace un balance para que el gas de salida tenga buenas propiedades energéticas y para uso en la industria. Ahora bien, los componentes CH₄, CO₂, agua, etileno, etano y propano a medida que la temperatura aumenta su composición disminuye. Los componentes polietileno, oxígeno y los componentes más pesados desaparecen por completo. A la temperatura de 850°C vemos que el benceno aparece pero en muy pequeña proporción por lo que podría pasar como nulo.

3.1.2 Comparativa de resultados de la simulación con el experimento a escala laboratorio.

Primeramente se elaboró una tabla comparativa de los resultados de la corriente GASMIX que sale del reactor estequiométrico con el experimento de Mastral y col. (2002) a la temperatura de 640°C únicamente (ver tabla 3.5).

Las condiciones del reactor en el experimento a escala laboratorio, mostraron un flujo másico de PEAD: 3-4 g/min, un factor de aire (agente gasificante) con respecto a la masa de alimentación de 6.1 para 640°C, 6.9 para 680°C, 6.1 para 730°C, 5.8 para 780°C y 6.1 para 850°C, y 1 atm de presión.

Tabla 3.5 Comparativa de los resultados (% masa) de la corriente GASMIX con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 640°C.

Método	Simulación	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	5.00	0.00
H₂	4.90	0.23
O₂	7.89	3.40
H₂O	5.73	0.00
CO	39.93	6.65
CO₂	15.68	11.10
CH₄	5.71	2.91
C₂H₄ (ETHYL-01)	5.99	13.25
C₂H₆ (ETHAN-01)	0.40	1.67
C₃ (PROPA-01)	0.47	8.84
C₄ (N-BUT-01)	0.31	9.00
Oxigenado	0.00	14.35
Aromáticos (BENZE-01)	0.41	2.28
C₅-C₈ (N-PEN-01)	0.38	4.43
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	5.69	8.70
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.53	10.30
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.90	5.25
C₃₃-C₆₀	0.00	3.40

A pesar de que hay gran variación entre los dos resultados de la tabla 3.5 existen similitudes en algunas composiciones como por ejemplo el O₂, CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₉-C₁₂, la composición del gas de la simulación tiene en sus componentes CO, H₂ y CH₄ mayor abundancia que la composición del gas del experimento. Todos estos cambios se deben al proceso, materia

prima y condiciones de operación que se utilizaron tanto en el modelo de simulación como en el experimento a escala laboratorio.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis comparativo de los resultados de la corriente GASMIX2 que sale del reactor Gibbs con el gas de salida del reactor del experimento a escala laboratorio a la temperatura de 640°C (Ver tabla 3.6).

Tabla 3.6 Comparativa de los resultados (% masa) de la corriente GASMIX2 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 640°C.

Método	Simulación	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	2.24	0.23
O₂	0.00	3.40
H₂O	17.52	0.00
CO	14.37	6.65
CO₂	42.32	11.10
CH₄	23.52	2.91
C₂H₄ (ETHYL-01)	1.3585*10 ⁻⁴	13.25
C₂H₆ (ETHAN-01)	4.5456*10 ⁻³	1.67
C₃ (PROPA-01)	3.1037*10 ⁻⁶	8.84
C₄ (N-BUT-01)	0.00	9.00
Oxigenado	0.00	14.35
Aromáticos (BENZE-01)	0.00	2.28
C₅-C₈ (N-PEN-01)	0.00	4.43
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	0.00	8.70
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	10.30

C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	5.25
C₃₃-C₆₀	0.00	3.40

De acuerdo a la tabla, se observa que la composición del gas en los dos métodos difiere, esto es debido a las propiedades, reacciones y condiciones que se manejan en la entrada de los procesos, los cuales son muy diferentes en general. Todos los componentes de hidrocarburos pesados de la simulación desaparecen juntos con los aromáticos y oxigenados, los hidrocarburos en el rango de C₂-C₄ disminuyen drásticamente, que podrían tomarse como nulos. El gas de salida del experimento de laboratorio a la temperatura de 640°C podría tomarse como 50%-50% en los rendimientos de líquido-gas mientras que en la simulación es puro gas, destacando el CO₂ y CH₄ como componentes en mayor proporción, que al mismo tiempo está todavía algo alejado de la calidad y propiedades que se requieren para que sea usado como gas sintético.

Consecuentemente se llevó a cabo el análisis comparativo de los resultados de la corriente GASMIX2 que sale del reactor Gibbs con el gas de salida del reactor del experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C, debido a que es la única en donde la composición del gas se asemeja más uno del otro proceso en los componentes H₂, O₂, CO₂, CH₄ y en el rango de C₅-C₈ (Ver tabla 3.7).

Tabla 3.7 Comparativa de los resultados (% masa) de la corriente GASMIX2 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C.

Método	Simulación	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	5.98	2.30
O₂	0.00	0.90
H₂O	5.70	0.00
CO	64.74	20.00

CO₂	9.94	6.70
CH₄	13.62	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	1.7784*10 ⁻³	34.10
C₂H₆ (ETHAN-01)	3.4876*10 ⁻³	2.30
C₃ (PROPA-01)	2.4996*10 ⁻⁶	3.20
C₄ (N-BUT-01)	0.00	2.70
Oxigenado	0.00	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	3.1773*10 ⁻⁶	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	0.00	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	0.00	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Al analizar los resultados de la tabla 3.7, se encontraron similitudes en algunas composiciones pero la mayoría muestra diferencia, por lo que la composición del gas de la simulación sigue teniendo en sus componentes CO, H₂, CH₄ y CO₂ mayor abundancia que la composición del gas del experimento. A medida que la temperatura aumenta el rendimiento y composición de hidrógeno y monóxido de carbono (gas sintético) aumenta en un 267 y 450% respectivamente en la simulación y 1000 y 300% en el experimento. El etileno (C₂H₄) aumenta en un 257% en el caso del experimento, la única diferencia es que en la simulación tiene un rendimiento de 1.7784*10⁻³ en % masa por lo que puede tomarse como nulo. Ahora la composición de dióxido de carbono en el experimento de laboratorio aumenta en un principio pero disminuye al cabo de los 680°C en un 60.36 %; y en la simulación la composición del CO₂ disminuye en un 23.48% a medida que aumenta la temperatura. La composición de metano en el experimento aumenta en un 505% y en la simulación disminuye en un 57.9%. Los componentes etano y propano en la simulación tienen muy poco rendimiento por lo que pueden descartarse, y

en el experimento el etano aumenta en un 137.72% y el propano disminuye en un 36.19%. Los aromáticos (C_6H_6) aparecen en muy pequeña proporción únicamente a la temperatura de 850°C en la simulación, por lo que también se descartan; y en cambio en el experimento aumentan con la temperatura en un 1369.29%, siendo uno de los componentes de mayor abundancia. La composición del gas que más se asemeja uno del otro proceso es a la temperatura de 850°C en los componentes H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 y en el rango de C_5 - C_8 . El poder calorífico del gas producido a esa temperatura y a la presión de 10 atm es equivalente a 2,925.7039 kJ/Kg, que comparado con el proceso de gasificación de la compañía Texaco es algo alejado, ya que presenta un valor de 7312 kJ/Kg a una temperatura de 1205 a 1455°C, a la presión de 18 bar y utilizando como materia prima el coque (Site Technology Capsule “Texaco Gasification Process”, 1995).

3.1.3 Manipulación de las variables de proceso y análisis de sensibilidad para el modelo original propuesto.

3.1.3.1 Variables manipuladas.

Una vez desarrollado el caso base, se manipularon algunas de las variables del proceso para observar cuál es el valor óptimo e ideal como resultado para la comparación de resultados y ver si hay ahorro de energías o mejora en la operación de alguno de los equipos.

Para desarrollar lo anterior, las únicas variables del proceso que se pudieron manipular son los flujos de entrada (PEBD, H_2O inicial y oxígeno), presión y temperatura en el reactor Gibbs GASR-2 para ver la calidad del gas a la salida GASMIX2. Se llegó a la conclusión que la presión de 10 atm es fija en el reactor, debido a que se incluyó desde un principio en el proceso de simulación propuesto y al cambiarla junto con el proceso si variaba la composición del gas, solo que había todavía más diferencia en comparativa con los resultados del experimento de Mastral y col. (2002); la temperatura se fijó en el rango de 640-850°C debido a que ya estaba establecido por el experimento, tomando como referencia el valor de 680°C para los análisis de sensibilidad. Entonces la única variable que se manipuló en este proceso en particular de simulación fueron los flujos de entrada en base al componente de más importancia en este caso el

CO (monóxido de carbono) para ver que valores eran los óptimos para tener un mayor flujo de este componente a la salida del reactor Gibas; partiendo de un valor mínimo de 1 kg/h para el PEBD y 2 kg/h para los dos componentes restantes en la entrada.

3.1.3.2 Análisis de sensibilidad.

3.1.3.2.1 Flujo de entrada de polietileno de baja densidad (PEBD).

El flujo de entrada utilizado en este proceso fue de 4 kg/h. De acuerdo a la memoria de Mastral y col. (2002), a un mayor flujo aumenta el flujo de los componentes, en este caso el monóxido de carbono, por lo que se realizó un análisis de sensibilidad desde 1 hasta 4 kg/h de polietileno.

Con el experimento de Mastral y col. (2002), cabe mencionar que el flujo de entrada del plástico (PEAD) fue de 3-4 g/min, con un factor de aire promedio de 6.1 con respecto a la alimentación del polietileno y no mencionan entrada de vapor de agua.

El análisis de sensibilidad muestra que el flujo de polietileno cambia la fracción másica del componente CO (monóxido de carbono), por lo que se estableció que es una variable significativa para el control del producto de monóxido (ver figura 3.21), siendo el valor de 4 kg/h el óptimo para la comparación de resultados entre los dos procesos.

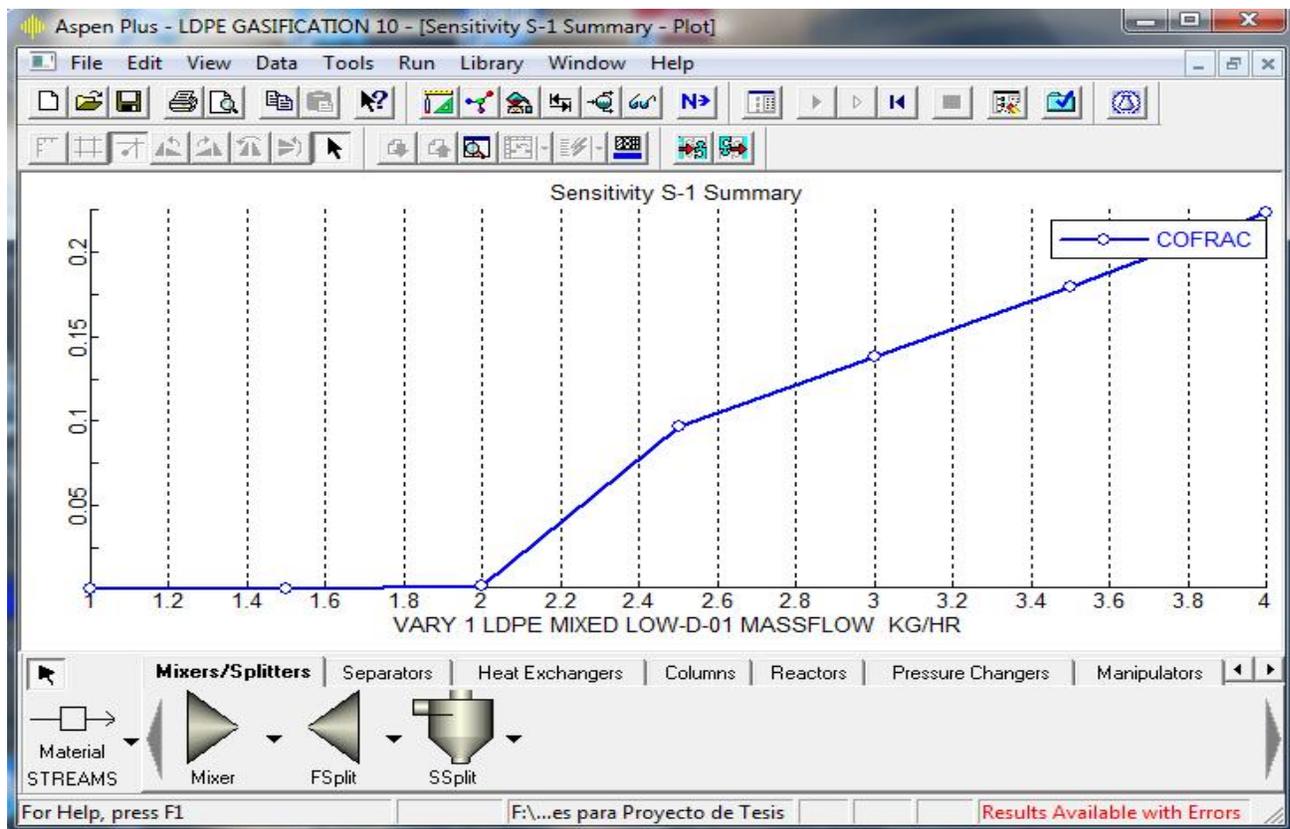
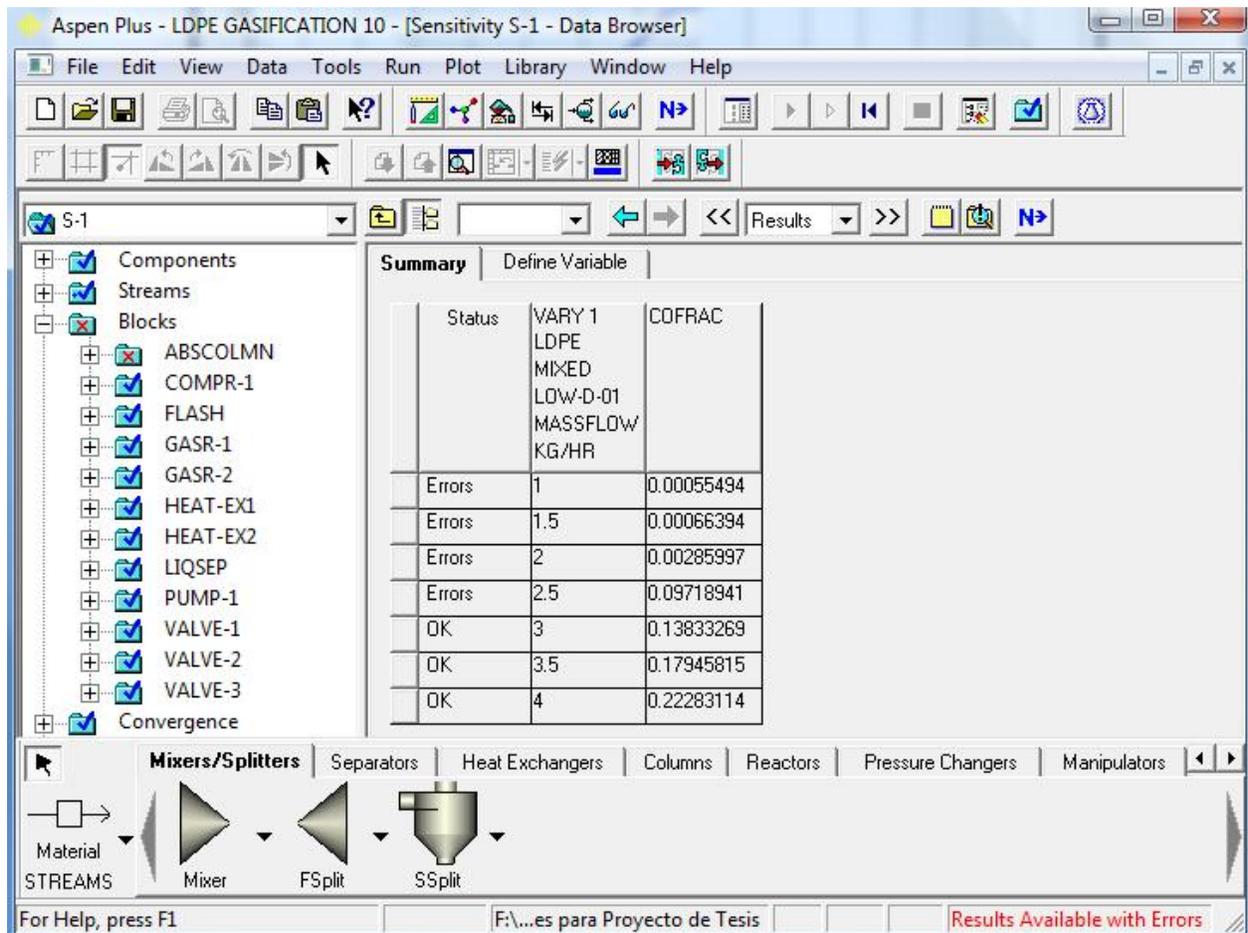


Figura 3.21. Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de PEBD con respecto a la fracción másica del monóxido de carbono a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

Cabe aclarar que en los primeros valores de flujo de polietileno, el simulador presentó error, por lo que no debe tomarse en cuenta esos datos, ya que la cantidad de materia de las otras entradas agua y oxígeno no están en balance con el polietileno y el equipo de absorción tampoco lo está (ver tabla 3.8).

Tabla 3.8 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de PEBD.



3.1.3.2.2 Flujo de entrada de oxígeno (O₂).

El flujo de entrada de oxígeno utilizado en este proceso fue de 2 kg/h. Se supone que a un mayor flujo de oxígeno aumenta el flujo de los componentes, en este caso el monóxido de carbono, por lo que se realizó un análisis de sensibilidad desde 2 hasta 4 kg/h de oxígeno.

Como observación, en el experimento de laboratorio desarrollado por Mastral y col. (2002), en vez de usar oxígeno como agente gasificante, manejaron aire. Utilizaron un factor promedio de 6.1 con respecto a la alimentación del PEAD.

El análisis de sensibilidad muestra que el flujo de oxígeno cambia la fracción másica del componente CO (monóxido de carbono), por lo que se estableció que es una variable significativa para el control del producto de monóxido, siendo el valor de 2 kg/h el óptimo para la comparación de resultados entre los dos procesos, ya que al aumentar el flujo de oxígeno la fracción másica del CO decrece (ver figura 3.22).

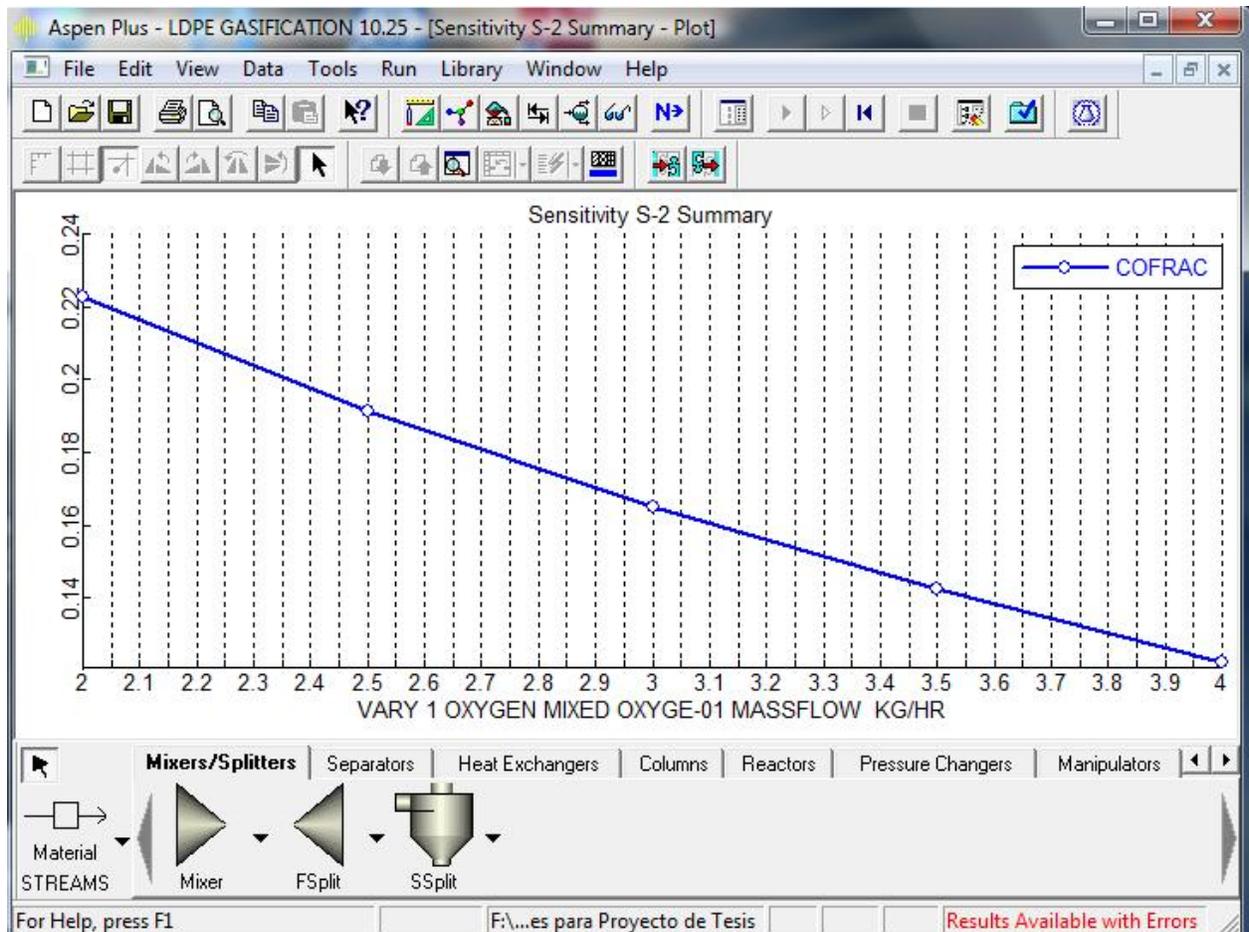
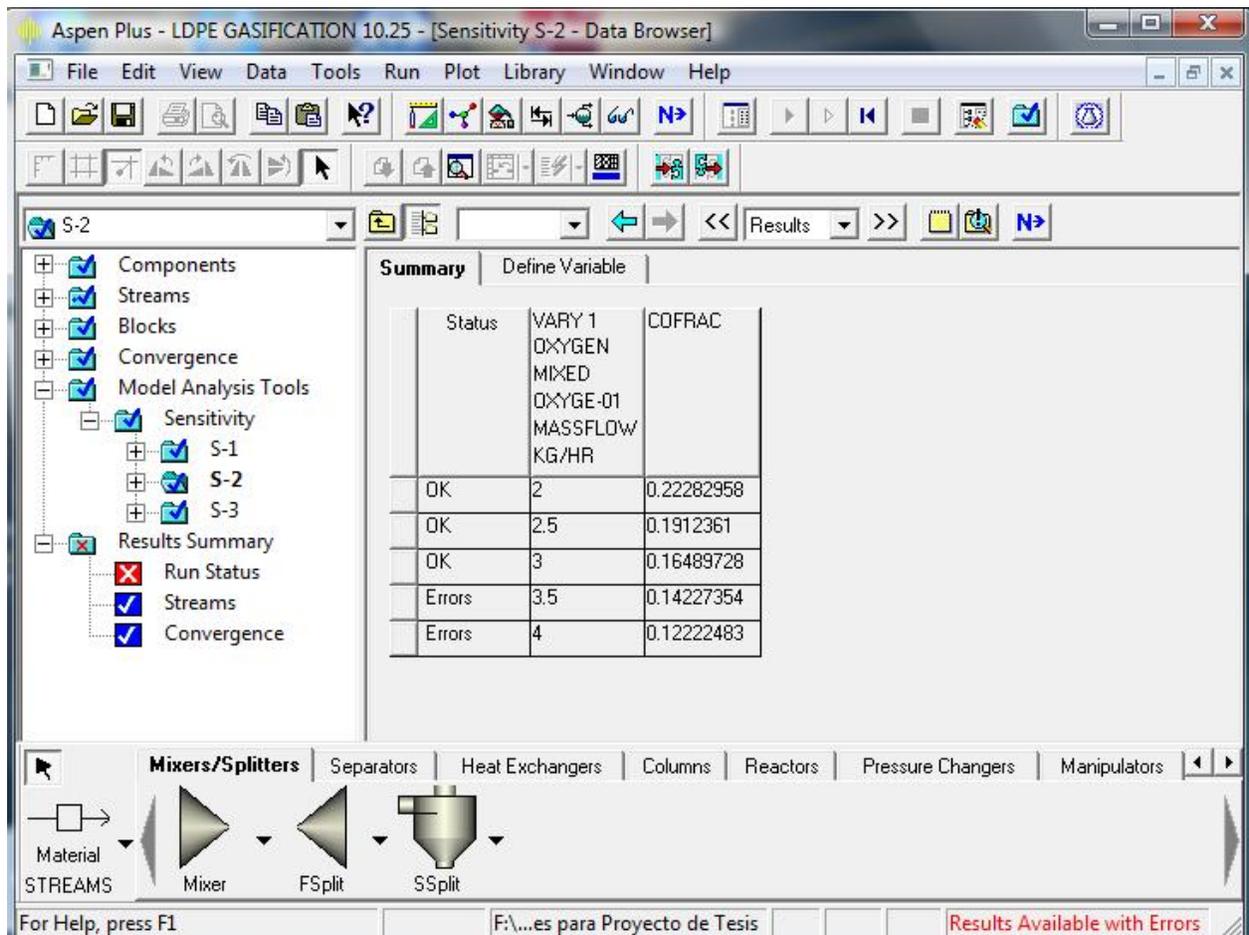


Figura 3.22. Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de oxígeno con respecto a la fracción másica del monóxido de carbono a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

Cabe aclarar que para los dos últimos valores de flujo de oxígeno, el simulador presentó error, por lo que no deben tomarse en cuenta esos datos, ya que la cantidad de materia de las otras entradas no están en balance, para que muestre buenos resultados en la corriente de salida del reactor y el equipo de absorción no está también en balance (ver tabla 3.9).

Tabla 3.9 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de oxígeno.



3.1.3.2.3 Flujo de entrada de agua (H₂O).

El flujo de entrada de agua utilizado en este proceso fue de 2 kg/h. Según lo reportado por Mastral y col. (2002), a un mayor flujo de agua aumenta el flujo de los componentes, en este caso el monóxido de carbono, por lo que se realizó un análisis de sensibilidad desde 2 hasta 4 kg/h de agua.

Como observación, en el experimento desarrollado por Mastral y col. (2002), no utilizaron como materia prima vapor de agua.

El análisis de sensibilidad muestra que el flujo de agua cambia la fracción másica del componente CO (monóxido de carbono), por lo que se estableció que es una variable significativa para el control del producto de monóxido, siendo el valor de 2 kg/h el óptimo para la comparación de resultados entre los dos procesos, en balance con las otras dos cifras de entrada de materia prima y podemos ver que al aumentar el flujo de agua la fracción másica del CO decrece (ver figura 3.23).

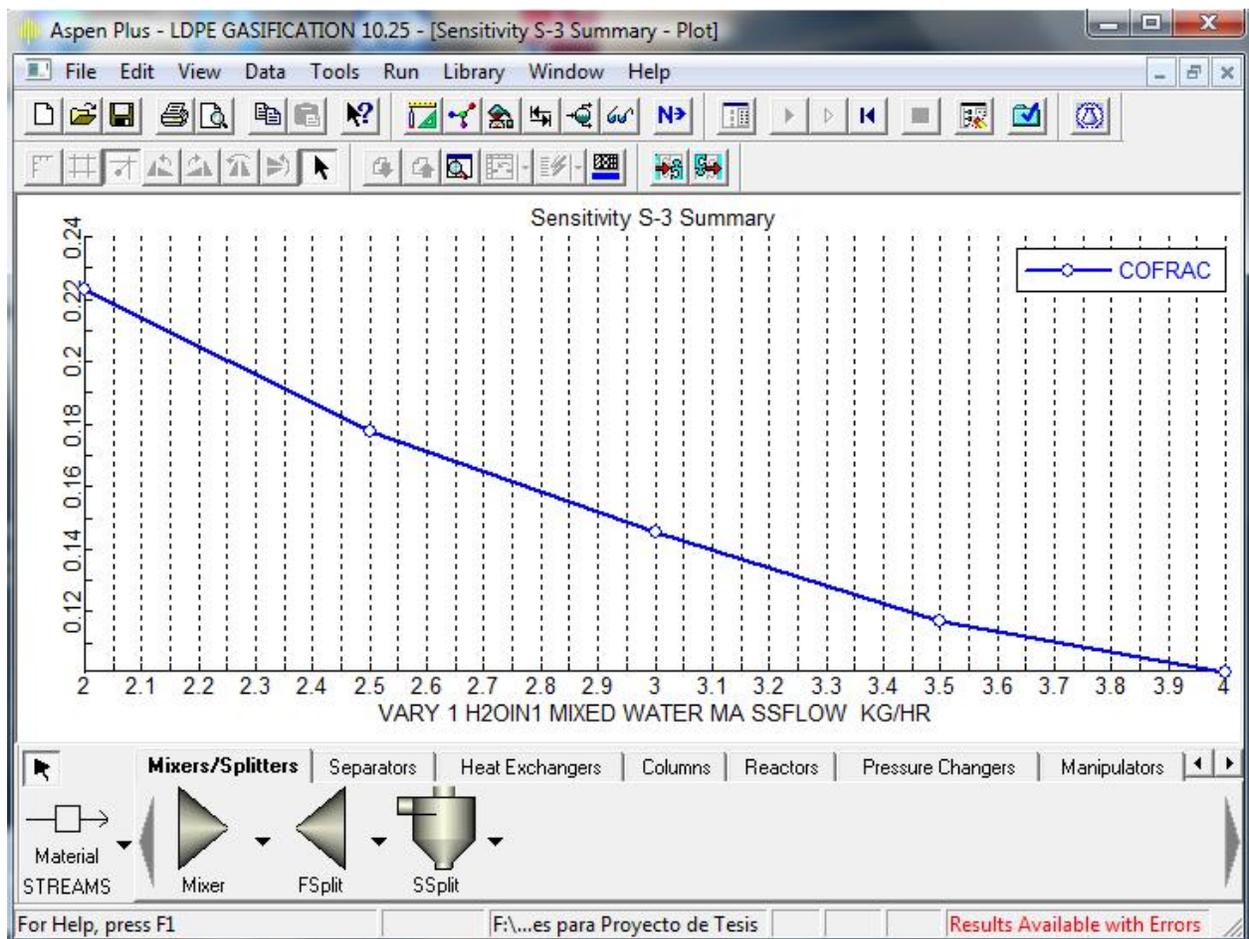
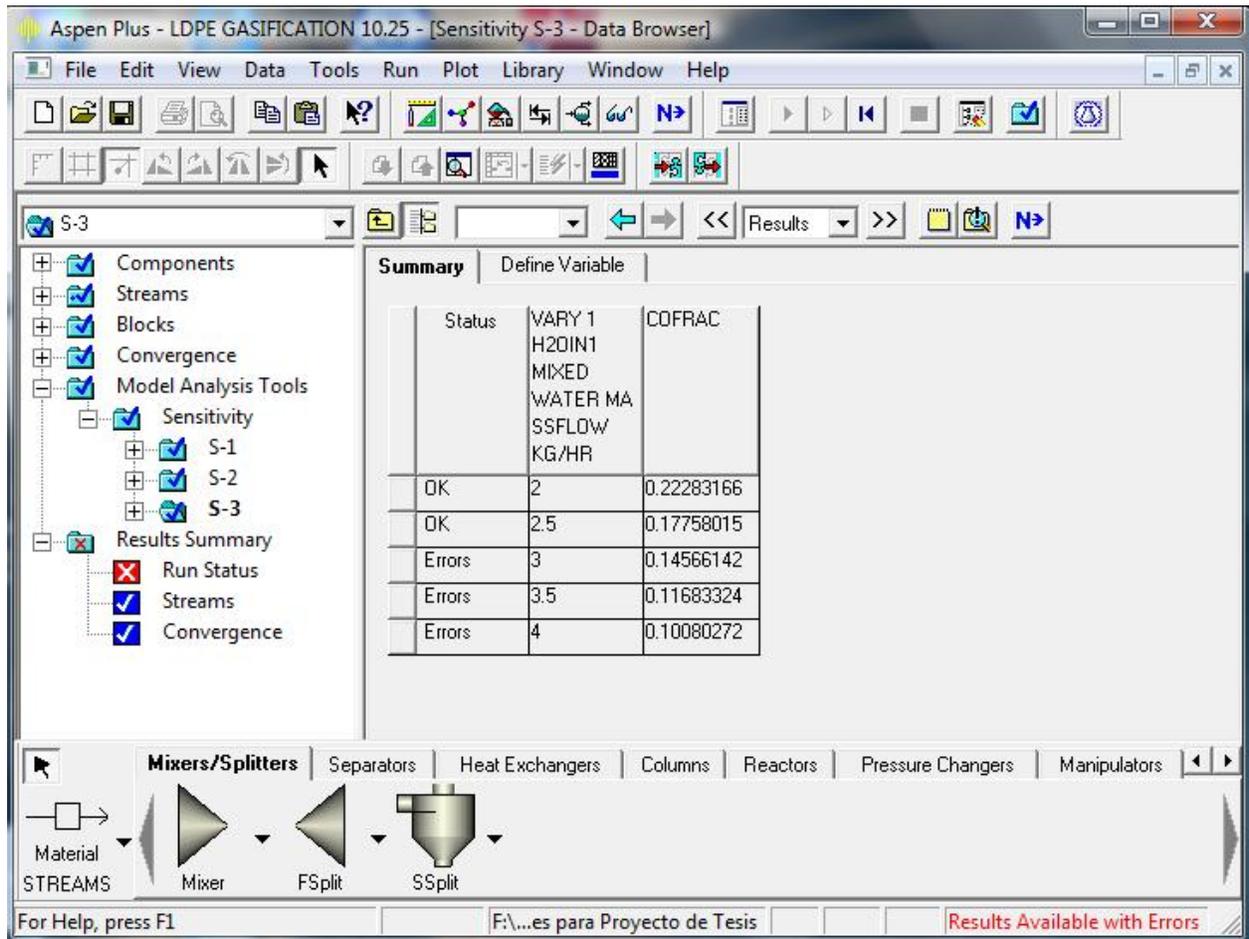


Figura 3.23. Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de agua con respecto a la fracción másica del monóxido de carbono a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

También se puede ver que para los tres últimos valores de flujo de agua, el simulador presentó error, por lo que no deben tomarse en cuenta esos datos, ya que la cantidad de materia

de las otras entradas no están en balance, para que muestre buenos resultados en la corriente de salida del reactor y el equipo de absorción no está también en balance (ver tabla 3.10).

Tabla 3.10 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de agua.



3.1.4 Calidad y producción de gas sintético a la salida de la columna de absorción ABSCOLMN en el rango de temperaturas 640-850°C.

En base al proceso propuesto (ver figura 2.2), la calidad del gas sintético que se presenta en la corriente SYNGASF a la salida de la columna de absorción ABSCOLMN, utilizando 1.7 kg/h de MDEA (ya que es el flujo mínimo que se necesita para remover el gas sintético de los

remanentes) a condiciones atmosféricas como solvente, operando la torre a presión atmosférica, con un flujo másico promedio de 7.94 kg/h y en el rango de temperaturas 640-850°C que se manejan en el reactor Gibbs GASR-2, se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla 3.11 Rendimiento del gas sintético (fracción masa) a la salida de la columna de absorción ABSCOLMN en el rango de temperaturas de 640 a 850°C.

Resultados de la corriente de salida SYNGASF (fracción masa)					
Componentes	Temperatura (°C)				
	640	680	730	780	850
LOW-D-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
OXYGE-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
WATER	$5.5764 \cdot 10^{-4}$	$1.1750 \cdot 10^{-9}$	$5.2068 \cdot 10^{-6}$	$3.3409 \cdot 10^{-4}$	$1.9882 \cdot 10^{-5}$
CARBO-01	0.1760	0.2652	0.3963	0.5314	0.6869
HYDRO-01	0.0274	0.0338	0.0432	0.0527	0.0635
METHA-01	0.2874	0.2626	0.2256	0.1875	0.1444
CARBO-02	0.5084	0.4382	0.3347	0.2278	0.1051
ETHYL-01	$1.6342 \cdot 10^{-6}$	$3.0420 \cdot 10^{-6}$	$5.6269 \cdot 10^{-6}$	$9.3663 \cdot 10^{-6}$	$1.8806 \cdot 10^{-5}$
ETHAN-01	$5.4010 \cdot 10^{-5}$	$5.4994 \cdot 10^{-5}$	$5.0670 \cdot 10^{-5}$	$4.3805 \cdot 10^{-5}$	$3.6791 \cdot 10^{-5}$
BENZE-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PROPA-01	$3.3117 \cdot 10^{-8}$	$2.2694 \cdot 10^{-9}$	$3.4203 \cdot 10^{-8}$	$2.9580 \cdot 10^{-8}$	$2.5796 \cdot 10^{-8}$
N-BUT-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-PEN-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-NON-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-DOD-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-TET-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-DOT-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-EIC-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Los resultados anteriores mostraron que la mejor producción y calidad del gas sintético fue a la temperatura de 850°C; esto quiere decir que a mayor temperatura la pureza de monóxido de carbono e hidrógeno aumentará considerablemente para el uso que se le vaya a dar, ya sea para aplicaciones en la industria química o para la generación de energía calorífica y eléctrica, ya que el gas en sí ha tenido un amplio interés en general a través de los años según experimentos que se han llevado a cabo como en la teoría.

La evaluación y comparación del gas sintético se centra principalmente en la obtención de la composición química y sus características. El proceso de gasificación se validó comparando los resultados obtenidos con la literatura de Mastral y col. (2002) y considerando las condiciones de operación diferentes, excepto la temperatura en el reactor Gibbs.

3.1.5 Propuesta de 5 modelos de simulación.

Los gasificadores no suelen llegar a condiciones de equilibrio correspondientes a la presión y temperatura que operan. Es más, suelen alejarse bastante de ellas, como los gasificadores de lecho fluido. Existen excepciones como los gasificadores de flujo arrastrado, que operan a temperaturas de más de 1200°C de manera que las reacciones dentro del gasificador son muy rápidas y llegan al equilibrio.

Por lo anterior se llega a la conclusión de que los datos de los simuladores no consiguen acercarse del todo a resultados reales de una memoria experimental utilizando un reactor RGibbs, que impone equilibrio químico al igual que tampoco favorece a generar hidrocarburos pesados debido a que su formación no es favorable termodinámicamente a las temperaturas a las que se calcula el equilibrio.

A continuación, se presentan 5 propuestas de modelos (corridas) diferentes a parte de la original, que se hicieron con el fin de ver cuál era el que más se acerca a la realidad en base a la temperatura de 850°C (la cual es la que más se aproxima a los datos reales en el modelo original) y composición del gas de salida (datos experimentales), haciendo análisis de sensibilidad en el modelo que más se acerca a los resultados reportados por Mastral y col. (2002), para ver en qué condiciones se presenta el rendimiento de gas deseado en base a los flujos de entrada. Los

modelos se llevaron a cabo en base a un caso de orientación para seleccionar la estrategia adecuada para el modelado de gasificadores de biomasa, usando como hipótesis el equilibrio, considerando al mismo tiempo sus principales categorías y dando direcciones para la elección de herramientas de modelo adecuadas al momento de simular los principales reactores en gasificación (Villanueva y col., 2008).

3.1.5.1 Modelo 1: Reactor Gibbs.

El siguiente proceso de simulación propuesto (figura 3.24), consta de un solo reactor (RGibbs) GASR-1, el cual tiene 3 entradas principales (oxígeno, polietileno de baja densidad y vapor de agua), tal como en el modelo propuesto original (figura 2.2). Las condiciones de operación de las entradas y equipos (reactor y separador) son las mismas.

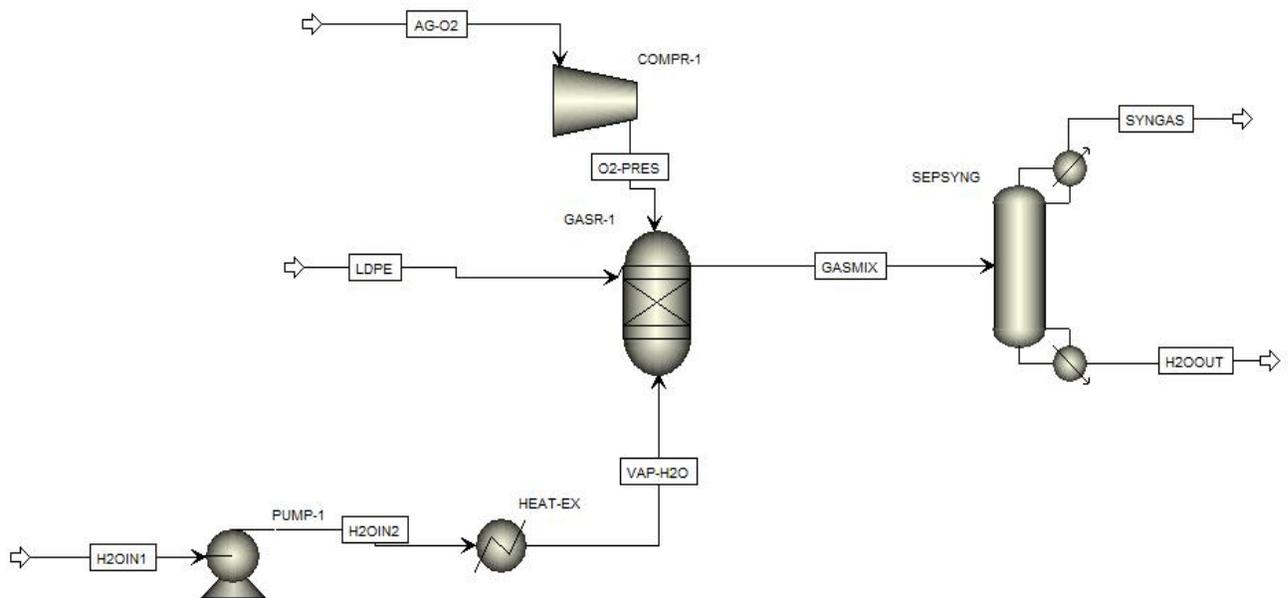


Figura 3.24. Modelo propuesto 1.

La tabla 3.12 muestra los resultados de la corriente GASMIX que sale del reactor GASR-1, la cual al mismo tiempo se compara con los resultados de los datos experimentales.

Tabla 3.12 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 1 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C.

Método	Simulación (Modelo 1)	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	5.46306	2.30
O₂	0.00	0.90
H₂O	3.96548	0.00
CO	66.56559	20.00
CO₂	7.783	6.70
CH₄	16.2145	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	2.93957*10 ⁻³	34.10
C₂H₆ (ETHAN-01)	5.41155*10 ⁻³	2.30
C₃ (PROPA-01)	5.0593*10 ⁻⁶	3.20
C₄ (N-BUT-01)	0.00	2.70
Oxigenado	0.00	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	1.83406*10 ⁻⁷	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	0.00	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	0.00	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Las composiciones de los resultados del modelo 1, muestran similitudes con respecto a las del modelo de simulación original propuesto (figura 2.2), y en los componentes C₂-C₆₀ podría decirse que es lo mismo, por lo que se toman como nulo. En conclusión los resultados del modelo

1 muestran mucho parecido a los del modelo original, generando un gas con un poder calorífico de 2,709.8276 KJ/Kg, por lo que todavía están alejados de los resultados experimentales de Mastral y col. (2002), siendo el modelo original el más acertado hasta ahora.

3.1.5.2 Modelo 2: Reactor RYield seguido de un RGibbs.

El proceso (figura 3.25), muestra dos reactores en serie que operan a 10 atm de presión y a la temperatura de 850°C, un RYIELD el cual tiene una entrada principal (polietileno) y trabaja en base al rendimiento de los productos (composición másica basada en datos reales), es decir, en relación a la descomposición de la materia prima (PEBD) en los productos del experimento. En el segundo reactor (RGibbs) entran las corrientes de oxígeno y vapor de agua, para probar otras alternativas de gasificación como por ejemplo el proceso de flujo de arrastre desarrollado para carbón, coque y combustibles líquidos originalmente.

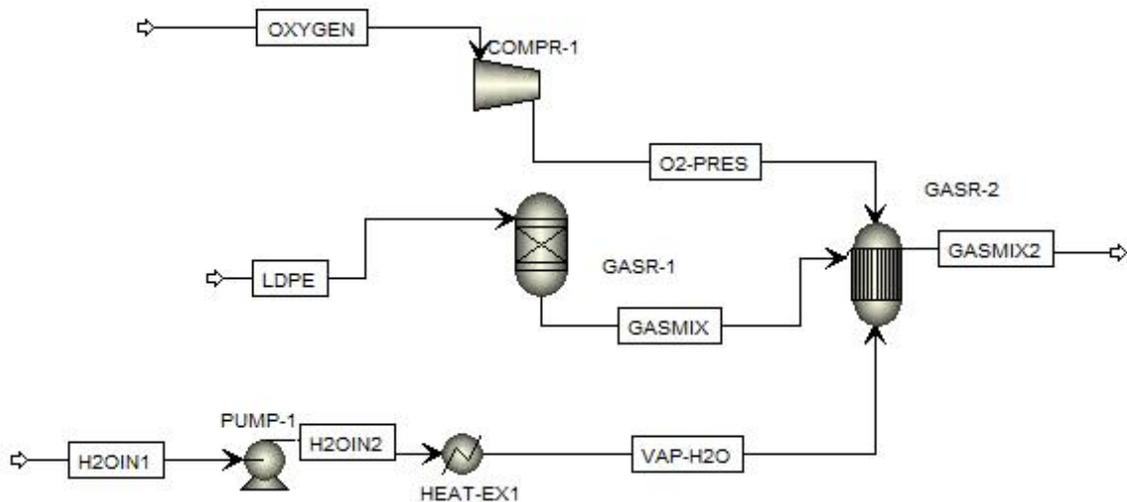


Figura 3.25. Modelo propuesto 2.

La tabla 3.13 muestra los resultados de la corriente GASMIX2 que sale del reactor RGibbs GASR-2, la cual al mismo tiempo se compara con los resultados de los datos experimentales.

Tabla 3.13 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 2 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C.

Método	Simulación (Modelo 2)	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	6.358075	2.30
O₂	3.7855*10 ⁻¹⁸	0.90
H₂O	10.48371	0.00
CO	59.351581	20.00
CO₂	15.741847	6.70
CH₄	8.063082	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	5.54913*10 ⁻⁴	34.10
C₂H₆ (ETHAN-01)	1.14922*10 ⁻³	2.30
C₃ (PROPA-01)	4.5856*10 ⁻⁷	3.20
C₄ (N-BUT-01)	1.6172*10 ⁻¹⁰	2.70
Oxigenado	0.00	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	8.0863*10 ⁻¹⁰	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	4.5281*10 ⁻¹⁴	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	0.00	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Los resultados de la simulación de la tabla 3.13 indican que la composición del gas de salida esta más cerca de los resultados experimentales de Mastral y col. (2002) en comparación con los resultados que arrojó el modelo original de simulación propuesto (figura 2.2), generando un poder calorífico de 3,648.5189 kJ/Kg; valor más alto en comparación con el gas de salida que presentó el modelo original a las mismas condiciones de operación. Sin embargo, hay diferencia entre los resultados del modelo 2 y el experimento y como conclusión todavía se encuentran alejados.

3.1.5.3 Modelo 3: Reactor RYield seguido de un RGibbs usando el N-Dotriacontano como materia prima.

El proceso de gasificación siguiente (figura 3.26) es el mismo que el anterior, al igual que las condiciones de operación de entradas y equipos, la única diferencia es que en vez de meter el componente principal (PEBD) a descomposición, se introduce el componente hidrocarburo más pesado en el Aspen Plus, el cual es el N-Dotriacontano ($C_{32}H_{66}$) para ver cómo se comporta y si la composición del gas de salida presenta similitudes reales.

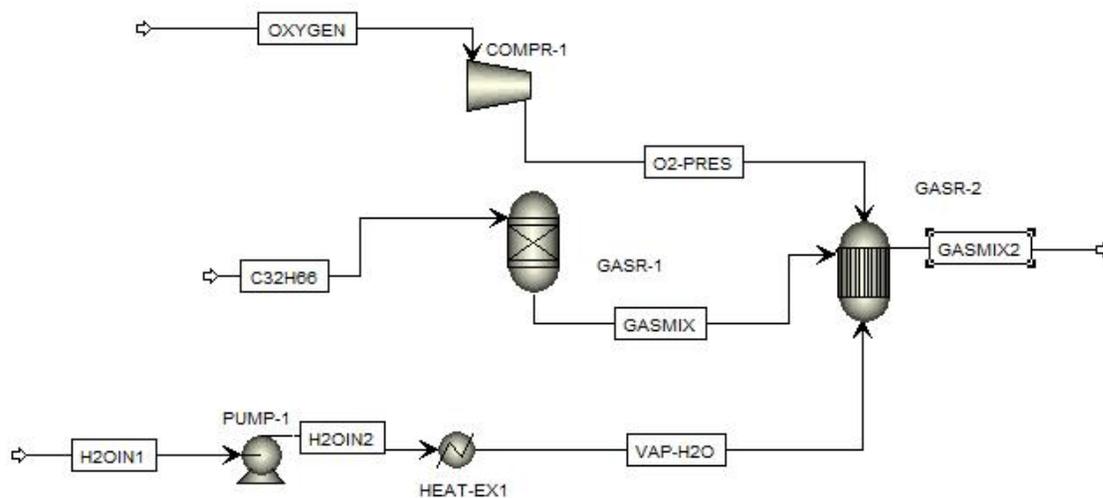


Figura 3.26. Modelo propuesto 3.

La tabla 3.14 muestra los resultados de la corriente GASMIX2 que sale del reactor RGibbs GASR-2, la cual al mismo tiempo se compara con los resultados de la memoria experimental.

Tabla 3.14 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 3 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C.

Método	Simulación (Modelo 3)	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	5.763048	2.30
O₂	9.01*10 ⁻¹⁸	0.90
H₂O	15.082623	0.00
CO	52.777278	20.00
CO₂	22.218346	6.70
CH₄	4.158197	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	1.6971*10 ⁻⁴	34.10
C₂H₆ (ETHAN-01)	3.372*10 ⁻⁴	2.30
C₃ (PROPA-01)	7.6556*10 ⁻⁸	3.20
C₄ (N-BUT-01)	1.5362*10 ⁻¹¹	2.70
Oxigenado	0.00	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	2.9342*10 ⁻¹¹	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	2.2839*10 ⁻¹⁵	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	0.00	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Las composiciones de la tabla 3.14 muestran que el componente N-Dotriacontano, también se descompone en los mismos compuestos de gas sintético, manejando una presión de 10 atmosferas en el sistema obteniéndose más de un 55% en la calidad del gas hidrógeno y monóxido de carbono. Desafortunadamente los resultados no muestran ninguna semejanza en comparación con la descomposición térmica experimental real y también están muy alejados del modelo original simulado, pero sin embargo más cerca del experimento en los componentes principales del gas sintético, obteniéndose al mismo tiempo un poder calorífico superior al del modelo original, que equivale a 4,514.7843 kJ/Kg, valor que más se acerca a las expectativas para generar energía eléctrica, según en comparación con la compañía Texaco, todo esto es debido a que el componente N-Dotriacontano genera más energía que el polietileno.

3.1.5.4 Modelo 4: Reactor RYield seguido de un RGibbs usando aire como agente gasificante.

El siguiente proceso (figura 3.27), muestra el cambio de agente gasificante de oxígeno a aire, las condiciones de operación y flujos de entrada siguen siendo los mismos que las del modelo original en materia prima y reactores (10 atm y 850°C). La entrada del polietileno entra en el primer reactor (RYIELD) y las entradas de aire y de vapor de agua entran en el segundo (RGibbs) al igual que en los modelos 2 y 3, la única diferencia es que en vez de usar oxígeno se utiliza aire.

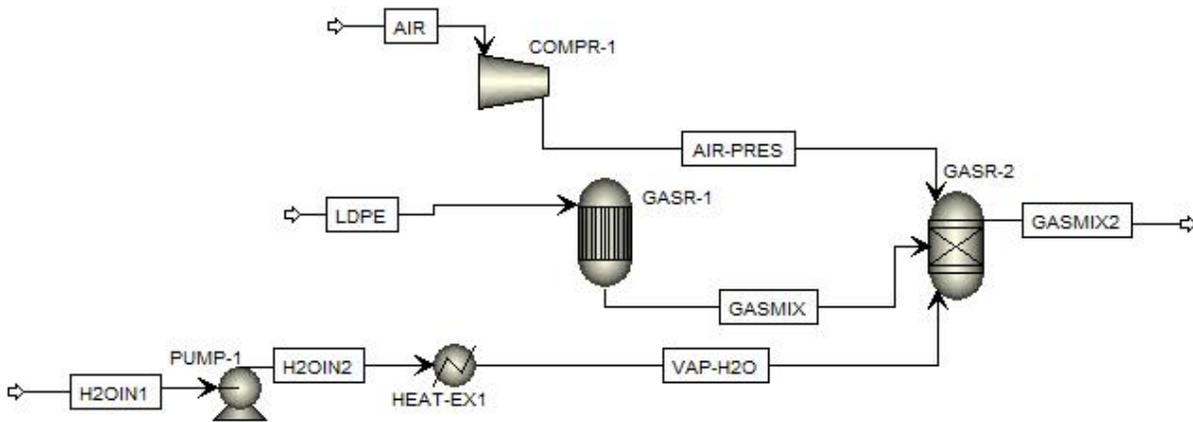


Figura 3.27. Modelo propuesto 4.

La tabla 3.15 muestra los resultados de la corriente GASMIX2 que sale del reactor RGibbs GASR-2, misma que se compara con la composición del gas de salida del reactor del experimento de Mastral y col. (2002).

Tabla 3.15 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 4 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C.

Método	Simulación (Modelo 4)	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	5.2019	2.30
O₂	3.4091*10 ⁻¹⁹	0.90
H₂O	2.646224	0.00
CO	47.58667	20.00
CO₂	3.89348	6.70
CH₄	15.66346	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	2.96056*10 ⁻³	34.10

C₂H₆ (ETHAN-01)	5.30061*10 ⁻³	2.30
C₃ (PROPA-01)	5.0216*10 ⁻⁶	3.20
C₄ (N-BUT-01)	4.2048*10 ⁻⁹	2.70
Oxigenado	25.00	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	2.1218*10 ⁻⁷	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	2.7951*10 ⁻¹²	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	3.0506*10 ⁻²⁵	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Los resultados de la tabla 3.15, presentan más semejanza a la realidad en comparación con los resultados del modelo de simulación 3, en lo que respecta a los componentes principales del gas sintético obteniéndose un poder calorífico de 1,468.7086 kJ/Kg, valor muy alejado de lo requerido para generar electricidad.

Ahora bien, en la tabla 3.16 se muestran resultados todavía más parecidos en composición masa en los componentes hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono al cambiar los flujos de aire y vapor de agua, dejando constante al polietileno en 4 kg/h al igual que en los otros modelos y manejando las mismas condiciones de operación, pero resultando el gas de salida con 1,018.6829 kJ/Kg de poder calorífico, un valor más bajo que el anterior. Se llegó al punto que para los valores de 5, 14 kg/h de vapor de agua y aire respectivamente, dieron los siguientes resultados:

Tabla 3.16 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 4 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C con valores diferentes de flujo de entrada de aire y vapor de agua.

Método	Simulación (Modelo 4)	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	0.00	0.00
H₂	3.629915	2.30
O₂	4.2106*10 ⁻¹⁸	0.90
H₂O	2.646224	0.00
CO	20.607613	20.00
CO₂	6.512848	6.70
CH₄	1.247881	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	3.1945*10 ⁻⁵	34.10
C₂H₆ (ETHAN-01)	4.8214*10 ⁻⁵	2.30
C₃ (PROPA-01)	5.2151*10 ⁻⁹	3.20
C₄ (N-BUT-01)	4.9859*10 ⁻¹³	2.70
Oxigenado	60.869565	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	6.4943*10 ⁻¹³	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	3.7842*10 ⁻¹⁷	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	0.00	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Los resultados de la tabla anterior muestran mucha diferencia en los componentes de hidrocarburos pesados al igual que los modelos propuestos anteriores, pero como se mencionó

anteriormente, presentan semejanza en los componentes del gas sintético (CO, H₂ y CO₂), más que en cualquier otro modelo, por lo que puede aceptarse como el más parecido asertivo, al variar los flujos de entrada de aire y vapor de agua.

Una vez que se validó este modelo como el más acertado en comparación con los resultados de la memoria experimental de Mastral y col. (2002), se manipularon los flujos de entrada de PEBD, vapor de agua, aire y la presión en el reactor Gibbs GASR-2, haciendo análisis de sensibilidad para ver la composición del gas a la salida en los componentes principales del gas sintético (CO, H₂, CH₄ y CO₂), y ver también cuál es el valor óptimo (composición másica) como resultado para comparar la semejanza uno del otro modelo. Los hidrocarburos ligeros y pesados en el rango C₂-C₆₀ se toman como nulos en la simulación, debido a que no se pueden predecir con los reactores de Aspen en este proceso de gasificación ya que su formación no es favorable termodinámicamente a las temperaturas a las que se calcula el equilibrio, como ya se mencionó anteriormente.

El siguiente análisis de sensibilidad muestra que el flujo de polietileno cambia la fracción másica de los componentes monóxido de carbono, hidrógeno, metano y dióxido de carbono, por lo que se estableció que es una variable significativa para el control del producto de gas sintético (ver figura 3.28), siendo el valor de 4 kg/h el óptimo para la comparación de resultados entre los dos procesos a la temperatura de 850°C. El análisis se hizo variando el flujo de entrada de PEBD en el rango de 1-14 kg/h.

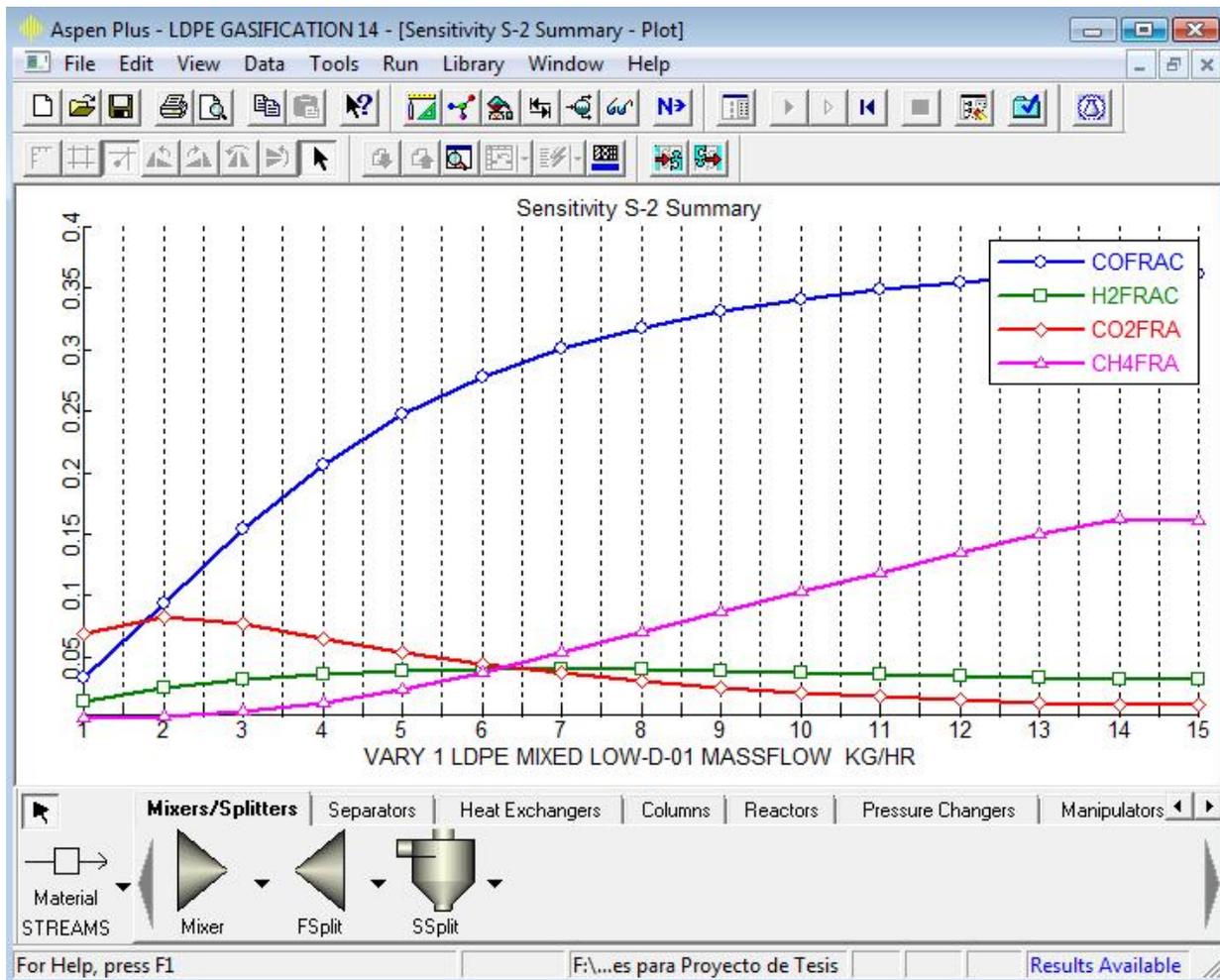


Figura 3.28. Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de PEBD con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

La figura 3.28 muestra que a los 4 kg/h de polietileno el rendimiento en porcentaje masa de los componentes principales de gas sintético CO, H₂ y CO₂, presentan valores de 20.60, 3.62 y 6.51 respectivamente; acercándose mucho más que los otros modelos a los datos que muestra el rendimiento en masa en la memoria experimental, siendo el metano el único componente que se aleja, teniendo un valor de 1.24. También se ve que al aumentar el flujo de polietileno los componentes CO y CH₄ tienden a aumentar, el CO₂ disminuye y el H₂ aumenta y disminuye a partir de los 8 kg/h, debiéndose a los flujos de las otras materias primas que entran al reactor y su balance en materia.

La tabla 3.17 muestra más a detalle cómo el valor de 4 kg/h es el que más se acerca a la composición del gas del experimento, y también como varía la fracción de los componentes a medida que aumenta el flujo de PEBD.

Tabla 3.17 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de PEBD.

Status	VARY 1 LDPE MIXED LOW-D-01 MASSFLOW KG/HR	COFRAC	H2FRAC	CO2FRA	CH4FRA
OK	1	0.03315024	0.01408487	0.06939186	6.4939E-05
OK	2	0.09322880	0.02417549	0.08224346	0.00109381
OK	3	0.15412149	0.03147481	0.07630336	0.00485878
OK	4	0.20607613	0.03629915	0.06512848	0.01247881
OK	5	0.24680464	0.03906224	0.05395527	0.02375129
OK	6	0.27758782	0.04028935	0.04437809	0.03769369
OK	7	0.30064354	0.04045541	0.03657576	0.05325163
OK	8	0.31797732	0.03991775	0.03030600	0.06960424
OK	9	0.33112111	0.03892442	0.02526364	0.08619059
OK	10	0.34118219	0.03764265	0.02118255	0.10265036
OK	11	0.34895065	0.03618450	0.01785252	0.11876087
OK	12	0.35499258	0.03462531	0.01511267	0.13438986
OK	13	0.35971804	0.03301599	0.01284063	0.14946353

El siguiente análisis de sensibilidad (figura 3.29) se hizo cambiando el flujo de entrada de aire en el rango de 1-14 kg/h, al igual que el pasado, siendo 14 el valor óptimo para validarlo con los componentes de gas sintético del experimento.

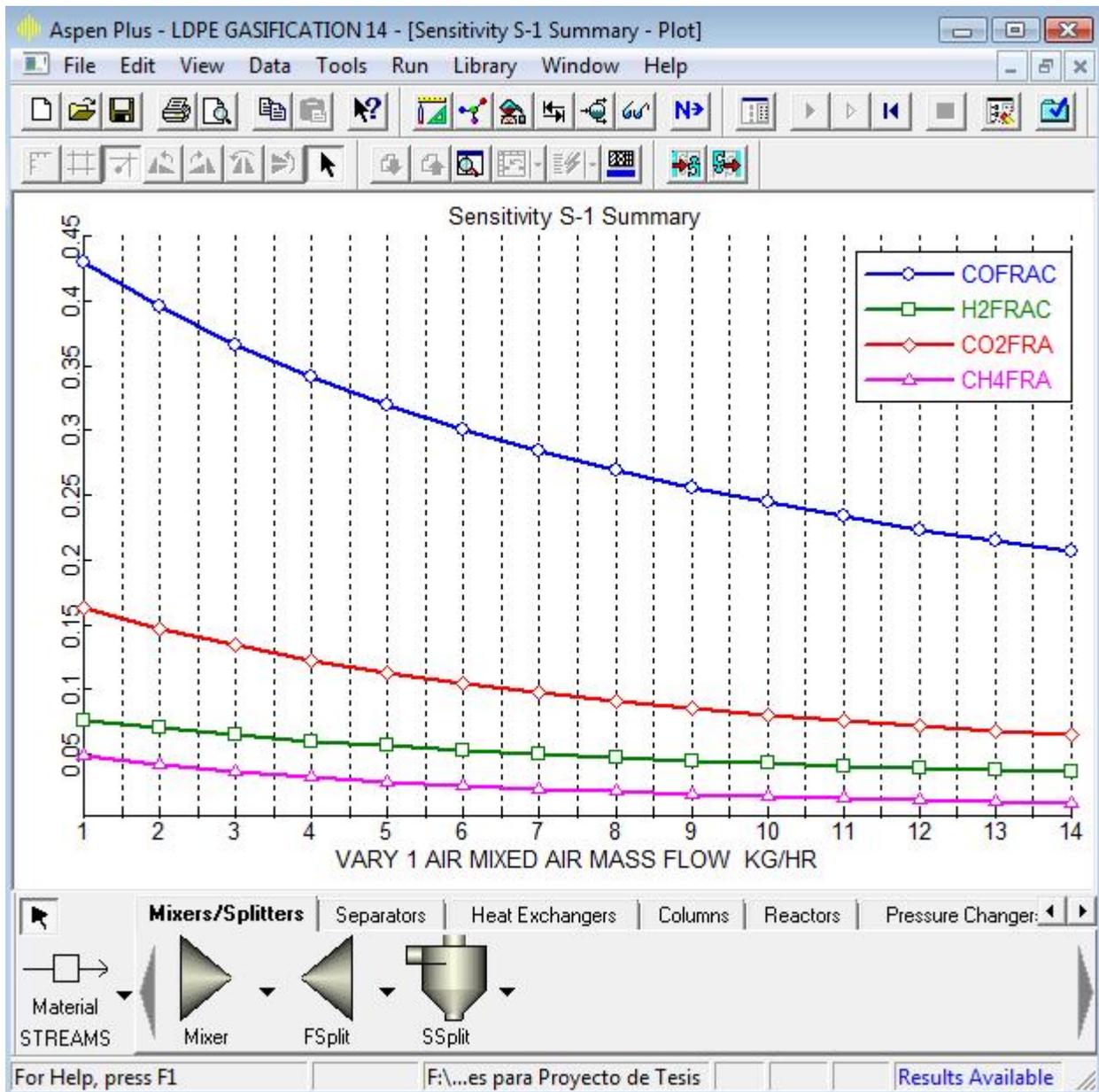


Figura 3.29. Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de aire con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

Este análisis muestra que a los 14 kg/h de aire el rendimiento en por ciento masa de los componentes principales de gas sintético CO, H₂, CO₂ y CH₄ presentan los mismos valores que mostró el PEBD en el análisis pasado. También se ve que al aumentar el flujo de aire todos los componentes disminuyen.

La siguiente tabla muestra más a detalle cómo el valor de 14 kg/h es el que más se acerca a la composición del gas del experimento, y también como varía la fracción de los componentes a medida que aumenta el flujo de aire.

Tabla 3.18 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de aire.

Aspen Plus - LDPE GASIFICATION 14 - [Sensitivity S-1 - Data Browser]

File Edit View Data Tools Run Plot Library Window Help

S-1

Summary Define Variable

Status	VARY 1 AIR MIXED AIR MASS FLOW KG/HR	COFRAC	H2FRAC	CO2FRA	CH4FRA
OK	2	0.3950619	0.07022918	0.14745106	0.04249813
OK	3	0.36592952	0.06497819	0.13398075	0.03721773
OK	4	0.34104454	0.06049742	0.12265379	0.03285810
OK	5	0.31951781	0.05662524	0.11300474	0.02921213
OK	6	0.30069468	0.05324268	0.10469304	0.02612919
OK	7	0.28408212	0.05026019	0.09746383	0.02349724
OK	8	0.26930154	0.04760904	0.09112269	0.02123135
OK	9	0.25605721	0.04523553	0.08551874	0.01926605
OK	10	0.24411463	0.04309715	0.08053317	0.01755014
OK	11	0.23328538	0.04115971	0.07607118	0.01604305
OK	12	0.22341625	0.03939546	0.07205622	0.01471223
OK	13	0.21438133	0.03778158	0.06842581	0.01353134
OK	14	0.20607613	0.03629915	0.06512848	0.01247881

El siguiente análisis de sensibilidad (figura 3.30) se hizo cambiando el flujo de entrada de vapor de agua en el rango de 1-10 kg/h, siendo 5 el valor óptimo para validarlo con los componentes de gas sintético del experimento.

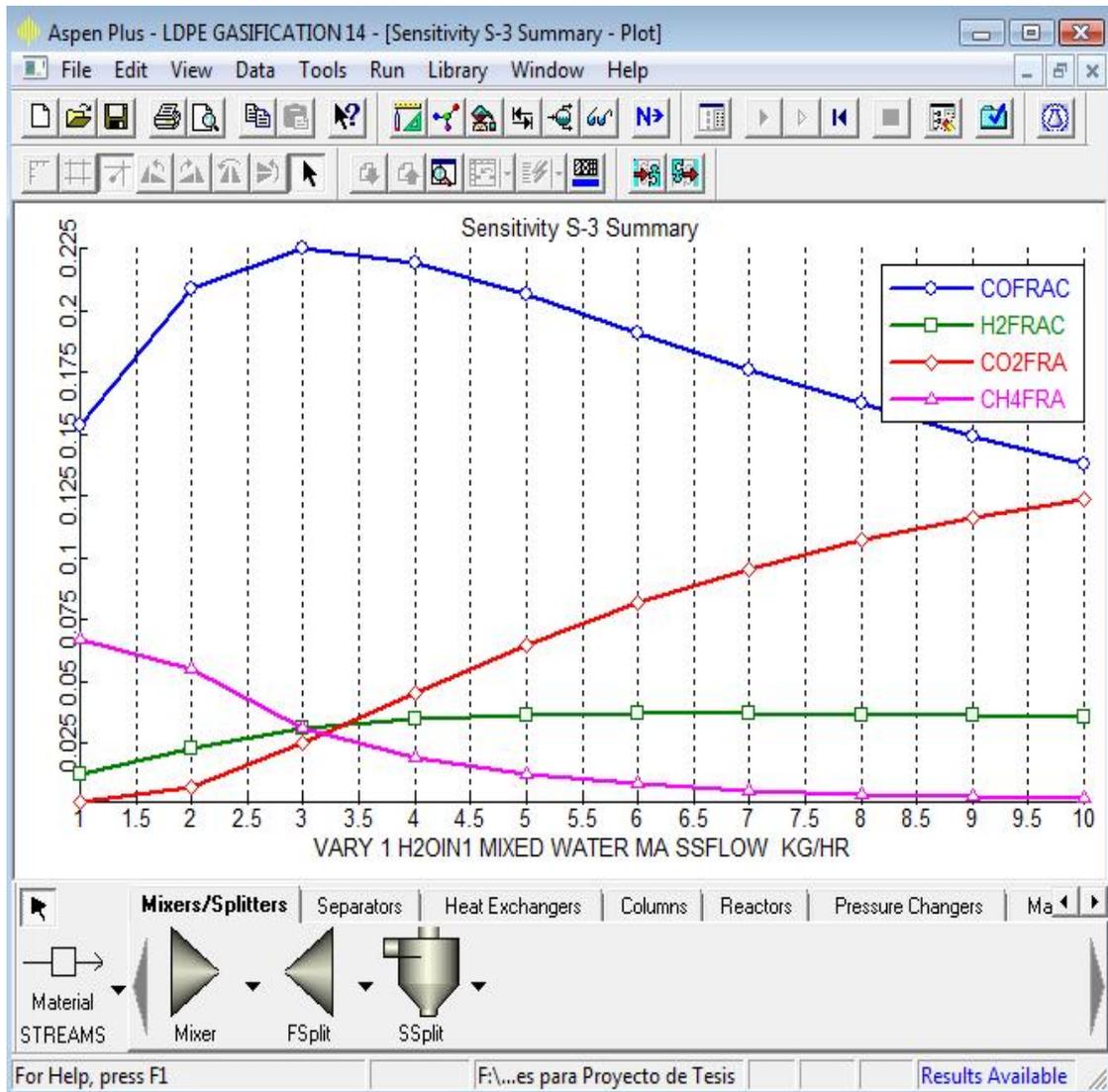


Figura 3.30. Análisis de sensibilidad de la variación del flujo de vapor de agua con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ a la salida del reactor Gibbs GASR-2.

Este análisis muestra que a los 5 kg/h de vapor de agua el rendimiento en porcentaje masa de los componentes principales de gas sintético CO, H₂, CO₂ y CH₄ presentan los mismos valores que mostró el PEBD y aire en los análisis pasados. También se ve que al aumentar el flujo de agua el componente CO₂ aumenta, el H₂ aumenta primero y a partir de los 7 kg/h empieza a disminuir pero en pequeñas proporciones, el CH₄ disminuye y el CO empieza a aumentar y al cabo de los 3 kg/h su composición en masa desciende significativamente.

La tabla 3.19 presenta más a detalle cómo el valor de 5 kg/h es el que más se acerca a la composición del gas del experimento, y también como varía la fracción de los componentes a medida que aumenta el flujo de vapor de agua.

Tabla 3.19 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en el flujo de vapor de agua.

Status	VARY 1 H2OIN1 MIXED WATER MA SSFLOW KG/HR	COFRAC	H2FRAC	CO2FRA	CH4FRA
OK	1	0.15381052	0.01302919	0.00139274	0.06682841
OK	2	0.20842704	0.02327520	0.00773703	0.05516014
OK	3	0.22469911	0.03104843	0.02498456	0.03113077
OK	4	0.21928541	0.03468000	0.04571822	0.01899891
OK	5	0.20607613	0.03629915	0.06512848	0.01247881
OK	6	0.19092821	0.03692354	0.08180966	0.00864734
OK	7	0.17599986	0.03701231	0.09567483	0.00623052
OK	8	0.16205581	0.03679237	0.10701899	0.00462367
OK	9	0.14932171	0.03638689	0.11621267	0.00351198
OK	10	0.13780748	0.03586795	0.12360664	0.00271863

La figura 3.31 presenta el análisis de sensibilidad que se hizo variando la presión en el reactor Gibbs GASR-2 en el rango de 1-10 atm, siendo 10 el valor óptimo para ratificar el modelo con los componentes de gas sintético del experimento, ya que al disminuir la presión la composición de gas sintético se incrementa en un 110%, descartándose la posibilidad de validarlo

con los resultados experimentales; la temperatura está fijada en el valor de 850°C debido a que es la que da resultados más parecidos entre los dos procesos.

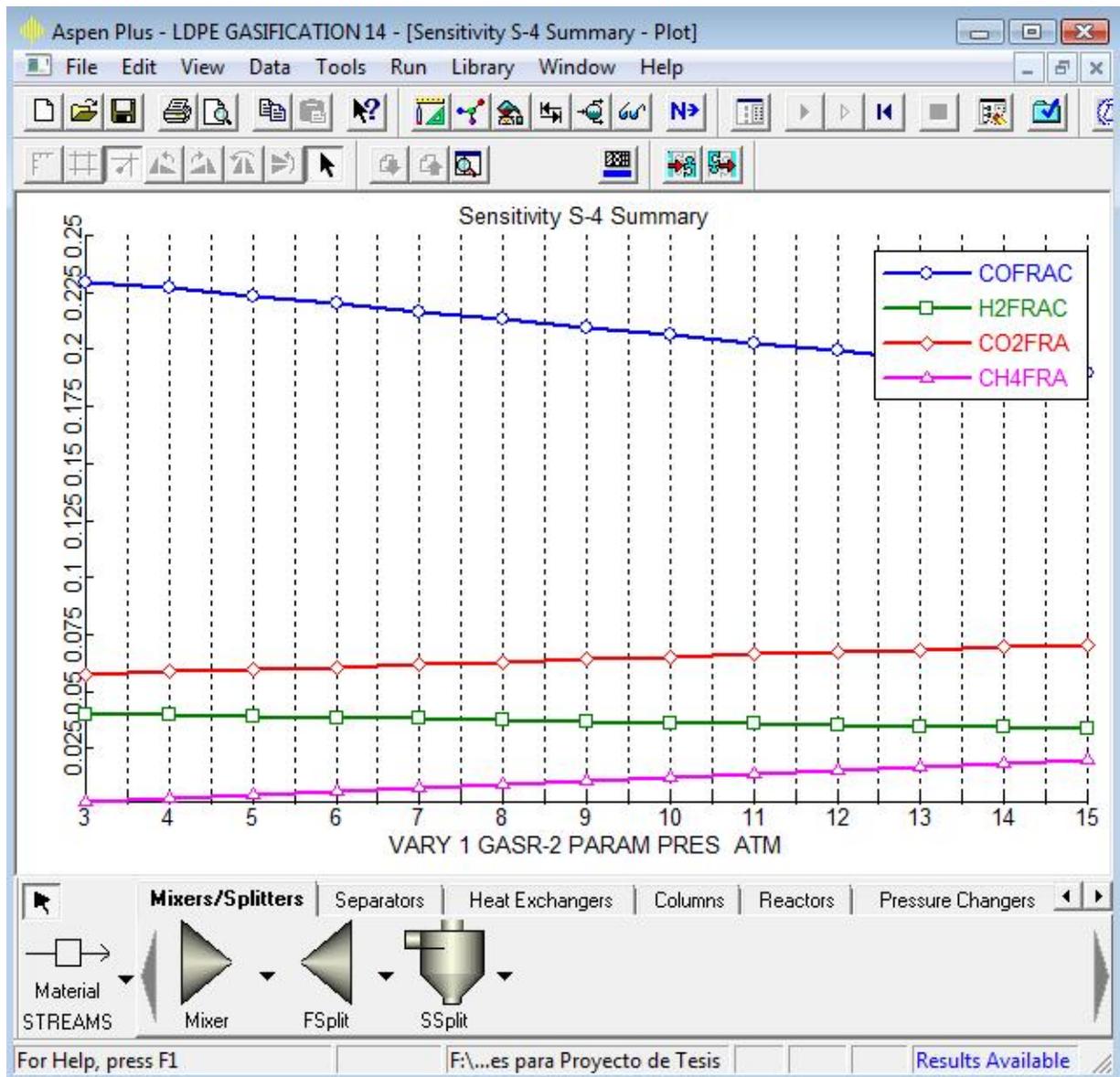


Figura 3.31. Análisis de sensibilidad de la variación de la presión en el reactor Gibbs GASR-2 con respecto a la fracción masa de CO, H₂, CO₂ y CH₄ de la corriente de salida GASMIX2.

El análisis muestra que entre 10 y 12 atm de presión el rendimiento en por ciento masa de los componentes principales de gas sintético CO, H₂, CO₂ y CH₄ presentan semejanza en la

composición del gas sintético de la memoria experimental. También se ve que al disminuir la presión en el reactor los componentes H₂ y CO aumentan y la composición de CO₂ y CH₄ disminuye. La composición de gas sintético en la simulación no presenta mucha diferencia en los valores 10, 11 y 12 atm de presión; por lo que se escogieron 10 atm.

La tabla 3.20 presenta más a detalle cómo el valor de la presión se acerca a la composición del gas del experimento, y también como varía la fracción de los componentes a medida que aumenta o disminuye.

Tabla 3.20 Resultados del análisis de sensibilidad de cambio en la presión del reactor RGibbs GASR-2.

Status	VARY 1 GASR-2 PARAM PRES ATM	COFRAC	H2FRAC	CO2FRA	CH4FRA
OK	3	0.22943485	0.03998144	0.05770059	0.00180878
OK	4	0.22672073	0.03955480	0.05857032	0.00304619
OK	5	0.22359761	0.03906363	0.05956982	0.00447052
OK	6	0.22021811	0.03853169	0.06064890	0.00601266
OK	7	0.21670141	0.03797757	0.06176857	0.00761855
OK	8	0.2131348	0.03741491	0.06290042	0.00924856
OK	9	0.20957934	0.03685327	0.06402476	0.01087490
OK	10	0.20607613	0.03629915	0.06512848	0.01247881
OK	11	0.20265179	0.03575674	0.06620322	0.01404809
OK	12	0.19932271	0.03522868	0.06724398	0.01557518
OK	13	0.19609816	0.03471646	0.06824805	0.01705576
OK	14	0.19298257	0.03422084	0.06921431	0.01848771
OK	15	0.18997704	0.03374205	0.07014268	0.01987041

Por último cabe mencionar, que los componentes principales del gas sintético se asemejan mucho a los datos experimentales de Mastral y col. (2002) en el mismo rango de temperaturas de 640 a 780°C, probando que este modelo es el ideal y óptimo para aceptarlo como válido.

3.1.5.5 Modelo 5: Alimentación de las 3 materias primas en el reactor RYield seguido de un RGibbs.

En el siguiente modelo (figura 3.32), el agente gasificante sigue siendo el aire al igual que en el modelo pasado, los flujos y condiciones de operación son los mismos que los del modelo original en materia prima y reactores (10 atm y 850°C); la diferencia entre este y el modelo pasado es que las tres entradas entran en el primer reactor (RYIELD) para ver qué cambio se puede apreciar en el gas de salida y ver si se asemeja al rendimiento en los productos de la memoria experimental.

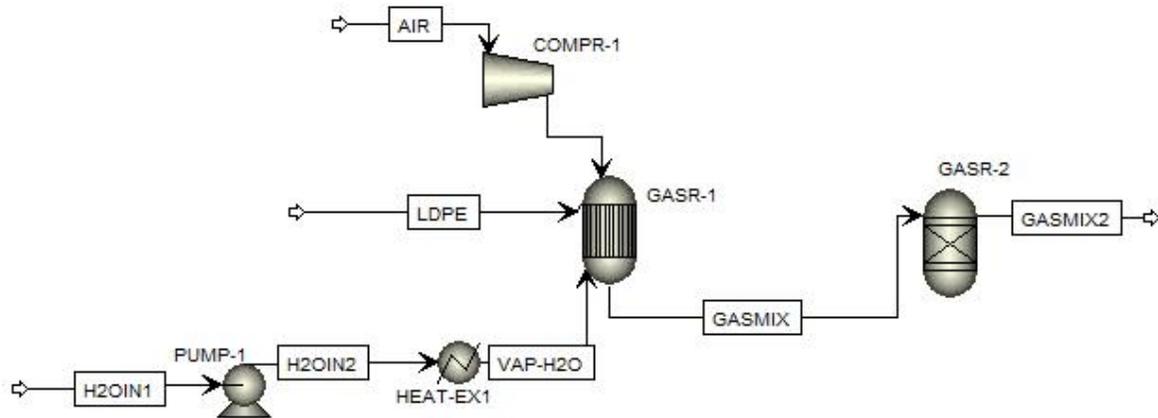


Figura 3.32. Modelo propuesto 5.

La siguiente tabla presenta los resultados de la corriente GASMIX2 que sale del reactor RGibbs GASR-2, misma que se compara con la composición del gas de salida del reactor del experimento de Mastral y col. (2002).

Tabla 3.21 Comparativa de los resultados (% masa) del modelo propuesto 5 con el experimento a escala laboratorio a la temperatura de 850°C.

Método	Simulación (Modelo 5)	Experimento
[-CH₂-CH₂-]_n (PEBD)	49.055339	0.00
H₂	2.672687	2.30
O₂	8.9539*10 ⁻²⁰	0.90
H₂O	0.951358	0.00
CO	31.778717	20.00
CO₂	1.819184	6.70
CH₄	13.710135	14.70
C₂H₄ (ETHYL-01)	4.60997*10 ⁻³	34.10
C₂H₆ (ETHAN-01)	7.90399*10 ⁻³	2.30
C₃ (PROPA-01)	1.27562*10 ⁻⁵	3.20
C₄ (N-BUT-01)	1.8196*10 ⁻⁸	2.70
Oxigenado	0.00	0.00
Aromáticos (BENZE-01)	3.16887*10 ⁻⁶	31.22
C₅-C₈ (N-PEN-01)	2.0605*10 ⁻¹¹	0.24
C₉-C₁₂ (N-NON-01 + N-DOD-01)	1.8939*10 ⁻²³	0.00
C₁₃-C₁₉ (N-TET-01)	0.00	0.00
C₁₉-C₃₂ (N-EIC-01 + N-DOT-01)	0.00	0.00
C₃₃-C₆₀	0.00	0.00

Los resultados de este modelo indican más similitud en los componentes hidrógeno, monóxido de carbono y metano que en los otros modelos anteriores con respecto a la memoria experimental, debido al agente gasificante y acomodo de las entradas de materia prima. Por lo tanto este modelo también podría pasar como el más aceptado para compararlo con los datos experimentales provenientes del artículo de Mastral (2002), usando los mismos flujos de entrada y condiciones de operación del modelo original propuesto. Un análisis que se puede apreciar en este modelo, radica en que la corriente GASMIX no tiene como componente el polietileno; y al entrar al segundo reactor GASR-2, este se genera, de manera que resulta ser el más abundante en la composición del gas de salida en el modelo, descartándose la posibilidad de validarlo con el proceso experimental; y la capacidad del gas para generar electricidad es muy poca ya que el valor de su poder calorífico es de 1,122.8422 kJ/Kg., un valor pequeño para satisfacer las demandas en comparación al proceso de gasificación de la compañía Texaco.

CONCLUSIONES

La simulación es una herramienta valiosa en la búsqueda de puntos de mejora de nuestros procesos, a través de ella es posible la manipulación de muchas de las variables del proceso sin comprometer la seguridad, calidad y continuidad del mismo.

Los reactores en gasificación al momento de modelarlos en simulación no suelen llegar a condiciones de equilibrio correspondientes a la presión y temperatura a la que están operando realmente; es más, suelen alejarse del equilibrio, como es el caso de los gasificadores de lecho fluidizado. Existen excepciones como lo reactores de flujo de arrastre, que operan a temperaturas muy elevadas de manera que las reacciones que ocurren dentro son muy rápidas y llegan fácilmente al equilibrio. En simulación al seleccionar un reactor Gibbs que impone equilibrio químico en función de la presión, temperatura, en base a las energías libres de componentes y cantidad de los diferentes átomos que posee la materia prima que entra al reactor, no se consigue acercarse con exactitud a datos experimentales y tampoco a la generación de hidrocarburos pesados ya que no se pueden predecir en Aspen Plus en este proceso de gasificación, debido a que su formación no es favorable termodinámicamente a las temperaturas a las que se calcula el equilibrio, por lo que se debería operar a una temperatura menor a la real, es decir, una aproximación al equilibrio. Ahora bien, si se tienen datos experimentales procedentes de una degradación térmica, un buen enfoque es simular el proceso de gasificación, obviando el reactor y empezando desde la corriente generada por el mismo, introduciendo la composición del gas de salida manualmente basándose en el experimento, de esa forma los datos que arrojan los reactores Gibbs en simulación se acercarán a los resultados reales.

Por otra parte, a lo largo del presente trabajo se observa que existen ciertos puntos que representan áreas de oportunidad y que potencialmente representan un ahorro económico bastante considerable. Se analizaron los modelos propuestos distintos al original y se llegó a la conclusión de que el modelo 4 es el más acertado haciendo análisis de sensibilidad y manipulando las variables de flujos de entrada de materia prima y presión en el reactor, ya que hay mucha

semejanza en los componentes principales del gas sintético con respecto al modelo experimental, independientemente de que condiciones se hayan manejado en uno o en otro. También se llegó a la conclusión de que la composición y poder calorífico que el gas sintético puede ofrecer para usarlo como combustible para generación de energía eléctrica, varía siempre, dependiendo de la materia prima que se esté utilizando y sus propiedades, sus parámetros de operación, el tipo de reactor y sus condiciones de operación y el proceso con el que se esté gasificando; de manera que todo esto influye para que el gas tenga cierta composición, propiedades y requerimientos para poder usarlo en diversas aplicaciones.

Los puntos clave para poder analizar el trabajo recaen principalmente en los resultados de la simulación. Estos indican que el polietileno de baja densidad se puede reutilizar, gasificándolo de manera que en base a sus propiedades y proceso, produce un gas con un mejor rendimiento, calidad y características energéticas comparado con el gas obtenido en el experimento a escala laboratorio, todo esto debido a la composición química del gas de salida, dependiendo el uso que se le quiera dar al producto, si es para fines de generación de electricidad, o energía térmica, o aplicaciones en la medicina, etc.

De acuerdo a la materia prima involucrada en este modelo, con la calidad y producción de gas sintético obtenido en el proceso de simulación a altas temperaturas se puede generar energía eléctrica, vapor y productos químicos como hidrógeno, metanol y metano sometiendo el gas a un proceso de metanación eliminando el CO_2 .

Finalmente, las simulaciones suministran información detallada y completa relacionada con balances de masa y energía, usualmente con mayor resolución y flexibilidad que las logradas con los trabajos experimentales, todo con el fin de ver si es factible desarrollar el proceso propuesto en la simulación, para ahorro de energía, dinero, etc.

BIBLIOGRAFÍA

- Aspen Plus 12.1 Reference Manuals, Copyright (c) by Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201, USA, All rights reserved, (2006).
- Díaz, J., Zumalacárregui L., Aplicación de las técnicas de computación en las asignaturas de la disciplina Principios de Ingeniería Química, Educación química, p. 280-283, (1992).
- Duret, A., Friedli, C., Maréchal, F., Process design of synthetic natural gas (SNG) production using wood gasification, *Journal of Cleaner Production* 13, p. 1434-1446, Lausanne, Switzerland, (2005).
- Ehrig R.J., *Plastics Recycling: Products and Processes*, Intoduction, pag. 4 (1992).
- Fouhy, K., Kim, I., Moore, S., Culp, E., Utilization of plastic waste as part of the catalytic cracking feed of hydrocarbons, *Chem. Eng. 100*, pag. 30 (1993).
- González Rocha J.C., “Estudio del desempeño de un ciclo combinado con gasificación integrada”, Tesis Doctoral, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET), Cuernavaca, Morelos, México, (2007).
- González Rocha J.C., Longoria Ramírez R., Urquiza Beltrán G., Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de Ciudad Madero y Cadereyta, *Revista Ingeniería Investigación y Tecnología*, Publicación de la Facultad de Ingeniería de la U.N.A.M, Vol. IX, número 002, pp. 99-111, (2008).
- Horvat, N., Ng, F.T.T., Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel, *Fuel* 78, p. 459-470, University of Waterloo, Canada, (1999).
- Koc, A., Bilgesü, A.Y., Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, p. 7-13, University of Ankara, Turkey, (2006).
- Mahishi, M.R., Goswami, D.Y., Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, p. 3831-3840, (2007).
- Manos, G., Versonis, K., Garforth, A., Dwyer, J., the Jubilee Research Event, IChemE, Editorial Elsevier Science USA, 1193 (1997).

- Martínez, Eliseo, Salinas-Vázquez, Martín. Simulación de un sistema de gasificación integrado a un ciclo combinado. *Inf. tecnol.*, vol.17, no.6, p.141-146. ISSN 0718-0764, (2006).
- Martínez Víctor Hugo, Simulación de procesos en ingeniería química, Editorial Plaza y Valdes, ITCM, Agosto 1999.
- Mastral F.J., E. Esperanza, Berrueco C., Juste M., Ceamanos J., Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70, p. 1-17, University of Zaragoza, Spain, (2002).
- Phillips J.N., A study of the off-design performance of integrated coal gasification combined-cycle power plants, Ph. D., University of Stanford (1986).
- Pinto, F., Lopes, E., André, R.N, Gulyurtlu, I., Cabrita, I., Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 1. Tars and nitrogen compounds abatement, *Fuel* 86, p. 2052-2063, (2007).
- Pinto Nolla, Jorge, “Factibilidad de la construcción en Colombia de una planta de producción de combustibles líquidos a partir de gas natural y/o carbón, Bogotá” (2004).
- Quirk R.P., Alsamarrie M.A.A., Physical constants of poly (ethylene), Institute of Polymer Science, University of Akron, Ohio (1989).
- Rader, Charles P., Baldwin, Sheryl D., Cornell, David. D., Sadler, George D., Stockel, Richard F., *Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A pragmatic approach*, Ed. American Chemical Society, *Polymer Recycling*, pag. 5, 62, 503-507 (1995).
- Savostianoff, D., “Caoutchoues & Plastiques”, N 722, Editorial Elsevier Science USA, pág. 45-49 (1993).
- Schuster G., Löffler G., Weigl K., Hofbauer H., Biomass steam gasification-an extensive parametric modeling study, *Bioresource Technology* 77, p. 71-79, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- Shelley, S., Fouhy, K., Moore, S., Utilization of plastic waste, *Chem. Eng.* 99, 30, (1992).
- Site Technology Capsule “Texaco Gasification Process” EPA 504/R-94/514^a, Abril (1995).

- Solís García J.J. y Domínguez N., Gasificación y gas sintético, Teorema Ambiental, Revista Técnico Ambiental No.36, Octubre 2002.
- Villanueva, A.L., Gómez-Barea, A., Revuelta, E., Campoy, M., Ollero, P., Guidelines for selection of gasifiers modelling strategies, 16th European biomass conference and exhibition, Chemical and Environmental Engineering Department, University of Seville, Spain, (2008).
- Youjun Lu, Liejin Guo, Ximin Zhang, Qiuhui Yan, Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water, Chemical Engineering Journal 131, p. 233-244 , Xi'an Jiaotong University, China, (2006).
- Zaporowski, B., Analysis of energy-conversion processes in gas-steam power-plants integrated with coal gasification, Applied Energy 74, p. 297-304, Poznań University of Technology, Poland, (2003).
- http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/article_496.php, Conde, Mónica; Abril 2006.
- http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/reciclado_auto/tiposdereciclado.htm, Garrido, José Antonio, (2004).
- <http://www.esi2.us.es/IQA/proy/gasificacion.htm>, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, (1999).
- http://es.wikipedia.org/wiki/Gesti%C3%B3n_de_residuos, Wikimedia Foundation Inc., Septiembre 2007.
- https://www.odepa.gob.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiocombustibles/10_Biocombustibles-UCHile.pdf, Oficina de Estudios y Políticas Agrarias, Gobierno de Chile, (2003).
- <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno>, Agosto 2005.