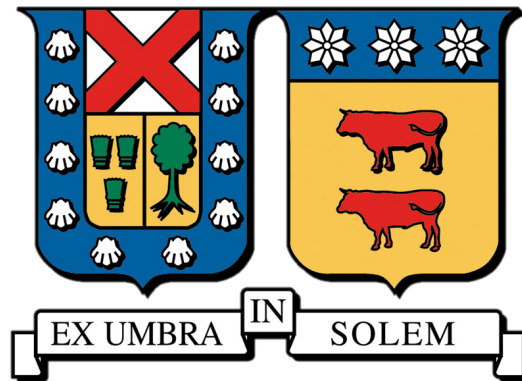


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



RECICLAJE QUÍMICO DE NEUMÁTICOS MINEROS FUERA DE
USO MEDIANTE GASIFICACIÓN DE SÓLIDOS DE PIRÓLISIS

JAIME TOMÁS ISLA UGALDE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL AMBIENTAL

PROFESOR GUÍA: DR. IVÁN CORNEJO GARCÍA

PROFESOR CO-REFERENTE: DR. JULIO VALENZUELA ELGUETA

NOVIEMBRE-2023

Resumen

Desde el año 2016 en que se promulgó la ley 20.920 (REP), las metas de reciclaje de los neumáticos establecieron que los mayores a 57 pulgadas deberán ser completamente reutilizados para el 2030, mientras que los inferiores a dicho tamaño, el 90% deberá ser tratado en 2030. Con respecto a la responsabilidad, se expresa que los fabricantes e importadores de los productos serán los responsables de organizar y financiar sistemas de gestión para recolectar y valorizar los residuos que se generan, lo cual potenció la instalación de nuevas alternativas y proyectos. Una de esas alternativas para recuperar o reciclar componentes de interés, es la pirólisis de estos. Actualmente en Chile existen plantas en operación, como por ejemplo es Kal Tire (Antofagasta), quienes tienen una capacidad de 20.000 kg de neumáticos diarios. El sólido de pirólisis representa comúnmente el 30% en peso de un neumático fuera de uso, destacando que los destinos de mercado actual para dicho sub-producto, suele ser la activación para obtener carbón activado, como también la posibilidad de producir negro de humo para sustituir el de origen fósil utilizado en la industria del neumático. La presente memoria de título plantea una opción de gasificación de dicho sólido de pirólisis, para evaluar técnica y económicamente la producción de CH_3OH . Para eso se usa un modelo computacional implementado en la herramienta ASPEN PLUS V9, donde se proponen dos estrategias de producción de metanol. Una de ellas se basa en una ruta química de gasificación del sólido de pirólisis, limpieza de gases de síntesis (WGS) y finalmente hidrogenación del CO_2 producido, para posteriormente compararse a la segunda estrategia que presenta una ruta química similar, pero prescindiendo del proceso de WGS.

Según las estrategias analizadas, la que presenta una mayor tasa de producción de metanol cuenta con un valor de $1,27 \text{ kg } CH_3OH/\text{kg } SP$, debido a que esta presenta un proceso adicional que potencia la producción de metanol (WGS), mientras que su contraparte, tiene valores cercanos a $1,16 \text{ kg } CH_3OH/\text{kg } SP$. Con respecto a los costos de operación, la que mayor costo presenta es de 394 dólares la tonelada de metanol, lo que sí es comparado con los valores de mercado para el metanol, es positivo ya que el metanol convencional se encuentra en un valor de 350 dólares la tonelada, y aún más si se compara con el e-metanol que supera los 800 dólares la tonelada. Si se considera el costo capital fijo para ambas estrategias, además de un escenario invariante de 15 años, el metanol producido mediante el presente modelo debe tener un valor mínimo de 860 dólares la

tonelada para abarcar dichos costos capitales fijos. Según los valores expuestos, se determina que es posible competir con el metanol producido por gas natural y e-metanol, pero es necesario recalcar que se requiere de un trabajo detallado en relación con el dimensionamiento de equipos principales, como también de modelos que presenten un mayor detalle en torno al proceso de gasificación.

Abstract

Since the promulgation of Law 20.920 (REP) in 2016, the recycling goals for tires have been established, tires larger than 57 inches are required to be fully reused by 2030, while those smaller than that size must be treated up to 90% by 2030. One of the alternatives for recovering and recycling valuable components is pyrolysis. Currently, there is a plant operating in Chile (Kal Tire) that has a capacity of 20,000 kg of tires daily. The pyrolysis solid typically represents around 30% of the weight of a wasted tire. The current market destinations for this byproduct include activation to obtain activated carbon, as well as the possibility of producing carbon black to replace the fossil-originated one used in the tire industry.

This thesis proposes a gasification option for the pyrolysis solid to evaluate the technical and economic feasibility of producing methanol CH_3OH using a computational model implemented with ASPEN PLUS V9.

According to the analyzed strategies, the one with the highest methanol production rate has a value of $1.27 \text{ kg } CH_3OH/\text{kg } SP$ due to an additional process that enhances methanol production, while its counterpart has values close to $1.16 \text{ kg } CH_3OH/\text{kg } SP$. Regarding operating costs, the one with the highest cost is 394 dollars per ton of methanol. However, when compared with market values for conventional methanol at 350 dollars per ton, and even more with e-methanol that exceeds 800 dollars per ton, it remains positive.

Considering the fixed capital cost for both strategies, and assuming an unchanged scenario for 15 years, the methanol produced by this model must have a minimum value of 860 dollars per ton of methanol to cover those fixed capital costs. Based on the presented values, it is determined that it is possible to compete with methanol produced from natural gas and e-methanol. However, it is essential to emphasize that detailed work is required regarding the sizing of main equipment, as well as the development of models that provide a higher level of detail concerning the gasification process.

To achieve a competitive advantage and ensure the economic viability of the proposed methanol production from pyrolysis solid, further research and optimization are necessary. Detailed equipment sizing and more sophisticated process modeling will help to enhance the efficiency and cost-effectiveness of the gasification process. These efforts will contribute to making the methanol

production process from pyrolysis solid a viable and attractive alternative to conventional methanol production methods.

Agradecimientos

El presente trabajo no tendría un sentido, como mucho menos la carrera que inicie el año 2016, sin la constante presencia de mi familia. Esteban, mi hermano mayor que me recuerda todos los días que la vida trata de disfrutar y querer a las personas que comparten su tiempo en la tierra con uno, como también a mi madre María Soledad, quien me inculcó la disciplina y recordar que los seres humanos estamos en constantes procesos.

Contar con el apoyo de mis maestros y futuros compañeros de profesión, Nicolás Vidal y Matías Farías, quienes siempre tuvieron una palabra de apoyo, como también consejos para alcanzar el entendimiento de los problemas que me aquejaban a diario durante mi estadía en la universidad.

A mis amigos Pablo Calderón, Hannah Snavely, Matías Ojeda, que no solo compartieron grandes momentos conmigo, sino que hicieron de Valparaíso un hogar.

Agradecer el tiempo, confianza y las oportunidades al profesor Iván Cornejo, quien a pesar de no conocer mi desempeño como estudiante y el complejo contexto familiar que vivía en 2022, me brindó el espacio para desarrollar mis habilidades profesionales.

Continuar mis estudios en el área de la ingeniería no hubiera sido posible sin conocer a mis mentores de las artes Cristobal Massis y Álvaro Toledo. Su constante apoyo y enseñanzas me dieron los cimientos para continuar con la música de forma paralela a mis estudios formales en la presente área. Uds me demostraron con el ejemplo a lidiar con mis frustraciones, como también entender los procesos y metodologías para abordar lo que en mi entender resultaban un imposible.

Finalmente, a mi maestro que afortunadamente puedo decir que es mi padre, Leandro Isla. Sé que, si estás en algún lugar de la existencia, es en el corazón de las personas que amaste. Estoy profundamente agradecido de que me apoyaras desde el inicio en mis decisiones, como también en cuestionarlas, ya que me diste la capacidad de defender con argumentos lo que para mí pasa a ser algo trascendental.

Tabla de Contenidos

1	Introducción y Antecedentes Generales	1
2	Objetivos	8
2.1	Objetivo general	8
2.2	Objetivo específicos	8
2.3	Alcances	8
3	Marco Teórico	9
3.1	Proceso de gasificación	9
3.1.1	Reacciones de gasificación	10
3.1.2	Tecnología en el proceso de gasificación	11
3.2	Water gas shift	13
3.3	Proceso de hidrogenación	15
3.4	Tratamiento de gases	15
3.5	Gasificación de carbón mineral	17
4	Modelo Computacional	19
4.1	Proceso propuesto	19
4.2	Configuración general ASPEN PLUS	20
4.3	Características de alimentación	21
4.4	Modelo de gasificación	21
4.4.1	Supuestos y condiciones de operación	21
4.4.2	Descomposición de sólido de pirólisis	22
4.4.3	Bloques RCSTR	22
4.4.4	Cinéticas POWERLAW	23
4.4.5	Modelo computacional gasificación	24
4.5	Modelo de WGS	25
4.5.1	Supuestos y condiciones de operación	25

4.5.2	Bloque RPLUG	26
4.5.3	Cinéticas LHHW	26
4.5.4	Modelo computacional WGS	27
4.6	Modelo de hidrogenación	28
4.6.1	Supuestos y condiciones de operación	28
4.6.2	Cinéticas LHHW	28
4.6.3	Modelo computacional hidrogenación	29
5	Análisis de resultados	31
5.1	Dimensionamiento de equipos principales	31
5.1.1	Reactor de gasificación	31
5.1.2	Reactores WGS-hidrogenación	33
5.2	Estrategias de producción de metanol	34
5.2.1	Producción de metanol considerando WGS	34
5.2.2	Producción de metanol prescindiendo WGS	40
5.3	Análisis económico de costos	45
5.3.1	Costos capitales fijos (capex)	46
5.3.2	Costos operacionales (opex)	50
5.3.3	Costo nivelado	52
6	Conclusiones y Recomendaciones	55

Lista de Tablas

1.1	Comparación de propiedades de negro de humo	4
3.1	Comparación de algunas características de gasificadores	12
4.1	Caracterización de materia prima	21
4.2	Parámetros de cinética LHHW proceso WGS	27
4.3	Parámetros de cinética LHHW proceso hidrogenación	29
5.1	Resumen de resultados gasificador	33
5.2	Resumen dimensionamiento bloques RPLUG	34
5.3	Flujo de entrada a gasificación, estrategia I	35
5.4	Flujo de salida gasificación, estrategia I	35
5.5	Flujo de entrada WGS, estrategia I	36
5.6	Flujo de salida WGS, estrategia I	37
5.7	Flujo de entrada hidrogenación, estrategia I	37
5.8	Flujo de salida hidrogenación, estrategia I	38
5.9	Composiciones de flujo de salida de gases de salida “GAS OUT”, estrategia I	38
5.10	Balance general de proceso, estrategia I	39
5.11	Balance hídrico del proceso, estrategia I	39
5.12	Potencia neta de proceso general, estrategia I	39
5.13	Métricas de proceso general, estrategia I	40
5.14	Flujo de entrada a gasificación, estrategia II	41
5.15	Flujo de salida a gasificación, estrategia II	42
5.16	Flujo de entrada hidrogenación, estrategia II	42
5.17	Flujo de salida hidrogenación, estrategia II	42
5.18	Composiciones de flujo de salida de gases de salida “GAS OUT”, estrategia II	43
5.19	Balance general de proceso, estrategia II	43
5.20	Balance de agua del proceso, estrategia II	44
5.21	Balance de energía de proceso, estrategia II	44

5.22	Métricas de proceso general, estrategia II	44
5.23	Análisis comparativo de estrategias de proceso	45
5.24	Análisis de proceso en condición de equilibrio	45
5.25	Costos fijos 2016 equipos principales	46
5.26	Costo capital fijo RECTISOL, estrategia I	47
5.27	Costo capital fijo RECTISOL, estrategia II	47
5.28	Valores índices CEPCI	47
5.29	Costos de inversión equipos principales, 2023	48
5.30	Costos capitales fijos directos / indirectos, 2023	49
5.31	Costos de insumos - servicios requeridos	50
5.32	Demanda de insumos-servicios mensual	50
5.33	Costos operacionales mensuales	51
5.34	Payback de estrategias con valor de mercado calculado	53

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de bloques proceso global	5
1.2	Proceso convencional de producción de metanol	6
1.3	Mercado de metanol, 2030	6
3.1	Gasificador CFB	13
3.2	(a)Proceso Rectisol seletivo; (b) Proceso Rectisol estándar	16
3.3	Planta South Dakota BGL	17
3.4	Planta NUON/Demkolec,Buggenum	18
4.1	Diagrama de proceso propuesto	19
4.2	Flowsheet de proceso de gasificación	25
4.3	Flowsheet del proceso WGS	27
4.4	Flowsheet del proceso hidrogenación	29
5.1	Evolución de conversión de carbono en gasificador	32
5.2	Dimensionamiento de gasificador	33
5.3	Prueba de sensibilidad en proceso WGS	36
5.4	Prueba de sensibilidad gasificación, estrategia II	41
5.5	(a)Costos inversión estrategia I; (b) Costos inversión estrategia II	48
5.6	Comparación costos de operación	51
5.7	Comparación costos de sólido de pirólisis	52
5.8	Comparación costos de metanol	54

Nomenclatura

Abreviaciones

CEPCI	Chemical engineering plant cost index
CFB	Circulating fluidized bed
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
NFU	Neumáticos fuera de uso
PPI	Indices industriales y de productos básicos
SP	Sólido de pirólisis
SRK	Soave-Redlich-Kwong
USD	Dólar estadounidense
WGS	Water-Gas-Shift

Símbolos

C_i	Molaridad componente i	M
D_t	Diametro transversal	m
E_i	Energía de activación	J mol ⁻¹
L	Largo de reactor RPLUG	m
n_i	Fracción molar de componente i	-
N_t	Número de tubos RPLUG	-
P_i	Presion parcial de componente i	bar
PM_i	Masa molar componente i	g mol ⁻¹
R	Constante universal de los gases ideales	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
r_i	Velocidad de reacción	mol kg-cat ⁻¹ s ⁻¹
SN	Relación estequiométrica de syn-gas	-
T	Temperatura	K
T_0	Temperatura de referencia	K
X_c	Conversión de carbono	-

Capítulo 1

Introducción y Antecedentes Generales

Desde la década de los 2000, las emisiones globales de dióxido de carbono a partir de combustibles fósiles e industria involucrada, han ido en un aumento sostenido. A comienzos del siglo XXI, las emisiones totales rodeaban los 23.000 millones de toneladas métricas, alcanzando ya para el año 2019 un máximo registrado de 36.700 millones respectivamente [1]. Analizando los datos expuestos con anterioridad, como también conociéndose la demanda energética del parque industrial y estilo de vida actual de los seres humanos, el horizonte de los combustibles sintéticos, o más en específico, los combustibles que sean catalogados bajo el concepto de carbono neutralidad (o negatividad), podrán llegar a tener un rol fundamental en torno a la demanda existente en la matriz energética mundial, disminuyendo de alguna manera la sostenida alza de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Específica y actualmente, Chile se cataloga como el principal productor de cobre a nivel mundial con 5624 millones TM al año (26% de la producción mundial), como también el segundo mayor productor de molibdeno con 49.427 TM [2]. Lo anterior es relevante, ya que, si posee el título de mayor productor en el área minera del cobre, los desechos o residuos presentes en la cadena de producción como lo son los neumáticos fuera de uso (NFU) de camiones mineros, resultan ser una oportunidad para aplicar criterios de manejo, o más bien, relacionar actores desde un punto de vista de economía circular. En Chile se consumen aproximadamente 180.000 toneladas de neumáticos al año, de las cuales solo el 17% es destinado a un proceso de reutilización o reciclaje [3]. Los neumáticos fuera de uso (NFU) fueron catalogados como uno de los 6 productos priorizados en la Ley sobre Fomento al Reciclaje y Responsabilidad Extendida del Productor (Ley 20920) [4]. La ley diferencia las metas de reciclaje de los neumáticos según su tamaño (sobre y bajo 57 pulgadas), proyectando a los de mayor tamaño (mineros) con metas de ser completamente reutilizados en el año 2030, mientras que los inferiores a 57 pulgadas, el 90% deberá estar siendo tratado para 2030 [5]. Con respecto a la responsabilidad, se establece que los fabricantes e importadores de los productos serán los responsables de organizar, como también de financiar sistemas de gestión para recolectar y valorizar los residuos que se generan [4], lo cual impulsa la instalación de nuevas alternativas, como

por ejemplo, el uso de los neumáticos en la mezcla de asfaltos y otros subproductos como el Diésel, carbón y acero. Finalmente, las empresas que no cumplan con lo establecido por la autoridad, se ven expuestas a multas de hasta 10 mil unidades tributarias anuales, lo que corresponderían cerca de \$6000 millones [5]. Para realizar dicha meta, se estableció en la hoja de ruta los gestores autorizados por “SINADER” (responsables de retirar los neumáticos de industrias y mineras), el de valorizar dichos NFU, para posteriormente, utilizar procesos como la pirólisis y/o gasificación como una opción de reciclaje químico, o por el contrario, el de la vía de separación del caucho o diversos componentes que constituyen un neumático, para luego convertirlo en gránulos de este mismo. La hoja de ruta para realizar la valorización de NFU, se resumen en:

- Recolección de NFU
- Depositar en centros de acopio
- Selección, peso y disponer en:
 - Recauchaje
 - Reciclaje de material
 - Procesamiento o valorización energética.

Actualmente, el material obtenido del reciclaje de los neumáticos fuera de uso se utiliza para fabricar palmetas de pisos exteriores, mezclas asfálticas de pavimentos y canchas de fútbol sintéticas. Con respecto a las magnitudes requeridas, la conformación de una cancha que lleve pasto sintético requiere alrededor de 14 kg/m² de gránulos y para su mantenimiento anual se necesitan 4 kg/m². Por otra parte, el MOP en el Manual de Carreteras 2021, junto con organizaciones del sector del caucho y los neumáticos, se encuentran trabajando en la incorporación de polvo de caucho reciclado en las mezclas asfálticas que se pueden destinar en las carreteras públicas [6].

Con respecto a los proyectos actuales de reciclaje químico mediante pirolisis de NFU minero a nivel nacional, se destaca principalmente la planta de procesamiento de Kal Tire (La Negra, Antofagasta). El proyecto de construcción de la planta de reciclaje se inició el año 2017 debido a la necesidad de entregar a sus clientes una solución sustentable para el adecuado tratamiento y valorización de los neumáticos fuera de uso (NFU), pero, en especial, para apoyar la implementación de la Ley 20.920. Actualmente se están realizando operaciones de carga completa para el primer reactor de 20.000 kg de neumáticos, lo que es el equivalente a cinco neumáticos de 63” que se convertirán en:

- 6500 L de combustible alternativo.
- 4000 kg de acero y 8000 kg de sólido de pirolisis.

- Gas de síntesis para proporcionar combustible a la misma planta durante siete horas (recirculación de gas de síntesis).

Con la puesta en marcha del segundo reactor durante el año 2022, Karl Tire tiene la meta de lograr una operación nominal de 20.000 kg de neumáticos por día [7].

Con respecto al proceso de pirólisis, las propiedades de las fracciones obtenidas (sólido, líquido y gas) dependen no solo de la caracterización de la alimentación a pirolizar (NFU en este caso), sino también de la configuración del reactor y las condiciones de operación, que son la temperatura, presión y el ritmo de calentamiento del sistema durante el tiempo de pirolizado.

Los sólidos de pirólisis son uno de los productos importantes del proceso, ya que representan alrededor del 30-40% del peso de la alimentación (NFU), pero dentro de los problemas que se encuentra en la valorización de este producto, es justamente lograr que sus características y composiciones sean competitivas en el mercado actual. De la fase sólida de pirólisis se destaca que principalmente se encuentran dos productos objetivo:

- Tratamiento de sólidos de pirólisis para producción de negro de humo.
- Proceso de activación de fase sólida para mercado de carbón activado (limpieza de gases).

Con respecto al negro de humo (carbon black) utilizado en la manufactura del neumático, este es de origen fósil, el cual se obtiene principalmente de la combustión incompleta de derivados del petróleo. Debido a lo anterior y la relevancia de estos sólidos dentro de los productos de la pirólisis, la valorización del sólido es una opción para reemplazar el negro de humo de origen fósil en la industria del neumático [8]. Si fuese el caso que el negro de humo obtenido mediante el proceso de pirólisis fuese idéntico o comparable en composición al utilizado en la industria, el proceso industrial ya estaría contemplando la reinserción de dicho negro de humo en su producción. Si se analiza principalmente en los componentes que diferencia al negro de humo obtenido mediante el presente proceso con el de mercado, este contiene impurezas inorgánicas, las cuales corresponden principalmente a aditivos utilizados en la manufacturación de neumáticos, ya que estos no tienen características de volatilización que permitan separarlos de la fase sólida final a temperaturas de pirolizado. Con respecto al proceso de separación de dichas impurezas inorgánicas, estos se basan principalmente en un proceso de lixiviado para los sólidos de pirólisis, los cuales otorgan un compuesto (CBp) con composiciones comparables al negro de humo del mercado, donde se obtienen valores similares como se indican en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Comparación de propiedades de negro de humo [8]

Muestra	Análisis elemental (wt%)				Bet surface m ² /g	Pore volume cm ³ /g
	C	H	N	S		
CBp	83,01	0,47	0,29	2,69	72,42	0,333
CBp-d	93,38	0,64	0,32	0,83	78,39	0,515
N550	98,72	0,28	0,27	0,55	44,83	0,114
N772	98,47	0,27	0,33	0,88	26,78	0,065
N375	97,26	0,33	0,35	0,57	89,63	0,465
N234	95,24	0,31	0,27	1,08	120,42	0,424

Entendiendo que las composiciones moleculares de negro de humo procesado mediante el proceso de lixiviado (CBp-d), son completamente comparables a los productos comercializados en el mercado actual, es necesario destacar la existencia de diferencias en torno a otros parámetros, como lo es el contenido de ceniza presente. Dicho contenido es disminuido mediante tratamientos de ácido/base, donde actualmente estudios de desmineralización en escalas de laboratorio, presenta resultados cercanos un 80% de reducción en peso de dicha ceniza [8].

Como segunda opción de valorización de sólido de pirólisis se encuentra la activación de este para la obtención de carbón activado. Dentro de las características que presenta el carbón activado es tener un alto valor de BET (brunauer, Emmett and Teller) y surface area (cerca a 400-1500 m²/g). Las propiedades anteriormente mencionadas traducen a un material que es capaz de ser un adsorbente útil en la remoción de contaminantes de un flujo líquido o gaseoso principalmente. Con respecto a las materias primas para obtener comúnmente estos adsorbente (carbón activado), se encuentra la madera, carbón mineral, cáscaras de coco y turba [9].

Con respecto al proceso de activación del sólido de pirólisis, en primer lugar, se tamiza el carbón para generar una fracción de tamaño de 1,4-5,6 mm y secado a 125°C durante una hora aproximadamente. Posterior a dicha separación física, se ingresa a un reactor, el cual opera dentro de un rango de temperaturas de 800 a 950°C, donde un flujo de nitrógeno y vapor de agua ó dióxido de carbono es introducido para interactuar con el sólido a procesar (agente activante). La proporción de componentes del agente activante por lo general tiene una relación equimolar entre agente activante y nitrógeno presente en el reactor. Con respecto al tiempo de activación puede ser entre 0,5 a 12 h de operación, donde se destaca un grado de disminución de carbono (burnoff), el cual es posible de estimar. Posterior a dicho procedimiento, se enfría la muestra con flujos de nitrógeno a temperatura ambiente [10]. Con respecto a las características de carbón activado a partir de sólidos de pirólisis obtenidos mediante diversas proporciones de oxígeno en el flujo de ingreso al reactor, se tiene para los siguientes valores de surface area en relación con la composición de agente gasificante:

- Altamente oxidante: 81,44 m²/g.

- Sin presencia de oxígeno: 72,41 m²/g.

Si es comparado con los valores de un adsorbente de carbón activado granulado de mercado (GAC), éste fluctúa en valores cercanos a 1045 m²/g, por lo que se concluye que las áreas superficiales de sólido de pirólisis son claramente inferiores [10].

Según el contexto nacional y las concentraciones considerables de carbono que presenta la Tabla 1.1 en el sólido de pirólisis obtenido, el presente trabajo de título propone un proceso de obtención de metanol a partir de la gasificación de este compuesto, ya que el producto objetivo (metanol), actualmente es visto como un vector energético para el presente siglo, como también un solvente importante de la industria química. La ruta de proceso químico presentado en las secciones siguientes del documento, se organizan como:

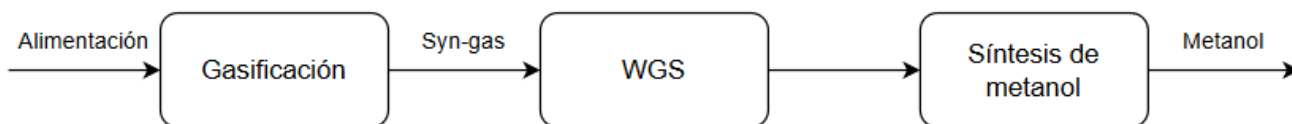


Figura 1.1: Diagrama de bloques proceso global

La justificación de la elección del metanol como producto objetivo de la gasificación de sólido de pirólisis, es debido a que es una materia prima fundamental para la industria química mundial. Según estudios históricos, ya para el año 2004 se producían más de 32 millones de toneladas por año en el mundo, ya que, es un intermediario en las cadenas de producción industriales [11]. Dentro de los usos preponderantes del mercado del metanol se encuentran [12]:

- Plásticos derivados de formaldehído (metanal): El metanol se usa como materia prima para producir formaldehído, del cual se fabrican una variedad de plásticos basados en reacciones de fenol, urea y melamina.
- Poliésteres: La producción de polímeros como el tereftalato de polietileno, utiliza el metanol como materia prima original.
- Es utilizado para sintetizar éster dimetílico del ácido benceno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico) y también para producir ácido etanoico (ácido acético).
- Polietileno y polipropileno: El aumento más notable en la demanda de metanol en la industria, es el uso para producir alquenos por procesos MTO y MTP. En el año 2015, de un total de 6 millones de toneladas destinadas a esta industria, aumentó a 20 millones para el 2020.

Si se analiza el proceso de obtención del metanol de forma convencional, el proceso utiliza gas natural como materia prima principal o carbón mineral. Con respecto al proceso de gas natural, éste se desulfura para retirar los compuestos de azufre que son dañinos para los catalizadores y luego, se reforma con vapor para obtener gas de síntesis. Este gas se transforma en metanol por un proceso catalítico, para finalmente obtener metanol crudo que se purificará posteriormente mediante destilación.

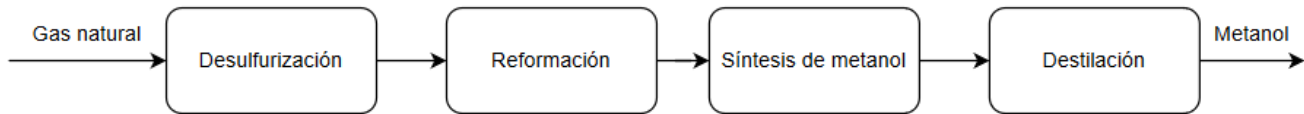


Figura 1.2: Proceso convencional de producción de metanol

Con respecto a la demanda de metanol, esta se situó en 84,55 millones de toneladas en 2020 y se prevé que alcance los 135,60 millones de toneladas en 2030, con un crecimiento anual del 4,97 % hasta 2030 [13]. El principal factor del crecimiento del mercado es el uso de productos petroquímicos en industrias de uso final como la automotriz y la construcción. Con respecto a la magnitud del mercado global de metanol, éste fue valorado en \$35,3 mil millones en 2021 y se proyecta que alcance los \$54,6 mil millones para 2030, creciendo a una CAGR (tasa de crecimiento anual compuesto) del 5,06% de 2022 a 2030 [14].

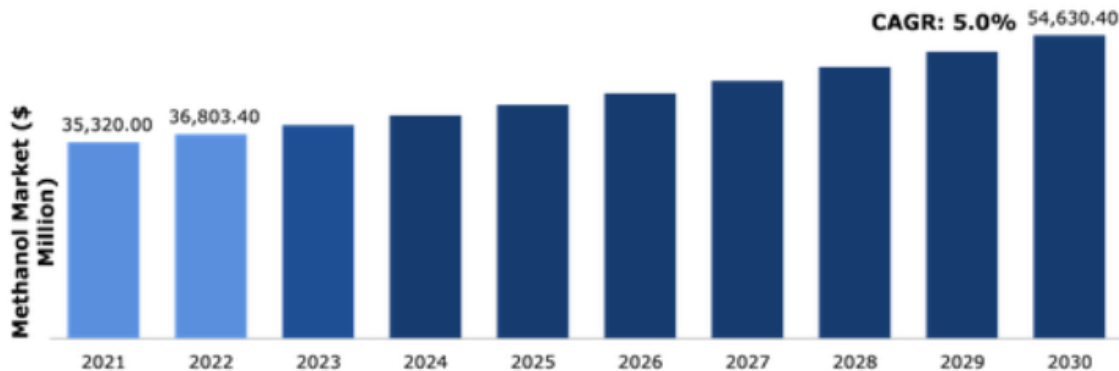


Figura 1.3: Mercado de metanol, 2030 [14]

En comparación a las regiones del mundo, se destaca que Asia-Pacífico fue la dominante para el año 2021, ya que representó \$ 19.849,8 millones de ese año y se proyecta que crezca con una CAGR de 4,9%. Se postula que se posicione como el crecimiento de mayor tamaño durante el período de pronóstico, ya que la demanda de metanol en países como China e India está en un alza, debido a la opción del metanol como combustible limpio y una alternativa a los combustibles a base de

gasolina [14].

Con respecto a los mercados en torno a la materia prima para obtención de metanol, el mercado se divide en carbón, gas natural y otros. Con respecto al año 2021, el gas natural presento la mayor participación del mercado, mientras que el segmento del carbón muestra un crecimiento a considerar durante el periodo de pronóstico (2030) [14].

Gas natural: Se anticipa que el subtipo de gas natural tendrá una participación de mercado dominante y generarán ingresos de \$23.522,9 millones para 2030, lo que se traduce en un aumento de \$14.951,2 millones en relación con 2021.

Respecto del carbón, se evidencia un crecimiento más rápido y, pudiendo incluso alcanzar ingresos de \$13.582,8 millones para el año 2030, aumentando \$8020,8 millones en relación con la producción de 2021. Lo anterior se justifica debido a la baja de precios del carbón y la existencia de vastas reservas del mineral en el mundo [15].

Para el presente trabajo de título, además de valorar el metanol en el contexto industrial y de combustibles, se debe recalcar que es visto como un portador de hidrógeno para su transporte, ya que es posible, mediante la hidrogenación de dióxido de carbono, almacenar esta molécula en un líquido en condiciones ambiente, lo que permite transportar dicho hidrógeno en la matriz de distribución de crudo actual. Si es visto del punto de vista del manejo y transporte de este compuesto, es importante recalcar que no presenta el problema de bioacumulación, además de ser un sustrato necesario para microorganismos que degradan dióxido de carbono y agua. Ahora bien, si existiese un posible derrame de metanol en el océano (como sucede con el crudo), habría una diferencia en relación con los combustibles fósiles, ya que solo dañaría directamente al área afectada (ecosistema aledaño), pero, al momento de diluirse (es soluble al agua) y disiparse en el agua gracias al oleaje o corrientes, se llegarán a obtener concentraciones que no resulten tóxicas para los seres vivos que habitan en dicho sector [11]. Finalmente, existe una brecha en los costos de producción de metanol a partir de hidrógeno verde, el cual está sobre los 800 dólares la tonelada de metanol y el valor de mercado del metanol de origen fósil no supera los 350 dólares la tonelada de metanol, por lo que es de real interés conocer si la gasificación de sólidos de pirólisis, y su posterior hidrogenación, permitirá producir metanol a un costo competitivo de mercado.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar técnica y económicamente el proceso de obtención de metanol a partir de gasificación de sólido de pirólisis obtenido de neumáticos fuera de uso (NFU).

2.2 Objetivo específicos

- Evaluar técnicamente el proceso de producción de metanol a partir de sólido de pirólisis.
- Determinar el dimensionamiento de equipos principales mediante herramienta computacional ASPEN PLUS V9.
- Estimar costos capitales fijos de equipos principales del proceso (Capex).
- Estimar costos operacionales del proceso planteado (Opex).

2.3 Alcances

Los alcances del presente trabajo se basan principalmente en definir las condiciones de operación, dimensionamiento de equipo de gasificación y rendimientos de proceso propuesto. Con respecto al estudio económico del modelo, se estimarán los costos operacionales (Opex) y de inversión en capitales fijos (Capex). El dimensionamiento de equipos secundarios no están dentro de dicha evaluación, como tampoco las líneas de servicio que requieren para su funcionamiento. Finalmente, la etapa de tratamiento de gases no es considerada en torno a condiciones de operación, pero si en el calculo de sus costos operacionales y capitales fijos.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Proceso de gasificación

El mecanismo de gasificación se define como la conversión de un sólido y/o líquido de entrada para obtener un producto en fase gaseosa (syn-gas), el cual posee compuestos con características de combustibles. Dichos compuestos pueden ser incorporados a un proceso de combustión para obtención de energía, como también la posibilidad de utilizarlos como materia prima en la industria química [16]. Con respecto al proceso como tal, la gasificación de sólidos cuenta con la presencia en primer lugar de un compuesto a procesar, agente gasificante (aire, vapor de agua, oxígeno), y productos resultantes de pirólisis. Si se estudia el mecanismo en que se descompone el sólido, como también los productos generados a partir de las reacciones químicas dentro de un reactor de gasificación, se puede resumir en las siguientes reacciones químicas [17]:

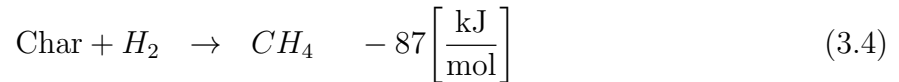
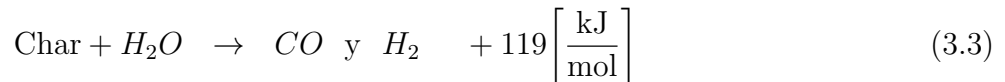
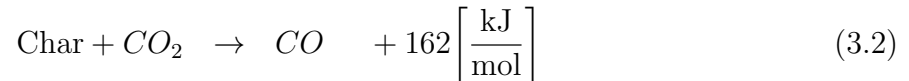
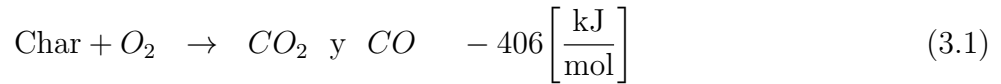
- Reacciones heterogéneas: Interacciones entre los productos de pirólisis y agente gasificante sobre el sólido de pirólisis.
- Reacciones homogéneas: Son las reacciones químicas entre el agente gasificante y los productos de las reacciones heterogéneas.

Teniendo en cuenta lo anterior, la elección del agente gasificante tiene una relación directa con los productos a obtener. Si se utiliza oxígeno como agente gasificante, los productos se favorecen a los que contienen oxígeno en su composición, como lo es el CO para bajas cantidades de oxígeno y CO_2 para altas cantidades de oxígeno [18]. Cuando la concentración de oxígeno supera la relación estequiométrica, el proceso pasa ser llamado combustión, lo que conlleva a que el producto sea “gas de combustión” en lugar de “syn-gas”. Por otro lado, si se utiliza vapor de agua, la formación de productos tenderá hacia el hidrógeno obteniéndose una proporción de H/C mayor, lo que conlleva en que exista una diferencia en el valor calorífico en el syn-gas debido a la elección del agente gasificante [18].

3.1.1 Reacciones de gasificación

Reacciones heterogéneas

Al estudiar las reacciones heterogéneas predominantes para agentes gasificantes en mezcla (vapor de agua y oxígeno), se pueden destacar:



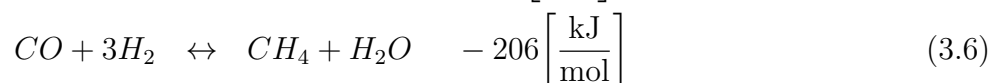
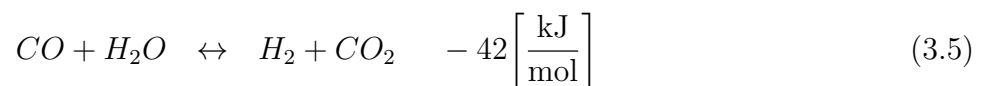
Entendiéndose Char como el sólido a gasificar, es posible observar que los productos obtenidos de esta ruta química dependen de la elección del agente gasificante. Si se tiene en consideración la elección del agente gasificante, se deben notar las velocidades de reacción, donde se destaca [16]:

- La velocidad de la reacción presente en la Ecuación (3.1) es la que ocurre con mayor rapidez de todas las heterogéneas.
- La velocidad de reacción presente en la Ecuación (3.2), la cual es conocida como “reacción Bourdourd”, es 6 a 7 órdenes de magnitud más lenta que (3.1).
- La tasa de formación de productos para la Ecuación (3.3) es 3 a 5 órdenes de magnitud más lenta que (3.1).

Finalmente, si el agente gasificador resulta ser vapor de agua, se espera que se produzca principalmente CO y H_2 , pero también es posible encontrar en menor proporción la formación de CH_4 y CO_2 .

Reacciones homogéneas

Las reacciones homogéneas principales que se pueden encontrar en un reactor de gasificación son:



Una de las reacciones fundamentales del proceso de gasificación es la presente en la Ecuación (3.5). Dicha reacción se conoce como “Water-gas shift reaction” (WGSR). Como es posible observar, la reacción incrementa la concentración de hidrógeno del gas de síntesis (syn-gas), pero disminuye el monóxido de carbono resultante de la reacción de oxidación del sólido de pirólisis (reacción heterogénea). El rendimiento de la reacción (3.5) disminuye con el aumento temperatura (no es sensible a la presión), pero, aumenta su velocidad de reacción, por lo que se aconseja operar a 225°C si es requerido un aumento en el rendimiento, pero con presencia de un catalizador [16]. Se debe expresar que al ser la gasificación un proceso químico que tiene como materia prima un sólido (quien posee una diversidad de compuestos en su conformación), estos reaccionarán con el agente gasificante, como también con los productos que se generan más rápidamente debido a la diversidad de cinéticas químicas. Dentro de los subproductos que son necesarios de estudiar, se destaca el ácido sulfhídrico (H_2S), cianuro de hidrógeno (HCN) y amoníaco (NH_3). Si dichos compuestos están presentes en el syn-gas de salida, quien posteriormente puede ser la alimentación de un proceso de obtención de metanol (hidrogenación), se debe considerar el control de sus concentraciones mediante tecnologías de absorción/adsorción, ya que el proceso de hidrogenación requiere de una concentración menor de 0,1 ppm de contenido de azufre como entrada [17].

3.1.2 Tecnología en el proceso de gasificación

En la Sección 3.1.1 se expusieron de forma general las reacciones predominantes, como también el orden de producción de compuestos en el gas de salida. Debido a que la gasificación es utilizada ampliamente en la industria química, el estudio de las cinéticas de reacción es fundamental, como también el de la elección de un reactor que sea apto para procesar los sólidos que se buscan procesar. La característica más apropiada para distinguir entre las tecnologías y/o reactores utilizados en la industria, es observar el estado de movimiento en que se encuentran las partículas de la alimentación durante el proceso de gasificación en el ámbito [17]:

- Si las partículas del sólido se mueven por gravedad o mecánicamente, pero no por el agente gasificante o el gas de reacción, el reactor se denomina de “lecho fijo” (fixed bed).
- Cuando el lecho es arrastrado a medida que aumenta el caudal de gas y se vuelve turbulento cuando se excede la velocidad mínima de fluidización, el sistema se denomina gasificación en “lecho fluidizado” (fluidized bed).
- Si la velocidad del gas arrastra las partículas del sólido más allá de lograr una suspensión en el reactor y la gasificación tiene lugar finalmente en una nube de polvo, el sistema se denomina gasificación en “lecho arrastrado”(entrained-bed).

Tabla 3.1: Comparación de algunas características de gasificadores [17]

Parámetros	Lecho fijo	Lecho fluidizado	Lecho arrastrado
Tamaño de partícula	<51 [mm]	<6 [mm]	<0.15[mm]
Temperatura Syn-gas	450-650 [°C]	800-1000 [°C]	>1260 [°C]
Requerimiento de oxidante	Bajo	Moderado	Alto
Requerimiento de vapor de agua	Alto	Moderado	Bajo
Rendimiento	Bajo para carbón	Bajo para carbón	Alto para carbón
Temperatura de operación	1090 [°C]	800-1000 [°C]	1990 [°C]
Según capacidad	Baja	Mediana	Alta
Problemas de equipo	Producción de alquitrán	Conversión de carbono	Enfriamiento del gas

Según la Tabla (3.1), la elección del reactor de gasificación no solo depende del tamaño de partícula y/o del sólido a gasificar, sino también en los alcances en torno a la magnitud de producción de gas de salida (syn-gas). Dentro de las tecnologías de lecho fluidizado existen diversos equipos que pueden dar una posible solución en torno al tiempo de residencia y/o conversión de carbono.

Circulating Fluidized Bed (CFB)

El reactor de lecho fluidizado CFB tiene la particularidad de poseer un considerable tiempo de residencia, además de la cualidad de procesar biomasa con una alta o moderada presencia de volátiles en su composición (resultaría posible gasificar sólidos de pirólisis de NFU y/o fases sólidas con menor proporción de volátiles), como también el hecho de recircular los sólidos que no fueron gasificados aumentando la conversión de carbono, la cual resultaba ser una limitante para los lechos fluidizados según la Tabla 3.1

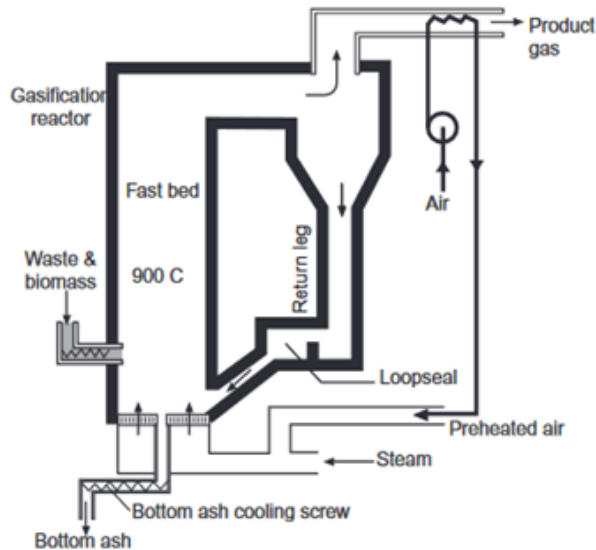
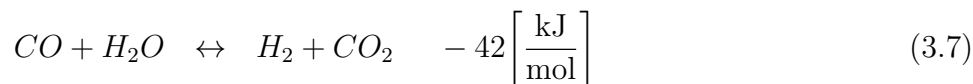


Figura 3.1: Gasificador CFB [17]

Con respecto a los parámetros de operación, la velocidad de fluidización para este tipo de reactor en comparación con otros lechos fluidizados (que no presentan la posibilidad de recircular los sólidos presentes en el gas de salida) oscila entre 3.5 a 5.5 m/s [16]. Con respecto a la temperatura de operación, esta se encuentra dentro de los 800-1000°C, con presiones de operaciones cercanas a 1 bar [19]. Finalmente, el vapor de agua como agente gasificante para un lecho fluidizado está permitido, pero se destaca que el flujo de entrada queda en función de la alimentación de sólido, ya que depende tanto de su magnitud, como también de las composiciones del carbón a gasificar.

3.2 Water gas shift

El proceso de Water-gas shift tiene como propósito aumentar el contenido de H_2 y CO_2 , disminuyendo en desmedro la fracción molar de CO debido a la reacción de water-gas shift con H_2O de ingreso. La reacción química central de este proceso se describe según:



Debido a que el objetivo de la presente sección del proceso es lograr una proporción final de H_2/CO_2 superior a su ingreso (syn-gas), para, posteriormente, en el proceso de hidrogenación, lograr una mayor tasa de conversión del carbono e hidrógeno de entrada, se debe tener en consideración proporciones de flujos molares de cada componente presente en las reacciones de equilibrio de hidrogenación (dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno). Las proporciones del gas de

salida para WGS se rige según [17] :

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO_2 + CO} \approx 2.02 \quad (3.8)$$

La condición molar SN presente en la Ecuación (3.8), es conocida como la relación estequiométrica para el gas de entrada del proceso de hidrogenación, donde si cumple dicha proporción, debiese obtener una síntesis de metanol óptima si se contemplan las condiciones de operación y diseño correspondiente. Un valor de $SN > 2$ indica que hay un exceso de H_2 en el gas de salida de WGS, mientras que un valor de $SN < 2$ expone que existe un exceso de compuestos de carbono. Hay casos de gasificación o modelos donde no se contemplan reacciones de oxidación (parcial o completa), ya que se utiliza tan solo vapor de agua como agente gasificante, como también una baja concentración inicial de oxígeno en el sólido a gasificar, por lo que existen criterios molares entre H_2 y CO_2 en la salida del proceso WGS, donde se cumple [20]:

$$\frac{Y_{H_2}}{Y_{CO_2}} \approx 3 \quad (3.9)$$

Como se puede observar, la reacción gobernante de esta sección del proceso de obtención de metanol (WGS) está presente en el reactor de gasificación, pero con la diferencia que en dicho proceso la temperatura de operación (supera los 800°C), lo cual no favorece la conversión. Por otro lado, si se considera los tiempos de residencia de gasificación, estos al ser extensos, es posible llegar a un equilibrio de la reacción WGS (o posible equilibrio), lo que no permite continuar con un aumento de las concentraciones de H_2 o CO_2 de salida del gasificador. Debido a lo anterior, el proceso de WGS posee una gama de estudios en torno a los catalizadores a ocupar, los cuales se diferencian principalmente por la temperatura de operación (la presión no es una variable determinante), destacando [16]:

- Catalizadores de hierro - cromo, cobre zinc y cobalto molibdeno: Son utilizados para temperaturas de operación menores a 300°C .
- Catalizadores en base de hierro: Para procesos que tengan una temperatura entre $350\text{-}600^\circ\text{C}$.

Es importante recalcar que dentro de los catalizadores utilizados a nivel comercial (para aumentar la conversión de CO), se destaca principalmente:

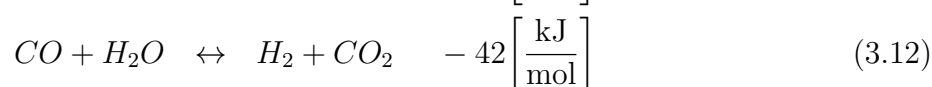
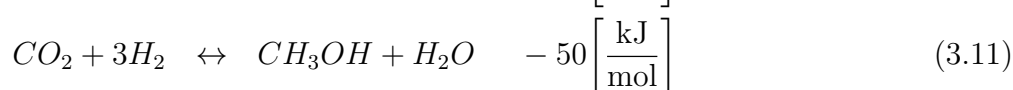
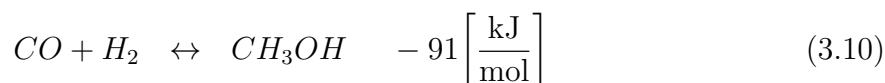
- Catalizadores de cobre: $300\text{-}510^\circ\text{C}$.
- Catalizadores cobre-zinc-óxido de aluminio: $180\text{-}270^\circ\text{C}$.

Finalmente, se destaca los últimos catalizadores, ya que como se expuso en la Sección 3.1.1, la temperatura óptima de conversión de CO es de $225\text{-}250^\circ\text{C}$, por lo que trabajar con catalizadores de

un rango de temperaturas cercanas, aumentar la velocidad de reacción (limitante a temperatura baja), y a su vez se está en la temperatura de mayor conversión conocida para la reacción (3.7).

3.3 Proceso de hidrogenación

Actualmente, la producción de metanol a nivel industrial se lleva a cabo mediante el proceso de hidrogenación de CO y CO_2 , teniendo en cuenta un catalizador del tipo $CuO/ZnO/Al_2O_3$ para el caso de un proceso de baja presión (50 bar) [21], ya que según la Ecuación (3.11), ésta aumenta la concentración de equilibrio para el metanol en el rango de presiones de 50-300 atm [16]. Entendiéndose entonces que el método de obtención de metanol se basa en el de bajas presiones, pero con presencia de catalizadores, las reacciones químicas fundamentales se resumen según:



Al ser reacciones exotérmicas, la conversión a metanol no se ve favorecida a altas temperaturas, por lo que el calor generado por las reacciones de hidrogenación debe ser continuamente retirado del sistema para que el equilibrio se vea favorecido hacia la producción de metanol.

La reducción de temperatura del proceso cinéticamente no es deseable, ya que se reduce la velocidad de reacción de hidrogenación, por lo que se genera una discrepancia en torno a la variable de temperatura. Lo anterior se soluciona si es posible operar a temperaturas altas de proceso (sobre 200°C), pero teniendo en cuenta un flujo de recirculación para lograr una mayor conversión [21]. Con respecto a estrategias en torno a las condiciones de operación de hidrogenación, éstas pueden estar cercanos a 210°C y 50 bar como presión y temperatura de operación del reactor, las cuales están dentro de los rangos de operación para un catalizador “highly active Cu/Zn/Al/Zr fibrous” [20].

3.4 Tratamiento de gases

Según los subproductos encontrados en el gas de síntesis (syn-gas) formado por el proceso de gasificación, se destacan los gases (H_2S), cianuro de hidrógeno (H_2CN) y amoníaco (NH_3). Dentro de los estudios en torno a las concentraciones permitidas de dichos compuestos en el gas de alimentación para un proceso de hidrogenación (obtención de metanol), se enfatiza principalmente

3.5 Gasificación de carbón mineral

En la práctica, existe una diversidad de gasificadores que se alimentan con carbón mineral, los cuales según sea el producto que se requiere producir, presentan variantes en su operación y diseño. Dentro de las aplicaciones a gran escala se destacan el lecho móvil y arrastrado.

Lecho móvil (LURGI - BGL)

LURGI pressure gasification es el método que en los años 90s tenía la mayor capacidad de producir gas de síntesis en comparación a los demás. La producción total de gas de síntesis de esta tecnología en aquella década, era cercana a 80 millones de metros cúbicos por día a nivel mundial [17]. Con respecto a plantas en operación, se destaca [22]:

- BGL South Heart, North Dakota, EEUU: Producción de hidrógeno de 4,7 millones de $\text{Nm}^3/\text{año}$ y la utilización de 2,1 millones de toneladas anuales de CO_2 para el proceso de “recuperación mejorada de petróleo” (EOR).
- BGL, Hulunbeier, Inner Mongolia, China: Producción de 119.000 Nm^3/h de *syn – gas*, el cual es utilizado para la síntesis de 500.000 toneladas año de amoníaco y 800.000 toneladas por año de urea.



Figura 3.3: Planta South Dakota BGL [22]

Lecho arrastrado (Koppers - Totzek, Shell, Texaco)

Dentro de las tecnologías de generación eléctrica a partir de combustibles fósiles, está el proceso IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). Este método fue la aplicación de gasificación a gran escala más común en los Estados Unidos entre 1980 y comienzo de la década de los 2000,

el cual utiliza turbinas de gas y vapor para generar electricidad, pero el gas de combustión es sustituido por gas de síntesis (syn-gas), quien es producido por el gasificador [23]. Algunas plantas destacables en el desarrollo de la tecnología IGCC, son:

- Polk power station, Florida, EEUU (vigente): presenta un gasificador tipo *ChevronTexaco*, con una alimentación de carbón bituminoso de 2200 toneladas diarias. Su potencia nominal es de 250 MW [22].
- NUON/Demkolec, Buggenum, Países bajos (cerrada): diseñada con un gasificador *Shell* que operaba con un 95% de oxígeno puro como agente gasificante, donde era alimentado en un 70% con carbón y un 30% de biomasa. La potencia nominal de la planta era de 253 MW [24].



Figura 3.4: Planta NUON/Demkolec, Buggenum [22]

Capítulo 4

Modelo Computacional

4.1 Proceso propuesto

Se plantea la ruta de proceso de gasificación, water gas shift e hidrogenación de CO_2 que se muestra en la Figura 4.1

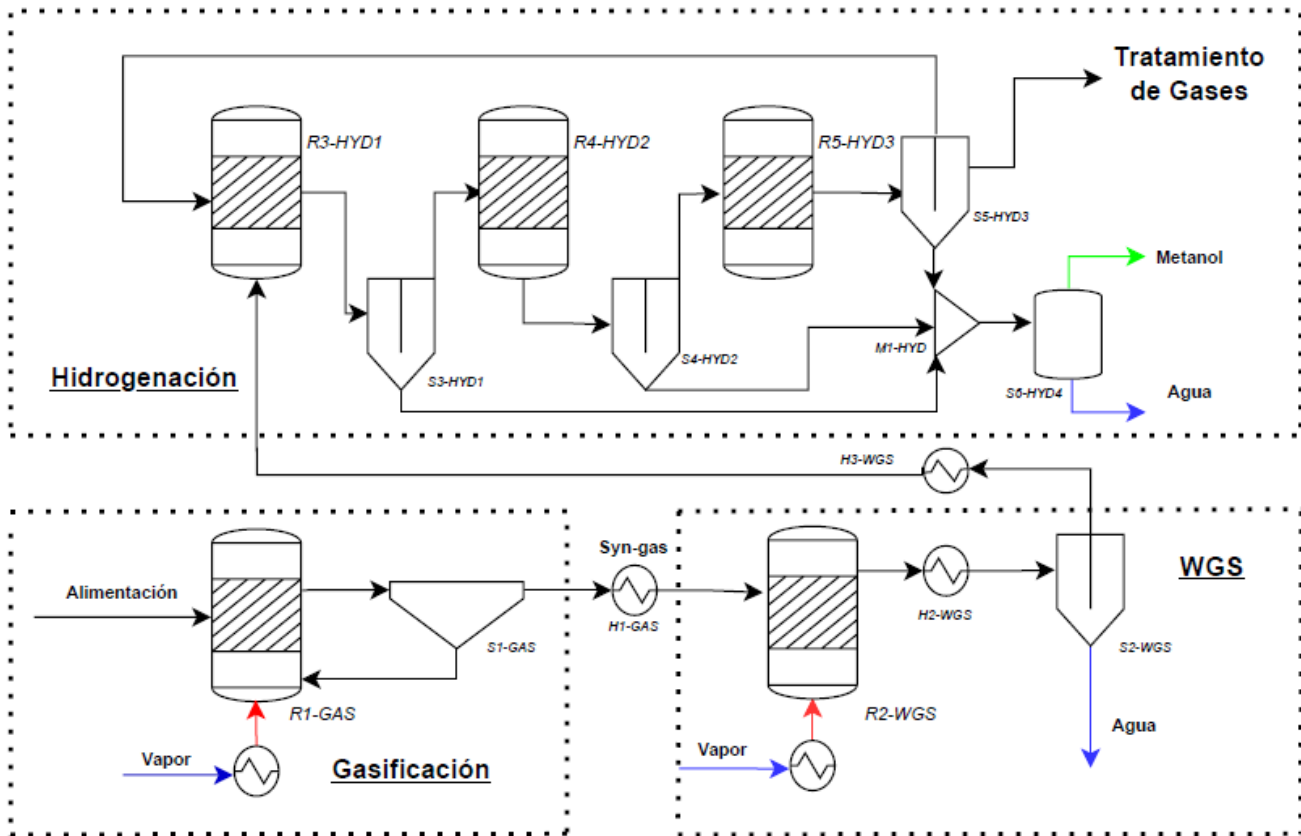


Figura 4.1: Diagrama de proceso propuesto

El software computacional seleccionado fue Aspen Plus V9. De manera general, los escenarios a evaluar para posteriormente realizar comparaciones en torno a los costos de operación y capacidad de producción de metanol, se resumen en:

- Dimensionamiento de reactores CSTR (bloque RCSTR) mediante cinéticas que obedecen a ley de potencias para etapa de gasificación, como también el dimensionamiento mediante cinéticas LHHW para reactores de flujo pistón (bloque RPLUG) en etapas WGS e Hidrogenación de CO_2 .
- Dimensionamiento de reactores CSTR mediante cinéticas de ley de potencias para gasificación y LHHW para reactores RPLUG en Hidrogenación de CO_2 .

Como es posible notar, el primer caso presenta una total concordancia en relación al diagrama del proceso adjunto la Figura 3.1, pero resulta ser de interés conocer si el bloque WGS, según las condiciones de operaciones y cinéticas predominantes, logra ser determinante para que el modelo tenga la mayor producción de metanol posible.

4.2 Configuración general ASPEN PLUS

ASPEN PLUS presenta una diversidad de paquetes termodinámicos. La configuración general utilizada se resume en:

Elección de paquete termodinámico

Actualmente, existe una diversidad de simulaciones en la plataforma en torno a la gasificación de biomasa y/o compuestos similares en composición al carbón mineral, los cuales utilizan *SRK* y el *free water method* llamado STEAMNBS [25].

Definición de componentes

Debido a que la materia prima de este proceso no se encuentran en ASPEN PLUS V9 como un *componente convencional*, se debe ingresar al software mediante la opción *no convencional*, ya que es posible mediante las opciones generales ya seleccionadas, definir mediante los valores de *proxanal* y *ultanal* su caracterización elemental y física. Es importante recalcar que el proceso a simular requiere la definición para el sólido de pirólisis de alimentación, como también la ceniza del proceso, la cual se considera un inerte para el presente estudio.

4.3 Características de alimentación

Según el contexto de la pirólisis a nivel nacional, las plantas que procesan NFUs de origen minero mediante dicho proceso, presentan un horno rotatorio (rotary kiln) como equipo principal, donde además de concordar con el equipo de pirólisis, sus temperaturas de operación no superan los 450°C. Según lo anterior, para el presente modelo se utiliza como composición de sólidos de pirólisis los estudios de análisis inmediato (*proxanal*) y análisis elemental (*ultanal*) de la Tabla 4.1, los cuales están en función del tipo de horno y temperaturas de operación de pirólisis [26].

Tabla 4.1: Caracterización de materia prima [26]

Análisis inmediato (<i>proxanal</i>)		
Moisture	3,41	%
Fixed carbon	67,47	%
Volatile Matter	16,61	%
Ash	12,51	%
Análisis elemental (<i>ultanal</i>)		
C	82,13	%
H	2,1	%
N	0,54	%
S	2,28	%
O	0	%
Ash	12,95	%

De la caracterización se destaca el contenido de carbono, el cual supera el 80% de los elementos presentes, pero en caso contrario, no existe presencia de oxígeno, lo cual significa que las reacciones de oxidación en gasificación no sean predominantes para el gas a producir.

4.4 Modelo de gasificación

4.4.1 Supuestos y condiciones de operación

Como supuestos para la modelación del proceso de gasificación, se tiene en cuenta:

- Modelo en estado estacionario.
- Sistema adiabático (no existe pérdida de calor con el ambiente).
- Existe descomposición total de sólido de pirólisis en bloque R_{yield} .
- 100% del azufre se convierte en H_2S (bloque R_{Stoic}).

- El nitrógeno se considera inerte.
- Sistema a temperatura y presión constante.

Las condiciones de operación del reactor de gasificación se resume en:

- Temperatura de reactor: 800°C.
- Presión de operación: 1 bar.

Finalmente, el presente modelo no contempla la fluidodinámica requerida para modelar un reactor de lecho fluidizado (CFB), ya que dentro de los parámetros necesarios para realizar dicha simulación se requiere un estudio y caracterización de las partículas del sólido de pirólisis, como también variables de operación de fluidización.

4.4.2 Descomposición de sólido de pirólisis

De acuerdo a los estudios expuestos en la Sección 4.3, la caracterización elemental (*ultanal*) y la proximal (*proxanal*) son requeridas para definir un compuesto no convencional mediante las opciones que presenta ASPEN PLUS V9. Como es posible definir un componente no convencional, resulta necesario descomponer dicho componente en compuestos que puedan ser incorporados en las reacciones de gasificación, por lo que se propone la siguiente rutina FORTRAN en un bloque RYield para conseguir la descomposición del sólido de pirólisis a una forma molecular:

Rutina Fortran

```

FAC=(100-MOIST)/100
H2O=MOIST/100
ASH=ULTI(1)/100*FAC
C=ULTI(2)/100*FAC
H2=ULTI(3)/100*FAC
N2=ULTI(4)/100*FAC
S=ULTI(6)/100*FAC

```

4.4.3 Bloques RCSTR

El bloque RCSTR, como se puede deducir de su nombre, es la proyección de un reactor CSTR teórico en ASPEN PLUS V9. Como se define este tipo de reactores de forma teórica, el bloque RCSTR toma en cuenta que la composición del reactor es en todo momento igual a la composición del producto obtenido en él [27]. Con respecto a los datos mínimos necesarios para utilizar dicho bloque, son principalmente las reacciones involucradas en el proceso, el modelo de cinéticas a elegir y el volumen del reactor a simular (dimensionamiento explicado en capítulos posteriores).

4.4.4 Cinéticas POWERLAW

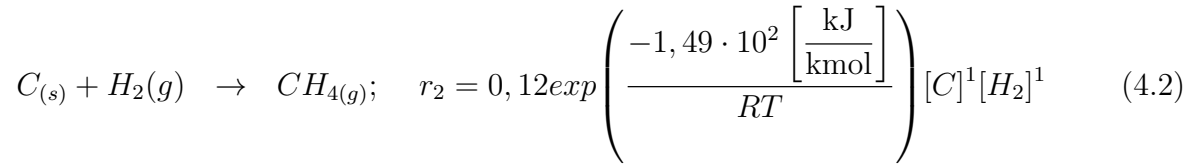
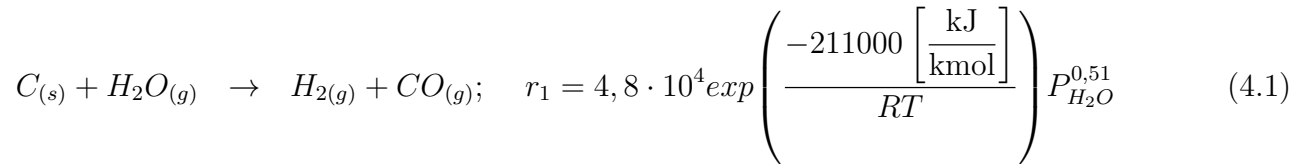
Las reacciones tipo POWERLAW, pueden ser utilizadas en los bloques RPLUG, RCSTR y RBatch, donde requieren como datos de ingreso los siguientes parámetros [28]:

- Definir el tipo y la estequiometría de las reacciones.
- Introducir parámetros cinéticos o de equilibrio.

Se postulan las siguientes reacciones fundamentales según un agente gasificante de vapor de agua:

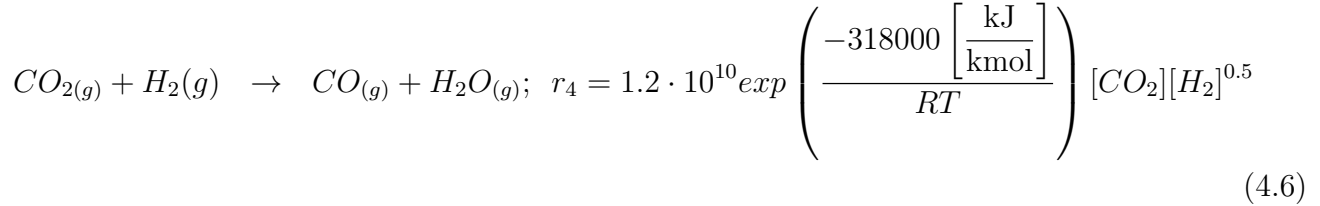
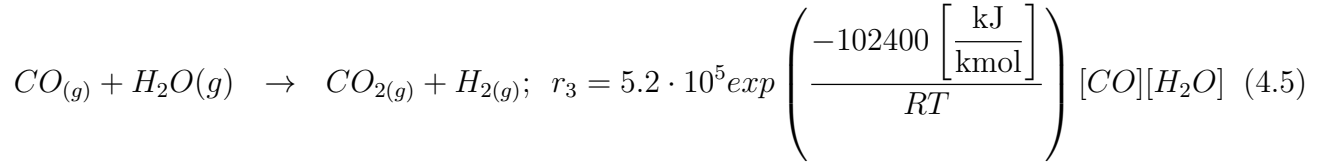
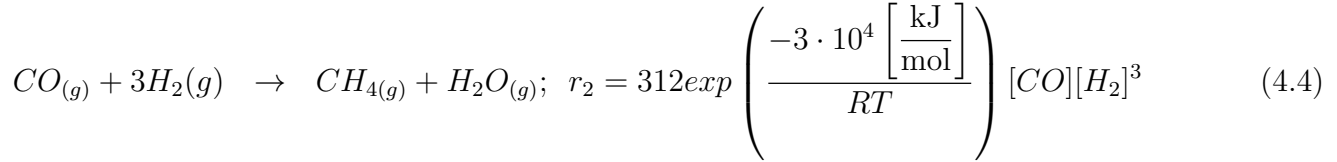
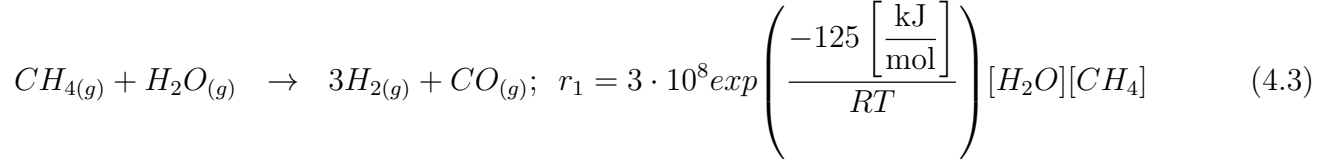
Reacciones heterogéneas

En primer lugar, asumiendo que las reacciones heterogéneas son irreversibles (se consume el carbono de sólido de pirólisis), como también que solo se contempla como agente gasificante el vapor de agua, se puede concluir que las reacciones de oxidación no son fundamentales para el modelo (es nula la concentración inicial de oxígeno en alimentación). Las reacciones y cinéticas son [29, 30]



Reacciones homogéneas

Recordando que existen reacciones entre los productos obtenidos de las reacciones heterogéneas y el agente gasificante, se destacan las siguientes reacciones [31, 25, 29, 29] :



4.4.5 Modelo computacional gasificación

Según las cinéticas consideradas, como también el número de reacciones que ocurren de manera simultánea, puede resultar un tanto engorroso a la hora de estudiar el proceso de forma sincrónica, por consiguiente se propone simular 2 reactores en serie mediante bloques RCSTR con igualdad de volúmenes [32]. De esa manera, es posible fijar para el primer reactor la conversión de carbono (X_C) de entrada como variable de interés (reacciones heterogéneas), para posteriormente en el segundo reactor fijar las concentraciones de CO_2 y H_2 como función objetivo (reacciones homogéneas).

- Temperatura de operación: 250°C.
- Presión de operación: 1 bar.

4.5.2 Bloque RPLUG

Al ser el bloque de ASPEN PLUS que simula un reactor flujo pistón, la composición de éste varía respecto a su longitud. Las ecuaciones que describen su comportamiento implican la integración de términos de composición y velocidad a lo largo del reactor[28], por lo tanto, el dimensionamiento tiene que tener en cuenta su longitud, número de tubos y dimensiones de estos.

4.5.3 Cinéticas LHHW

Para cinéticas que contemplan mecanismos de adsorción y reacciones químicas, el modelo de Langmuir-Hinshelwood (LHHW) relaciona las presiones parciales y concentraciones del gas que entra en contacto con la superficie de un catalizador, lo cual conlleva a determinar una velocidad de reacción[28]. El modelo de cinéticas anterior es utilizado en procesos de WGS e hidrogenación de CO_2 , ya que ambos presentan catalizadores en operación. La forma general de las cinéticas LHHW se resumen en [27]:

$$rate = \frac{(kinetic\ factor)(driving\ force)}{(adsorption\ term)} \quad (4.7)$$

$$Adsorption\ term = \left[\sum K_i \left(\prod C_i^{\nu_i} \right) \right]_j^m \quad (4.8)$$

$$Kinetic\ factor = k \left(\frac{T}{T_0} \right) \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (4.9)$$

$$Driving\ force = K_1 \left(\prod C_i^{\nu_i} \right) - K_2 \left(\prod C_j^{\nu_j} \right) \quad (4.10)$$

Para el caso de la reacción de WGS, la expresión de velocidad de reacción del hidrógeno se expresa según:

$$r_{H_2} = \frac{k_{12}P_{CO}P_{H_2O} - k_{13}P_{CO_2}P_{H_2}}{(1 + k_8P_{CO} + k_9P_{H_2O} + k_{10}P_{CO_2} + k_{11}P_{H_2})^2} \quad \left[\frac{mol}{kg_{cat}s} \right] \quad (4.11)$$

Para el presente modelo computacional, se utilizaron los siguientes valores para los parámetros requeridos por las cinéticas LHHW [33] mostrados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Parámetros de cinética LHHW proceso WGS

Parámetros LHHW WGS		
k8	A8	-9,4051
	B8	8497,71
k9	A9	12,0839
	B9	-10666,3
k10	A10	-9,4051
	B10	8497
k11	A11	-18,9117
	B11	9971,13
k12	A12	13,2049
	B12	-8074,33
k13	A13	17,2409
	B13	-12474,3

4.5.4 Modelo computacional WGS

El modelo de WGS se resume en una línea principal de entrada *syn – gas* (salida del proceso de gasificación), como también en la línea de entrada de vapor de agua, el cual es la variable del proceso para obtener una composición de salida en función de un parámetro de estudio (*SN* o pruebas de sensibilidad de producción óptima de metanol). El modelo en ASPEN PLUS se resume en la Figura 4.3.

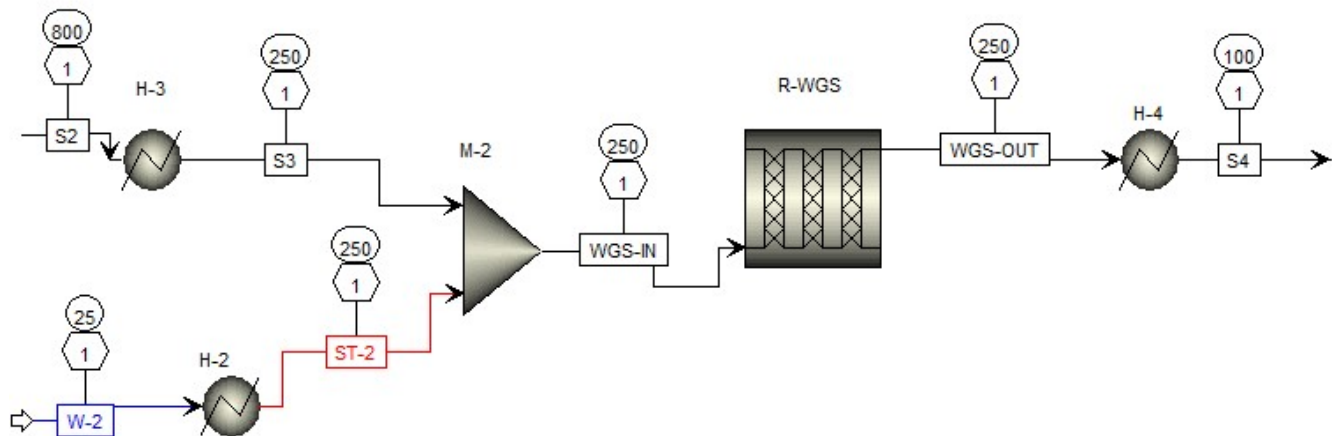


Figura 4.3: Flowsheet del proceso WGS

Si bien es útil saber que es necesario obtener un valor de *SN* cercano a 2, hay ocasiones en que no es posible obtener dicho valor (por no poseer otras reacciones químicas en el modelo), por lo

tanto, es posible basarse en el criterio del cociente molar entre hidrógeno y dióxido de carbono de 3:1; o , por otro lado, calcular el flujo de vapor de agua de ingreso a WGS como variable para lograr la mayor producción de metanol posible.

4.6 Modelo de hidrogenación

4.6.1 Supuestos y condiciones de operación

- Modelo en estado estacionario.
- Sistema adiabático (no existe pérdida de calor con el ambiente).
- Se toma en cuenta las reacciones de hidrogenación de dióxido de carbono, monóxido de carbono y WGS de las ecuaciones (3.10) a (3.12).
- Temperatura de operación: 210°C.
- Presión de operación: 50 bar.

4.6.2 Cinéticas LHHW

Con respecto a las cinéticas LHHW, estas contemplan las 3 reacciones predominantes del proceso de hidrogenación de dióxido de carbono, donde las ecuaciones a ingresar a la plataforma ASPEN PLUS se comprenden como:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} - k_6 P_{H_2O} P_{CH_3OH} P_{H_2}^{-2}}{\left(1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0.5} + k_4 P_{H_2O}\right)^3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}} \right] \quad (4.12)$$

$$r_{H_2O} = \frac{k_5 P_{CO_2} - k_7 P_{H_2O} P_{CO} P_{H_2}^{-1}}{\left(1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0.5} + k_4 P_{H_2O}\right)^1} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}} \right] \quad (4.13)$$

Mientras que los valores de parámetros [32] son mostrados en la Tabla 4.3.

Finalmente, el dimensionamiento y los flujos de vapor de agua en el proceso de WGS determina en mayor parte el desempeño del proceso de hidrogenación, debido a que dan la proporción molar entre los reactantes principales del proceso de obtención de metanol. Se destaca que existe una línea de recirculamiento para aumentar la conversión de dióxido de carbono, que para este modelo, se contempló en un 90% de reflujo neto.

Capítulo 5

Análisis de resultados

Para el desarrollo del presente capítulo, se tiene como flujo de alimentación 1000 kg/h de sólido de pirólisis a procesar.

5.1 Dimensionamiento de equipos principales

5.1.1 Reactor de gasificación

Considerando reacciones químicas predominantes para el proceso de gasificación, cinéticas POWER-LAW expuestas y también la composición de entrada del sólido de pirólisis, se debe tener en cuenta que existen al menos dos funciones objetivo para llevar a cabo el cálculo de dimensionamiento, las cuales se resumen según:

- Reactor 1 (RGAS-1): Se busca obtener una conversión del 100% para el carbono de entrada.
- Reactor 2 (RGAS-2): Obtener un SN cercano al de condición ideal (simulación con respecto a un bloque RGibbs).

Se obtienen los valores correspondientes de la evolución de la conversión de carbono en función del agente gasificante mostrado en la Figura 5.1.

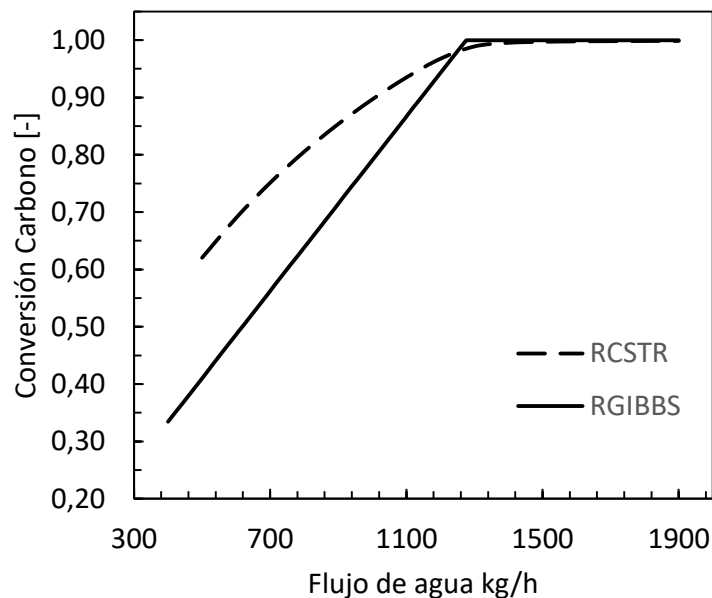


Figura 5.1: Evolución de conversión de carbono en gasificador

Según los resultados expuestos, es posible lograr la condición de idealidad para la conversión de carbono (valores cercanos a 1) si se considera un flujo de vapor de agua de 1870 kg/h para un reactor de 22.000 L. Es necesario recalcar que los valores de conversión deben ser estudiados para un volumen de reactor determinado (es un requerimiento del bloque RCSTR), por lo que es necesario expresar que se realizaron iteraciones de forma manual en la herramienta computacional, logrando que para dicho volumen, los valores del flujo de agente gasificante tuviesen ordenes de magnitud cercanas al ideal. Con respecto al estudio del dimensionamiento del bloque RCSTR, este se centró en torno a la proporción SN de salida del proceso de gasificación (composiciones de salida de RGAS-2), donde se obtuvo para diversos valores de volumen de reactor. Esto se puede apreciar en la Figura 5.2.

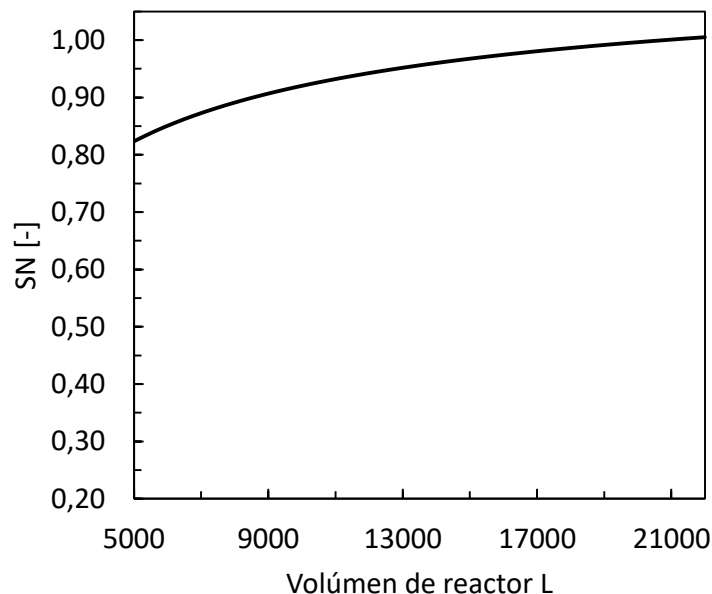


Figura 5.2: Dimensionamiento de gasificador

Según los resultados, se obtiene un valor de SN cercano a la idealidad si se tiene un reactor de 22.000 L, como también un flujo de agente gasificante de 1870 kg/h.

Tabla 5.1: Resumen de resultados gasificador

Resultados de Gasificador		
Volumen de reactor	22.000	L
Flujo de A.Gasificante	1870	kg/h

5.1.2 Reactores WGS-hidrogenación

En el presente trabajo no se contempló el dimensionamiento de los bloques RPLUG para los procesos WGS e Hidrogenación, pero se utilizaron dimensiones expuestas en simulaciones de ASPEN PLUS V9 destinadas a la producción de metanol a partir de NFUs mineros [33], ya que las composiciones de la alimentaciones son comparables a nivel elemental, presenta un agente gasificante en su totalidad de vapor de agua, como también la magnitud del flujo de alimentación es idéntico. Las dimensiones para cada reactor se resumen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Resumen dimensionamiento bloques RPLUG

Bloque	Proceso	Bloque	Dimensiones
R2-WGS	WGS	Rplug	L=12 m ; Dt=6.35 cm, Nt=9280
R3-HYD1	Hidrogenación	Rplug	L=5 m ; Dt=2.54 cm, Nt=7200
R4-HYD2	Hidrogenación	Rplug	L=5 m ; Dt=2.54 cm, Nt=7200
R5-HYD3	Hidrogenación	Rplug	L=5 m ; Dt=2.54 cm, Nt=7200

5.2 Estrategias de producción de metanol

Según el modelo planteado en la Sección 4.1, la existencia del proceso de WGS otorga una proporción estequiométrica de hidrógeno favorable para el gas de entrada del proceso de hidrogenación, pero no es un proceso indispensable para obtener dicho producto, por lo cual, se procede a exponer dos estrategias de producción donde se destaca:

- i. Estrategia I: Producción de metanol considerando proceso WGS.
- ii. Estrategia II: Producción de metanol sin considerar proceso WGS.

Al comparar las estrategias expuestas, se puede cuantificar la relevancia del proceso de WGS en la producción de metanol, ya que posteriormente se expone un análisis de costos en relación a su implementación.

5.2.1 Producción de metanol considerando WGS

Balances en proceso de Gasificación

Considerando un flujo de alimentación de 1000 kg/h, con un flujo de agente gasificante (vapor de agua) de 1870 kg/h, lo que conlleva una razón de 1,87 kg H_2O /kg SP , el flujo de alimentación del proceso de gasificación se resume en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Flujo de entrada a gasificación, estrategia I

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h
H_2	19	0,01	9
CH_4	0	0,00	0
CO	0	0,00	0
CO_2	0	0,00	0
O_2	0	0,00	0
H_2S	0	0,00	0
H_2O	1904	0,67	106
C	793	0,28	66
ASH	125	0,04	-

Debido a la composición inicial del sólido de pirólisis, como también el agente gasificante (vapor de agua), las concentraciones de oxígeno y óxidos de carbono son nulos, ya que no se contemplaron los productos producidos en la etapa de pirólisis de dichos sólidos. Posterior a las reacciones de gasificación, se obtiene un gas de salida con las composiciones de la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Flujo de salida gasificación, estrategia I

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h
H_2	133	0,05	66
CH_4	73	0,03	5
CO	1604	0,56	57
CO_2	183	0,06	4
O_2	0	0,00	0
H_2S	0	0,00	0
H_2O	723	0,25	40
C	1	0,00	0
ASH	125	0,04	-

Finalmente, es posible observar que las concentraciones de salida de H_2S es no nula, ya que el modelo planteado propone un separador ideal que retira dichos compuestos nocivos al proceso de hidrógeno hacia el proceso de RECTISOL.

Balances en proceso de WGS

La etapa WGS es un proceso que potencia la reacción presente en la Ecuación (3.7), debido a la existencia de catalizador y una disminución a la temperatura (250°C) para desplazar el equilibrio hacia la producción de hidrógeno. Con respecto a obtener el flujo de agua óptimo, se empleo un test de sensibilidad de la plataforma ASPEN PLUS, donde se basó principalmente en la iteración

de diferentes valores de flujo de ingreso de agua, fijando como variable objetivo el flujo de metanol de salida del modelo, resultando en la Figura 5.3.

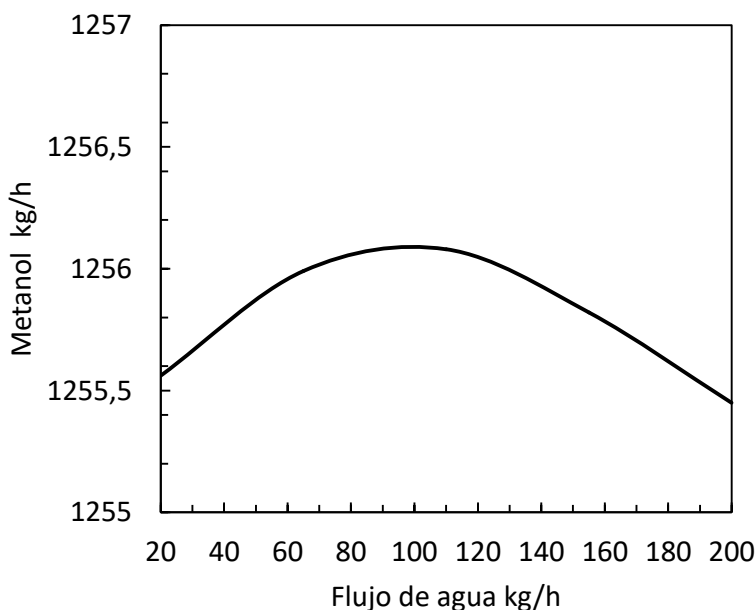


Figura 5.3: Prueba de sensibilidad en proceso WGS

Según la Figura 5.3, el flujo de ingreso no es determinante en la producción de metanol, pero se concluye que la magnitud de dicho flujo a ingresar al modelo de ASPEN PLUS V9 es 110 kg/h. Considerando lo anterior, la composición del gas de ingreso al proceso de WGS se resume en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Flujo de entrada WGS, estrategia I

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	133	0,05	66	0,37
CH_4	73	0,03	5	0,03
CO	1604	0,57	57	0,32
CO_2	183	0,06	4	0,02
O_2	0	0,00	0	0,00
H_2S	0	0,00	0	0,00
H_2O	833	0,29	46	0,26
CH_3OH	0	0,00	0	0,00

Con respecto con el modelo de separador ideal de salida de gasificador, el ingreso de compuestos nocivos para el proceso de hidrógeno son nulos en la entrada de WGS, por ende se concluye que dicho bloque tiene sentido físico. Por otro lado, el flujo de agua de ingreso es superior a 110 kg/h,

ya que existe un ingreso en exceso de vapor de agua en la etapa de gasificación (se buscaba la máxima conversión de carbono). Con respecto a las composiciones de salida del proceso de WGS, se obtuvo la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Flujo de salida WGS, estrategia I

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	178	0,06	88	0,49
CH_4	73	0,03	5	0,03
CO	984	0,35	35	0,20
CO_2	1158	0,41	26	0,15
O_2	0	0,00	0	0,00
H_2S	0	0,00	0	0,00
H_2O	433	0,15	24	0,13
CH_3OH	0	0,00	0	0,00

Con respecto a las composiciones de salida, se obtiene una conversión de CO de 40% y un ratio de $H_2 : CO_2$ de 3,34:1, lo cual supera el valor recomendado por relaciones estequiométricas anteriormente expuestas, ya que el ingreso de vapor de agua en WGS fue en función de la mayor producción de metanol, y no el de tener un cociente de 3:1 [20].

Balances en proceso de hidrogenación

Siendo el modelo de proceso de hidrogenación expuesto en la Figura 4.4, el cual considera un esquema de tres reactores RPLUG en serie, que, a su vez, por cada uno se presenta un separador ideal que separa el metanol y agua generada del gas producido, para, de esta manera, aumentar la producción de metanol (favorece el equilibrio hacia los productos), además de un flujo de recirculación de 90% de los gases de salida para el proceso (posterior a la separación de metanol), se tiene el flujo de alimentación y de salida para el proceso mostrado en las tablas 5.7 y 5.8 respectivamente.

Tabla 5.7: Flujo de entrada hidrogenación, estrategia I

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	226	0,02	112	0,30
CH_4	73	0,01	5	0,01
CO	1417	0,13	51	0,13
CO_2	9125	0,84	207	0,55
O_2	0	0	0	0
H_2S	0	0	0	0
H_2O	0	0	0	0
CH_3OH	0	0	0	0

Tabla 5.8: Flujo de salida hidrogenación, estrategia I

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0
CO	0	0	0	0
CO_2	0	0	0	0
O_2	0	0	0	0
H_2S	0	0	0	0
H_2O	112	0,08	6	0,14
CH_3OH	1269	0,92	40	0,86

Para realizar un estudio en base a la conversión de hidrógeno, se debe considerar que se tiene un 90% de recirculación al proceso, por lo que se considera como flujo de salida del proceso de hidrogenación la línea de “GAS-OUT” Figura 4.4, la cual presenta la composición molar y flujos molares de la Tabla 5.9.

Tabla 5.9: Composiciones de flujo de salida de gases de salida “GAS OUT”, estrategia I

Compuesto	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	3	0,09
CH_4	5	0,15
CO	2	0,06
CO_2	20	0,69
O_2	0	0
H_2S	0	0
H_2O	0	0
CH_3OH	0	0

Teniendo en cuenta los valores de hidrógeno de salida del proceso global de hidrogenación con respecto al flujo de gas de salida de WGS, la conversión final obtenido es de 97%. Dicha conversión es posible de justificar debido al alto porcentaje de recirculación del flujo de salida del reactor de hidrógeno, como también la operación de separadores en la salida de cada reactor, debido a que favorecen el desplazamiento de la reacción hacia los productos.

Balances generales: Estrategia I

Si se realiza un balance de frontera global del modelo simulado en la plataforma computacional ASPEN PLUS V9, se debe estudiar los flujos de agua de entrada y salida, la potencia requerida, como también el flujo nominal de producto objetivo (metanol) del proceso. El resumen de dichos balances es el mostrado en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10: Balance general de proceso, estrategia I

Agua (in)	1435	kg/h
Sólido de pirólisis (in)	1000	kg/h
Metanol (out)	1269	kg/h
H_2 (out)	5	kg/h
CO_2 (out)	48	kg/h
CO (out)	885	kg/h

Los valores de agua de ingreso general se justifica según el balance hídrico de la Tabla 5.11.

Tabla 5.11: Balance hídrico del proceso, estrategia I

H_2O (in)	1980	kg/h
H_2O (out)	545	kg/h
H_2O neto	1435	kg/h

Con respecto a la potencia requerida del proceso mostrada en la Tabla 5.12, se destaca que la sección que requiere la mayor proporción de potencia es la gasificación, ya que presenta una temperatura de operación elevada (800°C) en comparación a los otros bloques, como también cuenta con reacciones químicas endotérmicas (no ocurre con los demás bloques). Por otro lado, los bloques que generan vapor para los procesos de WGS y gasificación presentan el 62% de la potencia requerida por la gasificación.

Tabla 5.12: Potencia neta de proceso general, estrategia I

Bloque	Magnitud	Unidad
Calentador	1327	kW
Gasificador	2111	kW
WGS	-243	kW
Hidrogenación	-1061	kW
Potencia neta	2135	kW

Finalmente, es posible expresar los resultados globales en torno a la alimentación de sólidos de pirólisis de NFUs de entrada, destacando los valores de la Tabla 5.13.

Tabla 5.13: Métricas de proceso general, estrategia I

Agua requerida	1,4	kg H_2O /kg SP
Metanol producido	1,3	kg CH_3OH /kg SP
Energía requerida	2,1	kWh/kg SP

Es importante recalcar que dichos valores de agua y energía requeridos no contemplan servicios de equipos secundarios, como tampoco los insumos del tratamiento de gases (RECTISOL), por lo que representan una aproximación de la alimentación requerida para las reacciones químicas, cinéticas y bloques utilizados en la simulación.

5.2.2 Producción de metanol prescindiendo WGS

Balances en proceso de gasificación

Recordando que la etapa de WGS es un proceso que modifica la proporción molar de salida del proceso de gasificación, el flujo de alimentación de agente gasificante para la presente estrategia II se obtiene, mediante una prueba de sensibilidad en función de lograr la mayor cantidad de metanol posible (asumiendo las dimensiones idénticas de cada bloque, como condiciones de operación constantes). Con respecto a la prueba de sensibilidad, se obtuvo para este caso lo presentado en la Figura 5.4.

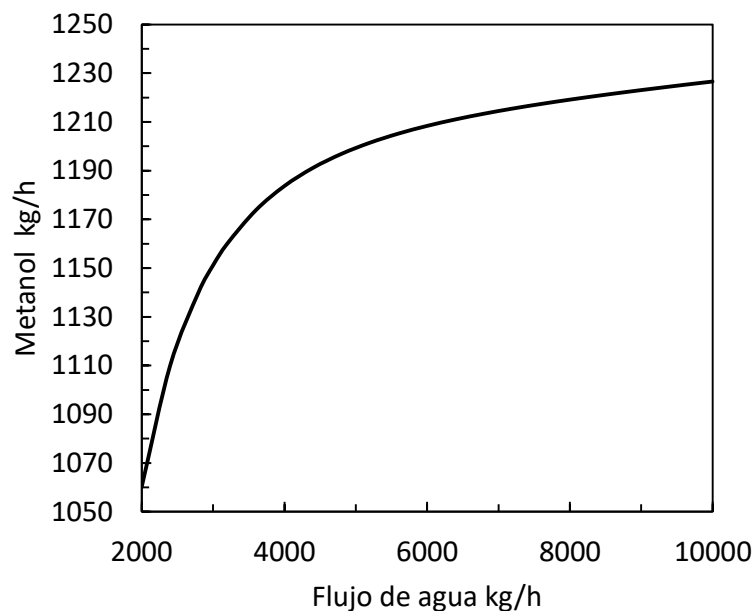


Figura 5.4: Prueba de sensibilidad gasificación, estrategia II

Es posible observar en la Figura 5.4 un valor máximo de 1230 kg/h de producción de metanol con un flujo de agua de ingreso como agente gasificante de 10.000 kg/h. Dicho valor excede con creces los flujos de alimentación tanto para dimensionamiento de gasificador, como también para la estrategia I. Debido a lo anterior, se determinó que se opera con un flujo de agente gasificante de 3000 kg/h, donde si bien representa ser un 59% superior al flujo de agua requerido por la estrategia I, es posible garantizar una producción de metanol cercana a 1160 kg/h.

Teniendo lo anterior en consideración, los flujos de entrada y salida del proceso de gasificación se resumen en las tablas 5.14 y 5.15 respectivamente.

Tabla 5.14: Flujo de entrada a gasificación, estrategia II

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h
H_2	19	0,00	9
CH_4	0	0,00	0
CO	0	0,00	0
CO_2	0	0,00	0
O_2	0	0,00	0
H_2S	0	0,00	0
H_2O	3034	0,76	168
C	793	0,20	66
ASH	125	0,03	-

Tabla 5.15: Flujo de salida a gasificación, estrategia II

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h
H_2	148	0,04	73
CH_4	41	0,01	3
CO	1626	0,41	58
CO_2	239	0,06	5
O_2	0	0,00	0
H_2S	0	0,00	0
H_2O	1793	0,45	100
C	1	0,00	0
ASH	125	0,03	-

Balances en proceso de hidrogenación

Considerando un proceso de gasificación, el cual tiene un flujo de agente gasificante en función de la producción final de metanol (prueba de sensibilidad), los resultados para la frontera global del proceso de hidrogenación se resumen en las tablas 5.16 y 5.17 respectivamente.

Tabla 5.16: Flujo de entrada hidrogenación, estrategia II

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	158	0,02	78	0,20
CH_4	41	0,00	3	0,01
CO	7121	0,73	254	0,65
CO_2	2368	0,24	54	0,14
O_2	0	0	0	0
H_2S	0	0	0	0
H_2O	0	0	0	0
CH_3OH	0	0	0	0

Tabla 5.17: Flujo de salida hidrogenación, estrategia II

Compuesto	Flujo másico kg/h	Fracción másica -	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	0	0,00	0	0,00
CH_4	0	0,00	0	0,00
CO	0	0,00	0	0,00
CO_2	0	0,00	0	0,00
O_2	0	0,00	0	0,00
H_2S	0	0,00	0	0,00
H_2O	1	0,00	0	0,00
CH_3OH	1163	1,00	36	1,00

Para conocer la conversión total del hidrógeno, se debe conocer el flujo molar del compuesto en la línea de salida del proceso “GAS OUT”, como también el hidrógeno producido por el reactor de gasificación. Los resultados obtenidos por el flujo de salida se resume según la Tabla 5.18.

Tabla 5.18: Composiciones de flujo de salida de gases de salida “GAS OUT”, estrategia II

Compuesto	Flujo molar kmol/h	Fracción molar -
H_2	1	0,02
CH_4	3	0,08
CO	22	0,72
CO_2	5	0,18
O_2	0	0
H_2S	0	0
H_2O	0	0
CH_3OH	0	0

El resultado de la conversión del hidrógeno del proceso de hidrogenación resultó ser de 99%, ya que se considera al igual que la estrategia I, un recirculamiento de un 90% del flujo total producido por el reactor R5-HYD3 (Figura 4.1), además de poseer la estrategia de extracción de productos de cada reactor RPLUG, lo que significa desplazar el equilibrio químico hacia la síntesis de metanol en la siguiente etapa.

Balances generales: Estrategia II

Al igual que en la estrategia I, se obtienen los balances generales para los componentes de interés, donde se destacan las cantidades principales en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19: Balance general de proceso, estrategia II

Agua (in)	1206	kg/h
Sólido de pirolisis (in)	1000	kg/h
Metanol (out)	1163	kg/h
H_2 (out)	1	kg/h
CO_2 (out)	611	kg/h
CO (out)	237	kg/h

Es posible concluir que existe una disminución en el hidrógeno excedente del proceso de hidrogenación, ya que se desplazó de 5 kg/h a 1 kg/h (factor positivo a recalcar). Por otro lado, a

pesar de poseer un flujo de entrada superior de agente gasificante en comparación a la estrategia I, se obtiene un flujo neto menor de recurso hídrico, ya que se recupera en mayor magnitud justo en la entrada de la etapa de hidrogenación. Lo anterior se visualiza según el siguiente balance en la Tabla 5.20.

Tabla 5.20: Balance de agua del proceso, estrategia II

H_2O (in)	3000	kg/h
H_2O (out)	1794	kg/h
H_2O neto	1206	kg/h

Con respecto al balance de potencia, este se resume para las etapas principales y bloques de calentamiento de flujos de servicio y/o entrada a procesos, como se aprecia en la Tabla 5.21.

Tabla 5.21: Balance de energía de proceso, estrategia II

Bloque	Magnitud	Unidad
Calentador	2072	kW
Gasificador	2225	kW
WGS	0	kW
Hidrogenación	-1018	kW
P total	3279	kW

Finalmente, las métricas en relación a la magnitud de sólido de pirólisis a procesar en el modelo se resumen en la Tabla 5.22.

Tabla 5.22: Métricas de proceso general, estrategia II

Agua requerida	1,2	kg H_2O /kg SP
Metanol producido	1,2	kg CH_3OH /kg SP
Energía requerida	3,3	kWh/kg SP

Análisis comparativo de resultados

Si se realiza una comparación entre las estrategias, es posible observar que la estrategia II presenta un escenario aparentemente desfavorable desde el punto de vista de la operación, ya que su

contraparte presenta una producción en un 9% superior, además de presentar un consumo eléctrico superior en un 54%. Por otro lado, al tener en cuenta una recuperación de un 100% para el agua de proceso, la estrategia II presenta un consumo neto menor en un 19 % que la requerida por su competencia. Ambas se comparan en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23: Análisis comparativo de estrategias de proceso

Métrica de interés	Estrategia I	Estrategia II	Unidad
Agua requerida	1,44	1,21	kg H_2O /kg SP
Metanol producido	1,27	1,16	kg CH_3OH /kg SP
Energía requerida	2,13	3,28	kWh/kg SP

Si se propuso una alimentación de agente gasificante superior al requerido para lograr la condición de equilibrio, y así establecer una conversión total de carbono en el reactor de gasificación en la estrategia II, los resultados obtenidos para un flujo de agente gasificante en condición de equilibrio sin poseer un bloque de WGS, se muestra en la Tabla 5.24.

Tabla 5.24: Análisis de proceso en condición de equilibrio

Métricas del modelo		
Agua requerida	1,15	kg H_2O /kg SP
Metanol producido	1,05	kg CH_3OH /kg SP
Energía requerida	2,41	kWh/kg SP

Los resultados expuestos en la Tabla 5.24 demuestran que la estrategia II, utilizando las mismas condiciones de operación (temperatura y presión), catalizadores y dimensiones de equipos principales / secundarios, logra una producción en un 11% superior a la condición de equilibrio, lo que garantiza la conversión total de carbono en el reactor ya dimensionado por la herramienta computacional. Finalmente, las estrategias anteriormente expuestas, deben ser estudiadas desde el punto de análisis de costos fijos y operacionales.

5.3 Análisis económico de costos

Se procede a realizar un estudio económico con el fin de cuantificar el costo operacional y costos fijos del modelo implementado. Se usan los siguientes supuestos y/o metodologías:

- Valor de las materias primas: Se utilizan valores históricos desde año 2018 para cada caso.
- Sólido de pirólisis de NFUs: Se asume un valor de mercado de carbón mineral.
- Energía requerida: Es estimada en base a kWh de energía eléctrica en Chile.
- Estimación de bloques principales: Se utiliza la herramienta ASPEN PLUS ECONOMICS para determinar los costos de equipos principales para los bloques RCSTR y RPLUG para cada estrategia.
- Actualización de costo de equipos principales: Se procede a utilizar los valores CEPCI para obtener un valor estimado cercano al que se encontraría dicho equipo en 2023.

Finalmente, el costo operacional y capital fijo requerido para el tratamiento de gases está contenido en el presente estudio económico, pero no su dimensionamiento (valores en relación a bibliografía y/o flujos de producción de metanol de la simulación que se esté estudiando).

5.3.1 Costos capitales fijos (capex)

Dentro del presente estudio de costos capitales fijos, se debe tener en cuenta que el dimensionamiento de equipos principales está en función de los flujos de alimentación [34], por lo que si no se contara con una plataforma de calculo de costos de diseño de equipos mediante ASPEN PLUS V9, se debiese tener en consideración la siguiente relación:

$$\text{Costo Equipo}_2 = \text{Costo Equipo}_1 \left(\frac{\text{Capacidad Equipo}_2}{\text{Capacidad Equipo}_1} \right)^n \quad (5.1)$$

El exponente “n”, depende de cada equipo en cuestión.

Dicha expresión en este caso es utilizada particularmente para la cuantificación de RECTISOL, debido a que los valores de costo de equipo principal son capaces de obtener directamente de ASPEN. Si bien existe un costo de adquisición, estos se deben actualizar al presente año 2023 (los valores están contextualizados en el año 2016). Los resultados para cada bloque, se resumen en la Tabla 5.25

Tabla 5.25: Costos fijos 2016 equipos principales

Bloque	Costo USD	Referencia
R-MET1	\$1.116.900	2016
R-WGS	\$4.176.611	2016
RGAS-1	\$467.100	2016

Con respecto al costo del proceso de tratamiento de gases RECTISOL, éste es posible de obtener mediante relaciones bibliográficas de escalamiento de plantas existentes. Para realizar dicho escalamiento se debe tomar en cuenta el flujo de salida del gasificador (syn-gas), con un valor de factor de escala de 0,67 [35]. Los resultados para el escalamiento de la planta de tratamiento de gases es distinto para cada estrategia, por lo tanto los resultados de cada caso se detalla en las tablas 5.26 y 5.27 respectivamente.

Tabla 5.26: Costo capital fijo RECTISOL, estrategia I

Rectisol	Flujo syn-gas m ³ /h	Costo USD (2007)
Planta	200.000	\$28.800.000
Escalado	15.364	\$5.160.188

Tabla 5.27: Costo capital fijo RECTISOL, estrategia II

Rectisol	Flujo syn-gas m ³ /h	Costo USD (2007)
Planta	200.000	\$28.800.000
Escalado	21.319	\$6.426.585

Se destaca un costo de inversión superior para la estrategia II, debido que el flujo de syn-gas producido por la etapa de gasificación es proporcional a ingreso de agente gasificante, que para dicho caso es un 59% superior en relación a su estrategia contraria.

Con respecto a la actualización de los costos para 2023, esto se basa en relación al índice CEPCI (Chemical engineering plant cost index), de la revista “Chemical engineering”, que desde el año 2002, se basa en el promedio ponderado de 41 PPI (índices industriales y de productos básicos) y 12 índices de costos laborales [36]. La Tabla 5.28 resume dichos valores como:

Tabla 5.28: Valores índices CEPCI

CEPCI	Valor
2007	525
2016	542
2021	754
2022	821
2023	799

La relación para obtener una actualización del costo de diseño de un equipo según lo anterior, se basa en:

$$\text{Costo}_b = \text{Costo}_a \left(\frac{\text{CEPCI}_b}{\text{CEPCI}_a} \right) \quad (5.2)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, los costos para cada proceso son mostrados en la Tabla 5.29.

Tabla 5.29: Costos de inversión equipos principales, 2023

Proceso	Estrategia I USD	Estrategia II USD
Hidrogenación	\$4.942.236	\$4.942.236
WGS	\$6.160.443	\$0
Gasificación	\$1.377.932	\$1.377.932
Rectisol	\$7.847.335	\$9.773.204
TOTAL	\$20.327.947	\$16.093.372

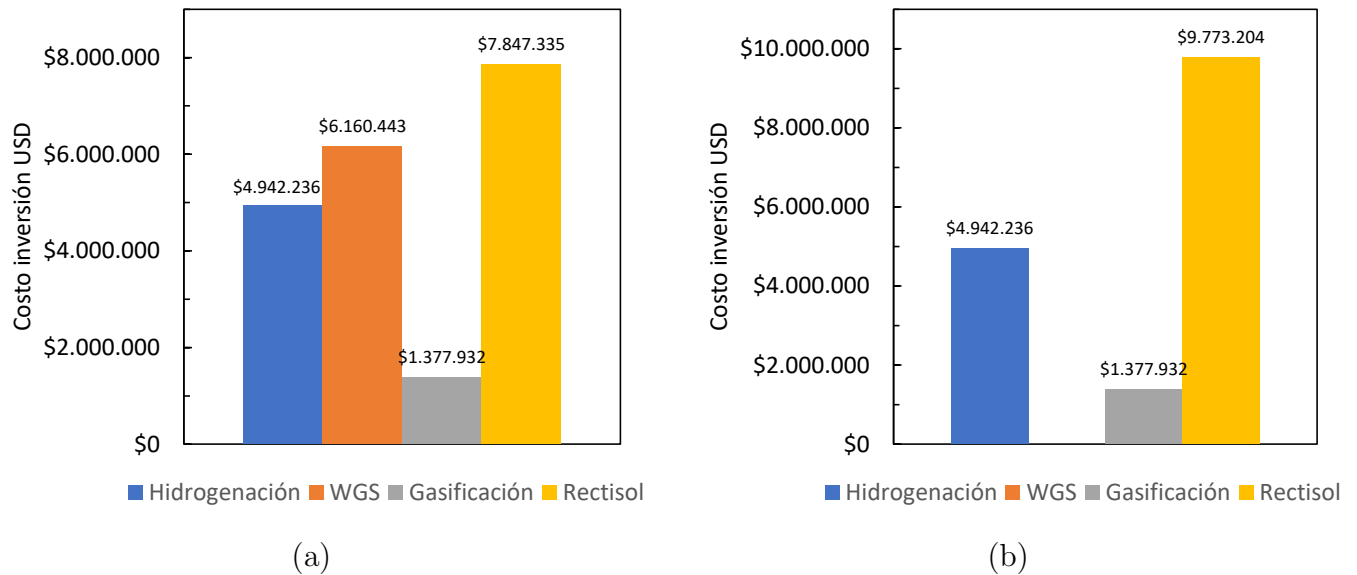


Figura 5.5: (a) Costos inversión estrategia I; (b) Costos inversión estrategia II

Teniendo finalmente los valores de los costos fijos de los equipos actualizados para el año 2023, se procede a calcular en base a porcentajes ponderados, los costos fijos indirectos y directos del proceso de estudio, resultando para cada estrategia [34] la Tabla 5.30.

Tabla 5.30: Costos capitales fijos directos / indirectos, 2023

	Estrategia I		Estrategia II	
Costos directos	Porcentajes normalizados %	Costos USD	Porcentajes normalizados %	Costos USD
Equipos principales instalados	23%	\$20.327.947	23%	\$16.093.372
Instalación de equipos principales	8%	\$7.367.771	8%	\$7.367.771
Sistema de control e instrumentación	9%	\$8.166.686	9%	\$8.166.686
Piping	7%	\$6.480.088	7%	\$6.480.088
Sistema eléctrico	5%	\$4.083.343	5%	\$4.083.343
Infraestructura	5%	\$4.083.343	5%	\$4.083.343
Logística de patio	2%	\$1.597.830	2%	\$1.597.830
Servicios	14%	\$12.250.029	14%	\$12.250.029
Terreno	2%	\$1.331.525	2%	\$1.331.525
Total Directos	74%	\$65.688.562	74%	\$52.004.784
Costos indirectos	Porcentajes normalizados %	Costos USD	Porcentajes normalizados %	Costos USD
Supervisión e ingeniería	7%	\$6.480.088	7%	\$6.480.088
Gastos de construcción	9%	\$8.166.686	9%	\$8.166.686
Gastos legales	2%	\$1.597.830	2%	\$1.597.830
Tarifa de contratistas	2%	\$1.597.830	2%	\$1.597.830
Contingencia	6%	\$5.237.331	6%	\$5.237.331
Total indirectos	26%	\$23.079.765	26%	\$18.271.951
Total costos	100%	\$88.768.326	100%	\$70.276.736

Según los resultados expuestos en la Tabla 5.30, la estrategia que presenta un costo capital fijo neto de mayor magnitud es la que presenta un proceso de WGS en su modelo. Lo anterior se puede comprender debido a que dentro de los porcentajes de incidencias para la evaluación del proyecto, los equipos principales instalados son de un 23% del total, por lo que el añadir un reactor de dichas dimensiones, logra ser un valor considerable en el cálculo final de los costos referidos a la planta como tal.

5.3.2 Costos operacionales (opex)

Teniendo en consideración que los modelos planteados presentan valores diversos en torno a sus demandas de materias primas, como también la producción de metanol, se debe calcular al igual que los costos capitales fijos de forma independiente para cada caso. Con respecto a la estimación del proceso de tratamiento de gases RECTISOL, se realiza en base a una planta en operación de gasificación de carbón, donde se calcula su coste en base al CO_2 de la corriente a tratar [37]. Los valores de los costos para insumos y servicios del proceso global [38, 39, 40], se resumen en la Tabla 5.31.

Tabla 5.31: Costos de insumos - servicios requeridos

Sólido de pirólisis	288,3	USD/ton
Electricidad	0,1	USD/kWh
Agua	1,2	USD/m ³
Limpieza Gases	24,7	USD/m ³

Con respecto a las demandas de los insumos y/o servicios mensuales, se muestran en la Tabla 5.32.

Tabla 5.32: Demanda de insumos-servicios mensual

Servicio	Estrategia I	Estrategia II	Unidad
Electricidad	1.536.962	2.361.118	kWh/mes
Agua	1033	868	m ³ /mes
Sólidos pirólisis	720	720	ton/mes
Tratamiento CO_2	375	131	ton/mes

Con respecto a la producción mensual nominal destinada de metanol para un supuesto de 30 días por 24 horas de trabajo, se tiene para las estrategias un valor de 913 y 837 ton/mes, respectivamente.

Finalmente, para calcular el costo de producir metanol en función de contabilizar tan solo los costos de los insumos anteriormente mencionados, se debe tener el costo operacional mensual de los servicios / materias primas, donde se tiene según los supuestos y valores históricos los valores mostrados en la Tabla 5.33.

Tabla 5.33: Costos operacionales mensuales

Servicio	Estrategia I	Estrategia II	Unidad
Electricidad	76.848	118.056	USD/mes
Agua	1.370	1.151	USD/mes
Sólidos pirólisis	207.600	207.600	USD/mes
Rectisol	9.257	3.227	USD/mes
TOTAL	295.075	330.034	USD/mes

Teniendo el total de costos operacionales para cada estrategia, tan solo basta realizar el cociente entre dichos valores con la producción mensual de metanol. El costo operacional del metanol para cada estrategia resultó con un valor de 323 y 394 dolares la tonelada, como se observa en la Figura 5.5.

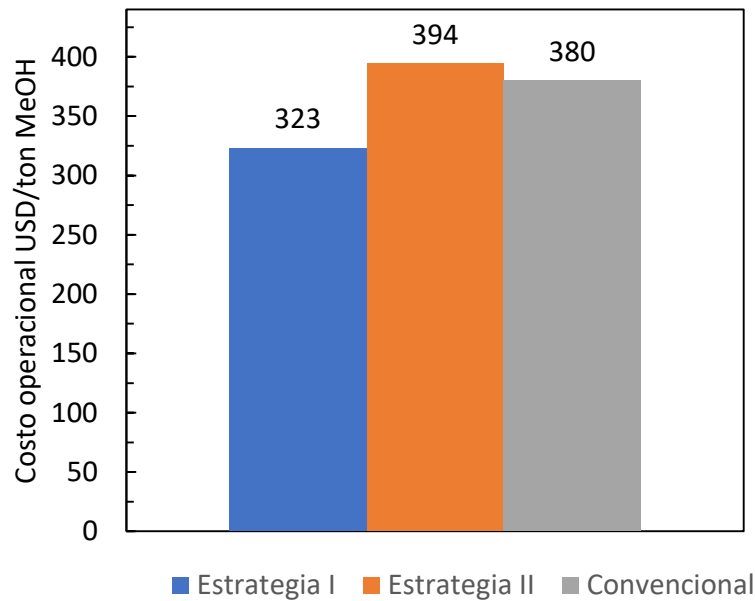


Figura 5.6: Comparación costos de operación

Es posible concluir que los costos operacionales de la estrategia II son superiores en un 22% a su contraparte por poseer una mayor demanda energética, ya que si bien la demanda hídrica es mayor para su contraparte, el costo de la demanda energética es superior a la hídrica. Con respecto al costo asociado a la demanda de sólido de pirólisis por cada tonelada de metanol producido, resultan ser magnitudes significativas si se analizan con respecto al Opex, como se

observa en la Figura 5.7.

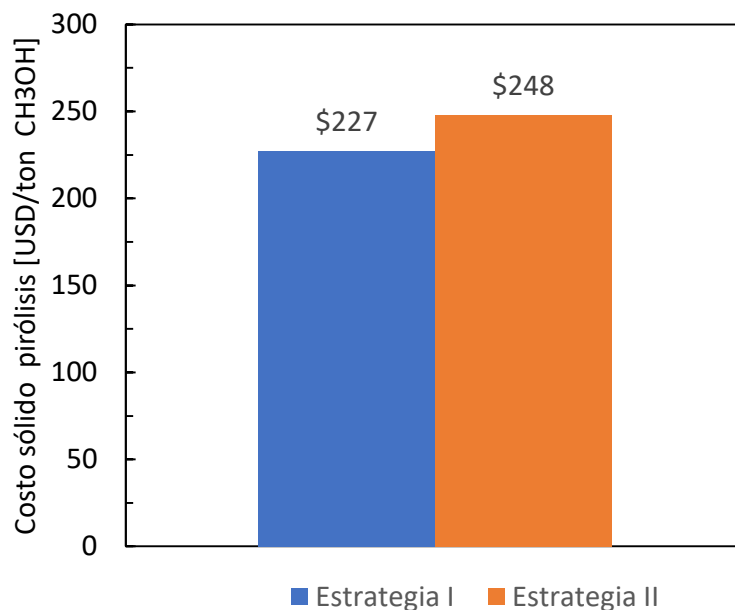


Figura 5.7: Comparación costos de sólido de pirólisis

Dichos valores representan el 70% y 63% del Opex para cada estrategia (respectivamente), lo que posiciona a la demanda de sólido de pirólisis como el principal costo operacional, independiente la estrategia que se utilice.

5.3.3 Costo nivelado

Considerar solo los costos operacionales para estimar un posible valor de mercado del producto generado tiene el problema de que los costos fijos no están contemplados, y como bien se expuso en el detalle de los resultados obtenidos en dicho inciso, la implementación del bloque WGS es considerable en las magnitudes de costos capitales fijos. El costo nivelado se calcula en base a la Ecuación 5.3.

$$\text{Costo nivelado} = \left(\frac{\text{Capex} + \text{Opex} \cdot N}{\text{Producción} \cdot N} \right) \quad (5.3)$$

Siendo “N” el número de años a evaluar el proyecto. Se considera los siguientes supuestos para calcular un valor de mercado de metanol a partir de gasificación de sólido de pirólisis de NFU:

- Costos de adquisición de servicios e insumos constantes.
- No existe devaluación de divisa.

- Las producciones de metanol nominal se utilizan en el cálculo.

Utilizando la herramienta SOLVER de excel para cada estrategia, se calcula en base a un payback estimado para 15 años, obteniéndose un posible valor de metanol de gasificación de sólido de pirólisis:

$$\text{Costo Metanol} = 860 \text{ USD/ton} \quad (5.4)$$

Aplicando el valor de mercado calculado con los supuestos que implican un escenario invariante en 15 años tanto para insumos y equipos, el payback obtenido para cada estrategia se resume como:

Tabla 5.34: Payback de estrategias con valor de mercado calculado

	Ingresos USD	Costos USD	Utilidad USD
Estrategia I	\$9.458.786	\$3.540.897	\$5.917.889
	Pay back	15	años
	Ingresos USD	Costos USD	Utilidad USD
Estrategia II	\$8.668.274	\$3.960.408	\$4.707.866
	Pay back	15	años

Según la Tabla 5.34 que describe el *payback* para cada estrategia, es posible concluir que independiente cual sea la escogida, se obtiene un valor idéntico del parámetro ya que se requiere 15 años para abarcar los costos capitales fijos para cada caso. Lo anterior se comprende debido a que la estrategia II presenta un costo capital fijo menor, pero también utilidades de menor magnitud en un 26% en relación a su contraparte para abordar dicho costo. El costo de mercado del metanol producido por sólido de pirólisis de NFU, puede ser comparado con [40, 41, 40] :

- Metanol de gas natural: 380 USD/ton.
- Metanol verde (e-metanol): 800 - 1600 USD/ton.
- Carbón activado: 2913 USD/ton.

Dentro de las comparaciones relevantes se encuentra situarse con respecto a la realidad actual que posee el valor de mercado de e-metanol (estimado tomando en cuenta que el CO_2 es capturado de fuentes puntuales e hidrógeno verde), ya que es posible producir e-metanol en un rango según las tecnologías de captura de CO_2 y generación eléctrica a partir de fuentes renovables. El costo de metanol a partir de sólido de pirólisis se sitúa dentro de los valores mínimos de dichos rangos, por lo que es un indicio positivo en el presente estudio económico. Al comparar con respecto al metanol producido por gas natural, se puede concluir que el metanol generado en el presente trabajo, es mayor en un 126%, pero si solo se consideran los costos operacionales de metanol por sólido de

pirólisis, la estrategia I presenta una magnitud de un 17% menor que el presentado por el metanol generado por gas natural, pero su contraparte se sitúa un 3% sobre el precio de mercado del metanol convencional.

Una proyección que contemple 20 años para cada estrategia, logra que los costos nivelados resulten \$728 y \$744, como indica la Figura 5.8. La estrategia I presenta una costo inferior en un 3%, que si bien no es un porcentaje que demuestre una diferencia significativa, es concordante a la hora de analizar la capacidad de producción de dicha estrategia, ya que es superior a su contraparte.

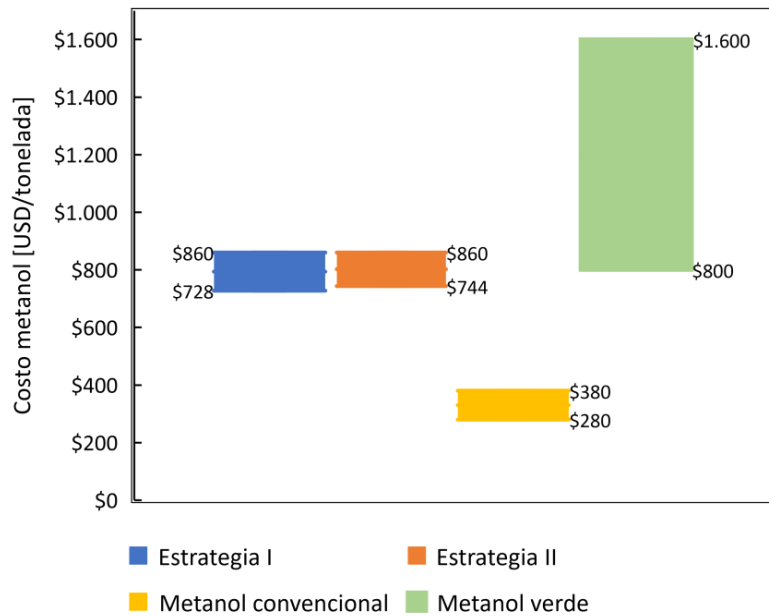


Figura 5.8: Comparación costos de metanol

Finalmente, el valor de mercado del carbón activado es considerablemente mayor que todos los productos que se han considerado en el presente estudio, por lo que resultaría de interés generar estudios y modelos de producción de carbón activado a partir de sólido de pirólisis de NFU.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

Se logra evaluar exitosamente la producción de metanol a partir de sólidos de pirólisis mediante un modelo computacional en ASPEN PLUS y datos de literatura. Con respecto a la factibilidad del modelo, se concluye que es técnicamente viable la producción de metanol considerando que los sólidos de pirólisis son gasificados con vapor de agua como agente gasificante, y que si se considera una etapa de WGS, se obtiene un valor de 1,27 kg CH_3OH / kg SP, la cual es mayor en términos de conversión del sólido a gasificar si es comparado al modelo que prescinde de dicha etapa WGS, que entrega valores cercanos a 1,16 kg CH_3OH / kg SP.

De acuerdo a los resultados, para procesar un flujo de alimentación de sólido de pirólisis de 1000 kg/h, se requiere un arreglo en serie de dos reactores de volumen 22.000 L cada uno para producir 10.000 toneladas de metanol por año, donde el flujo de agente gasificante para un modelo que presenta un bloque WGS debe ser de 1,44 kg H_2O / kg SP y su contraparte 1,21 kg H_2O / kg SP. El Capex se calcula en base a porcentajes recomendados por literatura del área ingenieril, donde es mayormente explicado por el costo de inversión de equipos principales, que representa un 17% del total. Los valores para cada caso resultaron de 89 y 70 millones de dólares. Se concluye que la gasificación que presenta una sección de WGS, conlleva a un Capex superior en un 26% en comparación con un modelo que no lo considera.

En cuanto a la estimación del Opex, los valores obtenidos se encuentran en 323 dólares la tonelada de metanol y 394 dólares la tonelada. Dichos valores se comprenden a la hora de considerar las demandas de energía, ya que para el proceso que no incorpora bloque WGS (que presenta Opex mayor en un 12%), requiere de un 54% más de energía para procesar una tonelada de sólido de pirólisis. Referente al costo nivelado, este considera una evaluación de 15 años del proyecto, otorgando un valor de 860 dólares la tonelada de metanol. Dicho valor respalda el hecho de que el presente modelo sea viable para la producción de metanol, ya que se encuentra dentro de los valores de mercado del e-metanol, como también un Opex comparable al proceso que se basa en combustibles fósiles.

Se recomienda considerar un dimensionamiento en torno a los bloques Rplug de WGS e hidrogenación, ya que dichos reactores fueron calculados en torno a una gasificación en condiciones de equilibrio de gasificación para neumáticos fuera de uso (NFU). En relación con las cinéticas involucradas, se expresa la necesidad de realizar un estudio que considere la fluidodinámica del reactor de gasificación, ya que la ley de potencias para temperaturas de operación sobre 800°C otorga valores cercanos a una condición de equilibrio, pero no necesariamente de operación para modelo que quiere representar un lecho fluidizado CFB. Con respecto al valor de adquisición de sólido de pirólisis, este podría ser calculado en base al contexto nacional, y no a un valor de mercado de carbón mineral, ya que puede generar que el costo operacional disminuya considerablemente (representa un 60% del Opex). Por otro lado, se debe realizar un estudio energético aún más robusto, ya que permitiría dar pie a evaluar si dicho proyecto es posible de abastecer mediante fuentes renovables en su totalidad, o en un porcentaje considerable para disminuir así su huella de carbono final, y de esta forma, afirmar que el presente metanol es competitivo en torno al precio de mercado del e-metanol o al de origen fósil. Finalmente, recalcar que es necesario estimar el costo de equipos secundarios, como también de abarcar de una manera más realista la recuperación hídrica, como también del reflujo de hidrogenación, ya que dichos valores son relevantes para lograr conversiones de CO y/o CO_2 de 95% o 97% en la etapa de hidrogenación, o con mayor razón, el caso de una conversión total de carbono de la alimentación en el proceso de gasificación para las estrategias propuestas en el presente documento.

Referencias

- [1] Statista, “Emisiones mundiales de dióxido de carbono,” Jun. 2022. [Online]. Available: <https://es.statista.com/estadisticas/635894/emisiones-mundiales-de-dioxido-de-carbono/>
- [2] C. Minero, “Estadísticas de la industria minera,” Oct. 2022. [Online]. Available: <https://consejominero.cl/mineria-en-chile/cifras-actualizadas-de-la-mineria/>
- [3] Orbe, “Desafíos de gestión de NFU en Chile,” Apr. 2021. [Online]. Available: <https://www.orbeconsultores.com/empresas-importadoras-de-neumaticos-obligadas-a-reciclar>
- [4] Repcl, “Ley REP Chile,” Feb. 2023. [Online]. Available: <https://leyrep.cl/>
- [5] M. Bordalí, “Michelin alista en mejillones su primera planta de reciclaje de neumáticos,” May 2022. [Online]. Available: <https://www.latercera.com/piensa-digital/noticia/michelin-alista-en-mejillones-su-primera-planta-de-reciclaje-de-neumaticos/BGWVPGUF2BESDB2YRYHDU7AZ7I/>
- [6] Cipachile, “Actualidad NFU Chile,” Jul. 2022. [Online]. Available: <https://cipachile.cl/el-desafio-del-reciclaje-de-neumaticos-fuera-de-uso-nfu-en-chile/>
- [7] Mccopa, “Minería panamericana,” Feb. 2022. [Online]. Available: <https://www.mineria-pa.com/productos-y-tecnologia/planta-recicladora-de-neumaticos-mineros-en-chile/>
- [8] J. D. Martínez, R. Murillo, and T. García, “Production of carbon black from the waste tires pyrolysis Producción de negro de carbón a partir de la pirólisis de neumáticos usados,” 2013.
- [9] A. M. Cunliffe and P. T. Williams, “Influence of Process Conditions on the Rate of Activation of Chars Derived from Pyrolysis of Used Tires,” *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 1, pp. 166--175, Jan. 1999. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef9801524>
- [10] A. Quek and R. Balasubramanian, “Low-Energy and Chemical-Free Activation of Pyrolytic Tire Char and Its Adsorption Characteristics,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 59, no. 6, pp. 747--756, Jun. 2009. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3155/1047-3289.59.6.747>

- [11] G. Olah, *Beyond oil and Gas: The methanol Economy*, Weinheim, 2006.
- [12] M. Institute, “The essential chemical industry.” Oct. 2017. [Online]. Available: <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/methanol.html>
- [13] Chemanalyst, “Global methanol market,” May 2023. [Online]. Available: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/methanol-market-219>
- [14] Alliedmarketresearch, “Methanol market research,” Jun. 2022. [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/methanol-market-A16496>
- [15] Researchdive, “Methanol market by feedstock,” Jun. 2022. [Online]. Available: <https://www.researchdive.com/8500/methanol-market>
- [16] P. Basu, *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory*, second edition ed. Amsterdam ; Boston: Academic Press is and imprint of Elsevier, 2013.
- [17] E. Supp, *How to Produce Methanol from Coal*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-00895-9>
- [18] M. W. Islam, “Effect of different gasifying agents (steam, H₂O₂, oxygen, CO₂, and air) on gasification parameters,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 56, pp. 31 760--31 774, Nov. 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920333486>
- [19] L. P. R. Pala, Q. Wang, G. Kolb, and V. Hessel, “Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model,” *Renewable Energy*, vol. 101, pp. 484--492, Feb. 2017. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148116307790>
- [20] A. A. Kiss, J. Pragt, H. Vos, G. Bargeman, and M. De Groot, “Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 260--269, Jan. 2016. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715011833>
- [21] B. Balopi, P. Agachi, and Danha, “Methanol Synthesis Chemistry and Process Engineering Aspects- A Review with Consequence to Botswana Chemical Industries,” *Procedia Manufacturing*, vol. 35, pp. 367--376, 2019. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351978919306900>
- [22] Bil-hub, “British gas Lurgi gasifier,” Apr. 2012. [Online]. Available: <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/bgl>

- [23] -----, “Integrated gasification combined cycle,” Apr. 2012. [Online]. Available: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/igcc>
- [24] -----, “Nuon power IGCC plant,” Apr. 2012. [Online]. Available: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/nuon>
- [25] M. Singh, S. A. Salaudeen, B. H. Gilroyed, and A. Dutta, “Simulation of biomass-plastic co-gasification in a fluidized bed reactor using Aspen plus,” *Fuel*, vol. 319, p. 123708, Jul. 2022. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236122005725>
- [26] S.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, and K.-F. Cen, “Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 17, pp. 5133--5145, Aug. 2004. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie030115m>
- [27] R. Schefflan, *Teach yourself the basics of Aspen plus™*, second edition ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016.
- [28] J. DeVincentis, “Aspen Plus 11.1 User Guide,” *Aspen Plus*.
- [29] L. Abdelouahed, O. Authier, G. Mauviel, J. P. Corriou, G. Verdier, and A. Dufour, “Detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3840--3855, Jun. 2012. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef300411k>
- [30] Y. C. Choi, X. Y. Li, T. J. Park, J. H. Kim, and J. G. Lee, “Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained low coal gasifier,” 2001.
- [31] A. Gómez-Barea and B. Leckner, “Modeling of biomass gasification in fluidized bed,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 4, pp. 444--509, Aug. 2010. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000707>
- [32] M. B. Nikoo and N. Mahinpey, “Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 12, pp. 1245--1254, Dec. 2008. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953408000688>
- [33] M. O. Jimenez, “Evaluación técnico económica de producción de metanol mediante chemical looping gasification de neumáticos fuera de uso,” p. 110.
- [34] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, 5th ed., ser. McGraw-Hill chemical engineering series. New York: McGraw-Hill, 2003.

- [35] K. M. Holmgren, “Investment cost estimates for gasification-based biofuel production systems,” *ivl*, pp. 20--26, Aug. 2015.
- [36] C. Maxwell, “Cost indices, <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>,” Jan. 2023. [Online]. Available: <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>
- [37] W. Zhou, B. Zhu, D. Chen, F. Zhao, and W. Fei, “Technoeconomic assessment of China’s indirect coal liquefaction projects with different CO₂ capture alternatives,” *Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6559--6566, Nov. 2011. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544211006049>
- [38] N. Valev, “Tarifas de electricidad,” Jan. 2023. [Online]. Available: https://es.globalpetrolprices.com/Chile/electricity_prices/
- [39] V. Galilea, “Tarifas de agua,” Jan. 2023. [Online]. Available: <https://www.andess.cl/el-agua-potable-en-chile-cuesta-entre-1-y-2-por-litro/>
- [40] M. B, “Price index,” Jan. 2023. [Online]. Available: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/methanol-price-index/>
- [41] A. Sporrer, “e-metanol,” Oct. 2021. [Online]. Available: <https://www.freightwaves.com/news/e-methanol-missing-piece-to-shippings-decarbonization-puzzle>