



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

## TRABAJO DE FINAL DE GRADO

### Grado en Ingeniería Química

Diseño y optimización de un proceso de reciclaje químico de residuos plásticos



## Memoria y Anexos

**Autor/a:** Victoria Alexia Melotto

**Director/a:** Carlos Pozo

**Convocatoria:** Junio 2022



## **Resumen**

En el presente trabajo, se optimiza con la herramienta Aspen Hysys, un proceso de pirólisis de polipropileno, con el objetivo de reducir los costes.

Para la puesta en marcha de la simulación, la entrada al proceso es el PP, obteniendo como productos metano, etileno, etano, propileno y 1-buteno. Las etapas principales son un pre-calentamiento, una pirólisis, una compresión por etapas con refrigeración intermedia y luego una destilación.

Para la separación de los componentes obtenidos, se estudió la secuencia óptima de separación, obteniendo que la mejor opción es la secuencia directa.

Con la simulación lista de las columnas, se procede a optimizar el proceso, buscando un menor gasto económico, manteniendo las purezas deseadas, obteniendo aproximadamente un 98% de recuperación para cada componente.

Además, se realiza una integración energética para obtener un mayor aprovechamiento de la energía y así, requerir menos servicios externos de calefacción y refrigeración, lo que resulta en 33 intercambiadores de calor, generando un ahorro de 5.470.139,15€ de servicios anual.

Finalmente, se obtiene un coste total de  $1,61 \cdot 10^6$ € de una inversión y  $1,55 \cdot 10^7$ € anuales de operación.

## Resum

En el present treball, s' optimitza amb l' eina Aspen Hysys, un procés de piròlisi de polipropilè, amb l' objectiu de reduir els costos.

Per a la posada en marxa de la simulació, l'entrada al procés és el PP, obtenint com a productes metà, etilè, età, propilè i 1-butè. Les etapes principals són un pre-escalfament, una piròlisi, una compressió per etapes amb refrigeració intermèdia i després una destil·lació.

Per a la separació dels components obtinguts, es va estudiar la seqüència òptima de separació, obtenint que la millor opció és la seqüència directa.

Amb la simulació llista de les columnes, es procedeix a optimitzar el procés, buscant una menor despesa econòmica, mantenint les pureses desitjades, obtenint aproximadament un 98% de recuperació per a cada component.

A més, es realitza una integració energètica per obtenir un major aprofitament de l' energia i així, requerir menys serveis externs de calefacció i refrigeració, la qual cosa resulta en 33 intercanviadors de calor, generant un estalvi 5.470.139,15€ de serveis anual.

Finalment, s' obté un cost total d  $1,61 \cdot 10^6$ € d' inversió i  $1,55 \cdot 10^7$ € anuals d' operació.

## **Abstract**

In the following work, a polypropylene (PP) pyrolysis process is optimized using Aspen Hysys as the simulation tool, with a cost reduction target.

For the beginning of the simulation, the initial feed of the process corresponds to PP, which is transformed into methane, ethylene, ethane, propylene and 1-butene as the resultant products. The main stages are a pre-heating, a pyrolysis, a compression by stages with intermediate cooling and then a distillation.

Addressing the separation of the generated products, the optimal sequence of removal was studied, resulting that the best distillation order is a direct sequence.

With the simulation of the columns settled, it is processed to optimize the process, looking for a lower economic expense, maintaining the desired purities, obtaining approximately 98% recovery for each component.

In addition, an energy integration is carried out to obtain a greater use of energy and thus, require fewer external heating and cooling services, resulting in 33 heat exchangers, generating a saving of 5.470.139,15€ € of annual services.

Finally, the total cost of investment is rounded up to  $1,61 \cdot 10^6$  € while yearly operations cost border  $1,55 \cdot 10^7$  €.



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas las personas que me han acompañado a lo largo de todos estos años en esta etapa de mi vida. Principalmente a mis padres por haberme apoyado siempre y por haberme dado las herramientas necesarias para recibir una buena educación y formarme de la mejor manera posible, sobre todo por apoyarme en realizar un gran cambio al decidir cambiarme a la UPC.

Además, agradezco a todas las personas que he conocido en este recorrido, a todos mis amigos, especialmente a Valentina y Consuelo, por siempre tratar de ayudarme, por acompañarme tantas noches largas de estudio, por motivarme siempre y por la paciencia que me han tenido.

Por último, le agradezco a todos los docentes y profesores que me han formado y compartido sus conocimientos a lo largo de estos años, principalmente a mi tutor Carlos Pozo por tener siempre una excelente disposición para brindarme su ayuda y por haber estado tan presente en la realización de este trabajo.





## **Glosario**

PP: polipropileno

HK: heavy key

LK: light key

HHK: heavier than heavy key

LLK: lighter than light key



# Índice

<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>RESUM</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>V</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>VII</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>OBJETIVOS DEL TRABAJO</b>	<b>7</b>
Objetivo general.....	7
Objetivos específicos .....	7
<b>CAPÍTULO 1: RECICLAJE DE PLÁSTICOS</b>	<b>8</b>
1.1 Contexto general.....	8
1.2 Ciclo de vida y proceso de reciclaje .....	9
1.2.1 Reciclaje mecánico .....	10
1.2.2 Reciclaje químico .....	12
1.2.2.1 Pirólisis.....	12
1.2.2.2 Gasificación.....	13
<b>CAPÍTULO 2: DESCRIPCIÓN DEL PROCESO</b>	<b>15</b>
2.1 Selección de componentes .....	15
2.2 Selección del Fluid Package .....	16
2.3 Desarrollo de la reacción de pirólisis.....	16
2.4 Desarrollo de la simulación .....	17
2.4.1 Diagrama del Proceso.....	17
2.4.2 Etapas del proceso.....	19
2.4.2.1 Pre-calentamiento.....	19
2.4.2.2 Pirólisis.....	19
2.4.2.3 Compresión por etapas con refrigeración intermedia .....	20
2.4.2.4 Separación .....	21
2.2.1 Grados de Libertad y Variables de Decisión.....	32
2.4.3 Integración Energética.....	33
<b>CAPÍTULO 3: COSTES</b>	<b>42</b>

---

3.1	Reactor <sup>20</sup> .....	42
3.2	Intercambiadores de calor <sup>26</sup> .....	43
3.3	Compresor <sup>20</sup> .....	43
3.4	Columnas de destilación <sup>26</sup> .....	44
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS</b> .....		<b>45</b>
<b>ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL</b> .....		<b>48</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....		<b>49</b>
<b>ANÁLISIS ECONÓMICO</b> .....		<b>50</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....		<b>53</b>
<b>ANEXOS</b> .....		<b>57</b>
	ANEXO I: Simulación del reactor en Aspen Plus .....	57
	ANEXO II: Cálculo de la secuencia de separación .....	59

## **Origen y motivación del trabajo**

El proyecto desarrollado en este documento se basa en el trabajo presentado oportunamente en un trabajo anterior <sup>1</sup> sobre el reciclaje químico de residuos de polietileno, pero adaptado a los residuos de polipropileno y complementando con diversas modificaciones ad-hoc al proyecto.

La motivación principal para el desarrollo de este proyecto es avanzar en la definición de estrategias y modelos que contribuyan al mayor cuidado del Medio Ambiente considerando los paradigmas de la Economía Circular.

La Economía Circular se presenta como una solución a los problemas ambientales y representa un cambio sistémico que busca desacoplar el desarrollo económico de la extracción de recursos naturales, contribuyendo a la regeneración de la biósfera y al cierre de los ciclos técnicos de producción por medio de la maximización y reutilización de los recursos.<sup>2</sup>

Con la revolución industrial y el desarrollo de nuevos productos para el uso diario en la vida de las personas, se acabó aumentando exponencialmente la cantidad de residuos, convirtiendo su destino final en una gran problemática.

En la actualidad, la gestión de residuos se ha convertido en un asunto corporativo obligatorio, ya que los índices ESG (Environmental, Social, Governance) están atrayendo la atención de los inversores, haciendo de la sostenibilidad uno de los principales focos de discusión y debate a nivel mundial.<sup>3</sup>

Gracias a la economía circular, se abrió la puerta a un mundo sin residuos y cada vez más sostenible.

La Economía Circular consiste en transformar los materiales que están al final de su vida útil, en lugar de eliminarlos, en recursos reutilizables dentro del proceso productivo o, que se transforman en materia prima para la fabricación de nuevos productos.<sup>2</sup> Así, se reduce la cantidad de residuos y se comienza a extraer menos recursos naturales, preservando el medio ambiente para las generaciones futuras.

Para llevar a cabo este proceso, se requiere que las empresas recojan todo el material y lo envíen a un centro de clasificación, donde se realiza una segregación de cada tipo de desecho de forma ambientalmente correcta.

Son varios los beneficios para las empresas que realizan este proceso. A continuación, se separan las cinco razones principales para explicar mejor por qué las empresas deberían preocuparse por la economía circular.<sup>3</sup>

- Reducción de costos

Las grandes empresas suelen gastar grandes cantidades de dinero en el tratamiento de residuos al final de su vida útil. Implementando la economía circular es posible reducir costes, no solo eliminando el destino, sino devolviéndolos dentro del propio proceso productivo, además de generar ingresos a partir de su valoración. A partir de estudios, se pueden encontrar maneras de reutilizar los residuos o transformarlos en nuevos productos que se puedan vender. Muchas industrias incluso suelen vender sus propios residuos para que otras empresas puedan utilizarlos como materia prima.<sup>3</sup>

- Cumplimiento de los aspectos legales

Adhiriendo a las Políticas Nacionales de Residuos, las empresas deben reducir la cantidad de residuos y eliminarlos de forma respetuosa con el medio ambiente. La economía circular es un gran aliado para que las empresas cumplan con la legislación. A partir de la recuperación de residuos y su reintroducción en la cadena productiva, las empresas reducen la cantidad de materiales depositados o incinerados.<sup>3</sup>

- Economía baja en carbono

La economía baja en carbono es una preocupación cada vez mayor para las empresas y para toda la sociedad. Reducir la cantidad de residuos significa reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, que provocan el cambio climático. Además, muchas empresas han firmado el Pacto Mundial de las Naciones Unidas (ONU), comprometiéndose a alcanzar los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).<sup>3</sup>

- Mejora de la marca institucional

Las empresas que practican la economía circular tienen una valoración institucional de su marca, después de todo, los inversores están mirando acciones de empresas alineadas con los pilares ESG. Al impulsar la economía circular, la empresa refuerza su cimiento en el mercado, pudiendo crear nuevos productos a partir de residuos utilizados dentro de la propia unidad o distribuidos a los empleados.<sup>3</sup>

Son varias las acciones que aportan valor a la imagen de la empresa, pues practicando la economía circular es posible preservar el medio ambiente, reducir el uso de los recursos naturales y desarrollar un trabajo socioambiental dentro y fuera de la organización a bajo coste.<sup>3</sup>

- Competitividad y desarrollo económico sostenible

La economía circular reduce la extracción de recursos naturales, promoviendo el desarrollo sostenible. Además, existen beneficios económicos, ya que la fabricación de nuevos productos a partir de residuos genera competitividad en el mercado y la promoción de nuevas tecnologías e innovaciones. De esta forma, es posible estimular el crecimiento económico y crear más puestos de trabajo, siempre con el objetivo de preservar el medio ambiente.<sup>3</sup>

## **Pirólisis de residuos plásticos**

Como propósito de este trabajo y apoyando al Medio Ambiente y a la Economía Circular se ha analizado la utilización de modelos sustitutos.

Los plásticos son materiales cada vez más utilizados en diversos sectores, por lo tanto, es necesario buscar alternativas que sirvan para reducir y/o eliminar los residuos que estos generan. Una posible solución para este es una planta de pirólisis que trate estos desechos cuando no pueden reutilizarse o reducirse. Con este método, además se pueden conseguir las siguientes ventajas:

- Valorización económica de un residuo problemático a nivel mundial.
- Al realizarse en ausencia de oxígeno, no hay tantos problemas legislativos por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), como es el caso del proceso de pirólisis.<sup>4</sup>
- Obtención de materias primas para la industria petroquímica, tales como el metano, etileno, etano, propileno o 1-buteno.
- Algunas de estas materias primas pueden utilizarse para volver a producir polímeros que mantendrían intactas todas sus propiedades físicas, a diferencia de lo que a menudo sucede con el reciclaje mecánico.
- Generación de empleos y aprovechamiento de los residuos plásticos.





## Introducción

“El término plástico se aplica a una amplia gama de materiales que en alguna etapa de la fabricación son capaces de fluir de tal manera que se pueden extruir, moldear, fundir o aplicar como revestimiento”.<sup>5</sup>

Es indiscutible el impacto que tiene la industria de los plásticos en la vida diaria. Además, cumple un rol fundamental para la economía de diversos países, debido a la alta demanda de estos materiales gracias a sus excelentes propiedades al ser versátiles, ligeros, duraderos, resistentes, económicos y adaptables. Estas características posicionan esta opción entre las más deseadas, sin contar que sus bajos costos de producción resultan en beneficios económicos mayores que el empleo de otros materiales.

La producción del plástico comenzó en las décadas de 1940 y 1950<sup>5</sup>, y ha crecido exponencialmente a lo largo de los años, alcanzando casi los 370 millones de toneladas de producción en 2019 a nivel mundial, y los 58 millones de toneladas en Europa. La producción de estos materiales seguirá aumentando, estimando que para el año 2050 se alcancen los 700 millones de toneladas.<sup>6</sup>

Estos materiales son indispensables para la vida y cada vez son más utilizados, teniendo una amplia variedad de aplicaciones en diversas áreas, como en envases, construcción y edificación, transporte, la eléctrica y electrónica, hogar, ocio y deportes.<sup>7</sup>

A pesar de todos los beneficios que brindan estos materiales para la vida cotidiana, presentan un gran problema a la hora de desecharlos, debido al impacto negativo que causan al medio ambiente. Si bien hoy en día se han reemplazado varios objetos hechos de plástico por otro componente, es imposible eliminarlos por completo a corto-medio plazo. Desde el año 2016, la cantidad de residuos plásticos se ha multiplicado, reciclados, pero, aun así, en el año 2018, un 25% de estos residuos se envió a depósitos.<sup>8</sup>

En este contexto, se busca una solución a través de una economía circular, lo que implica que, en vez de usar y desechar estos materiales, se reutilicen, se reciclen y se recuperen.<sup>9</sup>

Posibles soluciones a esta problemática son las relacionadas a los procesos denominados “3R, Reducir, Reciclar y Reutilizar” que se aplican para los métodos de procesamiento y reciclaje de desechos plásticos, entre otros los siguientes: reciclaje mecánico y químico.

Para el propósito de este trabajo, se abordará la solución del reciclaje químico, ya que se utiliza para convertir los desechos en materias primas en forma de monómeros, oligómeros e hidrocarburos<sup>9</sup> (metano, etileno, etano, o 1-buteno, etc).

La tecnología de reciclaje químico estudiada en este trabajo será la recuperación de desechos plásticos, específicamente del **polipropileno**, mediante la **pirólisis**. Este proceso se basa en la descomposición de los residuos al someterlos a temperaturas elevadas y en ausencia de oxígeno.<sup>9</sup>

A medida que avanza la tecnología, se han desarrollado diferentes metodologías para resolver problemas de ingeniería con el objetivo de imitar un proceso real a escala industrial. Para el diseño, puesta en marcha, análisis y optimización de estos procesos, se utiliza la simulación.

Para tratar los residuos plásticos, existen diversos métodos, en este trabajo, se llevará a cabo la simulación con el programa "Aspen Hysys" de un proceso de **reciclaje químico del polipropileno**, estudiando los equipos necesarios que se deben emplear, las condiciones de operación, y los costes asociados al proceso, para luego optimizarlos logrando el mayor beneficio posible.

## **Objetivos del trabajo**

Este trabajo consta de un objetivo general, que puede descomponerse en varios objetivos específicos.

### **Objetivo general**

Diseñar un proceso de reciclaje químico de residuo de polipropileno mediante la pirólisis.

Para el desarrollo del mismo, se utilizará un modelo de simulación localizando las variables de decisión del sistema y estableciendo sus rangos operacionales. A continuación, se optimizará el proceso en función de minimizar los costes. Se utilizará bibliografía referencial.<sup>1</sup>

### **Objetivos específicos**

- Desarrollar un modelo de simulación para la pirólisis de residuos de polipropileno, como ejemplo del proceso de reciclaje químico de residuos plásticos.
- Optimizar el modelo desarrollado para lograr el diseño con el menor coste económico.
- Considerar como parte de dicha optimización la integración energética de las fuentes calientes y frías del proceso.

# Capítulo 1: Reciclaje de plásticos

## 1.1 Contexto general

Entre la gran cantidad de desechos sólidos, el plástico ocupa un lugar destacado debido a su aumento en la producción a lo largo de los años. Mundialmente, se generan aproximadamente 380 millones de toneladas de este material y se recicla menos del 20%.<sup>10</sup>

La producción de plásticos en la Unión Europea está liderada por el embalaje (39,9%), luego en construcción y edificación (19,8%), automoción (9,9%), agricultura (3,4%), actividades domésticas, ocio y deportes (4,1%), y el 16,7% restante está destinado a electrodomésticos, ingeniería mecánica, equipos médicos, entre otros.<sup>11</sup>

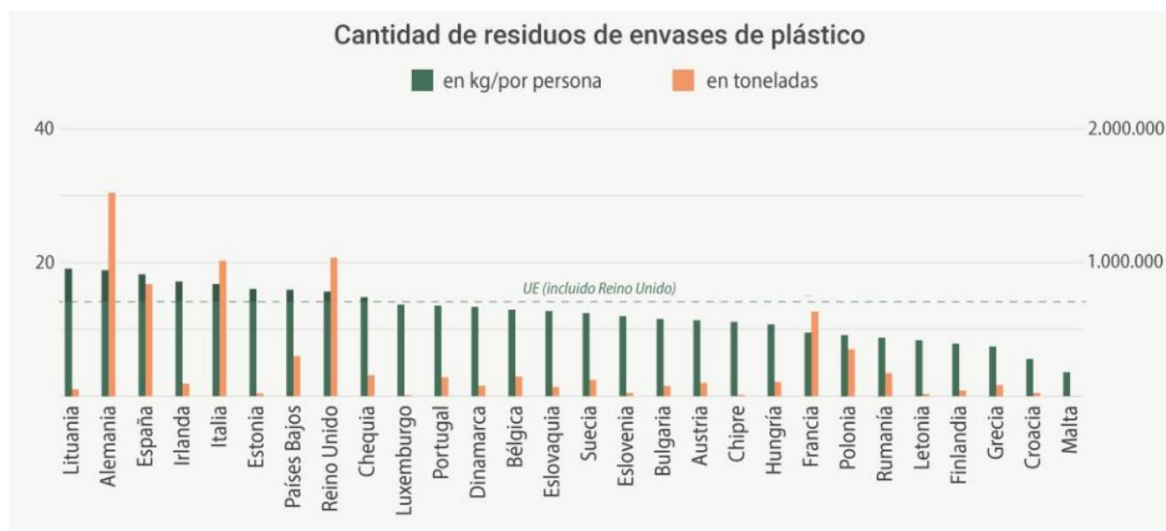


Figura 1. Cantidad de residuos generados en países de la UE en 2018.<sup>11</sup>

Algunos de los plásticos más usados hoy en día, como el polietileno (PE) y polipropileno (PP), provocan una gran acumulación de residuos, ya que están diseñados para la longevidad y el rendimiento en lugar de la reciclabilidad y degradabilidad.<sup>10</sup>

La cantidad de residuos plásticos que llegan a los océanos cada año es preocupante, alcanzando una cifra de aproximadamente 8 millones de toneladas, y la previsión al futuro no es optimista, ya que lo esperado es que este valor aumente para el año 2050.<sup>10</sup> Por estas razones surge la necesidad de procurar de forma urgente e inmediata, mejoras para el tratamiento de estos materiales al final de su vida útil.

## 1.2 Ciclo de vida y proceso de reciclaje

En España, desde el año 2006 hasta el 2018, los residuos plásticos post consumo que se recogieron para el reciclado, se multiplicó por 2,3, la recuperación energética aumentó en un 59% y el depósito en vertederos disminuyó en un 41%.<sup>7</sup>

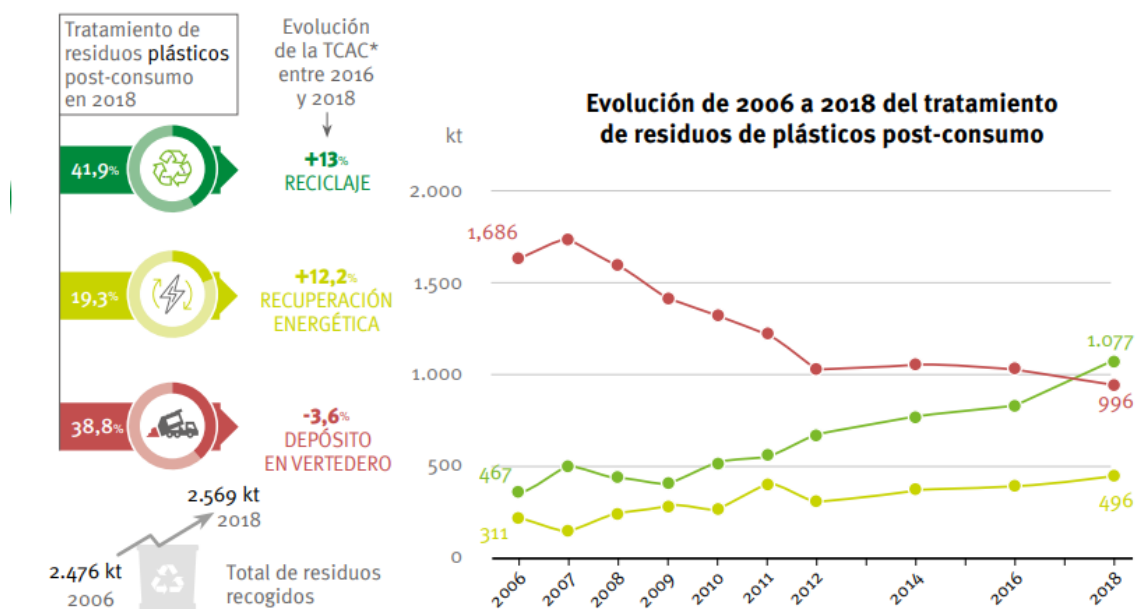


Figura 2. Evolución del tratamiento de residuos plásticos post-consumo en España.<sup>7</sup>

A continuación, se muestra el análisis del ciclo de vida de los plásticos, desde la producción hasta el reciclaje y cerrar el círculo:

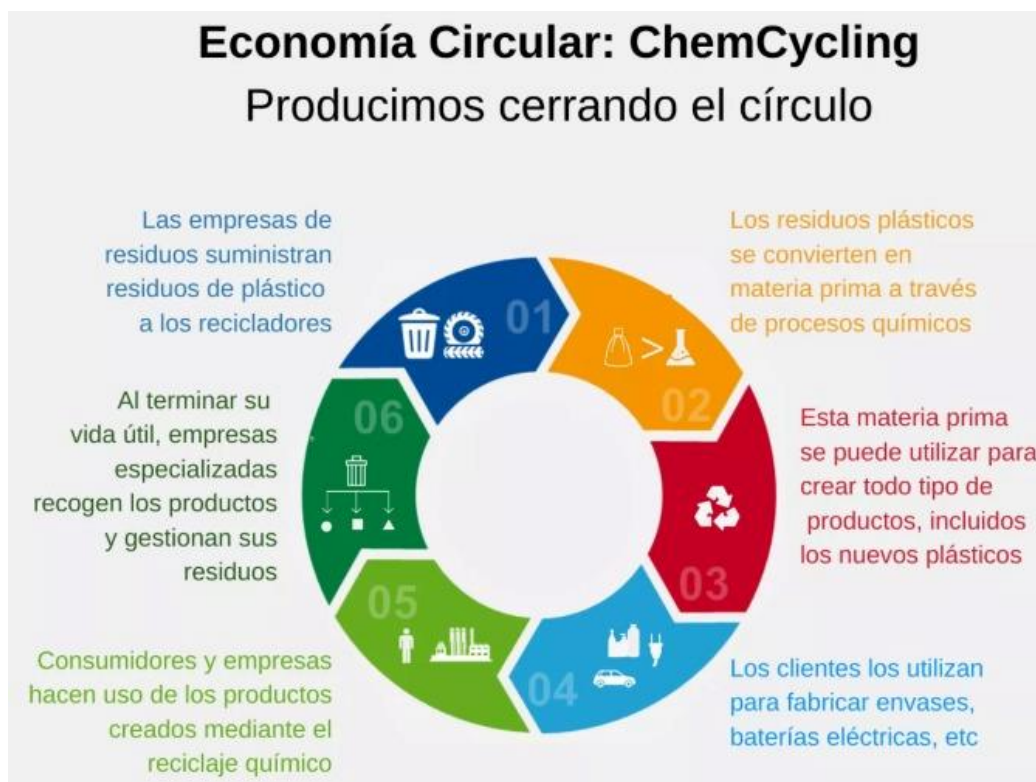


Figura 3. Circularidad de los plásticos.<sup>12</sup>

Hoy en día, principalmente se tratan los residuos mediante el reciclaje mecánico, aunque existen otras alternativas como el reciclaje químico. Estas serán detalladas a continuación.

### 1.2.1 Reciclaje mecánico

Este es el método más utilizado para el reciclaje de residuos sólidos de plástico (PSW)<sup>13</sup> generando materia prima para nuevos materiales.

Las etapas generales de este proceso son, la recolección del material, para posteriormente la clasificación y separación de los materiales, en función de sus características como el tamaño, la densidad, el color o la composición química. A continuación, se lleva a cabo el proceso de trituración o molienda, donde se reduce el tamaño, y el lavado, aquí se eliminan los contaminantes. Luego pasa al proceso de secado, seguido de la extrusión, aglutinación y la granulación. Finalmente, lo que se obtiene de este proceso son pellets que serán la materia prima para la fabricación de nuevos productos a partir de material reciclado.<sup>14</sup>



Figura 4. Etapas del reciclaje mecánico.<sup>15</sup>

En este tipo de tratamiento de residuos (particularmente las poliolefinas), suele haber una degradación de las propiedades físicas del plástico, ya que existe una gran variedad de estructuras poliméricas y pesos moleculares.<sup>13</sup> Mantener la calidad suele ser el principal problema cuando se trata de productos reciclados mecánicamente.

Las materias primas obtenidas luego del reciclaje pueden utilizarse para producir nuevos materiales mediante “open loop”, “semi-closed loop” o “closed loop”.<sup>13</sup>

El reciclaje “open loop” significa que el material reciclado no sustituye a la materia prima virgen en la aplicación original, y se utiliza para un producto distinto, esto también se conoce como “downcycling”. En el caso del reciclaje “semi-closed loop”, la materia prima tratada se utiliza para fabricar otro tipo de producto, pero sin que cambien las propiedades de los materiales reciclados. Por último, el reciclaje “closed loop” significa que la materia prima reciclada se utiliza para el mismo producto, sustituyendo totalmente el material virgen.<sup>13</sup>

Como se mencionó anteriormente, este tipo de reciclado no logra en todos los casos mantener las propiedades de los materiales, por lo que en muchos casos no se puede considerar totalmente como un “closed loop”. Estas razones impulsan el desarrollo de otra tecnología donde se puedan resolver estas problemáticas y, para eso se estudia el reciclaje químico.

## 1.2.2 Reciclaje químico

Como otra opción, se tiene el reciclaje químico. Este proceso es útil para residuos que están contaminados y que son heterogéneos, ya que elimina alguna de las limitaciones que tiene el tratamiento de residuos mediante el reciclado mecánico.

Se basa en reducir los polímeros en moléculas de menor tamaño, con el objetivo de producir combustible y/o, monómeros que puedan ser convertidos en plástico de calidad virgen.<sup>14</sup>

Este método de reciclaje se divide en el proceso de conversión termoquímico (pirólisis no catalítica y gasificación)<sup>4</sup> y pirólisis catalítica.

### 1.2.2.1 Pirólisis

El proceso de pirólisis puede llevarse a cabo por rutas térmicas y catalíticas.<sup>16</sup>

La pirólisis térmica no catalítica es la descomposición térmica, valga la redundancia, de compuestos en ausencia de oxígeno. Este proceso es exitoso debido a la capacidad para llevar a cabo los procesos de despolimerización, que pueden resultar en un esquema industrial rentable y sostenible, proporcionándole al producto un alto rendimiento con un desperdicio mínimo.<sup>4</sup>

En la pirólisis catalítica, los catalizadores pueden aumentar la velocidad de las reacciones e inducir un mayor control sobre el producto. En este proceso los catalizadores se agregan directamente al reactor donde ocurre la pirólisis. Generalmente, este tipo de pirólisis tiene una mayor selectividad para los productos gaseosos que la pirólisis térmica.<sup>13</sup>

Un número importante de estudios de pirólisis catalítica se centran en el uso de materiales de aluminosilicatos como el  $SiO_2 - Al_2O_3$  amorfo, el  $SiO_2 - Al_2O_3$  mesoporoso y las zeolitas.<sup>13</sup>

La pirólisis es de mucha utilidad al tratar con los polímeros más comunes y sus mezclas como PE, PP, PS y PVC.<sup>14</sup>

La principal ventaja de este proceso es la capacidad de convertir plástico en productos de menor peso molecular, que se pueden usar posteriormente como combustibles o materia prima para nuevos productos químicos, promoviendo de esta manera la economía circular.<sup>13</sup>

Este proceso ocurre a altas temperaturas, lo que permite la ruptura del polímero para obtener monómeros. Como productos de este proceso se pueden descomponer en tres fracciones, siendo estas gas, líquido y residuos sólidos. La distribución de la masa obtenida entre estas fracciones depende principalmente de las condiciones de reacción, la materia prima y el tipo de reactor.



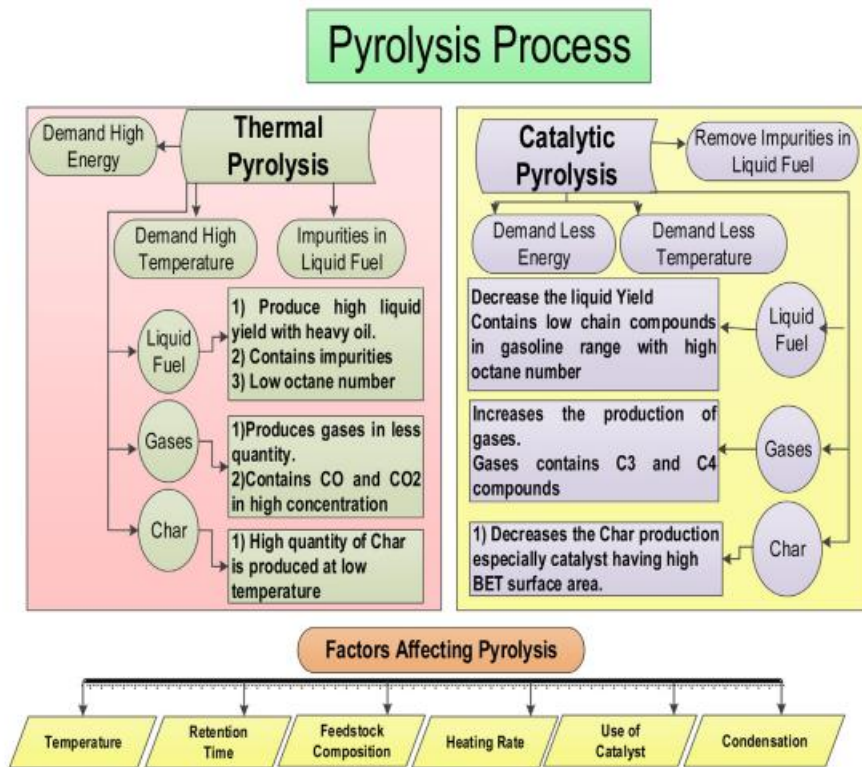


Figura 5. Proceso de pirólisis.<sup>16</sup>

### 1.2.2.2 Gasificación

El proceso de gasificación se basa en convertir los residuos sólidos en gas de síntesis o de producción (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). El gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>), se produce cuando se utiliza oxígeno en el proceso de gasificación, en cambio, el gas de producción (CO, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) se produce cuando se utiliza aire.<sup>13</sup>

Cuando se utiliza aire en lugar de oxígeno, se simplifica el proceso reduciendo el costo, pero, la presencia de N<sub>2</sub> inerte en el aire provoca una reducción en el poder calorífico de los combustibles resultantes debido al efecto de dilución en los gases combustibles.<sup>4</sup>

La gasificación de los residuos sólidos urbanos (RSU), se produce por encima de los 550°C y productos que se obtienen principalmente son gases que incluyen CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, además, se obtienen residuos sólidos (cenizas).<sup>13</sup>

En este proceso de residuos plásticos, la materia prima ingresa a un gasificador, donde ocurre la gasificación. Los compuestos volátiles entran en una combinación de procesos de tecnología de limpieza física, térmica o química, donde el carbón, escorias y cenizas son removidas. El gas de síntesis para limpieza es enfriado después en una unidad de extinción a la temperatura requerida para el segundo paso de limpieza del gas. El segundo paso de limpieza de gas remueve contaminantes que

pueden afectar en el desempeño del catalizador. El gas ya limpio puede ingresar a una turbina de generación de energía o someterse a una actualización catalítica para otros productos. La mezcla de gas sintético puede ser convertida catalíticamente en alcoholes.

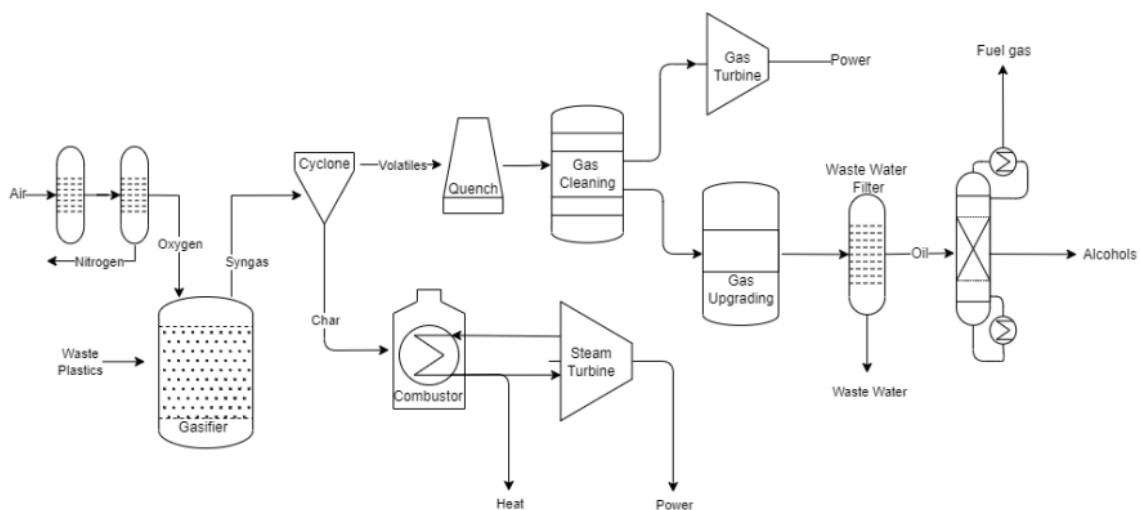


Figura 6. Gasificación de residuos plásticos.<sup>13</sup>

## Capítulo 2: Descripción del proceso

En este capítulo, se procede a detallar el proceso químico de la pirólisis del polipropileno a través de una simulación y su posterior optimización.

### 2.1 Selección de componentes

En este trabajo, se simula y optimiza un proceso de pirólisis de PP, uno de los plásticos más utilizados hoy en día. En este proyecto, se asume que la composición del polímero es 85,61% de carbono y 14,38% de hidrógeno.<sup>6</sup>

Según estudios anteriormente realizados<sup>6</sup>, la pirólisis del PP en ausencia de oxígeno y trabajando a una temperatura de 700 °C, permite obtener los siguientes productos:

Tabla 1. %wt. de los productos obtenidos al realizar la pirólisis del PP a 700 °C.

T [°C]	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
700	0,5	6,2	9,6	7,0	43,6	1,8	26,2	0,9	1,8	2,4	0,1

De la tabla anterior, se opta por simplificar la lista de productos esperados, descartando aquellos cuyo porcentaje másico resultante es menor al 3%, ya que se les considera despreciables en comparación al resto. Dichos aportes son racionados entre el resto de componentes, resultando en una composición final del efluente de la pirólisis de: 6,7% de metano, 10,37% de etileno, 7,56% de etano, 47,08% de propileno y 28,29% de 1-buteno.

Todos se encuentran en la base de datos incluida en Aspen Hysys menos el polipropileno, por lo que es necesario añadirlo manualmente. Para esto, se crea un sólido hipotético, con un peso molecular de 12.000 g/mol<sup>17</sup>, y una densidad de 910 kg/m<sup>3</sup>.<sup>13</sup>

Tabla 2. Características de los compuestos a 25°C y 1 bar.

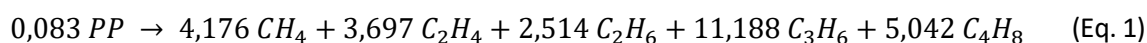
Componentes	PM [g/mol]	Densidad [ $kg/m^3$ ]	Punto de ebullición [K]	Volatilidad relativa con respecto al componente más pesado
<b>Polipropileno</b>	12.000,00	910,0		
<b>Metano</b>	16,04	0,6486	111,55	432,39
<b>Etileno</b>	28,05	1,139	169,45	56,20
<b>Etano</b>	30,07	1,223	184,15	30,99
<b>Propileno</b>	42,08	1,723	225,55	5,84
<b>1-Buteno</b>	56,11	2,322	266,85	1,00

## 2.2 Selección del Fluid Package

Peng-Robinson corresponde a un paquete termodinámico completo con un amplio rango de operación. Mediante la comparación de diversas bibliografías de reciclajes de polímeros<sup>18</sup>, se ha optado por elegir dicho fluid package para el proceso estudiado.<sup>18</sup>

## 2.3 Desarrollo de la reacción de pirólisis

Luego de seleccionar el paquete termodinámico que se utilizará en la simulación, se añade la reacción involucrada en el proceso. Para ajustar dicha pseudoreacción, se calculan los coeficientes estequiométricos de cada producto, a partir del porcentaje de masa obtenido en la sección 2.1, y realizando las conversiones pertinentes, obteniendo la siguiente reacción global:



Se debe recalcar que existen otros productos secundarios generados no contemplados, debido a su bajo aporte o presencia porcentual másica, tal como se detalló en el apartado 2.1.

La reacción se adjunta al paquete termodinámico y se prosigue a realizar la simulación.

## 2.4 Desarrollo de la simulación

### 2.4.1 Diagrama del Proceso

Como entrada al sistema, se tiene uno de los plásticos más utilizados, el polipropileno, que puede venir, por ejemplo, de residuos industriales, ya que suelen estar previamente clasificados.

A grandes rasgos, el proceso consiste en las siguientes etapas, que serán explicadas con mayor detalle más adelante:

1. Pre-calentamiento
2. Pirólisis
3. Compresión por etapas con refrigeración intermedia
4. Separación

Los productos del proceso son metano, etileno, etano, propileno y 1-buteno. En la figura 7 se muestra el diagrama de flujo separado por etapas, mientras que en la Figura 8 se muestra el diagrama de la simulación realizada en Aspen Hysys.

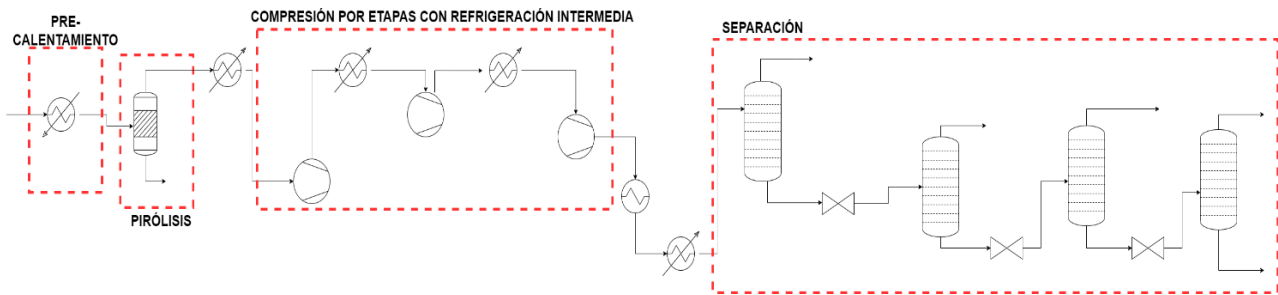


Figura 7. PFD del proceso con cada etapa.



## **2.4.2 Etapas del proceso**

Para el proceso de pre-calentamiento y de pirólisis, se asume una variación de presión nula.

En el caso de la compresión por etapas con refrigeración intermedia, se considera que no hay variaciones de presión en los coolers.

Se contempla que, en las columnas de destilación, no hay variaciones de presión, a excepción de las ejercidas por las válvulas de expansión a la salida de cada equipo.

El proceso se inicia con la alimentación de 18.940 [kg/h]. Esta cantidad representa los residuos plásticos desechados en Cataluña en el año 2019.<sup>19</sup>

### **2.4.2.1 Pre-calentamiento**

La alimentación ingresa a un intercambiador de calor (E-105) a 25°C y 1 bar para pre-calentar la corriente antes del reactor.

La decisión del precalentamiento origina debido a que el coste del reactor recae en su volumen, que a su vez viene dado por la potencia, así como se verá más adelante en costes, y el gastar volumen solo en calentar es una inversión contraproducente a la de, en contraste, agregar un equipo para aumentar la temperatura, previo a la reacción y así, como consecuencia, disminuir el dimensionamiento del reactor.

Aunque la reacción de pirólisis deseada tiene lugar a 700°C, según la literatura<sup>6</sup> el PP comienza a pirolizar a 500°C, por lo tanto, la alimentación se lleva a 450°C, dejando 50° por seguridad. De esta manera, se asume que la reacción de pirólisis solo tiene lugar en el reactor, después una vez se haya aportado el calor necesario para alcanzar los 700°C.

### **2.4.2.2 Pirólisis**

Para efectos de la simulación se utilizó un reactor de conversión, por lo tanto, no hay una variable de decisión para este equipo y, por consiguiente, podría no haberse incluido y comenzar la simulación directamente con una corriente con las composiciones de los productos de la tabla 3. A pesar de esto, se decide tener una simulación completa incluyendo todos los equipos que la conforman ya que es lo habitual en la literatura.<sup>1</sup> Además, los costes de estos equipos si se consideran.

En el reactor ingresa la corriente proveniente del intercambiador de calor a 450°C y 1 bar. Este equipo trabaja a 700°C, y a esta temperatura se puede alcanzar un 100% de conversión.<sup>1</sup>

Cabe destacar que el reactor con el pre-calentamiento se realizaron en el simulador Aspen Plus para calcular la entalpía de reacción con un paquete termodinámico apropiado para tratar con polímeros. Esto se puede ver en el anexo I.

De esta etapa se obtienen los siguientes productos detallados en la tabla 3, acordes a la ecuación 1, junto a sus fracciones molares respectivas:

Tabla 3. Fracciones molares obtenidas tras la pirólisis.

Productos	Fracciones molares
<b>Metano</b>	0,1569
<b>Etileno</b>	0,1389
<b>Etano</b>	0,0945
<b>Propileno</b>	0,4203
<b>1-Buteno</b>	0,1894

### 2.4.2.3 Compresión por etapas con refrigeración intermedia

La salida del reactor debe disminuir su temperatura, por lo que se envía la corriente a un cooler y se enfría hasta 60°C. A continuación, se ingresa la corriente a una serie de 3 compresores con refrigeración intermedia, esto se hace en pasos ya que si hay un gran aumento de presión también lo habrá de temperatura. Además, de esta forma el consumo energético del próximo compresor será menor.

A continuación, se muestran las condiciones de salida luego de cada etapa de compresión y refrigeración. Estos datos fueron obtenidos de la literatura para un proceso similar.<sup>1</sup> A futuro, se podría estudiar las variaciones de presión en los compresores y la variación de temperatura en los coolers, incluyéndolos como variables de decisión del problema de diseño.



Tabla 4. Condiciones de salida para las etapas de compresión y refrigeración.

Equipo	Presión de salida [bar]	Temperatura de salida [°C]
<b>Compresor K-100</b>	3	123,2
<b>Cooler E-101</b>	3	40
<b>Compresor K-101</b>	9	103,5
<b>Cooler E-102</b>	9	60
<b>Compresor K-102</b>	30	134,7

Antes de ingresar al tren de columnas, la corriente pasa por dos intercambiadores de calor adicionales. El primero (E-103) reduce la temperatura hasta llegar a 30°C, que es la temperatura más baja a la que habitualmente se puede enfriar utilizando agua como refrigerante.<sup>20</sup> A continuación, se coloca otro cooler (E-104) para que enfríe aún más esta corriente. Con esto se pretende adecuar la temperatura de esta corriente a la de la columna de destilación que se encuentra aguas abajo y que trabaja con temperaturas criogénicas en cabeza para poder llevar a cabo la destilación del metano. En este intercambiador (E-104) se utiliza un refrigerante especial.

Las condiciones de entrada al tren de columnas son a una temperatura de -9,31°C y una presión de 30 bar.

Este valor elevado de presión se debe al hecho de que, se trabaja con temperaturas criogénicas en las columnas. Si se trabaja a una presión inferior, las temperaturas del tope de las columnas serían aún más bajas, lo que implicaría la necesidad de utilizar un refrigerante más caro. Por tanto, se trabaja a 30 bar con el objetivo de tener la temperatura lo menos negativa posible en el condensador.

#### 2.4.2.4 Separación

Para efectos de la simulación del proceso, se realiza, luego de la pirólisis y la compresión por etapas con refrigeración intermedia, una destilación para separar los compuestos y obtener la mayor pureza posible.

La destilación es la técnica de separación más utilizada en la industria. El objetivo de este proceso es separar una mezcla de sustancias en sus componentes individuales o en otras mezclas con una composición distinta a la original. Para ello, se aprovecha la diferencia de volatilidades de los distintos componentes de la mezcla.

A continuación, se muestra la representación de una columna de destilación.

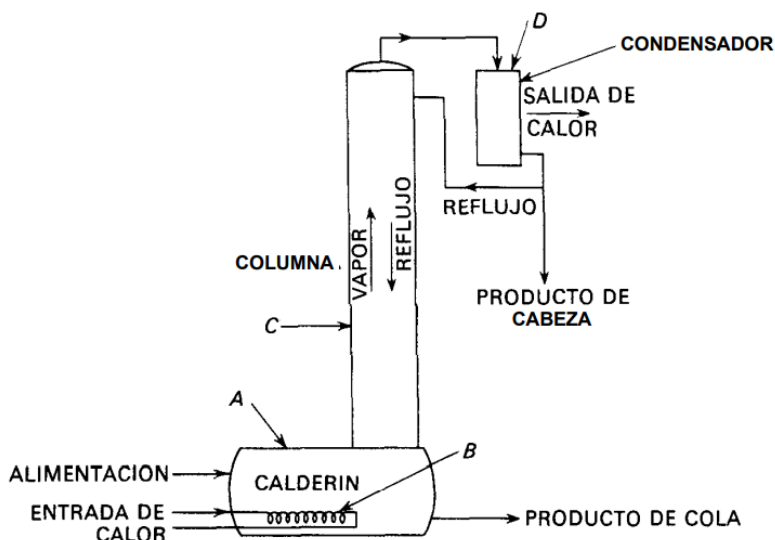


Figura 9. Columna de destilación.<sup>21</sup>

Como se ve en la figura 9, ingresa a la columna un caudal C que se desea separar. El flujo desciende manteniéndose como líquido, y en la parte inferior de la columna hay un calderín, el cual, mediante un aumento de temperatura, evapora parcialmente el líquido. El vapor asciende por la torre enriqueciéndose en el compuesto más volátil hasta llegar al condensador, donde una parte se recircula (reflujo), y la otra se extrae como destilado (producto de cola). El líquido que se recircula desde la parte superior hacia la inferior se va enriqueciendo en el componente menos volátil hasta llegar al fondo, donde se hace pasar por el calderín y el vapor se recircula. El producto de cola se extrae.<sup>21</sup>

La corriente que se debe separar consiste en una mezcla de los siguientes hidrocarburos: metano (A), etileno (B), etano (C), propileno (D) y 1-buteno (E) con las composiciones molares mostradas en la tabla 3 de la sección 2.4.2.2. Con esta cantidad de compuestos, se pueden obtener 14 posibles secuencias de separación.

Tabla 5. 14 posibles secuencias de separación.

Caso	Separación 1	Separación 2	Separación 3	Separación 4
1	A-BCDE	B-CDE	C-DE	D-E
2	A-BCDE	B-CDE	CD-E	C-D
3	A-BCDE	BC-DE	BC	D-E
4	A-BCDE	BCD-E	B-CD	C-D
5	A-BCDE	BCD-E	BC-D	B-C
6	AB-CDE	A-B	C-DE	D-E
7	AB-CDE	A-B	CD-E	C-D
8	ABC-DE	A-BC	B-C	D-E
9	ABC-DE	AB-C	A-B	D-E
10	ABCD-E	A-BCD	BC-D	B-C
11	ABCD-E	A-BCD	BC-D	B-C
12	ABCD-E	AB-CD	A-B	C-D
13	ABCD-E	ABC-D	A-BC	B-C
14	ABCD-E	ABC-D	AB-C	A-B

Para estudiar cual es la secuencia óptima de separación, se utilizó el método de Underwood calculando el  $V_{extra}$  con las siguientes ecuaciones:

$$V_{extra} = \sum_{LLK} \frac{\alpha_i}{\alpha_i - \frac{\alpha_{LK} + \alpha_{HK}}{2}} \cdot Fx_i \quad (\text{Eq. 2})$$

$$V_{extra} = \sum_{HHK} \frac{\alpha_i}{\alpha_i - \frac{\alpha_{LK} + \alpha_{HK}}{2}} \cdot Fx_i \quad (\text{Eq. 3})$$

Donde:

$\alpha_i$ : Volatilidad relativa del compuesto  $i$  respecto al compuesto más pesado

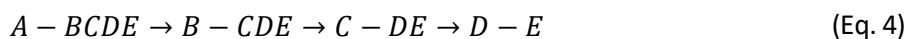
$\alpha_{LK}$ : Volatilidad relativa light key

$\alpha_{HK}$ : Volatilidad relativa heavy key

$Fx_i$ : Flujo por fracción molar del compuesto  $i$  [ $kmol/h$ ]

Generalmente se calcula la media entre ambas sumatorias (Eq. 2 y 3).

Con los valores obtenidos (estos se pueden ver en el anexo II), se llegó a que la separación directa es la mejor opción:



A continuación, se procede a calcular las purezas deseadas por cabeza y fondo de cada una de las columnas. Para ello, se considera un 98% de recuperación, lo que quiere decir que el 2% restante del compuesto se pierde durante la separación de ese componente con sus adyacentes en términos de volatilidades. Esto implica que solo se pierde compuesto en aquellas separaciones en las que participa como LK o HK, asumiendo que aquellos compuestos LK salen totalmente por cabeza y HK salen completamente por fondo.

El componente más ligero (metano) y el más pesado (1-buteno) de todos, solo son clave en una separación: el más ligero es LK cuando se separa del segundo más ligero (etileno), y el más pesado es HK cuando se separa del segundo más pesado (propileno). Esto implica que el 2% de estos compuestos, se pierden necesariamente en estas separaciones (A-BCDE y D-E, respectivamente)

El resto de los componentes participarán siempre de 2 separaciones, en una como LK y otra como HK y, por tanto, se debe decidir qué parte de ese 2% de pérdidas se irá en cada una de estas dos separaciones que quedan por realizar. Este porcentaje total se reparte entre el 75% y 25% dependiendo de la dificultad de la separación: en la separación más complicada (aquella donde la volatilidad relativa de los compuestos clave sea menor) se perderá el 75% del 2% (es decir, un 1,5%), mientras que en la separación más sencilla (aquella donde los componentes clave presenten una mayor volatilidad relativa) se perderá el 25% restante del 2% (es decir, un 0,5% de la cantidad original).

En la tabla a continuación, se muestran los compuestos que actúan como LK y HK en cada separación. El LK representa el cociente entre el compuesto más volátil que sale por la parte inferior de la columna y el flujo molar total que sale por el fondo. Por el contrario, el valor del HK representa el cociente entre

el compuesto más pesado que sale por la parte superior de la columna y el flujo molar total que se obtiene en cabeza.

Tabla 6. Valores de LK y HK obtenidos en cada separación.

	A-BCDE	B-CDE	C-DE	D-E
<b>LK Bottom</b>	<b>Metano</b>	<b>Etileno</b>	<b>Etano</b>	<b>Propileno</b>
	0,0037	0,0030	0,0023	0,0112
<b>HK Top</b>	<b>Etileno</b>	<b>Etano</b>	<b>Propileno</b>	<b>1-Buteno</b>
	0,0045	0,0034	0,0625	0,0091

Una vez decidida la secuencia de separación, se procede a diseñar cada una de las columnas. Para ello, primero se utilizarán simulaciones shortcut, cuyos resultados serán utilizados como punto inicial para el diseño final realizado mediante el modelo de columna.

Para decidir la temperatura de entrada a la columna, se realizó un Case Study, tomando como variable independiente la temperatura de salida del cooler E-104 entre un rango de valores desde 30°C (que es la temperatura a la cual el intercambiador no enfriaría nada la corriente) hasta -30°C, (que es la temperatura a la cual se puede enfriar con nitrógeno líquido como refrigerante), tomando en cuenta un total de 30 puntos. Como variables dependientes, se tienen los calores del cooler E-104 (Q6), y los del condensador y del calderín de la columna T-100, Qa y Qbcde, respectivamente. El objetivo de este estudio es encontrar la temperatura de salida del E-104 para minimizar los costes globales asociados a estas 3 variables.

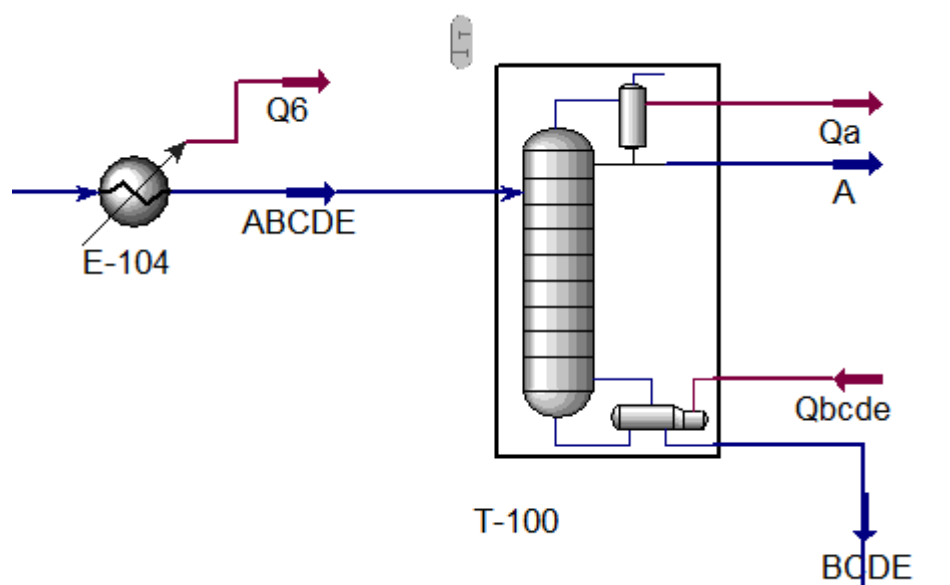


Figura 10. Equipos involucrados en el Case Study.

Para calcular el coste total asociado al calor  $Q_6$ ,  $Q_a$  y  $Q_{bcde}$ , se realiza la sumatoria entre estos mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Coste total } Q = \sum \text{Coste } Q_6 + \text{Coste } Q_a + \text{Coste } Q_{bcde} \quad (\text{Eq. 5})$$

Para calcular los costes, se tiene la siguiente ecuación, donde se obtienen los costes unitarios de calefacción y refrigeración<sup>22</sup>:

$$C_{S,u} = a(CE\ PCI) + b(C_{S,f}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Donde:

$C_{S,u}$ : costes del servicio [\$/GJ]

$a, b$ : coeficientes de los costes del servicio

$C_{S,f}$ : precio del combustible [\$/GJ]

$CE\ PCI$ : Chemical Engineering Process Cost Index

Los coeficientes de los costes de los servicios se calculan de la siguiente manera:

- Refrigerante:

$$a = 0,6 \cdot Q_c^{-0,9} (T^{-3}) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$b = 1,1 \cdot 10^6 T^{-5} \quad (\text{Eq. 8})$$

Donde:

$Q_c$ : calor del condensador de la columna T-100 [kW]

$T$ : temperatura del condensador de la columna T-100 [K]

- Calefacción:

$$a = 7 \cdot 10^{-7} Q_c^{-0,9} (T^{0,5}) \quad (\text{Eq. 9})$$

$$b = 6 \cdot 10^{-8} T^{0,5} \quad (\text{Eq. 10})$$

Donde:

$Q_c$ : calor del calderín de la columna T-100 [kW]

$T$ : temperatura del calderín de la columna T-100 [K]

Para el precio del combustible se consideró gas natural y su valor es 11,30 \$/GJ<sup>22</sup> que corresponde a 10,66 €/GJ, considerando que 1€ equivale a 1,06 USD<sup>23</sup>, y el valor de CE PCI se consideró de 435,7<sup>24</sup> del año 2021.

Habiendo realizado las conversiones pertinentes, se procede a graficar los costes totales. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente figura:

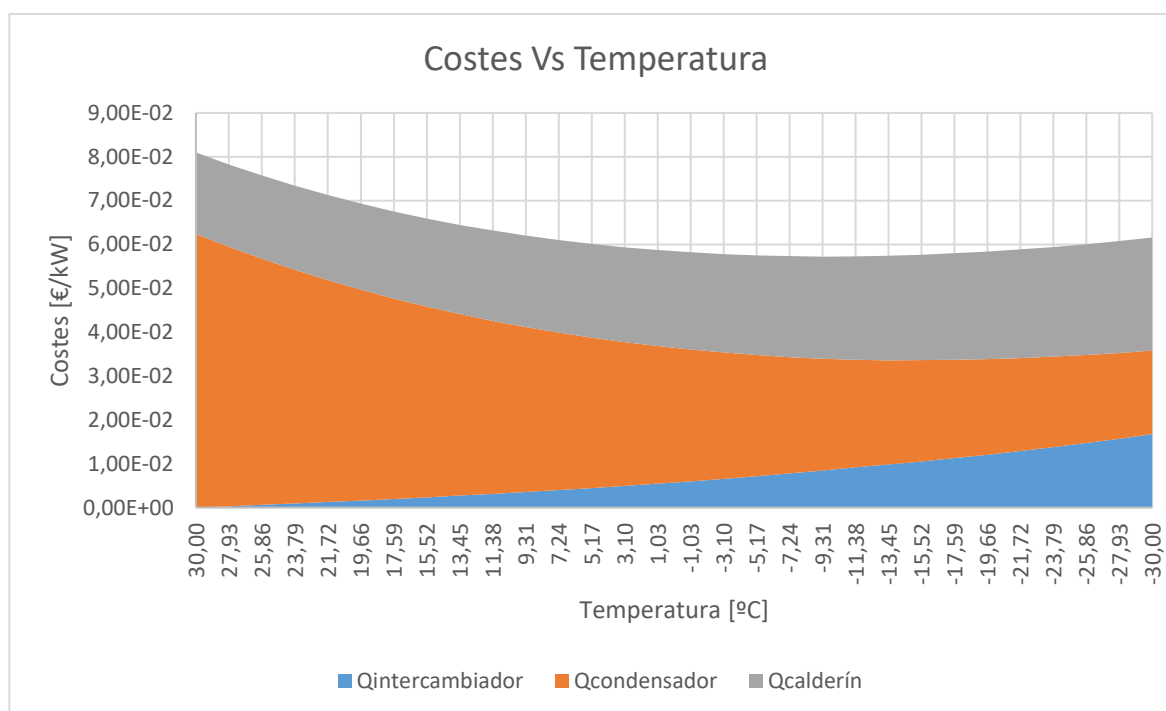


Figura 11. Variación de los costes de calor en función de la temperatura.

De la figura 11 se puede observar que como era de esperar, a medida que disminuye la temperatura de salida del intercambiador E-104, el coste de este intercambiador aumenta. A su vez, a medida que se reduce la temperatura de salida del intercambiador, el coste del condensador de la columna posterior decrece, fruto de recibir una alimentación a una temperatura inferior. En cambio, el coste del calderín aumenta por el mismo motivo. Tal y como se puede observar en el gráfico, la reducción en la cantidad de energía necesaria para condensar los productos del tope es económicamente superior al aumento del coste necesario para ebullición de los compuestos del fondo. Además, de este gráfico también se obtiene la temperatura óptima de entrada a la columna, correspondiente al punto donde la suma de costes de los equipos implicados es mínima. En este punto, el ahorro marginal de los costes del condensador (es decir, la derivada de sus costes) se compensa con el incremento marginal de los costes del calderín y el intercambiador. Este punto se encuentra cuando se trabaja a  $-9,31^{\circ}\text{C}$ , por lo tanto, esta es la temperatura a la cual se decide que la mezcla ingrese a la primera columna de destilación.

- Simulación realizada con shortcuts

La primera simulación realizada fue utilizando shortcuts, que, a pesar de no ser un método exacto, sirve para así tener una base inicial con respecto al diseño de las columnas de destilación y obtener ciertas condiciones como, el valor del reflujo y el número de platos.



Para esta simulación se requiere de un flujo de entrada, las fracciones molares de LK y HK en fondo y cabeza, respectivamente (valores de la Tabla 6), la presión del condensador y del calderín y la relación de reflujo. Este último parámetro es la variable de decisión únicamente para la simulación con shortcuts, considerando que este valor va entre 1,2 y 1,5 el reflujo mínimo.<sup>21</sup>

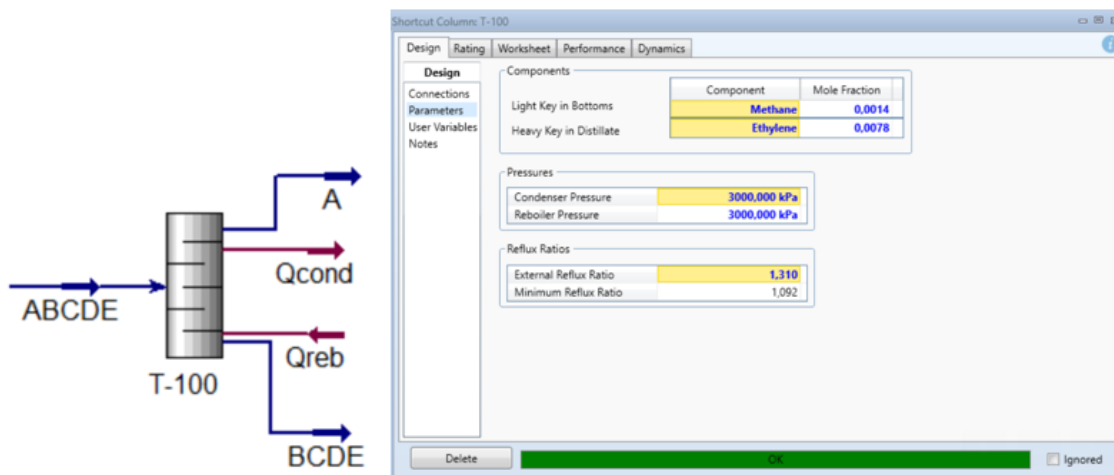


Figura 12. Shortcut de Aspen HYSYS.

Para la optimización de cada columna, se resuelve un problema de optimización, donde se minimizan sus costes calculados según se explica en el capítulo 3, variando la relación de reflujo sujeto a que este valor se encuentra entre 1,2 y 1,5 veces la relación de reflujo mínima de esa columna. Para ello se utiliza la herramienta Optimizer de Aspen Hysys.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		<b>T-100</b>		<b>T-101</b>		<b>T-102</b>		<b>T-103</b>	
2	<b>Presión</b>	3000 kPa	29,61	2500 kPa	24,67	1000 kPa	9,869	100,0 kPa	0,9869
3	<b>Molar flow column</b>	504,1 kgmole/h		426,2 kgmole/h		355,8 kgmole/h		304,9 kgmole/h	
4	<b>Reflux</b>	1,869		10,78		6,907		0,8158	
5	<b>Tcondensador</b>	-96,03 C	177,1	-16,49 C	256,7	-30,84 C	242,3	-47,88 C	225,3
6	<b>Dc</b>	1,334		3,132		2,864		2,178	
7	<b>Num. platos</b>	13,66		61,53		13,41		10,14	
8	<b>Eficiencia</b>	0,8000		0,8000		0,8000		0,8000	
9	<b>Cplatos</b>	1416		3,229e+004		5936		2668	
10									
11	<b>Servicios</b>								
12	<b>Treboiler</b>	49,22 C	322,4	70,74 C	343,9	30,99 C	304,1	-7,966 C	265,2
13	<b>Qcalefacción</b>	3,868e+006 kJ/h	1074	6,781e+006 kJ/h	1884	2,773e+006 kJ/h	770,2	5,008e+006 kJ/h	1391
14	<b>Qrefrigeración</b>	-9,552e+005 kJ/h	265,3	-6,120e+006 kJ/h	1700	-4,989e+006 kJ/h	1386	-7,085e+006 kJ/h	1968
15	<b>Ccalefacción</b>	2,242e-005		1,896e-005		2,525e-005		1,840e-005	
16	<b>Crefrigeración</b>	7,163e-005		1,118e-005		1,491e-005		2,145e-005	
17	<b>Cservicios</b>	9,404e-005		3,014e-005		4,016e-005		3,986e-005	
18									
19	<b>Hc</b>	14,69		51,19		14,49		12,00	
20	<b>Cinstalación</b>	5,004e+004		2,746e+005		1,065e+005		7,123e+004	
21									
22	<b>Ctotal por columna</b>	5,146e+004		3,069e+005		1,124e+005		7,390e+004	
23	<b>Ctotal columnas</b>	5,447e+005							

Figura 13. Optimizer de Aspen Hysys para la simulación con shortcuts.

Tabla 7. Resultados de los shortcuts optimizados.

Columna	Número de platos	Plato de alimentación	Relación de reflujo	Relación de reflujo mínima
<b>T-100 (A-BCDE)</b>	13,662	7,661	1,869	1,102
<b>T-101 (B-CDE)</b>	61,528	33,887	10,78	7,186
<b>T-102 (C-DE)</b>	13,408	4,499	6,907	4,788
<b>T-103 (D-E)</b>	10,137	4,463	0,8158	0,369

Para la primera columna, se obtiene que la relación de reflujo es  $1,70 \cdot R_{min}$ , en la segunda separación es  $1,50 \cdot R_{min}$ , para la tercera  $1,44 \cdot R_{min}$  y para la última columna  $2,21 \cdot R_{min}$ .

Como se mencionó anteriormente, el rango esperado en el que tendría que oscilar la relación de reflujo va de  $1,2 \cdot R_{min}$  hasta  $1,5 \cdot R_{min}$ . Esto se cumple para la segunda y tercera columna, y en las otras dos, el resultado está fuera del rango, lo cual puede deberse a que se utiliza un refrigerante especial en el condensador.

- Columnas de destilación

Con los shortcuts ya optimizados, se prosigue a realizar la simulación con columnas. Este modelo es más complejo y completo, ya que en cada uno de los platos se tienen en cuenta las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor, por lo que pueden ocurrir diversos errores de convergencia al simular estos equipos en el programa.

Cabe mencionar, que entre cada una de las columnas hay una válvula de expansión para disminuir la presión. Estas condiciones a la entrada de cada columna fueron obtenidas de bibliografía<sup>1</sup>, pero se podría haber realizado un estudio más profundo en analizar cómo afecta la variación de presión en cada una de las etapas (es decir, se hubiera podido incluir las presiones como variables de decisión).

Para simular las columnas se toman como valores iniciales los valores obtenidos de los shortcuts con respecto al número de platos, el plato en el que ingresa la alimentación y la relación de reflujo. Sin embargo, las columnas resultantes no son capaces de cumplir con las recuperaciones deseadas para los productos ahora que el cálculo tiene en cuenta los equilibrios líquido-vapor en cada plato. Para corregir esto, se sustituyen las especificaciones por defecto de cada columna (la relación de reflujo y el

caudal del destilado) por las fracciones molares del LK en el fondo y el HK en el destilado. Con esto, se procede a realizar la secuencia de separación seleccionada.

Finalmente, se utiliza el Optimizer para tener noción de la variación de los costes al aumentar o reducir los números de platos (que, en este caso de la simulación con columnas, es la variable de decisión), por lo tanto, se cambian manualmente la cantidad de platos, analizando la alteración de costes y las purezas obtenidas de los compuestos

Los valores obtenidos con respecto al número de platos, plato de alimentación, relación de reflujo y purezas finales de la separación de las columnas ya optimizadas son los siguientes:

Tabla 8. Resultados de las columnas optimizadas.

Columna	Número de platos	Plato de alimentación	Relación de reflujo	Relación de reflujo mínima	Recuperación
T-100 (A-BCDE)	20	10	2,861	1,102	98,01% CH <sub>4</sub>
T-101 (B-CDE)	55	34	9,183	7,186	97,97% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
T-102 (C-DE)	14	5	7,875	4,788	98,02% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
T-103 (D-E)	12	5	0,4918	0,369	98,01% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 98,00% C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>

El número de platos en comparación con la cantidad obtenida en los shortcuts ha aumentado, excepto en la columna T-101 que ha disminuido.

Para la primera columna, se obtiene que la relación de reflujo es  $2,60 \cdot R_{min}$ , en la segunda separación es  $1,28 \cdot R_{min}$ , para la tercera  $1,64 \cdot R_{min}$  y para la última columna  $1,33 \cdot R_{min}$ .

Al igual que en la simulación con shortcuts, hay relaciones de reflujo que no están dentro del rango esperado y esto puede deberse, como se mencionó anteriormente, a que los condensadores de estos equipos requieren de un refrigerante especial.

Con respecto a las purezas obtenidas, se ha logrado obtener valores muy cercanos al 98% de purezas, siendo el menor de 97,97% en la columna T-101.

La primera columna (T-100) separa metano (A) del resto de los componentes (BCDE), obteniendo una composición molar de metano del 99,55%. El fondo de la columna (corriente BCDE), ingresa a la columna T-101 luego de haber reducido la presión a 25 bar en la válvula V1. En esta columna, se separa etileno de los demás hidrocarburos y la composición de este compuesto es del 97,43%. A la columna T-102, ingresa la corriente CDE a 10 bar, habiendo reducido previamente la presión con la válvula V2. En esta columna se separa el etano del resto de la mezcla, obteniendo una composición molar del 91,65%. Finalmente, ocurre la última separación en la columna T-103 entre el propileno y 1-buteno, las composiciones respectivas son del 98,76% y 98,99%.

### **2.2.1 Grados de Libertad y Variables de Decisión**

A modo de resumen, para llevar a cabo la simulación, se tomaron ciertas variables de decisión para los diversos equipos, considerando el número de grados de libertad. A continuación, se listan los grados de libertad considerados para cada equipo, y las variables de decisión elegidas en el diseño del proceso:

#### **Reactor**

Grados de libertad: 0

Para el caso del reactor, se tomó un valor de conversión<sup>1</sup> y de temperatura<sup>6</sup> de bibliografía, por lo que no se tomó ninguna variable de decisión.

#### **Intercambiadores de calor**

Grados de libertad: 1

Para estos equipos, todas las temperaturas de salida fueron tomadas de bibliografía<sup>1</sup>, excepto la del intercambiador E-104 que se estudió el mejor valor tras realizar un Case Study (es la única variable de decisión de los intercambiadores).

#### **Compresores**

Grados de libertad: 0

En el caso de los compresores, la variación de presión también se basó en bibliografía<sup>1</sup>, por lo que no se tomó ninguna variable de decisión.

#### **Columnas de destilación**

Grados de libertad: 4 (1 por cada una de las 4 columnas)

VARIABLES DE DECISIÓN: Número de platos

### Válvulas

Grados de libertad: 0

En el caso de las válvulas de expansión, la variación de presión se basó en bibliografía<sup>1</sup>, por lo que no se tomó ninguna variable de decisión.

### 2.4.3 Integración Energética

Para la integración energética, lo que se busca es maximizar la recuperación de calor, de forma que se requiera la menor cantidad posible de calefacción y refrigeración externa.

Las corrientes del proceso que requieren disminuir su temperatura se clasifican como flujos calientes, y transfieren calor a las corrientes que aumentan su temperatura, los flujos fríos.

Para obtener un diseño eficiente de redes de intercambiadores de calor, una de las técnicas más exitosas es la metodología PINCH.<sup>25</sup> Este término viene del hecho de que en un gráfico de temperaturas del sistema en función del calor transferido, se produce una diferencia entre las curvas de la corriente fría y caliente.<sup>20</sup> Mientras el diferencial de temperatura sea menor, mayor será el área requerida en los intercambiadores, por lo tanto, también lo serán los costes del equipo, pero se reducirán los requerimientos externos.

En este apartado, se propone un sistema de intercambiadores de calor, con el objetivo de aprovechar al máximo la energía del proceso, disminuyendo los servicios externos de calefacción y refrigeración, para así disminuir también los costes.

Para este caso en estudio, se tomaron costes constantes para el combustible y la refrigeración, siendo estos valores de:

$$Coste_{combustible} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ €/kJ}$$

$$Coste_{refrigeración} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ €/kJ}$$

Además, se asumió que se trabajan 24 horas al día los 365 días del año y se consideró un valor de  $U = 1980 \text{ kJ/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{°C}$ .

En la tabla a continuación, se muestra la cantidad de calor necesaria en cada equipo del proceso, considerando los heater, coolers, intercambiadores de calor y las columnas de destilación.

Tabla 9. Características de las corrientes consideradas para la integración energética.

Corriente	Equipo	$T_{inicial}$ [°C]	$T_{final}$ [°C]	Q [kJ/h]	Tipo
Q3	E-100	700,00	60,00	$-3,32 \cdot 10^7$	H1
Q4	E-101	123,20	40,00	$-2,89 \cdot 10^6$	H2
Q5	E-102	103,50	60,00	$-1,55 \cdot 10^6$	H3
$Q_{intercambiador}$	E-103	134,70	30,00	$-8,10 \cdot 10^6$	H4
Q6	E-104	30,00	-9,31	$-3,12 \cdot 10^6$	H5
Qa	T-100	-96,04	-96,04	$-1,28 \cdot 10^6$	H6
Qb	T-101	-23,97	-23,97	$-5,96 \cdot 10^6$	H7
Qc	T-102	-30,84	-30,84	$-5,60 \cdot 10^6$	H8
Qd	T-103	-47,88	-47,88	$-5,82 \cdot 10^6$	H9
Qbcde	T-100	49,23	49,23	$3,65 \cdot 10^6$	C1
Qcde	T-101	60,34	60,34	$6,01 \cdot 10^6$	C2
Qde	T-102	30,99	30,99	$3,94 \cdot 10^6$	C3
Qe	T-103	-7,97	-7,97	$3,74 \cdot 10^6$	C4
Q1	E-105	25	450	$3,37 \cdot 10^7$	C5

Los datos de la tabla 9 se utilizan para construir un gráfico de temperatura versus  $\Delta H$ . Para esto, se calculó el valor del  $m \cdot C_p$  de las corrientes que aumentan o disminuyen su temperatura, pero sin haber cambio de fase (calor sensible). Como se conocen las temperaturas de entrada, de salida y el calor requerido, se calcula el  $m \cdot C_p$  mediante la siguiente ecuación:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 11})$$

Donde:

$m$ : masa [kg]

$C_p$ : calor específico [kJ/kg · C]

$\Delta T$ : diferencia de temperatura entre la entrada y la salida [°C]

Las corrientes de los condensadores y calderines de las columnas no presentan variación de temperatura, pero si ocurre un cambio de fase (calor latente), por lo que no se calcula el valor del  $m \cdot C_p$ .

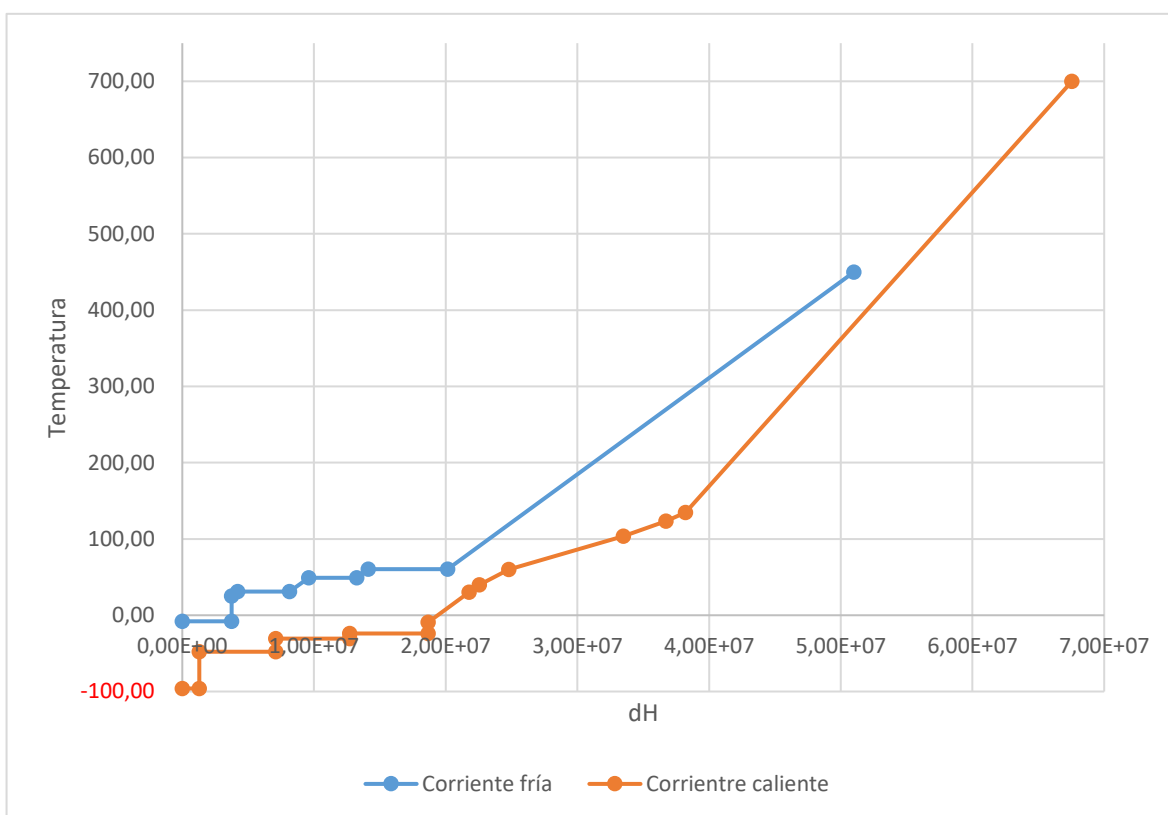


Figura 14. Temperatura Vs ΔH de las corrientes antes de determinar el  $\Delta T_{min}$ .

Como se observa en el gráfico de la figura 14, la curva compuesta fría está por encima de la curva compuesta caliente. En este caso, no se respetaría el segundo principio de la termodinámica (que la corriente caliente le transfiera energía a la corriente fría), por lo tanto, se debe desplazar una de las curvas (la fría) de forma que la curva caliente quede por encima de la fría. De las infinitas posibilidades que existen para este desplazamiento de la curva fría, se toma aquella que hace que ambas curvas se encuentren a una diferencia de temperatura mínima de  $\Delta T_{pinch}$ , determinando como el  $\Delta T_{min}$  (diferencia de temperaturas entre la curva caliente y la fría) óptimo según se explica a continuación.

El  $\Delta T_{min}$  óptimo se busca con el objetivo de obtener una mayor recuperación de calor, reduciendo el requerimiento de fuentes externas de calefacción y refrigeración, y, por lo tanto, disminuyendo los costes del consumo energético. Por otro lado, se deben considerar los costes del área de cada equipo, ya que a medida que se recupera más calor, el área necesaria para ello aumenta y su coste también. Ambos costes pueden expresarse en función del  $\Delta T_{min}$  y el objetivo es encontrar este valor que haga que los costes se reduzcan lo más posible.

Por esta razón el óptimo es el óptimo, porque si el  $\Delta T_{min}$  entre las corrientes fría y caliente disminuye aún más, el área del intercambiador necesario para lograrlo será más cara que si se hubiera aportado ese calor y ese frío adicionales mediante servicios externos; es decir, ya se pasa el límite de rentabilidad.

Para el cálculo del  $\Delta T_{min}$ , se tomaron las corrientes H1 y C5. La temperatura inicial de ambas corrientes es conocida (700°C y 25°C respectivamente), y con esto se estimó un valor para la temperatura final de la corriente H1 (variable de decisión). Luego, se calculó el valor de Q como:

$$Q = mCp_{H1} \cdot (T_{inicialH1} - T_{finalH1}) \quad (\text{Eq. 12})$$

Conociendo el valor de Q, se puede calcular la temperatura de salida de la corriente C5 de la siguiente manera:

$$T_{finalC5} = T_{inicialC5} + \frac{Q}{mCp_{C5}} \quad (\text{Eq. 13})$$

El valor de  $\Delta T_{min}$  se obtiene en uno de los extremos, por lo tanto, se calculan con las corrientes iniciales y finales (considerando que el intercambiador es a contracorriente), de la siguiente manera:

$$\Delta T_1 = T_{H1inicial} - T_{C5final} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\Delta T_2 = T_{H1final} - T_{C5inicial} \quad (\text{Eq. 15})$$

Luego, se calcula la  $\Delta T_{LN}$ , que es la diferencia media logarítmica entre ambas corrientes y es el valor que se utiliza para calcular el área del equipo. Ésta se obtiene de la siguiente manera:

$$\Delta T_{LN} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} \quad (\text{Eq. 16})$$



Con todo lo anteriormente calculado, se puede obtener el área de intercambio de calor:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{LN}} \quad (\text{Eq. 17})$$

Finalmente, se calculan los costes (especificados en el capítulo 3), para luego optimizarlos. Una vez obtenido el ahorro total, se maximiza con Solver variando la temperatura que fue estimada. Con esto, se obtiene un  $\Delta T_{min} = 1,69^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 15, se muestran las curvas compuestas una vez se ha desplazado la curva fría de manera que quede separada  $1,69^{\circ}\text{C}$  de la caliente en el punto donde están más cercanas. Este punto ocurre en el inicio de la curva compuesta fría ( $-7,97^{\circ}\text{C}$ ).

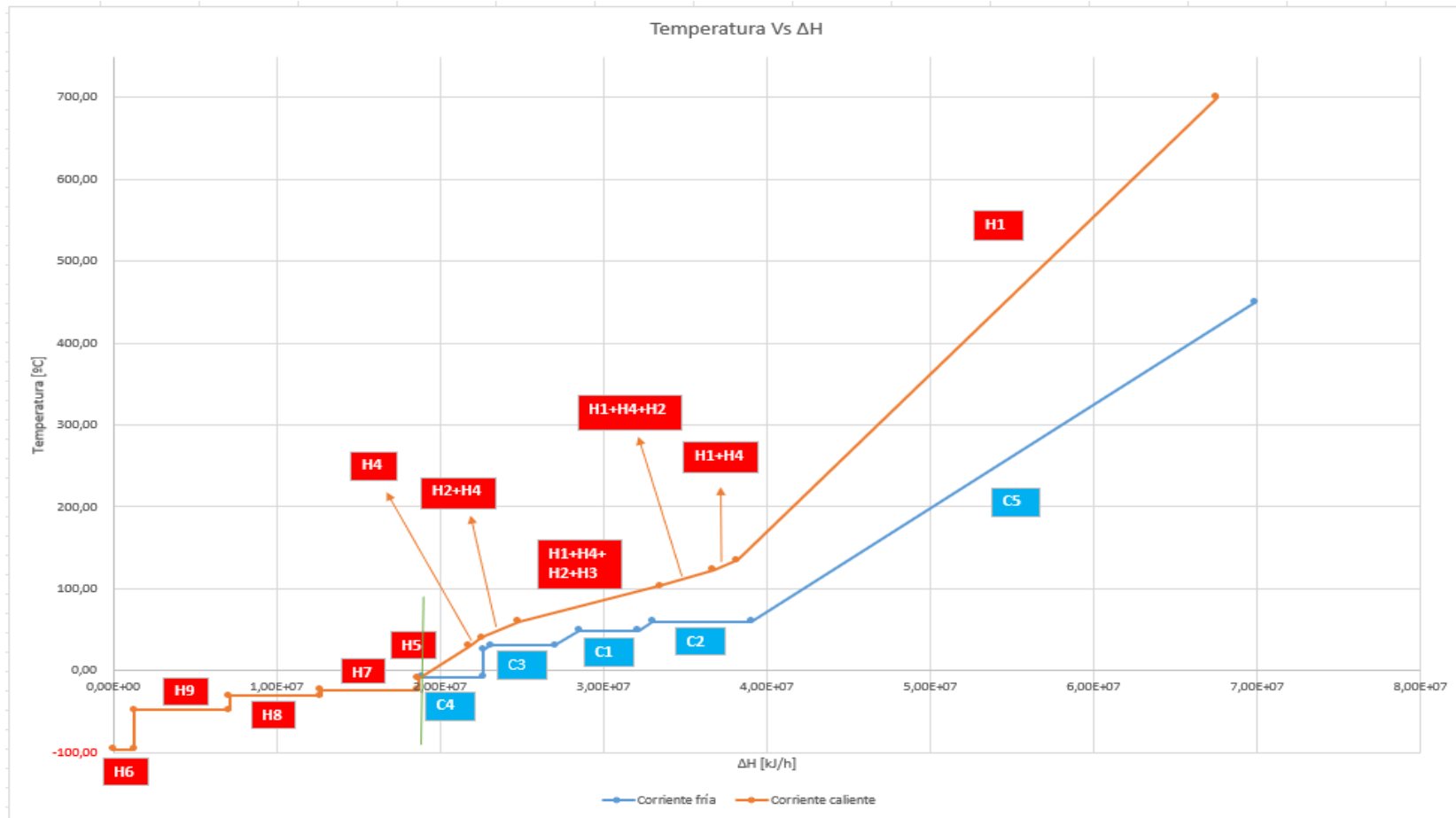


Figura 15. Integración energética.

En la figura 15 se tiene las curvas compuestas luego de haber desplazado la curva fría y se puede ver el punto donde hay una mínima diferencia de temperaturas entre ambas corrientes. Este punto representa el PINCH.

En este gráfico también se muestra que por encima del PINCH la corriente caliente transfiere todo su calor a la corriente fría, de forma que solo se requerirá de un calentamiento externo para que la corriente fría C5 alcance la temperatura final deseada. Por otro lado, debajo del PINCH las corrientes calientes H7, H8, H9 y H6 requerirán refrigeración externa. Los requerimientos externos por tanto se requieren en la región superior e inferior al PINCH.

Como heurística, se considera siempre que se pueda que las corrientes que se encuentran por debajo del PINCH deben cumplir con lo siguiente:

$$(m \cdot Cp)_{caliente} \geq (m \cdot Cp)_{fría} \quad (\text{Eq. 18})$$

Y, las corrientes que se encuentran por encima del PINCH deben cumplir con lo siguiente:

$$(m \cdot Cp)_{fría} \geq (m \cdot Cp)_{caliente} \quad (\text{Eq. 19})$$

Para el caso en estudio, no hay intercambio de calor por debajo del PINCH, por lo tanto, la red de intercambiadores se diseña para las curvas compuestas que están por encima de este punto.

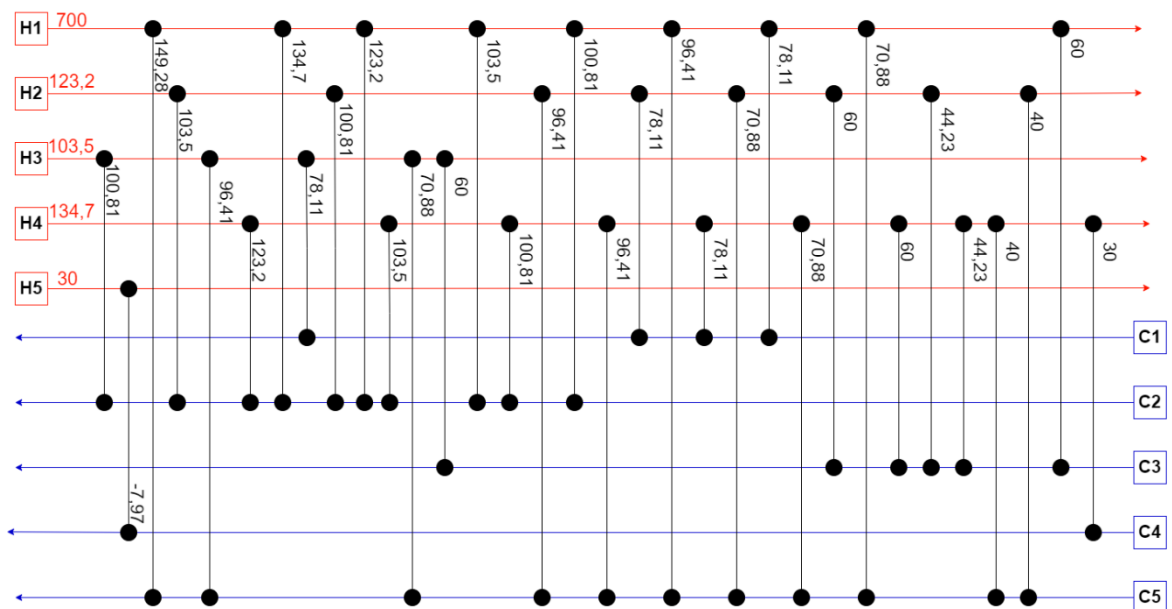


Figura 16. Red de intercambiadores de calor.

Luego de realizar la integración energética, resulto en que la mejor opción es implementar 33 intercambiadores de calor.

Las temperaturas de las corrientes frías C1, C2, C3 y C4 no se muestran en la figura 16 ya que son constantes.

El gasto base contempla el coste de los servicios requeridos de calefacción y refrigeración sin el uso de intercambiadores de calor, lo cual resulta en un total de 6.470.816,43€/año.

Luego de realizar la integración energética, resulta un coste de inversión de 242.533,8€. Además, a este coste de inversión, se le añade que anualmente se sigue teniendo un gasto energético de 976.423,91€ que corresponde a calefacción y refrigeración extra no suplementada por los intercambiadores.

Asumiendo que los equipos tienen una vida útil de 10 años, lo que se traduce en una amortización en un 10% anual, el coste correspondiente a la inversión en el año resulta como 24253,4€/año. Esto se traduce anualmente en un ahorro de 5.470.139,15€/año.

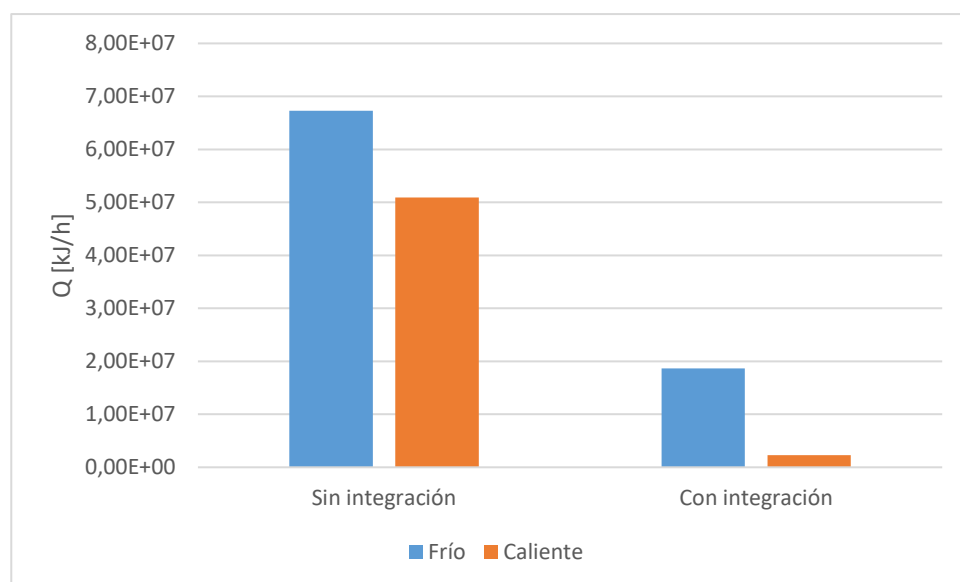


Figura 17. Necesidades térmicas sin (1) y con (2) integración energética.

En el gráfico anterior, se aprecia la disminución de calor necesario al implementar la integración energética. Esta cantidad, equivale a  $4,86 \cdot 10^7$  kJ/h, lo que se traduce en un ahorro monetario de 5.470.139,15 €/año.

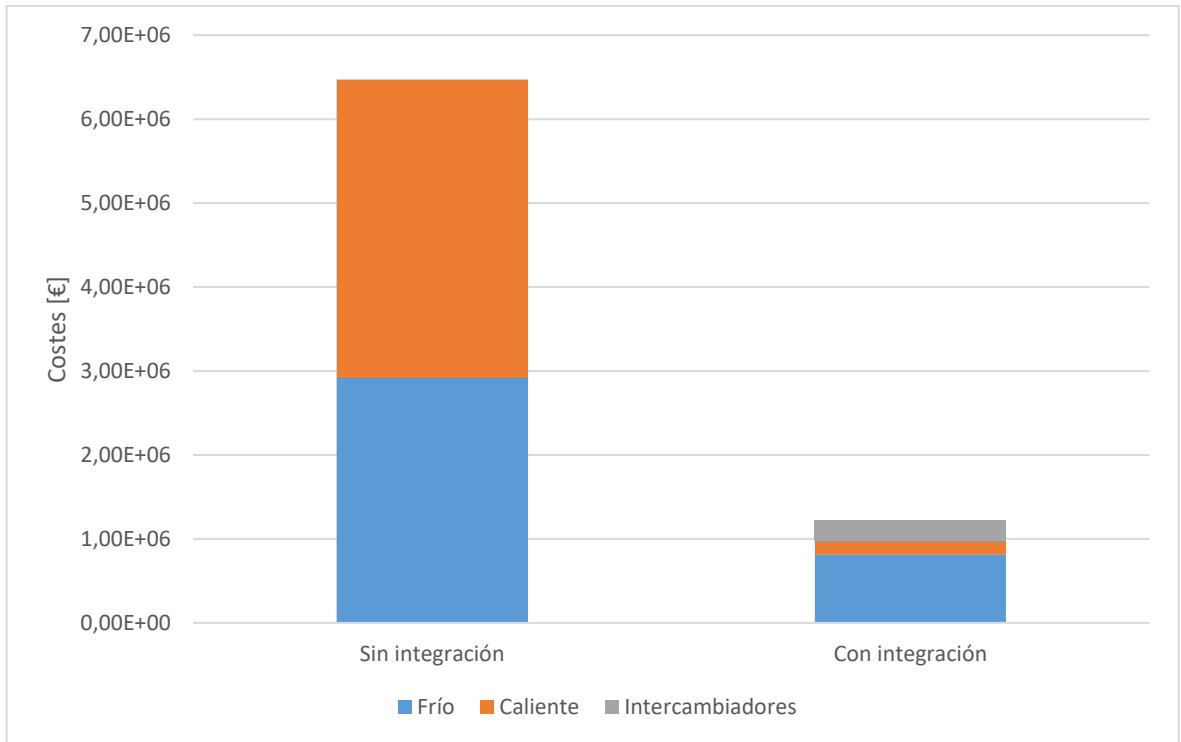


Figura 18. Costes asociados al calor de calefacción, refrigeración e intercambiadores.

Calentar sin integrar corresponde al 54,7% de los costes y refrigerar al 45,3%. Con la integración energética, el servicio de refrigeración corresponde al 67,1%, el caliente al 13,0% y los intercambiadores al 19,9%.

Para el diseño de la red de intercambiadores de calor, se considera que a través del PINCH no hay transferencia de calor, por lo tanto, deben haber corrientes que intercambien calor por abajo y por arriba de este.

## Capítulo 3: Costes

Los costos se pueden dividir en cuatro tipos: inversión de capital fijo (FCI), capital de trabajo (WC), costos variables de producción (VCOP) y costos fijos de producción (FCOP).<sup>20</sup>

Para este proceso, solo se considerará la inversión de capital fijo y los costos variables de producción.

- Inversión de capital fijo

Este costo, hace referencia al valor que tiene diseñar, construir e instalar una planta de procesos. La inversión de capital está compuesta por el costo de la planta en sí.

Para efectos de este proyecto, como inversión de capital fijo se tiene el invertido en los equipos.

- Costos variables de producción

Este tipo de costo se refiere a los costos que son proporcionales a la producción de la planta o la tasa de operación. Incluyen gastos de materias primas, servicios públicos, eliminación de efluentes, embalaje y envío y consumibles como, solventes, ácidos, bases, entre otros.

Los costos variables de producción para efectos del presente trabajo son los precios de las utilidades para enfriar y calentar las corrientes.

La función objetivo de este proyecto, será minimizar los costos, en este caso de tipo variables y fijos de instalación.

$$F. Obj = MIN[Costes] = MIN[Coste instalación + Coste productos] \quad (Eq. 20)$$

### 3.1 Reactor<sup>20</sup>

Para calcular los costos del equipo se tiene la siguiente correlación:

$$C_e = a + bS^n \text{ [\$]} \quad (Eq. 21)$$

Donde:

$C_e$ : coste de los equipos

$a, b$ : coeficientes constantes

$S$ : parámetro de tamaño, las unidades dependen de cada equipo

$n$ : exponente para cada tipo de equipo

Para este caso, el valor del parámetro  $S$  es 12,83 [MW].

Considerando un horno cilíndrico se tienen los siguientes parámetros:

$$a = 53000$$

$$b = 69000$$

$$n = 0,8$$

Para el cálculo energético del reactor, se utiliza la energía del equipo que fue obtenida en el anexo I en la simulación con Aspen Plus.

### 3.2 Intercambiadores de calor<sup>26</sup>

$$\text{Coste instalación} = 3,39 \cdot \left[ 9000 \cdot \left( \frac{A}{92,1} \right)^{0,65} \right] \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\text{Coste servicios} = (Q_{\text{calefacción}} + Q_{\text{refrigeración}}) \cdot Q \cdot 24 \cdot 365 \quad (\text{Eq. 23})$$

### 3.3 Compresor<sup>20</sup>

Para los costes de los compresores, se utiliza la ecuación (Eq. 21). Los parámetros considerados para este equipo son los siguientes:

$$a = 8400$$

$$b = 3100$$

$$n = 0,6$$

El valor de  $S$  para el compresor K-100 es 601,7 kW; para el K-101 es 550,5 kW y para el K-102 es 600 kW.

### 3.4 Columnas de destilación<sup>26</sup>

$$\text{Coste instalación} = 4,34 \left[ 7620 \cdot D_c \cdot \left( \frac{H_c}{12,2} \right)^{0,68} \right] \quad (\text{Eq. 24})$$

Donde:

$D_c$ : diámetro de la columna [m]

$H_c$ : altura de la columna [m]

$$D_c = \left[ \left( \frac{4}{\pi \cdot 0,761 \cdot \sqrt{\frac{1}{P}}} \right) (D)(R + 1)(22,2) \left( \frac{T_{DV}}{273} \right) \left( \frac{1}{P} \right) \left( \frac{1}{3600} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 25})$$

Donde:

$P$ : presión de la columna [atm]

$D$ : flujo del destilado [kg mol/h]

$R$ : razón de reflujo

$T_{DV}$ : temperatura de rocía del vapor en el condensador [K]

$$H_c = 0,61 \cdot \left( \frac{S}{\eta} \right) + 4,27 \quad (\text{Eq. 26})$$

Donde:

$S$ : número de etapas ideales

$\eta$ : eficiencia promedio de los platos de la columna

$$\text{Coste platos} = 70 \cdot \left( \frac{S}{\eta} \right) \cdot \left( \frac{D_c}{1,22} \right)^{1,9} \quad (\text{Eq. 27})$$

Para calcular los costes de servicios de las columnas, se utiliza la ecuación (Eq. 6) con los parámetros de las ecuaciones (Eq. 7,8,9 y 10).



## Capítulo 4: Resultados

Los resultados obtenidos a continuación, se calcularon mediante las ecuaciones mostradas en el Capítulo 3.

Tabla 10. Equipos, parámetros y costes.

Equipo	Parámetros	Costes de instalación [€]	Coste servicio [€/kW]
Heater E-105	5874,53 [kW]	$1,10 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-6}$
Reactor de conversión (CRV-100)	Temperatura: 700 [°C]  Presión: 1 [bar]  12,83 [MW]	$5,51 \cdot 10^5$	$2,19 \cdot 10^{-5}$
Cooler E-100	-9230 [kW]	$2,81 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cooler E-101	-801,7 [kW]	$2,50 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cooler E-102	-430,8 [kW]	$2,11 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-6}$
Intercambiador de calor E-103	-2250,56 [kW]	$5,15 \cdot 10^4$	$13 \cdot 10^{-6}$
Cooler E-104	-865,3 [kW]	$2,38 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-6}$
Compresor K-100	601,7 [kW]	$1,44 \cdot 10^5$	$4,45 \cdot 10^{-5}$
Compresor K-101	550,5 [kW]	$1,37 \cdot 10^5$	$4,45 \cdot 10^{-5}$
Compresor K-102	600 [kW]	$1,44 \cdot 10^5$	$4,45 \cdot 10^{-5}$
Columna T-100	20 platos  Diámetro: 1,547  Presión: 30 [bar]	$7,04 \cdot 10^4$	$9,45 \cdot 10^{-5}$

	Relación de reflujo: 2,861		
<b>Columna T-101</b>	55 platos  Diámetro: 2,869  Presión: 25 [bar]  Relación de reflujo: 9,183	$2,35 \cdot 10^5$	$3,23 \cdot 10^{-5}$
<b>Columna T-102</b>	14 platos  Diámetro: 3,034  Presión: 10 [bar]  Relación de reflujo: 7,875	$1,52 \cdot 10^5$	$3,65 \cdot 10^{-5}$
<b>Columna T-103</b>	12 platos  Diámetro: 0,5224  Presión: 1 [bar]  Relación de reflujo: 0,4918	$1,84 \cdot 10^4$	$4,21 \cdot 10^{-5}$
<b>COSTE TOTAL</b>		$1,61 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^7$

De la tabla anterior concluimos que el coste de inversión total corresponde a  $1,61 \cdot 10^6$  €, mientras que la operación, la cual se calcula por la sumatoria de las potencias especificadas por su coste por kilowatt, resulta en un coste anual de  $1,55 \cdot 10^7$  €.

Finalmente, al estimar una amortización del 10% (vida útil de los equipos de 10 años), los costes anuales de la producción estudiada son de  $1,57 \cdot 10^7$  €, aproximadamente.

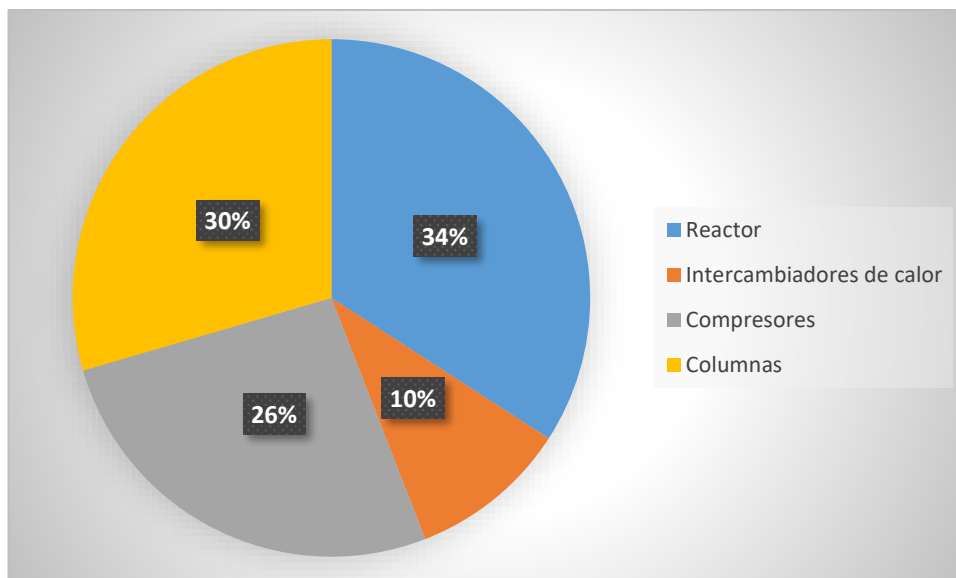


Figura 19. Porcentaje de costes por equipos.

Como se observa en la figura 19, el mayor porcentaje del coste de instalación corresponde al reactor, seguido de las columnas, los compresores y finalmente, los intercambiadores de calor.

## Análisis del impacto ambiental

Los impactos ambientales hoy en día se deben analizar en cualquier proyecto que se realice, principalmente dentro de un proyecto de ingeniería química con potencial para generar residuos considerables para el ambiente.

El hecho de desarrollar el proyecto mediante tecnologías informáticas, previamente a una eventual implementación en la industria futura, se considera un aspecto positivo. Esto se debe a que la utilización de tecnología antes de la implementación permite prevenir diversas pruebas fallidas que se podrían generar en el análisis de la producción adecuada del producto que se desea generar, ya que estos análisis de prueba solo causarían contaminaciones adicionales para el ambiente.

Para el desarrollo del proyecto, solo se ha utilizado un ordenador (HP Laptop 15s-fq2xxx), por lo tanto, solo se calculará la energía consumida por este dispositivo evaluada en términos de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Este equipo consume 12W de potencia GPU y 14W de potencia CPU. Las horas de trabajo se pueden ver en el apartado de análisis económico, resultando un total de 704 h.

Estos datos, se aplican a la siguiente ecuación<sup>27</sup> y se obtiene la potencia total consumida:

$$Pt (Wh) = 1,59 \cdot GPU \text{ hours} \cdot (pg + pc) \quad (\text{Eq. 28})$$

Esta ecuación resulta un valor de 34.777,6 Wh.

A continuación, se convierten los Wh en emisiones de CO<sub>2</sub>. En España el factor es  $259 \frac{gCO_2}{kWh} = 2,59 \cdot 10^{-4} kg/Wh$

$$CO_2[kg] = Pt \cdot 2,59 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Eq. 29})$$

Este valor resulta en 9,01 kg de CO<sub>2</sub> emitido.

## Conclusiones

Se logró modelizar el proceso de la pirólisis de PP, que se emplea como solución a la reutilización de dicho material obtenido como residuo de diversas industrias. El diseño está basado en una referencia bibliográfica conocida, e incluye etapas de precalentamiento, pirólisis, compresión por etapas con refrigeración intermedia y separación de componentes por destilación. Aunque, mayoritariamente, este modelo se ha implementado en el simulador comercial Aspen Hysys, también se ha recurrido a Aspen Plus para modelar las etapas de precalentamiento y pirólisis. Esto se debe a que Aspen plus dispone de paquetes termodinámicos adecuados para modelar las propiedades físicas de polímeros.

Para el diseño óptimo del proceso se han tomado una serie de decisiones. Una de ellas corresponde al orden de separación más apropiado para obtener los 5 productos de la pirólisis (metano, etileno, etano, propileno y 1-buteno), con una recuperación del 98%. Para ello, se ha utilizado el cálculo de Vextra mediante la ecuación de Underwood, cuyo resultado indicó que lo mejor era implementar 5 columnas de destilación según la secuencia directa: A-BCDE→B-CDE→C-DE→D-E. Inicialmente, la optimización se ha realizado primero mediante modelos shortcuts, y luego ajustando la solución mediante modelos column. El reflujo óptimo en dichas columnas corresponde a 2,805; 1,278; 1,645; 1,333 veces el reflujo mínimo, es decir, una relación de 2,861; 9,183; 7,875; 0,4918 de reflujo externo, respectivamente para cada columna en el orden de la secuencia de separación. Las purezas obtenidas para el metano, etileno, etano, propileno y 1-buteno son de un 98,01%, 97,97%, 98,02% y un 97,99%, respectivamente.

Seguidamente, se localizó la temperatura óptima de alimentación de la primera columna, obteniendo un resultado de -9,31°C. Para ello, se realizó un Case Study, considerando los costes del intercambiador y el refrigerante necesarios para conseguir esta temperatura, así como los costes energéticos (condensador y calderín) de la primera columna a la cual ingresaba dicha corriente.

Por último, se realizó una integración energética de las fuentes calientes y frías del proceso. Para ello, se comparó el coste de una producción donde la energía es abastecida únicamente por calefacción y refrigeración externa, contrastada con una con intercambiadores de calor adicionales para lograr cierto grado de integración. Para el caso base se calcularon unos requerimientos de frío y calor  $1,87 \cdot 10^4$  kW y  $1,41 \cdot 10^4$  kW, respectivamente, lo que se traduce en un costo de servicio anual de 6,47 M€. De la integración se concluyó que el mejor caso resultaba en la implementación de 33 intercambiadores de calor adicionales. Esta solución, que requiere una inversión de 0,24 M€ iniciales en materia de equipos, permitía reducir las necesidades de frío y calor en un 72,72% y 95,55%, respectivamente, y conseguir así un ahorro de 5,47 M€ anuales, asumiendo una amortización del 10% por intercambiador.

## Análisis Económico

Dentro de la realización de un proyecto se debe realizar un estudio económico de la implementación de equipos, programas y personal utilizado para dicha realización. Dicho esto, se presentan los costos a tener en cuenta si fuera un proyecto financiado.

Antes de comenzar con los costes directamente se debe indicar la durabilidad del proyecto, el cual se considera con inicio el 14 de febrero del 2022 y fecha de entrega el 15 de junio del 2022. Tomando en cuenta que se trabajó 8 horas por día, de lunes a viernes, el periodo de proyecto es de 88 días con un total de 704 horas de trabajo.

Dentro del proyecto se entiende que la contratación de personal, en este caso se considera un ingeniero químico recién titulado, tendrá como ingreso 21000 euros anuales<sup>28</sup> considerando 40 horas semanales por 52 semanas al año, se obtuvo un precio por hora de 9,375€/h.

A los datos señalados anteriormente se presenta la siguiente tabla la que indica el costo del ingeniero químico por la duración del proyecto más los impuestos de seguridad indicados por el gobierno español.

Tabla 11: Coste de empleabilidad del personal.

Personal	
Ingeniero Químico	6600€
Seguridad social (23%)	1518€
<b>Total</b>	<b>8118€</b>

El proyecto se realizó mediante simulaciones, por lo que se necesita un aparato apto para el trato de programas de información de esto se tendrá en cuenta que una computadora adecuada, se consideró un Portatil HP Envy con un valor de 1105€<sup>29</sup>, para determinar el valor de la herramienta durante el periodo del proyecto se utilizó un análisis de amortización anual<sup>30</sup> considerando una vida útil de 4 años.

$$amortizacion\ anual = \frac{valor\ de\ compra}{vida\ util}$$

Considerando el valor anual de la herramienta se calcula el valor que tendrá por día, y considerando el tiempo que dura el proyecto se obtuvo el costo hardware:

Tabla 12: Coste del equipo a utilizar.

Hardware	
<b>Computadora</b>	66,6€
<b>total</b>	66,6€

También para la realización del proyecto se requiere de licencias para el software Aspen Hysys<sup>31</sup> y para el sistema Microsoft<sup>32</sup>

Tabla 13: Costes de los programas.

Programas	
<b>Microsoft office 2022</b>	93
<b>ASPEN-HYSYS V12.2</b>	6000
<b>Total</b>	6093

Estos programas han sido utilizados para la realización del proyecto, pero al tener la licencia académica que paga la universidad, no se pagan ya que, como estudiante se puede acceder de forma gratuita.

El estudio económico del coste total del proyecto considerando lo anterior e implementó un margen de seguridad, en el coste, de un 10% sobre el total.

Tabla 14: Costes totales del proyecto.

Presupuesto total	
<b>Personal</b>	8.118€
<b>Programas</b>	6.093€
<b>Hardware</b>	66,6€
<b>Presupuesto de seguridad</b>	1.427,76€
<b>Total</b>	15.705,36€

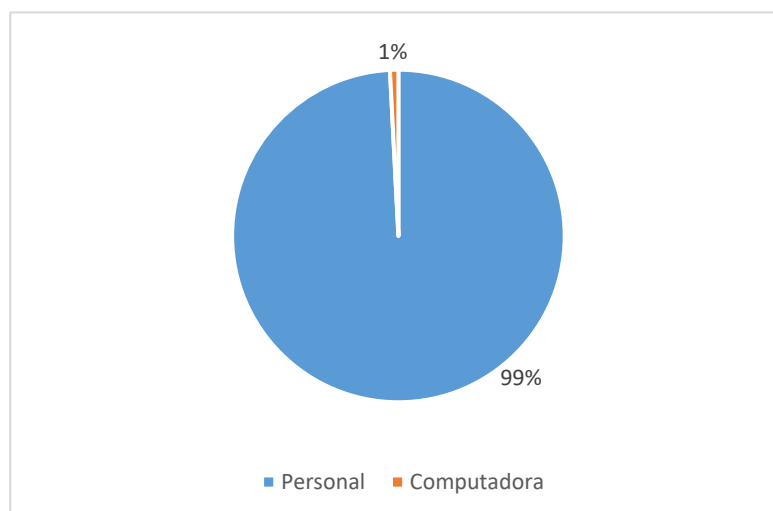


Figura 20. Proporción visual de los costes de operación omitiendo los gastos de los programas.

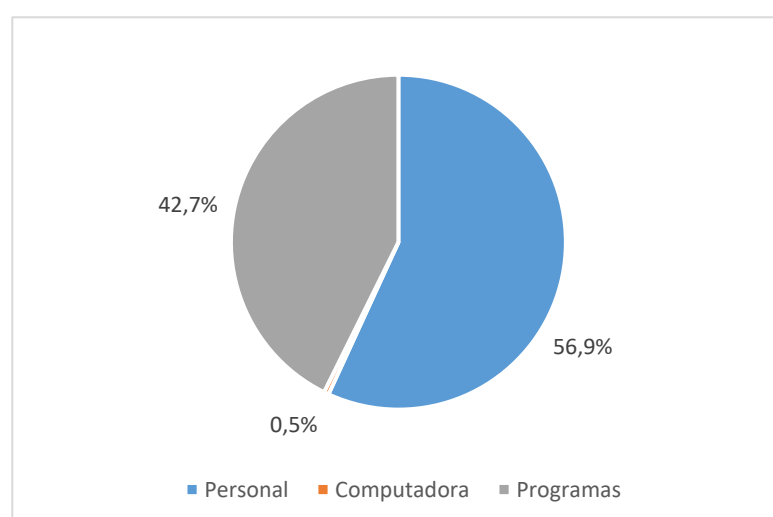


Figura 21. Proporción visual de los costes de operación incluyendo los programas.

A partir de la figura 20 y 21, es posible destacar que, el que la institución proporcione los programas de simulación, comprende un ahorro significativo, ya que, de no ser así el presupuesto sería cercano al doble, en contraste con la ausencia del pago de herramientas.



## Bibliografía

1. Somoza-Tornos A, Gonzalez-Garay A, Pozo C, Espun A, Guille G. Realizing the Potential High Benefits of Circular Economy in the Chemical Industry: Ethylene Monomer Recovery via Polyethylene Pyrolysis. Published online 2020. doi:10.1021/acssuschemeng.9b04835
2. Circular economy. Published online 2016.
3. Los cinco beneficios de la economía circular - Ambipar. A líder em gestão ambiental. Accessed June 12, 2022. <https://ambipar.com/es/noticias/los-cinco-beneficios-de-la-economia-circular/>
4. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 2009;29(10):2625-2643. doi:10.1016/J.WASMAN.2009.06.004
5. Thompson RC, Swan SH, Moore CJ, vom Saal FS. Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009;364(1526):1973-1976. doi:10.1098/RSTB.2009.0054
6. Honus S, Kumagai S, Němček O, Yoshioka T. Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases – Part I: Experiments and graphical interchangeability methods. *Energy Conversion and Management*. 2016;126:1118-1127. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2016.08.055
7. PlasticsEurope. Plásticos-Situación en 2020.
8. Plásticos-Situación en 2019.
9. Jeswani H, Krüger C, Russ M, et al. Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery. *Science of The Total Environment*. 2021;769:144483. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.144483
10. Zhao X, Korey M, Li K, et al. Plastic waste upcycling toward a circular economy. *Chemical Engineering Journal*. 2022;428:131928. doi:10.1016/J.CEJ.2021.131928
11. Reciclaje y residuos de plástico en la UE: hechos y cifras | Noticias | Parlamento Europeo. Accessed June 13, 2022. <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20181212STO21610/reciclaje-y-residuos-de-plastico-en-la-ue-hechos-y-cifras>

12. Chemcycling. Accessed June 15, 2022. <https://www.basf.com/es/es/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/chemcycling.html>
13. Li H, Aguirre-Villegas HA, Allen RD, et al. Expanding Plastics Recycling Technologies: Chemical Aspects, Technology Status and Challenges.
14. Ragaert K, Delva L, van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017;69:24-58. doi:10.1016/J.WASMAN.2017.07.044
15. Reciclado de plásticos – Ecoplas. Accessed June 13, 2022. <https://ecoplas.org.ar/reciclado-de-plasticos/>
16. Miandad R, Barakat MA, Aburiazaiza AS, Rehan M, Nizami AS. Process Safety and Environmental Protection 102 (2016) 822-838 Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. Published online 2016. doi:10.1016/j.psep.2016.06.022
17. Polypropylene Isotactic, average Mw 12,000, average Mn 5,000 9003-07-0. Accessed June 13, 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/428116>
18. Muthuvelayudham R, Mani J, Selvaganapathy T, Kumar MJ. Simulation of Waste Plastic Pyrolysis Process Using Aspen Hysys V9 Simulator under Steady State Operating Condition. doi:10.9734/bpi/etert/v2
19. Datos de residuos en Cataluña. Published 2019. Accessed June 13, 2022. [https://residus.gencat.cat/web/.content/home/lagencia/publicacions/estadistiques/estadistiques\\_2019\\_es.pdf](https://residus.gencat.cat/web/.content/home/lagencia/publicacions/estadistiques/estadistiques_2019_es.pdf)
20. Towler G, Sinnott R. Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design Second Edition. Published online 2013. Accessed June 13, 2022. [www.elsevier.com/permissions](http://www.elsevier.com/permissions).
21. McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott P. Operaciones unitarias en ingeniería química. *Journal of Chemical Information and Modeling*. Published online 1991:1905.
22. UTILITY COST COEFFICIENTS a. Accessed June 13, 2022. [www.mueller-gmbh.com](http://www.mueller-gmbh.com)
23. Cambio de Euros a Dólares - Banco Santander. Accessed June 13, 2022. <https://www.bancosantander.es/particulares/ahorro-inversion/conversor-moneda/euro-dolar>

24. (19) Updating the CE plant cost index. Accessed June 15, 2022. [https://www.researchgate.net/publication/279572652\\_Updating\\_the\\_CE\\_plant\\_cost\\_index](https://www.researchgate.net/publication/279572652_Updating_the_CE_plant_cost_index)
25. Sinnott R, Towler G. Chemical Engineering Design : SI Edition. *Chemical Engineering Design*. 2019;6:1359.
26. Jiménez Gutiérrez Arturo. Diseño de procesos en ingeniería química. Published online 2003.
27. Fu A, Hosseini MS, Plataniotis KN. Reconsidering CO2 emissions from Computer Vision. Published online April 18, 2021. Accessed June 15, 2022. <http://arxiv.org/abs/2104.08702>
28. Jobted - Descubra 200.000+ Trabajos y Ofertas de Empleo en España. Accessed June 15, 2022. <https://www.jobted.es/>
29. Portátil HP Envy 13-ba1008ns, WIN11, Intel® Core i7, 16GB RAM, 1TB PCIe, Intel Iris Xe, FHD IPS - PC Portátil - Comprar en Fnac. Accessed June 15, 2022. <https://www.fnac.es/Portatil-HP-Envy-13-ba1008ns-WIN11-Intel-Core-i7-16GB-RAM-1TB-PCIe-Intel-Iris-Xe-FHD-IPS-Ordenador-portatil-PC-Portatil/a8712482>
30. Amortización: qué es, cómo se calcula y qué tipos hay – ING – En Naranja. Accessed June 15, 2022. <https://www.ing.es/ennaranja/finanzas-personales/conceptos-utiles/amortizacion-que-es-como-se-calcula/#>
31. Aspen HYSYS | Process Simulation Software | AspenTech. Accessed June 15, 2022. <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>
32. Microsoft 365 para empresas | Pequeña empresa | Microsoft 365. Accessed June 15, 2022. <https://www.microsoft.com/es-es/microsoft-365/business>



## ANEXOS

### ANEXO I: Simulación del reactor en Aspen Plus

Para la primera parte de la simulación que incluye el heater (E-105) y el reactor (CRV-100), se utilizó la herramienta Aspen Plus, debido a que, en este simulador, hay paquetes termodinámicos específicos para trabajar con polímeros y, de esta manera, se pueden estimar mejor las propiedades termodinámicas del PP.

Esto no influye al resto de la simulación ya que los productos obtenidos de la reacción y sus cantidades son conocidos de bibliografía<sup>6</sup>.

En este simulador, al igual que en Aspen Hysys, se seleccionan los componentes, especificando la cantidad de carbonos e hidrógenos que componen el polipropileno ( $C_{855}H_{1712}$ ; lo que corresponde a un peso molecular de  $11.970 \text{ g/mol}$ , muy próximo a valor de la bibliografía<sup>16</sup>), y luego, se añaden 3 bases de datos para polímeros con el fin de calcular las propiedades termodinámicas necesarias. Estas son: APV120 POLYMER, APV120 POLYPCSF y APV120 SEGMENT.

Como paquete termodinámico se selecciona el método POLYNRTL.

Luego se procede a realizar simulación de los dos equipos mencionados utilizando las mismas especificaciones que en Aspen Hysys (temperaturas, presiones, caudales, pseudoestequiometría de la reacción y conversión del reactor).

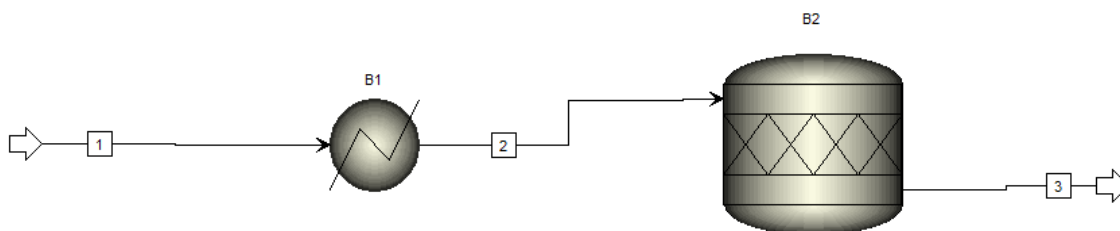


Figura 22. Simulación del heater y reactor en Aspen Plus.

Una vez realizada la simulación, se ha verificado que, efectivamente, la composición a la salida del reactor (corriente 3 de esta simulación) se corresponde con la reportada en la literatura<sup>6</sup>.

Main Flowsheet × B2 (RStoic) - Results × Results Summary - Streams (All) × +								
Material	Heat	Load	Work	Vol. % Curves	Wt. % Curves	Petroleum	Polymers	Solids
				Units	1	2	3	
▶	Molar Entropy			cal/mol-K	-22603,4	-16132,2	-4,35535	
▶	Mass Entropy			cal/gm-K	-1,8844	-1,34491	-0,115927	
▶	Molar Density			mol/cc	7,15499e-05	5,65196e-05	1,23592e-05	
▶	Mass Density			gm/cc	0,858241	0,677952	0,000464334	
▶	Enthalpy Flow			cal/sec	-2,32025e+06	-917137	2,14704e+06	
▶	Average MW				11995	11995	37,5699	
▶	+ Mole Flows			kmol/hr	1,57899	1,57899	504,168	
▶	+ Mole Fractions							
▶	+ Mass Flows			kg/hr	18940	18940	18941,5	
▶	- Mass Fractions							
▶	METHANE				0	0	0,0669948	
▶	ETHANE				0	0	0,0755953	
▶	ETHYLENE				0	0	0,103715	
▶	PROPY-01				0	0	0,4708	
▶	1-BUT-01				0	0	0,282895	
▶	PP				1	1	0	
▶	Volume Flow			l/min	367,806	465,618	679881	

Figura 23. Composiciones a la salida del reactor.

	Units	1	2	3	
▶ Temperature	C	25	450	700	
▶ Pressure	bar	1	1	1	
▶ Molar Vapor Fraction		0	0	1	
▶ Molar Liquid Fraction		1	1	0	
▶ Molar Solid Fraction		0	0	0	
▶ Mass Vapor Fraction		0	0	1	
▶ Mass Liquid Fraction		1	1	0	
▶ Mass Solid Fraction		0	0	0	
▶ Molar Enthalpy	cal/mol	-5,29001e+06	-2,09101e+06	15330,9	
▶ Mass Enthalpy	cal/gm	-441,018	-174,324	408,064	
▶ Molar Entropy	cal/mol-K	-22603,4	-16132,2	-4,35535	
▶ Mass Entropy	cal/gm-K	-1,8844	-1,34491	-0,115927	
▶ Molar Density	mol/cc	7,15499e-05	5,65196e-05	1,23592e-05	
▶ Mass Density	gm/cc	0,858241	0,677952	0,000464334	
▶ Enthalpy Flow	cal/sec	-2,32025e+06	-917137	2,14704e+06	
▶ Average MW		11995	11995	37,5699	
▶ <b>+ Mole Flows</b>	<b>kmol/hr</b>	<b>1,57899</b>	<b>1,57899</b>	<b>504,168</b>	
▶ <b>+ Mole Fractions</b>					
▶ <b>+ Mass Flows</b>	<b>kg/hr</b>	<b>18940</b>	<b>18940</b>	<b>18941,5</b>	
▶ <b>+ Mass Fractions</b>					
▶ Volume Flow	l/min	367,806	465,618	679881	
▶ <b>+ Vapor Phase</b>					
▶ <b>+ Liquid Phase</b>					

Figura 24. Valores obtenidos.

Validada la simulación, se toma el valor de la energía que hay que aportar en el reactor CRV-100, que es de 4,62kJ/h. Este valor es el que se utiliza para calcular los costes del equipo según la ecuación (Eq.6), obteniendo un costes de  $1,07 \cdot 10^{11}$  [€/año].

## ANEXO II: Cálculo de la secuencia de separación

Para el cálculo del Vextra, se requiere conocer los valores de los flujos molares y de la volatilidad relativa para luego implementar las ecuaciones (Eq. 2 y 3)

Tabla 15. Características de los compuestos.

Componentes	Flujo molar	K value	Volatilidad relativa
A Metano (CH <sub>4</sub> )	0,25	100,40	432,39
B Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,22	13,05	56,20
C Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0,15	7,20	30,99
D Propileno (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0,66	1,36	5,84
E 1-Buteno (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	0,30	0,23	1,00

Tabla 16. Valores obtenidos Vextra LK.

Vextra LK	A	B	C	D	E
A/B					
B/C	0,14				
C/D	0,13	0,16			
D/E	0,12	0,12	0,08		

Tabla 17. Valores obtenidos Vextra HK.

Vextra HK	A	B	C	D	E
A/B			0,01	0,01	0,00
B/C				0,05	0,00
C/D					0,01
D/E					

Tabla 18. Valores totales Vextra.

Vextra	A	B	C	D	E
A/B	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
B/C	0,14	0,00	0,00	0,05	0,00
C/D	0,13	0,16	0,00	0,00	0,01
D/E	0,12	0,12	0,08	0,00	0,00

Tabla 19. Valores obtenidos del Vmin LK, HK y el promedio.

	Vmin Binario		
	Vmin LK	Vmin HK	Vmin promedio
A/B	0,57	0,07	0,32
B/C	0,98	0,37	0,67
C/D	0,37	0,31	0,34
D/E	1,60	0,12	0,86
			<b>2,19</b>



Tabla 20. Orden de secuencias óptimas de separación.

	Secuencias	Vmin	Vextra	Posición
Secuencia 1	A-BCDE → B-CDE → C-DE→D-E	2,27	0,08	1
Secuencia 2	A-BCDE → B-CDE → CD-E→C-D	2,35	0,16	2
Secuencia 3	A-BCDE → BC-DE→ B-C + D-E	2,38	0,19	3
Secuencia 4	A-BCDE → BCD-E → B-CD→C-D	2,46	0,27	5
Secuencia 5	A-BCDE → BCD-E → BC-D→ B-C	2,57	0,38	8
Secuencia 6	AB-CDE → A-B + C-DE → D-E	2,39	0,20	4
Secuencia 7	AB-CDE → A-B + CD-E→C-D	2,47	0,28	6
Secuencia 8	ABC-DE → A-BC + D-E → B-C	2,50	0,31	7
Secuencia 9	ABC-DE → AB-C + D-E→ A-B	2,63	0,44	10
Secuencia 10	ABCD-E → A-BCD → B-CD → C-D	2,58	0,40	9
Secuencia 11	ABCD-E → A-BCD → BC-D → B-C	2,70	0,51	11
Secuencia 12	ABCD-E → AB-CD → A-B + C-D	2,70	0,51	12
Secuencia 13	ABCD-E → ABC-D → A-BC → B-C	2,82	0,63	13
Secuencia 14	ABCD-E → ABC-D → AB-C → A-B	2,94	0,76	14

Como se puede observar en la tabla, la mejor secuencia es la 1 (directa), con un Vextra de 0,08, que se traduce en un valor de Vmin de 2,27. Las dos siguientes mejores secuencias son la 2 y la 3, pero estas presentan valores de Vextra un 100% y un 138% mayores que el de la mejor secuencia, por lo que se ha descartado estudiarlas en detalle.