

Waste Tire Rubber Gasification Using Air-Steam for partial oxidation and N_2 as Carrier Gas



Daniel José Sánchez

Advisor:
Rocío Sierra

Coadvisor:
Gerardo Gordillo

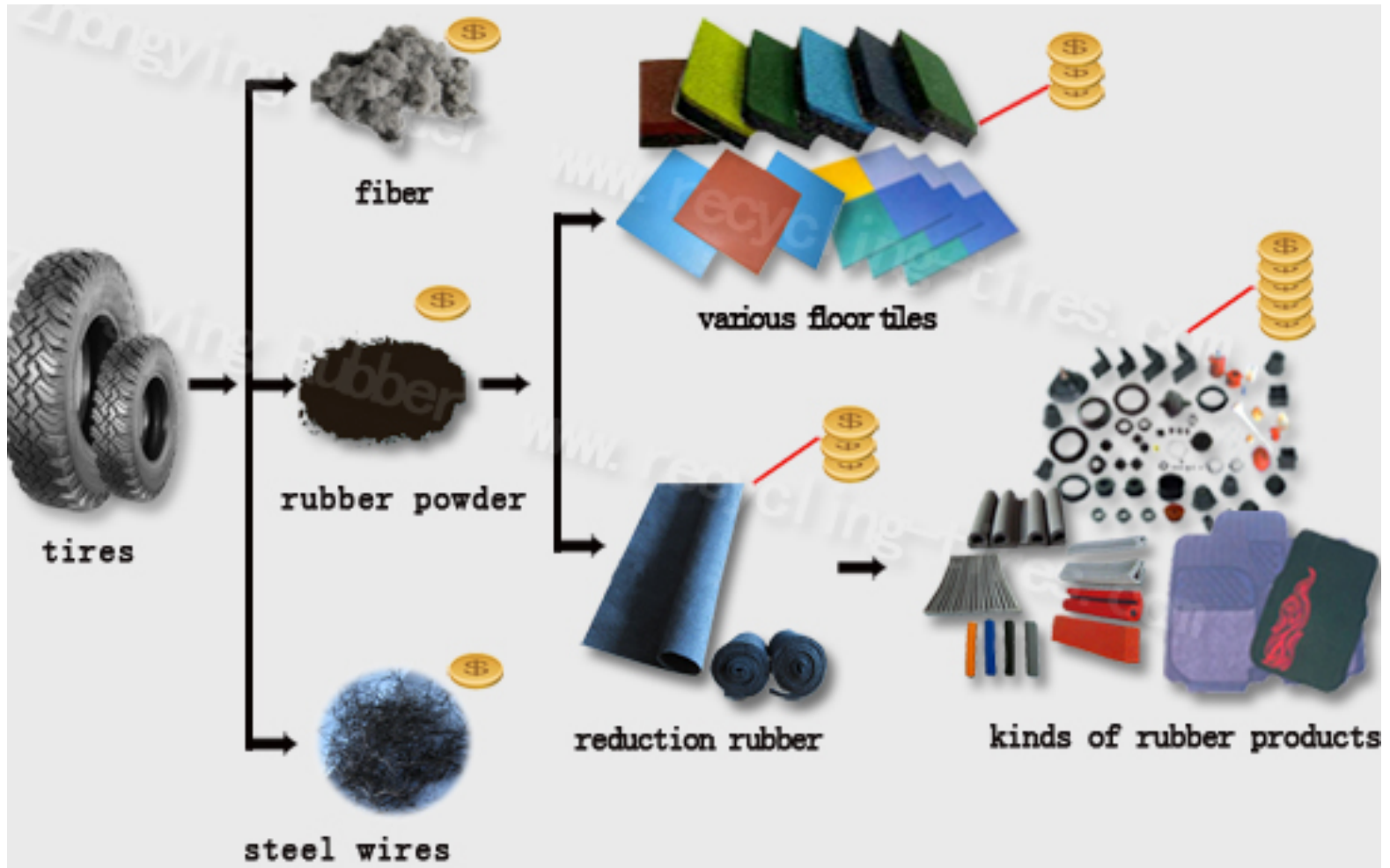
Universidad de los Andes
Departamento de Ingeniería Química
November 20th, 2012

Introducción

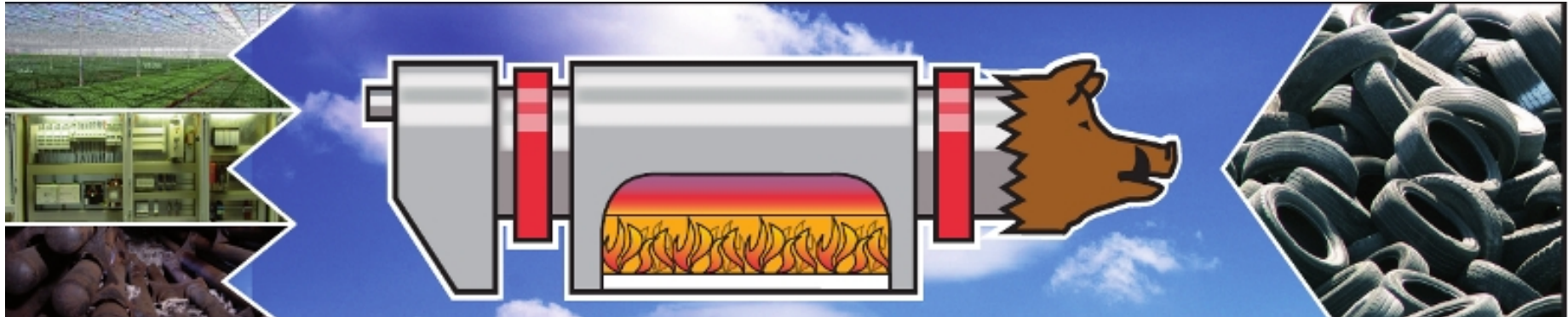
- La producción mundial de llantas de desecho alcanzó las 5×10^6 ton/año en 2004
- En Colombia, se estimó una producción cercana a las 61.000 ton/año durante el 2008.
- En Chile se producen cerca de 42.000 toneladas año y se estima que el 90% tiene un vertido desconocido
- Una alta porción de esta cifra se desecha en botaderos ilegales, rellenos sanitarios o son quemadas a aire libre.



Reciclaje de Llantas

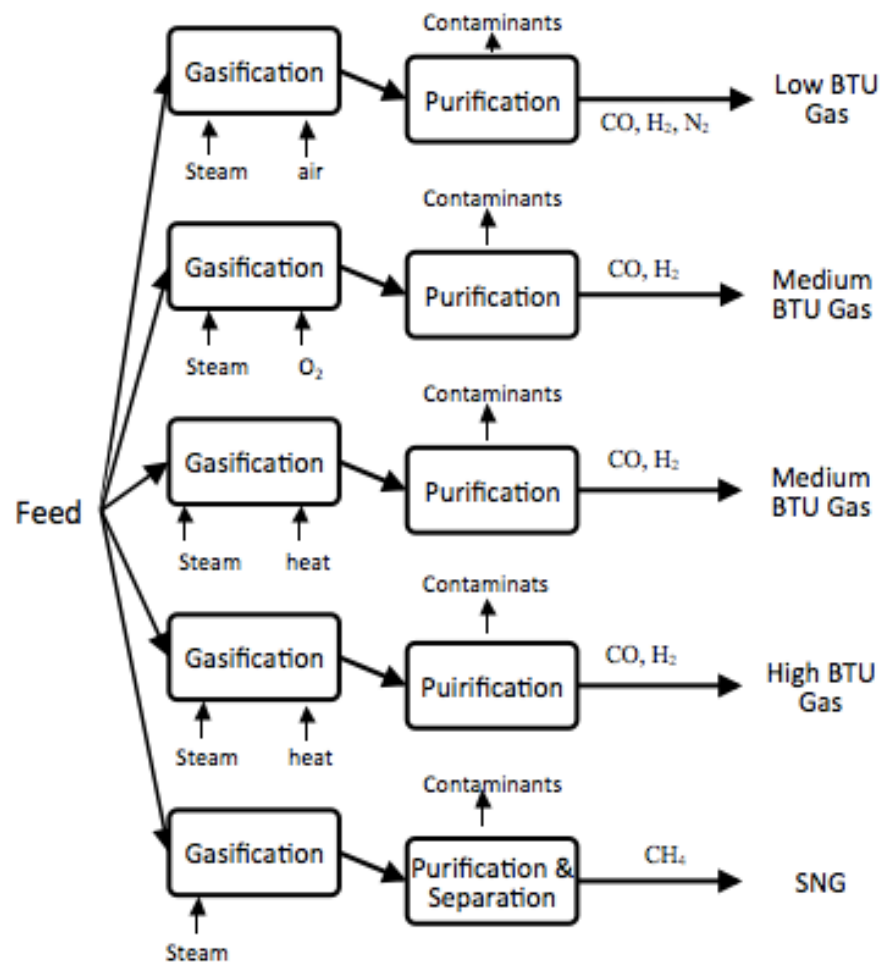


Gasificación WTR



Ucar, S.; Karagoza, S.; Ozkanb, A. R.; Yanik, J. (2005) "Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis" Fuel .

Principales tecnologías



Fuente: M. L. d. Souza-Santos, *Solid fuels combustion and gasification : modelling, simulation, and equipment operation*. New York: Marcel Dekker, 2004.

Reacciones principales

Reaction	Reaction name	Heat of reaction (kJ mol ⁻¹)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Carbon combustion	-393
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	Carbon combustion	-221
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Boudouard	+173
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Steam gasification	+131
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Water gas Shift	-412
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	Steam reforming	- 206
$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O,$	Methanation	-165
$S + O_2 \rightarrow SO_2$	Sulfur combustion	- 297
$SO_2 + 3H_2 \leftrightarrow H_2S + 2H_2O$	H ₂ S formation	-207
$C + 2S \leftrightarrow CS_2$	CS ₂ formation	+115
$CO + S \leftrightarrow COS$	COS formation	+63
$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$	NH ₃ formation	-46
$N_2 + 2O_2 \leftrightarrow 2NO_2$	NO ₂ formation	+66
$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2$	COS hydrolysis	-34

Fuente: J. Ortiz, *et al.*, "Modelling to estimate Synthesis Gas Production from Steam Oxygen Gasification of Colombian Bituminous Coal using Aspen Plus," presented at the ECOS Conference, Perugia, Italy, 2012.

Efecto de la temperatura en composición y fases obtenidas

	Temperature, °C		
	500	650	900
Product Yields and Recovery			
Gases, WTR%	12.3	18.6	24.4
Liquids, WTR%	61.1	59.2	58.7
Charcoal, WTR%	24.7	21.8	17.7
Recovery, WTR%	98.1	99.6	100.8
Gas Composition and HHV			
H ₂ , mol%	5.56	16.6	32.5
CO, mol%	33.5	30.5	35.3
CO ₂ , mol%	44.8	31.8	18.3
CH ₄ , mol%	12.4	13.9	10.5
C ₂ H ₆ , mol%	3.03	3.06	1.07
C ₃ H ₉ , mol%	0.45	2.18	2.43
HHV, MJ/m ³	12.3	15.8	15.1

Source: Rezaiyan, J.; Ramirez, N. P. (2005). "Gasification Technologies: A primer for engineers and scientists"
National Energy Technology Laboratory

Parámetros del modelo

#	Name	Equation
1	Relación másica vapor combustible (S:F)	$W:F = \frac{\text{Flujo másico de vapor al gasificador}}{\text{Flujo másico de combustible al gasificador}} = \frac{m_{H_2O}}{m_{fuel}}$
2	Relación másica combustible aire (F:A)	$F:A = \frac{\text{Flujo másico de combustible al gasificador}}{\text{Flujo másico de aire al gasificador}} = \frac{m_{fuel}}{m_{air}}$
3	Equivalence Ratio (ER)	$ER = \frac{F:A_S}{F:A_{Actual}} = \frac{\left(m_{fuel}/m_{air}\right)_S}{\left(m_{fuel}/m_{air}\right)_{Actual}} = \frac{\left(n_{fuel}/n_{air}\right)_S}{\left(n_{fuel}/n_{air}\right)_{Actual}}$
4	Energy Recovery	$ERI = \frac{\sum x_i \cdot HHV_i^0}{\dot{m}_{fuel} \cdot HHV_{fuel} + \dot{m}_{H_2O} \cdot (\Delta H_{373}^v + \Delta H_{373-298})}$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} f(\alpha)$$

- Dos metodologías:

En condición isotérmica:

$$-\ln t_{\alpha,i} = \ln \left(\frac{A_{\alpha}}{g(\alpha)} \right)_{\alpha,i} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

Con tasa de calentamiento constante:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha)$$

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{A_{\alpha} E}{R} \right) - \ln \beta + \ln f \left(\frac{E}{RT} \right)$$

- Aproximación de Doyle para la integral:

$$\ln \beta = \text{const} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}$$

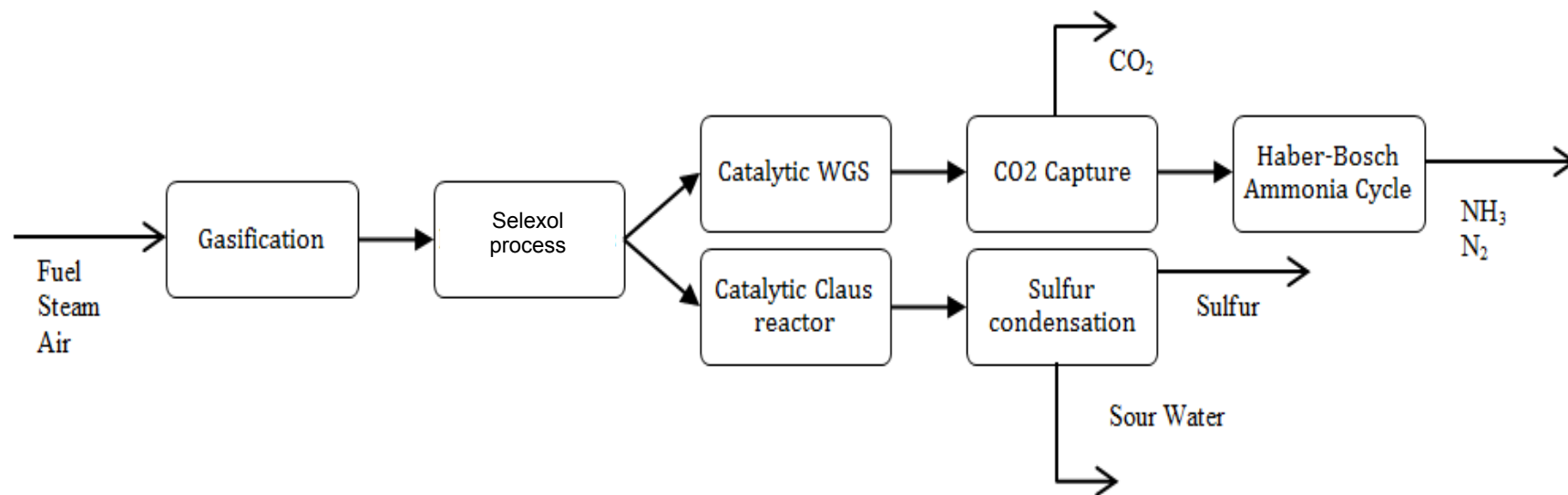
Al usar la aproximación de Doyle se obtiene el modelo de Flynn-Wall-Ozawa

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{A_{\alpha} E}{R \cdot g(\alpha)} \right) - 5.331 - 1.052 \cdot \left(\frac{E}{RT} \right)$$

La energía de activación se calcula como la pendiente de β vs $1/T$

Method	General Expression	Graph	Slope
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E}\right) - \frac{E}{R}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) \text{ vs } \frac{1}{T}$	$-\frac{E}{R}$
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 1.052\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) - 5.331$	$\ln(\beta) \text{ vs } \frac{1}{T}$	$-1.052\frac{E}{R}$
Li-Tang	$\int_0^\infty \left(\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)\right) d\alpha = \alpha \ln A + \int_0^\infty (\ln f(\alpha)) d\alpha - \frac{E}{R} \int_0^\infty \left(\frac{1}{T}\right) d\alpha$	$\int_0^\infty \left(\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)\right) d\alpha \text{ vs } \int_0^\infty \left(\frac{1}{T}\right) d\alpha$	$-\frac{E}{R}$
Friedman	$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$	$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) \text{ vs } \frac{1}{T}$	$-\frac{E}{R}$
Vyazovkin	$\Phi(E_x) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{J[E_x, T_{xi}] \beta_j}{J[E_x, T_{xj}] \beta_i}$ $J[E_x, T_{xi}] = \int_{T_{xi}-\Delta T}^{T_{xi}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$	Find E_x that minimizes $\Phi(E_x)$	

G. Cuéllar and D. Copete, "Kinetic parameters determination in a bagasse oxidative pretreatment with Lime and Hydrogen Peroxide using an Isoconversional method," Bs in Chemical Engineering, Chemical Engineering, Universidad de los Andes, Bogota, 2011.



Resultados: Caracterización del Sólido

Proximate Analysis	Tire Rubber	High Volatile Colombian Coal*	US. Coal**
Moisture	0.92	-	7.76
Ash	3.49	7.19	11.1
Volatiles	64.9	37.4	34.1
Fixed Carbon	30.6	55.3	47.1
Ultimate Analysis	Dry basis wt%/wt%	DAF wt%/wt%	Dry basis wt%/wt%
Carbon	74.2	87.2	73.4
Hydrogen	7.26	5.67	4.98
Nitrogen	0.32	1.5	1.23
Sulfur	1.53	0.770	2.49
Ash	3.49	-	11.9
Chlorine	-	-	1.10E-2
Oxygen	13.1	4.88	5.93
HHV	17.6(Btu/lb)*	15.9(Btu/lb)	-

*Taken from [16]. * Dry basis, taken from [7]. **Taken from [6]

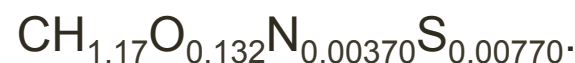
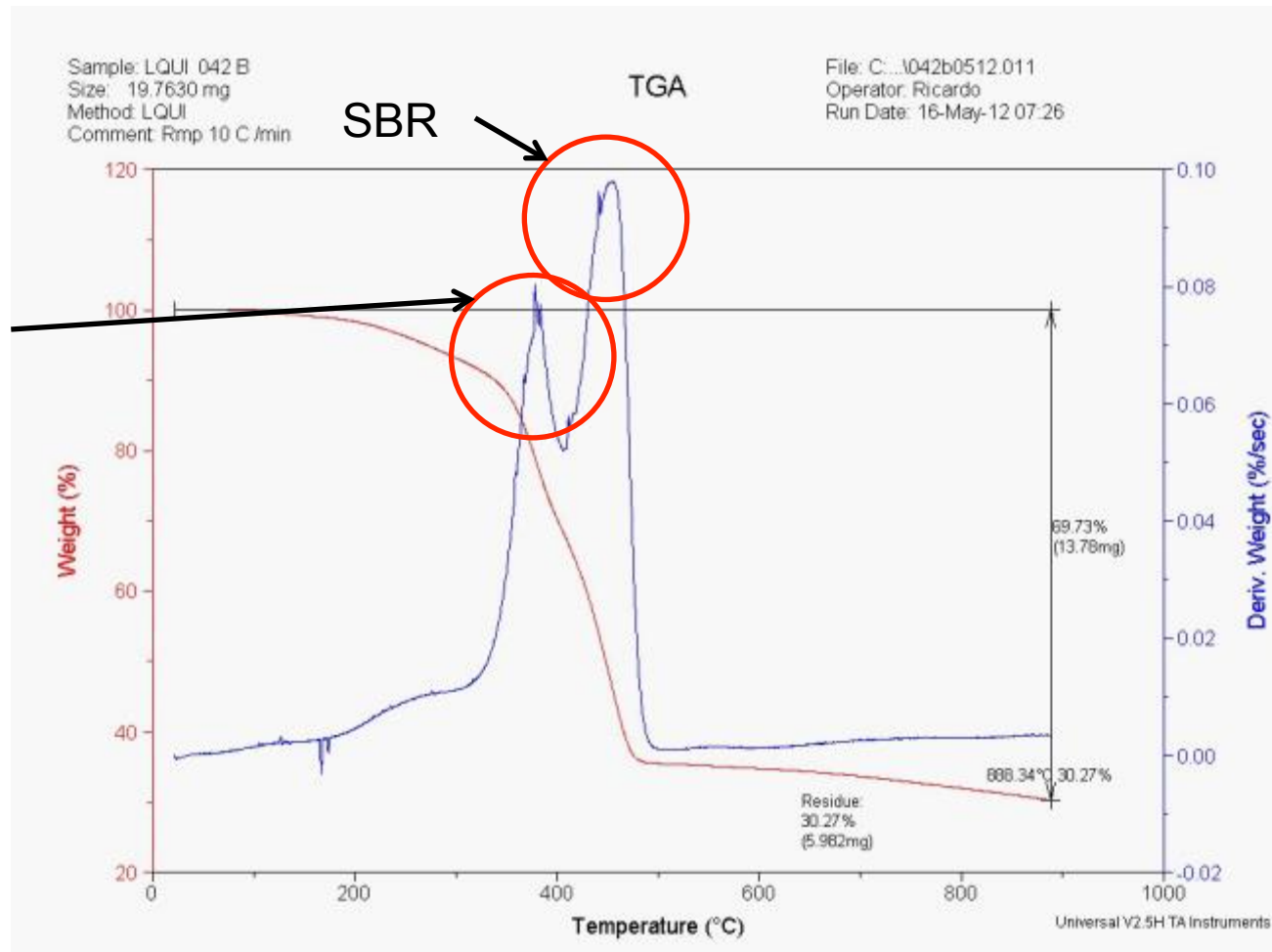


Table 5. Empirical formula calculation

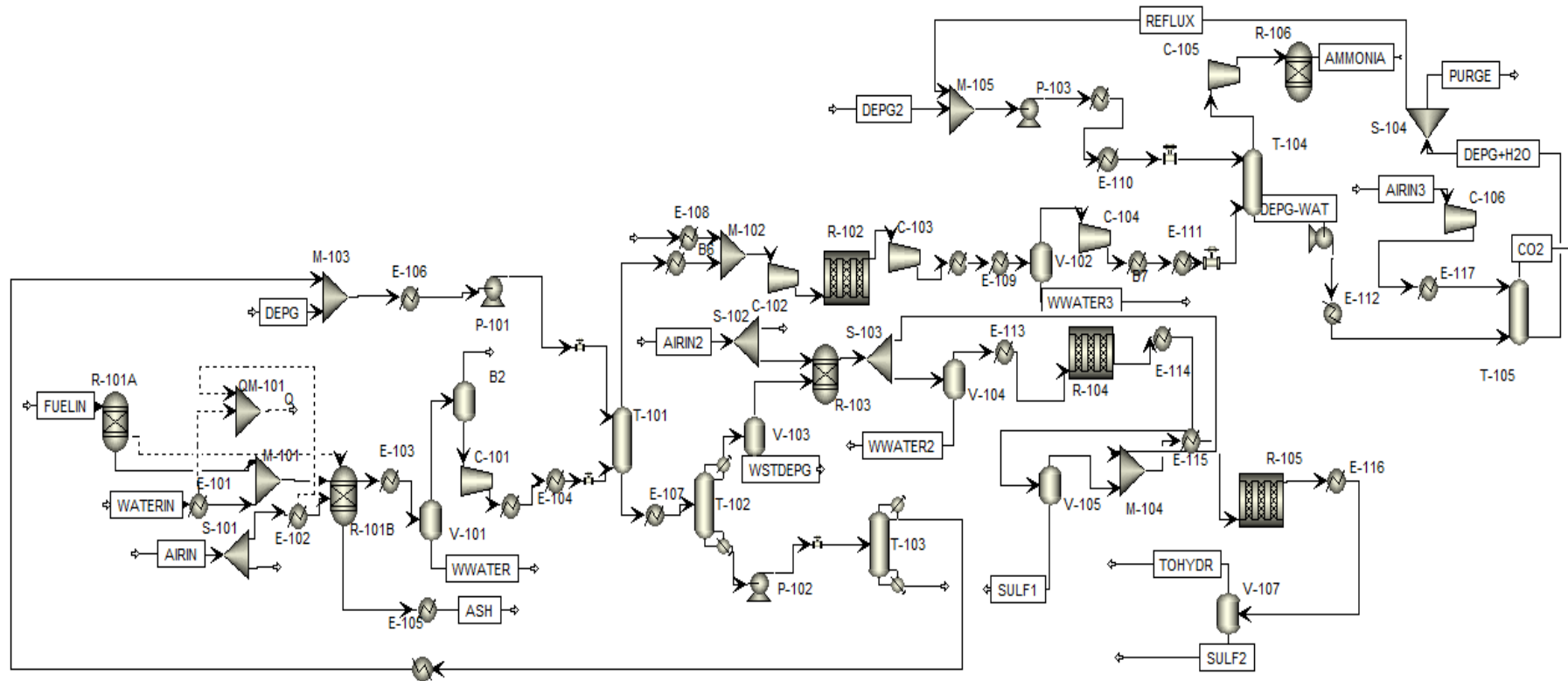
Component	Wt%	M.W.	Moles	Normalized
N	0.305	14.0	2.18E-2	3.70E-3
C	70.9	12.0	5.91	1.00
H	6.94	1.00	6.88	1.17
O	12.5	16.0	0.783	0.132
S	1.46	32.0	4.56E-2	7.70E-3

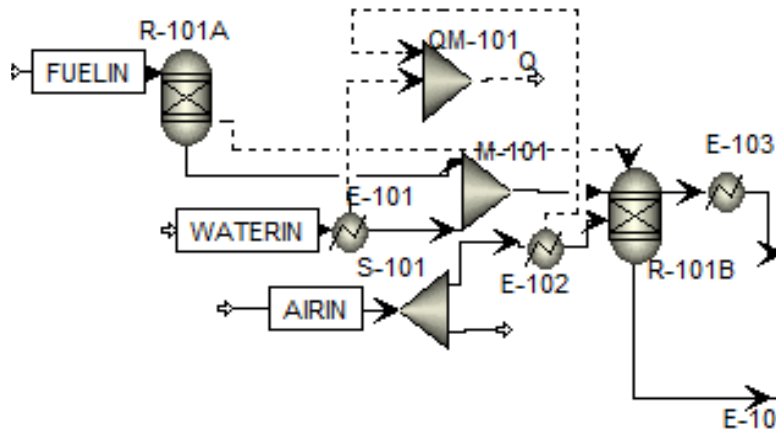
Resultados: Caracterización del solido

NR
BR



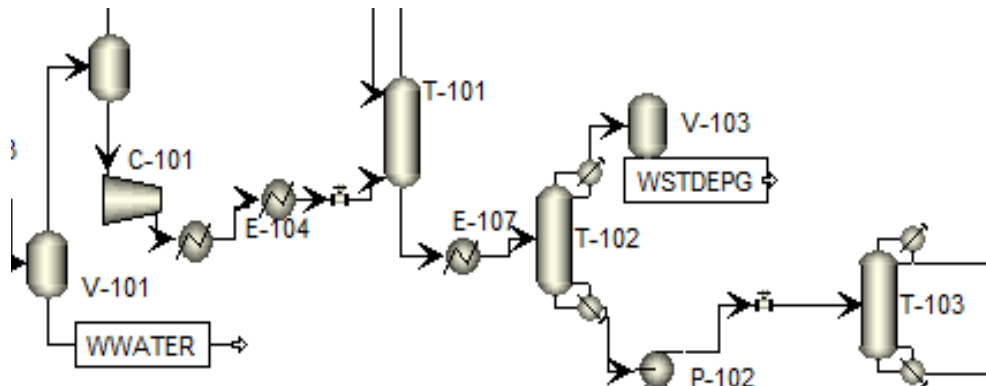
Modelo propuesto





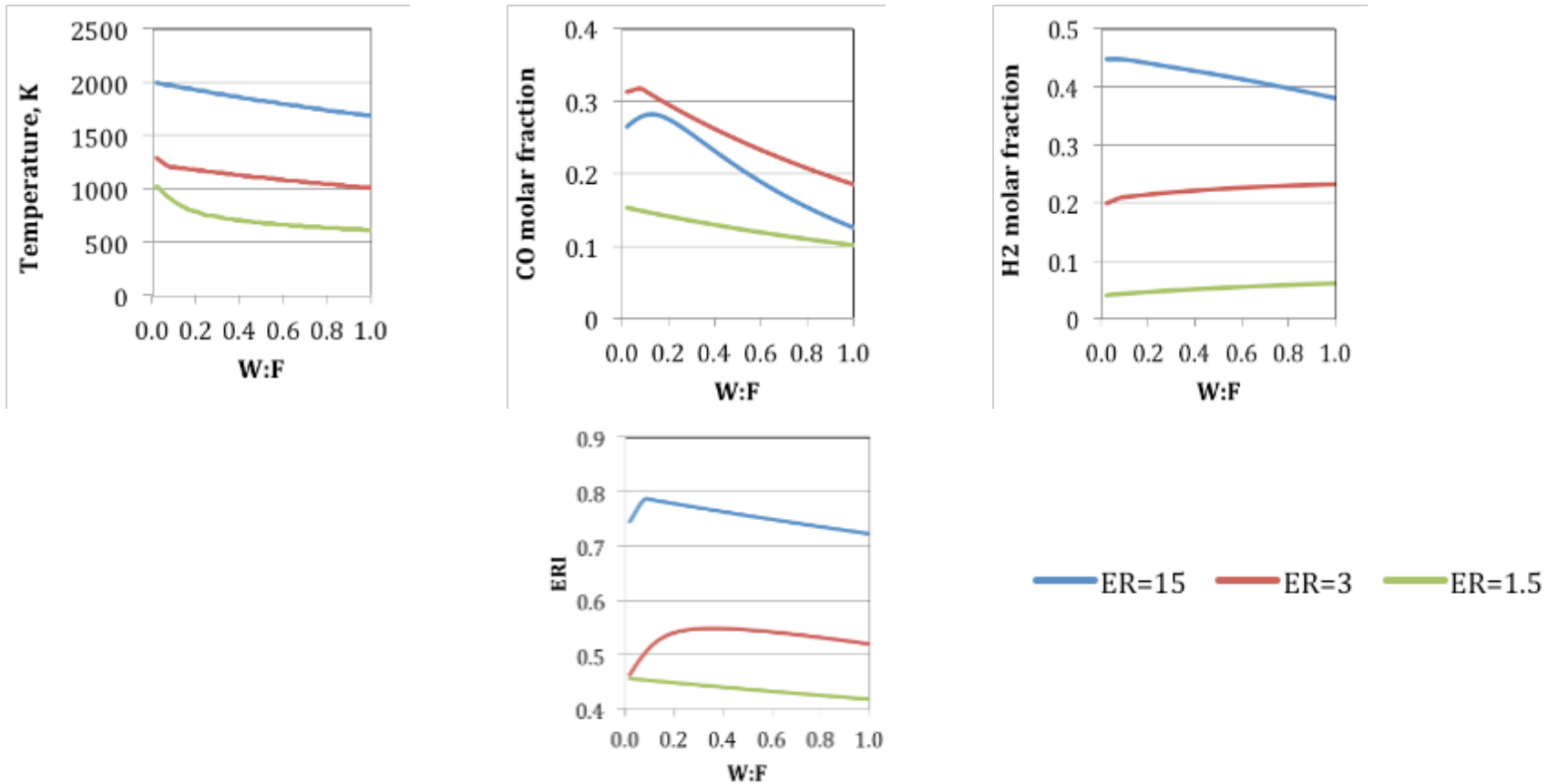
- R-101A: Reactor Yield para el calculo de calor de pirolisis. Basado en datos de análisis ultimo y próximo
- M-101: Mezclador de corrientes, agrega el vapor de agua a la corriente de gases piroliticos.
- S-101: Splitter para control de entrada de aire al sistema
- R-101B: Reactor Rgibbs. Resuelve ecuaciones de equilibrio químico. Minimización de energía libre.

Modelo propuesto 3: Purificación de gas de síntesis

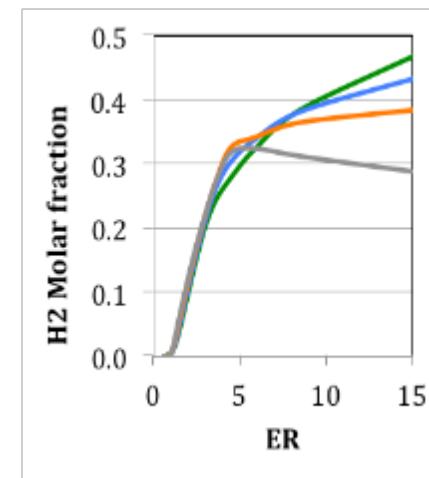
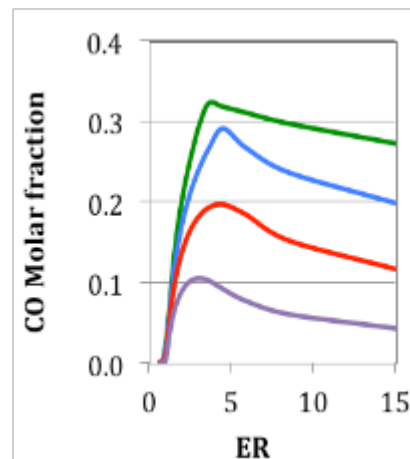
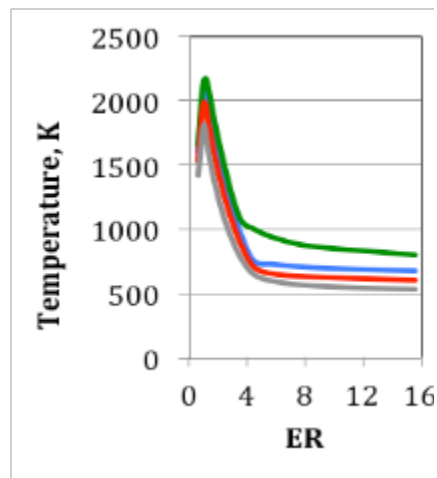


- B2: Reactor Flash
- T-101: Torre RadFrac de absorción. 10 etapas operando a 60 bar.
- T-102: Torre RadFrac de 4 etapas.
- V-103: ReactorFlash
- T-103: Torre RadFrac de

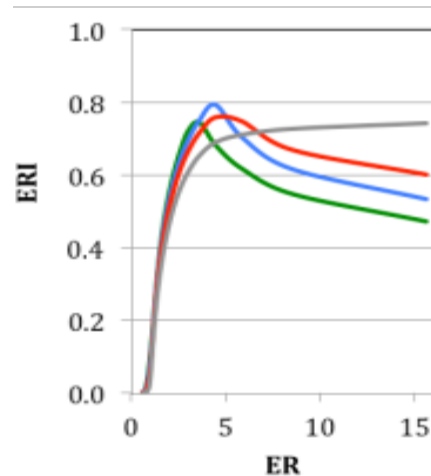
Resultados: Efecto de la relación W:F



Fracción molar de gases principales vs. Relación másica agua a combustible. $P = 1 \text{ bar(abs)}$ en un reactor adiabático.

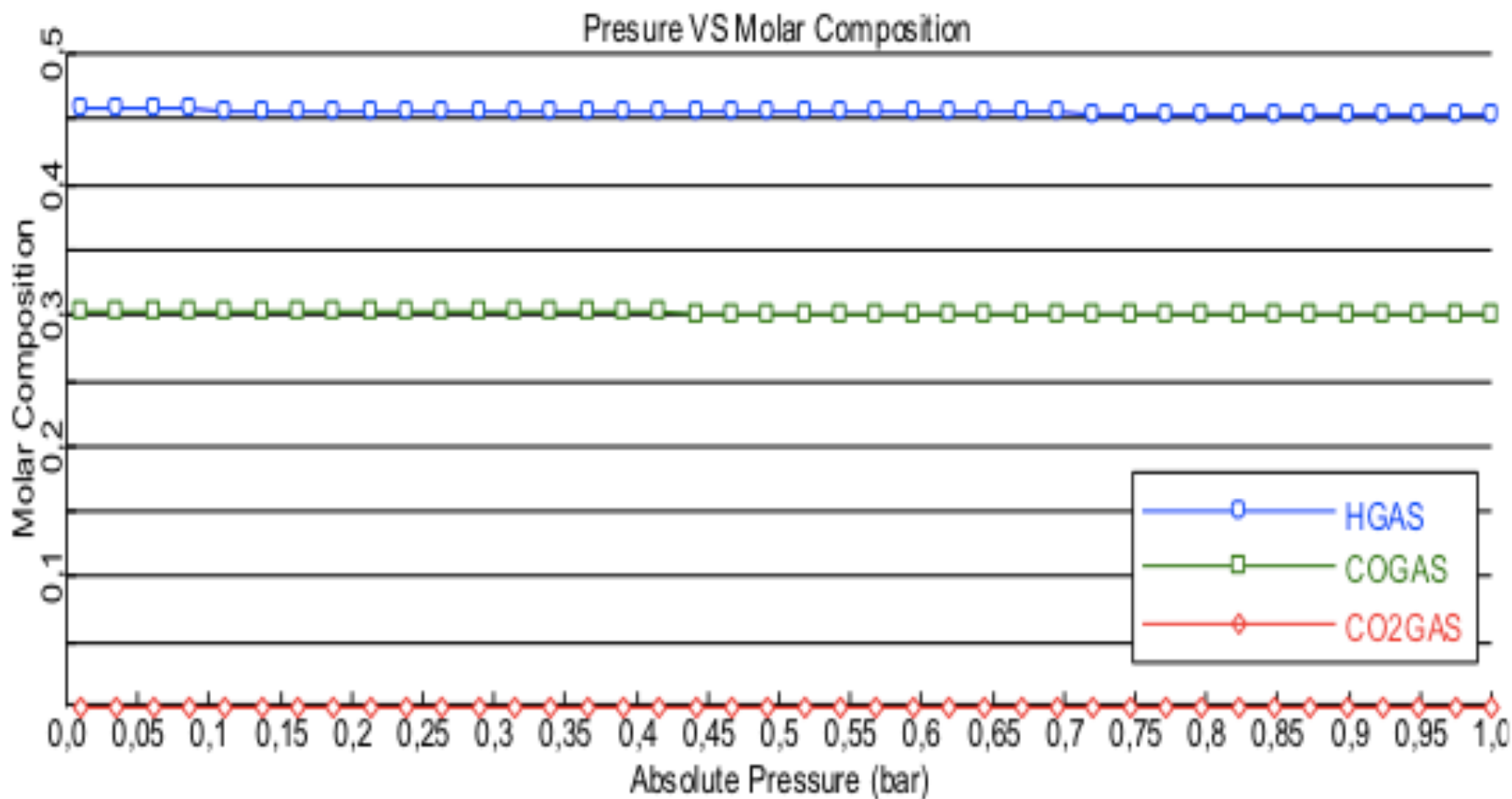


— W:F=0,16 — W:F=0,5 — W:F=1 — W:F=2

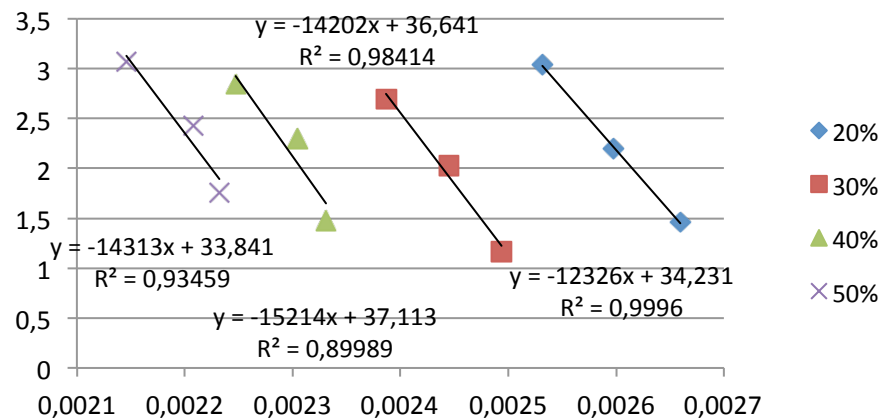
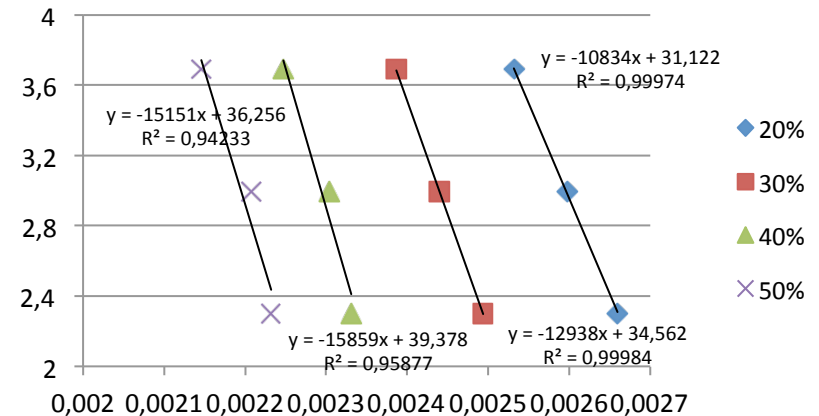
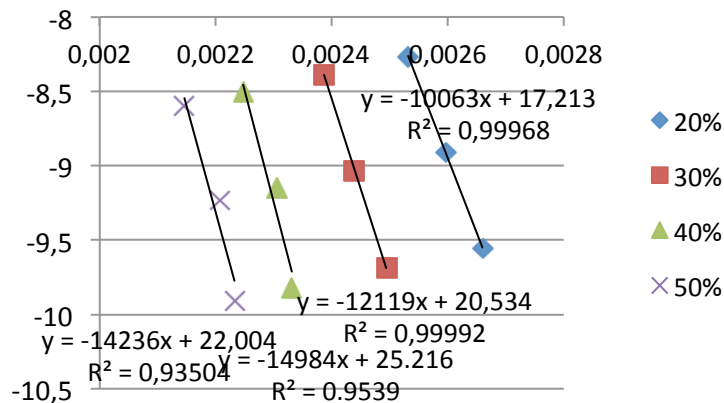


Fracción molar de gases principales vs. ER. $P = 1$ bar(abs), en un reactor adiabático

Resultados: Efecto de la Presión



Composición molar de los gases principales vs. Presión del sistema. Condiciones de operación: ER = 12.5, W:F = 0.16, reactor adiabático



a) $\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$, b) $\ln(\beta)$ vs $1/T$ and c) $\ln(\beta d\alpha/dT)$ vs $1/T$

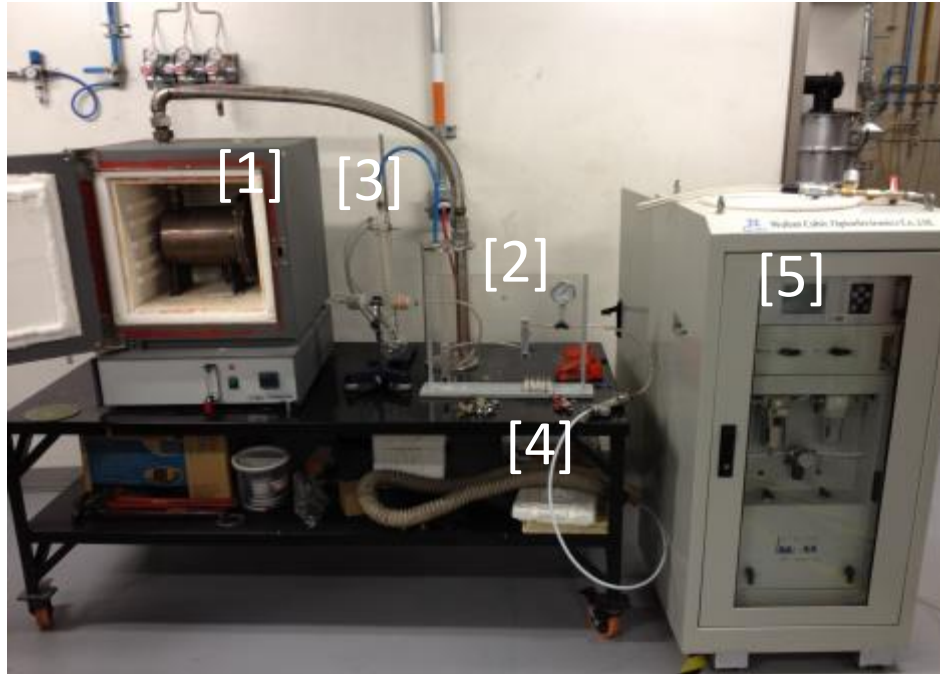
Table 8. Activation energy values for each isoconversional method

Selected Method	Conversion				Total
	20%	30%	40%	50%	Average
KAS	118358.1	124161.3	100757.4	83663.8	106735.1
FWO	119739.0	125334.3	102249.6	85621.6	108236.1
Friedman	118998.3	126489.2	118075.4	102478.4	116510.3
Activation Energy (J/mol)					110493.9

- 1536.13 kg h⁻¹ de amoniaco producido a partir de una alimentación de 1250 kg h⁻¹
- 16.63 kg h⁻¹ de azufre puro recuperado.
- Proceso Selexol: 5 ppm hydrogen sulfide. Recuperación y recirculación del 98,5% de EDPG.
- Se usan absorbedores de 20 y 13 etapas en conjunto a una torre de destilación de 4 etapas y una torre de desorción de 13 etapas para hacer la captura de material azufrado y otros polutantes.
- Unidades Claus: Captura superior al 89% del azufre contenido en la mezcla
- La condición de operación óptima de las unidades Claus es una alimentación equimolar, aun cuando la estequiometría sugiere una relación de alimentación de 1:0.5 H₂S:CO₂.

- La composición del gas depende de gran manera de las alimentaciones de vapor y oxígeno al gasificador. Se observó que el gas que sale del gasificador es útil en etapas posteriores de recuperación.
- Las relaciones $ER \approx 4.5$ y $W:F \approx 0.5$, generan el valor mas alto del indice de recuperación energética del proceso siendo una solución optima del proceso, maximizando la concentración de los gases deseados y emisiones del flujo másico.
- Una alta producción de amoniaco ($1536.13 \text{ kg h}^{-1}$) fue obtenida y 89% de las emisiones de azufre fueron capturadas.
- Se obtuvo una energía de activación igual al 110493.9 J/mol . El comportamiento de la reacción y el valor obtenido permiten concluir que el proceso tiene un equilibrio o cinética limitados.

Trabajo Futuro



- El modelo del ciclo Haber-Bosch debe mejorarse con el fin de aproximar la producción de amoníaco a gran escala.
- Experimentación que permita verificación de resultados esperados en pirolisis y gasificación
- Estudio de cenizas con el fin de evaluar viabilidad de su uso en unidad reactiva de Bouduard
- Estudio de balances de masa en pirolisis e implementación en el modelo
- Análisis composicional del tar y posibles usos

Gracias por su atención