



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Diseño de una planta de MTBE a partir de
la fracción C4 de una refinería y metanol**

Autor:

Isabel de Andrés, Alicia

Tutor:

**Mato Chaín, Rafael Bartolomé
Departamento de Ingeniería Química y
Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, julio de 2024

Resumen

En este proyecto se lleva a cabo el diseño de una planta de producción de 40000t/año de metil tert-butil éter (MTBE), a partir de isobutileno procedente de una refinería y metanol. Como herramienta fundamental se ha utilizado el programa de simulación Aspen Plus V14.

Se han diseñado los equipos necesarios para la producción y la optimización de las condiciones de operación, con el fin de obtener una máxima eficiencia económica del proceso. Además, se ha maximizado la eficiencia energética mediante la integración y se ha realizado un estudio ambiental y de sostenibilidad que confirman el cumplimiento de las regulaciones y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

El indicador de emisiones de gases de efecto invernadero es de 1.609 kgCO₂/kgMTBE y el análisis económico muestra que la inversión inicial se recuperará a los siete años. El VAN (Valor Actual Neto) y el TIR (Tasa Interna de Retorno) de la planta resultan en un valor de 20.81 MM€ y 9%, respectivamente, indicando la viabilidad financiera del proyecto.

Palabras clave

Simulación, MTBE, Diseño, Optimización, Columna de destilación reactiva.

Abstract

This project involves the design of a plant to produce 40,000 tons/year of methyl tert-butyl ether (MTBE) using isobutylene from a refinery and methanol. The fundamental tool employed for this purpose is the Aspen Plus V14 simulation program.

The project includes the design of the necessary equipment for production and the optimization of operating conditions to achieve maximum economic efficiency. Furthermore, energy efficiency has been maximized through heat integration, and an environmental and sustainability study has been conducted confirming compliance with plant regulations and SDG.

The greenhouse gas emissions indicator is 1,609 kgCO₂/kgMTBE, and the economic analysis shows that the initial investment will be recovered in seven years. The NPV and IRR of the plant yield values of €20.8 million and 9%, respectively, indicating the financial viability of the project.

Keywords

Simulation, MTBE, Design, Optimization, Reactive distillation column.

Índice

Resumen	3
Palabras clave	3
Abstract.....	3
Keywords	3
1. Introducción y objetivos	11
1.1 Descripción de materias primas	11
1.1.1 Metanol	11
1.1.2 Isobutileno	12
1.1.3 MTBE.....	13
1.2 Reacción química.....	15
1.3 Objetivos	17
2 Bases de diseño	18
2.1 Capacidad de la planta	18
2.2 Condiciones de límite de batería de planta.....	18
2.3 Especificaciones de producto	19
2.4 Servicios auxiliares.....	20
3 Localización de la planta	21
3.1 Selección del sitio	21
3.2 Descripción del sitio.....	21
4 Proceso alternativo de producción	23
5 Diseño del proceso de producción.....	24
5.1 Diagrama de bloques.....	24
5.2 Diagrama de flujo (PFD).....	24
5.3 Balances de materia y energía.....	24
5.4 Descripción detallada	24
5.5 Sección de reacción	26
5.5.1 Cinéticas	26
5.5.2 Condiciones de reacción.....	30
6 Equipos	33
6.1 Lista de equipos.....	33
6.2 Diseño detallado de equipos.....	33
6.2.1 Diseño de cambiador de calor E-301.....	33
6.2.2 Diseño del reactor	35
6.2.3 Diseño de la columna reactiva.....	44
6.2.4 Diseño del absorbedor.....	47

6.2.5	Diseño de la columna de separación T-303	48
6.3	Optimización de equipos	50
6.3.1	Optimización del conjunto absorbedor-separación metanol- agua. 50	
6.3.2	Optimización columna T-303	51
7	Integración energética	53
8	Instrumentación y control	55
8.1	Estrategia de control	55
8.1.1	Tanque TK-301 y tanque TK-302.....	55
8.1.2	P-301 A/B y P-302 A/B.....	55
8.1.3	Cambiadores de calor E-301.....	56
8.1.4	Reactor R-301	56
8.1.5	Columnas T-301 y T-303	57
8.1.6	<i>Reflux drum</i>	57
8.1.7	Absorbedor T-302.....	58
8.2	(P&ID).....	58
9	Seguridad.....	59
10	Análisis Ambiental	60
10.1	Análisis de efluentes y tratamiento.....	60
10.2	Indicadores de sostenibilidad	61
11	Análisis económico.....	63
11.1	Cálculo de Coste de Capital (Capex)	63
11.2	Cálculo de los costes operacionales (Opex).....	64
11.3	Viabilidad del proyecto.....	66
11.4	Análisis de sensibilidad.	67
12	Análisis de sostenibilidad	69
13	Conclusiones	71
14	Bibliografía.....	73

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura molecular del isobutileno [25].....	12
Figura 2. Formula molecular del MTBE [5].....	14
Figura 3. Estructura Wells-Dawson [13].....	23
Figura 4. Perfil de concentraciones de la bibliografía [19]......	28
Figura 5. Perfil de concentraciones en Aspen con las cinéticas de Jie Bao. ...	28
Figura 6. Comparación de perfil de concentraciones obtenido.	29
Figura 7. Tiempo de residencia en función de conversión.	36
Figura 8. Perfil de temperaturas en el reactor para diferentes flujos de refrigerante	42
Figura 9. Optimización del reactor según número de tubos y coste	43
Figura 10. Número de tubos vs coeficiente global de transmisión de calor. ..	43
Figura 11. Perfil de composiciones en la columna reactiva	46
Figura 12. Diagrama hidráulico de la columna.....	47
Figura 13. Representación del coste frente al número de etapas.....	51
Figura 14. Destilación con recompresión mecánica de vapor.....	52
Figura 15. Composite Curve.....	53
Figura 16. GCC curves	54
Figura 17. Gráfico circular de coste de equipos (USD).	64
Figura 18. Cálculo del OPEX.....	65
Figura 19. Flujo de caja	66
Figura 20. Análisis de sensibilidad del VAN	67
Figura 21. Análisis de sensibilidad del TIR.....	68

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades del metanol [9]	11
Tabla 2. Propiedades del isobutileno [25]	12
Tabla 3. Corrientes obtenidas después del fraccionamiento [24]	13
Tabla 4. Composición de hidrocarburos del C ₄	13
Tabla 5. Propiedades del MTBE [5]	14
Tabla 6. Condiciones del metanol de entrada en la planta	18
Tabla 7. Condiciones del C ₄ en la planta	18
Tabla 8. Condiciones del agua de entrada a la planta	19
Tabla 9. Condiciones en el límite de batería de salida	19
Tabla 10. Especificaciones a cumplir MTBE	19
Tabla 11. Especificaciones a cumplir C ₄	19
Tabla 12. Propiedades del catalizador [27]	27
Tabla 13. Configuración geométrica del cambiador	34
Tabla 14. Características de las variables del proceso	35
Tabla 15. Dimensiones del reactor calculadas	37
Tabla 16. Coeficiente de transmisión de calor y coste para cada conjunto diámetro-número de tubos	43
Tabla 17. Combinaciones de flujo de líquido y número de etapas	50
Tabla 18. Extracción de datos	53
Tabla 19. Precio de reactivos y productos de la planta.	63
Tabla 20. Coste de equipos	63
Tabla 21. Cálculo del OPEX	65

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Reacción química del MTBE	15
Ecuación 2. Reacciones secundarias del MTBE	16
Ecuación 3. Reacción de formación de MTBE	24
Ecuación 4. Reacción inversa de orden 1 con respecto al MTBE y de orden 0 respecto a los dos reactivos	27
Ecuación 5. Constantes según la ecuación de Arrhenius	27
Ecuación 6. Ecuación cinética.....	29
Ecuación 7. Valores M1 y M2	29
Ecuación 8. Ecuación cinética desarrollada	29
Ecuación 9. Reacción principal del MTBE	30
Ecuación 10. Reacciones secundarias.....	30
Ecuación 11. Ecuación cinética	31
Ecuación 12. Condiciones de reacción.....	31
Ecuación 13. Reacción principal del modelo	31
Ecuación 14. Ecuación para diseño del reactor	36
Ecuación 15. Coeficiente global de transmisión de calor	37
Ecuación 16. Cálculo de h_i	38
Ecuación 17. Cálculo de Re_d	38
Ecuación 18. Cálculo de h_h	38
Ecuación 19. Cálculo de St	38
Ecuación 20. Coeficiente de ensuciamiento hid	39
Ecuación 21. Coeficiente de ensuciamiento hod	39
Ecuación 22. Método de Kern para obtener Ho	39
Ecuación 23. Diámetro de equivalente	40
Ecuación 24. Cálculo de G^*s	40
Ecuación 25. Cálculo de As	40
Ecuación 26. Cálculo de Db	41
Ecuación 27. Cálculo del calor	41
Ecuación 28. Ecuación de Kremser para calcular el número de etapas.....	48

1. Introducción y objetivos

1.1 Descripción de materias primas

1.1.1 Metanol

El metanol es un compuesto químico de fórmula molecular CH_3OH . Se trata de un líquido incoloro, soluble en agua, muy tóxico y altamente inflamable.

También conocido como alcohol de madera, inicialmente ese compuesto se obtiene a partir de la destilación de las astillas de las maderas. En este proceso, se destila la madera a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ausencia de aire. El resultado es la formación de gases combustibles CO , C_2H_4 y H_2 , los cuales se emplean en el calentamiento de las retortas, un destilado acuoso que contiene metanol.

El proceso convencional de producción de metanol se realiza a partir de gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno) en presencia de catalizadores de ZnO o Cr_2O_3 , a temperaturas entre $300\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones entre 200 y 300 atm. El gas de síntesis se puede obtener de la combustión parcial del gas natural, mezclas de hidrocarburos o de carbón [1].

Otra manera de producción de metanol es mediante la hidrogenación de dióxido de carbono en presencia de catalizadores basados en cobre, como $Cu/ZnO/Al_2O_3$.

El metanol tiene diversas aplicaciones. Una de ellas es su uso como materia prima en la producción de formaldehído, ácido acético, MTBE o DME. También se utiliza en la síntesis del biodiesel, ya que ayuda a reducir las emisiones contaminantes como óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y monóxidos de carbono. Por último, se utiliza como solvente y agente desnaturalizante en la síntesis de plásticos, resinas y detergentes.

Fórmula	CH_3OH .	
Densidad	792	kg/m ³
Masa molar	32,04	kg/kmol
Temperatura de fusión	-97,6	$^{\circ}\text{C}$
Temperatura de ebullición	64,7	$^{\circ}\text{C}$

Tabla 1. Propiedades del metanol [9]

1.1.2 Isobutileno

Se trata de un alqueno de estructura ramificada cuya fórmula es C_4H_8 . Calificado como material peligroso por el Departamento de Transporte de EE.UU, se trata de un gas inflamable e incoloro.

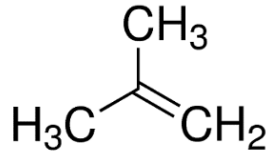


Figura 1. Estructura molecular del isobutileno [25]

El isobutileno se utiliza en diversos campos: en la producción de caucho sintético o en la industria alimentaria como producto antioxidante. También sirve como producto intermedio en la síntesis de diversos compuestos como MTBE, ETBE, alcohol terbutílico y diisobutileno. [25]

En la siguiente tabla se muestran algunas de las propiedades del isobutileno:

Fórmula	C_4H_8	
Densidad	587,9	kg/m ³
Masa molar	56,106	kg/kmol
Temperatura de fusión	-140	°C
Temperatura de ebullición	-7	°C

Tabla 2. Propiedades del isobutileno [25]

En este proyecto, el isobutileno proviene de la fracción C_4 de una refinera. Una de las maneras de producir C_4 es a partir de craqueo catalítico fluidizado. En este proceso, las fracciones pesadas del petróleo se convierten en fracciones más ligeras por medio de la ruptura de los enlaces $C-H$ en moléculas de hidrocarburos menos pesados. La reacción ocurre a alta temperatura, baja presión y en presencia de una zeolita como catalizador. Una vez transcurrida la reacción, los productos se envían a una torre de fraccionamiento, y se separan en función de su punto de ebullición. La fracción C_4 se recoge en la parte media de la torre. [20]

Estas son las corrientes obtenidas después del fraccionamiento:

C1-C2	4,5%
C3	6,0%
C4	10,0%
Gasolina	47,0%
Aceite cíclico	17,0%
Aceite decantado	10,0%
Coque	5,0%

Tabla 3. Corrientes obtenidas después del fraccionamiento [24]

La fracción C₄ está compuesta por los siguientes hidrocarburos:

1,3-butadieno.
Isobuteno
2-cis-buteno
2-trans-buteno
1-buteno
Isobutano
N-butano

Tabla 4. Composición de hidrocarburos del C₄

En este proyecto, siguiendo la bibliografía [18], en lugar de considerar todos los componentes de la fracción C₄, solo se han considerado los 3 principales: Isobutileno, butano y 1-buteno.

1.1.3 MTBE

EL MTBE es un compuesto químico inflamable con fórmula molecular C₅H₁₂O. Se trata de un líquido incoloro a temperatura ambiente, soluble en agua y con un olor distintivo.

Forma parte de un grupo de productos químicos comúnmente conocidos como oxigenantes ya que aumentan el contenido de oxígeno de la gasolina, siendo su principal aplicación como aditivo de combustible en la gasolina para motores. Otras de sus aplicaciones es su uso como disolvente en entornos industriales gracias a su elevado punto de ebullición y su menor tendencia a formar peróxidos orgánicos explosivos en comparación con la mayoría de los éteres. Además, se utiliza en el campo de la medicina para disolver cálculos biliares. [5]

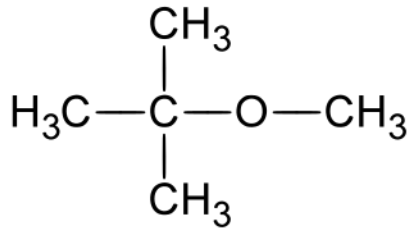


Figura 2. Fórmula molecular del MTBE [5]

A continuación, se muestran algunas de las propiedades del MTBE:

Fórmula	C ₅ H ₁₂ O	
Densidad	740	kg/m ³
Masa molar	88,15	kg/kmol
Temperatura de fusión	108,6	°C
Temperatura de ebullición	55,3	°C
Presión de vapor (25°C)	8400	kPa
Límite de explosión en aire	1,65-8,4	% volumen

Tabla 5. Propiedades del MTBE [5]

1.1.3.1 Uso del MTBE como aditivo en la gasolina

Desde 1979, el éter metil terbutílico (MTBE) se empezó a ver como una alternativa importante a los alquilos de plomo como aditivo de la gasolina para mejorar su octanaje.

El número de octano mide la resistencia que tiene la mezcla gasolina a la detonación cuando se comprime dentro del cilindro. Un elevado número de octano implica, entre otras cosas, un aumento en la relación de compresión, y por consiguiente, una mayor eficiencia del motor y un mayor rendimiento.[3]

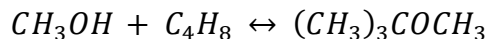
En 1921, se escogió al tetraetilo de plomo como aditivo para mejorar el octanaje de la gasolina, y fue el químico predominante en la gasolina debido a su bajo coste de producción comparado con el benceno y el etanol. Posteriormente se asoció a los alquilos de plomo con problemas de salud importantes, tanto en población adulta como en niños, causando principalmente enfermedades del sistema nervioso, disfunción renal, anemia e hipertensión. Por esta razón y con el fin de reducir el contenido de tetraetilo

de plomo en gasolina, en la década de los 1970 se aprueba la Ley de Aire Limpio. En 1996 la EPPA (Agencia de Protección Ambiental de EE. UU) prohíbe el uso de combustible con plomo para vehículos en carretera. [8]

Por lo tanto, desde 1979, el MTBE fue la alternativa predominante como aditivo en la gasolina. Este químico, a diferencia de los alquilos de plomo, no es tóxico ni contaminante. Además, se trata de un oxigenante con un elevado valor de octanaje, un alto número de octano de motor (MON) y presenta una presión de vapor más baja que los alcoholes, reduciendo las emisiones evaporativas de la gasolina [2].

1.2 Reacción química

El MTBE se fabrica principalmente mediante la reacción química en fase líquida de isobutileno procedente de petróleo y metanol, sobre una resina ácida como catalizador. El catalizador suele ser una resina de intercambio iónico sulfonado, y los más comunes para este proceso son Lewatit SPC 118, Amberlyst 15 y Purolite CT-175.[4]

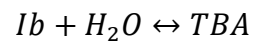
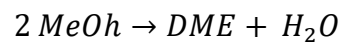
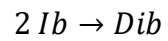


Ecuación 1. Reacción química del MTBE

Pueden darse dos enfoques para estudiar la cinética de esta reacción:

- Reacción catalítica homogénea: el catalizador está en la misma fase que en los reactivos, y por tanto la resina se comporta como un líquido.
- Reacción catalítica heterogénea: el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactivos, y el mecanismo de reacción tiene 7 etapas:
 - Transporte del reactante hasta la superficie el catalizador.
 - Difusión interna de los reactantes a través de los poros del sólido.
 - Adsorción de los reactantes sobre el centro activo del catalizador.
 - Reacción química sobre el centro activo del catalizador.
 - Desorción de los productos de la superficie activa.
 - Difusión de los productos a través de los poros.
 - Transporte externo de los productos hasta la fase fluida.

Esta reacción está sujeta a 3 reacciones secundarias:



Ecuación 2. Reacciones secundarias del MTBE

1.3 Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es el diseño de una planta para la producción de 40000t/año de MTBE con un 98,9% de pureza a partir de metanol y de isobutileno. El isobutileno proviene de una refinería y por tanto en vez de partir de isobutileno puro se parte de una fracción C₄, que resulta en un 25% de este. Para ello:

1. Se diseñarán los equipos necesarios para la producción de MTBE:
 - Se optimizará la planta en términos económicos y energéticos.
 - Se estudiará como varían las condiciones de operación para obtener una planta más eficiente.
2. Se estudiará la recuperación de energía residual, con el fin de minimizar el consumo de energía de la planta:
 - Se planteará la sustitución de una columna de destilación convencional por una destilación con recompresión mecánica de vapor (MVR).
 - Se realizará la integración energética de la planta.
3. Se estudiará la seguridad de la planta.
 - Se realizará un diagrama P&ID del proceso que incluya la instrumentación necesaria para mantener la seguridad.
 - Se realizará un análisis HAZOP para identificar posibles desviaciones y analizar sus consecuencias.
4. Se llevará a cabo un análisis económico de la planta.
 - Se calculará el CAPEX (Gastos de capital) y el OPEX (Gastos Operativos) de la planta y se evaluará la rentabilidad de esta. Además, se realizará un análisis de sensibilidad para estudiar la variación del TIR y el VAN ante cambios en los precios del mercado.
5. Se calcularán los principales indicadores de sostenibilidad, analizando el impacto que tiene la planta en el medio ambiente y se estudiarán los objetivos de sostenibilidad (ODS) que cumple el proceso,

2 Bases de diseño

2.1 Capacidad de la planta

Se ha diseñado la planta para producir 40000 t/año de MTBE, a partir de 14668 t/año de metanol y 25459 t/año de isobutileno. El isobutileno proviene de una refinería y por tanto en vez de partir de isobutileno puro se parte de 101837 t/año de fracción C₄, que contiene un 25% de este. Además, se necesitarán 808 t/año de agua para separar el metanol de la fracción C₄. En el proceso se producen dos corrientes secundarias, una de C₄, y otra de buteno. La primera corriente se llevará a la unidad de alquilación de una refinería para producir gasolina, mientras que la segunda se llevará a incineración.

La planta funciona 8000 horas al año, considerando una parada de 30 días anuales para mantenimiento y limpieza de equipos. El número de trabajadores de la unidad es de 15, y el tiempo de vida de la planta es de 15 años.

2.2 Condiciones de límite de batería de planta

Las condiciones en el límite de batería de entrada son las siguientes:

- El metanol se transporta a temperatura y presión ambiente.
- La fracción C₄ se transporta y almacena en fase líquida y presión atmosférica.

Metanol		
Temperatura	25	°C
Presión	1	bara
Composición(% wt)		
Metanol	99,85	
Agua	0,15	

Tabla 6. Condiciones del metanol de entrada en la planta

Fracción C ₄		
Temperatura	-10	°C
Presión	1	bara
Composición(% wt)		
Isobutileno	25	
Butano	20	
1-buteno	55	

Tabla 7. Condiciones del C₄ en la planta

Agua		
Temperatura	25	°C
Presión	1	bara
Composición(% wt)		
Agua	100	

Tabla 8. Condiciones del agua de entrada a la planta

Condiciones en el límite de batería de salida:

Producto	Destino	Temperatura(°C)	Presion(bara)
MTBE	Almacenamiento	25	1
C4	Refinería	-10	1
Butenos	Incineración	65	2

Tabla 9. Condiciones en el límite de batería de salida

Hay otra corriente de salida, la corriente "PURGA". Esto se debe a que, una vez terminada la simulación, solo quedaba recircular el metanol que salía del proceso. Al hacer esto se tuvieron problemas de convergencia y el procedimiento en estos casos es purgar una parte de la corriente para que el programa converja y progresivamente ir disminuyendo esta fracción de purga hasta hacerla 0. En este proyecto, sólo se pudo reducir la corriente de purga al 7% porque si se reducía más había problemas en la columna reactiva. Se trata, por tanto, de una corriente "ficticia" porque solo está ahí para que el simulador converja, ya que en la realidad se recircularía todo el metanol. Por eso no se considerará como corriente de salida.

2.3 Especificaciones de producto

En todos los casos de operación, los productos deben cumplir las siguientes especificaciones:

Producto	Parámetro	Valor mínimo
MTBE	%wt	98,9

Tabla 10. Especificaciones a cumplir MTBE

Y la fracción C₄:

Producto	Parámetro	Valor mínimo
N butano	%wt	26
1 buteno	%wt	72

Tabla 11. Especificaciones a cumplir C₄

2.4 Servicios auxiliares

La planta dispone de los siguientes servicios auxiliares:

Para calentar se dispone de *Steam* que se genera en calderas:

- Vapor de baja presión: Condensa a 125 °C
- Vapor de media presión: Condensa a 175 °C

Para enfriar:

- *Cooling water*: proveniente de un ciclo de refrigeración.
 - Temperatura de entrada: 20 °C
 - Temperatura de salida: 25°C
- Aire: proviene del ambiente
 - Temperatura de entrada: 30°C
 - Temperatura de salida: 35°C
- Refrigerante: propano
 - Temperatura de entrada: -25°C
 - Temperatura de salida: -24°C

3 Localización de la planta

3.1 Selección del sitio

Como se necesita más cantidad de C_4 que de metanol, la planta de producción de MTBE se localizará lo más cerca posible de una refinería.

La fracción C_4 de hidrocarburos que contiene el isobutileno será suministrado por la refinería "La Rábida" de Cepsa, una de las tres refinerías operadas por esta compañía energética. Ubicada en Palos de la Frontera desde 1967, esta refinería produce una amplia gama de productos energéticos, petroquímicos y otros derivados del petróleo.[6]

Por tanto, la localización de la planta será en el Polígono Industrial Nuevo Puerto, situado en Palos de la Frontera a 6,6 km de La Rábida.

La fracción C_4 será transportada en forma líquida en camiones cisterna, a la temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión de 1 atm (Ver Condiciones de límite de batería de planta).

El metanol será suministrado por la empresa Petronor, situada en País Vasco. Esta compañía produce metanol a partir de CO_2 por medio de reactores miliestructurados. En su compromiso con la transición energética, se trata de un método de captura y valorización industrial de CO_2 . [7]. Igual que el C_4 , el metanol se transportará en camiones cisterna en condiciones ambientales.

Por último, el agua proviene de la red pública de agua de Andalucía.

3.2 Descripción del sitio

Palos de la Frontera es un municipio de Andalucía, en la provincia de Huelva. Ubicado a 14 km de la capital de la provincia, se trata del lugar donde se preparó el primer viaje de Cristóbal Colón hacia América.

El municipio cuenta con un clima templado y cálido, siendo la temperatura promedio de $18,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las temperaturas máximas se registran en agosto, con un promedio de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$. El mes de enero es el más frío, con una temperatura media mínima de $11,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. La humedad relativa varía desde el 46,51% en julio hasta el 77,18 % en diciembre. En el Anexo I se muestra el climograma del municipio.[11]

En lo que respecta a la velocidad del viento, se han registrado valores máximos de alrededor de los 45 km/hr. Los valores mínimos registrados se encuentran entre 1km/hr y 5 km/hr. El valor medio se encuentra entre 12 km/hr y 27 km/hr.[12]

Estos factores son muy importantes porque condicionarán el diseño de los equipos que se encuentren a la intemperie, o de los que estén refrigerados por aire.

Palos de la frontera cuenta con dos polígonos industriales con 26 empresas. Además, la compañía Iberdrola ha iniciado un proyecto para construir el mayor polo de hidrógeno verde de España que se implantará en este municipio en 2025 [13]

4 Proceso alternativo de producción

La síntesis de MTBE requiere catalizadores con centros de Brønsted de alta acidez.

El tipo de catalizador más usado son las resinas de intercambio iónico, en concreto Amberlyst 15. Pero en las condiciones de reacción, estos catalizadores liberan ácido sulfúrico, disminuyendo su actividad catalítica. Además, a medida que aumenta el ratio metanol/isobutileno, el catalizador se hace menos activo (Ver Condiciones de Reacción). Es por esto por lo que muchos laboratorios están investigando alternativas de catalizador. Una de estas alternativas son los heteropolioxometalatos [13].

Los heteropolioxometalatos son aniones complejos formados por una red de oxígeno, metales de transición (M) y heteroátomos que se usan como catalizadores en reacciones redox y ácido base. La estructura es tridimensional, donde el heteroátomo se encuentra en el centro rodeado unidades octaédricas MO_6 .

Para la síntesis del MTBE se utiliza el ácido diphosphooctadecatungstico, cuya estructura se conoce como Wells-Dawson y se muestra en la siguiente imagen:

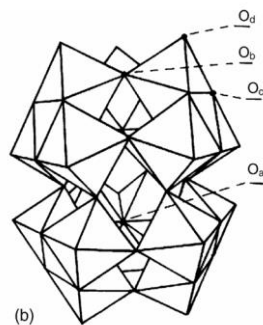


Figura 3. Estructura Wells-Dawson [13]

La ventaja de este catalizador es que posee una acidez muy alta, y en presencia de agua se encuentra disociado, liberando iones de hidrógeno.

5 Diseño del proceso de producción

5.1 Diagrama de bloques

El diagrama de bloques se encuentra en el Anexo II.

5.2 Diagrama de flujo (PFD)

El diagrama de flujo se encuentra en el Anexo II.

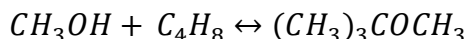
5.3 Balances de materia y energía

El balance de materia se encuentra en el Anexo III.

5.4 Descripción detallada

Se parte de 225,3 kmol/h de fracción C_4 (Corriente C2) procedente de una refinería, a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, con una composición del 25% en peso de isobutileno. Esta corriente se lleva al tanque TK-301, donde se almacena a 1bar y luego se bombea hasta la presión de operación del reactor, 13 bares, a partir de P-301 A/B. Posteriormente, se calienta en E-301, un cambiador de calor que utiliza vapor de baja presión para llevar la fracción C4 a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Después de ser calentado, esta corriente se junta con la corriente de metanol y la recirculación del metanol para dirigirse al reactor.

Por otro lado, se parte de 57.29 kmol/h de metanol (Corriente C6) con una pureza del 99.85% en masa a 1bar y $25\text{ }^\circ\text{C}$, que se almacenan en el tanque TK-302 a presión atmosférica. De la misma manera que antes, esta corriente se bombea a partir de P-302 A/B a la presión de 13 bares. Posteriormente, se calienta hasta la temperatura de operación del reactor, $80\text{ }^\circ\text{C}$ gracias al precalentador E-302 que utiliza vapor de baja presión como servicio auxiliar. La corriente de metanol circula por los tubos por encontrarse a una presión elevada, mientras que el vapor circula por la carcasa. Una vez calentados y bombeados los reactivos, se juntan con la recirculación del metanol y se dirigen al reactor en la corriente C8B. El reactor es de tipo catalítico de lecho fijo, que utiliza una resina de intercambio iónico como catalizador para que la reacción de formación de MTBE a partir de isobutileno y metanol en fase líquida tenga lugar:



Ecuación 3. Reacción de formación de MTBE

La conversión de la reacción es del 89.1% para el isobutileno. Se trata de una reacción exotérmica y para controlar la temperatura se utiliza agua como refrigerante. Además de producirse MTBE, se producen DME, agua y TBA como productos secundarios.

La corriente de salida del reactor, con un flujo molar de 242.8 kmol/hr, se expande hasta 7.8 bara y se dirige a T-301, una columna de destilación reactiva. En esta columna no solo se convierte el 99.9% del isobutileno restante, sino que tiene lugar la separación de MTBE del Metanol y el agua. La columna cuenta con 31 platos y un *Reflux ratio* de 22.

En la parte de debajo de la columna salen dos corrientes. Una de ellas, la C17, se dirige a un ebullidor parcial de tipo *Kettle*, E-303, para dirigirse de nuevo a la columna como reflujo. La otra corriente que sale es C19, con una composición en peso de 98,9% de MTBE, a una temperatura de 135°C. Esta corriente se enfría hasta temperatura ambiente en E-304 y se expande hasta 1 bara. El servicio auxiliar empleado en este cambiador es propano. El producto final ya está listo para ser almacenado y transportado.

El metanol y el agua son los componentes más volátiles y salen en la corriente de cabezas como vapor saturado a 61°C en C11. Esta corriente se dirige a AE-301, un condensador parcial refrigerado por aire, para después ir a D-301, el tambor de reflujo. Del tambor de reflujo salen dos corrientes: C13, corriente líquida que se bombea a partir de P-303 A/B para volver a entrar en la columna como reflujo y C16, corriente vapor que es expandida hasta 4 bara antes de entrar en el absorbedor.

T-302 es un absorbedor cuyo objetivo es separar el metanol de la fracción C4. Consta de 12 platos y opera a una presión de 4 bares. Para separar los componentes se utiliza una corriente líquida de agua a 25 °C. Esta corriente de agua está formada por la unión de la corriente que sale por colas en T-303 y de una corriente de agua pura, para reponer pérdidas. Por arriba de la torre sale el corriente vapor de fracción C₄ con una composición en peso de 73% de 1-buteno y 27% de n-butano a la temperatura de 49°C. Esta corriente entra en E-305, un enfriador que utiliza propano para llevar la corriente de proceso hasta -10°C. Después de expandirse hasta 1 bara, el resultado es una corriente líquida que será mandado a una refinería para la producción de gasolina.

Por debajo de la torre salen en fase líquida 207.4 kmol/h de metanol y agua, con una composición en peso del 8.9% y 90%, respectivamente, a 60°C y 4 bara. Esta corriente se expande hasta 2 bara y dirige a T-303, columna de destilación cuyo objetivo es la separación de metanol y agua. Esta columna consta de 18 platos y un *Reflux ratio* de 3.2.

Por la corriente de destilado sale el componente volátil, el metanol, a una temperatura de 65 °C. Esta corriente C27 se dirige al condensador parcial E-306 que utiliza *Cooling water* como servicio auxiliar. La corriente resultante

liquido-vapor se dirige al *Reflux drum*, D-303. De este depósito salen dos corrientes: la corriente BUTENOS, en estado vapor, que contiene 0.53 kmol/hr y una composición de fracción C_4 del 67%, y C29, en estado líquido, que se bombea a partir de P-304 A/B hasta la presión de 13 bara. La corriente de salida de la bomba se divide en dos, la primera retorna a la columna como corriente de reflujo, y la segunda, con una composición en peso del 87% en metanol se dirige a E-307, donde se calienta hasta 80°C con vapor de baja presión como servicio auxiliar. Esta corriente se recircula al principio del proceso y se junta con C8 y C4 a la entrada del reactor.

Por la corriente de colas salen dos corrientes a 120°C: C51 se dirige a un ebullidor de tipo *Kettle*, E-308, donde se produce la evaporación del agua que vuelve a la columna. La otra corriente que sale por debajo de la columna, C53, está formada por 194.39 kmol/hr y una composición de 99% en peso de agua y es bombeada a partir de P-305 A/B hasta 4 bares. Por último, se dirige a E-309, calentador que usa *Cooling water* como refrigerador para enfriar la corriente hasta 25°C. La corriente resultante se junta con la corriente de reposición de agua, que supone un 2,8% del flujo total, antes de entrar al absorbedor.

5.5 Sección de reacción

5.5.1 Cinéticas

Debido a que la separación producto catalizador es más sencilla, y que la contaminación del producto es menor, en este trabajo se estudiara la reacción desde el enfoque de reacción catalítica heterogénea, siguiendo el artículo científico. [18]

La reacción se llevará a cabo por el catalizador Amberlyst 15, una resina de intercambio iónico ácida que permite un fácil acceso de los reactivos a los iones orgánicos. El catalizador actúa a partir de grupos sulfónicos (SO₃H) que provocan la protonación del isobutileno.[18]

Este catalizador ha sido utilizado en numerosos experimentos de producción de MTBE, como el propuesto por el artículo [19], que determinó que el modelo cinético podía ajustarse al mecanismo Eley-Rideal.

Este catalizador no solo tiene aplicaciones en la eterificación, sino también en la condensación, alquilación, esterificación, hidrolisis y condensación [10].

En la siguiente tabla se incluyen algunas de las propiedades del catalizador Amberlyst 15:

Propiedades Amberlyst 15		
Diámetro de partícula	300	Å
Area de superficie	53	m ² /g
Densidad	610	g/L
Tmax	120	°C
Porosidad	0,36	

Tabla 12. Propiedades del catalizador [27]

En lo que respecta a la ecuación cinética, en el artículo [18] se considera la reacción directa de orden 1 con respecto al isobutileno y de orden 0 con respecto al metanol y al MTBE. La reacción inversa es de orden 1 con respecto al MTBE y de orden 0 respecto a los dos reactivos [18]:

$$-r_b = k_1 * C_{IB} - K_2 * C_{MTBE}$$

Ecuación 4. Reacción inversa de orden 1 con respecto al MTBE y de orden 0 respecto a los dos reactivos

La velocidad de reacción (r_b) tiene unidades de $\frac{mol}{m^3 \cdot s}$. C_{IB} y C_{MTBE} son las concentraciones de isobutileno y MTBE, respectivamente, en $\frac{mol}{m^3}$, y las constantes k_1 y k_2 siguen la ecuación de Arrhenius:

$$k_1 = 6.5 * 10^5 * \exp\left(\frac{-4.74 * 10^4}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1.36 * 10^8 * \exp\left(\frac{-7.04 * 10^4}{RT}\right)$$

Ecuación 5. Constantes según la ecuación de Arrhenius

Donde la energía de activación está en $\frac{J}{mol}$, y las constantes k_1 y k_2 en $\frac{1}{s}$.

Se calcula en Aspen el perfil de concentraciones de los componentes en función del tiempo y se compara con el obtenido en el artículo de referencia. Debido a que el artículo de referencia no incluía en su estudio el perfil de concentraciones, se compara con el estudio de Al-Jarallah (Artículo [19]) que utiliza el mismo catalizador y se muestra en la siguiente imagen:

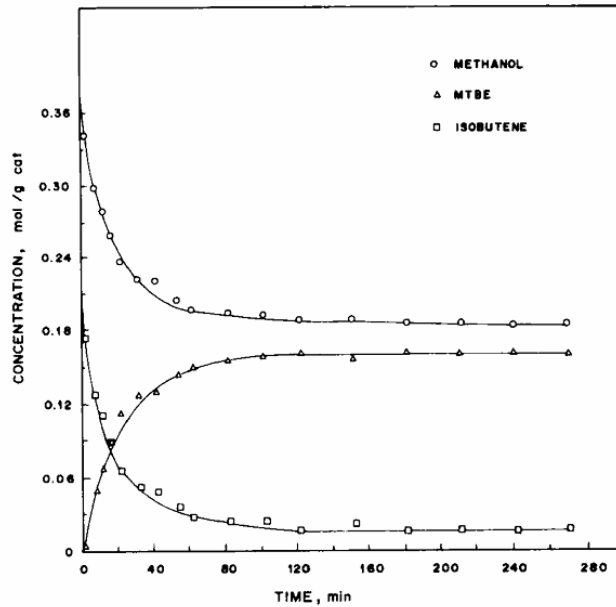


Figure 3 — Concentration of methanol, isobutene and MTBE versus time at 80°C, methanol/isobutene = 2, and 12.4 g catalyst.

Figura 4. Perfil de concentraciones de la bibliografía [19].

El perfil de concentraciones que se obtuvo con las cinéticas de Jie Bao fue el siguiente:

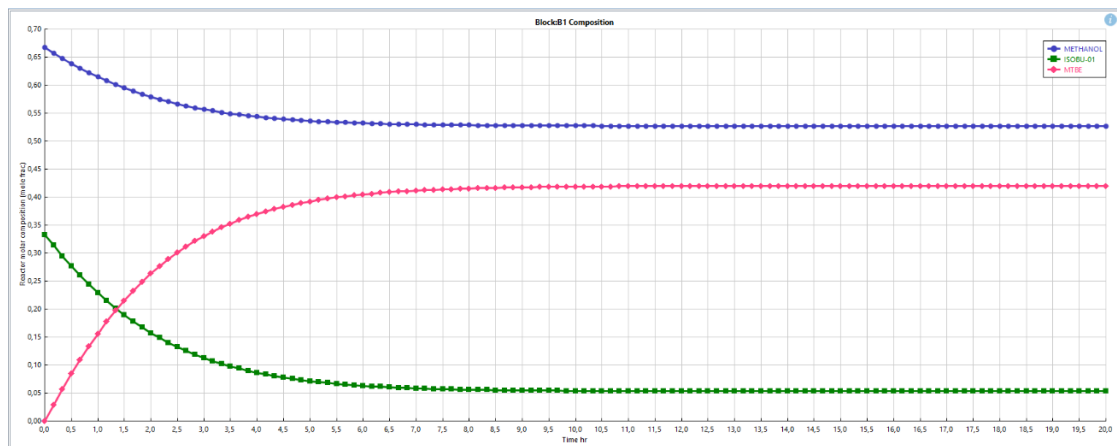


Figura 5. Perfil de concentraciones en Aspen con las cinéticas de Jie Bao.

Mientras que en el experimento de Al-Jarallah las concentraciones de los componentes llegan al estado estacionario en menos de 2 horas, en el calculado con Aspen no se llegaba al estado estacionario hasta trascurridas 8

horas. Por tanto, se sobredimensionó los valores de factor pre-exponencial por método de tanteo hasta que el perfil de concentraciones obtenido por Aspen fuese igual al de la bibliografía.

La ecuación cinética, por tanto, quedaría de la siguiente manera:

$$-rb = k1' * M1 * C_{IB} - k2' * M2 * C_{MTBE}$$

Ecuación 6. Ecuación cinética

Se obtuvieron los siguientes valores:

$$M1 = 10$$

$$M2 = 14$$

Ecuación 7. Valores M1 y M2

Y por tanto la ecuación cinética es la siguiente:

$$-rb = 6.5 * 10^6 * \exp\left(\frac{-4.74 * 10^4}{RT}\right) * C_{IB} - 1.904 * 10^9 * \exp\left(\frac{-7.04 * 10^4}{RT}\right)$$

Ecuación 8. Ecuación cinética desarrollada

En la siguiente imagen se muestra la gráfica donde se comparan el perfil de concentraciones obtenido por Aspen, y el obtenido en el estudio de Al-Jarallah:

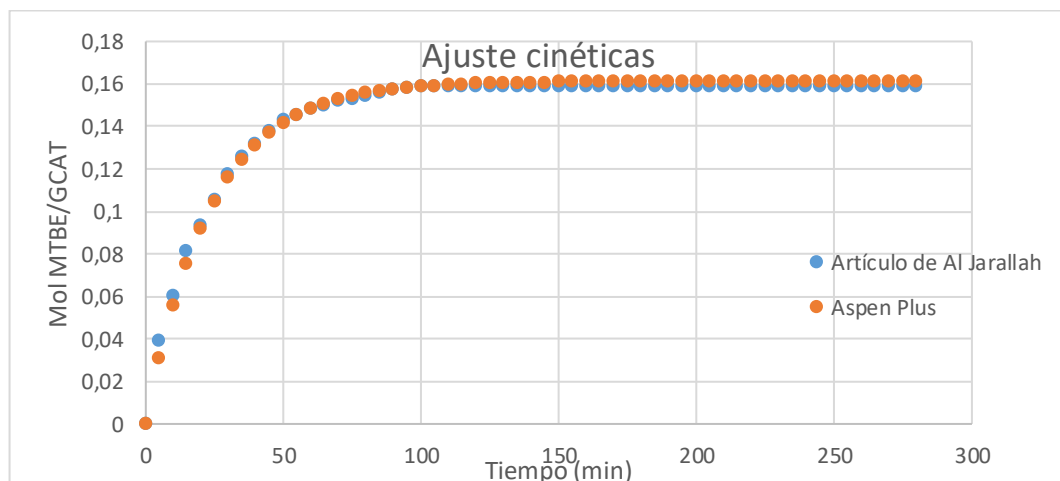
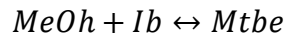


Figura 6. Comparación de perfil de concentraciones obtenido.

5.5.2 Condiciones de reacción

En este apartado se estudiarán las condiciones de reacción.

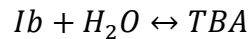
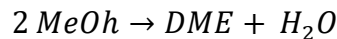
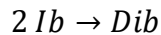
Como se ha visto en el apartado de reacción química, se tiene la reacción principal del proceso:



$$-r_{MTBE} = k_1 * C_{IB} - K_2 * C_{MTBE}$$

Ecuación 9. Reacción principal del MTBE

Se trata de una reacción de equilibrio y altamente exotérmica. Esta reacción está sujeta a 3 reacciones secundarias:



Ecuación 10. Reacciones secundarias

La primera, es la dimerización del isobutileno a diisobutileno, y solo tiene lugar cuando no se trabaja con exceso de metanol [18]. Es importante limitar esta reacción porque el diisobutileno sale del proceso con el MTBE, disminuyendo su pureza. Por esto se trabajará con exceso de metanol, y no se tendrá en cuenta esta reacción.

No obstante, a medida que aumenta el ratio metanol/isobutileno, el catalizador se hace menos activo. Esto es porque a bajas concentraciones de metanol, el catalizador retiene una red de enlaces de hidrógeno y a medida que aumenta la concentración de metanol esta red desaparece y los protones se solvatan, impidiendo la protonación del isobutileno.

Un estudio demostró que, para ratios de 1, los protones no estaban solvatados, y el autor del artículo científico [20] observó que el ratio óptimo metanol/isobutileno era de 1.1. Por tanto, se utilizará una relación de 1.1 en el reactor para prevenir la formación de diisobutileno y asegurar que el catalizador permanezca activo.

La segunda reacción es la formación de DME y la reacción se favorece a altas temperaturas y concentraciones de metanol [21].

La ecuación cinética de esta reacción es la siguiente:

$$-r_{DME} = k * C_{meoh}^2$$

Ecuación 11. Ecuación cinética

La última reacción se produce cuando la alimentación del reactor tiene agua o cuando se forma DME, y se forma alcohol tert-butílico (TBA).

Se fijarán las condiciones de reacción con el objetivo de maximizar la selectividad y la conversión.

$$S = \frac{-r_{MTBE}}{-r_{DME}} = \frac{k1 * C_{IB}}{k * C_{meoh}^2}$$

Ecuación 12. Condiciones de reacción

La selectividad esta favorecida por altas concentraciones de isobutileno y bajas concentraciones de metanol. No obstante, como se ha dicho antes, se trabajará con exceso de metanol, con el objetivo de evitar la dimerización de isobutileno.

En cuanto a la reacción secundaria de formación de TBA, como reacción reversible, se asumirá que es una reacción muy rápida y que se alcanza el equilibrio en un tiempo de residencia de pocos minutos. Por tanto, esta reacción está controlada por el equilibrio y no por la cinética. Es por esto, que en lo que respecta al modelo de flujo solo se va a tener en cuenta la reacción principal:

$$r_{MTBE} = k1 * C_{IB} - K2 * C_{MTBE}$$

Ecuación 13. Reacción principal del modelo

A medida que aumenta la concentración de isobutileno (reactivo) y disminuye la concentración de MTBE (producto), la velocidad de reacción será mayor.

Por lo tanto, se va a elegir un modelo de flujo de pistón, ya que mantiene una mayor concentración de reactivo y una baja concentración de producto a lo largo del reactor.

En relación con la temperatura, como la reacción es reversible exotérmica, a medida que aumenta la temperatura aumenta la velocidad de reacción. No obstante, el equilibrio se desplaza a la izquierda y por tanto la conversión disminuye. También hay que tener en cuenta que a medida que se aumenta la

temperatura se favorece la reacción secundaria de formación de DME. Al-Jarallah mostró que la temperatura óptima de reacción era 80 °C, obteniendo conversiones del 90%. Por esta razón se elegirá esa temperatura de reacción.

Como se trata de una reacción exotérmica y se quiere trabajar a temperatura constante, se va a plantear un reactor isotérmico con refrigeración.

Como la reacción transcurre en fase líquida, el valor de la presión no influye en la reacción. La presión se ajustará en función de la temperatura elegida, de acuerdo con el punto de ebullición de la mezcla.

Por tanto, se necesita un reactor catalítico de fase líquida que opere a alta presión y con un patrón de flujo pistón. Se utiliza un reactor de lecho empacado. Dado que se requiere refrigeración, se elige un reactor multitubular. El rango de temperatura (80°C) permite refrigeración con agua.

6 Equipos

6.1 Lista de equipos

La lista de equipos se encuentra en el Anexo IV

6.2 Diseño detallado de equipos

6.2.1 Diseño de cambiador de calor E-301

Se diseñará el cambiador de calor E-301. Se trata de un intercambiador de carcasa y tubos que calienta 57.29 kmol/h de metanol desde 26,8°C hasta la temperatura de reacción (80°C) a una presión de 13 bares.

Como servicio auxiliar se ha seleccionado *Low Pressure Steam* (LPS) a 125°C, ya que las temperaturas requeridas no son demasiado elevadas e implica menos costo y más simplicidad ante vapores de mayor presión. Las condiciones del vapor a baja presión son las mismas en toda la planta y son las que se establecieron en el apartado de bases de diseño.

El diseño del cambiador se va a realizar con la herramienta EDR de Aspen Plus V14, que diseña el intercambiador más óptimo en términos económicos siguiendo la normativa TEMA © “Tubular Exchanger Manufacturers Association, inc”. [22].

La corriente de proceso es corrosiva y está a una presión elevada, por lo que circulará por los tubos. De esta manera, los únicos elementos que soportan la presión son los tubos. Si la corriente fuese por la carcasa, no solo los tubos tendrían que soportar dicha presión, sino también la carcasa.

El servicio auxiliar, por tanto, circula por la carcasa.

Primero se hace un diseño preliminar del cambiador con Aspen Plus, para calcular el flujo de vapor necesario para calentar la corriente de metanol. Para ello, se selecciona un cambiador de tipo “Heater” y se incluyen las condiciones de metanol iniciales y la temperatura de éste que se desea alcanzar. En este apartado no se considera pérdida de presión. Una vez se simula el cambiador, Aspen calcula el *duty* necesario para calentar la corriente de proceso.

Se diseña otro cambiador donde se condensa el vapor a baja presión. Se incluyen en la corriente de entrada las condiciones iniciales del vapor (125 °C y fracción de vapor). En el “Heater” se especifica la temperatura que se quiere alcanzar y el calor obtenido en el anterior cambiador, pero con signo negativo.

Por último, se realiza una *Design Spec* para que el programa calcule el flujo de vapor necesario para que la corriente *Steam* salga como líquido saturado.

En la Anexo IV se muestran los detalles de la *Design Spec* realizada con Aspen.

El resultado es que se necesita condensar 8.13 kmol/hr de vapor para calentar la corriente de proceso.

Una vez calculado el flujo de vapor, se comienza con el diseño riguroso. Para ello se selecciona un cambiador de tipo “HeatX” en Aspen, y se incluyen las condiciones de entrada de las dos corrientes. En especificaciones, se cambia el método *Shortcut* seleccionado por defecto por Aspen al *método Shell and Tube*. Automáticamente Aspen redirige a la herramienta EDR.

A continuación, se eligen las características geométricas del cambiador:

Tipo	BEM	-
Diametro de tubos (do)	19	mm
Paso de tubo	23,8	mm
Número de tubos	22	-
Distribucion de tubos	Triangular	-
Baffle	Sencillos segmentados	-
Orientacion baffle	Vertical	-
Material	Acero inoxidable 316L	-

Tabla 13. Configuración geométrica del cambiador

Debido a que el fluido de carcasa es un fluido limpio, se escoge un cambiador de calor de carcasa y tubos de tipo BEM, formado por un tubo recto con placa tubular fija y distribución triangular de tubos. Se trata de un diseño simple y económico.

Hay que seleccionar un material que tenga una buena resistencia a la corrosión en presencia de metanol. Como las temperaturas requeridas no son demasiado altas, se va a escoger como material de diseño del intercambiador acero inoxidable 316L.

Según la bibliografía [23], el diámetro externo de tubos tiene que estar entre 16 mm y 50 mm. Se ha escogido un valor de 19 mm. Como la distribución de tubo es triangular, el paso de tubo tiene un valor de $1,25 \cdot OD$, que corresponde con un valor de 23,81 mm.

En cuanto a placas deflectoras (*Baffle*), se escogen deflectores sencillos segmentados de tipo vertical.

En lo que respecta a las variables del proceso en la siguiente tabla se muestran sus características:

	Fluido caliente		Fluido frío		
	Entrada	Salida	Entrada	Salida	
Flujo másico	147		1834		kg/h
Presión	2,31	2,3	13	12,9	bar
Temperatura	125	124,9	26,8	80	°C
Fracción de vapor	1	0	0	0	-
Duty	-89,3		89,3		KW
Máxima caída de presión permitida	0,36		0,49		bar
Factor de ensuciamiento	0,0004		0,0002		(m ² *K)/W

Tabla 14. Características de las variables del proceso

Los factores de ensuciamiento se han escogido a partir de la tabla 12.2 de la bibliografía [23] que se encuentra en el Anexo IV, considerando el metanol como *Organic liquid* y el vapor como *Steam condensate*. [22]

A partir de estos datos el programa dimensiona el cambiador de calor. En el Anexo IV se muestra el resumen de las características del equipo.

6.2.2 Diseño del reactor

En el apartado de Sección de Reacción, se concluye que se diseñará un reactor catalítico multitubular de lecho fijo, que opere de forma isotérmica y con un sistema de refrigeración por agua. La relación molar metanol/isobutanol será de 1,1, la temperatura de 80°C y la presión de 13 bara. En este apartado se estudiarán las dimensiones del reactor y las condiciones del fluido refrigerante.

La operación del fluido refrigerante se realizará en contracorriente, ya que la diferencia de temperatura es más alta a lo largo del reactor, y por tanto la eficiencia de transferencia de calor es mejor. El flujo másico y temperatura de salida se estudiarán en el apartado Condiciones de Refrigerante.

En primer lugar, se considerará un reactor de tubo único que opera de manera isotérmica (Sin refrigerante). Una vez obtenido el diámetro total y la longitud del reactor se calculará el número de tubos óptimo y se estudiará el perfil de temperaturas en el reactor en función de las condiciones del refrigerante.

Los parámetros críticos para el diseño del reactor son tiempo de residencia y conversión. Se realizarán los cálculos a partir de la siguiente ecuación;

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_o} = \frac{\frac{\pi}{4} * D^2 * L * \varepsilon}{\dot{V}_o}$$

Ecuación 14. Ecuación para diseño del reactor

Como se ha dicho antes, para un primer diseño preliminar se seleccionó un reactor de tubo único que operase a la temperatura constante de 80 °C (Sin especificar refrigerante). Se diseñó con un diámetro y longitud cualquiera, y se hizo un análisis de sensibilidad para ver como variaba la conversión y el tiempo de residencia en función del diámetro, variando éste de 1m hasta 10m. (Ver Anexo IV).

Una vez hecho el análisis, se representa en una gráfica el tiempo de residencia en función de conversión:

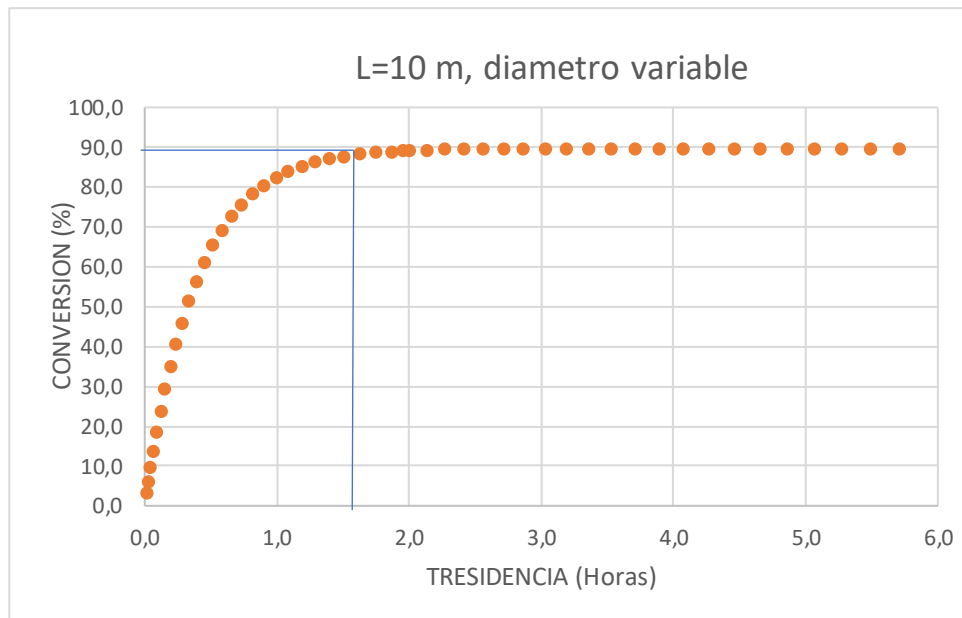


Figura 7. Tiempo de residencia en función de conversión.

El valor óptimo corresponde con el punto marcado de la gráfica, ya que resulta en una conversión muy cercana a la del equilibrio con un tiempo mínimo de residencia. Este punto corresponde con un tiempo de residencia de 1.63 horas,

que da lugar a una conversión del 89.1%. Estos datos corresponden con un diámetro de 5.35 m.

A partir de la Ecuación 14, con los datos de diámetro óptimo calculado, el tiempo de residencia, la porosidad del catalizador y el caudal de entrada (Calculado por Aspen) se calcula la longitud necesaria de reactor:

D	5,35	m
τ	1,63	h
ε	0,36	
Vo	0,014	m ³ /s
L	10.1	m

Tabla 15. Dimensiones del reactor calculadas

Por tanto, las dimensiones del reactor serán de 5.35 m de diámetro y 10.1 m de longitud, con un tiempo de residencia de 1,63 h. Es un reactor de gran tamaño, pero al consultar la bibliografía sobre reactores de producción de MTBE, se han encontrado valores aún mayores. [26-27].

El siguiente paso es el cálculo del conjunto diámetro de tubo-número de tubos óptimo. El rango de diámetro de tubos que se estudiará será entre 16mm y 50mm, ya que son las dimensiones estándar para tubos de acero [23]. El espesor de los tubos se elige según la tabla 12.3 de la bibliografía [23], que se encuentra en el Anexo IV.

El procedimiento va a ser el siguiente: para cada diámetro de tubo seleccionado se realizará un análisis de sensibilidad en Aspen para observar cómo varía la conversión en el reactor en función del número de tubos. Se selecciona el valor de número de tubos que corresponda a la conversión del 89.1%, que es la que se alcanzó en el apartado anterior. Una vez calculado el conjunto diámetro de tubo-número de tubo, se procede a calcular el coeficiente global de transmisión de calor, que vendrá determinado por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U} = \frac{do}{di * hi} + \frac{do * \ln\left(\frac{do}{di}\right)}{2 * kw} + \frac{1}{ho} + \frac{do}{di * hid} + \frac{1}{hod}$$

Ecuación 15. Coeficiente global de transmisión de calor

Siendo d_o y d_i diámetro exterior e interior de tubos(m), h_o el coeficiente individual de carcasa ($\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$), h_i el coeficiente de tubos ($\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$), k_w la conductividad térmica del material de los tubos ($\frac{W}{m \cdot ^\circ C}$) y h_{id} y h_{od} los coeficientes de ensuciamiento en el interior de los tubos y en la carcasa, respectivamente ($\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$).

6.2.2.1 Cálculo de h_i (coeficiente de tubos)

h_i es el coeficiente de tubos, y se calcula con una correlación para tubos empacados, siguiendo la bibliografía [15].

Para el cálculo de coeficiente de tubos primero se calcula el factor j_h de Colburn, parámetro que describe la eficiencia de la transferencia convectiva. El factor j_h se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon * j_h = 2.06 * Re_D^{-0.575}$$

Ecuación 16. Cálculo de h_i

En esta ecuación Re_D se define de la siguiente manera:

$$Re_D = V * \frac{D_p}{\nu}$$

Ecuación 17. Cálculo de Re_D

Según la bibliografía, la velocidad V es la que tendría el fluido sin tener en cuenta el lecho, D_p es el diámetro de catalizador y ν es la viscosidad cinemática del fluido.

Una vez conocido j_h se sustituye en la siguiente ecuación:

$$j_h = St * Pr^{2/3}$$

Ecuación 18. Cálculo de j_h

A partir del número de Stanton se calcula el coeficiente de tubos:

$$St = \frac{h_i}{\rho * V * c_p}$$

Ecuación 19. Cálculo de St

Para el cálculo del coeficiente de tubos, por tanto, se toman las propiedades del fluido de proceso a la entrada y salida del reactor y se hace un promedio. Se calcula el Re_D y utilizando la Ecuación 16 se obtiene el factor j_h de Colburn. Con este factor y el número de Prandtl, se sustituye en la ecuación 19 para determinar el número de Stanton. Por último, utilizando la Ecuación 20 se obtiene el coeficiente de transmisión de calor en los tubos. Este valor será el mismo para todos los tamaños de diámetro de tubo, ya que solo depende de las propiedades del fluido y del catalizador.

El resultado es un valor de h_i de $4.82 * 10^5 \frac{W}{m^2 * ^\circ C}$

Es importante añadir que según la bibliografía seguida la Ecuación 16 es válida para $90 < Re_D < 40000$. En nuestro caso el Reynolds es menor al mínimo permitido, pero no se ha encontrado ninguna otra correlación.

6.2.2.2 Coeficientes de ensuciamiento h_{od} y h_{id} .

Se toman a partir de la tabla 12.2 de la bibliografía [23] (Ver Anexo IV).

$$h_{id} = 5000 \frac{m^2 * C^\circ}{W} \text{ (Organic liquid)}$$

Ecuación 20. Coeficiente de ensuciamiento h_{id}

$$h_{od} = 3000 \frac{m^2 * C^\circ}{W} \text{ (Agua)}$$

Ecuación 21. Coeficiente de ensuciamiento h_{od}

6.2.2.3 Cálculo de h_o (coeficiente individual de carcasa)

En la carcasa del reactor se tiene el fluido refrigerante, cuya temperatura aumentará sin cambiar de estado. Para calcular el coeficiente de carcasa se va a utilizar el Método de Kern:[23]

$$\frac{h_o * de}{k} = j_h * \frac{de * G's}{u} * \left(\frac{cp * u}{k} \right)^{\frac{1}{3}} * \left(\frac{u}{us} \right)^{0.14}$$

Ecuación 22. Método de Kern para obtener h_o [23]

Donde d_e es el diámetro equivalente (m), $G's$ la densidad de flujo másico ($\frac{kg}{s \cdot m^2}$) y j_h el factor de corrección del coeficiente de carcasa. K , c_p y μ son la conductividad térmica ($\frac{J}{s \cdot m \cdot K}$), capacidad calorífica $\frac{J}{kg \cdot K}$ y viscosidad del fluido ($Pa \cdot s$) que circula por la carcasa.

El diámetro de equivalente se calcula con la siguiente ecuación:

$$d_e = \frac{1.1}{d_o} * (Pt^2 - 0.917 * d_o^2)$$

Ecuación 23. Diámetro de equivalente

Donde d_o es el diámetro externo de tubos y Pt el paso de tubo. Ya que de esta manera se permite una mayor densidad de tubos, la distribución elegida de tubos es al tresbolillo, y por tanto el paso de tubo será $Pt = 1.25 * d_o$

El factor de corrección j_h se calcula a partir de la figura 12.9 de la bibliografía [23] (Ver Anexo IV) en función del Reynolds de carcasa y del corte de placas deflectoras, que se ha elegido del 25%.

La densidad de flujo másico se calcula con la siguiente ecuación:

$$G's = \frac{G_s}{A_s}$$

Ecuación 24. Cálculo de $G's$

Siendo G_s el flujo másico de refrigerante y A_s el flujo transversal. El flujo de refrigerante se estudiará en el siguiente apartado (Ver cálculo de las condiciones de refrigerante) y el área de flujo transversal se calcula con la siguiente ecuación:

$$A_s = \frac{(d_s * l_b * (Pt - d_o))}{Pt}$$

Ecuación 25. Cálculo de A_s

l_b es el espaciado de placas deflectoras y se va a tomar como $D_s/5$. D_s es el diámetro interior de carcasa y se calcula sumando al diámetro de bancada el valor obtenido en la Figura 12.10 de la bibliografía [23], que se encuentra en el Anexo IV y depende del tipo de cabezal. En este caso se ha cogido cabezal flotante, ya que ofrece una fácil limpieza.

El diámetro de bancada se calcula con la siguiente ecuación:

$$Db = do * \left(\frac{Nt}{k1}\right)^{1/n1}$$

Ecuación 26. Cálculo de Db

N1 y K1 son constantes empíricas que se obtienen de la tabla 12.4 de la bibliografía [23] Esta tabla se encuentra en el Anexo IV.

Este va a ser el procedimiento para calcular el área transversal:

Para cada diámetro de tubo (do) se calcula los números de tubos necesarios para alcanzar 89.1% de conversión con la herramienta Aspen. A partir de esos valores y la Ecuación 26 se calcula el diámetro de bancada. Utilizando la Figura 12.10 de la bibliografía [23] se calcula el diámetro interno de carcasa. El valor de diámetro de bancada superaba los límites de la gráfica por lo que se calculó el espesor extrapolando la gráfica. Una vez calculado el diámetro de carcasa se calcula el espaciado de placas deflectoras, que se va a tomar como Ds/5. A partir de estos valores, el flujo de agua y la Ecuación 25 se calcula el área de flujo transversal.

Una vez estudiado el flujo de refrigerante óptimo, se obtiene el coeficiente ho para los diámetros de tubo do=16 mm, do =20mm, do=25 mm, do=30 mm y do = 50 mm.

6.2.2.4 Cálculo del flujo del refrigerante.

Se ha hecho un estudio de cómo varía el perfil de temperaturas en el reactor en función de las condiciones del refrigerante. Para ello es importante resaltar esta ecuación:

$$Q = U * A * \Delta Tm$$

Ecuación 27. Cálculo del calor

Primero, se fija una temperatura de salida del agua de 80°C, pues es la que mantenía la temperatura del fluido de proceso a una temperatura similar.

Después, se va variando el flujo de refrigerante desde 10 kg/s a 100 kg/s y para cada valor se obtiene el coeficiente de carcasa correspondiente, y por tanto el coeficiente global de transmisión de calor.

Este es el perfil de temperaturas obtenido de la corriente de proceso en función de la longitud del reactor para cada flujo de agua:

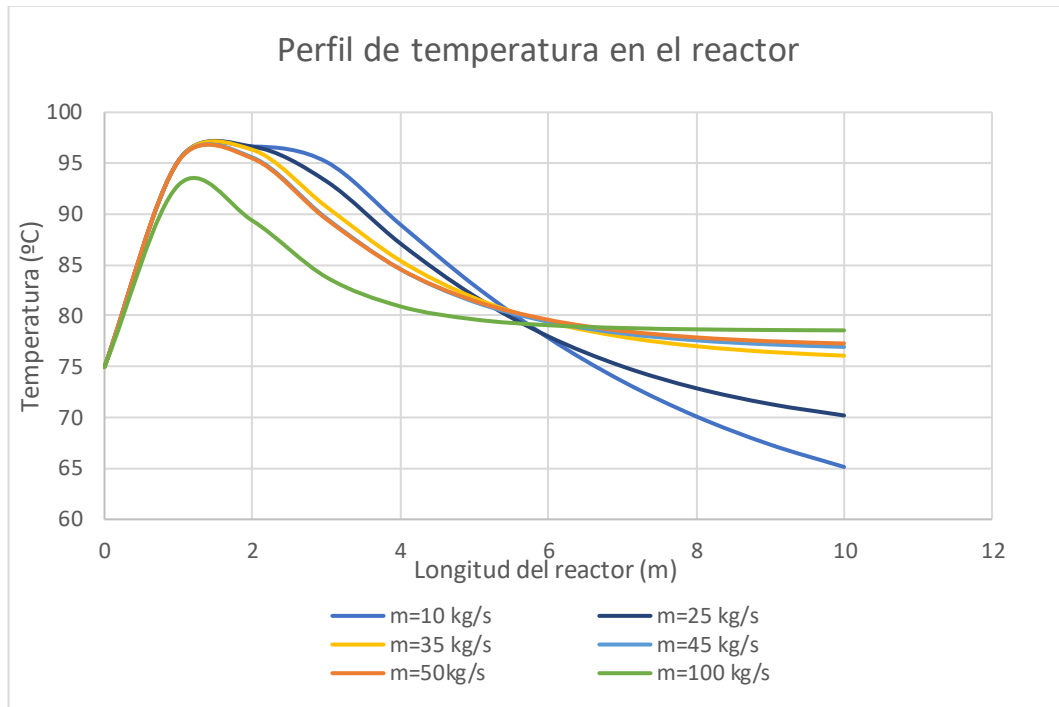


Figura 8. Perfil de temperaturas en el reactor para diferentes flujos de refrigerante

En la gráfica se puede ver que, a mayor flujo másico de agua, menor diferencia de temperaturas experimenta el fluido de proceso.

Esto tiene sentido, pues cuando aumenta el flujo de refrigerante, aumenta la densidad de flujo másico y por tanto el Reynolds, resultando en un U mayor. Según la ecuación 27, un coeficiente global de transmisión de calor resulta en una diferencia de temperaturas menor.

Lo ideal sería coger el mayor flujo de agua posible, y así obtener un perfil de temperaturas lo más uniforme posible. No obstante, un mayor flujo de agua implica mayor coste de servicios auxiliares. Por eso se optará por un flujo intermedio, como 35 kg/s de agua.

Con la temperatura de salida del agua (80°C) y el flujo de éste, Aspen calcula la temperatura de entrada de agua, resultando en 76 °C. De esta manera, una vez salga el agua del reactor a 80°C, se enfriará en un cambiador de calor hasta 76°C antes de volver a entrar al reactor. Como servicio auxiliar a este cambiador, se utilizará agua de refrigeración.

6.2.2.5 Optimización económica

Una vez calculado el flujo y temperaturas de refrigerante, se procede a calcular el coeficiente global de transmisión de calor para cada combinación de número de tubos y diámetro de tubos, evaluando los costos en cada caso.

Número de tubos	7092	21180	31300	50479	80115
Diámetro de tubo (mm)	50	30	25	20	16
CAPEX + OPEX (USD)	1,69E+07	1,95E+07	2,14E+07	2,53E+07	2,53E+07
Coste (€/kgMTBE)	0,026	0,030	0,033	0,039	0,039
U(W/m ² *°C)	370,94	477,90	495,49	528,78	571,20

Tabla 16. Coeficiente de transmisión de calor y coste para cada conjunto diámetro-número de tubos

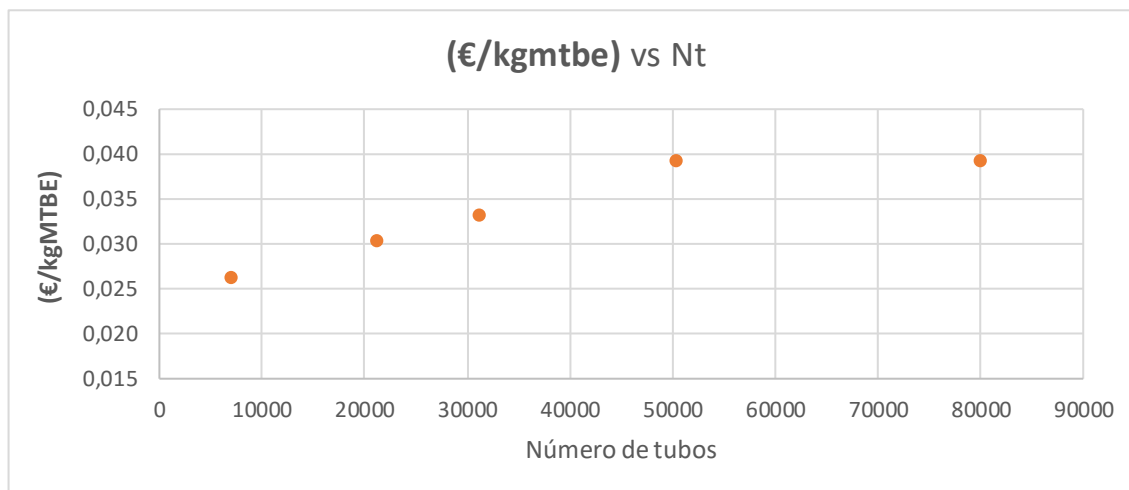


Figura 9. Optimización del reactor según número de tubos y coste

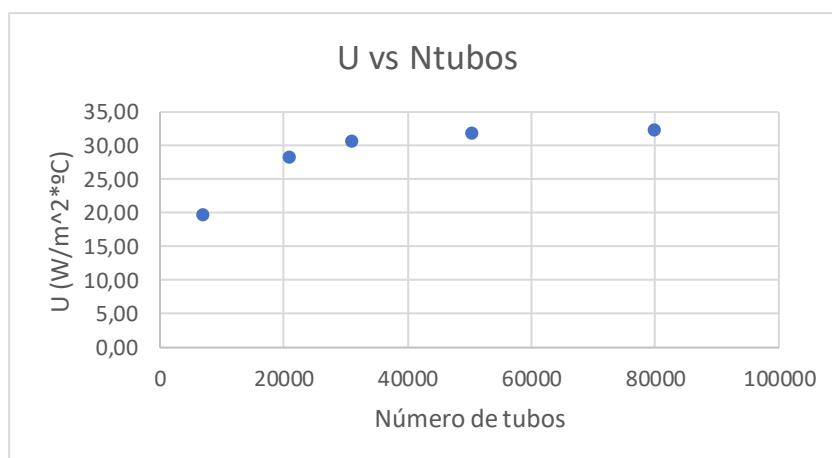


Figura 10. Número de tubos vs coeficiente global de transmisión de calor.

Un mayor número de tubos implica un mayor coeficiente de transmisión de calor, logrando un mejor control de la temperatura y aumentando la eficiencia del proceso. No obstante, a medida que aumenta el número de tubos aumenta el coste del reactor. Es por esto por lo que hay que trabajar en un punto óptimo.

Podemos ver en la gráfica U vs Nt que el coeficiente primero aumenta muy rápido y luego se estabiliza. Vamos a trabajar, por tanto, en el primer punto que se empieza a estabilizar, correspondiendo a un valor de 31300 número de tubos, con un coeficiente de transmisión de calor de $495.49 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$ y a un diámetro de tubo de 25 mm.

Por otro lado, en la tabla 12.1 de la bibliografía [13] se encuentran los valores típicos de U para diferentes fluidos. En este caso se trata de Disolvente Orgánico-Agua, correspondiendo con valores típicos de U entre 250 y $750 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$. Se puede observar que todos los coeficientes de transmisión de calor que se han calculado se encuentran en el rango de 300 a $500 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$, lo que indica que se encuentran en el rango proporcionado por la bibliografía y los resultados son coherentes, a pesar de que la correlación utilizada para el cálculo de coeficiente de tubos es para valores de Reynolds más elevados.

Las reacciones secundarias se han incluido en otro reactor, esta vez de tipo “STOIC”, que opera en las mismas condiciones que el reactor principal.

Para la reacción de formación de DME a partir de metanol y agua, la obtención de DME está limitado a ppm, por lo que se ha seleccionado una conversión del 0.1%.

Para la reacción de formación del TBA, se calculó la conversión necesaria para obtener una composición del 0,9% en peso de TBA en el producto final, basándose en la información comercial publicada por la empresa CDTech [26]. Según esta bibliografía, la composición de TBA es del 0,4% en peso, pero dado que también se consideró la formación de DIB, se asumió que la suma de las composiciones de DIB y TBA en el folleto equivaldría a la composición de TBA en nuestro producto final.

6.2.3 Diseño de la columna reactiva

Una columna reactiva es un equipo donde ocurre una reacción química y una separación de productos a la vez. La principal ventaja del uso de este equipo es que el retiro constante de productos resulta en conversiones superiores a las del equilibrio.

En el caso de la síntesis de MTBE, se trata de una reacción controlada por el equilibrio, lo que impide alcanzar una conversión total en un reactor. Por ello, se propone el uso de una columna de destilación reactiva, ya que la separación de productos y reactivos durante el transcurso de la reacción permite desplazar el equilibrio hasta prácticamente la conversión completa.

Para diseñar en Aspen una columna reactiva, se selecciona un bloque de tipo *Radfrac* y en la sección *Reactions* se selecciona la reacción de producción del MTBE. Primero se hizo un diseño preliminar, tomando los valores de *Reflux Ratio*, *Distillate to Feed ratio*, número de etapas y plato de propuestas por Jie Bao [18]. Después, se crea una especificación de diseño para variar los valores de *Reflux Ratio* y *Distillate to feed ratio* con el objetivo de obtener una composición de MTBE en masa del 98,9%, como se estableció en las bases de diseño. Al principio la columna tuvo problemas de convergencia y apenas producía MTBE, por lo que se fue variando el plato de alimentación a etapas inferiores para que a los reactivos les diese más tiempo a reaccionar.

Se ha elegido un vaporizador de tipo *Kettle*, ya que tiene un fácil mantenimiento y permite operar en un rango elevado de flujo. El condensador es parcial, resultando en una corriente de destilado en estado vapor.

Como resultado se obtiene una columna reactiva de 31 etapas, con catalizador en las etapas 7 a 13 y el plato de alimentación situado en la etapa 24. El *Reflux Ratio* de la columna es de 22, y el *Distillate to feed Ratio* de 0.74. El valor del ratio de reflujo es muy alto, pero es necesario para conseguir los tiempos de residencia requeridos en los platos para alcanzar la conversión total. Además, según la bibliografía, existen columnas catalíticas con un ratio de reflujo superior a 40. [37].

En la siguiente imagen se puede observar el perfil de concentraciones de productos y reactivos en la columna proporcionado por Aspen:

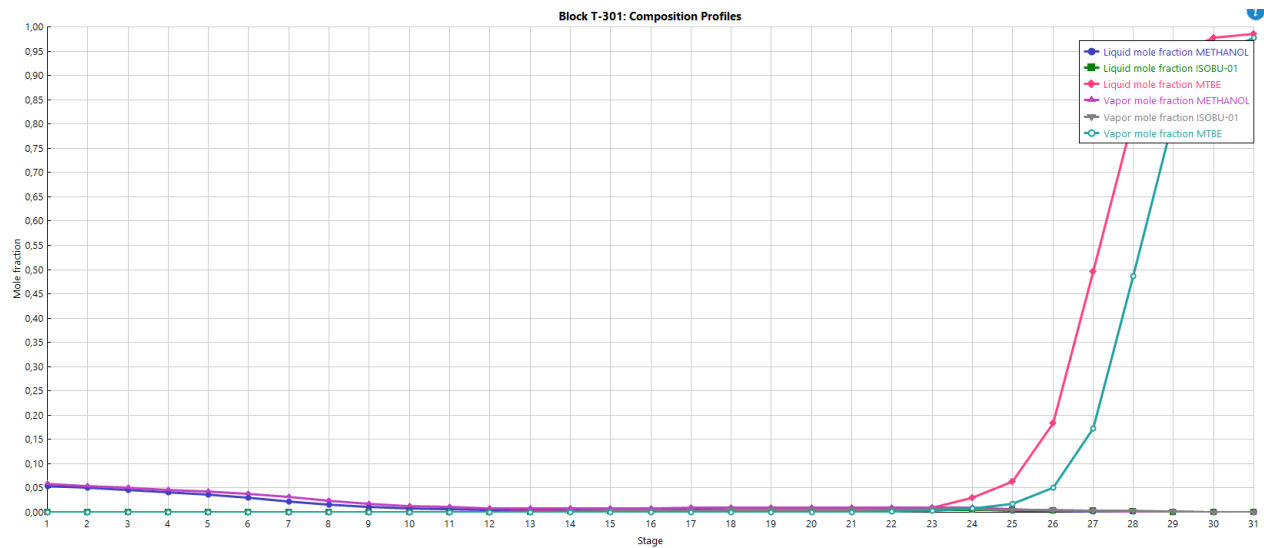


Figura 11. Perfil de composiciones en la columna reactiva

Se puede observar como las fracciones molares de isobutileno y metanol son máximas en las primeras etapas. A medida que se avanza por las etapas en la columna, los reactivos se consumen para formar MTBE, y por tanto las fracciones molares disminuyen.

El MTBE, en cambio, aumenta su concentración en las últimas etapas, indicando que la reacción se ha llevado a cabo y que este compuesto sale por colas en la columna.

Por último, se comprueba que los elementos internos de la columna están bien diseñados. Para ello se mira el diagrama hidráulico de la columna y se comprueba que todas las etapas estén de color azul, como se muestra en la siguiente imagen:

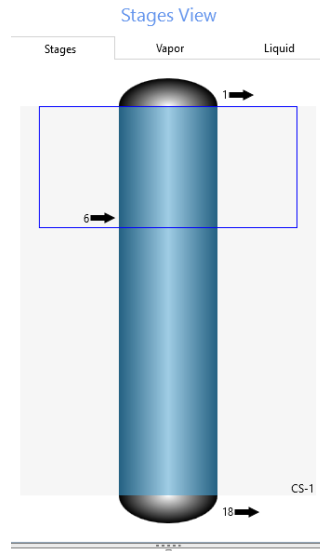


Figura 12. Diagrama hidrúlico de la columna

En caso de que alguna etapa esté de color amarilla o roja se modificarán las variables: longitud y anchura de bajante, diámetro de la torre, espacio entre platos etc

6.2.4 Diseño del absorbedor

En un proceso de absorción, una corriente gaseosa se pone en contacto con un líquido (absorbente) que disuelve un componente del gas (absorbato). Esta operación se basa en la solubilidad del absorbato en el absorbente y el equilibrio líquido vapor viene dado por la ley de Henry.

El absorbedor de esta planta pretende separar el metanol de la fracción C4 que salen en el destilado vapor de la columna reactiva. Para ello se utiliza una corriente de agua, donde el metanol se disuelve. Las corrientes de salida del absorbedor son una corriente gaseosa de C4 prácticamente puro y otra corriente líquida que contiene metanol y agua.

Un parámetro clave para el diseño de un absorbedor es el factor de absorción, es decir, $L/K_i \cdot V$, donde L y V son los flujos molares de vapor y líquido que alimentan la torre, respectivamente, y K_i es el valor de equilibrio líquido vapor. Este factor determina la velocidad a la que un componente se disuelve en la fase líquida. A medida que aumenta el factor de absorción, aumenta rapidez de absorción y disminuye el número de etapas necesarias, pero aumenta la cantidad de agua necesaria para disolver el componente. Es por esto por lo que hay que buscar un óptimo económico. Normalmente se usa un factor de

absorción de 1,4. El número de etapas se calcula con la ecuación de Kremser. Esta ecuación asume que las líneas de equilibrio y de operación son rectas: [14]

$$N = \frac{\log\left[\left(\frac{A-1}{A}\right) * \left(\frac{y_{in} - Kx_{in}}{y_{out} - Kx_{in}}\right) + \frac{1}{A}\right]}{\log A}$$

Ecuación 28. Ecuación de Kremser para calcular el número de etapas

Donde N es el número de etapas, A es el factor de absorción, K la constante de equilibrio líquido vapor, x_{in} la fracción molar de líquido a la entrada, e y_{in} e y_{out} la fracción molar de vapor a la entrada y a la salida, respectivamente.

Para tener una primera idea sobre las dimensiones del absorbedor, se calcula el flujo de líquido necesario con el factor de absorción, considerándolo como 1,4. El número de etapas se calcula con la Ecuación 28.

En cuanto a las condiciones de operación, la solubilidad del soluto se favorece con bajas temperaturas y altas presiones. Se ha seleccionado una presión de operación del absorbedor de 4 bar, aunque este valor podría optimizarse.

Para el diseño de un absorbedor en Aspen Plus se selecciona una corriente de tipo *Radfrac* y se especifica que no hay ni ebullidor ni condensador. Se especifican los valores de flujo de líquido y número de etapas obtenidos anteriormente y se va variando uno de ellos hasta obtener una recuperación del 99,8% del metanol. El resultado es una torre con 19 etapas y 145 kmol/hr de disolvente. Posteriormente, este equipo será optimizado económicamente (Ver Optimización)

6.2.5 Diseño de la columna de separación T-303

La columna de destilación T-303 es una columna de platos que tiene como objetivo separar los componentes metanol y agua de la corriente líquida que sale del absorbedor. En un primer momento se seleccionó la presión de operación de 1 bar, pero la corriente de destilado salía a una temperatura de 25 °C, lo que requería un servicio auxiliar con temperaturas de 15 °C o inferiores, y por tanto se impedía la posibilidad de usar *Cooling water* o aire. Se podría haber seleccionado un refrigerante más frío, como propano, pero se decidió subir la presión de operación de la columna a 2 bara, de manera que la temperatura de la corriente de destilado aumentase hasta 65 °C y se pudiese enfriar con agua de refrigeración.

Para un primer paso de diseño, se selecciona una columna de tipo “DSTWU”, un modelo que diseña columnas de destilación con método *Shortcut* y sirve para obtener estimaciones. El diseño de esta columna solo requiere el número de platos y el porcentaje de recuperación de los componentes. Se establece un primer número de platos de 22, que luego se optimizará, y un porcentaje de recuperación de metanol y de agua del 99%.

Una vez diseñada la columna DSTWU, se usarán los resultados que ofrece Aspen de *Reflux ratio*, *Distillate to feed ratio* y plato de alimentación para simular una columna de tipo “RADFRAC”, que utiliza métodos rigurosos (Ecuaciones *Mesh*). Cuando la columna haya convergido se realiza una *Design Specification* para obtener un 97% de recuperación de metanol en destilado y un 99% de recuperación de agua en colas cambiando el *Reflux Ratio* y el *Distillate to feed ratio*.

El ebullidor seleccionado es de tipo *Kettle*, y el condensador es de tipo *Partial-Vapor-Liquid* con una fracción de vapor en el destilado de 0,06. Esto es, la corriente de reflujo se condensará totalmente, y la corriente de destilado será una mezcla líquido-vapor con 6% de vapor. Esto es una manera de purificar el metanol de los butenos, ya que la fracción C4 es más volátil que el metanol. Por tanto, la corriente de vapor que sale del condensador estará formada fundamentalmente por butenos. La fracción de vapor se fue ajustando hasta que se alcanzó la máxima cantidad de butenos a la salida.

Como se hizo en la columna reactiva, se comprueba que en el diagrama hidráulico de la columna las etapas estén de color azul, y en caso contrario se cambiarán las variables de la torre.

La columna final resulta en un *Reflux Ratio* de 3.2, un *Boilup Ratio* de 0,38 y 18 etapas. El plato de alimentación se sitúa en el número 14.

6.3 Optimización de equipos

6.3.1 Optimización del conjunto absorbedor-separación metanol-agua.

Para el diseño de un absorbedor, las dos variables que se pueden modificar son el flujo de agua de alimentación y el número de etapas. Se ha hecho un análisis donde se varía el flujo de agua y se calcula el número de etapas necesarias en cada caso para tener un 99% de recuperación de metanol.

Para cada diseño obtenido, se ha hecho un análisis económico con Aspen para calcular el CAPEX y el coste de servicios auxiliares.

Es importante revisar el diagrama hidráulico que calcula Aspen tanto del absorbedor como de la columna $MEOH-H_2O$, y asegurarse de que todas las etapas estén de color azul. En caso contrario, habrá que modificar los componentes internos de la columna.

En la siguiente tabla se representa distintas combinaciones flujo de líquido y número de etapas que resultan en la misma recuperación de metanol:

FLUJO AGUA (KMOL/H)	NUMERO DE ETAPAS	RECUPERACIÓN	CAPEX+OPEX(€)	€/kgMTBE
280	4	99,85%	5,96E+06	9,94E-03
260	5	99,87%	5,79E+06	9,64E-03
240	6	9,86%	5,59E+06	9,31E-03
230	7	99,85%	5,50E+06	9,16E-03
220	9	99,84%	5,42E+06	9,03E-03
210	11	99,82%	5,33E+06	8,88E-03
205	12	99,81%	5,29E+06	8,82E-03
200	13	99,80%	5,74E+06	9,56E-03
160	15	99,69%	6,03E+06	1,00E-02
150	16	99,66%	6,14E+06	1,02E-02
145	19	99,64%	6,23E+06	1,04E-02

Tabla 17. Combinaciones de flujo de líquido y número de etapas

Se puede ver que, a medida que disminuye el flujo de agua, aumenta el número de etapas necesarias para obtener la misma recuperación.

Si se representa el coste en €/kgMTBE frente al número de etapas:

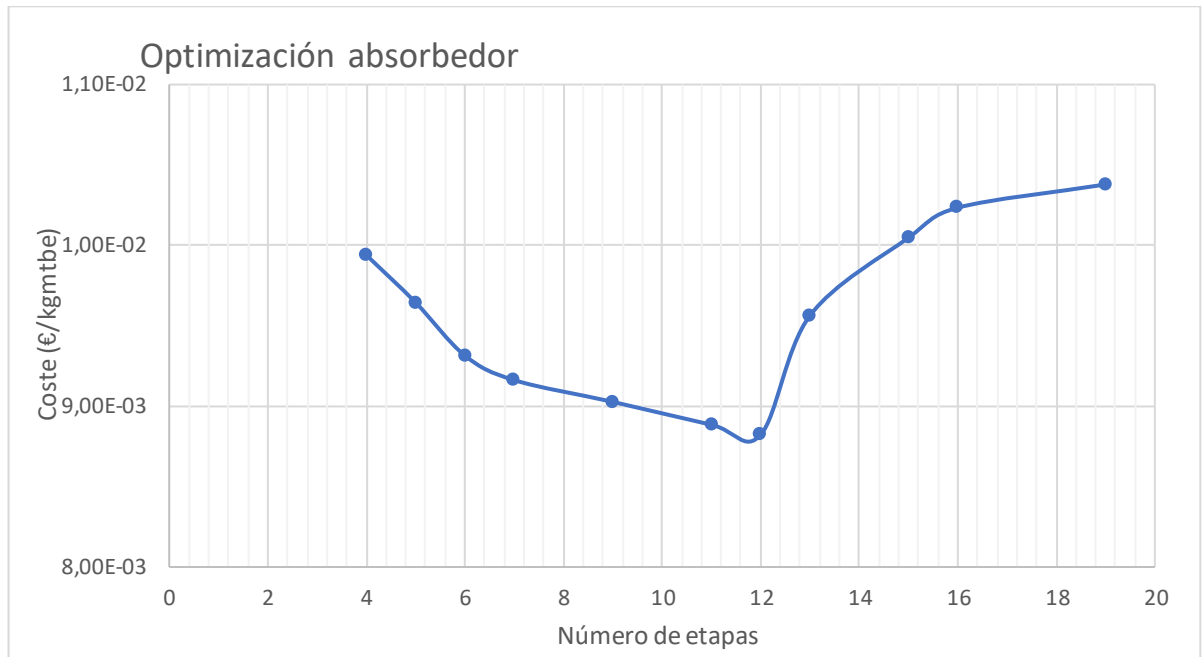


Figura 13. Representación del coste frente al número de etapas

Es posible observar que a medida que aumenta el número de etapas, disminuye el coste, hasta que el número de etapas es de 12, que equivale a un flujo de agua de 205 kmol/hr. A partir de ese valor, a medida que aumenta el número de etapas, el coste aumenta.

Se va a trabajar en el punto óptimo: el mínimo de la gráfica, que corresponde con un flujo de agua de 205 Kmol/h y 12 etapas. El coste capital y el de servicios auxiliares corresponden a un total de 0,0088€/kgMTBE. Con respecto al anterior diseño planteado (145 kmol/hr y 19 etapas), el ahorro es del 15%.

6.3.2 Optimización columna T-303

En este apartado se plantea la sustitución de la columna de destilación convencional T-303 por una destilación con recompresión mecánica de vapor. (MVR)

En esta columna, se comprime la corriente de vapor de cabezas de la columna para aumentar su punto de rocío hasta 5°C por encima de la temperatura de saturación del compuesto de colas. De esta manera, el vapor comprimido podrá ser condensado a partir del calentamiento de la corriente de colas en un mismo cambiador, optimizando el uso de energía.

En la siguiente imagen se puede ver un esquema de cómo sería este tipo de columna:

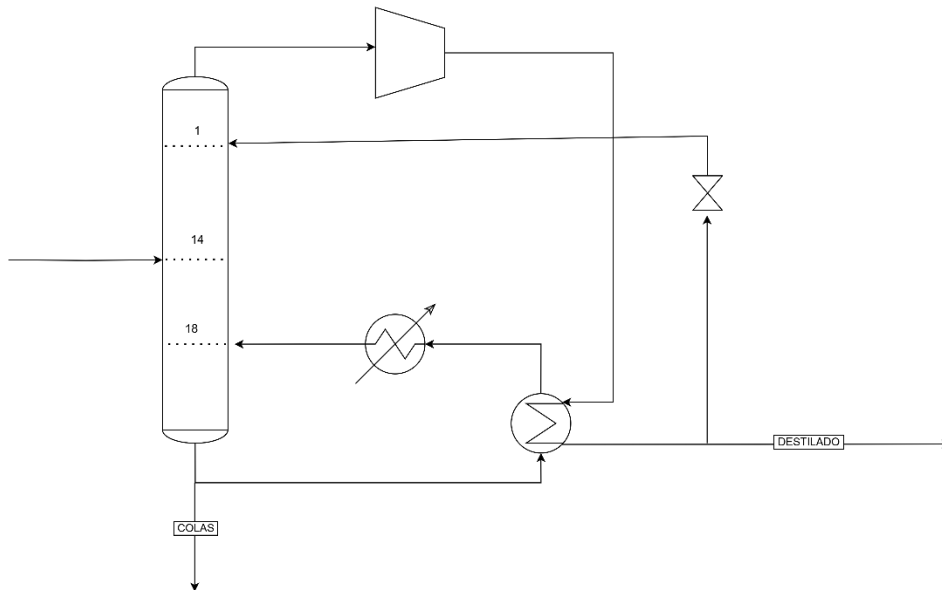


Figura 14. Destilación con recompresión mecánica de vapor.

La corriente de vapor sale a 92°C por cabezas de la columna, y la corriente líquida de colas sale a 120°C . Se busca la presión a la cual la temperatura de burbuja de la corriente de cabezas sea de 125°C (5°C por encima de la temperatura de saturación de la corriente de colas), siendo la presión resultante de 7,5 bar. Se comprime la corriente hasta dicha presión y en un intercambiador se ponen en contacto la corriente de colas y la de cabezas, logrando la condensación de corriente de cabezas a partir del calentamiento de la corriente de colas. Se coloca otro intercambiador para finalizar la evaporación de la corriente de colas y ya estarían listas las dos corrientes para retornar a la columna.

Es importante añadir que antes de que la corriente de cabezas retorne a la columna, parte de esta sale de la columna en la corriente de destilado, y la otra parte se expande hasta la presión de operación de la columna para retornar como reflujo.

Respecto a la columna convencional, esta requiere 562 KW de refrigeración y 834 KW de calentamiento, con un total de energía de 1396KW.

Con este nuevo tipo de columna, el compresor requiere 106 KW de electricidad, y el ebullición necesario para terminar de evaporar la corriente de colas 192 KW siendo el total de 298 KW. El ahorro energético, por tanto, es del 78.5%.

Se trata de una manera de hacer un proceso eficiente energéticamente, y que se aplica en empresas reales tales como Sulzer. [35]

7 Integración energética

Para realizar la integración energética se han seleccionado todos los *dutys* de la planta menos el ebullicor y condensador de la columna T-303, puesto que para esos cambiadores se ha planteado la recompresión mecánica de vapor en el apartado anterior.

A continuación, se presenta el procedimiento para realizar la integración energética:

En primer lugar, se realiza la extracción de datos: se seleccionan todos los datos de temperaturas y *dutys* de los intercambiadores, como se muestra en la tabla siguiente.

T1 (°C)	T2(°C)	Q (KW)
-8,4	80	881,4
26,8	80	89,1
134,8	25	-402,2
48,6	-10	-1350,6
66,8	80	4,8
61	61	-20783,3
134,8	134,8	21706,7

Tabla 18. Extracción de datos

Estos datos se introducen en el programa [30], junto con una diferencia de temperatura mínima, que se ha fijado en 10°C. A partir de esto, el programa genera la curva compuesta (*Composite Curve*). En esta curva se representa el perfil de temperatura y el flujo de calor de todas las corrientes.

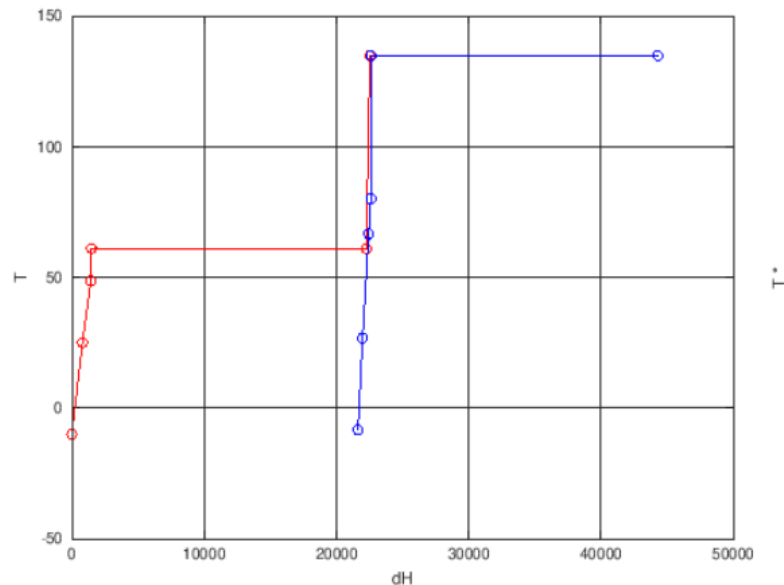


Figura 15. Composite Curve

No va a ser una integración muy eficiente, ya que las líneas frías y calientes apenas se solapan.

Para seleccionar los servicios auxiliares que se utilizarán para suplir la mínima refrigeración y calentamiento, se utilizan las *Grand Composite Curves*:

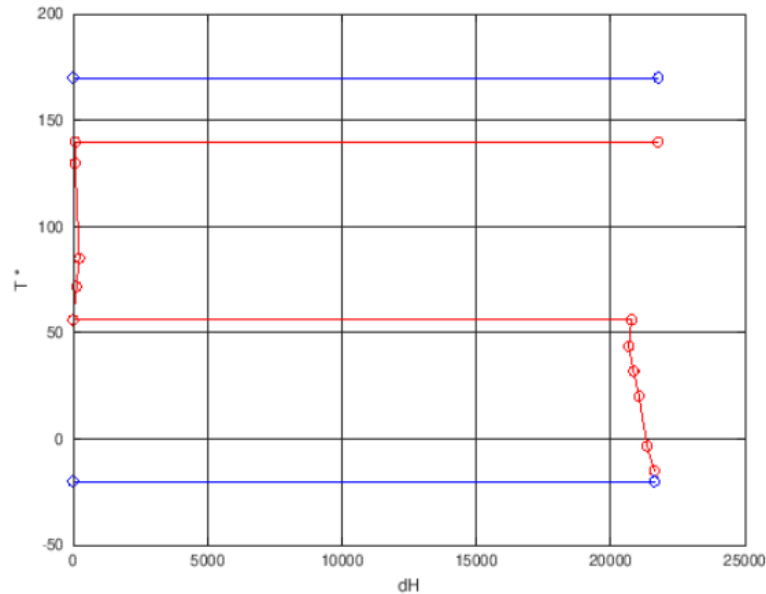


Figura 16. GCC curves

Se ha escogido para calentar *MP steam* a 175°C y para enfriar propano a -25°C.

El siguiente paso es hacer el diagrama de trama.

Para realizarlo se van juntando corrientes, teniendo en cuenta que en cada lado del *Pinch* el número de corrientes que salen de este tienen que ser igual o mayor a las que entran, y que, si las dos corrientes que se quieren juntar tocan el *Pinch*, en el lado caliente la pendiente ($1/mcp$) del fluido caliente tiene que ser mayor que la pendiente del fluido frío, y en el lado frío viceversa.

El resultado del diagrama de trama se encuentra en el Anexo V.

El programa también nos facilita el valor de mínimo enfriamiento y calentamiento. Haciendo los cálculos para toda la planta, sin realizar integración energética se requiere 23516 KW de calefacción y 23756 KW de refrigeración. Con la columna de recompresión de vapor y la integración energética realizada se requiere 21971 KW de calefacción y 22019 KW de refrigeración, resultando en un ahorro del 6,7% en calefacción y 7.3% de refrigeración.

8 Instrumentación y control

8.1 Estrategia de control

En este apartado se ha estudiado la instrumentación necesaria de la planta para garantizar la seguridad. Se recomienda tener a mano los P&ID del proceso para entender mejor el procedimiento de control.

8.1.1 Tanque TK-301 y tanque TK-302

La variable a controlar es el nivel, y hay dos transmisores en cada tanque: en el caso del tanque de almacenamiento de la fracción C4, LT-301 envía una señal a LC-301, el cual compara esta señal con el set point de nivel establecido. Si hay alguna desviación detectada, la válvula de nivel LV-301, situada en la corriente de entrada del tanque, se abrirá o cerrará para ajustar el nivel al punto de consigna.

Por otro lado, LT-302 tiene como función principal mantener la seguridad y le transmite la información al interlock I-301. Si se detecta un bajo nivel en el tanque, el interlock actúa sobre el motor de la bomba P-301 A/B para detenerla y evitar cualquier riesgo asociado.

Lo mismo pasa con TK-302. En este caso es el transmisor LT-303 que le manda la señal a LC-303, y en el caso de fluctuación en el nivel se modifica la válvula LV-303.

LT-304 le transmite la información al interlock I-302, que en caso de variación en el nivel del tanque detiene el motor de la bomba P-302 A/B para prevenir daños.

8.1.2 P-301 A/B y P-302 A/B

Por cada bomba establecida en el proceso se implementa una de repuesto para que, en caso de fallo o mantenimiento de la bomba principal, el sistema de bombeo pueda seguir funcionando.

Todas las bombas están controladas de la misma manera. El motor de estas está regulado por un interlock, que en caso de bajo flujo detiene el motor de las bombas. Además, cada bomba dispone de un sistema de detención de alta velocidad. (“HS Stop”)

A la salida de cada bomba hay un indicador de presión. Además, las corrientes de salida de la bomba cuentan con válvulas antirretorno o *Check valves*, que evitan el reflujo haciendo que el fluido solo pase en una dirección.

8.1.3 Cambiadores de calor E-301

Con excepción de los condensadores de las columnas de destilación, todos los cambiadores de la planta están controlados de la misma manera.

Para explicar este control, se va a tomar como referencia el cambiador E-301.

El elemento primario TE-302 situado en la corriente de salida del cambiador proporciona un valor de temperatura al transmisor TT-302, que transmite dicho valor al controlador TIC-302. En el caso que la temperatura sea más elevada que el valor de set point establecido, se cierra la válvula de control TV-302, disminuyendo el flujo de entrada del refrigerante. De manera contraria, si la temperatura es menor la válvula TV-302 se abrirá, aumentando el flujo de entrada del refrigerante.

TI-301, TI-302 y TI-303 son indicadores en la sala de control que disponen de alarmas en caso de alta y baja temperatura.

8.1.4 Reactor R-301

En el caso del reactor, las variables críticas a controlar son la presión y el flujo de refrigerante.

Para controlar el flujo de refrigerante, el transmisor FT-305 situado en la corriente de entrada del refrigerante mide el valor del flujo de este y le transmite el valor a FIC-305. En el caso de fluctuaciones se abre o se cierra la válvula FV-305.

Otro parámetro a controlar es la presión del reactor. Para ello, el transmisor PT-305 capta el valor de la presión y le transmite a PC-305. Si la presión medida es más elevada que la establecida por el set point, se abrirá la válvula PV-305. En caso contrario se cerrará.

Además, en el caso en el que el reactor alcance una presión excesiva, se abrirá la válvula de seguridad PSV-305, liberando líquidos presurizados hasta que el nivel de presión sea seguro.

La temperatura del reactor se mide en distintos puntos de este utilizando los indicadores de la sala de control: TI-306, TI-307 y TI-308. Estos indicadores están equipados con una alarma en caso de alta temperatura. También está disponible el indicador de presión PI-304 dentro de la planta.

8.1.5 Columnas T-301 y T-303

En las columnas de destilación las variables a controlar son la temperatura y el nivel.

En el caso de la torre T-301, el nivel se controla mediante LT-305, elemento que transmite la información a LIC-305. Este controlador está en cascada con FC-306 y en caso de desviaciones en el flujo de la corriente de colas de la columna o en el nivel de la torre, la válvula FV-306 ajustará su porcentaje de apertura para contrarrestar la fluctuación. El controlador de nivel es, además, un indicador situado en la sala de control con alarma de alto y bajo nivel.

LT-306 es otro transmisor de nivel que le manda la información al interlock I-303. En caso de bajo nivel, el interlock actuará sobre la válvula on-off situada en la corriente de colas de la columna. LG-301 mide el nivel de líquido de la columna de manera directa.

La temperatura se controla mediante TE-309, elemento primario que capta el valor de la variable y se la manda a TT-309. El controlador TC-309 actuará sobre el flujo de entrada de *MP steam* en caso de desviaciones en la temperatura. TI-311 y TI-312 son indicadores en la sala de control que disponen de alarmas de alto y bajo nivel y se encuentran a diferentes niveles de la columna. TI-310 se encuentra en la corriente de retorno. También hay un indicador de presión, PI-306, con alarma de alta y baja presión, localizado en la mitad de la columna.

Con el objetivo de mantener la seguridad en la columna, se incorpora una válvula de seguridad de presión. En caso de que suba la presión en la columna, las válvulas PSV-306A y PSV-306B se abrirán, liberando primero líquidos y luego gases o en dos fases hasta que la presión en la columna vuelva a la establecida.

El nivel del pote de condensados se controla con el flujo de salida de la corriente de vapor en el *reboiler*.

T-303 funciona de la misma manera, con la única diferencia que el controlador de nivel de seguridad LT-311, le manda la información al interlock I-306, y este en vez de actuar sobre una válvula on-off, actúa sobre el motor de las bombas.

8.1.6 Reflux drum

Las variables para controlar en el depósito de reflujo son la presión y el nivel. Para explicar el control se toma como referencia D-301, pero el depósito D-303 seguiría el mismo procedimiento.

El control de presión se realiza mediante un transmisor de presión que se encuentra en el depósito, PT-307 y le manda la señal a PC-307. Este controlador puede actuar en las válvulas PV-307 y PV-308.

PV-307 se mantendrá cerrada en caso de que la presión en el depósito sea mayor que el set point, y en caso contrario se abrirá.

Hay dos controladores de nivel: el primero actúa sobre LV-307 y el segundo manda la información a I-304. El interlock bloqueará el motor de la bomba P-303 A/B en caso de bajo nivel.

8.1.7 Absorbedor T-302

Los parámetros críticos a controlar son la presión y el nivel.

El transmisor PT-309 se encuentra en la parte de arriba de la torre y le manda la información a PIC-309. Este controlador ajusta la válvula PV-309, situada en la corriente de vapor de salida del absorbedor. Si la presión en la torre aumenta, PV-309 se abrirá, aumentando el flujo de salida y despresurizando la torre. En caso contrario la válvula PV-309 se cerrará.

El control de nivel se realiza de la misma manera que las dos torres de destilación: el transmisor LT-308 envía una señal al controlador LIC-308. Este controlador ajusta la válvula LV-308 en caso de fluctuaciones en el nivel. El segundo transmisor de nivel, LT-309, transmite información al interlock I-305. En caso de bajo nivel, el interlock actúa sobre la válvula on-off situada en la corriente líquida de salida de la torre.

8.2 (P&ID)

Los Diagramas de Tuberías e Instrumentación (P&ID) se encuentran en el Anexo II.

9 Seguridad

Se ha hecho un análisis HAZOP de la planta, que se encuentra en el Anexo VI. Las hojas de seguridad de todos los compuestos de este proceso se encuentran en el Anexo VII.

10 Análisis Ambiental

10.1 Análisis de efluentes y tratamiento

En este apartado se analizarán los efluentes de la planta, indicando el destino de cada uno de ellos.

Corriente de agua

Durante la parada mensual de la planta para mantenimiento y limpieza de equipos, se interrumpe la recirculación de agua de la corriente de colas de la columna MeOH-Agua. Esta agua está contaminada y las regulaciones prohíben su descarga al mar sin un previo tratamiento, por lo que hay que mandarla a una planta de tratamiento de agua residual.

En nuestro caso, el agua contaminada se mandará a la EDAR Palos de la Frontera, ubicada a tan solo 1.2 km del polígono donde se sitúa nuestra planta. Una vez tratada el agua, se podrá descargar al cauce del río o reutilizar para otros procesos como riego o usos industriales.

Al limpiar los equipos con vapor (*LP steam*), parte de este vapor se condensa, y el agua resultante está contaminada con los productos del proceso, como MTBE, butenos, agua etc. Esta agua, de la misma manera, se llevará a la EDAR Palos de la Frontera.

Corriente butenos

Por cabezas de la columna metanol- agua salen dos corrientes: una corriente líquida, metanol, que se recircula al reactor; y una corriente vapor compuesta por 1-buteno, N-butano y metanol, que sale del proceso. Esta corriente no se puede liberar a la atmósfera porque disminuiría la calidad del aire y contribuye en la generación del smog. También afecta a la salud humana, causando dificultad respiratoria.

Por tanto, se llevará un tratamiento de incineración. En este tratamiento se produce una oxidación térmica total del vapor en presencia de oxígeno a altas temperaturas (900°C-1200°C). [35]

Corrientes salientes de la PSV

Otro efluente son las corrientes que saldrían de la PSV en caso en el que la presión de los equipos superase la presión de diseño. Estas corrientes estarían en fase líquida, vapor o bifásico y se mandaría a la antorcha.

Catalizador

Se ha fijado el tiempo de vida del catalizador de esta planta en 2 años [33]. Una vez transcurrido este tiempo, el catalizador pierde su actividad catalítica, disminuyendo la eficiencia en el proceso y convirtiéndose en residuo.

Se valora la posibilidad de regeneración del catalizador. En el caso en el que el catalizador contenga componentes peligrosos, se someterá a tratamientos como incineración o encapsulación.

10.2 Indicadores de sostenibilidad

Los indicadores de sostenibilidad permiten ver si una empresa está cumpliendo con sus objetivos en lo que respecta al impacto ambiental, social, económico y financiero. En este proyecto se van a estudiar los indicadores de sostenibilidad ambientales:

Intensidad material:

Es la relación entre cantidad de materia prima empleada y kg de producto obtenido.

En este proyecto se obtienen 5000 kg/h de MTBE a partir de 1833 kg/h de metanol y 3182 kg/ de isobutileno, resultando en una intensidad material de 1.003.

Factor E

Se define como la relación entre kg de desecho y la cantidad de producto obtenido.

Por cada 5000 kg/h de MTBE producido se obtienen 24,12 kg/h de compuestos volátiles que salen por la corriente "BUTENOS" y se llevan a incineración.

Estos datos resultan en un Factor E de 0.0048.

Se trata de un valor especialmente bajo y nos indica que la planta es eficiente en términos de cantidad de desecho producido, ya que, aunque realmente se producen dos corrientes secundarias, la fracción C4 se vende a una refinería, por lo que no se considera un desecho.

Intensidad energética

Está relacionada con el consumo de energía por kg de producto obtenido.

En este proceso se requiere energía en forma de electricidad para el funcionamiento de las bombas y para los cambiadores de calor que funcionan con servicios auxiliares. El consumo total de energía es de $1.7 * 10^5$ MJ/h por cada 5000 kg/h obtenidos de producto final, resultando en un factor de intensidad energética de 34 MJ/kg. Y si se tiene en cuenta la integración energética, resulta de un valor de 31 MJ/kg. Se trata de valores muy altos, incluso después de haber maximizado la eficiencia energética de la planta, lo que lleva a mayores costos operativos e impacto ambiental.

Emisiones de efecto invernadero (GHG)

El consumo de energía lleva consigo la emisión de gases de efecto invernadero, ya que el vapor que se utiliza como servicio auxiliar y la electricidad producida para el funcionamiento de las bombas provienen de la quema de carbón.

En este proceso se consumen 23520 KW de vapor, y según la bibliografía [34], la quema de carbón emite 0.0003413 toneladas de CO₂ por kilovatio hora, resultando en una emisión anual de 64217 toneladas de CO₂ y en un indicador GHG de 1.6 kgCO₂/kgMTBE.

En cuanto a la electricidad, Según la misma bibliografía que antes el factor de emisión de electricidad en España es de 0.000322 toneladas de CO₂ por kilovatio hora.

La electricidad consumida en este proceso es de 148 KW, que corresponden con 381.2 toneladas de CO₂ emitidas al año, y un factor GHG de 0.009 kgCO₂/kgMTBE

La suma total resulta en un GHG de 1.609 kgCO₂/kgMTBE

11 Análisis económico

El estudio económico de la planta se va a realizar con la herramienta *Economics* de Aspen Plus y con la herramienta “macros” de Excel.

Se han encontrado una gran diversidad en los precios de productos y reactivos, pero finalmente se ha decidido tomar los siguientes precios como referencia para realizar el estudio:

Precio de compra (€/ton)	
Fracción C4	186
Metanol	535
Catalizador	3720
Precio de venta (€/ton)	
MTBE	999,75
Fracción C4 (Sin isobutileno)	139,5

Tabla 19. Precio de reactivos y productos de la planta.

El precio del metanol se ha obtenido de la empresa *Methanex* [28], el de MTBE, fracción C4 y el catalizador se han obtenido de la bibliografía [29], [16] y [33], respectivamente.

El precio del agua industrial se ha obtenido del boletín oficial de la junta de Andalucía, y su tarifa consta de dos partes: parte fija o cuota de servicio, correspondiente al acceso permanente del servicio; y parte variable que depende del consumo. Se ha considerado que la parte fija se contempla como un gasto más de la operación del complejo, y por tanto solo se tendrá en cuenta el coste variable.

Teniendo en cuenta el precio de abastecimiento de agua potable, el de saneamiento y depuración de agua y el canon de mejora, el precio industrial de agua resulta en un valor de 1.57 €/m³ [17]

El precio de los servicios auxiliares es proporcionado por Aspen.

11.1 Cálculo de Coste de Capital (Capex)

En la siguiente tabla se puede ver el coste de equipos obtenido a partir de *Aspen Economics*:

Coste de equipos MM€		
Torres	1,40	13%
Bombas	0,10	0,95%
Cambiadores	4,00	38%
Reactor	4,97	47,51%
Total	10,47	100%

Tabla 20. Coste de equipos.

Y representado en un gráfico circular:

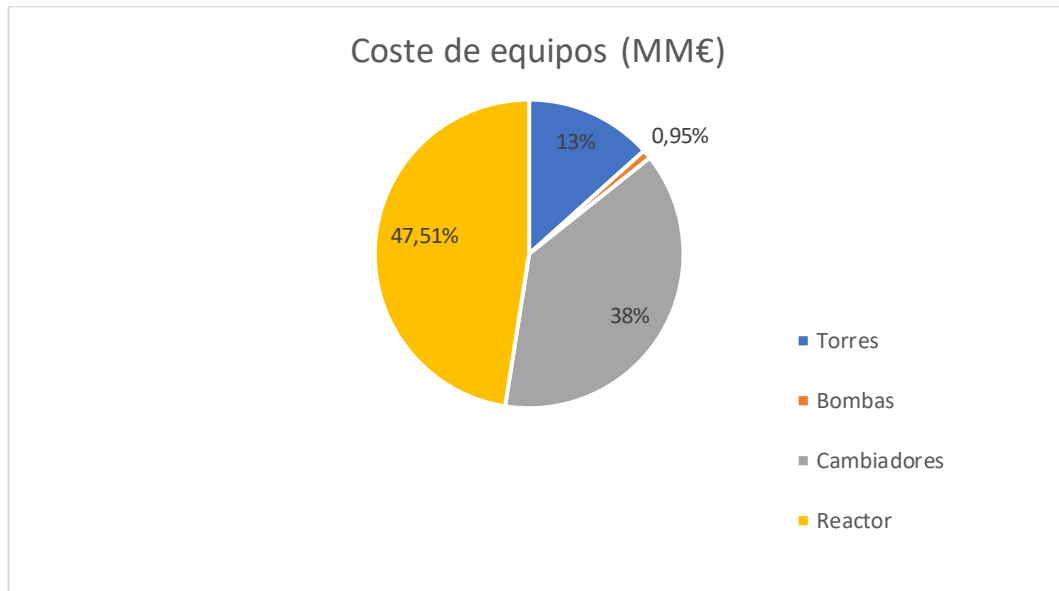


Figura 17. Gráfico circular de coste de equipos (USD).

El mayor costo de los equipos de la planta es en el reactor, alcanzando un 47.51% del total. Se trata de un equipo muy caro debido a sus grandes dimensiones y a que consta de 31300 tubos. A continuación, se encuentran los intercambiadores de calor, que representan un 38% del coste total. Si bien no son equipos demasiado caros individualmente, esta planta consta de 9 cambiadores de calor, lo que eleva significativamente el costo total. En tercer lugar, se encuentran las torres, representando un 13% del gasto total. Por último, las bombas constituyen un 0,95% del costo total.

Finalmente, la compra de todos los equipos necesarios en la planta supondría un coste de 10.47 MM€. Se ha considerado un factor de Lang de 5, resultando en un coste total de inversión de 52.35 MM€.

11.2 Cálculo de los costes operacionales (Opex)

Para el cálculo de los costes operacionales se calculan los costes fijos y los costes variables.

Costes fijos

Los costos fijos incluyen el costo de los empleados, y para ello se ha considerado un total de 15 trabajadores en la unidad cada uno con un salario anual de 65 000 €. Además, se deben considerar los gastos generales, esto es, los asociados a servicios públicos básicos, alquiler y seguros, que son estimados en un 10% del total de los costos variables.

Costes variables:

Para calcular los costos variables se han considerado varios factores: los costos de reactivos y catalizador (Ver tabla 19) y el costo de los servicios auxiliares, proporcionado por Aspen. Además, se ha incluido el costo asociado al transporte y manipulación de productos, estimado en 50 €/tonelada.

En la siguiente tabla se muestra el cálculo de costes fijos y variables:

Costes Variables (MM€/y)	
Materia prima	26,79
Servicio auxiliar	3,43
Catalizador	0,004
Transporte	5,84
Total costes variables	36,07
Costes fijos (MM€/y)	
Personal	0,98
General	3,61
Total costes fijos	4,58
OPEX	40,65

Tabla 21. Cálculo del OPEX

La suma de los costes fijos y variables da lugar al OPEX, con un valor de 40.65 MM€/año.

Representando en un gráfico estos datos se puede ver la proporción de cada coste:

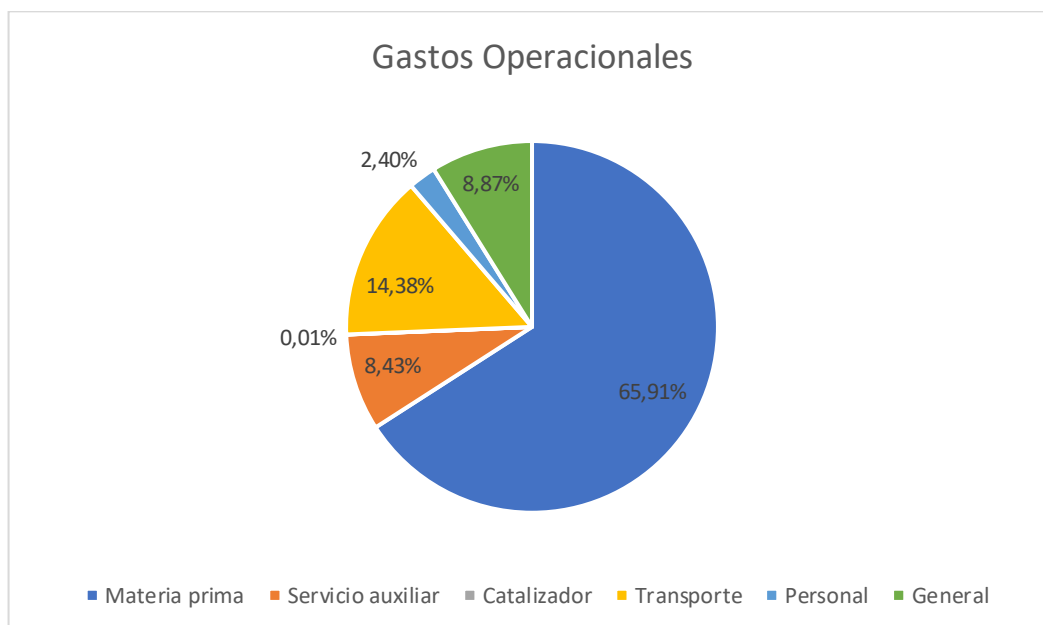


Figura 18. Cálculo del OPEX

Se observa que el mayor gasto corresponde a las materias primas, representando un 65.91% del total de los costes operativos.

Llama la atención que los costos de los servicios auxiliares de la planta sean tan bajos en comparación con la gran cantidad de energía que el proceso requiere. Esto es debido a que 20783 KW, equivalentes al 56% de la energía total necesaria, corresponden a refrigeración con aire. Este aire proviene del ambiente, por lo que no tiene un costo directo, aunque su uso conlleva gastos asociados al mantenimiento del equipo.

11.3 Viabilidad del proyecto

Para estudiar la viabilidad del proyecto se calcula el flujo de caja, el VAN y el TIR.

El flujo de caja se refiere a los flujos de ingresos y egresos de una empresa en un periodo de tiempo.

A partir de la herramienta Excel se calculan los flujos de caja a lo largo de 10 años:

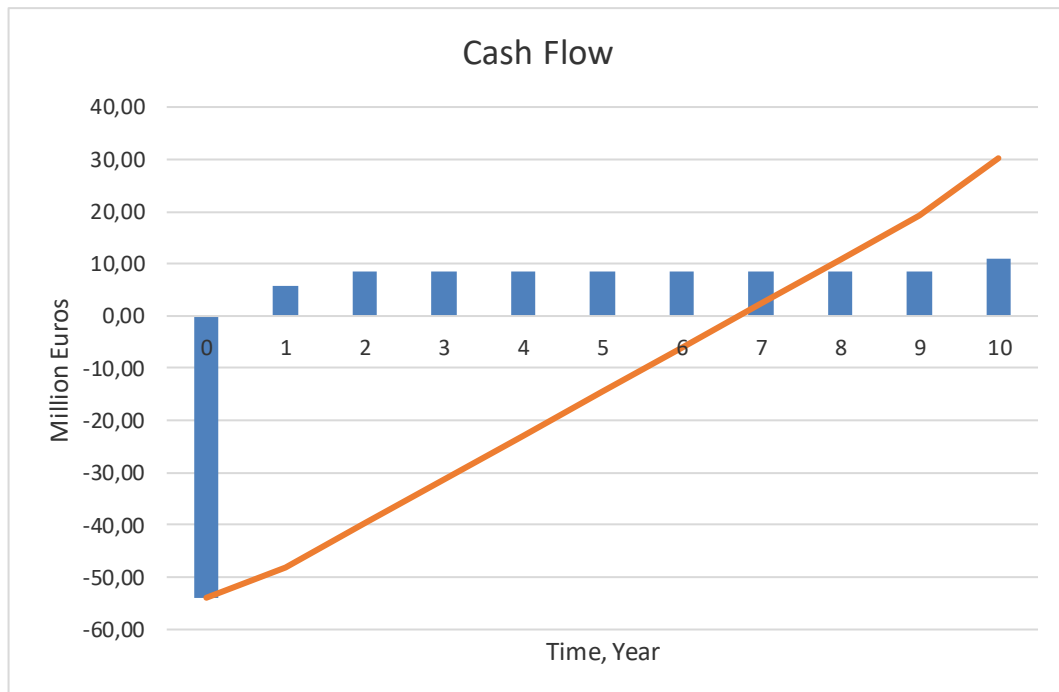


Figura 19. Flujo de caja

En el año 0, se realiza la inversión inicial en equipos, resultando en un flujo de caja negativo. Con el paso del tiempo, el flujo de caja comienza a aumentar, recuperándose poco a poco la inversión inicial. Un poco antes del año 7, los ingresos igualan a los gastos y a partir de ese punto el flujo de caja se vuelve positivo, con ingresos que superan a los gastos.

A partir de los flujos de caja y considerando una tasa de 0,02, se obtiene un VAN de 20.81 MM y un TIR del 9%. El VAN es positivo, y el TIR es mayor a la tasa de descuento, indicando que el proyecto es rentable y que se puede aprobar.

11.4 Análisis de sensibilidad.

Para hacer un análisis de sensibilidad se realizan cambios en el OPEX, CAPEX y precio de productos y se observa como varían el VAN y el TIR.

En la siguiente imagen se observa como varía el VAN ante los cambios descritos anteriormente:

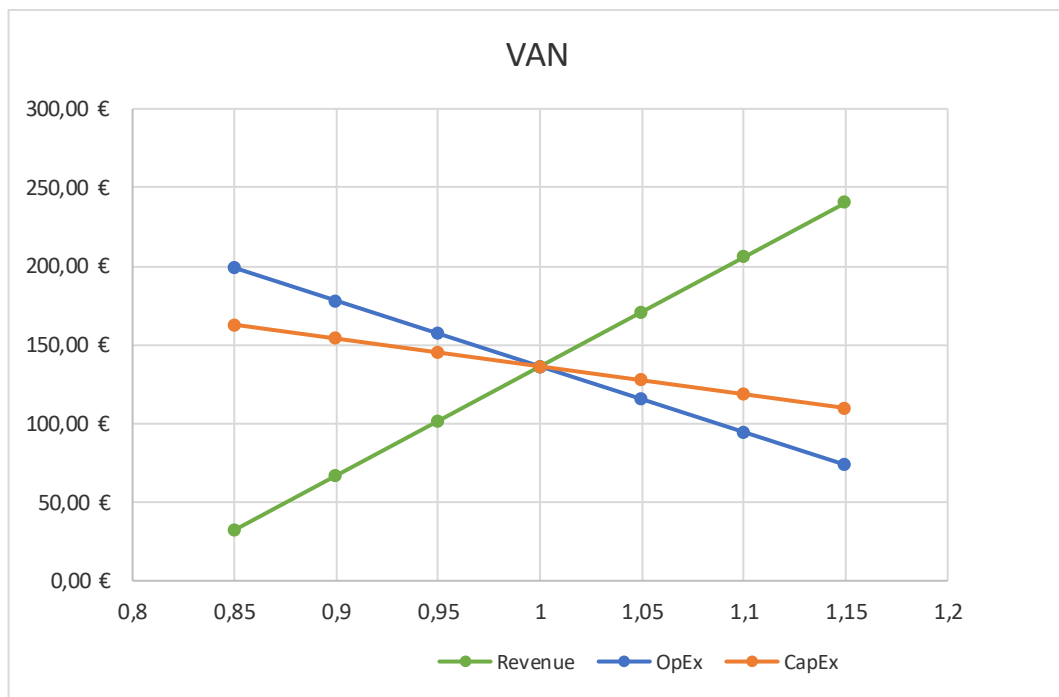


Figura 20. Análisis de sensibilidad del VAN

Y si se representa el TIR:

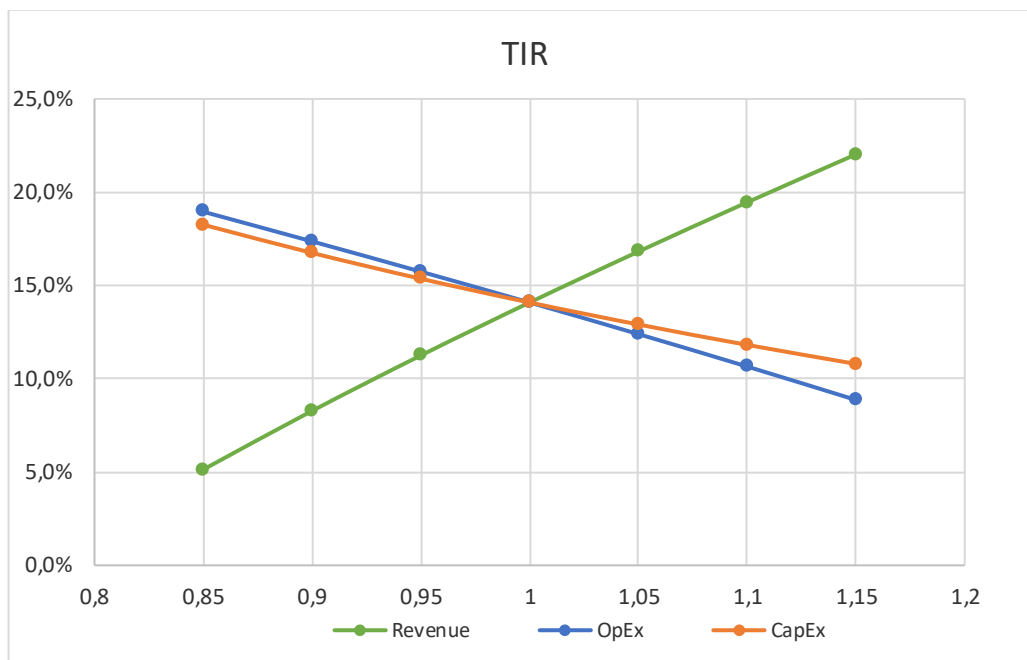


Figura 21. Análisis de sensibilidad del TIR

De ambos gráficos se concluye que la variable que más influye en la rentabilidad del proyecto es el precio de producto (Revenue). La pendiente positiva indica que un aumento en esta variable produce un aumento en el VAN y el TIR. Para las variaciones que se ha hecho, el VAN sigue siendo positivo en todos los casos y el TIR mayor a la tasa de retorno, lo que implica que en el caso que el precio de producto bajase, o los gastos de capital y operacionales subieran hasta un 15%, el proyecto seguiría siendo rentable económicamente.

12 Análisis de sostenibilidad

En este apartado se va a estudiar el impacto de esta planta en la mejora de la sociedad mediante los objetivos de desarrollo sostenible (ODS). Se tratan de una serie de objetivos implementados por las Naciones Unidas con el propósito de poner fin a la pobreza y vivir en un mundo mejor [31].

Como mínimo, la empresa deberá de cumplir los siguientes objetivos:

ODS 5: Igualdad de género.

La política de contratación y gestión de personal se hará de acuerdo con la legislación vigente, tanto nacional como autonómica y local. Así mismo, se llevarán a cabo actuaciones con el fin de promover la igualdad entre hombres y mujeres recogido en la LO 3/2007 de 22 de marzo, respecto al acceso al empleo, la formación, la promoción profesional y las condiciones de trabajo y las que faciliten la conciliación de la vida personal y laboral de todos los trabajadores, estableciendo como objetivo obtener el distintivo "Igualdad en la Empresa" (DIE), regulado en RD 1615/2009, de 26 de octubre.[32]

ODS 8 y ODS 9: Trabajo decente, crecimiento económico, industria, innovación e infraestructura.

Esta planta contribuye al crecimiento industrial, lo que generará empleo y promoverá el crecimiento económico de nuestro país. Además, se ha evaluado la seguridad de la planta, garantizando condiciones laborales seguras y un entorno laboral saludable para todos los trabajadores.

ODS 12: Producción y consumo responsables.

Mediante la integración energética de la planta y la columna de destilación con recompresión mecánica de vapor se ha reducido la cantidad de servicio auxiliar requerida para calefacción y refrigeración, reduciendo el consumo de energía y disminuyendo las emisiones de CO₂.

ODS 13: Lucha por el clima

El MTBE reemplaza a los alqu coastilos de plomo, reduciendo así la contaminación. Además, las materias primas son compradas a compañías cuya planta de producción se encuentra en España, próximas a nuestra planta. Esto implica que el transporte será de corta distancia y por tanto la huella de carbono asociada será menor, contribuyendo con el cambio climático.

ODS 6 y ODS 14: Agua limpia, saneamiento y vida submarina

Se han estudiado los efluentes de la planta y el agua producido se lleva a un tratamiento de agua residual antes de ser vertido en el río o mar. Además de

contribuir con la normativa ambiental, se contribuye a mejorar la calidad del agua y proteger el ecosistema marino.

13 Conclusiones

Se ha logrado una producción de 40000 toneladas anuales de MTBE con una pureza del 98,9%. La conversión respecto al isobutileno en el reactor ha sido del 89% y en la columna reactiva de 99.98%, resultando en una conversión global del 99.99%. En la sección de separación, se ha separado el metanol de la fracción C4 mediante absorción con una recuperación del metanol del 99%. Posteriormente, el metanol y el agua se han separado en una columna de destilación con un 97% de recuperación de metanol.

Se ha optimizado el diseño del reactor, eligiendo un flujo óptimo de refrigerante y una combinación de diámetro y número de tubos que ofrecen un alto coeficiente de transmisión de calor. Además, se ha mejorado el diseño del conjunto absorbedor-columna, lo que ha resultado en un ahorro del 15% en comparación con la propuesta inicial.

En cuanto a la energía consumida en el proceso, la planta requiere $1.7 * 10^5$ MJ/h, resultando en un factor de intensidad energética de 34. La integración energética realizada analizada permite ahorrarse un 6.7% en calefacción y un 7.3% en refrigeración. Aunque estos ahorros son del orden de 1700 KW, el consumo energético sigue siendo bastante elevado, por lo que sería necesario realizar un estudio más a fondo para minimizar aún más el consumo de energía.

En lo que respecta a la seguridad, se ha realizado el diagrama P&ID de la planta, incluyendo los controladores, la instrumentación y las medidas necesarias para mantener la seguridad. Sobre este diagrama se ha llevado a cabo el estudio HAZOP de algunos equipos para evaluar los riesgos de la planta. Las principales recomendaciones incluyen la revisión periódica de equipos, válvulas e instrumentos.

En el estudio ambiental se ha obtenido que la planta tiene un factor de intensidad material de 1.003. Se trata de un valor bajo que nos indica que la planta es eficiente en relación de cantidad de MTBE producida y la cantidad de materia prima necesaria. El factor E tiene un valor especialmente bajo, de 0.0048, ya que, aunque realmente se producen dos corrientes secundarias, la fracción C4 obtenida se vende a una refinería y por tanto no se considera corriente de desecho.

Los estudios económicos muestran un coste de equipos de 10.47 MM€ y unos costes operacionales de 40.65 MM€/año. La planta recuperará las inversiones iniciales en unos siete años, y el VAN y el TIR resultan en 20.8MM€ y 9%,

respectivamente. Los análisis de sensibilidad muestran que la variable que más afecta a la rentabilidad de la planta es el precio de producto.

El estudio de sostenibilidad muestra que la planta cumple diversos objetivos de sostenibilidad, como la lucha por el clima, producción y consumo responsable, crecimiento económico, igualdad de género y seguridad laboral.

Por último, este proyecto establece las bases para estudios posteriores, centrados en la optimización de la presión de operación de la columna reactiva y de la columna de absorción, y en la mejora de la eficiencia energética. Además, se plantea la posibilidad de implementar un reactor con temperatura decreciente para lograr una conversión de equilibrio más elevada con una cinética más rápida. También se podría evaluar la combinación de conversiones columna-reactor. Es decir, si la conversión total del isobutileno es del 99,99% y tiene lugar en el reactor y en la columna reactiva, se podría estudiar la proporción óptima de isobutileno que debe reaccionar en cada equipo.

14 Bibliografía

- [1] Xu, Y., Gao, Z., Xu, Y., Qin, X., Tang, X., Xie, Z., Zhang, J., Song, C., Yao, S., Zhou, W., Ma, D., & Lin, L. (2024b). Cu-supported nano-ZrZnO_x as a highly active inverse catalyst for low temperature methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 344, 123656. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123656>
- [2] Badra, J., Alowaid, F., Alhussaini, A., Alnakhli, A., & AlRamadan, A. S. (2022). Understanding of the octane response of gasoline/MTBE
- [3] Repsol. (2023, October 9). ¿Qué es el octanaje o índice de octano de la gasolina?<https://www.repsol.es/particulares/asesoramiento-consumo/octanaje-octano/>
- [4] Parra, D., Tejero, J., Cunill, F., Iborra, M., & Izquierdo, J. F. (1994). KINETIC STUDY OF MTBE LIQUID-PHASE SYNTHESIS USING C 4 OLEFINIC CUT. In *Chemical Engineering Science* (Vol. 49, Issue 24).
- [5] EPA. (2020, April). Methyl Tertiary Butyl Ether. <https://archive.epa.gov/mtbe/web/html/faq.html>
- [6] CEPSA. (2018, June). Refinería La Rábida. https://www.cepsa.com/Declaraciones_Ambientales_Rabida/5-CEPSA-REFINERIA-LA-RABIDA-2018.html#/page/4
- [7] Petronor. (2022, December 14). Petronor finaliza el proyecto para la obtención de metanol a partir de CO₂, dentro del proyecto LOWCO₂. <https://petronor.eus/es/2022/12/petronor-finaliza-el-proyecto-para-la-obtencion-de-metanol-a-partir-de-co2-dentro-del-proyecto-lowco2/>
- [8] Environmental and Energy Study Institute (EESI). (2019, January). A Brief History of Octane in Gasoline: From Lead to Ethanol . <https://www.eesi.org/>
- [9] Methanol Institute. (2020, March). Physical Properties of Pure Methanol. <https://www.methanol.org/>

- [10] Thermo Scientific Chemicals. (2021, December 7). Amberlyst™ 15(H), wet, ion exchange resin. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/es/es/044079.30>
- [11] Climate Data. (n.d.). Clima Palos de la Frontera: Temperatura, Climograma y Temperatura del agua de Palos de la Frontera. . <https://es.climate-data.org/europe/espana/andalucia/palos-de-la-frontera-414155/>
- [12] Meteoblue. (n.d.). Datos climáticos y meteorológicos históricos simulados para Palos de la Frontera. https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodelled/palos-de-la-frontera_esp%c3%b1a_2512950
- [13] Bielański, A., Lubańska, A., Micek-Ilnicka, A., & Poźniczek, J. (2005). Polyoxometalates as the catalysts for tertiary ethers MTBE and ETBE synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(21-22), 2222-2231. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.04.008>
- [14] Smith, J., Petrovic, P., Rose, M., De Souza, C., Muller, L., Nowak, B., & Martinez, J. (2021). Placeholder Text: A Study. *The Journal of Citation Styles*, 3. <https://doi.org/10.10/X>
- [15] Frank P. Incropera, David P. Dewitt, Theodore L. Bergman, & Adrienne S. Lavine. (2005). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* (Vol. 6).
- [16] Relative economics of mixed C 4 processing routes. (n.d.). www.digitalrefining.com/article/1000185
- [17] Núm. 144 página 248 Boletín Oficial de la Junta de Andalucía 24 de julio 2013 3. Otras disposiciones CONSeJerÍA de AgriCulturA, PesCA y MediO AMBiEnte. (n.d.).
- [18] Bao, J., Gao, B., Wu, X., Yoshimoto, M., & Nakao, K. (2002). Simulation of industrial catalytic-distillation process for production of methyl tert-butyl ether by developing user's model on Aspen plus platform. *Chemical Engineering Journal*, 90(3), 253-266. [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(02\)00041-4](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(02)00041-4)
- [19] Al-Jarallah, A. M., Siddiqui, M. A. B., & Lee, A. K. K. (1988). Kinetics of methyl tertiary butyl ether synthesis catalyzed by ion exchange

resin. Canadian Journal Of Chemical Engineering/ The Canadian Journal Of Chemical Engineering, 66(5), 802-807. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660514>

- [20] Trotta, R., & Miracca, I. (1997). Case history: synthesis and decomposition of MTBE. *Catalysis Today*, 34(3-4), 447-455. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(96\)00066-1](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(96)00066-1)
- [21] Miracca, I., Tagliabue, L., & Trotta, R. (1996). Multitubular reactors for etherifications. *Chemical Engineering Science*, 51(10), 2349-2358. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00091-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00091-7)
- [22] Miracca, I., Tagliabue, L., & STANDARDS OF THE TUBULAR EXCHANGER MANUFACTURERS ASSOCIATION. (2019). www.tema.org
- [23] Coulson and Richardson's Chemical Engineering. (1993). (2005). *Chemical Engineering Design* (4th ed., Vol. 6).
- [24] Streich, T., Kömpel, H., Geng, J., & Renger, M. (n.d.). *Process Engineering and Optimization Secure the best benefits from C 4 hydrocarbon processing-Part 1: Separation sequences.*
- [25] American Chemical Society. (2022, December 19). Isobutylene <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/i/isobutylene.html>
- [26] Wt. (n.d.). Typical Overall Material Balance Isobutylene conversion percent: 97+ MTBE Product Composition (excluding C 5 s).
- [27] DuPont™ AmberLyst™ 15DRY Polymeric Catalyst Product Data Sheet. (2023). www.dupont.com/water/contact-us
- [28] Methanex. (2024, April). Methanex. <https://www.methanex.com/>
- [29] Chemanalyst. (2024, April 24). Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Prices. <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/methyl-tertiary-butyl-ether-81>
- [30] Fidel Mato (n.d.), Aplicación on-line Heat Integration - Hix, Universidad de Valladolid), <http://hix.eii.uva.es/hix/fb.pl>
- [31] Objetivos de desarrollo sostenible. (s. f.). UNDP. <https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals>

- [32] Ley Orgánica 3/2007, de 22 de marzo, para la igualdad efectiva de mujeres y hombres. Boletín Oficial del Estado, n.º 71 (23-03-2007)
- [33] Kim, S., & Douglas, P. L. (2002). Optimisation of Methyl Tert-Butyl-Ether (MTBE) synthesis processes using AspenPlus. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 10(1-2), 89-103. <https://doi.org/10.1002/apj.5500100108>
- [34] Charles Thomas, Tessa Tennant, & Jon Rolls. (2000). *The GHG Indicator: UNEP Guidelines for Calculating Greenhouse Gas Emissions for Businesses and Non Commercial Organisations*
- [35] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. (n.d.). Sistemas de tratamiento. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/incineracion_coincineracion.html
- [36] Sulzer. (n.d.). Sustainable flow control innovation. <https://www.sulzer.com/es-es/spain/products>
- [37] Contreras-Zarazúa, G., Sánchez-Ramírez, E., Hernández-Vargas, E. A., Segovia-Hernández, J. G., & Ramírez, J. J. Q. (2023). Process intensification in bio-jet fuel production: Design and control of a catalytic reactive distillation column for oligomerization. *Chemical Engineering And Processing*, 193, 109548. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109548>