



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Diseño de una planta para la producción
de 30.000 t/año de acroleína por
oxidación parcial de propileno con aire**

Autor:

Prieto Fernández, Raúl

Tutor:

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

Valladolid, julio 2020

RESUMEN:

Este trabajo trata sobre la redacción de un proyecto de una planta de producción de 30.000 t/año de acroleína. El proceso químico utilizado es la oxidación parcial de propileno, llevada a cabo en un reactor multitubular de lecho fijo y utilizando como catalizador $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Para el diseño de la planta se ha utilizado el programa ASPEN PLUS V11, en él, se ha simulado la reacción del proceso y las operaciones de separación necesarias para la obtención de una corriente de acroleína apta para su comercialización.

En el documento también se incluyen: un estudio sobre la integración energética de la planta, con el fin de disminuir los costes en servicios auxiliares; una breve propuesta para el tratamiento de los subproductos generados, para reducir el impacto ambiental de la planta y una evaluación económica del proceso.

PALABRAS CLAVE: Acroleína, propileno, simulación, integración energética, proyecto.

ABSTRACT:

This text is about writing a production plant of 30.000 t/year of acrolein. Partial oxidation of propylene is the chemical process used; it is utilised a multi-tubular fixed-bed reactor with $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{BO}_{12}$ as catalyst.

ASPEN PLUS V11 has been used for the design of the plant, it has been simulated the reaction process and the necessary separation operations to obtain an acrolein stream with the suitable properties for its commercialisation.

In the document it also included: an integration energy study of the plant, to reduces the utilities costs; a brief proposal about a treatment for generated subproducts, to decrease the environmental impact and an economic evaluation of the process.

KEY WORDS: Acrolein, propylene, simulation, energetic integration, Project.

Índice de contenidos

Introducción.....	1
Antecedentes.....	1
Motivación	2
Objetivos	2
Estructura de la memoria	3
1. Bases de diseño	5
Diseño del proceso	5
Alimentación a la planta	5
2. Localización	8
Selección del lugar.....	8
Descripción del lugar	9
3. Cinética del proceso.....	10
Modelos utilizados	10
Catalizadores.....	13
4. Información sobre la acroleína y el propileno.....	14
Propileno.....	14
Acroleína	15
5. Descripción del proceso y de su simulación	16
Inicio de la simulación	16
Reactor.....	19
Potencial económico.....	19
Análisis del reactor.....	21
Resumen de las variables de operación	31
Tipo de fluido refrigerante	32
Sección de separación.....	33
Condensador	34
Absorbedor	37
Sección de destilación	43
Primera destilación (T-102).....	44
Segunda destilación (T-203)	50

Tercera destilación (T-204).....	54
6. Integración energética de la planta	57
7. Equipos.....	61
Lista de equipos	61
Hojas de especificaciones (PDS).....	62
8. Instrumentación y control	63
Estrategia de control	63
Diagrama de instrumentación y control (P&ID).....	65
Lista de lazos de control e instrumentos.....	66
Lazos de control críticos.....	67
9. Impacto ambiental.....	69
Hojas de seguridad.....	69
Emisiones.....	70
10. Análisis económico.....	73
Conclusiones.....	76
Bibliografía	78

ANEXOS

1. Tabla de corrientes
2. Diagramas del proceso
3. Diagrama de trama
4. Listas de equipos y hojas de especificaciones
5. Hojas de seguridad
6. Informe de la simulación

Índice de ilustraciones

Ilustración 3.1 Modelo cinético de la oxidación parcial de la acroleína	12
Ilustración 5.1 Comparativa de las curvas T- xy de la acroleína y el agua a dos presiones diferentes	43
Ilustración 5.2 Comparación entre la diferencia entre el número de pasos por plato. Fuente: Perry	48
Ilustración 5.3 Comparación del estado de las etapas antes y después de aumentar la distancia entre platos.....	49
Ilustración 6.1 Esquema de E-205	59
Ilustración 6.2 Esquema de E-104	59
Ilustración 8.1 Ejemplo de control de un intercambiador de calor	63
Ilustración 8.2 Esquema del control de alimentación de la planta.....	67

Índice de tablas

Tabla 1.1 Composición y flujo en masa, temperatura y presión de las corrientes de entrada para el caso de sobredimensionado	6
Tabla 1.2 Composición y flujo en masa, temperatura y presión de las corrientes de salida para el caso de sobredimensionado.....	7
Tabla 2.1 Información climatológica de Tarragona, fuente: AEMET.....	9
Tabla 3.1 Constantes cinéticas de las reacciones Tabla 3.2 Constantes ecuación de velocidad.....	11
Tabla 5.1 Precio y masa molar de propileno y acroleína.....	19
Tabla 5.2 Valores para la evaluación del efecto de la temperatura en la selectividad y en la velocidad de reacción	23
Tabla 5.3 Valores de las variables utilizados en los análisis de sensibilidad .	25
Tabla 5.4 Valores para la evaluación del efecto de la variación de presión en la selectividad y en la velocidad de reacción	26
Tabla 5.5 Parámetros con los que opera el reactor en la simulación	31
Tabla 5.6 Fracción molar y temperatura de ebullición (a 1 atm) de los componentes a la salida del reactor.....	33
Tabla 5.7 Comparativa operar con condensador o sin condensador en términos económicos.....	36
Tabla 5.8 Comparación de los rellenos propuestos	42
Tabla 6.1 Corrientes calientes y frías de la planta, junto con sus características	57
Tabla 6.2 Comparación de servicios auxiliares iniciales y mínimos necesarios	58
Tabla 7.1 Características fundamentales de R-101.....	61
Tabla 7.2 Características fundamentales de T-201	61
Tabla 7.3 Características fundamentales de los equipos de destilación.....	61
Tabla 8.1 Abreviaturas utilizadas en los P&I.....	65
Tabla 8.2 Leyenda P&I de la corrosión permitida	65
Tabla 8.3 Materiales de construcción de las tuberías.....	65
Tabla 9.1 Corrientes de salida de la planta.....	70
Tabla 10.1 Costes de equipos y de servicios auxiliares de los principales equipos del proceso	74
Tabla 10.2 Resumen de consumo y tipos de servicios auxiliares	75

Índice de gráficas

Gráfica 5-1 Representación del PE frente a la selectividad	20
Gráfica 5-2 Evaluación de la velocidad de reacción y de la selectividad a diferentes temperaturas.....	24
Gráfica 5-3 Análisis de sensibilidad de la temperatura en el reactor	25
Gráfica 5-4 Evolución de la conversión y la selectividad con la presión.....	27
Gráfica 5-5 Análisis de sensibilidad de la presión.....	27
Gráfica 5-6 Análisis de sensibilidad de la relación aire-propileno.....	29
Gráfica 5-7 Análisis de sensibilidad de la cantidad de agua alimentada.....	30
Gráfica 5-8 Análisis sensibilidad para diferentes tiempos de residencia.....	31
Gráfica 5-9 Cantidad de acroleína y de ácido acético que condensan para unas condiciones de presión y temperaturas determinadas.....	35
Gráfica 5-10 Coste del absorbedor en función del número de etapas.....	41
Gráfica 5-11 Composición en cada etapa de la columna	45
Gráfica 5-12 VAN frente a la cantidad de acroleína recuperada en la columna	46
Gráfica 5-13 Flujo másico de vapor frente a flujo másico de líquido para la etapa 5	49
Gráfica 5-14 Composición de acroleína por etapas	51
Gráfica 5-15 Evaluación económica de recuperar diferentes cantidades de acroleína (siendo 1 la recuperación total)	52
Gráfica 5-16 VAN frente a la recuperación de acetaldehído como producto de cabezas.....	52
Gráfica 5-17 Concentración de acroleína y agua por etapas en T-204	54
Gráfica 5-18 VAN en millones de € obtenido al operar la columna a diferentes presiones	55

Introducción

En las siguientes hojas se encuentra desarrollado el Trabajo de Fin de Grado en el que se pretende simular el funcionamiento de una planta de producción de acroleína.

En el documento se explica paso a paso las diferentes decisiones que se han tenido que tomar; desde el comienzo de la simulación, con la selección de un paquete de propiedades adecuado para que se asemeje lo mejor posible a la realidad; hasta cada una de las operaciones seleccionadas para conseguir el objetivo final de producción.

También se incluyen alguna de las acciones más habituales en el diseño de un proyecto como un breve análisis sobre el impacto ambiental, un estudio de integración energética de la planta y listas de los equipos utilizados.

Antecedentes

La producción de acroleína a gran escala tiene su origen en la década de 1930, cuando la empresa alemana Degussa desarrolló la primera forma de sintetizarla industrialmente, aunque no fuera hasta 1942 cuando comenzara la producción (Weissermel & Arpe, 2003).

Sin embargo, el proceso químico que Degussa siguió para esta primera producción estaba basado en la condensación de acetaldehído con formaldehído, proceso que no se seguirá en esta planta; y no sería hasta 1958 que la compañía Shell utilizará la oxidación parcial de propeno como método de obtención de acroleína.

Desde que Shell desarrollara el proceso hasta la actualidad han sido múltiples las compañías que han desarrollado diferentes catalizadores con el fin de mejorar tanto la conversión como la selectividad del propeno. En la actualidad el catalizador más utilizado es una mezcla de Bi_2O_3 / MoO_3 , catalizador utilizado por primera vez por la empresa Sohio's (Weissermel & Arpe, 2003). Aunque hoy en día existen numerosos estudios para el uso de diferentes catalizadores.

Se trata de un proceso con seis reacciones diferentes, aunque de todas ellas solamente en una se forma la acroleína. En el apartado 3 se verá con mayor detenimiento la cinética del proceso, ahora simplemente se expondrán para facilitar la lectura del proyecto. Las reacciones que se usarán son:

1. $C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_3H_4O + H_2O$
2. $C_3H_4O + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$
3. $C_3H_4O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_4O_2$
4. $C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
5. $C_3H_6 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CH_3COOH + CH_2O$
6. $C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_4O + CH_2O$

Motivación

La molécula de acroleína tiene diferentes zonas con elevada actividad reactiva: el grupo aldehído, el doble enlace y el sistema de doble enlace conjugado. Estos sitios reactivos hacen de la acroleína un valioso producto intermedio para multitud de usos que se describen en el apartado 4 “Información sobre acroleína y propileno”. Aunque también, existen usos en los que no se utiliza como intermediario para la síntesis de otros productos. Por este motivo puede resultar un compuesto interesante para su producción.

Además, el diseño de una planta de producción de un compuesto químico engloba muchas de las competencias que se han ido adquiriendo a lo largo del grado y es una buena manera de ponerlas en práctica. Es decir, es un buen ejercicio para ver algunas de las partes más importantes de la ingeniería química.

Para realizar el diseño se ha utilizado el programa ASPEN PLUS V11. La utilización de herramientas específicas para el diseño de procesos y plantas es muy útil para un ingeniero químico, por ello utilizarlo para elaborar un proceso es una buena forma de familiarizarse con su uso. El uso de un software para realizar los cálculos también permite realizar análisis y comparaciones en el proceso con un considerable ahorro de tiempo. También se ha utilizado “MICROSOFT VISIO 2019” para la elaboración de diagramas.

Objetivos

El objetivo principal de este TFG es el diseño de una planta de producción de acroleína con una capacidad de 30.000 t/año, como apoyo se utilizará una herramienta de simulación (ASPEN).

También se persigue el objetivo de proponer un diseño lo más eficiente posible, seleccionando las operaciones que se crean más convenientes o haciendo una integración energética a la planta.

Para diseñar una planta es necesario conocer las operaciones unitarias más comunes, por ello con este trabajo se pretende asentar los conocimientos de dichas operaciones con la ayuda de la simulación.

Por último, otro objetivo es conseguir diseñar una planta que además de ser técnicamente viable, también lo sea económicamente.

Estructura de la memoria

La memoria se divide en diez capítulos que tratan las partes que he considerado más destacadas para el diseño de una planta.

El primero habla sobre el diseño básico de la planta, en este apartado se hablará de la capacidad final de la planta, de las corrientes de alimentación necesarias y de las corrientes de salida de la planta.

El segundo capítulo plantea una localización, simplemente se ha buscado una zona que podría ser correcta para ubicar la planta, sin llegar a seleccionar una parcela concreta.

El tercer capítulo habla de la cinética del proceso, se trata de una cinética compleja y se explica cómo se modelará.

El cuarto capítulo es un resumen de algunas de las características principales de los compuestos más destacados del proceso: el propileno y la acroleína.

El quinto capítulo describe el proceso y como se ha ido simulando en ASPEN, recoge las diferentes decisiones a la hora de elegir las condiciones de operación de una determinada operación, además del razonamiento del uso de cada operación unitaria.

El capítulo seis recoge la integración energética.

El capítulo siete contiene las listas de alguno de los equipos utilizados.

El capítulo ocho cuenta la estrategia de control de los equipos.

En el capítulo nueve se hace un análisis sobre el impacto ambiental y se proponen algunas alternativas para evitar un impacto nocivo en el medio ambiente.

En el capítulo diez se valorará si el proyecto es viable económicamente, además de los principales gastos del proyecto, ya sea en equipos o en servicios auxiliares.

Por último, se incluirán las conclusiones obtenidas tras la realización del trabajo.

1. Bases de diseño

En esta sección se explicarán las bases de diseño utilizadas para esta planta de producción de acroleína.

Diseño del proceso

La planta operará durante 8010 h/año.

Alimentación a la unidad: la planta tiene una capacidad de tratamiento de 4548 kg/h de propileno para la producción final de 5109.76 kg/h de acroleína.

Las condiciones de apagado o “turndown” serán de un 20 % de la capacidad normal de la producción.

En cuanto a las condiciones de sobredimensionado serán de un 115 % de la capacidad normal de la planta.

Alimentación a la planta

La descripción del proceso puede seguirse en el diagrama de flujo del proceso (PFD) localizado en el Anexo 2.

La alimentación principal de la planta está compuesta por tres corrientes: propileno, vapor de agua y aire. Además, también existe otra corriente de alimentación de menor caudal, la hidroquinona.

Las tres primeras corrientes, tras pasar por sus respectivos acondicionamientos, se unen antes de entrar en el reactor R-101. Debido a la ubicación en la que se propone colocar la planta no será necesario el uso de tanques para el almacenamiento de propileno, tanto el propileno como el vapor de agua necesarios para la reacción serán suministrados por empresas de los alrededores. El aire se obtiene directamente del ambiente.

La hidroquinona se almacena en el depósito D-301, en este caso si se utiliza un depósito. La función de la hidroquinona es estabilizar la acroleína, al añadirla se pretende evitar que se produzca la polimerización de la acroleína. De producirse dicha polimerización se echaría a perder el producto.

La composición (en masa) y las condiciones de presión y temperatura de las corrientes de alimentación será la siguiente:

Tabla 1.1 Composición y flujo en masa, temperatura y presión de las corrientes de entrada para el caso de sobredimensionado

Corriente	PROPILENO	VAPOR DE AGUA	AIRE	HIDROQUINONA
Temperatura (°C)	197	119	25	30
Presión (kPa)	180	180	101	101
Flujo másico (kg/h)	5230	16660	32080	4,31
Fracción másica				
NITRÓGENO	-	-	0,752	-
ARGÓN	-	-	0,0142	-
OXÍGENO	-	-	0,231	-
PROPILENO	1	-	-	-
AGUA	-	1	0,0028	-
HIDROQUINONA	-	-	-	1

Las corrientes que abandonan la planta son las siguientes: volátiles no absorbidos en T-201 (corriente 13), corriente de colas de T-202 (corriente 20), destilado de T-203 (corriente 22), corriente rica en acroleína (corriente 27) y purga de la recirculación (corriente 28).

En la siguiente tabla se mostrará tanto la composición (en masa), como la cantidad de flujo másico que compone cada una de las corrientes, junto con sus condiciones de presión y temperatura.

Tabla 1.2 Composición y flujo en masa, temperatura y presión de las corrientes de salida para el caso de sobredimensionado

Corriente	13	20	22	27	28
Temperatura (°C)	40,	99	0,62	114	110
Presión (kPa)	180	101	101	575	575
Flujo másico (kg/h)	40120	545100	329,6	5876	126,8
Fracción másica					
NITRÓGENO	0,813	-	0,027	-	-
ARGÓN	0,015	-	0,001	-	-
OXÍGENO	0,056	-	0,003	-	-
DIÓXIDO DE CARBONO	0,074	-	0,072	-	-
PROPILENO	0,015	-	0,002	-	-
FORMALDEHÍDO	-	-	0,594	-	-
ACETALDEHÍDO	-	-	0,269	0,003	0,015
ACROLEÍNA	-	-	0,032	0,991	0,906
AGUA	0,026	0,997	-	0,005	0,079
AC-ACÉTICO	-	0,001	-	-	-
AC-ACRÍLICO	-	0,002	-	-	-
HIDROQUINONA	-	-	-	0,001	-

2. Localización

Selección del lugar

La característica principal que se busca para ubicar la planta es la presencia de otra empresa que pueda proporcionar el propileno necesario para llevar a cabo la reacción. Disponiendo de un suministro de propileno se evita la utilización de tanques para el almacenamiento de dicho compuesto.

Por lo tanto, se buscó entornos industriales en España en los que se encontrara una empresa que fuera capaz de suministrar la cantidad necesaria de propileno.

La empresa Repsol ofrece entre sus servicios la producción de propileno, concretamente la planta situada en el polígono industrial de Tarragona. Debido a esto, la ubicación de la planta será en el polígono sur de Tarragona.

Situando la planta en un polígono con elevada presencia de empresas químicas, se puede asegurar que otras posibles demandas de la planta se puedan satisfacer gracias a empresas de la zona. Demandas como servicios auxiliares o el vapor de agua necesario para llevar a cabo la reacción. Es decir, en este lugar existen multitud de empresas que podrán dar apoyo para ese tipo de necesidades, evitando así tener que realizar mayores inversiones iniciales.

Descripción del lugar

La planta será ubicada en el polígono industrial de Tarragona, existen multitud de polígonos en la zona por lo que habría que seleccionar la zona disponible más apropiada.

Algunos datos sobre la climatología de la zona son:

Tabla 2.1 Información climatológica de Tarragona, fuente: AEMET

Temperatura máxima (°C)	30
Temperatura mínima (°C)	5
Precipitaciones máximas (mm)	68
Precipitaciones mínimas (mm)	15

3. Cinética del proceso

Este apartado tiene como objetivo exponer las reacciones que se llevarán a cabo en el reactor, tanto la principal (formación de acroleína) como algunas secundarias que también se producen.

La oxidación parcial de propileno es una reacción fuertemente exotérmica. De acuerdo con (Rase, 2016) las condiciones habituales a las que se lleva a cabo la reacción son: una presión entre 1,5 y 2,5 bar y una temperatura comprendida entre 300 y 400 °C.

Modelos utilizados

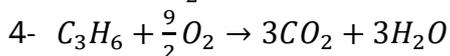
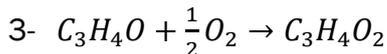
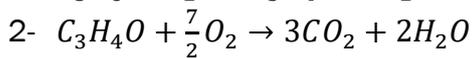
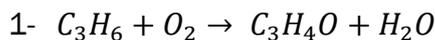
La oxidación parcial de oxígeno para la obtención de acroleína se trata de un proceso complejo, por ello algunas investigaciones han propuesto modelos cinéticos complejos de hasta 39 reacciones (Bui & Bhan, 2018).

Sin embargo, para este proyecto no se considerarán cinéticas tan complejas, se partirá del modelo propuesto por un proyecto de la universidad de West Virginia (Schwenk, Gehrke, & Aichner, 1933), entre las fuentes de información mencionan la enciclopedia Kirk-Othmer y la empresa Union Carbide Corporation, al tratarse de fuentes fiables se puede asumir que será un modelo válido.

Dicho modelo propone la reacción principal, junto a otras tres reacciones secundarias en las que se formarán otros subproductos.

La primera reacción corresponde a la oxidación parcial del propileno para la obtención del producto deseado; la segunda reacción consiste en la oxidación total de la acroleína, obteniéndose agua y dióxido de carbono; la tercera reacción corresponde a la oxidación parcial de la acroleína para la obtención de ácido acrílico y la última corresponde a la oxidación total del propileno.

Reacciones:



La expresión de velocidad de cada una de las reacciones anteriores viene dada por la siguiente ecuación, donde el subíndice “i” corresponde al número de la reacción y “x” al compuesto que interviene en dicha reacción, los valores

correspondientes se recogen en las tablas Tabla 3.1 Valores de la cinética de cada reacción y Tabla 3.2 Constantes ecuación de velocidad:

$$r_i = \frac{k_i \cdot (1 + k_1 + k_2 + k_3) \cdot \exp\left\{-\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}'}\right) \cdot \left(\frac{P_X}{P_X'}\right)\right\}}{\left(1 + k_1 \cdot \frac{P_{C_3H_6}}{P_{C_3H_6}'} + k_2 \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}'} + k_3 \cdot \frac{P_{C_3H_4O}}{P_{C_3H_4O}'}\right)} \quad (1)$$

Tabla 3.1 Constantes cinéticas de las reacciones Tabla 3.2 Constantes ecuación de velocidad

Cinética				
Reacción	1	2	3	4
Energía Activación (kcal/mol)	1,5E+04	2,5E+04	2,0E+04	2,5E+04
Energía Activación (J/mol)	6,3E+04	1,0E+05	8,4E+04	1,0E+05
K (mol/m ³ *s)	1,1E+00	1,6E-01	1,1E-01	5,3E-02
X	C3H6	C3H4O	C3H4O	C3H6

Constantes	
K1	2,0
K2	4,0
K3	2,0
T' (K)	623,0
R (J/mol K)	8,3
P' C ₃ H ₆ (kPa)	28,1
P' O ₂ (kPa)	13,1
P' C ₃ H ₄ O ₂ (kPa)	6,6

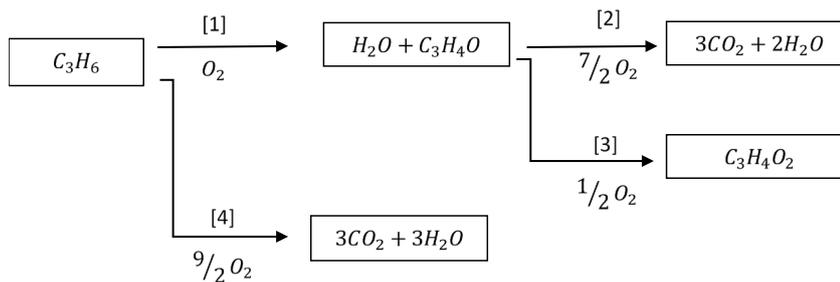
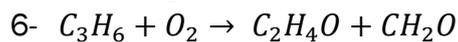
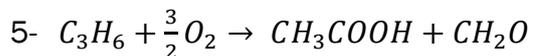


Ilustración 3.1 Modelo cinético de la oxidación parcial de la acroleína

Para completar el modelo anterior se añaden otras dos reacciones, de acuerdo con la bibliografía consultada, otros subproductos derivados del proceso son: el formaldehído, el acetaldehído y el ácido acético. Esta información se va a obtener del informe elaborado por (Li, 2016)

Por lo que se añadirán las siguientes reacciones:



Como no se encontraron datos sobre las cinéticas para estas dos últimas reacciones, se utilizarán las conversiones que se alcanzan en el informe de E. Griffing y M. Overcash. Se selecciona una conversión con respecto al propileno de 0.0025 para la reacción 5 y de 0.015 para la reacción 6. Se observa que estas dos últimas reacciones tienen una baja conversión.

En el apartado en el que se habla sobre el reactor (descripción del proceso) se explicará cómo se simulará cada una de las reacciones.

Catalizadores

Existen numerosas investigaciones acerca de la influencia del tipo de catalizador utilizado en el proceso de obtención de acroleína mediante la oxidación parcial de propileno. Eso se debe a la existencia de múltiples reacciones como se ha visto en el apartado anterior, las investigaciones persiguen la obtención de un catalizador que consiga la selectividad más elevada posible, junto con una conversión también elevada.

De acuerdo con (Fansuri, 2005) los catalizadores más utilizados están formados por bismuto y molibdeno, ya que son los que resultan más activos y selectivos para la formación de la acroleína. Por ello se utilizará este tipo de catalizador. En concreto el catalizador utilizado es $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. De (Bui & Bhan, 2018) se obtiene una densidad de partícula para el catalizador de 3.000 kg cat/ m³ cat.

La vida útil de los catalizadores en este tipo de plantas es de 2 a 4 años según (Rase, 2016).

4. Información sobre la acroleína y el propileno.

Este apartado pretende ser una revisión de las principales características de los dos compuestos más reseñables de la planta: por un lado, está el propileno como reactivo más destacado; por el otro la acroleína, ya que es el producto que se pretende obtener. Se revisarán algunas de sus características principales, usos y especificaciones para su comercialización.

Propileno

La descripción será lo más breve posible, ya que realmente el producto de interés es la acroleína puesto que será su venta que generará ingresos. Sin embargo, también conviene destacar algunos aspectos que hacen del propileno un componente atractivo como reactivo.

Toda la información acerca de sus características físicas se encuentra recogida en la hoja de seguridad en el anexo 5 de “hojas de seguridad”. Todas las sustancias que intervengan en el proceso tienen su hoja de seguridad en dicho apartado.

Según (Wittcoff, Reuben, & Plotkin, 2013) el propileno es la olefina con mayor importancia tras el etileno. Durante muchos años fue un subproducto de las reacciones que terminaba siendo utilizado como combustible, aunque con el paso del tiempo debido a su gran disponibilidad y su reactividad comenzaron a desarrollarse procesos químicos en los que interviniera.

Además (Wittcoff et al., 2013) añade que el precio del propileno históricamente siempre ha sido inferior al del etileno.

Por lo tanto, estaremos utilizando como reactivo un compuesto bastante abundante y con un precio bajo, estas dos características son fundamentales para desarrollar un proceso con margen de beneficios, ya que conviene asegurar la alimentación de la planta, que el coste de alimentarla no sea muy elevado y que dicha alimentación no presente grandes fluctuaciones.

Acroleína

En esta parte se describe la acroleína, el producto final. Se trata de un compuesto de alto valor añadido con multitud de usos. La variedad de usos de la acroleína hace que sea un compuesto con una demanda creciente. En la mayoría de los usos actúa como intermediario en la síntesis de otro producto, sin embargo, existen algunas aplicaciones directas de la acroleína, aunque no sea lo más habitual.

Algunos de sus usos más destacados recogidos en (Wittcoff et al., 2013) son:

- Desinfección de aguas de abastecimiento y aguas cloacales. Debido a su acción bactericida se puede utilizar como desinfectante de aguas que no sean para su posterior consumo.
- Señal de alarma en algunos sistemas de refrigeración, debido a que produce irritación en los ojos y nariz en dos o tres minutos
- Intermediario en la síntesis de colorantes.
- Materia prima básica para la producción de metionina, glicerol o glutaraldehído.
- Producción de compuestos polihidroxicarboxílicos, aplicable en la industria del papel, la cerámica y detergentes, debido a su buena biodegradabilidad y sus buenas propiedades dispersantes.

Para evitar la polimerización de la acroleína y perder el producto, se debe añadir hidroquinona en concentraciones del 0,1 al 0,25 % (en masa). De esta manera se estabiliza la acroleína y es posible almacenarla sin peligro de degradación.

Según un informe de la OMS (Organización mundial de la salud) junto con la Organización Panamericana de la Salud, la acroleína comercial debe presentar una pureza del 95,5 % o más. Entre los compuestos que acompañan a la acroleína pueden estar el agua (en una composición menor o igual al 3 %) y otros compuestos carbonilos, siempre en composiciones menores al 1,5 %.

5. Descripción del proceso y de su simulación

Inicio de la simulación

El objetivo principal de este TFG es diseñar una planta de producción de acroleína, para facilitar su diseño se hace uso de un software de simulación de procesos. Se pretende que la simulación sea lo más representativa posible de la realidad.

La simulación de los parámetros físicos de las especies, junto con la interacción existente entre las diferentes moléculas (equilibrios entre fases) dependerá del tipo de paquete de propiedades que se elija, ya que cada paquete de propiedades utiliza diferentes ecuaciones para el cálculo de las distintas propiedades. Elegir un paquete de propiedades adecuado será la primera tarea de la simulación, este paso es muy importante, ya que en caso de utilizar un paquete de propiedades poco conveniente los resultados finales no serían fiables, además el programa resolvería sin dar errores o fallos lo cual evitaría que nos diésemos cuenta.

Para seleccionar el paquete adecuado se hace uso de la ayuda que presenta ASPEN PLUS, en ella se describe las características y singularidades de cada uno de los paquetes de propiedades. Además, presenta una guía para elegir el paquete que mejor se ajuste a nuestras necesidades (“guidelines for choosing a property method”). Se trata de un cuestionario sobre el tipo de especies químicas que se van a utilizar y las condiciones del proceso, de manera que según las respuestas que elijas te recomendará utilizar un paquete de propiedades determinado.

La primera cuestión que la ayuda plantea es sobre la polaridad de las sustancias que van a intervenir a lo largo de todo el proceso, en esta simulación existirán aldehídos, ácidos carboxílicos y agua, por lo tanto, existe presencia de moléculas polares. La siguiente cuestión es si existen electrolitos en la simulación, en este caso la respuesta es no. Ahora la cuestión es sobre la presión a la que se trabajará, la guía te ofrece dos alternativas: presiones inferiores a 10 bar o presiones superiores a 10 bar. Esta simulación se realizarán operaciones a presiones inferiores a 10 bar. Continuando con el cuestionario, se pregunta si se dispone de los parámetros de interacción entre las especies químicas, en este caso se debe suponer que sí que se tienen, aunque puede ser que en las bases de datos que ASPEN maneja no se encuentren todos los parámetros de interacción. Sin embargo, aunque no se

tuvieran todos, ASPEN puede estimar parámetros de interacción en función de las características de las moléculas. En la siguiente pregunta, se plantea si existe equilibrio líquido-líquido; la acroleína y el agua forman un heteroazeótropo, por lo tanto, existirá equilibrio líquido-líquido en la simulación. En este momento la guía propone el uso de alguno de los siguientes paquetes: NRTL, UNIQUAC o alguna de sus variantes. También nos da la opción de afinar aún más la elección con una última pregunta, en ella se pregunta si existe asociación entre fases, para esta simulación la respuesta será no. Finalmente, la guía propone el uso de alguno de los siguientes paquetes: WILSON, WILS-RK, WILS-LR, WILS-GLR, NRTL, NRTL-RK, NRTL-2, UNIQUAC, UNIQUAC-RK, UNIQ-2, UNIFAC, UNIF-LL, UNIF-LBY o UNIF-DMD.

Se selecciona el método UNIQ-RK, este método utiliza el modelo de coeficientes de actividad de UNIQUAc para la fase líquida, la ecuación de estado de Redlich-kwong para la fase vapor, el modelo de Racklett para el volumen molar de líquido y la ley de Henry para componentes supercríticos.

El modelo UNIQUAC puede describir soluciones no ideales y equilibrios líquido-líquido, para ello necesita tener los parámetros binarios, se debe comprobar que efectivamente se disponen de todos los parámetros, o al menos de los compuestos mayoritarios. En nuestro caso faltan los parámetros de interacción en los que interviene el formaldehído y algunos en los que interviene el acetaldehído; al tratarse de compuestos minoritarios ASPEN estimará los parámetros. Lo siguiente que se debe hacer es indicar a ASPEN que componentes se encuentran dentro del grupo de supercríticos: serán los compuestos con temperaturas de ebullición inferiores al propileno (este incluido), de esta manera ASPEN calculará los equilibrios de las especies incluidas en este grupo mediante la ley de Henry. El grupo de compuestos supercríticos estará formado por: nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y propileno. Al igual que en el caso anterior se deberá comprobar la existencia de los parámetros de interacción entre las especies. En esta ocasión solo se tiene el parámetro de interacción entre el nitrógeno y el propileno. Aunque el nitrógeno sea el componente mayoritario en muchas de las corrientes gaseosas, será necesario indicar al programa que realice una estimación de los parámetros que falta.

Si en alguno de los casos anteriores ASPEN no pudiera obtener los valores de interacción ni de su base de datos ni mediante la estimación, si se pudiera, se deberían obtener experimentalmente dichos parámetros y así obtener los datos para una simulación más correcta. Para indicar a ASPEN que estime los parámetros que faltan hay que ir al apartado "Properties" y pinchar en la carpeta "estimation", en ella indicar que estime todos los parámetros que faltan.

Tras este análisis con la ayuda que ofrece el software se puede comenzar con la simulación, sin miedo a que los resultados sean incorrectos o muy alejados de la realidad.

Reactor

Este apartado explicará las diferentes decisiones que se han tomado en lo relativo al reactor y demostrará que la transformación de propileno en acroleína es un proceso que puede reportar beneficios.

Potencial económico

En este subapartado se demostrará que el potencial económico del proceso es positivo, para ello se tendrá en cuenta el precio del propileno y el de la acroleína, de esta manera se realiza un simple balance entre lo que nos cuesta la alimentación y el beneficio que produce la acroleína. Pese a que se produzcan otros subproductos en la reacción no se tendrán en cuenta en este balance, solo se tendrá en cuenta el producto principal y el reactivo que supone más costes.

Se define potencial económico (PE) como:

$$PE = (\text{Valor de los productos}) - (\text{Coste de los reactivos}) \quad (2)$$

Para calcular el potencial económico se necesitará el precio de la acroleína y el precio del propileno. Estos datos son complicados de encontrar actualizados, pero para este caso valdrá con el valor que tenían hace unos años. El precio del propileno se ha obtenido de la página web de "Intratec" en el apartado de precio de productos (*commodities-price-database @ www.intratec.us*, n.d.) ,acceso en julio 2020, este precio corresponde al año 2007. El valor de la acroleína se obtiene de otro sitio web llamado "zauba" (*import-ACROLEIN-hs-code @ www.zauba.com*, n.d.) en julio 2020, en este caso el precio corresponde a 2014.

Tabla 5.1 Precio y masa molar de propileno y acroleína

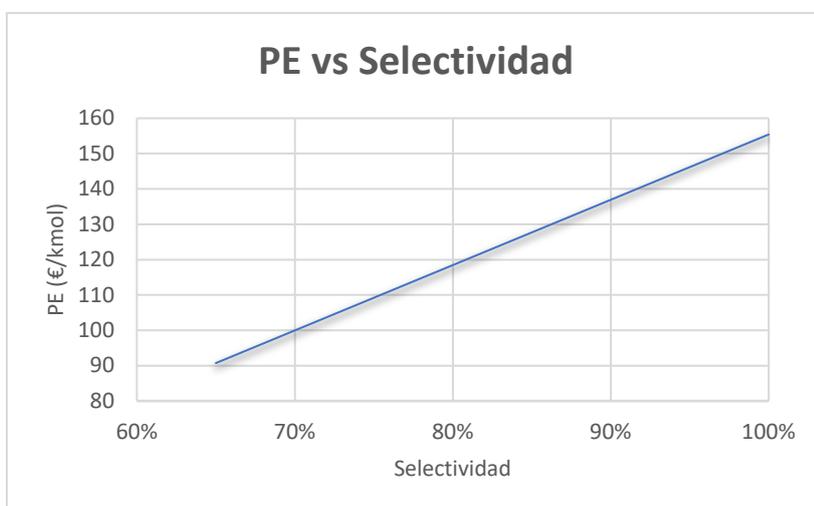
Compuesto	Masa molar (kg/kmol)	Precio (\$/kg)
Propileno (C ₃ H ₆)	42	1,3
Acroleína (C ₃ H ₄ O)	56	3,3

También se deberá tener en cuenta que no todo el propileno se convertirá en acroleína ya que existen otras reacciones competitivas y reacciones de degradación de la acroleína, teniendo en cuenta la selectividad:

$$PE = \left(3.3 \frac{\text{€}}{\text{kg}} \cdot 56 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot \%selectividad \right) - \left(0.7 \frac{\text{€}}{\text{kg}} \cdot 42 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$$

Se da valores a la selectividad para obtener diferentes potenciales económicos. Se observa que efectivamente es un proceso con un potencial económico muy positivo. Este simple análisis indica la posibilidad de diseñar un proceso que genere beneficios, el margen final de beneficios vendrá dado por las diferentes operaciones que se realicen posteriores al reactor.

En la siguiente gráfica se observa el importante impacto de la selectividad sobre el potencial económico, por lo tanto, siempre que se pueda se buscará que la selectividad sea la máxima posible.



Gráfica 5-1 Representación del PE frente a la selectividad

Análisis del reactor

Una vez comprobado que la viabilidad económica del proceso es positiva, se debe seleccionar el tipo de reactor más adecuado para llevar a cabo la reacción, en este caso se tomará de referencia la descripción del proceso que se hace en (Rase, 2016). Debido a que se trata de una reacción fuertemente exotérmica y con elevada energía de activación propone el uso de un reactor multitubular catalítico, con tubos de 2,5 cm de diámetro y entre 3 y 5 m de longitud. La presión de operación debe estar comprendida entre 1,5 y 2,5 bar y la temperatura entre 300 y 400 °C. Más adelante se hablará de la relación de los flujos de alimentación, ya que también será una variable a tener en cuenta en el proceso.

Debido a que el proceso es exotérmico será necesario la utilización de un refrigerante que asegure que la temperatura en el reactor se mantiene constante, de no refrigerar el reactor, la temperatura se dispararía a valores muy elevados. Aún queda un parámetro clave por comentar, el tiempo de residencia, según (Asinger, 1968) puede oscilar entre 0,5 y 1 s, se fijará el valor de 1 s, ya que es el mayor y de esa manera habrá una mayor conversión y la selectividad no disminuye en exceso.

En cuanto a la cantidad de propeno, aire y agua que se utilizan para las primeras simulaciones, se toman unos valores iguales a los utilizados en el proyecto del que se obtuvo la cinética del proceso (Schwenk et al., 1933), 240, 2.131 y 1.784 kmol/h. Más adelante se darán los valores finales que se ajusten con la producción del proceso.

Para simular este tipo de reactor en ASPEN, se debe seleccionar el bloque "Rplug", el cual simula un reactor tubular con flujo pistón. Los parámetros que se deben introducir para definir el reactor son los siguientes:

- Tipo de reactor: se trabajará con un reactor a temperatura constante.
- Temperatura
- Seleccionar reactor multitubular, el número de tubos que tendrá (dependerá del volumen final que se quiera tener), este valor se le dará un primer valor aleatorio hasta que se fije un valor óptimo. Longitud y diámetro de los tubos, de acuerdo con lo anterior tendrán 5 m y 2,5 cm respectivamente.
- Reacciones que se llevan a cabo: se debe introducir la cinética vista en el apartado 3.
- Catalizador: fracción de huecos y densidad de partícula, 0,4 y 3000 kg/m³. Valores obtenidos de (Bui & Bhan, 2018)

Previo al bloque “Rplug” se debe colocar un bloque “Rstoic” que simule las reacciones 5 y 6, de las cuales no se tienen datos cinéticos, en este reactor solo se tiene que introducir la reacción y la conversión que debe tener cada una. Las conversiones son de 0,025 para la reacción 5 y de 0,015 para la reacción 6. De esta manera ya están todas las reacciones introducidas en la simulación

Selectividad

Como ya se vio anteriormente, la selectividad es un parámetro fundamental para maximizar los beneficios en la venta de la acroleína, a partir de la ecuación de velocidad (ec(1)) para las reacciones 1 y 4 (Ilustración 3.1 Modelo cinético de la oxidación parcial de la acroleína) se obtendrá una expresión de la selectividad del proceso, de dicha expresión se observa que la selectividad dependerá de la temperatura y la presión a la que se lleve a cabo la reacción.

$$S_{1-4} = \frac{r_1}{r_4} = \frac{k_1}{k_4} \cdot \exp \left\{ \frac{E_4 - E_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \cdot \left(\frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}} \right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} \right) \right\} \quad (2)$$

$$\rightarrow S = f(T, P)$$

Todos los valores de las constantes de la expresión anterior se encuentran en el apartado 3, cinética del proceso. Cabe destacar que $E_4 > E_1$.

Con la expresión de velocidad de reacción y la de la selectividad se evaluará la influencia de algunas variables que se consideraron importantes: temperatura, presión, relación de flujos en la alimentación y el tiempo de residencia. Se volverá a escribir la ecuación de la velocidad para facilitar la explicación:

$$r_i = \frac{k_i \cdot (1 + k_1 + k_2 + k_3) \cdot \exp \left\{ -\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} \right) \cdot \left(\frac{P_X}{\bar{P}_X} \right) \right\}}{\left(1 + k_1 \cdot \frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}} + k_2 \cdot \frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} + k_3 \cdot \frac{P_{C_3H_4O}}{\bar{P}_{C_3H_4O}} \right)}$$

Temperatura

Se definen dos intervalos de temperatura, esto es debido al término señalado en verde en la ecuación anterior, sabiendo que $\bar{T}=623$. Para cada intervalo se comprobará que influencia tiene aumentar la temperatura en la expresión de velocidad de reacción y en la expresión de la selectividad.

- $T > 623 \text{ K (350 } ^\circ\text{C): } \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) < 0$
 - $\uparrow T \sim \exp\left\{-\frac{E_i}{R} \cdot \uparrow ([-]) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right) \cdot \left(\frac{P_X}{\bar{P}_X}\right)\right\} \sim \uparrow r_i \rightarrow \uparrow X$
 - $\uparrow T \sim \exp\left\{\frac{E_4 - E_1}{R} \cdot \uparrow ([-]) \cdot \left(\frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right)\right\} \sim \downarrow S$

Al aumentar la temperatura, aumenta la conversión (tal y como se esperaba), pero dado que $E_4 < E_1$ la selectividad disminuye.

- $T = 623 \text{ K (350 } ^\circ\text{C): } \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) = 0$
 - $\exp\{0\} = 1 \rightarrow S = \text{CTE}$

Para el caso de $T = 623 \text{ K}$ la diferencia de temperaturas es igual a cero, por lo tanto, el valor de la exponencial es siempre el mismo.

- $T < 623 \text{ K (350 } ^\circ\text{C): } \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) > 0$

En este caso cuanto mayor sea T , la diferencia de temperaturas dará un número positivo cada vez más pequeño, luego se evaluará una función exponencial de números negativos (signo que se encuentra en el interior de la función) cada vez más cercanos al cero.

- $\uparrow T \sim \exp\left\{-\frac{E_i}{R} \cdot \downarrow ([+]) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right) \cdot \left(\frac{P_X}{\bar{P}_X}\right)\right\} \sim \uparrow r_i \rightarrow \uparrow X$
- $\uparrow T \sim \exp\left\{\frac{E_4 - E_1}{R} \cdot \downarrow ([+]) \cdot \left(\frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right)\right\} \sim \downarrow S$

Se repite el comportamiento visto en el primer intervalo, un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la conversión y una disminución de la selectividad.

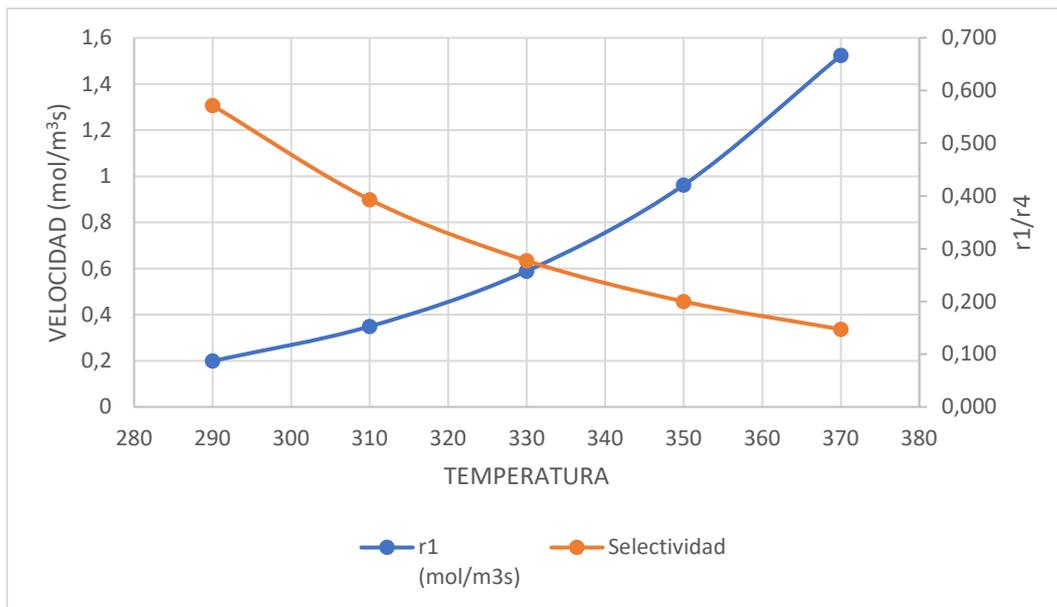
Del análisis anterior se deduce que independientemente del intervalo de temperatura, un aumento de esta se traduce en un aumento en la velocidad de reacción (y por lo tanto en la conversión) y una disminución en la selectividad. Para comprobar que la hipótesis propuesta es correcta se evalúa la velocidad de reacción para las reacciones 1 y 4, se utilizarán diferentes temperaturas y manteniendo constante el resto de los parámetros. Los valores del resto de constantes son:

Tabla 5.2 Valores para la evaluación del efecto de la temperatura en la selectividad y en la velocidad de reacción

Variable	Valor
Presión (kPa)	200
Propileno (kmol/h)	240
Aire (kmol/h)	1100
Agua (kmol/h)	1473

Los valores de los flujos molares se utilizan para calcular la fracción molar de cada componente, luego con la presión total se obtiene la presión parcial de cada compuesto.

Se observó que efectivamente el comportamiento es como el descrito anteriormente, en la gráfica siguiente se representan la velocidad r_1 (mol/m³s) y la relación r_1/r_4 frente a la temperatura.



Gráfica 5-2 Evaluación de la velocidad de reacción y de la selectividad a diferentes temperaturas

El siguiente paso fue comprobar que en ASPEN una variación de temperatura tenía el mismo comportamiento. Para ello, se hace uso de la herramienta “análisis de sensibilidad”, que permite simular el proceso a diferentes temperaturas, manteniendo siempre el resto de las variables constantes.

Antes de realizar el análisis de sensibilidad es necesario hacer uso de otra herramienta de ASPEN, para mantener todas las variables constantes, la variable que va a presentar problemas es el tiempo de residencia, ya que variaciones de presión o temperatura harán que varíe el caudal que alimenta el reactor. Para asegurar que siempre se opera con el mismo tiempo de residencia se crea una especificación de diseño (“Design Specification”), en ella se indica que el tiempo de residencia del reactor sea siempre igual a 1 s y para ello ASPEN varía el valor de la longitud del tubo para obtener siempre el mismo tiempo de residencia.

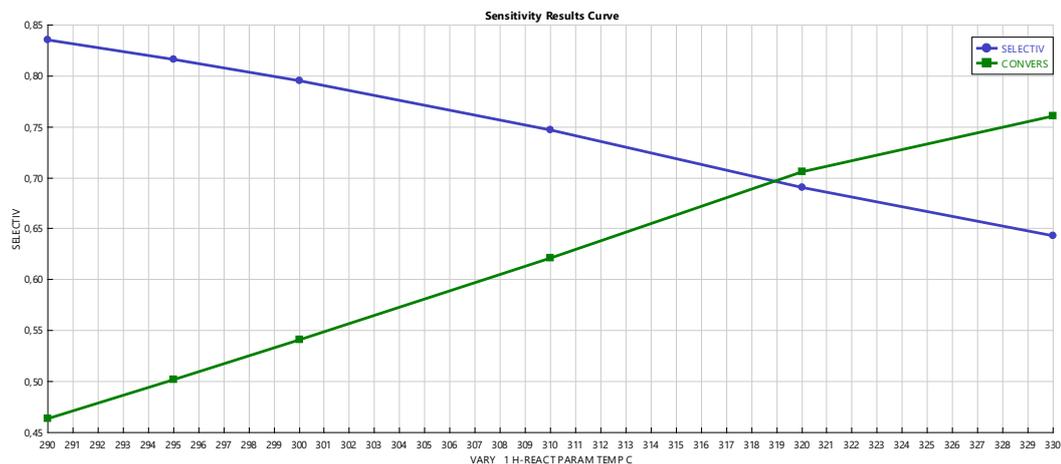
Para realizar el análisis de sensibilidad se debe ir a la pestaña “Model Analysis Tools”, “Sensitivity” y crear un nuevo análisis. Después se indicarán las variables que se desean evaluar y el rango en el que se quieren evaluar, en este caso la variable es la temperatura en el reactor y el rango es entre 290-

330 °C, el catalizador utilizado puede degradarse si se trabaja a temperaturas superiores, por eso no se superarán los 330 °C. Los valores utilizados para este y los siguientes análisis de sensibilidad son:

Tabla 5.3 Valores de las variables utilizados en los análisis de sensibilidad

Variable	Valor
Temperatura (K)	573
Presión (kPa)	200
Tiempo de residencia (s)	1
Propileno (kmol/h)	240
Aire (kmol/h)	1100
Agua (kmol/h)	1473

Como se ve en la siguiente gráfica, el comportamiento es el mismo.



Gráfica 5-3 Análisis de sensibilidad de la temperatura en el reactor

La temperatura mínima recomendada por la bibliografía es de 300 °C, valor para el cual se obtiene una conversión demasiado baja, por eso se selecciona una temperatura de 310 °C, para dicha temperatura la conversión ya toma un valor más elevado sin reducirse mucho la selectividad.

Presión

Se realizará el mismo análisis a las ecuaciones de velocidad y selectividad que se hizo con la temperatura, se ha marcado en verde las partes de la ecuación que se verán afectadas por una variación en la presión.

Velocidad de reacción:

$$r_i = \frac{k_i \cdot (1 + k_1 + k_2 + k_3) \cdot \exp\left\{-\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right) \cdot \left(\frac{P_X}{\bar{P}_X}\right)\right\}}{\left(1 + k_1 \cdot \frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}} + k_2 \cdot \frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} + k_3 \cdot \frac{P_{C_3H_4O}}{\bar{P}_{C_3H_4O}}\right)}$$

Se observa que la afectará tanto al numerador como al denominador, en esta ocasión el análisis es un poco más complicado que para el caso de la temperatura.

- $\uparrow P \sim$ Numerador: $\exp\left\{-\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) \cdot \uparrow \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right) \cdot \left(\frac{P_X}{\bar{P}_X}\right)\right\}$
 - \sim Denominador: $\uparrow \left(1 + k_1 \cdot \frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}} + k_2 \cdot \frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} + k_3 \cdot \frac{P_{C_3H_4O}}{\bar{P}_{C_3H_4O}}\right)$
- } $\downarrow r_i \rightarrow \downarrow X$

Lo habitual es que al aumentar la presión aumentará la conversión. Sin embargo, la presión también afecta al término que controla la adsorción (denominador), es por ello que los resultados son distintos a los esperados.

Selectividad:

$$S_{1-4} = \frac{r_1}{r_4} = \frac{k_1}{k_4} \cdot \exp\left\{\frac{E_4 - E_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) \cdot \left(\frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right)\right\}$$

- $\uparrow P \sim \exp\left\{\frac{E_4 - E_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right) \cdot \uparrow \left(\frac{P_{C_3H_6}}{\bar{P}_{C_3H_6}}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}}\right)\right\} \rightarrow \uparrow S$

Un aumento en la presión debe traducirse en una disminución de la conversión y un aumento de la selectividad.

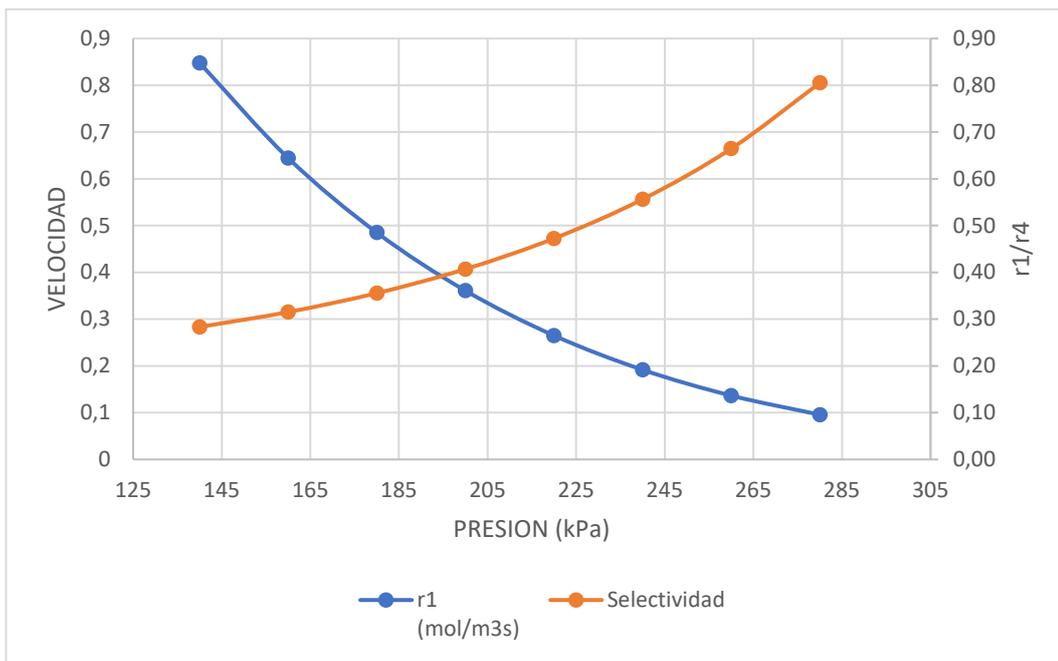
Nuevamente se comprueba en Excel la hipótesis, evaluando la velocidad de la reacción 1 y la selectividad (relación entre las reacciones 1 y 4) para diferentes valores de la presión. Los valores del resto de variables son:

Tabla 5.4 Valores para la evaluación del efecto de la variación de presión en la selectividad y en la velocidad de reacción

Variable	Valor
Temperatura (°C)	300
Propileno (kmol/h)	240
Aire (kmol/h)	1100
Agua (kmol/h)	1473

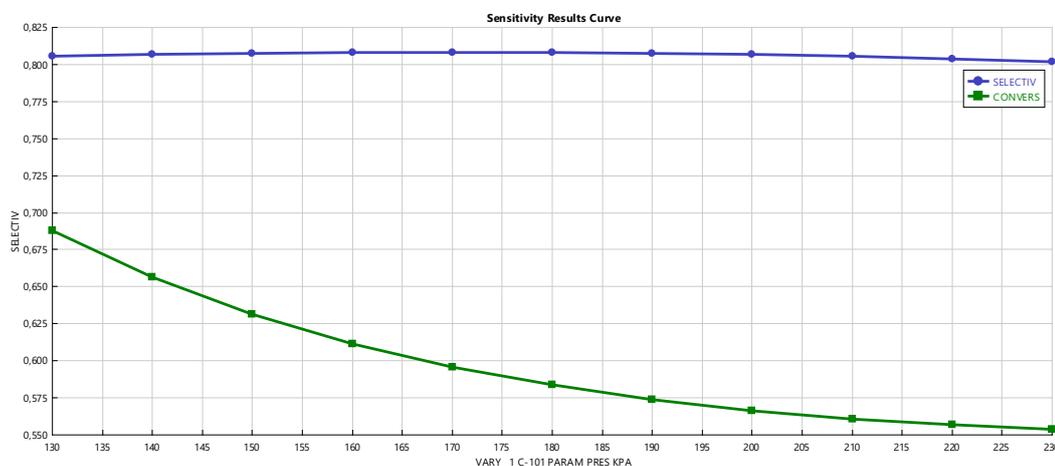
La temperatura en la ecuación de velocidad debe incluirse en grados Kelvin.

La siguiente gráfica representa el comportamiento explicado anteriormente:



Gráfica 5-4 Evolución de la conversión y la selectividad con la presión

Se repite la operación y se realiza un nuevo análisis de sensibilidad, en este caso la variable que tomará diferentes valores es la presión, entre 130 y 220 kPa. En la gráfica siguiente se observa que para 180 kPa la selectividad alcanza su mayor valor, por eso ese será la presión de operación.



Gráfica 5-5 Análisis de sensibilidad de la presión

Se observan diferencias entre los que se expone en el análisis teórico de las ecuaciones y el resultado de la simulación, eso se debe a que a la hora de calcular la selectividad en Excel no se ha tenido en cuenta las reacciones 2 y 3, reacciones que dependen de la concentración de acroleína en la corriente; éstas serán las encargadas de evitar que aumente la selectividad, llegando incluso en ocasiones a hacer que disminuya.

Las reacciones se ven favorecidas en términos cinéticos por bajas concentraciones de sus reactivos, esto es debido a la pérdida de actividad del catalizador al existir una elevada concentración de especies químicas que lo saturan.

Alimentación (R.A y cantidad de H₂O)

Para llevar a cabo la reacción solo se necesita oxígeno y propileno, pero por motivos de seguridad y asegurar un mejor rendimiento, se introducirán ambos reactivos junto a otros componentes inertes, estos serán el nitrógeno y el vapor de agua.

El nitrógeno se introduce en la corriente de aire que también contendrá el oxígeno, una forma de abaratar el aporte de oxígeno necesario y de reducir la concentración de oxígeno y propileno en el reactor. Se debe mantener un exceso de oxígeno para evitar una rápida pérdida de actividad (Rase, 2016).

En cuanto al vapor de agua tiene otras funciones:

- Ayuda a moderar los aumentos de temperaturas que se producirán por la reacción mediante contacto directo con los productos y reactivos del proceso.
- Reducción de la concentración de oxígeno por debajo de los límites de explosión
- Elimina los depósitos de coque que se puedan producir en el catalizador dejando la superficie limpia
- Inhibe la formación de CO₂ mediante el bloqueo de los sitios activos responsables de su formación.
- Mejora la oxidación manteniendo un elevado estado de oxidación y previniendo la formación de fuertes adsorbentes.

El proyecto de la universidad de West Virginia (Schwenk et al., 1933) consultado recomienda que las concentraciones de oxígeno y propileno siempre sean inferiores al 12 %, que se introduzca una cantidad de aire 4,8 veces superior a la de propileno y que la cantidad de agua sea de 7,4 veces mayor que la de propileno. Se evaluará si esas relaciones de alimentación son las óptimas, de no observarse una mejora notable se mantendrían esas relaciones.

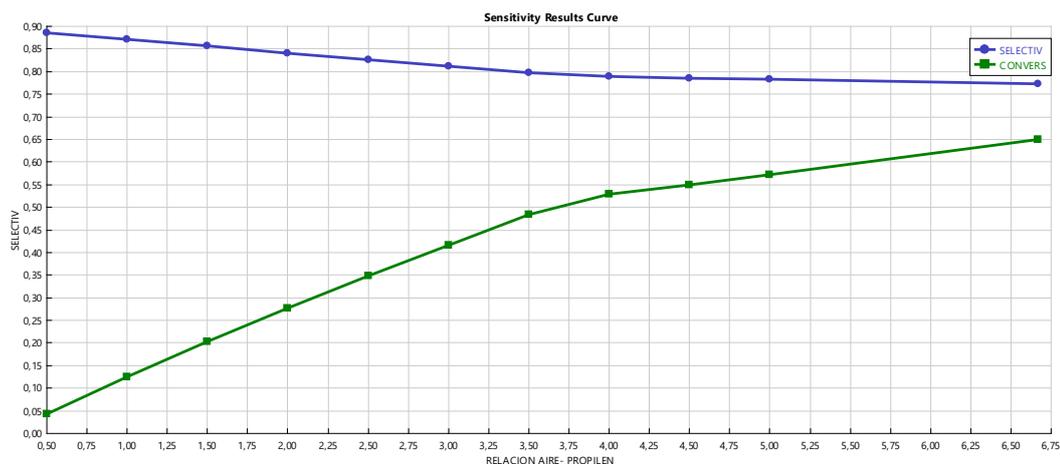
R.A

R.A se refiere a la relación entre los caudales (en mol) del aire y del propileno (sin tener en cuenta el agua).

A medida que haya más oxígeno será mucho más fácil llevar a cabo la oxidación deseada (formación de acroleína) y el resto de las oxidaciones no deseadas. Por lo que un aumento en la cantidad de oxígeno se traducirá en un aumento de la conversión y a su vez en una disminución en la selectividad. Además, como se ha comentado la cantidad de oxígeno está limitada (como la del propileno) por los límites de inflamación.

En este caso solo se realizará el análisis de sensibilidad para comprobar la teoría, para ello se variará la cantidad de aire que entra al reactor y nuevamente se mantendrán constantes el resto de las variables.

Al realizar el análisis de sensibilidad se observa que la reacción se ve favorecida al introducir una cantidad de aire mayor que la de propileno, tal como se esperaba.



Gráfica 5-6 Análisis de sensibilidad de la relación aire-propileno

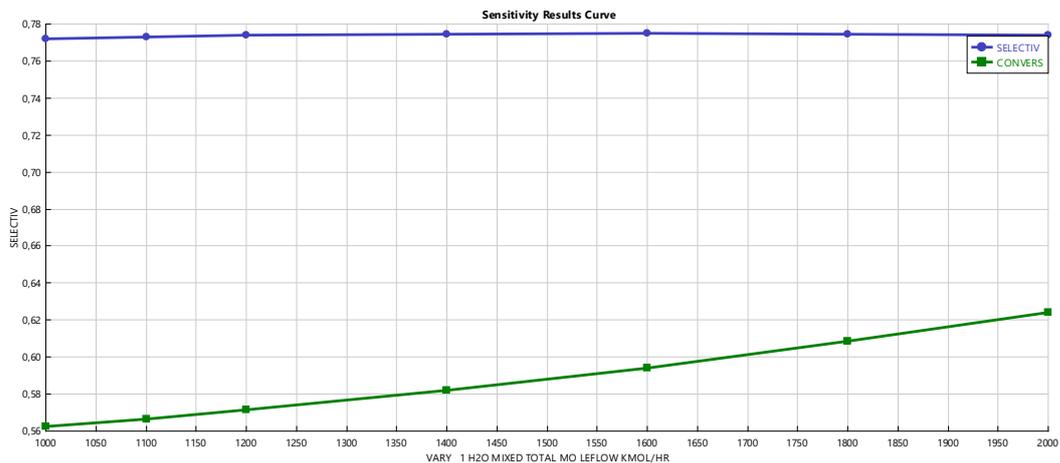
Cantidad de H₂O

Al igual que se ha explicado antes las concentraciones de reactivos bajas favorecen la cinética de las reacciones, al introducir una mayor cantidad de agua lo que hacemos es disminuir la concentración del resto de especies por lo que se obtendrá una mayor conversión.

Además, como se indicó en la primera parte de este apartado, la introducción de vapor de agua favorece la acción del catalizador, ya sea limpiando sitios activos o bloqueando inhibidores.

La selectividad del proceso no variará mucho con la cantidad de agua, ya que las cinéticas no deseadas se compensan con la acción que provoca el agua en el catalizador para que la oxidación deseada sea la que se lleve a cabo.

Un nuevo análisis de sensibilidad respalda lo explicado anteriormente, en este caso se varía la cantidad de agua introducida al reactor, entre 1000 y 2000 kmol/h, teniendo en cuenta que el propileno alimentado es de 240 kmol/h:



Gráfica 5-7 Análisis de sensibilidad de la cantidad de agua alimentada

Tras observar el comportamiento de la selectividad y de la conversión en las gráficas: Gráfica 5-7 y Gráfica 5-8 se puede concluir que las relaciones propuestas inicialmente son adecuadas para el proceso.

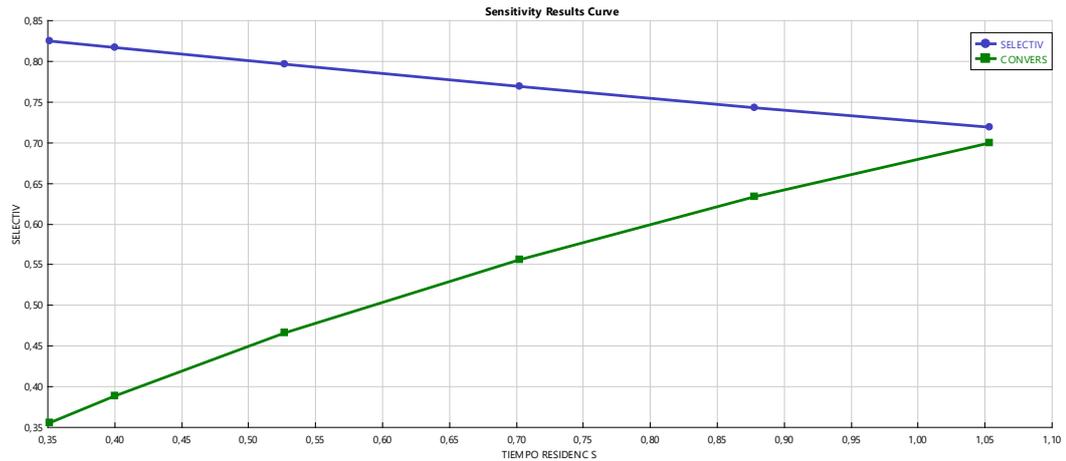
Tiempo de residencia

$$t_r = \frac{V_{reactor}}{\dot{Q}} \quad (4)$$

Un aumento del tiempo de residencia implicará un mayor tiempo de contacto entre reactivos y catalizador, por lo tanto, la conversión aumentará, pero al aumentar la conversión hará que las reacciones 2 y 3 se vean favorecidas y por lo tanto se reduzca la selectividad del proceso.

La evolución de las velocidades de reacción con respecto al tiempo vendrá dada por la variación de la presión de cada uno de los componentes a lo largo del transcurso de la reacción.

En un nuevo análisis de sensibilidad, en el que se varía el tiempo de residencia se observa el aumento en la conversión y la disminución de la selectividad.



Gráfica 5-8 Análisis sensibilidad para diferentes tiempos de residencia

Una vez comprobado que el tiempo de residencia es el adecuado se debe dimensionar el reactor en función de: el tiempo de residencia y el caudal de alimentación, con la ecuación 4 se obtiene el volumen del reactor. La longitud y el diámetro de los tubos está fijado (5m y 2,5 cm), por lo tanto, solo queda conocer el número de tubos necesarios para que el volumen sea igual al necesario.

Sabiendo que el caudal de alimentación del reactor es de 58064 m³/h y el tiempo de residencia es de 1 s, se obtiene un volumen de reactor de 16,12 m³. Luego se necesitan 6572,1 tubos, por lo que el reactor utilizará 6573 tubos.

Resumen de las variables de operación

Tras lo visto en el análisis del reactor se fijan los siguientes valores de operación:

Tabla 5.5 Parámetros con los que opera el reactor en la simulación

Variable	Valor
Longitud tubos (m)	5
Diámetro tubos (cm)	2,5
Número de tubos	6573
Tiempo de residencia (s)	1
Temperatura (°C)	310
Presión (kPa)	180
Propileno (kmol/h)	124,3
Aire (kmol/h)	1109
Agua (kmol/h)	924,8

Tipo de fluido refrigerante

Al tratarse de una reacción altamente exotérmica se requiere de algún servicio auxiliar que sea capaz de mantener el reactor a una temperatura determinada, de no utilizar un refrigerante la temperatura en el reactor aumentaría demasiado.

Se propone utilizar un fluido térmico ya que presenta algunas ventajas frente al vapor:

- Eficacia en la operación: un fluido térmico es más eficaz a la hora de operar que el vapor; los procesos operados con vapor pueden sufrir pérdidas producidas por los cambios de fases o en la desaireación del sistema de refrigeración.
- Corrosión: Los fluidos térmicos presentan una menor corrosión con respecto al agua, lo que permite diseños con tolerancias a la corrosión menores.
- Mantenimiento: los sistemas que operan con vapor requieren mayor mantenimiento.
- Control de temperatura: el paso del tiempo hace que la corrosión presente en los sistemas de vapor complique el control de la temperatura.

El siguiente paso será seleccionar un aceite térmico adecuado, para ello se consulta un catálogo de la empresa DOW, entre todas las posibilidades se selecciona el fluido DOWTHERM Q. La principal característica que se ha observado ha sido el rango de temperaturas de operación, desde -35 a 330 °C y que su temperatura de autoignición sea de 411 °C.

Sección de separación

Esta sección pretende describir las diferentes operaciones de separación que se realizarán para la obtención de una corriente rica en acroleína, en torno a un 95-97 %, como se indica en (Weissermel & Arpe, 2003).

Se parte de una corriente gaseosa a la salida del reactor (310 °C y 180 kPa), dicha corriente está formada en su mayoría por nitrógeno y agua, mientras que la acroleína representa aproximadamente un 4 %.

Se representa el porcentaje de cada componente junto con su temperatura de ebullición a 1 atm, los compuestos están ordenados de mayor a menor volatilidad. De la siguiente tabla se observa que el producto que se pretende obtener se encuentra en la zona de compuestos menos volátiles.

La temperatura de ebullición de cada componente se ha obtenido de ASPEN PLUS.

Tabla 5.6 Fracción molar y temperatura de ebullición (a 1 atm) de los componentes a la salida del reactor

Componente	Fracción molar (%)	Temperatura (°C)
Nitrógeno	38,95	-195
Argón	0,52	-185
Oxígeno	1,83	-182
Dióxido de carbono	2,30	-88
Propileno	2,43	-47
Formaldehído	0,32	-19
Acetaldehído	0,12	20
Acroleína	3,96	52
Agua	48,83	100
Ác. Acético	0,20	118
Ác. Acrílico	0,54	141

Condensador

La primera operación que se propone utilizar es un condensador, con ella se persiguen varios objetivos:

- Eliminación de compuestos menos volátiles: obtener una corriente formada por el ácido acrílico y el ácido acético, de manera que se puedan aprovechar esos subproductos sin necesidad de utilizar separaciones posteriores.
- Reducción de la temperatura de la corriente gaseosa, la eliminación de los compuestos menos volátiles supondrá una reducción en la temperatura de ebullición de la mezcla, obteniéndose así una corriente gaseosa a menor temperatura, lo cual será beneficioso para la posterior absorción.

El condensador se modelará como un bloque “heater”, cuya función es la de disminuir la temperatura de la corriente; seguido de un bloque “flash”, encargado de escindir la corriente inicial en una gaseosa y otra líquida.

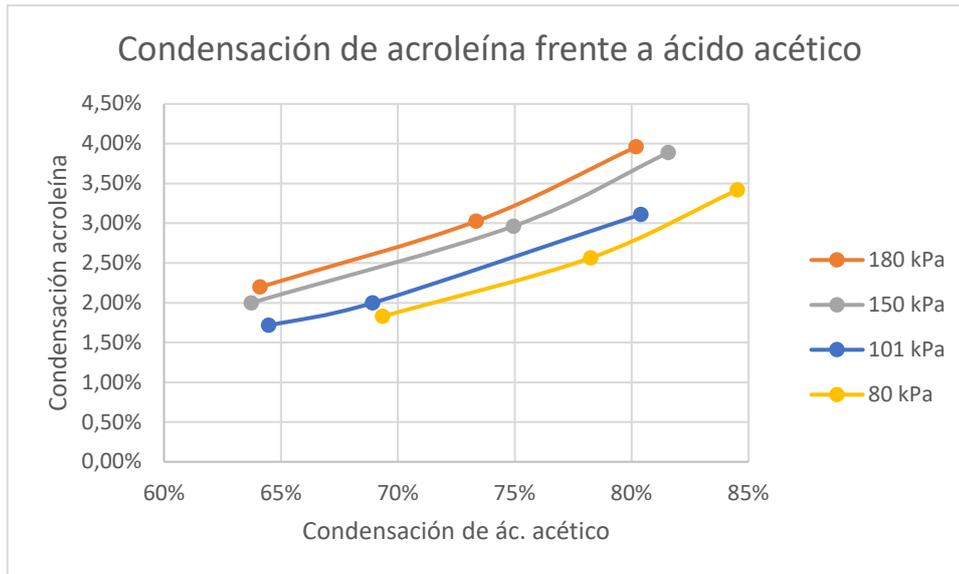
Las variables que se pueden manipular son la temperatura a la que se enfría la corriente y la presión a la que se produce la operación; con esas variables se controlará la cantidad de ácido acrílico (y acético) que condensa. También será necesario tener en cuenta la cantidad de acroleína que condensará, ya que es el producto principal y lo que no se recupere se traducirá en una disminución de los beneficios que se obtienen de su venta.

Se operó el condensador a diferentes presiones, para cada presión se evaluaron tres temperaturas diferentes, para las que la cantidad de ácido acético condensado fuera la misma, con esta prueba se puede comprobar como varía la condensación de acroleína y de ácido acético con la presión. Entre los dos ácidos carboxílicos presentes, se toma de referencia el ácido acético debido a que es el de menor punto de ebullición, por lo tanto, siempre será el que condense en menor cantidad.

Se observó que cuanto mayor fuera la presión de operación, mayor cantidad de acroleína condensaba para una misma cantidad de ácido acético condensado.

Además, también condensa una gran cantidad de agua por lo que nuevamente se encontrarían los ácidos diluidos en una corriente, lo que impide su aprovechamiento sin una nueva etapa de separación.

Se representa el porcentaje de acroleína y ácido acético que condensan con respecto al que se encuentra en la corriente de alimentación del condensador.



Gráfica 5-9 Cantidad de acroleína y de ácido acético que condensan para unas condiciones de presión y temperaturas determinadas

Uno de los objetivos era la obtención de una corriente gaseosa a menor temperatura. Para comprobar si realmente suponía algún tipo de ahorro se realizaron dos valoraciones económicas del absorbedor posterior; operar con el condensador previo y operar sin condensador previo. El absorbedor se evaluó con los parámetros que se indican en apartado de dicho equipo.

En cuanto a las condiciones de operación en el condensador se decide operar a la presión a la que la corriente sale del reactor (180 kPa), porque en caso de operar a una presión mayor sería necesario la utilización de un compresor que aumentaría el coste en equipos y de operación de la planta. Se decide operar de manera que las pérdidas de acroleína sean de un 2,2 %, de manera que exista un compromiso entre condensar una cantidad relevante de compuestos pesados y que no condense demasiada acroleína.

Para realizar las valoraciones económicas se utilizará un indicador financiero, el VAN, para ello se tendrá en cuenta el coste de los equipos, el coste de operación y los ingresos por la acroleína que continúe en el proceso en cada alternativa.

Los resultados obtenidos demostraron que se obtenía un mayor VAN para la alternativa sin condensador; aunque el coste en equipos sea mayor, la cantidad de acroleína que condensa y de la que no se puede disponer como producto final se traduce en una notable pérdida de ingresos, además operar con el condensador da como resultado un proceso con mayor coste.

Para el cálculo del VAN se ha tenido en cuenta un periodo de operación de 10 años, un tipo de interés del 1%, de acuerdo con el tipo de interés libre de riesgo que hay actualmente en España.

Tabla 5.7 Comparativa operar con condensador o sin condensador en términos económicos

	Con condensador	Sin condensador
Coste de equipos (€)	6,72E+05	8,06E+05
Coste de operación (€/año)	3,57E+05	1,30E+05
Beneficio por venta de acroleína (€/año)	1,79E+08	1,82E+08
VAN	1,69E+09	1,72E+09

Finalmente se desestima la utilización de un condensador por no presentar un claro beneficio en el proceso.

Absorbedor

Esta operación pretende retirar la acroleína de la corriente gaseosa. Además de la acroleína se eliminarán otros subproductos de reacción como el acetaldehído y el formaldehído. Para ello se pondrá en contacto la fase gaseosa con una corriente de agua líquida, que actuará como disolvente para absorber los compuestos ya nombrados.

Para modelar un absorbedor en ASPEN PLUS se utilizó un bloque *RadFrac* en el que se debe indicar que no existen ni condensador ni ebullición. Además, en el apartado de convergencia se especificó que la torre actuaba como un absorbedor.

Para comprender mejor que efecto tienen las variables del proceso sobre el absorbedor se utilizará la ecuación de Kremser; esta ecuación se utiliza para operaciones en las que el soluto se encuentra muy diluido (una concentración <10%).

$$N + 1 = \frac{\ln \left[\left(\frac{L}{mG} - 1 \right) \left(\frac{y_{in} - mx_{in}}{y_{ou} - mx_{in}} \right) + 1 \right]}{\ln \left[\frac{L}{mG} \right]} \quad (5)$$

$$\frac{y_{out}}{y_{in}} \leq 1 - 0.99 = 0.01 \quad (6)$$

Además se hace uso de una regla que proviene de la experiencia para el cálculo aproximado del caudal de líquido necesario y recoge (Douglas, 1988).

$$L = 1.4 \left(\frac{\gamma P^{\circ}}{P_T} \right) \quad (7)$$

Las dimensiones del absorbedor también serán variables relevantes para su correcto funcionamiento. La altura del equipo vendrá dada principalmente por la cantidad de etapas que se necesiten y por el tipo de relleno que se seleccione, sobre el relleno a utilizar se hablará más adelante. El diámetro será otro parámetro relevante en la operación, dependerá de la velocidad del gas en el interior de la torre y debe asegurar un adecuado contacto entre las fases sin llegar a operar en el punto de inundación.

Variables

Presión

Aumentar la presión en una operación de absorción tiene los siguientes resultados:

- Aumento de la solubilidad, por lo tanto, disminuirá tanto el número de etapas necesarias, como la cantidad de disolvente necesario para poder realizar la absorción. Para el caso del disolvente necesario se puede observar en la expresión (7) que un aumento de la presión total disminuye la cantidad de disolvente. De la unión de las ecuaciones (5) y (7) vemos que el número de etapas puede mantenerse constante pese a una variación de la presión total, simplemente con variar la cantidad de disolvente.
- El aumento de presión afectará a la corriente gaseosa, ya que al comprimir la corriente ocupará un menor volumen. Es decir, se necesitará un diámetro de torre menor.
- Por lo dicho en los dos puntos anteriores se concluye que al aumentar la presión se puede disminuir el tamaño del absorbedor.

Temperatura

Un aumento en la temperatura vendrá acompañado de la disminución de la solubilidad del soluto en el disolvente utilizado. Por lo tanto, se necesitará un mayor número de etapas teóricas para realizar la separación deseada.

Al aumentar la temperatura también aumentará la presión de vapor de los componentes y de acuerdo con la expresión (7) se requeriría de mayores cantidades de disolvente.

Se concluye que un aumento de la temperatura no favorece la absorción, por ello se pretendía disminuir la temperatura de entrada de la corriente gaseosa en el absorbedor; en cuanto a la influencia sobre el diámetro será mucho menor que la que tiene la presión.

Disolvente

La utilización de diferentes disolventes se ve reflejada en la interacción que existe entre soluto-disolvente, es decir en el coeficiente de actividad. Cuando la mezcla presente un comportamiento más alejado de la idealidad se tendrá valores de γ mayores, por lo tanto, interesa utilizar mezclas lo más ideales posibles, para necesitar una menor cantidad de disolvente.

Resumen

Será conveniente trabajar a la mayor presión posible y a la menor temperatura posible con el fin de reducir la cantidad de líquido necesario para llevar a cabo la operación, además de utilizar equipos más pequeños.

La acroleína y el agua presentan elevados valores para los coeficientes de actividad debido a su comportamiento no ideal, por lo tanto, requiere de una elevada cantidad de disolvente.

Operación

El primer parámetro de operación que se selecciona es el número de etapas, inicialmente se da un valor elevado que asegure la resolución del problema (12 etapas); más adelante se optimizará el número de etapas cuando se hayan introducido el resto de los parámetros. A medida que se aumenten el número de etapas disminuirá la cantidad de disolvente necesario para recuperar una misma cantidad de acroleína, se buscará un valor óptimo para ello.

En este caso las etapas de alimentación tanto de la corriente gaseosa, como del disolvente vienen determinadas por el tipo de operación: la corriente gaseosa se introduce por la parte inferior de la torre, mientras que el disolvente se introduce por la parte superior.

Será necesario decidir la temperatura y la presión de la corriente gaseosa a la entrada del absorbedor. La temperatura será la mínima para la cual la corriente continúe en estado gaseosa, es decir el punto de rocío. Para la presión interesa un valor lo más elevado posible, por lo que se mantendrá la presión a la que abandona el reactor.

Como se indicó al inicio del apartado, el disolvente utilizado será el agua. Los dos principales motivos por los que se seleccionó fueron: su bajo coste y que su uso evitaba la introducción de nuevas impurezas en la corriente. Se utilizará agua a 40 °C, ya que se trata de una temperatura fácilmente alcanzable mediante el uso de una torre de refrigeración, mientras que la presión será la misma que la utilizada para la corriente gaseosa y por tanto para la operación.

Por lo tanto, solo quedaría decidir la cantidad de disolvente a utilizar, este parámetro se calculará mediante un diseño de especificación de la torre, se indicará la cantidad de acroleína que se pretende recuperar en la operación y ASPEN PLUS realizará los cálculos para proporcionar la cantidad de líquido necesaria.

El siguiente paso será decidir la cantidad de acroleína que se recupera, porque cuanto mayor cantidad se pretenda recuperar, mayor será el caudal de disolvente necesario, lo que en último término se traducirá en un aumento en los costes del absorbedor y de la posterior etapa de destilación. Para decidir el porcentaje de recuperación se comparará el coste del absorbedor, con la cantidad de ingresos que se dejaría de percibir en caso de no recuperar el 100 % de la acroleína de la corriente gaseosa.

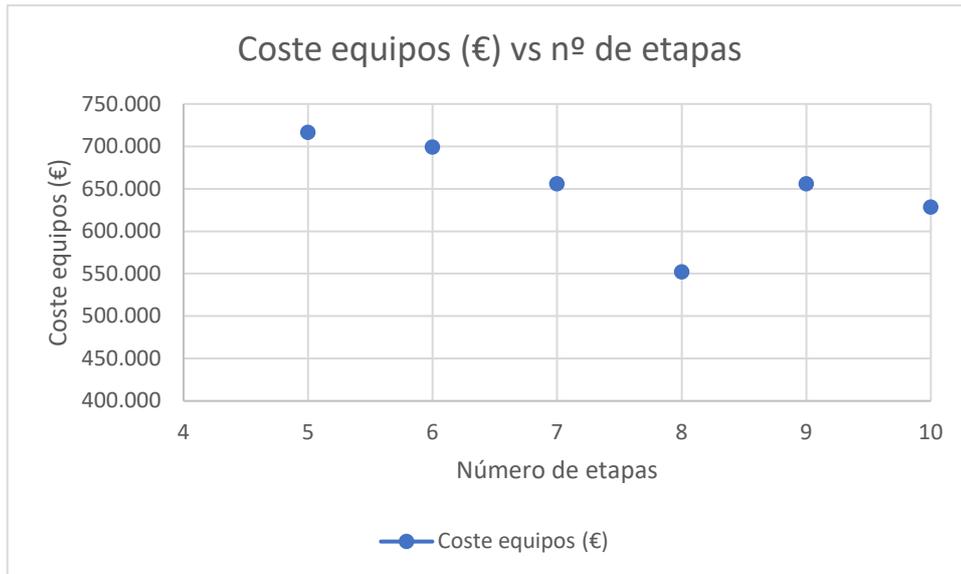
Se observó que al variar la cantidad de acroleína recuperada no se producía ninguna variación en el coste del absorbedor, por lo tanto, para poder obtener mayores beneficios se recupera el 99,9 % de la acroleína.

Finalmente se procederá a la optimización del número de etapas de la torre. Como ya se dijo un mayor número de etapas requiere de menor cantidad de disolvente, pero de un equipo más costoso. Para encontrar un punto óptimo se evalúa:

- Costes fijos del absorbedor: Se pretende encontrar un coste mínimo para algún número de etapas.

Las condiciones de operación del absorbedor serán las seleccionadas hasta el momento, variando el número de etapas.

Se observó que existe un mínimo de costes de equipo para un absorbedor con 8 etapas.



Gráfica 5-10 Coste del absorbedor en función del número de etapas

Relleno

Se utilizará una torre de relleno para llevar a cabo la absorción, alguna de las ventajas que presenta son:

- El relleno proporciona un contacto extra entre las fases líquida y gaseosa.
- La eficiencia para alturas iguales de torres de platos aumenta con el relleno
- Se obtienen torres más pequeñas.
- Los rellenos proporcionan menores caídas de presión que los platos.
- Los rellenos son apropiados cuando se trabaja con cantidades elevadas para asegurar un buen mojado del relleno.

Para la simulación del relleno se utilizará la pestaña *columns internals*, en ella se debe crear una nueva sección e indicar las etapas que están comprendidas en dicha sección, en este caso todas las etapas se incluyen en la sección.

Las dos primeras decisiones que se tomarán son el tipo de relleno que se va a utilizar, basándose en (Perry, R.H., Green, 2004), se decide utilizar un relleno tipo "random" ya que se trata del tipo de relleno más utilizado para la industria, además de tratarse de una solución más económica. La segunda decisión que se tomará es el tamaño del relleno, según el (Coulson, Richardson, Backhurst, & Harker, 1994), para columnas de tamaño superior a 0.9 m se recomienda el uso de rellenos de un tamaño comprendido entre los 50 y los 75 mm.

Por último, se debe indicar el valor de HETP (altura equivalente por plato teórico). En (Perry, R.H., Green, 2004) se recoge una expresión que relaciona el área específica del relleno con la HETP adecuada para el diseño. La expresión la proviene de Kister and Larson y está recogida en (Schweitzer, 1988).

$$HETP = \frac{93}{a_p} \quad (8)$$

Los tipos de rellenos que se van a evaluar serán: Pall y Raschig, por ser dos de los tipos más habituales.

Los parámetros que se utilizarán para seleccionar el relleno final serán:

- Diámetro de la torre: se buscará el menor tamaño de torre que realice la separación de una manera adecuada.
- Área específica del relleno: se buscará un valor elevado que mejore la interacción entre líquido y gas.
- Caída de presión por unidad de longitud: de acuerdo con la bibliografía (Coulson et al., 1994) se ha de trabajar con una caída de presión por unidad de longitud que este entre 15 y 50 mm de agua por metro de relleno.
- Espacios vacíos por unidad de volumen: se buscar maximizar este valor, para minimizar la resistencia del gas al ascender por la columna.

Tabla 5.8 Comparación de los rellenos propuestos

Relleno		Diámetro (m)	Caída de presión/altura (mm agua/m)	Caída de presión total (kPa)	Área específica (m ² /m ³)	Fracción de espacios vacíos	HETP (m)
Tipo	Tamaño (mm)						
Raschig	50	4,04	27,84	1,09	0,92	0,74	1
Pall	50	3,38	13,73	0,54	1,15	0,96	0,8

A la vista de los resultados de la tabla anterior se selecciona un relleno tipo Pall de 50 mm, aunque la caída de presión este un poco por debajo de los límites, porque son valores orientativos.

Una vez seleccionado el relleno se comprobó que la sección donde se recoge la hidráulica de la columna funciona adecuadamente y no existen errores.

Sección de destilación

Introducción

Una vez se ha separado la acroleína de la corriente gaseosa será necesario eliminar los compuestos que también fueron absorbidos. El principal problema que existe para purificar la acroleína es la presencia de un heteroazeótropo formado por el agua y la acroleína.

Para romper dicho heteroazeótropo será necesario operar en dos columnas a diferentes presiones. En la primera se consigue eliminar el agua en exceso (junto con otros compuestos más pesados), de manera que se llega a una concentración cercana a la azeotrópica; con la segunda columna a una presión más elevada se consigue obtener la acroleína pura y un segundo azeótropo con composición diferente al de la torre anterior.

Para diferenciar las dos concentraciones del azeótropo a cada presión se denominará azeótropo de baja presión al obtenido en la primera torre y azeótropo de alta presión al que se obtiene junto a la acroleína pura.

Con el diagrama T-xy se confirma la presencia de un heteroazeótropo; también se observa que la separación propuesta es viable, ya que al variar la presión se desplaza la composición del azeótropo, permitiendo poder obtener acroleína pura.

Las curvas inferiores corresponden a la separación a baja presión, mientras que las curvas superiores son las correspondientes a la operación a una presión superior.

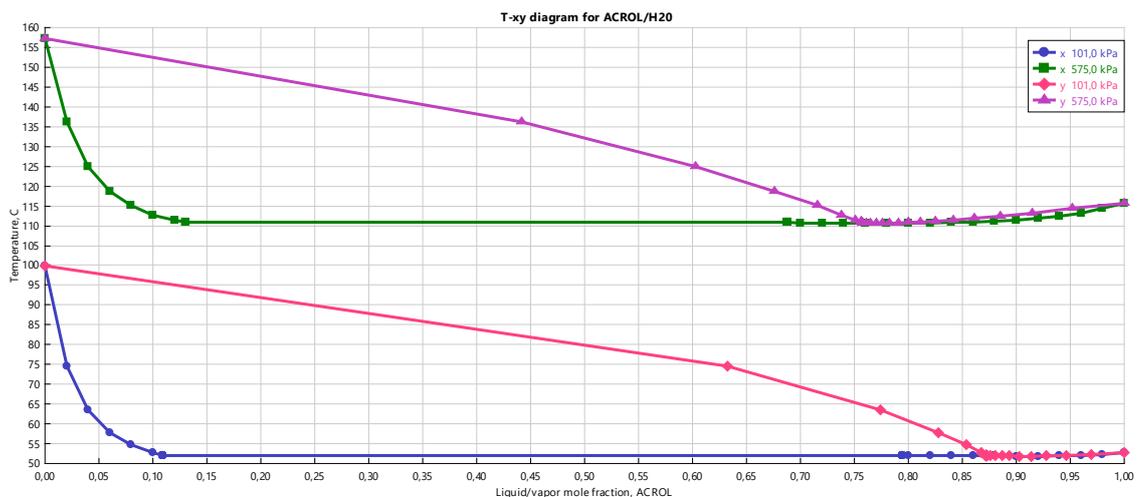


Ilustración 5.1 Comparativa de las curvas T-xy de la acroleína y el agua a dos presiones diferentes

Sin embargo, también se deben eliminar otros subproductos de reacción más volátiles que la acroleína (formaldehído y acetaldehído), esta separación se realizará entre las dos torres descritas anteriormente.

Por último, hay que destacar la necesidad de recircular el azeótropo de alta presión para poder recuperar la mayor cantidad de acroleína posible, para ello se llevará el azeótropo de alta presión a la primera columna de destilación, no sin antes haber disminuido su presión mediante el uso de una válvula.

Primero se simularán las columnas de destilación con parámetros que permitan a ASPEN resolver todas las operaciones. A partir de esa primera resolución inicial se irá decidiendo los valores finales para diferentes parámetros como número de etapas, etapa de alimentación, relación de reflujo...etc.

Primera destilación (T-102)

El objetivo de la primera columna de destilación es la eliminación del agua en exceso de la corriente de salida del absorbedor, también se eliminarán los ácidos carboxílicos. Con esta separación se consigue alcanzar concentraciones cercanas al azeótropo de baja presión, además de reducir el coste de operación y equipos posteriores al disminuir de manera notable el caudal de la corriente a tratar.

Para simular una columna de destilación en ASPEN se utiliza un bloque *Radfrac*, se selecciona un condensador parcial, esta decisión se debe a que la presencia de volátiles hace que la temperatura de ebullición del destilado sea muy baja y así se consigue operar a una temperatura mayor (50°C). Además, se escoge un ebullidor tipo *kettle*.

También se debe indicar al programa que calcule la presencia de tres fases en el equipo.

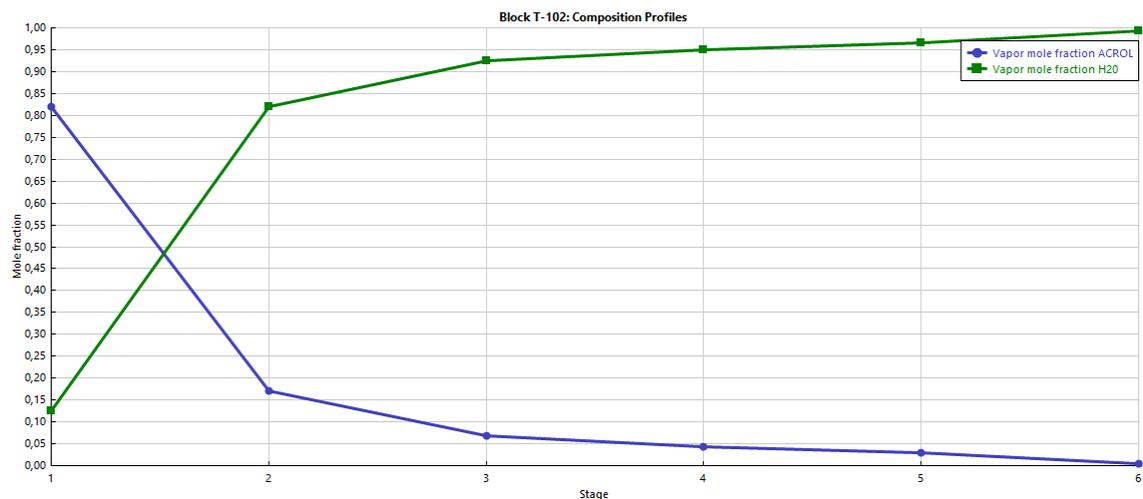
Se parte de una primera aproximación en la que la columna tiene 12 etapas, una relación de reflujo de 5 y una relación destilado-alimentación de 0,0083. El último valor se obtiene del balance de materia, es la suma de las fracciones molares que representan los volátiles, la acroleína y el agua que formará parte del azeótropo.

Primero se decide el número definitivo de etapas que tendrá el equipo, junto con la etapa de alimentación de la corriente proveniente del absorbedor y la proveniente de la recirculación. Ambas se introducirán en la columna como líquidos saturados, por ello será necesario el uso de intercambiadores de calor.

Número de etapas y etapas de alimentación

El número de etapas se seleccionan mediante el uso de un diagrama que proporciona ASPEN PLUS, en él se representa la concentración del compuesto deseado (o compuestos) frente al número de etapas. Con este diagrama se busca que exista una variación de la concentración de cada compuesto en cada etapa, evitando así utilizar etapas de más o de menos. El criterio seguido en esta columna será idéntico en las siguientes. Para la obtención del diagrama se debe acceder a la pestaña “column design” y en ella seleccionar el diagrama de composición.

Se obtuvo un equipo de seis etapas, con alimentación en la etapa cinco de la corriente proveniente del absorbedor y en la etapa dos de la corriente de recirculación. El criterio para seleccionar la etapa de alimentación consiste en alimentar cada corriente en una etapa con composición similar, criterio que se seguirá durante todo el proyecto.



Gráfica 5-11 Composición en cada etapa de la columna

Presión

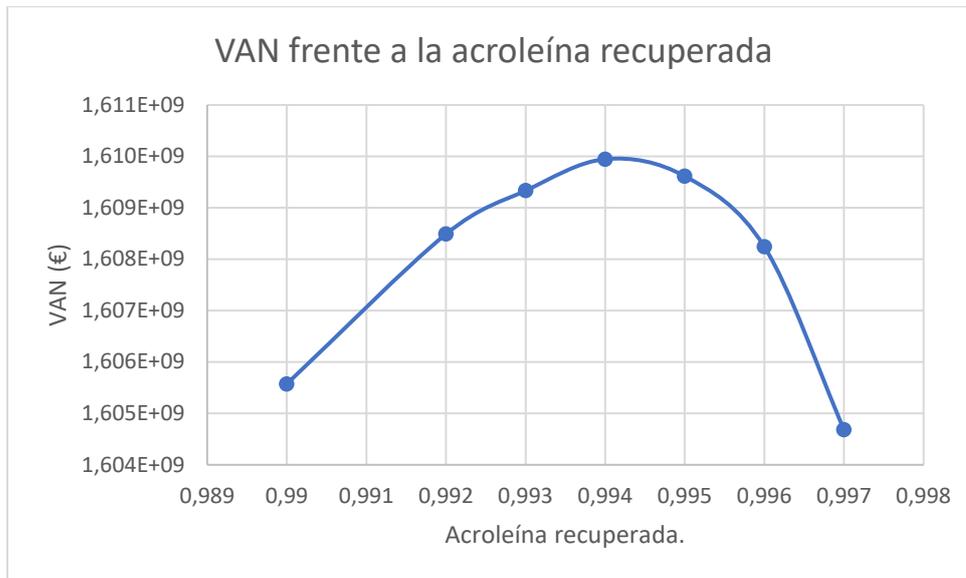
Se opera la columna a presión atmosférica, la reducción de presión se debe a que de esta manera se consigue eliminar más agua y obtener así un azeótropo más concentrado en acroleína.

Relación de reflujo y relación destilado-alimentación

La relación de reflujo se calculará mediante un diseño de especificación, en él se calculará una relación de reflujo que consiga una recuperación de acroleína concreta. Para saber dónde se encuentra el punto óptimo de recuperación de acroleína se evaluará el VAN de la columna de destilación T-102 para diferentes valores de recuperación de acroleína. La recuperación de acroleína se define como: la cantidad de acroleína que abandona la columna por el destilado respecto a la cantidad que entra en la columna.

Se utilizará un interés del 1 %, un plazo de 10 años y como entradas y salidas se considerarán los costes iniciales de los equipos, los costes de operación de los equipos y los beneficios por la venta del producto.

Cuanto mayor sea la recuperación de acroleína, mayor será el beneficio por la venta de producto; pero también será mayor la relación de reflujo necesaria, por lo tanto, costará más operar el equipo. Se encontró un máximo de los beneficios para una recuperación de 0,994. Para obtener esa recuperación se necesita una relación de reflujo de 20,08.



Gráfica 5-12 VAN frente a la cantidad de acroleína recuperada en la columna

Una vez se ha determinado la cantidad de acroleína recuperada se puede conocer la cantidad de agua mínima que puede abandonar la torre como destilado. Dicha cantidad se calcula haciendo uso de la concentración del azeótropo.

Para operar a una determinada relación de destilado-alimentación se utiliza un diseño de especificación, en él se calculará la relación destilado-alimentación

que consiga que la cantidad de agua en el destilado sea la correspondiente a la concentración azeotrópica.

Se obtiene que el agua que debe abandonar la torre como producto de colas es del 99,92 % de la de alimentación (teniendo en cuenta ambas alimentaciones), para el que se obtiene una relación destilado-alimentación de 0,0073.

Platos

Todos los equipos de destilación del proceso se llevarán a cabo en columnas de platos. Para incluir los platos en el bloque *Radfrac* se debe acceder a la pestaña de *column internals* y en ella crear una nueva sección que irá desde la etapa dos hasta la etapa cinco. En esta sección no se incluyen las etapas correspondientes al condensador y al ebullición.

El tipo de plato seleccionado es *sieve*, entre sus características:

- Elevada capacidad y eficiencia.
- Bajo: coste, mantenimiento, tendencia a ensuciarse y efectos de la corrosión.

Para mejorar el contacto entre las fases se aumenta el número de pasos, para ello es necesario conocer el diámetro de plato (ASPEN PLUS lo calcula y es de 3,6 m). De acuerdo con (Perry, R.H., Green, 2004) para diámetros de plato comprendidos entre 1,5 y 4 m recomienda no colocar más de tres pasos. Además, desaconseja utilizar tres pasos por la no simetría de las bajantes entre las etapas.

La siguiente imagen de (Perry, R.H., Green, 2004) muestra la diferencia entre el número de pasos utilizados para cada plato y como los números impares no presentan simetría en el momento de unir las corrientes en las que se separa el caudal. El caso de cuatro pasos presenta una simetría parcial.

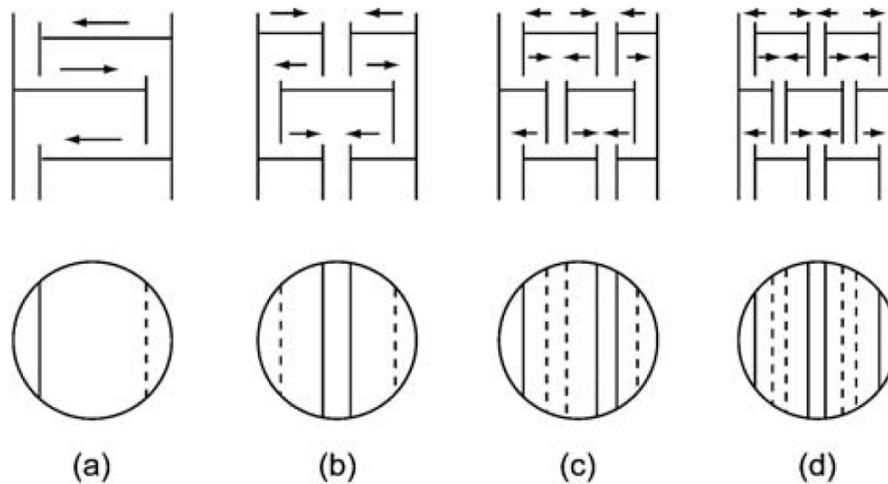


Ilustración 5.2 Comparación entre la diferencia entre el número de pasos por plato. Fuente: Perry

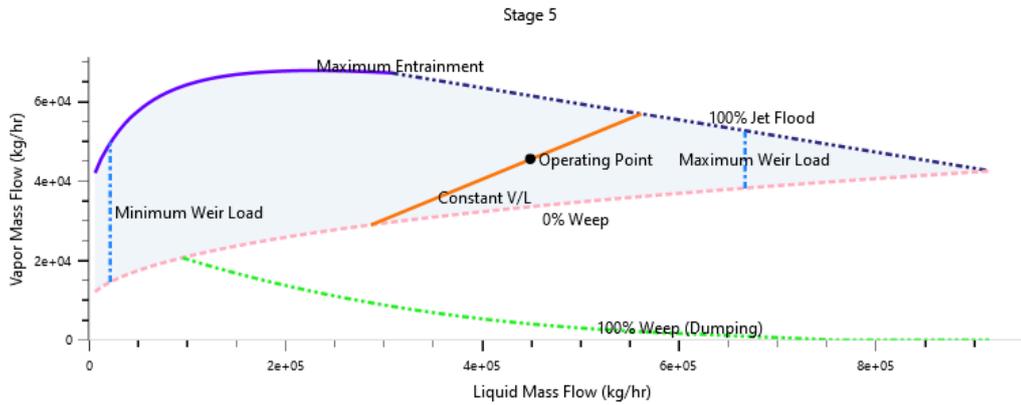
El resto de las medidas de los platos son calculados por ASPEN PLUS.

En el apartado de *column internals* también se recoge un estudio hidráulico de la torre que asegure su correcto funcionamiento, para evitar inundación o goteo en los platos, entre otros problemas.

A continuación, se muestra un ejemplo de una de las etapas de la columna. En la gráfica se representa el flujo másico de vapor (eje y) frente al flujo másico de líquido (eje x) en la etapa cinco. Se puede ver la zona delimitada en la que la operación es adecuada. Los límites de operación son:

- “Jet flood”: Se da cuando la espuma formada en un plato entre el líquido y el vapor alcanza el plato siguiente.
- “Maximun entrainment”: Se produce el arrastre del líquido por un exceso de la cantidad de vapor.
- “Weep/dumping”: Causado por un bajo flujo de vapor, el gas es incapaz de sostener el líquido en el plato, por lo que se produce goteo. Si el goteo fuera muy intenso se produciría el “dumping”, que consiste en que todo el líquido termine en el fondo de la columna.
- “Minimum or maximun weir load”: Se refiere a la carga mínima y máxima que puede existir en la bajante del líquido entre cada etapa.

Se observa que el punto de operación se encuentra en dentro de los límites de operación, por lo tanto, se trata de un diseño correcto.



Gráfica 5-13 Flujo másico de vapor frente a flujo másico de líquido para la etapa 5

Al acceder a dicha pestaña ASPEN indica que existe una zona de la torre que no funciona como debería, en concreto indica que la velocidad en ese plato es demasiado elevada y sugiere aumentar el espacio entre los platos para corregir el error, se aumenta la distancia de 0,8 m a 1 m y se soluciona el problema.

Se presentarán dos imágenes comparando el antes y el después de la corrección. En ellas aparece una columna dividida en etapas, las etapas azules indican que el funcionamiento es correcto. Mientras que el color amarillo indica que hay algo que no funciona correctamente. En la imagen de la izquierda se aprecia que existe un error en la etapa cinco y en la imagen de la derecha el error está corregido. Este análisis hidráulico se debe hacer para todos los equipos simulados con un “Radfrac”.

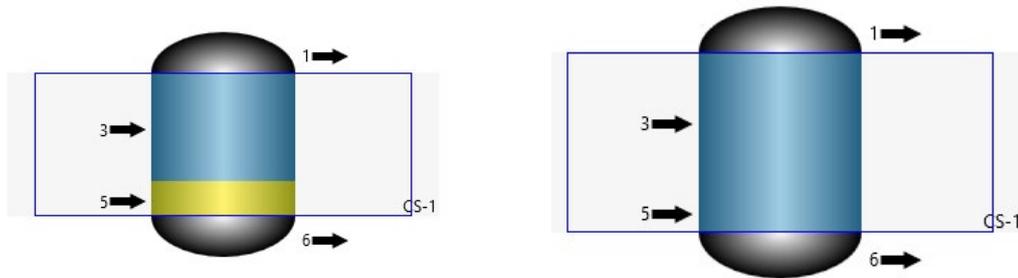


Ilustración 5.3 Comparación del estado de las etapas antes y después de aumentar la distancia entre platos.

Segunda destilación (T-203)

El objetivo en la segunda columna de destilación será eliminar el formaldehído, el acetaldehído y posibles restos de otros compuestos volátiles, como productos de cabezas; dejando la acroleína y el agua como productos de colas. Esto se hace para poder cumplir las especificaciones del producto final y tener una corriente con una cantidad de acroleína superior al 95 %. Además, la presencia de volátiles hace que la corriente tenga un punto de ebullición inferior al de la acroleína, de manera que a temperatura ambiente dicha corriente se encuentra en estado gaseoso, cuando debería estar en estado líquido.

Nuevamente se selecciona un bloque “Radfrac” que opere con condensador parcial, se pueden eliminar los volátiles en estado gas, así se evita operar a temperaturas muy bajas. Junto con un ebullicidor tipo kettle. Otra vez se indica la presencia de tres fases al programa, para que realice los cálculos necesarios.

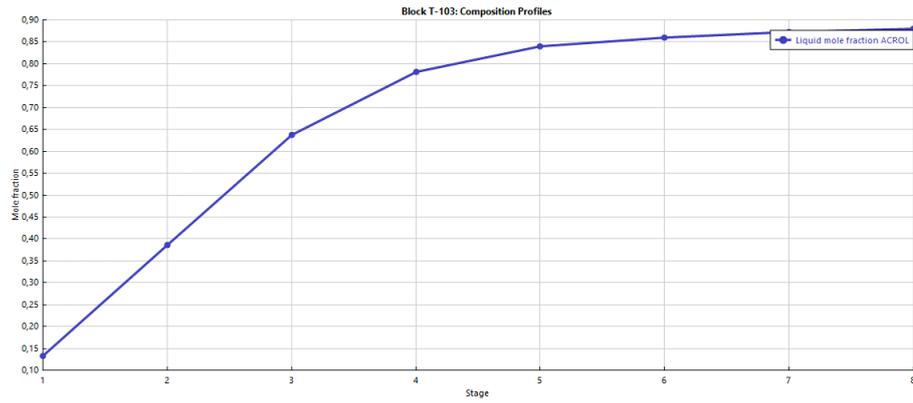
Se parte de un equipo con 10 etapas, una relación de reflujo de 5 y una relación destilado-alimentación de 0,09. Esta es una primera aproximación que se deberá afinar para obtener un equipo óptimo.

El primer parámetro que se optimizará será el número de etapas y la etapa de alimentación.

Número de etapas y etapa de alimentación

Nuevamente se hará uso del diagrama que representa la concentración en cada etapa del equipo. Se buscará que en cada etapa exista un cambio de concentración para que no haya etapas que sobren. Además, la alimentación se introducirá en la etapa que tenga una composición similar, en esta ocasión con una temperatura ligeramente superior a la de líquido saturado, porque dicha temperatura es demasiado baja.

Se llega a un equipo con 8 etapas y con la etapa de alimentación en el plato 5.



Gráfica 5-14 Composición de acroleína por etapas

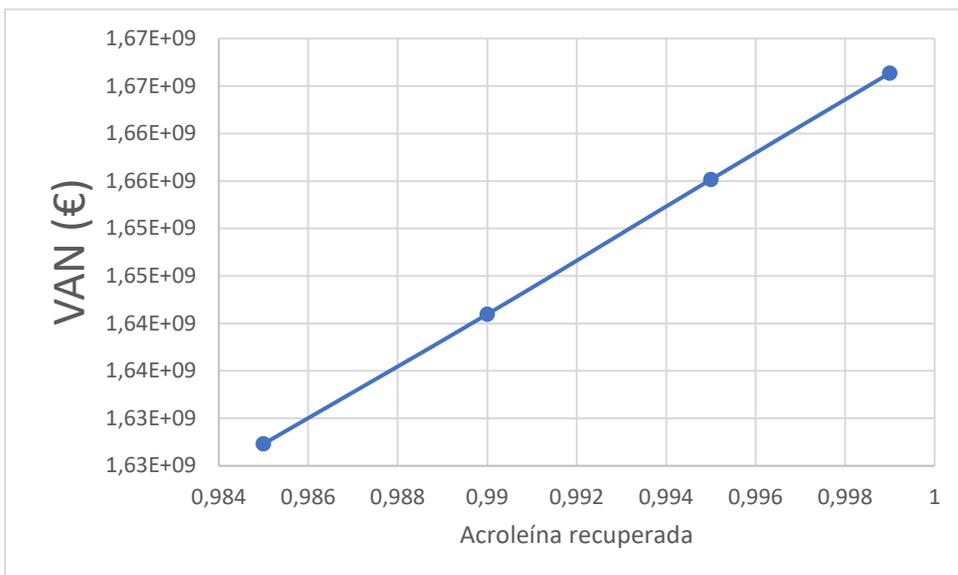
Presión

Se continúa operando a presión atmosférica.

Relación de reflujo y relación destilado-alimentación

Se crea una especificación de diseño que haga operar la columna con una relación de reflujo que consiga recuperar una cierta cantidad de acroleína por las colas, se darán diferentes valores de recuperación de acroleína y se evaluará el VAN teniendo en cuenta: los costes del equipo, los costes de operación del equipo y los beneficios por la acroleína recuperada.

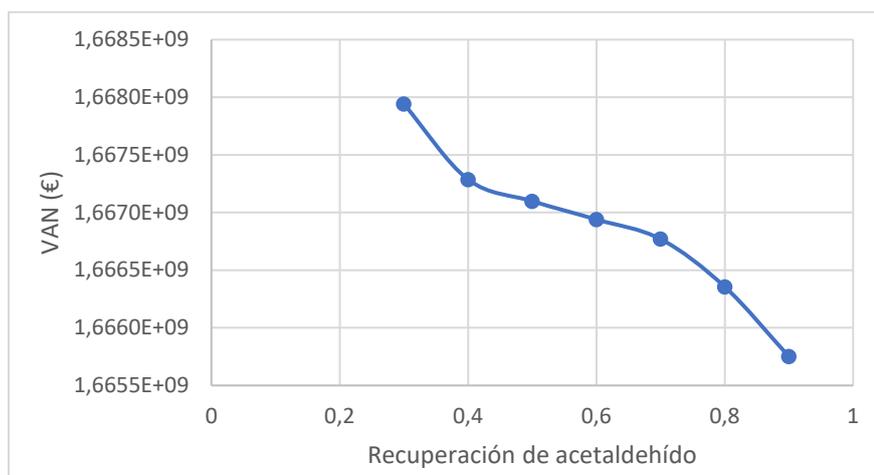
En la siguiente gráfica se observa que es recomendable recuperar la mayor cantidad de acroleína posible, como recuperar un 100 % es imposible, se selecciona recuperar un 99,9 %.



Gráfica 5-15 Evaluación económica de recuperar diferentes cantidades de acroleína (siendo 1 la recuperación total)

El siguiente parámetro que se selecciona es la relación destilad- alimentación, nuevamente se creará un diseño de especificación. ASPEN calculará la relación destilación-alimentación en función de la cantidad de acetaldehído que se quiera recuperar por cabezas. Se utiliza el acetaldehído ya que tiene la temperatura de ebullición más cercana a la acroleína y será el que presente mayor dificultad para su separación.

En la siguiente gráfica se observa que cuanto mayor cantidad de acetaldehído se elimine como destilado, menor beneficio se obtiene, por lo tanto, solamente se eliminará un 50 %, ya que con eso será suficiente para eliminar gran parte del formaldehído y suficiente acetaldehído para obtener una corriente de gran pureza en acroleína y agua.



Gráfica 5-16 VAN frente a la recuperación de acetaldehído como producto de cabezas

Con lo expuesto anteriormente se obtiene una relación de reflujo de 19,208 y una relación destilado-alimentación de 0,043.

Platos

Nuevamente se consulta la pestaña de “column internals”, se realizan los mismos pasos que para la columna T-202 y se crea una nueva sección para el equipo T-203 que comprenda desde la etapa 2 a la 7, con un tipo de plato “SIEVE” y un único paso.

En esta ocasión los resultados hidráulicos no presentan errores por lo que no será necesario modificar ninguno de los datos geométricos de la torre.

Tercera destilación (T-204)

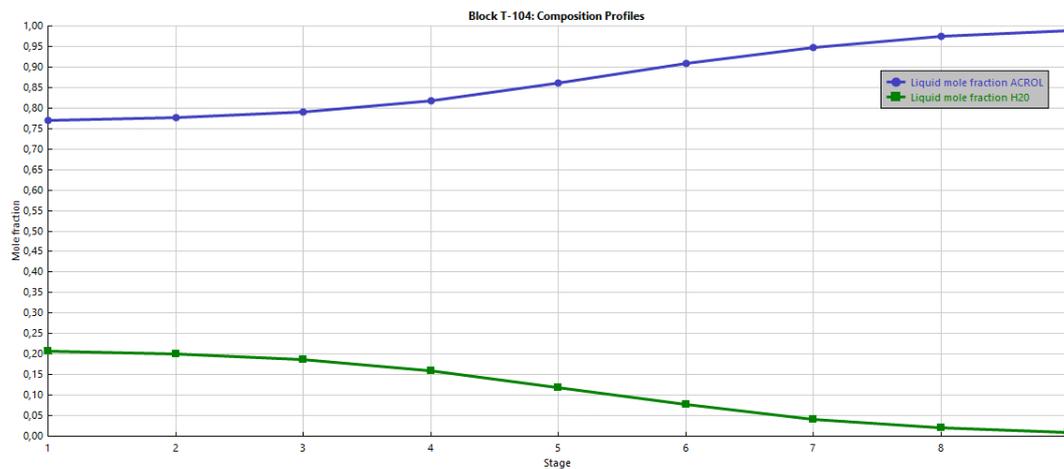
Esta es la última columna del proceso, en ella se recuperará la acroleína como producto de colas, mientras que como destilado se obtiene una mezcla de acroleína y agua, con la composición correspondiente al azeótropo de alta presión. Para poder romper el azeótropo se opera a una presión superior a la de la columna anterior, más adelante se justificará la selección de una presión de operación.

La columna se simula con un bloque “Radfrac”, esta vez el condensador será total y el ebullición tipo “kettle”. En esta ocasión, también se debe indicar la presencia de tres fases en el equipo.

Se seleccionan 12 etapas, una relación de reflujo de 8 y una relación colas-alimentación (C.A) de 0,5. De nuevo a partir de ellos se buscarán otros valores óptimos.

Número de etapas y etapa de alimentación

Otra vez se utilizará el diagrama que muestra las concentraciones por etapas, el resultado es un equipo de 9 etapas, alimentada en la etapa 5, a temperatura de líquido saturado.



Gráfica 5-17 Concentración de acroleína y agua por etapas en T-204

Relación de reflujo y relación colas-alimentación (C.A)

Se crea un diseño de especificación que calcule una relación de reflujo que permita obtener un producto de colas con un 98 % de pureza (en mol) de acroleína. Se selecciona ese valor porque se considera suficiente para tener un

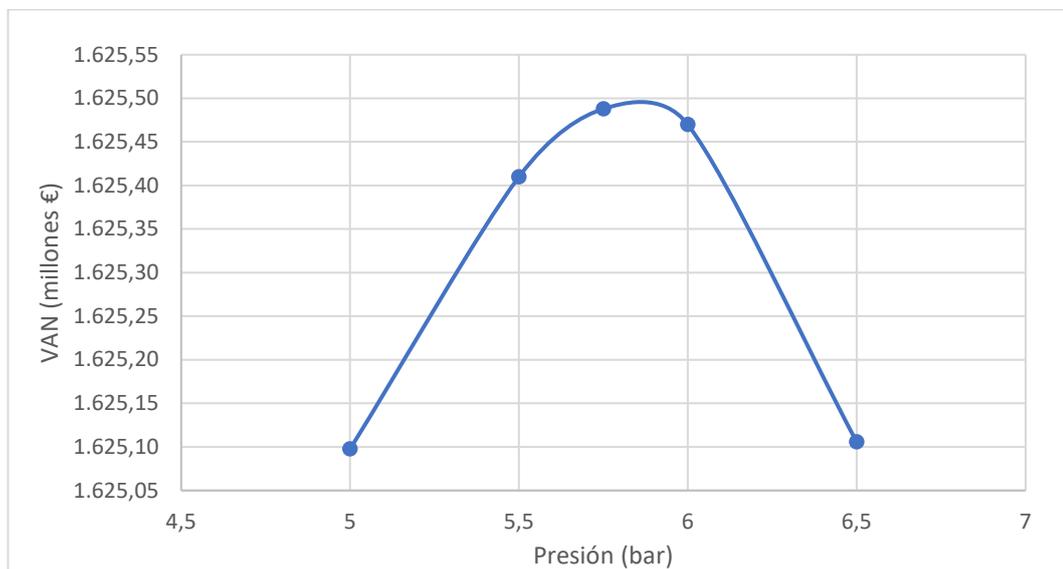
producto de calidad, de acuerdo con las especificaciones marcadas por el mercado. La relación de reflujo obtenida es de 3,76.

La cantidad de acroleína con una pureza del 98 % que se puede obtener dependerá de la presión a la que se opere. A mayor presión, mayor cantidad de acroleína se podrá recuperar. Por ello, este parámetro por el momento se mantiene en 0,5, pero cuando se fije una presión, se seleccionará una relación C.A que permita obtener la mayor corriente de acroleína por colas posible, ya que así la recirculación será menor y requerirá un coste menor operar la planta.

Presión

Esta columna necesita operar a una presión superior a la atmosférica para poder cumplir con su objetivo. Para conocer la presión más apropiada se evalúa la operación de la torre a diferentes presiones. Estas simulaciones a diferentes presiones se realizan con el número de etapas de 9, la relación de reflujo igual a 3,76 y la relación C.A de 0,5.

Se obtiene un punto óptimo para 5,75 bar, por lo tanto, la presión de operación será de 5,75 bar.



Gráfica 5-18 VAN en millones de € obtenido al operar la columna a diferentes presiones

Finalmente, el valor que toma C.A es el inicial, 0,5.

Platos

Se procede igual que con las columnas anteriores, en este caso el tipo de plato propuesto (el mismo que en las columnas anteriores) no presenta problemas en el análisis hidráulico, por lo tanto, se da por finalizado el diseño de este equipo.

Hasta aquí llegaría la simulación de la planta, el tanque posterior de almacenamiento de acroleína no se ha simulado porque se consideró más importante las operaciones vistas anteriormente, se incluye en los diagramas del proceso, aunque no haya sido simulado.

6. Integración energética de la planta

Este apartado resume la integración energética de la planta, se decide incluir este tipo de estudio porque se puede lograr un ahorro significativo en los servicios auxiliares necesarios.

El primer paso consiste en recoger los datos de todas las corrientes que se enfríen o calienten en el proceso, los datos tomados serán: las temperaturas iniciales y finales de la corriente y la cantidad de calor intercambiado.

Una vez se tienen los datos se hará uso de un software que realiza los cálculos necesarios para conocer la refrigeración y la calefacción mínima que esta planta necesita. El software utilizado es de uso libre, y ha sido desarrollado en la Universidad de Valladolid. Se utiliza de forma on-line a través de la página Web <http://hix.eii.uva.es/hix/fb.pl>. Al introducir las tres variables indicadas anteriormente se genera una tabla con una nueva variable, mC_p (kW/°C). También se debe indicar la diferencia de temperatura mínima, se selecciona 10 °C por ser un valor habitual.

Se ha incluido una fila llamada “Suma” que indica el consumo inicial de servicios auxiliares en la planta:

Tabla 6.1 Corrientes calientes y frías de la planta, junto con sus características

Corriente	dH (kW)	mC_p (kW/°C)	T ^a entrada (°C)	T ^a salida (°C)
9	4448	29	310,0	105,0
Condensador T-104	5103	3886000	110,7	110,7
Condensador T-102	27760	75020	51,2	50,7
19	1483	65	50,7	20,0
Condensador T-103	1050	60	24,2	0,6
Suma	39840			
1	382	4	197,0	310,0
2	1735	12	119,0	310,0
Ebullidor T-104	5112	3542	113,3	114,4
3	1934	12	99,0	310,0
Ebullidor T-102	28640	77410	99,3	99,8
14	14560	665	70,4	100,0

24	300	6	51,8	111,0
Ebullidor T-103	1242	3361	50,8	51,3
Suma	53900			

Como se ha indicado el programa también calcula el valor de las necesidades mínimas del proceso, en la siguiente tabla se compararán las necesidades mínimas con las actuales para saber el porcentaje de ahorro en calefacción y refrigeración que se puede conseguir. Se obtiene que se puede ahorrar 9552 kW en servicios auxiliares, la cantidad ahorrada en refrigeración y en calefacción debe ser la misma, luego la tabla nos confirma que los cálculos son correctos. El porcentaje de ahorro será de un 18 % en calefacción y un 24 % en refrigeración, cifras bastante significativas, así que la integración energética es necesaria.

Tabla 6.2 Comparación de servicios auxiliares iniciales y mínimos necesarios

	Calefacción	Refrigeración
Inicial (kW)	53.900	39.840
Mínimo (kW)	44.350	30.290
Ahorro (kW)	9.552	9.552
% de ahorro	18%	24%

El siguiente paso consiste en elaborar un diagrama de trama con todas las corrientes frías (las que tienen que ser calentadas) y calientes (las que tienen que ser enfriar) para poder incluir nuevos intercambiadores que pongan en contacto corrientes del proceso y se pueda producir el ahorro.

Para ver el diagrama de trama ir a Anexo 3.

Se obtiene un diagrama sencillo de resolver, aunque presente dos “pinch”. De acuerdo con la teoría el número de corrientes que salen del “pinch” deben de ser mayor o igual que las que llegan a él, condición que se cumple. Ambos “pinch” tienen una corriente que los abandona y ninguna que llega a ellos.

Se crea un diagrama en el que se introducen dos nuevos intercambiadores, el resto de las corrientes se deben emparejar con los servicios auxiliares de los que se disponga.

El primer intercambiador introducido es el que tiene el número 1 en el diagrama de trama. Corresponde con el intercambiador E-205, encargado de poner en contacto las corrientes 14 y la correspondiente al condensador de la columna

T-204 (E-205). La cantidad de calor intercambiado es de 5103 kW. Con este intercambiador se reducen las necesidades de vapor de baja presión y de agua de refrigeración. En la imagen solo se muestran las temperaturas de la corriente 14 y 15, ya que la de la corriente que tiene que condensar se mantiene en 110,7 °C

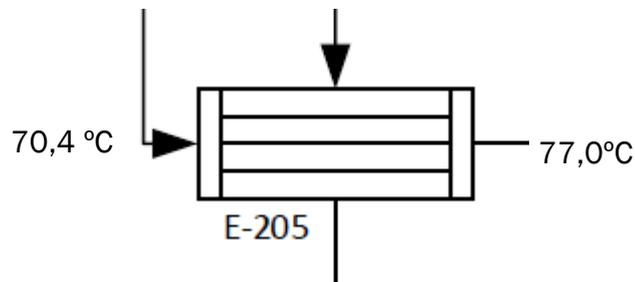


Ilustración 6.1 Esquema de E-205

El segundo intercambiador corresponde al número 2 en el diagrama de trama, en el proceso se trata del intercambiador E-104. Pone en contacto la salida del intercambiador E-205 (corriente 15) con la corriente 9. El calor intercambiado entre las corrientes es de 4448 kW. Nuevamente, se ahorra en los servicios de vapor de baja presión y de agua de refrigeración. En la imagen primer número indica la corriente y entre paréntesis se incluyen las temperaturas de cada corriente.

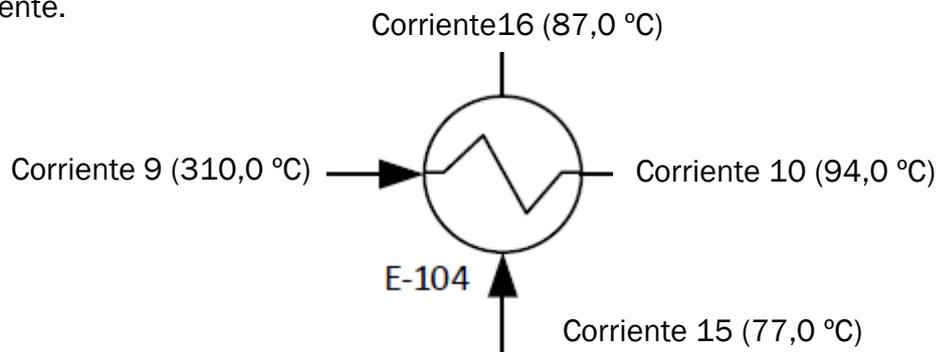


Ilustración 6.2 Esquema de E-104

Con estos intercambiadores se alcanza el máximo ahorro posible marcado por el estudio de integración, 9552 kW.

Con el diseño riguroso de los intercambiadores existe una caída de presión en las corrientes tras su paso por los intercambiadores. En la corriente 10 la presión se encuentra por debajo de la presión de operación en el absorbedor (167 kPa), por lo tanto, será necesario el uso de un compresor, C-102, para que se alimente el absorbedor con una corriente a 180 kPa.

La corriente 16 abandona el intercambiador con una presión de 142 kPa. Alimenta la columna T-202, dicha columna opera a presión atmosférica, por ello no es necesario aumentar su presión.

7. Equipos

Lista de equipos

Ver en anexos “listas de equipos” (anexo 4)

En este apartado también se resumirán las características fundamentales de los equipos más destacados del proceso:

El subíndice t de la siguiente tabla hace referencia a los tubos del reactor. Siendo D el diámetro, L la longitud y N el número.

Tabla 7.1 Características fundamentales de R-101

Equipo	P (kPa)	T (°C)	D _t (m)	L _t (m)	N _t
R-101	180	310	0,025	5	6573

Tabla 7.2 Características fundamentales de T-201

Equipo	P (kPa)	Etapas
T-201	180	8

Tabla 7.3 Características fundamentales de los equipos de destilación

Equipo	P (kPa)	Relación reflujo externa	Relación destilado alimentación	Etapas
T-202	101	20,08	0,0073	6
T-203	101	19,21	0,043	8
T-204	180	3,76	0,5	9

Hojas de especificaciones (PDS)

Las hojas de especificaciones de los intercambiadores E-104 y E-205 se pudieron hacer con ASPEN, el resto de las hojas no se pudieron obtener del programa, por lo que se hicieron manualmente.

Ver en anexo 4 “hojas de especificaciones”

8. Instrumentación y control

Estrategia de control

En esta sección se describirá la estrategia de control que se utiliza para operar la planta de una manera más eficaz y segura.

En la sección de alimentación de la planta, mostrada en A2-P&I-101, el objetivo de control consiste en introducir la cantidad adecuada de cada componente en el reactor, para ello a partir de la cantidad de acroleína que se desee obtener se calculará: la cantidad de propileno necesario para alcanzar la producción deseada, para ello se tendrá en cuenta tanto la conversión como la selectividad que se puede obtener en el proceso; la cantidad de vapor de agua y de aire que deben acompañar al propileno, estos dos valores se calcularán a partir del propileno mediante la relación fijada entre los componentes de la reacción.

Los compresores existentes en la planta cuentan con un control de la velocidad del motor, para asegurarse que la presión de salida es la adecuada. Para ello un transmisor de presión a la salida de cada compresor envía una señal a un controlador de la velocidad de rotación del motor.

En cuanto a los intercambiadores presentes en toda la planta, siempre que funcionen con servicios auxiliares y no con otras corrientes del proceso, siguen el mismo tipo de control: un control en cascada en el que se controla la temperatura a la salida del intercambiador (de la corriente de proceso) mediante la cantidad del caudal del servicio auxiliar que se esté utilizando.

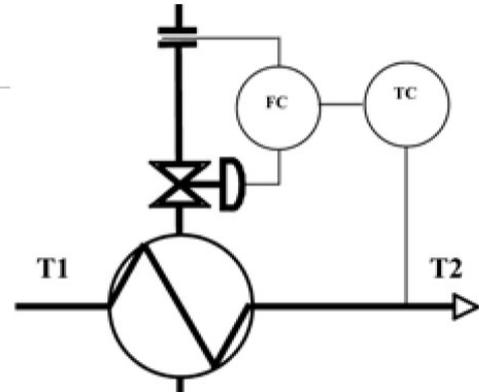


Ilustración 8.1 Ejemplo de control de un intercambiador de calor

También se controlará la temperatura en el interior del reactor, para ello se regulará la cantidad de refrigerante que se utiliza. Se toma la temperatura en diferentes puntos del reactor, la mayor será la que el controlador tendrá en cuenta y actuará en función de dicha temperatura.

Para el control de la torre de absorción (A2-P&I-102) únicamente se varía la cantidad de agua que se alimenta a la torre, dependerá de la cantidad de gas que llegue al equipo, además servirá como refrigeración para el equipo.

La sección de destilación cuenta con un avanzado sistema de control multivariable que conseguirá que la separación se lleve a cabo de manera

eficaz y óptima posible, se detallará más sobre este control en el apartado de lazos de control críticos.

La cantidad de hidroquinona que se añade al tanque de almacenamiento de acroleína dependerá del flujo de acroleína que llegue a dicho tanque, por lo tanto, se necesitará conocer el caudal de acroleína y su composición y a partir de ella mediante un controlador en cascada se controlará el caudal de hidroquinona mediante una válvula, este lazo se puede ver en A2-P&I-104.

Diagrama de instrumentación y control (P&ID)

Los diagramas se encuentran en el anexo 2.

En las siguientes tablas se indicarán las abreviaciones que se utilizan en dichos diagramas:

Primero se verá la tabla que indica la equivalencia de cada fluido que circule por alguna tubería. El gas de proceso se llama a cualquier mezcla de gases volátiles, mientras que el líquido de proceso se refiere a corrientes en las que principalmente circula acroleína y agua.

Tabla 8.1 Abreviaturas utilizadas en los P&I

Etiqueta	Fluido
PRO	Propileno
VA	Vapor de agua
A	Aire
GP	Gas del proceso
LP	Líquido de proceso
AP	Agua pura

La siguiente tabla indica la corrosión permitida en las tuberías:

Tabla 8.2 Leyenda P&I de la corrosión permitida

Número	Corrosión permitida (mm)
1	3

Tabla en la que se indica del material utilizado para cada tubería:

Tabla 8.3 Materiales de construcción de las tuberías

Etiqueta	Material
CS	Acero al carbono

Tabla de equivalencia de los servicios auxiliares utilizados:

Etiqueta	Servicio
CW	Agua de refrigeración
LPS	Vapor baja presión
MPS	Vapor presión media
FH	Calentamiento T>300 °C
ELEC	Electricidad
REFRI-1	Refrigerante

Lista de lazos de control e instrumentos

Ver en anexo 4 “lista lazos de control e instrumentos”

Lazos de control críticos

En la planta existen dos lazos de control avanzados: control de la alimentación y el control de la destilación.

El control de la alimentación presente en A2-P&I-101 se encarga de que la mezcla que llega al reactor sea la adecuada para obtener el producto deseado. Por ello este lazo de control tiene en cuenta la cantidad de acroleína que se necesita obtener.

La cantidad de acroleína puede variar en función de las necesidades de la planta, ya que puede ser necesario aumentar la producción o disminuirla por diferentes motivos.

Con este control se asegura el mejor aprovechamiento de los reactivos, concretamente el propileno, ya que se trata del componente de mayor precio. Es decir, con este tipo de control no se utilizará más reactivos de los necesarios de una manera precisa.

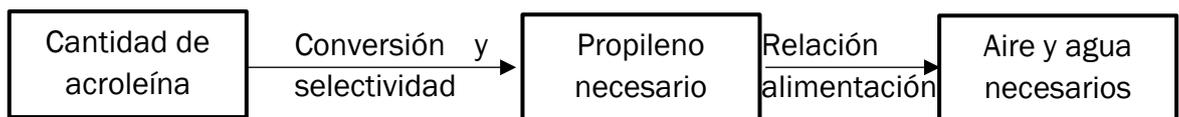


Ilustración 8.2 Esquema del control de alimentación de la planta

El control de destilación se desarrolla en los diagramas A2-P&I-102 y A2-P&I-103, mediante este lazo de control multivariable se puede controlar las tres columnas de destilación de una manera más eficaz.

Se pretende obtener unos productos con unas composiciones determinadas tanto en cabezas como en colas, pero también se debe controlar la presión en el equipo (ya que de ello dependerán las composiciones) y la cantidad de líquido en la parte baja de la columna y evitar así la inundación del equipo.

Para mantener la presión en el equipo se manipulará el caudal a la salida del condensador y para mantener el nivel de líquido en la torre se manipulará el caudal de colas.

Las composiciones se controlarán con la cantidad de calor intercambiado en el ebullición y en el condensador, manipulando el caudal de los servicios auxiliares.

Además, se podrá manipular el caudal de destilado, de esta manera se puede controlar la presión o el nivel (dependiendo si se opera con un condensador parcial o total respectivamente) en el acumulador tras el condensador.

Finalmente se introduce una válvula que manipule el caudal de la recirculación para controlar la temperatura en la parte superior de la columna.

La variación del caudal de alimentación de una torre o de su composición, son dos de las perturbaciones más habituales en este tipo de equipos. Para adelantarse a este tipo de perturbaciones y corregirlas en el menor tiempo posible se colocan unos transmisores de caudal y composición en todas las alimentaciones de las columnas. El control multivariable podrá realizar los cambios necesarios y mitigar el efecto de las perturbaciones en la operación.

9. Impacto ambiental

Este apartado pretende recoger todos los efluentes que se generen en la planta y proponer posibles soluciones para reducir la emisión de sustancias nocivas para el medioambiente.

Hojas de seguridad

Como se ha indicado anteriormente se encuentran en el anexo “hoja de seguridad”

Emisiones

Las emisiones atmosféricas están muy reguladas, de manera que no se emita cualquier sustancia a la atmosfera sin ningún tipo de control, la LEY 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera recogida en el BOE es la principal ley de regulación sobre las emisiones a la atmosfera. Solo se presenta la ley de calidad ambiental ya que las corrientes líquidas que se generan se pretenden vender, por lo que no se generarán residuos líquidos.

En la actualidad la gestión de los subproductos y residuos generados por la planta representa un importante papel a la hora de proponer un proyecto, ya que habitualmente las restricciones suelen ser mayores para el caso de nuevas plantas en comparación con plantas equivalentes que operen desde hace más tiempo. Con ello se consigue que las nuevas plantas no presenten problemas tan graves de contaminación una vez estén construidas.

A continuación, se detallarán las emisiones de la planta, la corriente con el producto final no se considerará ya que es el producto obtenido y no se libera al medio ambiente.

Tabla 9.1 Corrientes de salida de la planta

Corriente	13	20	22	28
Temperatura (°C)	40,02	99,84	0,62	110,67
Presión (kPa)	180,00	101,00	101,00	575,00
Flujo másico (kg/h)	40119,52	545106,85	329,64	126,88
Fracción másica				
NITRÓGENO	0,81	0,00	0,03	0,00
ARGÓN	0,02	0,00	0,00	0,00
OXÍGENO	0,06	0,00	0,00	0,00
DIÓXIDO DE CARBONO	0,07	0,00	0,07	0,00
PROPILENO	0,02	0,00	0,00	0,00
FORMALDEHÍDO	0,00	0,00	0,59	0,00
ACETALDEHÍDO	0,00	0,00	0,27	0,01
ACROLEÍNA	0,00	0,00	0,03	0,91
AGUA	0,03	0,97	0,00	0,08
AC-ACÉTICO	0,00	0,002	0,00	0,00
AC-ACRÍLICO	0,00	0,001	0,00	0,00
HIDROQUINONA	0,00	0,00	0,00	0,00

La corriente 20 se trata de una disolución muy diluida de ácido acrílico y ácido acético, dicha corriente se vendería a alguna empresa interesada en dichos subproductos.

La corriente de la purga (28) se trata de una acroleína con una cantidad de agua del 9 %, este producto no será apto para la venta a empresas que lo utilicen para síntesis de otros productos, sin embargo, para empresas que pretendan usarlo como desinfectante sí que podría serles útiles. Con ello ya se evita el vertido de dos corrientes líquidas.

El efluente 13 es una corriente gaseosa, formada casi en su totalidad por nitrógeno. Entre los componentes perjudiciales destacan el dióxido de carbono y el propileno. El propileno se encuentra dentro de los COV (compuestos orgánicos volátiles), este tipo de compuestos afectan directamente a los seres vivos resultándoles perjudicial.

Para eliminar el propileno se propone una oxidación biológica, esto consistiría en degradar las moléculas orgánicas de la corriente gaseosa a dióxido de carbono y agua. El equipo propuesto es un biofiltro, este está formado por un humidificador, encargado de conseguir una corriente gaseosa saturada de agua, después el gas saturado entra en una cámara donde se coloca un lecho fijo, en el cual se encuentran los microorganismos encargados de la degradación de los compuestos orgánicos. De esta manera el gas que abandona el lecho, lo hace libre de compuestos orgánicos. Entre las ventajas más destacadas de utilizar un biofiltro esta su bajo coste de operación.

La última corriente que queda por tratar es la 22, es una corriente gaseosa compuesta en su mayoría por formaldehído y acetaldehído. De nuevo hay una corriente gaseosa con una cierta cantidad de COV, por lo tanto, se enviará también al biofiltro.

10. Análisis económico

Este apartado pretende ofrecer una visión general sobre algunas consideraciones en el aspecto económico. Es necesario presentar un proyecto que sea viable económicamente y de esa manera conseguir la financiación necesaria para poder montar la planta.

Nuevamente, se utilizará ASPEN para elaborar un informe económico de la planta. Se usará la herramienta de análisis económico, la cual tiene en cuenta la estimación de todos los equipos del proceso, los costes de los servicios auxiliares, impuestos, coste de mano de obra y otra serie de costes que se puede asociar a la creación de una planta o a su funcionamiento. También, tendrá en cuenta el precio de las corrientes. En este análisis solo se ha dado precio a la corriente de propileno (0,7 €/kg), la de acroleína (3,3 €/kg) y la de hidroquinona (6,5 €/kg); este último precio se obtuvo de una página de venta de productos químicos (WUHAN BIET CO).

Para comenzar el análisis económico se debe activar en la pestaña “Economics” la casilla que indica “Economics active”. Una vez activa se deben seguir tres pasos para completar el análisis: “Mapping”, “sizing” y “evaluation”. La primera parte consiste en seleccionar los equipos de la simulación que se desean tener en cuenta para el análisis económico, además se deben indicar algunas de sus características de diseño. Algunos equipos deben excluirse del análisis, ya que solo se encuentran en la simulación para que funcione de manera adecuada, no existiendo en la realidad. El bloque que se debe eliminar de este análisis es el reactor “Rstoic”, además de las uniones entre tuberías que no es necesario incluirlas. Por último, se tiene en cuenta que el intercambiador E-205 es el mismo equipo que el condensador de la columna T-204, por ello solo habrá que “mapear” el equipo una vez, ya que ASPEN incluye por defecto un condensador en los equipos “Radfrac”, por lo tanto, en el apartado de T-204 se indicará que no tiene condensador, porque ya estará considerado en el apartado de E-205.

Una vez concluido el “mapeado” de equipos, se puede comenzar el segundo paso, el dimensionado. Ahora se selecciona la pestaña “size” y automáticamente se generan las dimensiones de los equipos sin tener que introducir ningún dato más. El paso tres comienza seleccionando la opción “Evaluate”, tras hacerlo, ASPEN indica el coste de la planta y el de los servicios auxiliares utilizados.

Una vez concluidos los tres pasos, se puede obtener un informe económico al pulsar en “investment analysis”. Hecho esto ASPEN genera automáticamente un fichero en Excel en el que se muestra toda la información de dicho análisis.

De dicho análisis se ha obtenido una tabla que resumen el coste de los principales equipos, junto con el coste de los servicios auxiliares que utilizan. Para el caso del reactor R-101 no se ha podido obtener una estimación económica, ASPEN da un error he indica que no hay un servicio auxiliar disponible para este proceso. Se intentó añadir nuevos servicios auxiliares para comprobar si de esa manera se solucionaba el problema, pero no funcionó. Por lo tanto, no se ha podido estimar el coste de una de las partes principales del proyecto.

Si nos fijamos en los costes de los equipos que si se han podido obtener se observa que el equipo más caro es el compresor de aire (C-101), mientras que el equipo que más costes a la hora supone es la primera columna de destilación, T-202.

El uso del compresor es necesario, por lo que no se puede eliminar para reducir los costes. Sin embargo, los costes de operación de la columna T-202 se podrían reducir si se introdujera menos agua a la columna. Para introducir menos agua a la columna se debería operar a una presión mayor en el absorbedor, aunque ya se ha visto el coste que tiene un compresor, por lo que habría que valorar si supondría un ahorro significativo operar a una presión mayor de 180 kPa.

Tabla 10.1 Costes de equipos y de servicios auxiliares de los principales equipos del proceso

Nombre	Coste inicial (\$)	Coste servicios auxiliares (\$/h)
T-204	717.800	25
C-101	4.617.400	52
E-101	134.100	6
E-208	184.300	40
T-201	474.400	0
E-102	176.500	27
T-203	853.400	19
T-202	2.724.900	221
P-204	42.200	0,3
E-103	313.900	30
E-207	317.000	15
E-209	101.100	2
E-104	649.100	0
E-205	352.800	0

La siguiente tabla comparará el consumo y el tipo de servicios auxiliares de cada uno de los equipos principales.

Tabla 10.2 Resumen de consumo y tipos de servicios auxiliares

Nombre	Consumo (kW)	Tipo
Cond T-204	2834	MPS
Ebull T-204	2842	CW
C-101	666	ELECTRICIDAD
E-101	382	FH
E-208	7012	LPS
T-201	-	-
E-102	1734	FH
Cond T-203	1051	REFRI-1
Ebull T-203	1244	LPS
Cond T-202	27740	CW
Ebull T-202	28620	LPS
P-204	3,14	ELECTRICIDAD
E-103	1934	FH
E-207	1484	REFRI-1
E-209	300	LPS
E-104	-	-
E-205	-	-

Como se ha comentado anteriormente, sería deseable mejorar la operación de T-202, ya que es el equipo con mayor consumo de toda la planta.

Sería interesante comentar algo sobre el TIR o el VAN del proyecto, como indicadores financieros básicos. Tras diferentes intentos no se ha conseguido obtener un TIR con un valor razonable. En muchas simulaciones este indicador es igual a cero, eso se debe a que alguna parte del análisis económica no está funcionando adecuadamente. En otras ocasiones se obtenía un TIR muy elevado (cerca de 3000 %), lo cual pudiera deberse a la utilización de un precio de venta excesivo de la acroleína, como ya se indicó, los precios de los compuestos químicos son datos complicados de obtener. Dudar de la veracidad del valor del TIR también hace que se ponga en duda el valor del VAN obtenido, ya que están estrechamente relacionados.

Por lo tanto, una parte importante del análisis económico no se ha podido realizar.

Conclusiones

El objetivo principal se ha cumplido, se ha conseguido diseñar una planta capaz de producir 30.000 kg/h de acroleína. La utilización de ASPEN ha resultado imprescindible para el diseño de los equipos.

Se ha decidido utilizar un reactor catalítico multitubular de lecho fijo que opere de manera isotérmica a 310 °C y 180 kPa. La conversión de propileno en el reactor es del 90 %, mientras que la selectividad de la acroleína es del 70 %. La conversión de propileno de todo el proceso es de 63 %, es un valor bajo, por lo que se deberían revisar las condiciones de operación del reactor para mejorar este valor. Otra posible acción para el futuro podría ser la recuperación del 10 % de propileno que no reacciona, habría que valorar si el coste de recuperarlo es menor que adquirirlo fresco.

En la sección de separación se ha conseguido una recuperación de acroleína cercana al 97 %, este porcentaje se obtiene comparando la acroleína que llega al absorbedor con la acroleína que sale de la columna T-204. De acuerdo con los datos, esta sección está mejor concebida que el apartado de reacción.

Como se ha explicado anteriormente, el cálculo del porcentaje de recuperación no tiene en cuenta la acroleína que sale por la purga del proceso. Si se consigue comercializar esa corriente como desinfectante, el rendimiento de la sección de separación aumentaría, ya que más de la mitad de las pérdidas de acroleína se producen en esa corriente. De no poder comercializarse se estudiaría reducir el caudal de la corriente de purga.

Se ha intentado buscar la solución más eficiente en cada decisión tomada, sin embargo, en este tipo de procesos, continuamente se encuentran posibles mejoras con cada revisión, de hecho, en las plantas reales siempre están buscando posibles optimizaciones.

La integración energética planteada ha resultado muy efectiva. Se ha obtenido un ahorro del 18 y del 24 % en calefacción y refrigeración, respectivamente. Esos porcentajes se traducen en un ahorro de 9.550 kW. Este ahorro se produce en el uso de vapor de baja presión y de agua de refrigeración, teniendo en cuenta el precio de estos servicios, se consigue ahorrar aproximadamente 580.000 €/año. El precio de los nuevos intercambiadores para realizar la integración (E-104 y E-205) es aproximadamente de 1.000.000 €. En menos de dos años se ha ahorrado lo suficiente para cubrir el coste de los nuevos intercambiadores.

También se ha estudiado más en profundidad alguna de las operaciones unitarias utilizadas, como la absorción y la destilación, esto ha sido gracias a que el programa se encargaba de la parte matemática y de esa manera se ha podido conocer más acerca de las zonas internas en este tipo de columnas.

Se ha obtenido una planta con un coste de inversión de 13 millones de €, con un coste de operación de 3,5 millones de €. Estos costes están incompletos, falta añadir el coste del reactor tubular o el del catalizador entre otros. Vendiendo la acroleína al precio ya comentado se obtiene una ganancia de 100 millones de €; teniendo en cuenta el coste del propileno (aproximadamente 30 millones de € al año) y suponiendo que los precios de compra y venta de compuestos utilizado sean correctos, la planta dispondría de un importante margen de beneficios.

Por último, se ha añadido un informe generado por ASPEN sobre la simulación de todo el proceso, dicho informe se encuentra en Anexo 6.

Bibliografia

- Asinger, F. Paraffins, chemistry and technology. *Pergamon Press*, (1968)
- Bui, L., & Bhan, A. (2018). A kinetic model for propylene oxidation on a mixed metal oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 564(June), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.004>
- commodities-price-database* @ www.intratec.us. (n.d.). Retrieved from <https://www.intratec.us/products/commodities-price-database>
- Coulson, J. M., Richardson, J. F., Backhurst, J. R., & Harker, J. H. Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Vol. 6 (4th Ed.), Elsevier, (2005)
- Douglas, J. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New York (1988)
- Fansuri, H. (2005). *Catalytic Partial Oxidation of Propylene to Acrolein: The Catalyst Structure, Reaction Mechanisms and Kinetics Declaration*. (June), 213.
- import-ACROLEIN-hs-code* @ www.zauba.com. (n.d.). Retrieved from <https://www.zauba.com/import-ACROLEIN-hs-code.html>
- Li, Y. (2016). Acrolein from propylene and oxygen from air. *Chemical Life Cycle Database*, 1–29. Retrieved from www.environmentalclarity.com
- Perry, R.H., Green, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Ed.), McGraw-Hill, New York (2008)
- Rase, H. F. Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts. CRC Press, Austin (2000)
- Schweitzer, P. A. *Handbook of separation techniques for chemical engineers. Second Edition*, John Wiley & Sons, Canada (1988)
- Schwenk, E., Gehrke, M., & Aichner, F. (1933). *Production of acrolein*. (Stream 6), 1–2. Retrieved from <https://cbe.statler.wvu.edu/files/d/d3a3da7f-9d4e-486c-a25a-02b35dc928a4/acrolein.pdf>
- Weissermel, K., & Arpe, H. Industrial Organic Chemistry. VCH, Frankfurt (2003)
- Wittcoff, H. A., Reuben, B. G., & Plotkin, J. S.. Industrial Organic Chemicals: Third Edition. John Wiley & Sons, New Jersey (2013)
- import-ACROLEIN-hs-code* @ www.zauba.com. (n.d.). Retrieved from <https://wuhan-biet.en.made-in-china.com/product/RjgmlyETHNVr/China-Wholesale-Price-99-Pure-Hydroquinone-Cosmetic-Grade-Hydroquinone-Powder-for-Skin.html>

