

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Diseño preliminar de una instalación de metanol a olefinas (MTO) con intensificación de propileno

Egilea/Autor/a:
ANDREA SÁEZ CERRUELA
Zuzendaria/Director/a:
Dra. EVA EPELDE BEJERANO

© 2019, Andrea Sáez Cerruela

Leioa, 19 de junio de 2019

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL METANOL COMO MATERIA PRIMA.....	1
1.1. LAS OLEFINAS LIGERAS	3
1.1.1. El etileno	3
1.1.2. El propileno	5
1.1.3. Los butenos	7
1.1.4. Procesos para la obtención de olefinas ligeras	7
1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS	8
1.2.1. El proceso UOP/Hydro MTO.....	10
1.2.2. El proceso Lurgi	12
1.3. Catalizadores para el proceso MTO	13
1.3.1. Silicoaluminofosfatos SAPO-34 y SAPO-18.....	14
1.3.2. Zeolita HZSM-5 y sus modificaciones.....	15
1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.....	16
OBJETIVOS.....	18
2. SIMULACIÓN DEL PROCESO	19
2.1. SIMULADOR PRO II v9.4	20
2.2. MÉTODO TERMODINÁMICO.....	21
2.3. BALANCE DE MATERIA	22
2.4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	22
2.5. TABLA DE CORRIENTES	24
2.6. ESPECIFICACIONES DE LA SIMULACIÓN.....	27
2.6.1. Reactor de equilibrio R-101	27
2.6.2. Reactor de conversión R-102	28
2.6.3. Tanques flash.....	28
2.6.4. Columnas de destilación.....	28
2.6.5. Intercambiadores de calor	33
2.6.6. Compresores, bombas y válvulas	33
3. DISEÑO DE EQUIPOS	35
3.1. REACTORES.....	35
3.2. HORNO.....	36
3.3. CAMBIADORES DE CALOR	36
3.4. COMPRESORES, BOMBAS Y VÁLVULAS.....	38
3.6. TANQUES FLASH.....	38
3.7. TORRES DE DESTILACIÓN	39
3.1. SERVICIOS AUXILIARES	42
4. ESTIMACIÓN DE COSTES	44
4.1. ESTIMACIÓN DEL INMOVILIZADO	44
1.1.1. Estimaciones de orden de magnitud: Método de Williams	44
1.1.2. Estimaciones preliminares.....	45
4.2. COSTES DE FABRICACIÓN	50
4.2.1. Costes de materias primas (C_{RM}).....	51
4.2.2. Costes de gestión de residuos (C_{WT})	51

4.2.3.	Costes de servicios auxiliares (C_{UT}).....	51
4.2.4.	Costes de personal (C_{OL}).....	52
5.	ANÁLISIS DE LA RENTABILIDAD	54
6.	SEGURIDAD Y PERMISOS	59
7.	CONCLUSIONES	60
8.	NOMENCLATURA	62
9.	BILBIOGRAFÍA.....	64
10.	ANEXOS.....	67

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL METANOL COMO MATERIA PRIMA

El metanol o alcohol metílico es un compuesto químico formado por carbono, hidrógeno y oxígeno. Su fórmula química es CH_3OH con configuración de átomos sp^3 y a temperatura ambiente es un líquido incoloro, volátil, muy tóxico e inflamable (Ott y cols., 2012).

El metanol es un alcohol primario con un solo carbono en la estructura. Debido a este hecho, el grupo hidroxilo (OH) le aporta un carácter polar, que le facilita la creación de puentes de hidrógeno con otras sustancias polares, haciendo también que sea soluble en agua, alcoholes y algunos disolventes orgánicos (Ott y cols., 2012). En la Tabla 1.1 se resumen las principales características del metanol (Ott y cols., 2012).

Tabla 1.1. Propiedades físicas del metanol (adaptado de Ott y cols., 2012).

Propiedad	Valor	Condiciones
Masa molar (g/mol)	32,042	
Densidad (kg/m^3)	786,68	298,15 K
T_{bp} (K)	337,8	
Viscosidad (mPas)	0,5513	
T_c (K)	513	
P_c (MPa)	8,1	
V_c (cm^3/mol)	116	
ΔH_f^0 (kJ/mol)	-205	273,15 K y 101,3 kPa
C_p (J/molK)	42,59	273,15 K y 1 bar

Aproximadamente el 70% del metanol producido a nivel mundial se emplea en la síntesis de químicos, que ordenados de mayor a menor importancia son los siguientes (Ott y cols., 2012): formaldehído, metil-terc-butil éter (MTBE), ácido acético, dimetil éter (DME), propileno, metacrilato de metilo y dimetil tereftalato (DMT). No obstante, el uso del metanol tanto para la producción de energía o de combustibles, de manera directa y/o indirecta está ganando especial importancia en las economías emergentes. En la Figura 1.1 se muestran las principales rutas de producción de los derivados del metanol.

El metanol, después del amoníaco es el producto con mayor producción a partir del gas de síntesis. En la Figura 1.2 se observa que la demanda del metanol aumenta considerablemente año tras año, con un crecimiento anual entorno al 9%. También se observa el porcentaje destinado a cada aplicación, destacando el aumento de la demanda para producir olefinas, a partir del proceso MTO y dimetil éter (DME), entre otros.

El interés por la producción de olefinas ligeras a partir de metanol está creciendo, ya que la producción de compuestos químicos se ha duplicado en unos pocos años y actualmente se obtienen como producto secundario en otros procesos, como el craqueo con vapor y el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), ambos procesos implantados en refinería a partir de

fuentes fósiles. La utilización del metanol como materia prima supondría a su vez una manera más sostenible de producir olefinas (Benito, 2013).

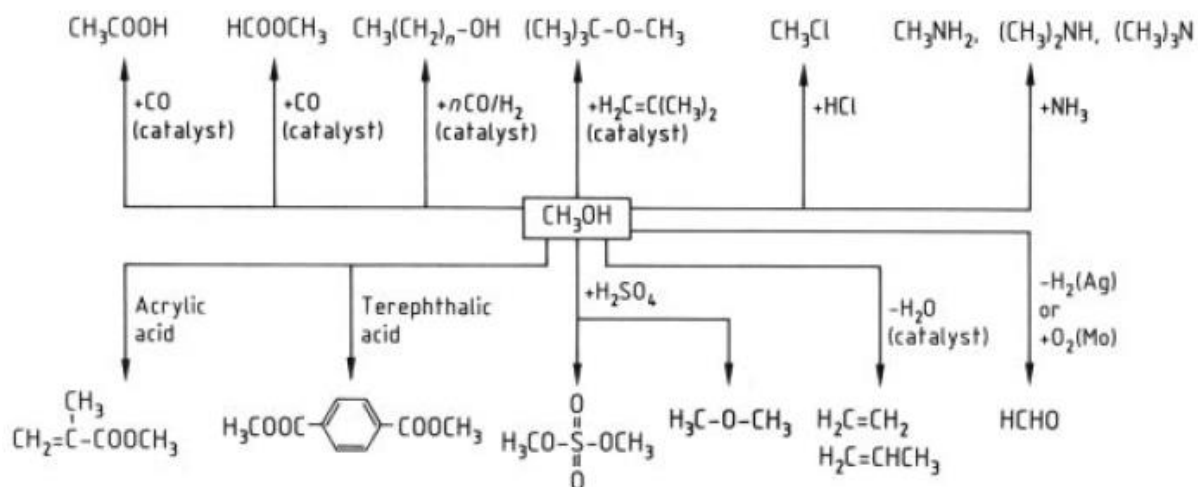


Figura 1.1. Principales derivados del metanol (adaptado de Ott y cols., 2012).

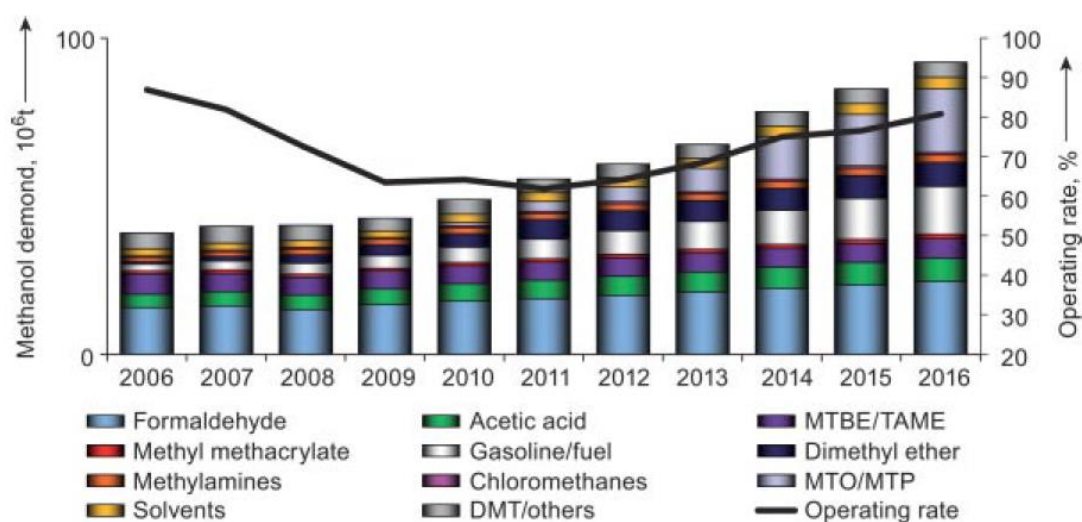


Figura 1.2. Evolución de la demanda mundial del metanol y sus derivados (Ott y cols., 2012).

Otro de los usos del metanol es el aprovechamiento de la rápida deshidratación que posee. Como producto de esta deshidratación se obtiene el dimetil éter. El dimetil éter es un producto muy valioso ya que tiene diversas utilidades; por un lado como combustible, como alternativa al diésel, por otro lado puede utilizarse como alimentación a turbinas de gas y como complemento de LPG y por último, como materia prima para obtener también olefinas a partir del proceso DTO (Koempel y cols., 2005).

Por otro lado, dado que la demanda de MTBE está cayendo, debido a la retirada de su uso en las gasolinas (decisión de EEUU), muchas plantas con este fin han quedado en desuso. Dichas plantas podrían reacondicionarse para llevar a cabo el proceso MTO y producir olefinas ligeras, cada vez más demandadas (Benito, 2013).

1.1. LAS OLEFINAS LIGERAS

Las olefinas o alquenos son hidrocarburos que contienen al menos un enlace doble. Entre las olefinas ligeras destacan el etileno, propileno y butenos. Las olefinas ligeras se encuentran a temperatura ambiente en forma gaseosa, y el resto de olefinas se encuentran en estado líquido o sólido (Matar, 2000).

1.1.1. El etileno

El etileno es la materia prima orgánica de mayor consumo en la industria química. Sus principales propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades físicas del etileno (adaptado de Sundaram y cols., 2019).

Propiedad	Valor
Masa molar (g/mol)	28,0536
Densidad (líq, mol/l)	20,27
T_{triple} (°C)	-169,164
P_{triple} (kPa)	0,1225
T_{bp} (°C)	-103,71
Viscosidad (liq, mPas)	0,161
T_c (°C)	9,194
P_c (kPa)	5040,8

La producción mundial es de aproximadamente 100 millones de toneladas anuales (Sundaram y cols., 2019). Más del 30% de la industria petroquímica deriva del etileno. Se emplea principalmente para la producción de plásticos (78%), destacando el polietileno, el policloruro de vinilo (PVC), el poliacetato de vinilo (PAV) el poliestireno y el caucho, entre otros. También se utiliza para la producción del óxido de etileno, utilizado para producir etilenglicol y disolventes; y del acetaldehído y en menor cantidad para detergentes, plastificantes, etc. (Sundaram y cols., 2019). En la Figura 1.3 se muestra un esquema de los principales productos derivados del etileno.

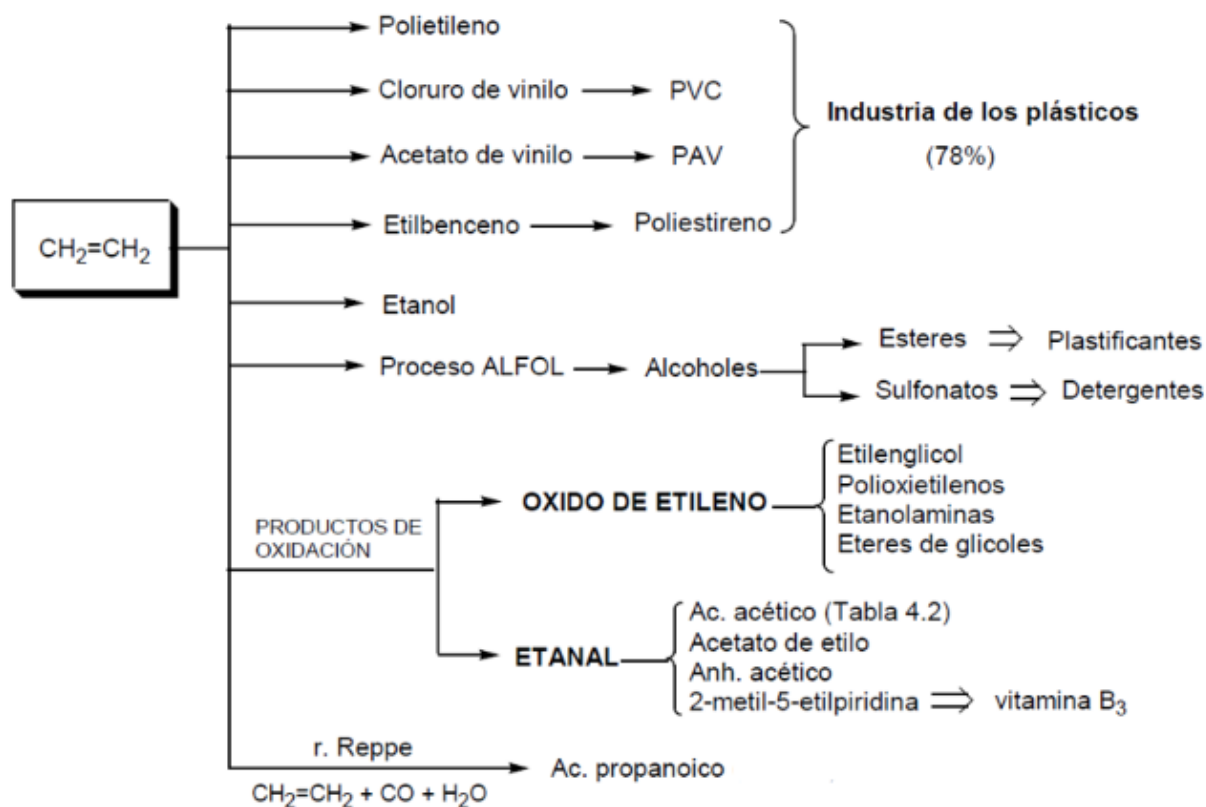


Figura 1.3. Principales productos derivados del etileno (adaptado de Matar y Hatch, 2000).

En la Tabla 1.3 se muestra la distribución del consumo mundial del etileno (Figura 1.4), incluyendo los principales países consumidores.

Tabla 1.3. Uso mundial de etileno en % másico (adaptado de Matar y Hatch, 2000).

Producto	Mundo	USA	Europa Occ.	Japón
Polietileno (LDPE y HDPE)	57	49	58	43
Cloruro de vinilo	14	15	14	18
Óxido de etileno y productos secundarios	13	13	10	11
Acetaldehído y productos secundarios	1	1	2	4
Etilbenceno y estireno	7	7	7	12
Otros (etanol, acetato de vinilo...)	8	15	9	12

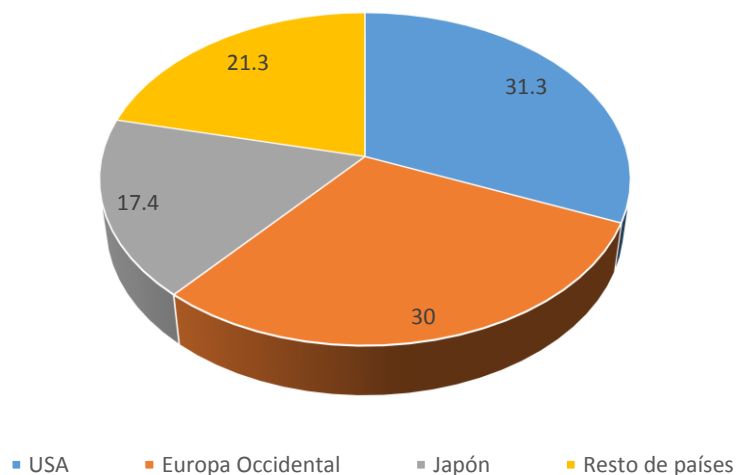


Figura 1.4. Consumo mundial de etileno en millones de toneladas (adaptado de Matar y Hatch, 2000).

1.1.2. El propileno

El propileno es la materia prima petroquímica más antigua y es una de las principales olefinas ligeras (Calamur y Carrera, 2019). Es el segundo compuesto más utilizado en la industria petroquímica, siguiendo muy de cerca al etileno. El propileno es una olefina muy reactiva sobre todo con el agua, el cloro y el oxígeno. Se diferencia del etileno principalmente en que presenta una mayor reactividad debido al grupo metilo adyacente que posee (Koempel y cols., 2005).

Desde el 2005, el crecimiento de la demanda de propileno por año es superior al 5%, siendo Irán, India y China los países que más propileno demandan. Se prevé un aumento anual (durante dos décadas) de la demanda de propileno del 4.5% (Koempel y cols., 2005).

Actualmente prácticamente todo el propileno se obtiene como producto secundario de las unidades de craqueo con vapor (66%), destinadas principalmente para la obtención del etileno, y de las unidades FCC (32%), proceso empleado para la obtención de la gasolina (Koempel y cols., 2005). En ambos procesos el propileno no es el producto principal y es por ello, que se están impulsando tecnologías para intensificar la obtención de propileno, denominadas “On Purpose Propylene” para hacer frente a la creciente demanda del mismo (Blay y cols., 2018).

Entre los productos derivados del propileno más destacables (Figura 1.5) se encuentran el polipropileno (se destina cerca del 62% de propileno a la producción este compuesto), el 13% a la producción de acrilonitrilo, 7% a los oxoalcoholes, 10% al óxido de propileno y el 8% al cumeno (Blay y cols., 2018).

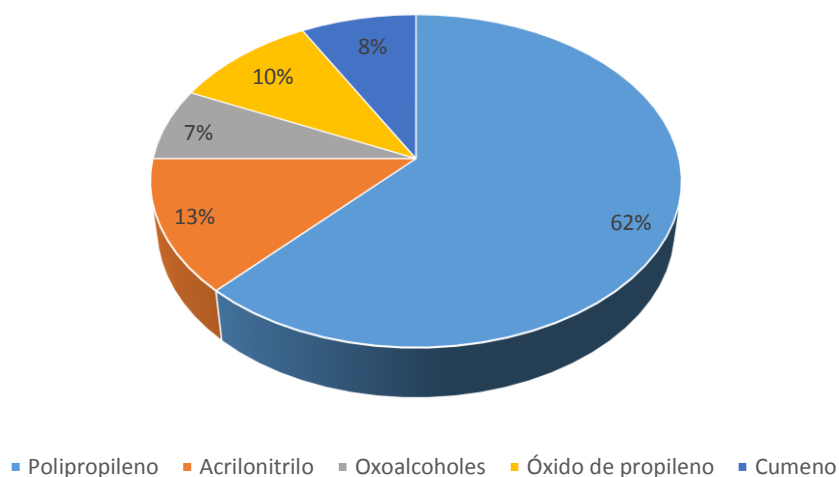


Figura 1.5. Principales usos del propileno (adaptado de Blay y cols., 2018).

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de las principales rutas para obtener otros productos de interés partiendo del propileno.

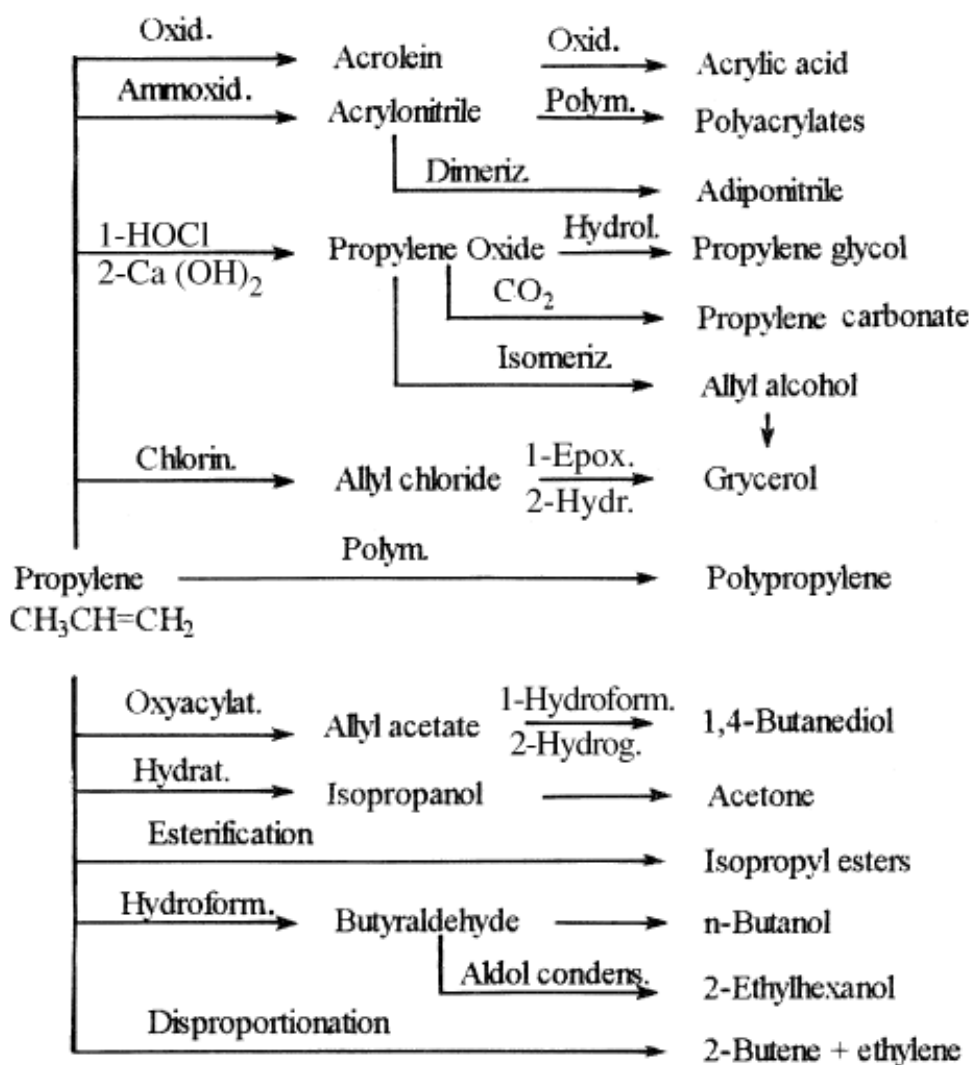


Figura 1.6. Principales productos derivados del propileno (Matar y Hatch, 2000).

1.1.3. Los butenos

Los butenos son una serie de 4 isómeros (1-buteno, iso-, cis- y trans-buteno) con fórmula química C_4H_8 . Los 4 compuestos poseen características físicas similares, tal y como se muestran en la Tabla 1.4 (Obenaus y cols., 2012).

Tabla 1.4. Propiedades físicas de los butenos (adaptado de Obenaus y cols., 2012).

Propiedad	1-Buteno	Cis 2-Buteno	Trans 2-Buteno	Iso-Buteno
Peso molar (g/mol)	56,106			
T_{bp} (°C)	-6,25	3,72	0,88	-6,90
T_c (°C)	146,45	162,43	155,48	144,75
P^v (kPa) a 0°C	127,3	87,9	98,4	130,3

Debido al calor de combustión los butenos son empleados como combustibles, preferiblemente el 1-buteno. Pueden emplearse como solventes orgánicos, para aumentar el octanaje de la gasolina y en la síntesis orgánica para producir otros compuestos (óxido de butileno, 2-Glutanol, etc.) entre otras aplicaciones (Calamur y Carrera, 2019).

La demanda de los butenos en comparación con la del etileno y el propileno es notablemente inferior y actualmente suponen un excedente en las refinerías.

1.1.4. Procesos para la obtención de olefinas ligeras

En la Figura 1.7 se muestra un esquema de las tecnologías para la obtención de etileno y propileno. Las materias primas se han ordenado de izquierda a derecha en orden de esfuerzo creciente por la sostenibilidad.

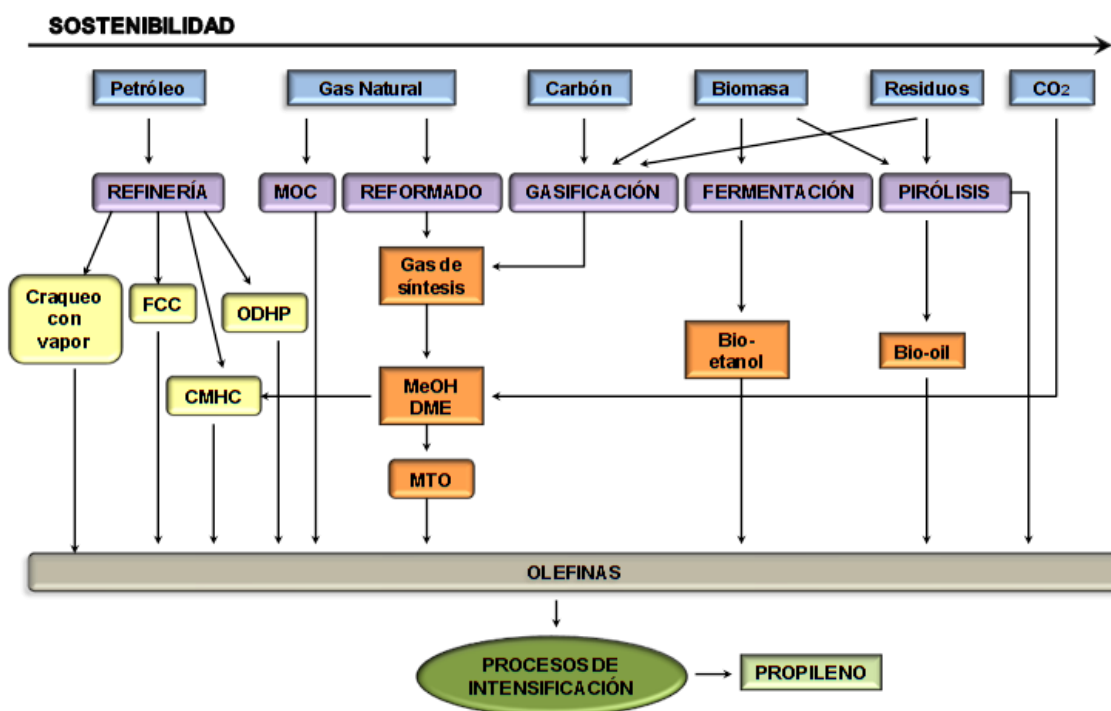


Figura 1.7. Métodos de producción de olefinas (adaptado de Epelde, 2013).

Tras las vías de valorización de petróleo, gas natural y carbón (fuentes convencionales para la obtención de olefinas, ordenadas por la capacidad de sus reservas), se han considerado como fuentes de olefinas, la biomasa vegetal, los residuos de la sociedad de consumo (basuras orgánicas, plásticos y neumáticos usados), y finalmente se considera la valorización del C del CO₂, incorporándolo en procesos de síntesis de oxigenados transformables en olefinas.

Recientes estudios confirman que las reservas mundiales de gas natural ascienden a 180 trillones de m³ (Figura 1.8). Mediante estas reservas se prevé la utilización del gas natural durante 70 años más. A su vez la previsión para el petróleo y para el carbón son de 41 años y 230 años, respectivamente (Koempel y cols., 2005).

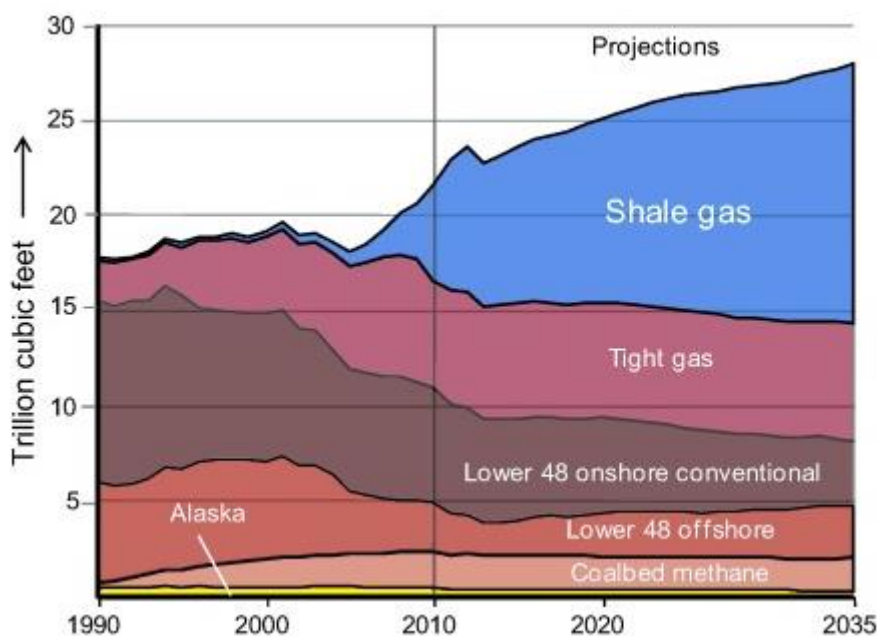


Figura 1.8. Disponibilidad prevista de gas natural en USA (Pieter y cols., 2013).

De los 180 trillones de m³ de gas natural que hay se desperdician alrededor de 80 mil millones de m³/año mediante combustible, por falta de mercado o razones técnicas. La tecnología más empleada actualmente para el aprovechamiento del gas natural es la del gas de síntesis, a partir del cual se obtienen el H₂ y el CO como productos. Este proceso es interesante ya que mediante el hidrógeno se obtienen el amoníaco, el metanol y el dimetil éter, entre otros (Koempel y cols., 2005).

La actual ruta de producción industrial de olefinas desde gas de síntesis, es el proceso MTO, vía reformado del gas natural y síntesis de metanol (Bruijnicx y cols., 2013). El interés de este proceso ha aumentado ante la prevista disponibilidad de gas natural, que serviría para alimentar cerca de 60 plantas de MTO que a su vez, se emplearían para obtener una cantidad de cerca de 102 millones de toneladas/año de propileno.

1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS

Los procesos de metanol a olefinas (MTO) y metanol a propileno (MTP) se desarrollaron a partir del proceso de metanol a hidrocarburos (MTHC) que rápidamente evolucionó al proceso de metanol a gasolinas (MTG). El proceso MTHC fue descubierto por casualidad a finales de los 70 por el grupo Mobil. Debido a la crisis energética de 1973, por la subida del petróleo, se

siguió investigando esta reacción. Así fue como se mejoró al proceso MTG que a su vez, el hecho de emplear diferentes catalizadores originó el descubrimiento del proceso MTO (Benito, 2013).

Si bien la tecnología con la que se implantó el proceso MTG en Nueva Zelanda fue la de reactores de lecho fijo adiabáticos en paralelo, operando en ciclos de reacción-regeneración, el proceso MTO ya fue desarrollado originalmente por la Mobil con la perspectiva de utilizar un reactor de lecho fluidizado, que permite controlar la temperatura de reacción y la circulación del catalizador (Pérez-Uriarte, 2015). La reacción de transformación de metanol es muy exotérmica ($\approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) y la rápida deposición de coque exige la sustitución continua del catalizador por catalizador regenerado.

El estudio del proceso MTO se realizó pasando por la micro-escala (escala de laboratorio y reactor lecho fijo); planta piloto (ya de lecho fluidizado), y planta de demostración, para finalmente llegar a la escala comercial (Figura 1.9).

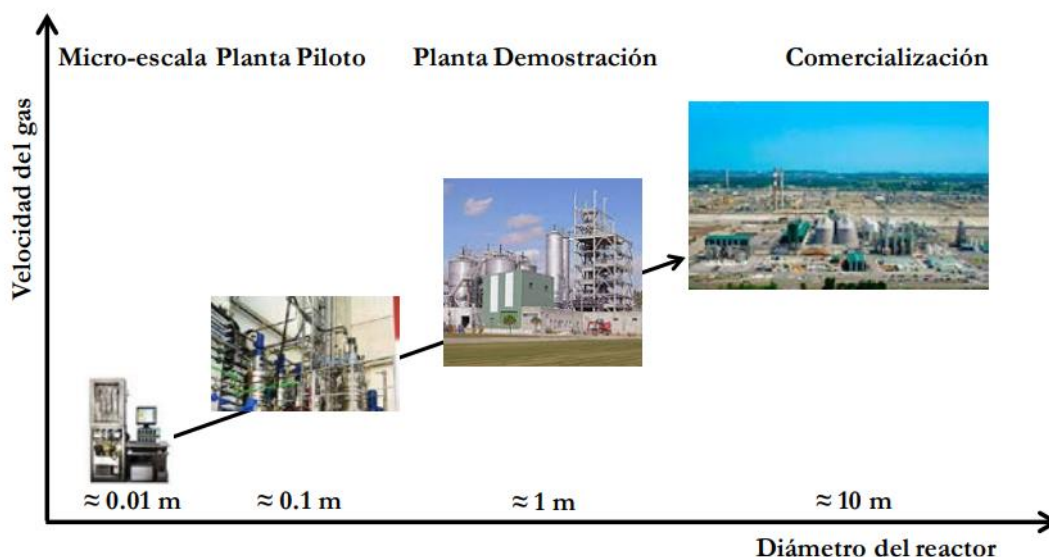


Figura 1.9. Evolución del estudio de los reactores del proceso MTO (Pérez-Uriarte, 2015).

Cabe señalar que la implantación comercial inicial, tanto del proceso MTG como del MTO, se ha realizado en Nueva Zelanda y Noruega, respectivamente, con gas natural como materia prima. En el caso del MTO, la presentación por Union Carbide del SAPO-34 (Lok y cols., 1984), con una mayor severidad de la selectividad de forma, y en consecuencia una mayor selectividad de olefinas ligeras que las zeolitas HZSM-5, llevó a UOP/Norsk Hydro, con la participación de Exxon Mobil, a seleccionar este catalizador para la primera unidad en Noruega (Vora y cols., 1998), y también es el utilizado en otras unidades (en Bélgica, Nigeria, Iran, China,...) (Olsbye y cols., 2012).

China ha aumentado su capacidad de producción anual de etileno, desde 2.8 millones de t en 2013 hasta 21 en 2014; y su capacidad de propileno desde 4.3 millones de t en 2013, hasta 24 en 2014 (Pérez-Uriarte, 2015), con una contribución creciente del proceso denominado DMTO (Dimetil Eter o Metanol a Olefinas), debido en gran parte al apoyo del gobierno a la industria química derivada del carbón. El desarrollo tecnológico del proceso DMTO está basado en la investigación realizada por el Dalian Institute of Chemicals Physics desde 1982 (Tian y cols.,

2015), en paralelo al desarrollo de catalizadores y reactores antes comentados, por la Mobil, Union Carbide y las empresas occidentales licenciatarias del proceso MTO.

Como ya se ha comentado, el aumento de la demanda de propileno es aún mayor que la de etileno y no puede ser cubierto por el craqueo con vapor, o por el FCC, a pesar del avance de estas tecnologías. En consecuencia, son considerables los esfuerzos para dirigir la transformación de metanol y DME hacia la producción selectiva de propileno. El MTP (Metanol a Propileno) es un proceso multietapa, en el cual las olefinas C₂ y C₄ son recirculadas al reactor para su transformación en propileno (Galadima y Muraza, 2015).

En la Tabla 1.5 se comparan las principales características de los distintos procesos que hay para obtener olefinas a partir del metanol.

Tabla 1.5. Características de los procesos de obtención de olefinas a partir de metanol.

	MTHC	MTG	MTO	Lurgi MTP
Reactor		TZFBFR (Reactor de lecho fluidizado de doble zona)	Lecho fluidizado	Reactor adiabático de lecho fijo
Catalizador	ZSM-5	HZSM-5	SAPO-34 y	HZSM-5
Modo de operación		W/F _{A0} =11,3g _{cat} /mol _{met} 22,5g cat 400-500°C	Regeneración constante 2 atm 425°C	3 reactores en serie Adiciones de vapor al reactor 350-500°C
Otros datos	Descubierta accidentalmente en los 70	Primera modificación de MTHC	Mejora de MTG	Corrientes de reciclo y alimentación fresca entre los lechos
Fuentes	Benito, 2013	Sanz y cols., 2018	Dimian y Bildea, 2018	Sandoval, 2006 Pérez-Uriarte 2015

Entre las diferentes tecnologías destacan el proceso UOP/Hydro MTO de UOP y el proceso Lurgi, que se describen en más detalle a continuación.

1.2.1. El proceso UOP/Hydro MTO

La tecnología MTO diseñada por UOP e Hydro es un proceso importante ya que proporciona una alternativa económicamente atractiva para la obtención de etileno y propileno mediante gas natural o carbón.

El proceso UOP/Hydro emplea un catalizador de SAPO-34 que proporciona una selectividad de etileno y propileno de hasta el 80% con una conversión prácticamente total de metanol (Chen y cols., 2005).

El proceso emplea un reactor de lecho fluidizado ya que ofrece una actividad catalítica constante y posibilita la regeneración (Chen y cols., 2005). Las principales ventajas del lecho fluidizado son los tiempos de residencia potencialmente breves, pudiendo ampliarlos o

acortarlos según necesidades, la posibilidad de variar el tamaño del catalizador y la inmejorable transferencia de masa y calor (Dimian y Bildea, 2018).

El diseño del reactor se basa en un sistema de tubos por los cuales se extraerá el coque de la parte inferior del reactor, calcinándolo en una cámara en serie con el reactor y devolviéndolo a la parte superior del reactor al finalizar la calcinación de coque, consiguiendo así un flujo a contracorriente entre el catalizador y el gas (Figura 1.10). En la parte superior del reactor sería conveniente crear una batería de ciclones en serie para evitar la pérdida de catalizador por arrastre (Dimian y Bildea, 2018).

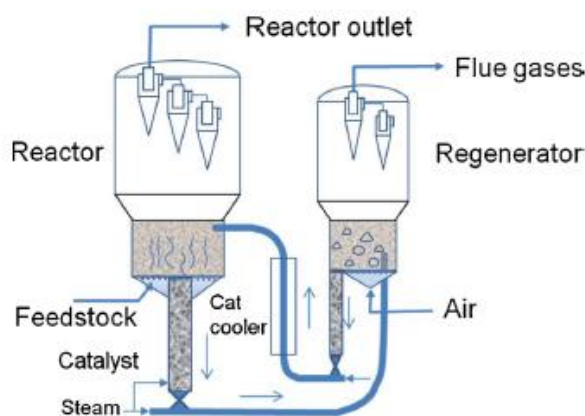


Fig. 5 – Reaction set-up for the MTO process.

Figura 1.10. Esquema del reactor (adaptado de Dimian y Bildea, 2018).

Una menor presión parcial de metanol tiene como resultado una mayor selectividad a etileno, con lo que se puede alimentar metanol con un 20% en peso de agua para obtener mayores conversiones. Trabajar a una elevada temperatura también favorece la formación de etileno, teniendo en cuenta que una temperatura demasiado elevada conlleva una formación excesiva de coque (Chen y cols., 2005). Las condiciones de operación para favorecer la formación de propileno, son un tamaño de poro mayor y tiempos de residencia mayores. Al utilizar tiempos de residencia mayores también se fomenta la formación de coque en el catalizador con lo que debe regenerarse periódicamente (tras 1-2h de operación) (Dimian y Bildea, 2018).

Tras la reacción, la corriente se alimenta a un separador que elimina el agua y posteriormente se alimenta a un absorbedor que mediante un compuesto cáustico elimina el carbono dióxido. Posteriormente se alimenta a un secador para poder alimentarlo a la desmetanizadora donde se elimina el metano. La corriente que se obtiene por cola se alimenta a una desetanizadora para posteriormente separar el etileno y el etano. La corriente pesada de la desetanizadora se alimenta a la siguiente torre donde se separa por cabeza el propileno. Por último, la corriente obtenida por cola, se alimenta a una despropanizadora donde se obtiene propano por cabeza y el resto de compuestos pesados por cola (Figura 1.11).

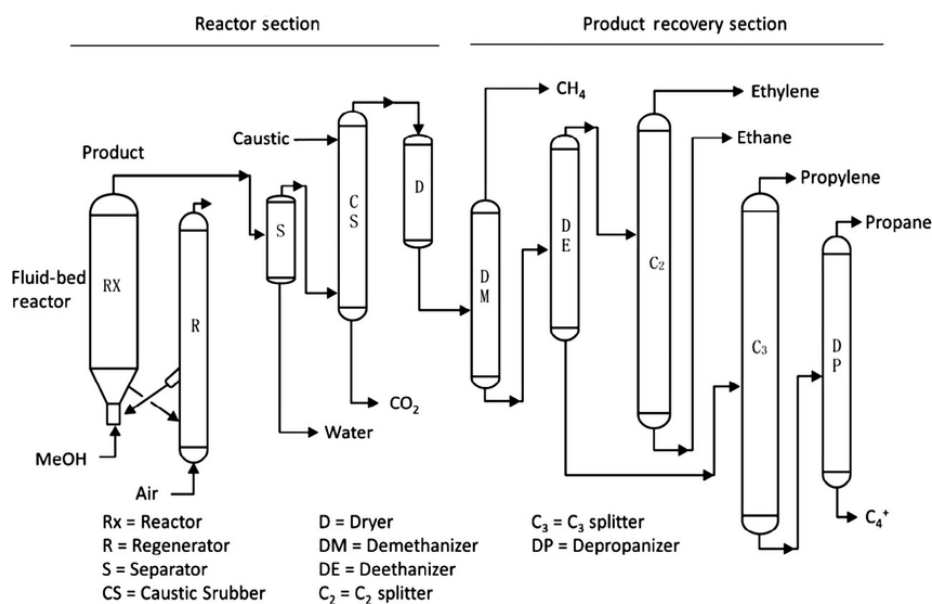


Figura 1.11. Diagrama del proceso OUP/Hydro MTO (Chen y cols., 2005)

1.2.2. El proceso Lurgi

El proceso MTP[®] de Lurgi se basa en una combinación entre el reactor más eficiente y un sistema muy selectivo basado en un catalizador de zeolita muy estable (Koempel y cols., 2005).

El proceso consta de una batería de reactores de lecho fijo en paralelo. Se emplea un reactor de lecho fijo debido a la facilidad de ampliación del reactor y al menor coste de inversión. La alta selectividad hacia el propileno conlleva una baja tendencia a la coquización y una formación limitada de subproductos. Esto, a su vez, conlleva una facilidad de separación (Koempel y cols., 2005).

El primer paso es alimentar el metanol a un reactor adiabático donde en presencia del catalizador, ocurre la deshidratación del metanol formando DME y agua (Figura 1.12). Posteriormente esta corriente se alimenta a los reactores junto con una corriente de recirculación de vapor y olefinas. En el reactor MTP[®] se consigue una conversión de más del 99% de DME obteniendo propileno como producto predominante (Koempel y cols., 2005).

Las condiciones del proceso son similares en los cinco o seis lechos de catalizador. Las condiciones se garantizan mediante inyecciones de alimentación entre los lechos. De los tres reactores dos están funcionando mientras que el tercero está en modo regeneración (tras 500-600 horas de trabajo) (Koempel y cols., 2005) o en espera. Para la regeneración se emplea aire diluido, de esta manera la regeneración se lleva a cabo en unas condiciones similares a las de operación, minimizando el estrés térmico en el catalizador.

Tras el reactor se elimina el agua, que parte se recircula a la entrada de la batería de reactores. Tras la eliminación del agua, la corriente previamente ajustada se alimenta a una destiladora fraccionada. En esta destilación se obtiene por cabeza fuel gas, en el siguiente corte propileno con una pureza superior al 97% (Koempel y cols., 2005), tras este corte hidrocarburos de mediano punto de ebullición que son recirculados a la entrada de la batería de reactores, posteriormente LPG y por cola, gasolina.

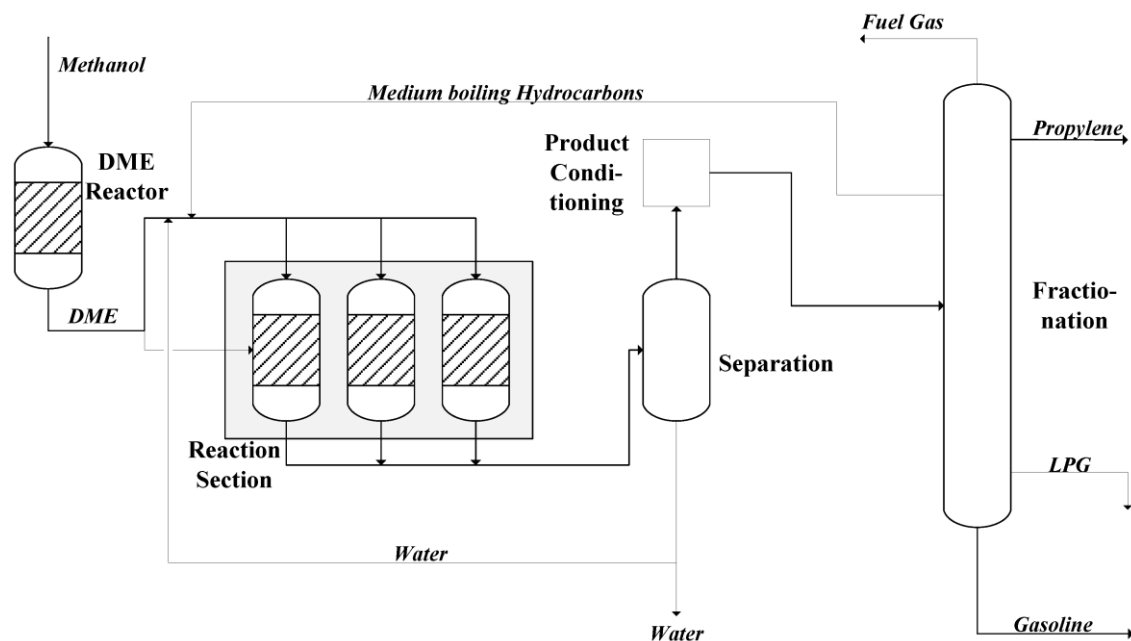


Figura 1.12. Diagrama del proceso Lurgi MTO[®] (adaptado de Koempel y cols., 2005)

1.3. Catalizadores para el proceso MTO

La gran problemática de las tecnologías existentes para la producción de olefinas a partir de metanol ha sido la obtención de catalizadores apropiados para obtener grandes fracciones de etileno y propileno. Los pobres resultados de selectividad de olefinas obtenidos en los primeros estudios con catalizadores ácidos con mayor tamaño de poro (modernita, zeolitas X e Y, SAPO-5) (Pérez-Uriarte, 2015) tienen como resultado el creciente interés de mejorar las propiedades del catalizador SAPO-34 implantado comercialmente, así como la propuesta de mejorar las propiedades de los catalizadores alternativos, entre los que destacan el SAPO-18 y la zeolita HZSM-5 y sus modificaciones.

En la Tabla 1.6 se han relacionado las propiedades que cuantifican la severidad de la selectividad de forma de diferentes materiales utilizados como catalizadores en el proceso MTO. Se han ordenado atendiendo a su tamaño de poro: gran tamaño de poro (12 miembros de anillo, MR), con tamaño de poro medio (10 MR) y pequeño tamaño de poro (8 MR).

Tabla 1.6. Características de materiales con diferente selectividad de forma utilizados en el proceso MTO (adaptado de Olsbye, 2015).

Zeolita	Diámetro de poro (nm)	Miembros de anillo (MR)	Dimensión	Relación SiO₂/Al₂O₃
Y	0.74 × 0.74	12	3D	6.8
BETA	0.56 × 0.65 0.56 × 0.75	12	3D	27
HZSM-5	0.51 × 0.55 0.53 × 0.56	10	2D	50
ZSM-11	0.53 × 0.54 0.53 × 0.54	10	2D	50
ZSM-22	0.46 × 0.57	10	2D	65-80
SAPO-34	0.43	8	3D	-
SAPO-18	0.38 × 0.38	8	3D	-

1.3.1. Silicoaluminofosfatos SAPO-34 y SAPO-18

Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) desarrollados originalmente por Union Carbide y constituidos por grupos de óxidos tetraédricos de Si, Al y P, son ampliamente utilizados en el proceso MTO y otros procesos catalíticos debido a su severa selectividad de forma y pequeño tamaño de poro.

El SAPO-34, de la familia CHA, tiene una estructura de seis dobles anillos ordenados para formar una única jaula por cada unidad (Figura 1.13a). Los seis dobles anillo están ordenados de forma paralela y en la misma orientación. A partir del estudio pionero del proceso MTO con SAPO-34 (Kaiser, 1985) la atención se centró en este catalizador, que además es utilizado en el proceso MTO industrialmente.

La utilización industrial del SAPO-34 motiva que su preparación sea un continuado objeto de estudio, con los objetivos fundamentales de aumentar la selectividad de propileno y la estabilidad, dado que la rápida desactivación por coque condiciona la operación. Entre las modificaciones destacan (Aghaei, 2018; Salih y cols., 2018; Álvaro-Muñoz y cols., 2016): 1) disminución del tamaño de cristal; 2) incorporación de metales, como Mg, Ni, Co, Fe, Ag y K y Ce) adecuación de las condiciones de preparación (*templates*, tiempo y temperatura de cristalización).

Pérez-Uriarte (2015) realizó una comparación del comportamiento cinético (actividad, selectividad de las diferentes olefinas y desactivación) de diferentes catalizadores ácidos en el proceso MTO, en base al compromiso de sus propiedades: 1) severidad de su selectividad de forma; 2) acidez total; y, 3) distribución de la fuerza ácida de sus centros. Los resultados ponen de manifiesto la sensibilidad del proceso ante estas propiedades y han dado lugar a la propuesta del SAPO-18 (estructura AEI), isomorfo del SAPO-34 (estructura CHA), como alternativa al uso de éste, porque además de su menor desactivación y su gran estabilidad hidrotérmica, el SAPO-18 tiene un menor coste de preparación

El silicoaluminofosfato SAPO-18 está relacionado estructuralmente con el aluminofosfato AIPO-18 (estructura AEI). Esta estructura (Figura 1.13b) está formada por dos dobles anillos de 6 miembros. Ambos tiene un tamaño de cadena y cavidades internas del mismo diámetro ($3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$). Las sucesivas capas paralelas de dobles anillos que conforman la estructura cristalina muestran diferentes orientaciones entre sí.

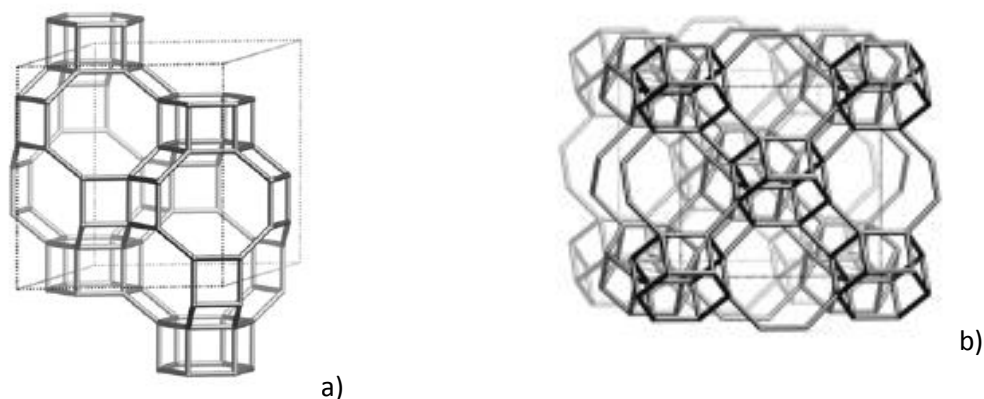


Figura 1.13. Estructura del SAPO-34 (a) y del SAPO-18 (b) (Baerlocher, 2007).

Esta orientación de las sucesivas capas paralelas tiene como consecuencia una mayor rigidez de la estructura cristalina, que justifica la menor facilidad para dar cobijo a los precursores del coque en su crecimiento, lo que justifica que la deposición del coque sea lenta en este catalizador.

1.3.2. Zeolita HZSM-5 y sus modificaciones

La zeolita HZSM-5 es una de las zeolitas más utilizadas en la mayoría de los procesos catalíticos de obtención de olefinas ligeras debido a la estructura cristalina tridimensional, configurada por anillos de cinco tetraedros, que forman una serie de canales (microporos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente. Algunos de estos canales son rectos ($0.53 \times 0.56 \text{ nm}$) y otros en zig-zag ($0.51 \times 0.55 \text{ nm}$). Esta estructura (Figura 1.14) aporta a la zeolita HZSM-5 un buen compromiso de sus propiedades de selectividad de forma, fuerza ácida, densidad de centros ácidos, interconexión de los canales y estabilidad hidrotérmica (Epelde, 2013).

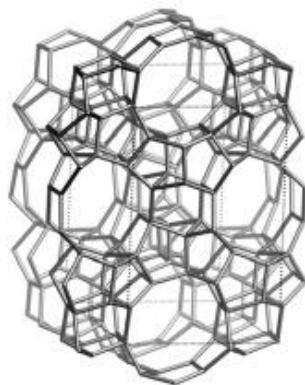


Figura 1.14. Estructura de la zeolita HZSM-5 (Baerlocher, 2007).

Un objetivo nuclear ha sido disminuir la densidad de centros ácidos y moderar la fuerza ácida de los centros de la zeolita HZSM-5, evitando la presencia de centros con excesiva fuerza ácida y homogeneizando el nivel de fuerza ácida. Un recurso ha sido el aumento de la relación Si/Al de la zeolita, que tiene un comprobado efecto de aumento de selectividad de olefinas y debe ser atribuido a la reducción de la densidad de los centros ácidos, y a la disminución de la relación de centros Brönsted/Lewis. Además, para modular la estructura ácida se han estudiado numerosas modificaciones de la zeolita, como el tratamiento con álcali, incorporación de P, de Zn, de B, deposición de SiO₂, sustitución de Si⁴⁺ por Fe³⁺, entre otros (Pinilla-Herrero y cols., 2018; Fattahi y cols., 2016).

1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN

La reacción de metanol a olefinas no es una reacción sencilla y se genera en varias etapas o mecanismos. En este estudio se han recopilado varios mecanismos de reacción que han sido ordenados cronológicamente.

En la Figura 1.15 se describe el mecanismo propuesto por Gayubo y cols. (2005). En este mecanismo puede verse como el metanol y el dimetil éter reaccionan entre sí para crear los hidrocarburos, siendo R el pool de hidrocarburos.

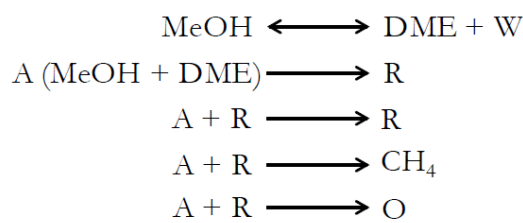


Figura 1.15. Mecanismo de reacción según Gayubo y cols. (2005).

En la Figura 1.16 se muestra el mecanismo propuesto por Chen y cols. (2007). En este mecanismo puede verse como es el DME el único que reacciona para dar las olefinas y como el metanol forma metano a partir de DME. En este mecanismo también se tiene en cuenta la formación del coque.

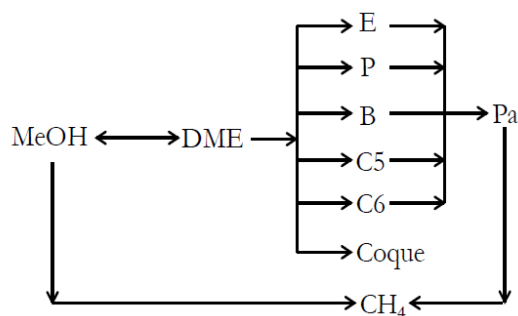


Figura 1.16. Mecanismo de reacción según Chen y cols (2007).

En la Figura 1.17 se muestra el mecanismo propuesto por Najafabadi y cols. (2012) que incluye más etapas de reacción que los anteriores.

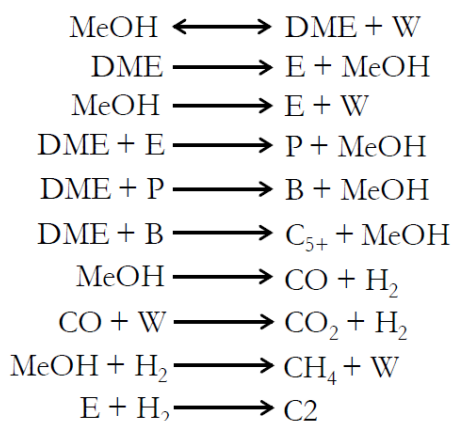


Figura 1.17. Mecanismo de reacción según Najafabadi y cols. (2012).

En la Figura 1.18 se muestran las etapas cinéticas consideradas en el mecanismo de reacción propuesto por Pérez-Urriarte (2015). Este modelo considera que primero ocurre la deshidratación del metanol dando como productos DME y agua. Posteriormente el DME reacciona dando etileno, propileno y buteno como productos. El metanol también reacciona dando etileno, propileno y buteno como productos. Este modelo también considera etapas autocatalíticas en las que las propias olefinas reaccionan con el DME y con el metanol para formar otras olefinas. Las interconversiones entre olefinas también están presentes en este modelo, el etileno, propileno y buteno reaccionan formando compuestos más grandes, compuestos C_{5+} y aromáticos. Por último, también se tiene en cuenta la reacción de descomposición del DME en metano carbono monóxido y agua.

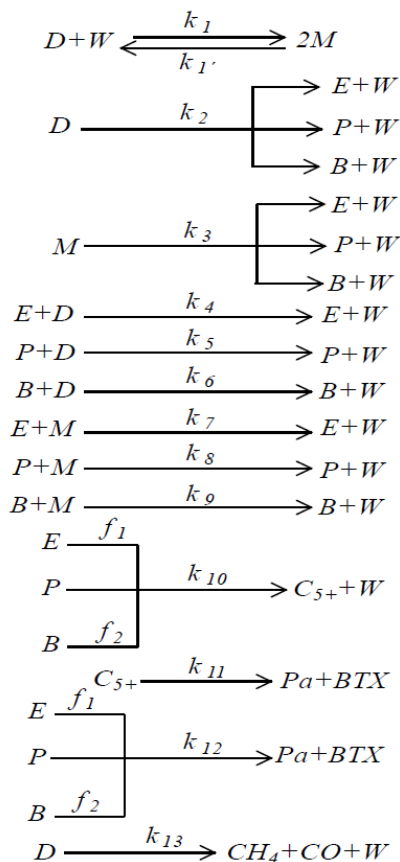


Figura 1.18. Esquema cinético propuesto por Pérez-Urriarte, 2015.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es diseñar una instalación de metanol a olefinas (MTO) con intensificación de propileno, con una capacidad 140000 toneladas anuales de propileno (99,99% de pureza). El diseño viene motivado por el creciente interés de obtener olefinas ligeras a partir de fuentes alternativas al petróleo, siendo el metanol una de las materias primas con mejores perspectivas a futuro.

Para cumplir con este objetivo, se han establecido los siguientes objetivos parciales:

- Realizar una simulación detallada del proceso, con el programa PRO-II, que cumpla con la capacidad de producción y pureza establecida.
- Calcular el dimensionado de los equipos involucrados en el proceso en base a heurísticas de diseño, incluyendo los materiales de construcción y condiciones máximas de operación.
- Estimar el inmovilizado y los costes de fabricación de la planta, incluyendo los costes de las materias primas, mano de obra y servicios auxiliares entre otros, utilizando la herramienta CAPCOST.
- Realizar el análisis de rentabilidad de la planta en base a criterios de tiempo, plusvalía e interés.

2. SIMULACIÓN DEL PROCESO

A continuación se detallan los aspectos más relevantes de la simulación del proceso de metanol a olefinas (MTO) con intensificación de propileno, desde la salida del tanque de metanol hasta la purificación de los productos.

Las etapas llevadas a cabo en el proceso de simulación se muestran en la Figura 2.1, e incluyen las siguientes: (1) Revisión bibliográfica del estado del arte del proceso MTO; (ii) Selección del método termodinámico; (iii) Diseño de los reactores; (iv) Diseño de los procesos de separación; (v) Diseño de los equipos auxiliares (ajuste de T y P), y vi) Ajustes del nivel de producción.

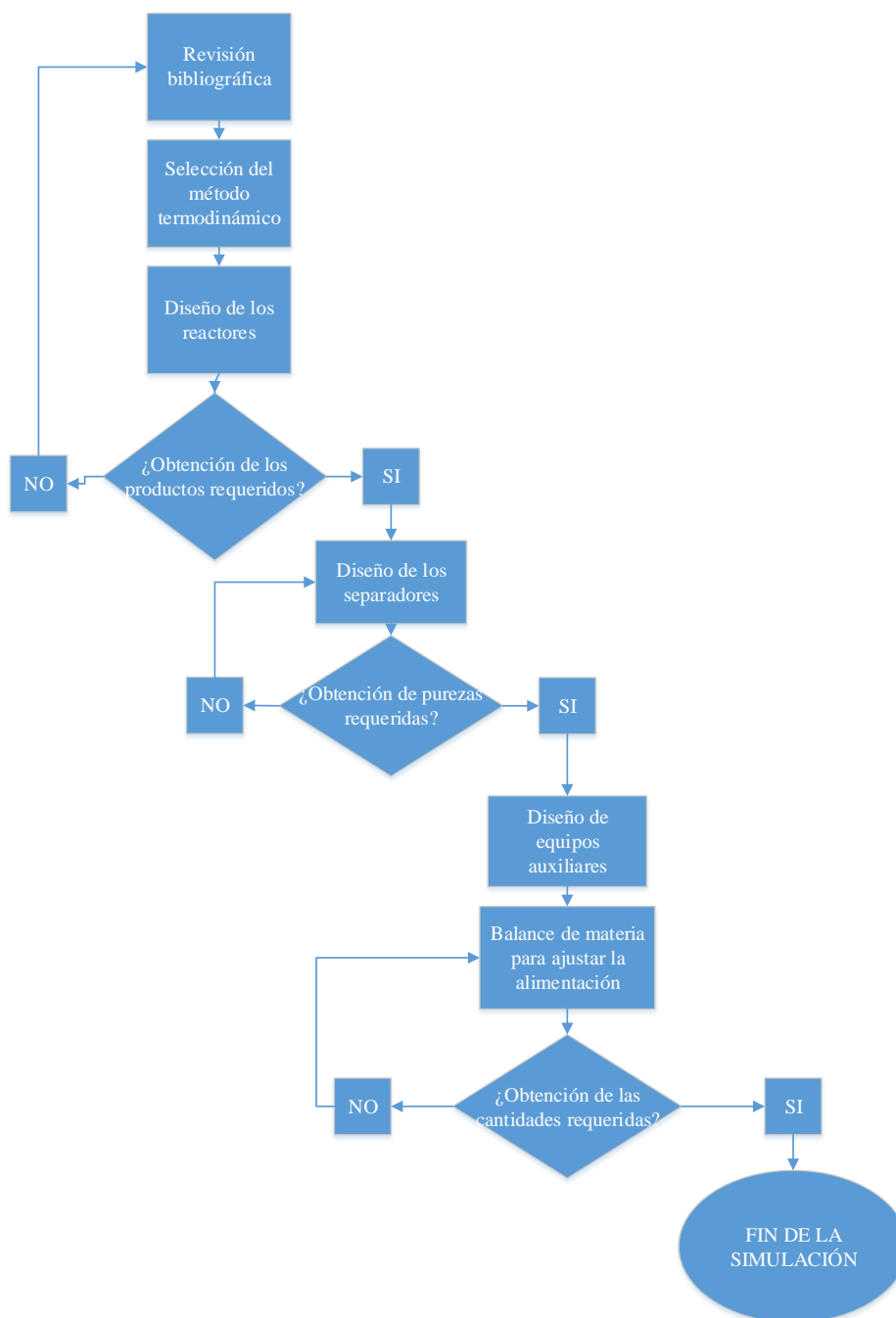


Figura 2.1. Algoritmo empleado para la simulación.

2.1. SIMULADOR PRO II v9.4

Para esta simulación se ha decidido optar por el simulador de procesos ProII v 9.4, ya que puede ser usado para resolver un amplio rango de problemas industriales típicos con un tratamiento riguroso en el balance de masa y balance de energía. Ofrece el método de solución aplicable más comprensiva y fácil de usar y es el estándar industrial para refinerías y procesos de gas, incluyendo procesos químicos.

PRO/II es una herramienta para el estudio y la aplicación de la ingeniería, tanto en el diseño de equipos nuevos como en la simulación de los ya existentes. Dispone de una amplia gama de equipos a simular entre los que destacan diferentes tipos de reactores (lotes, PFR, CSTR), unidades flash, diseño riguroso de torres de destilación, sistemas de compresión y expansión, cambiadores de calor, etc.

Además, permite la posibilidad de colocar controladores en el sistema, realizar un proceso de optimización (diámetro, flujo, conversión), cálculos de tuberías, obtención de curvas de equilibrio, herramientas de flash en una corriente, reporte de datos en forma de tablas y de gráficas e interfaz con Microsoft Excel.

2.2. DEFINICIÓN DE COMPUESTOS

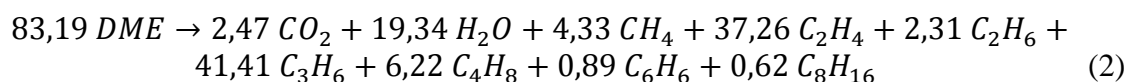
Durante el proceso tienen lugar dos reacciones importantes. Inicialmente tiene lugar la deshidratación del metanol a DME sobre el catalizador de γ -Alúmina (Bedoya, 2018):



Posteriormente tiene lugar la conversión del DME a olefinas sobre el catalizador SAPO-34, que ocurre a través de un complejo mecanismo de reacción, tal y como se puso de manifiesto en el Apartado 1.

Se han tomado como compuestos de referencia del proceso de metanol a olefinas los siguientes en base al estudio realizado por Pérez-Uriarte (2015) en el laboratorio y al estudio realizado por Dimian y Bildea (2018): (i) CO, de la descomposición de DME, (ii) H₂O, procedente de la deshidratación del metanol; (iii) CH₄, producto de las reacciones de craqueo; (iv) etileno, con una elevada demanda en la industria petroquímica; (v) etano, procedente de las reacciones de transferencia de hidrógeno; (vi) propileno, producto de interés; (vii) butenos (C₄H₈), olefinas de menor interés que el etileno y propileno; (viii) benceno (C₆H₆) como compuesto aromático de referencia, si bien se formará en pequeñas cantidades debido al pequeño tamaño de poro del catalizador SAPO-34; (ix) ciclooctano, en trazas debido al pequeño tamaño de poro del catalizador SAPO-34 (C₈H₁₆). Pese a que debido al pequeño tamaño de poro del catalizador solo se crearán trazas de benceno y ciclooctano, se ha decidido incluirlos para hacer la simulación más realista.

Para realizar el ajuste estequiométrico de la reacción, se ha tomado como referencia la distribución de productos a la salida del segundo reactor obtenida por Dimian y cols. (2017) en su estudio y se ha considerado que con el catalizador SAPO-34 se obtiene más propileno que etileno. La distribución de productos obtenida se muestra en la Tabla 2.1 y el ajuste de la reacción quedaría de la siguiente manera:



Todos los compuestos anteriormente mencionados se encuentran en las siguientes bibliotecas disponibles en PRO II: en la biblioteca *Most Commonly Used* se encuentran CO, agua, metano, metanol, etileno, etano, propileno, 1-buteno, benceno y dimetil éter y el ciclooctano en la biblioteca *All Components-PROCESS Bank*.

Tabla 2.1. Estimación de productos a la salida del 2º reactor (basado en el estudio propuesto por Dimian y cols. 2017).

Producto	Porcentaje másico (%)	Porcentaje molar (%)
CO	1,81	2,47
H ₂ O	9,10	19,34
CH ₄	1,81	4,33
C ₂ H ₄	27,28	37,26
C ₂ H ₆	1,81	2,31
C ₃ H ₆	45,47	41,41
C ₄ H ₈	9,10	6,22
C ₆ H ₆	1,81	0,89
C ₈ H ₁₆	1,81	0,62
Total	100	114,85

2.2. MÉTODO TERMODINÁMICO

Para elegir el método termodinámico es necesario tener en cuenta las propiedades físicas y químicas de todos los compuestos que intervienen en el proceso (tanto reactivos como productos), así como las condiciones de operación del proceso.

En la Figura 2.2 se muestra el algoritmo que permite elegir el método termodinámico más adecuado atendiendo a la naturaleza de los compuestos del proceso.

En este caso, la mayoría de los compuestos, a excepción del metanol y el agua, son sustancias no polares, y reales. El método Peng-Robinson es muy apropiado cuando hay una mezcla de sustancias apolares con algún compuesto polar y para presiones altas (manual Aspen Plus). Por otro lado, el método de Soave-Redlich-Kwong se utiliza para mezclas de gases y es una estimación muy buena para compuestos no polares pequeños.

Para decidir entre Peng-Robinson y Saave-Redlich-Kwong es necesario tener en cuenta que Peng-Robinson es más preciso en cuanto a los sistemas gas y condensado que será en lo que se base la simulación (Smith y cols., 2007). Por lo que para los reactores, los intercambiadores y para los flashes se empleará el método termodinámico Peng-Robinson.

Por otro lado, para las torres de destilación es necesario emplear el método termodinámico ALCO01 que posee el ProII ya que debido a la naturaleza de los compuestos (el metanol sobre todo) es más precisa la destilación.

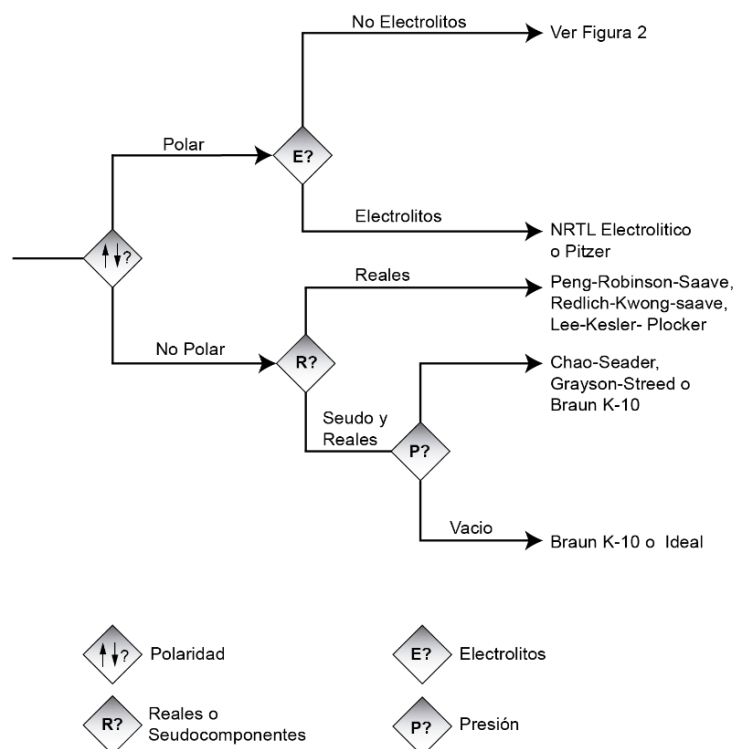


Figura 2.2. Algoritmo para la elección de método termodinámico (adaptado de Carlson, 1996).

2.3. BALANCE DE MATERIA

Para el diseño preliminar se ha establecido una producción de 140000 toneladas al año de propileno, con lo que en este apartado se va a calcular la alimentación de metanol que requiere para alcanzar esta producción.

En la Figura 2.3 se puede ver un esquema de cómo se va a calcular estequiométricamente la alimentación.

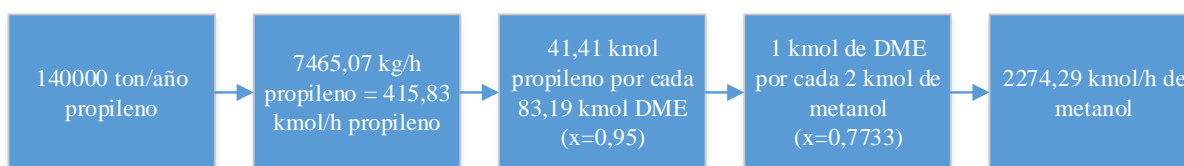


Figura 2.3. Cálculo de la alimentación de metanol en kmol/h

Por lo tanto, se necesita alimentar un caudal de 2274,29 kmol/h para obtener una producción de 140000 toneladas por año de propileno.

2.4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En la Figura 2.4 se muestra el diagrama de flujo de procesos (PFD) del proceso, que puede dividirse en dos zonas principales, reacción y separación y purificación de productos.

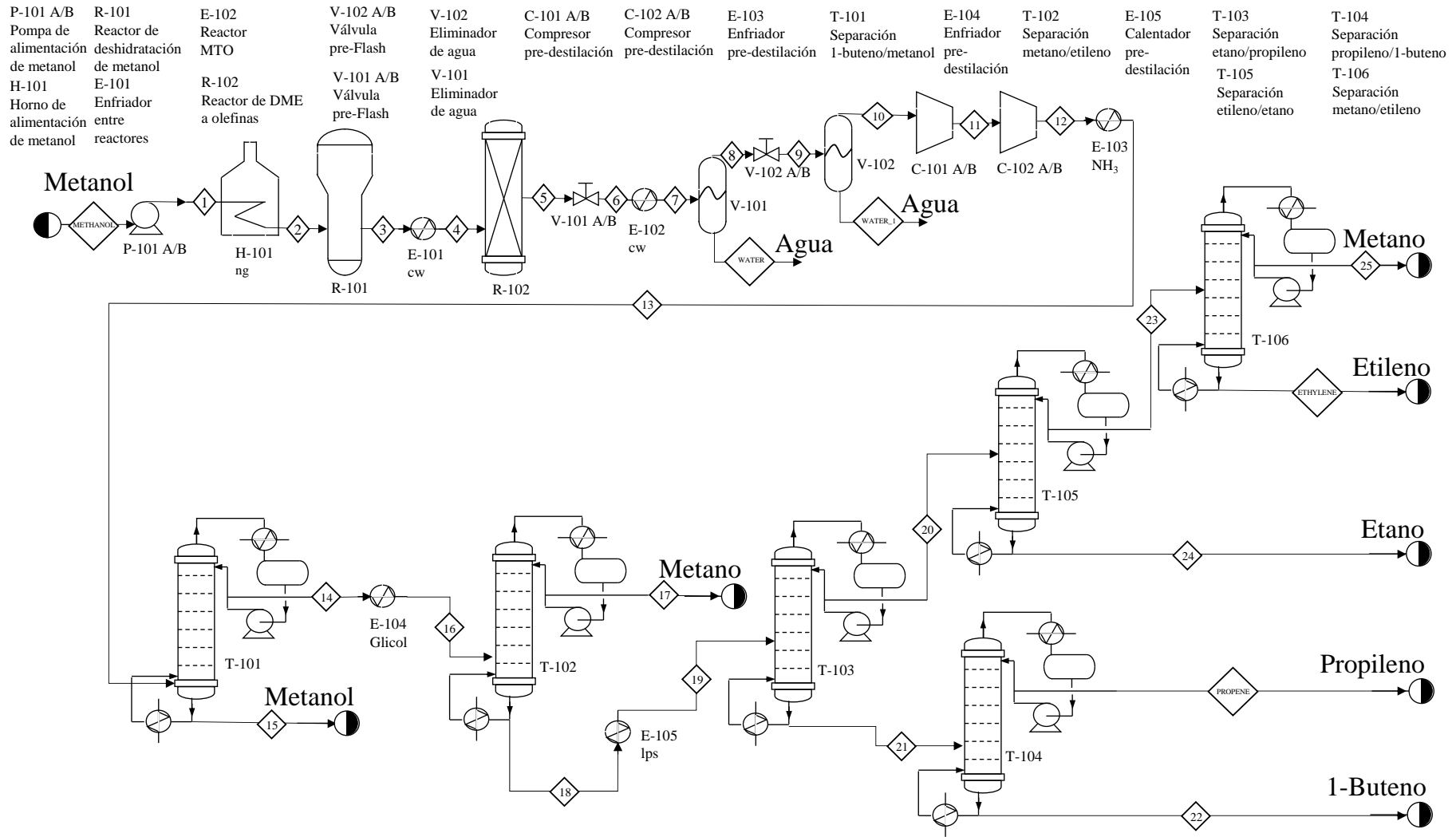


Figura 2.4. Diagrama de flujo del proceso metanol a olefinas con intensificación de propileno.

El metanol que se va a alimentar al reactor proviene de un tanque de almacenamiento donde está depositado en forma líquida a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (1 atm). La corriente METHANOL se bombea (P-101) para que alcance una presión de 2 atm y posteriormente se calienta en un horno (H-101) alimentado por gas natural. El metanol se precalienta hasta una temperatura de 480 °C antes de entrar al reactor R-101, donde tiene lugar la deshidratación del metanol en presencia del catalizador γ -alúmina dando como productos DME y agua. Estos productos (corriente S3) se enfrían en el cambiador E-101 hasta 425 °C previo a la entrada del segundo reactor de lecho fluidizado (R-102). En este reactor el DME reacciona en presencia del catalizador SAPO-34 dando como productos carbono monóxido, metano, etileno, etano, propileno, 1-buteno, benceno y ciclooctano, siendo estos últimos dos trazas, debido al pequeño tamaño de poro del catalizador.

El sistema de trenes de separación comienza con dos unidades flash (V-101 y V-102) para la eliminación del agua. La corriente S5 se expande a 1,8 atm y se enfría a 69,85 °C para alimentarse al primer tanque flash (V-101). El agua se recupera en forma líquida (WATER) y la corriente gaseosa (S8) se enfría hasta 50,55 °C en el cambiador E-102 y se alimenta al segundo tanque flash (V-102). El agua nuevamente se recupera por fondos y la corriente gaseosa (S10) se alimenta como líquido saturado (-29,56 °C) a la primera torre de destilación (T-101) que opera a 28 atm y que consta de 53 platos. En esta primera torre se separan el metanol, el benceno, y el ciclooctano con las trazas de agua que hayan podido quedar.

La alimentación (S14) a la segunda torre (T-102) de 22 platos que opera a 28 atm, se hace como líquido saturado (-13,84°C), esta temperatura se obtiene mediante el intercambiador E-103. En esta torre se separan el metano y el carbono monóxido (S17). La corriente obtenida por cola (S18) se alimenta a la tercera torre de 46 platos. Esta corriente (S18) se alimenta como líquido saturado (21°C) a la tercera torre (T-103), que opera a 28 atm, esta temperatura se obtiene mediante el intercambiador E-104. En esta torre se separan por cabeza el etano y el etileno (S20) y por cola (S21) el propileno con el DME y el 1-buteno.

La corriente de alimentación (S21) a la cuarta torre (T-104) de 39 platos, no necesita ser ajustada ya que está a la presión (28,3 atm) y temperatura (71,41°C) requeridas para alimentarla como líquido saturado. En esta torre se separa el propileno por cabeza (PROPENE) con una pureza del 99,99%.

La corriente de cabeza (S20) de la tercera torre, rica en etileno, se alimenta a una quinta torre (T-105) de 117 platos que opera a 28 atm, tampoco requiere de cambios ya que se encuentra en las condiciones de presión (28 atm) y de temperatura (-13,78°C) para alimentarla como líquido saturado. En esta quinta torre se separan el etileno con trazas de metano y carbono monóxido por cabeza (S23) y el etano (99,66% de pureza) por cola (S24).

La corriente obtenida por cabeza (S23) no requiere de ningún cambio ya que se encuentra en las condiciones de temperatura (-15,55°C) para alimentarla como líquido saturado y a la presión (28 atm) necesarias. En esta torre (T-106) de 29 platos que opera a 28 atm, se obtiene por cola (ETHYLENE) una corriente de etileno puro.

2.5. TABLA DE CORRIENTES

A continuación en la Tabla 2.2 se especifican las principales propiedades de las corrientes del proceso, incluyendo su composición.

Tabla 2.2. Características de las corrientes del proceso.

Nombre de la corriente	METHANOL	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	WATER	S9
Temperatura (°C)	25	25,01	480	480	425	425	424,97	69,85	69,85	69,85	69,72
Presión (atm)	1	2	2	2	2	2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7
Fracción en vapor	0	0	1	1	1	1	1	0,7	1	0	1
Total (kg/h)	73602,40	73602,40	73602,40	73603,53	73603,53	73602,43	73602,43	73602,43	59727,85	13874,58	59727,85
Total (kmol/h)	2297,06	2297,06	2297,06	2297,06	2297,06	2618,15	2618,15	2618,15	1847,99	770,16	1847,99
Caudal molar (kmol/h)											
CO	0	0	0	0	0	25,05	25,05	25,05	25,05	0	25,05
Metanol	0	0	0	0	0	43,91	43,91	43,91	43,91	0	43,91
Etileno	0	0	0	0	0	377,88	377,88	377,88	377,88	0	377,88
Etano	0	0	0	0	0	23,43	23,43	23,43	23,43	0	23,43
Propileno	0	0	0	0	0	419,97	419,97	419,97	419,97	0	419,97
DME	0	0	0	888,10	888,10	44,41	44,41	44,41	44,41	0	44,41
1-Buteno	0	0	0	0	0	63,08	63,08	63,08	63,08	0	63,08
Metanol	2297,06	2297,06	2297,06	520,85	520,85	520,85	520,85	520,85	520,85	0	520,85
Benceno	0	0	0	0	0	9,03	9,03	9,03	9,03	0	9,03
Agua	0	0	0	888,10	888,10	1084,25	1084,25	1084,25	314,09	770,16	314,09
Ciclooctano	0	0	0	0	0	6,29	6,29	6,29	6,29	0	6,29

Tabla 2.2. Continuación.

Nombre de la corriente	S10	WATER_1	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19
Temperatura (°C)	50,55	50,55	134,77	211,70	-39,56	53,98	181,90	-13,84	-107,50	14,81	21
Presión (atm)	1,7	1,7	8	28	28	28	28,36	28	28	28,14	28,14
Fracción en vapor	1	0	1	1	0,08	1	0	0	1	0	0
Total (kg/h)	56267,64	13874,58	56267,64	56267,64	56267,64	35792,52	20475,12	35792,52	1399,11	34393,41	34393,41
Total (kmol/h)	1655,92	192,07	1655,92	1655,92	1655,92	994,58	661,34	994,58	68,52	926,06	926,06
Caudal molar (kmol/h)											
CO	25,05	0	25,05	25,05	25,05	25,05	0	25,05	25,05	0	0
Metanol	43,91	0	43,91	43,91	43,91	43,91	0	43,91	43,48	0,44	0,44
Etileno	377,88	0	377,88	377,88	377,88	377,88	0	377,88	0	377,88	377,88
Etano	23,43	0	23,43	23,43	23,43	23,43	0	23,43	0	23,43	23,43
Propileno	419,97	0	419,97	419,97	419,97	419,97	0	419,97	0	419,97	419,97
DME	44,41	0	44,41	44,41	44,41	44,41	0	44,41	0	44,41	44,41
1-Buteno	63,08	0	63,08	63,08	63,08	59,93	3,16	59,93	0	59,93	59,93
Metanol	520,85	0	520,85	520,85	520,85	0	520,85	0	0	0	0
Benceno	9,03	0	9,03	9,03	9,03	0	9,03	0	0	0	0
Agua	122,02	192,07	122,02	122,02	122,02	0	1084,25	0	0	0	0
Ciclooctano	6,29	0	6,29	6,29	6,29	0	6,29	0	0	0	0

Tabla 2.2. Continuación.

Nombre de la corriente	S20	S21	PROPENE	S22	S23	S24	S25	ETHENE
Temperatura (°C)	-13,78	72,41	48,96	109,21	-15,55	53,98	-75,35	-15,24
Presión (atm)	28	28,31	28	28,26	28	28	28	28,19
Fracción en vapor	1	0	1	0	1	1	1	0
Total (kg/h)	11314,38	23079,03	17671,16	5407,88	10607,09	35792,52	8,12	10598,96
Total (kmol/h)	401,79	524,26	419,93	104,33	378,29	994,58	0,48	377,81
CO	0	0	0	0	0	25,05	0	0
Metanol	0,44	0	0	0	0,44	43,91	0,44	0
Etileno	377,88	0	0	0	377,85	377,88	0,04	377,81
Etano	23,43	0	0	0	0	23,43	0	0
Propileno	0,04	419,93	419,89	0,04	0	419,97	0	0
DME	0	44,41	0,04	44,36	0	44,41	0	0
1-Buteno	0	59,93	0	59,93	0	59,93	0	0
Metanol	0	0	0	0	0	0	0	0
Benceno	0	0	0	0	0	0	0	0
Agua	0	0	0	0	0	0	0	0
Ciclooctano	0	0	0	0	0	0	0	0

2.6. ESPECIFICACIONES DE LA SIMULACIÓN

2.6.1. Reactor de equilibrio R-101

La deshidratación del metanol (definida en Ec. 1) que tiene lugar en el reactor R-101 se ha simulado con un reactor de equilibrio atendiendo a la cinética de equilibrio propuesta por Aguayo y cols. (2007):

$$K = \exp\left[-9.76 + 3200\frac{1}{T} + 1.07 \log(T) - 0.66 * 10^{-3}T + 0.49 * 10^{-7}T^2 + 6500\frac{1}{T^2}\right] \quad (3)$$

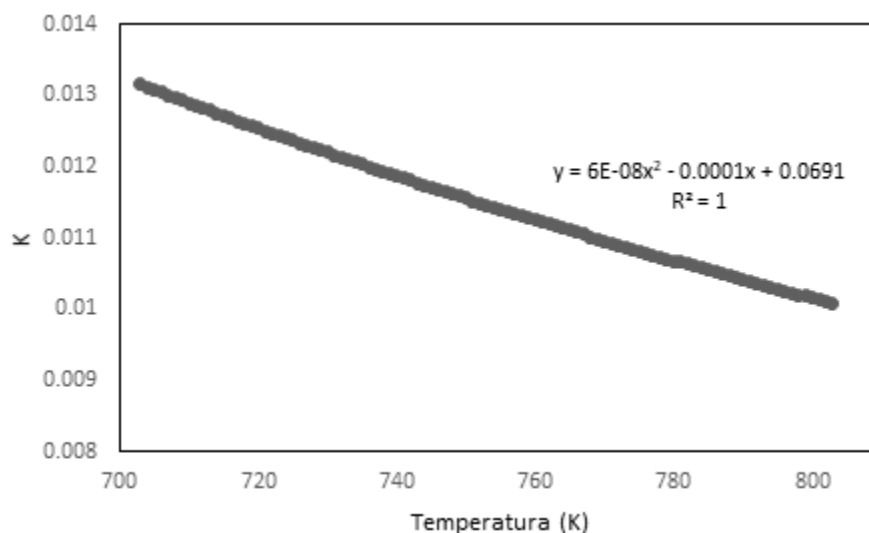


Figura 2.5. Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio.

La Ec. 3 ha sido reformulada en forma de una ecuación polinómica de segundo orden para poder introducir los datos de equilibrio en el simulador PRO-II. Para ello, se ha representado el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio (Figura 2.5) y se ha realizado el nuevo ajuste de la ecuación polinómica de la siguiente manera:

$$K = \exp\left[-9.6909 + 3200\frac{1}{T} + 1.07 \log(T) - 7.6 * 10^{-4}T + 1.1 * 10^{-8}T^2\right] \quad (4)$$

2.6.2. Reactor de conversión R-102

El reactor de lecho fluidizado R-102 se ha simulado con un reactor de conversión, ya que es bien sabido las elevadas conversiones que se obtienen del DME a olefinas, habiendo supuesto una conversión del 95% (Dimian y Bildea, 2018).

2.6.3. Tanques flash

El primer tanque (V-101) opera a 1,8 atm y 69,85 °C (Dimian y Bildea, 2018). En estas condiciones se favorece la separación del agua en forma líquida por la parte inferior del flash.

El segundo tanque (V-102) opera a 1,7 atm (Dimian y Bildea, 2018) y a 50,55 °C, temperatura de rocío de la mezcla de hidrocarburos, facilitando la separación.

2.6.4. Columnas de destilación

Para diseñar esta red, primero se han estudiado los factores de separación por parejas de producto para poder separar primero los productos más fáciles e dejar las separaciones difíciles para el final, atendiendo a las heurísticas para torres de Seider y cols. (2010). El factor de separación, ó volatilidad relativa (α) se define como:

$$\alpha = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (5)$$

dónde y_1 es la fracción del ligero que se obtiene por cabeza, en forma gaseosa, x_1 es la fracción del ligero que se obtiene por cola, en forma líquida; y_2 es la fracción del pesado que se obtiene

por cabeza, en forma gaseosa y x_2 es la fracción del pesado que se obtiene por cola, en forma líquida.

En la Tabla 2.3 se pueden observar todos los factores de separación obtenidos.

Tabla 2.3. Factores de separación por parejas de compuestos.

Parejas de compuestos	Factores de separación
CO-Metanol	27,78
Metanol-Etileno	62,42
Etileno-Etano	2,37
Etano-Propileno	7,43
Propileno-Dimetil éter	2,86
Dimetil éter-1-Buteno	2,04
1-Buteno-Metanol	1459,20
Metanol-Benceno	4,08
Benceno-Ciclooctano	7,29

Como puede observarse la destilación más sencilla es entre el 1-buteno y el metanol, con lo que se ha establecido aquí el primer corte de la destilación. Tras este corte, todos los demás se han ido dando atendiendo a los factores de separación, de mayor a menor facilidad de separación, tal y como se muestra en la Figura 2.6 atendiendo al componente clave ligero (Light Key) y componente clave pesado (Heavy Key).

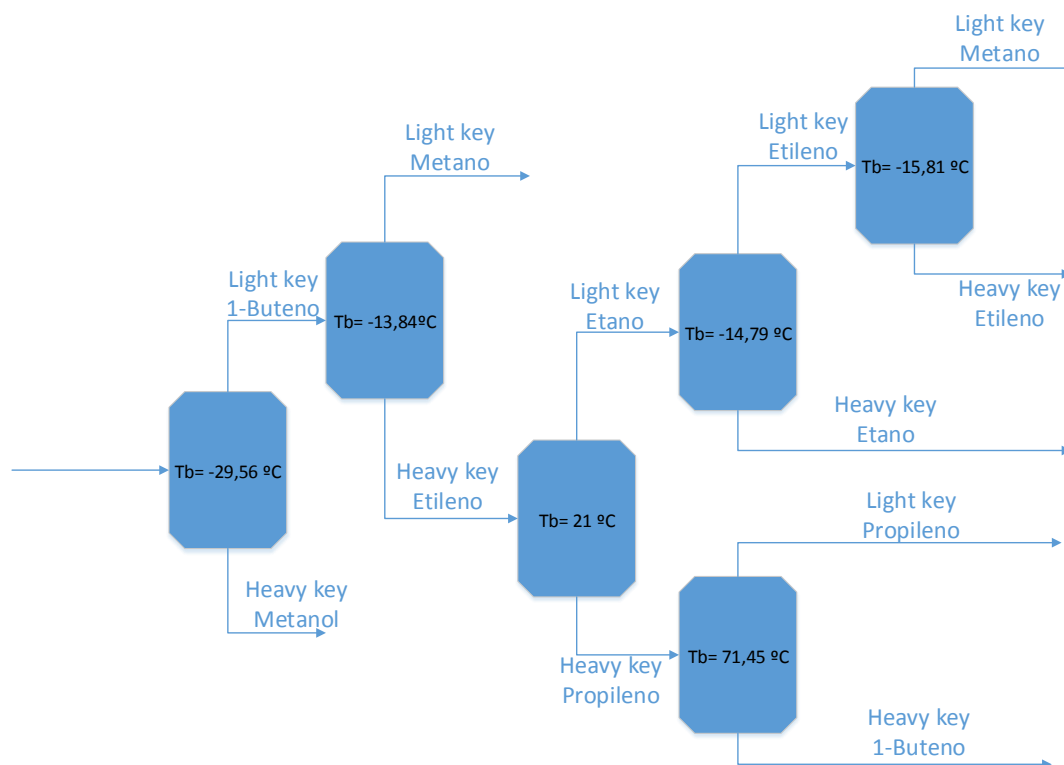


Figura 2.6. Esquema del tren de separación.

Todas las presiones que se han empleado para las torres se han calculado mediante el algoritmo mostrado en la Figura 2.7. En cualquiera de las torres, la presión de destilado (P_D) superaba las 25 atm, con lo que se ha trabajado a 28 atm, las condiciones más severas de trabajo.

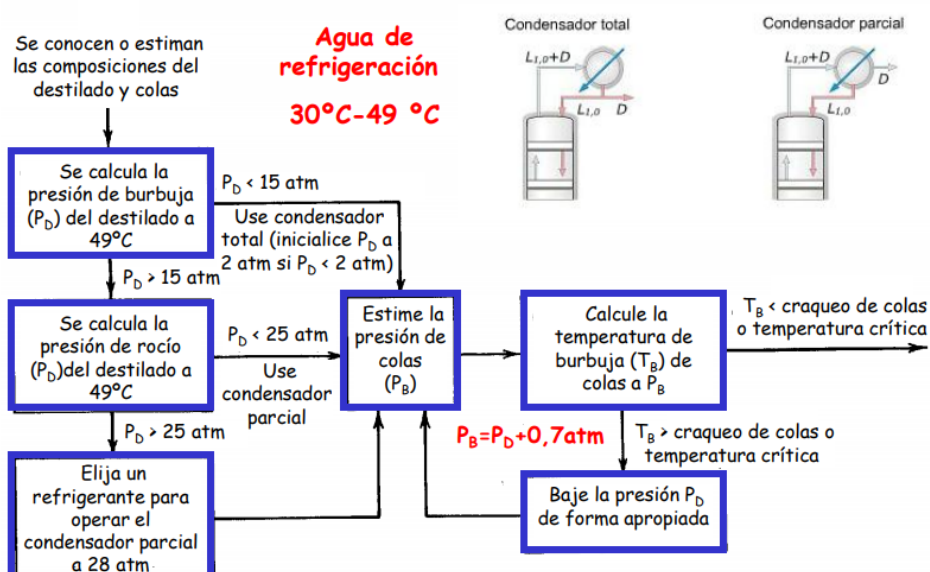


Figura 2.7. Algoritmo para calcular las presiones de trabajo (Seider y cols., 2000).

Todas las columnas se han simulado previamente con el equipo SHORTCUT disponible en PRO-II, herramienta que calcula el número mínimo de platos, atendiendo a la ecuación de Fenske-Underwood:

$$N_{min} = \frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{x}{1-x}\right)_{Cabeza}}{\left(\frac{x}{1-x}\right)_{Cota}}\right)}{\ln \alpha} \quad (6)$$

Se establece que el número de platos óptimo es $N=2 N_{min}$, aplicando un factor de seguridad del 10%.

La relación mínima de reflujo (R_{min}) se calcula para el punto de burbuja:

$$\frac{R_{min}D}{F} = \frac{1}{\alpha - 1} \quad (7)$$

El valor de reflujo óptimo se establece en $R=1.2-1.5 R_{min}$. En este trabajo se ha considerado $R=1.3 R_{min}$.

En la Tabla 2.4 se puede observar un esquema de las especificaciones aportadas al SHORTCUT y los resultados obtenidos. Las condiciones de alimentación se ajustan para que la alimentación a las torres sea en líquido saturado con el fin de facilitar la separación. El condensador empleado es parcial, atendiendo al algoritmo de la Figura 2.7. En las especificaciones se prioriza la pureza y la mínima pérdida de los productos a purificar. En el producto estimado se ha utilizado el valor del balance de materia. Se ha establecido una pérdida de carga en la columna de 0,7 atm (Turton y cols., 2009). Las columnas de destilación se han diseñado posteriormente con los valores obtenidos de los SHORTCUT. Las especificaciones para diseñar las columnas aparecen detalladas en la Tabla 2.5. La pérdida de presión por plato se establece en 0,07 bar (Turton y cols., 2009).

Tabla 2.4. Especificaciones de los SHORTCUT.

Número de Shortcut	Alimentación (Líquido saturado)	Condensador	Light Key Heavy Key	R/R _{min}	Especificaciones	Producto estimado	Presión
SCD-1	28 atm -29,56 °C	Parcial	1-buteno Metanol	1,3	Se recupera un 95% de 1-buteno S14 Propeno de S15=0	970 kmol/h en S14	Cabeza=28 atm $\Delta P=0,7$ atm
SCD-2	28 atm -13,84 °C	Parcial	Metano Etileno	1,3	Se recupera el 99% de metano S17 Etileno de S17=0	69 kmol/h en S17	Cabeza=28 atm
SCD-3	28 atm 21 °C	Parcial	Etano Propileno	1,3	Se recupera el 99,99% de propileno en S21 Etano en S21=0	400 kmol/h en S20	$\Delta P=0,7$ atm
SCD-4	28 atm 71,45 °C	Parcial	Propileno 1-buteno	1,3	Se recupera el 99,99% de propileno en PROPENE Pureza de PROPENE=99,99%	420 kmol/h en PROPENE	Cabeza=28 atm
SCD-5	28 atm -14,79 °C	Parcial	Etileno Etano	1,3	Se recupera el 99,99% de etileno en S23 Etano en S23=0	380 kmol/h en S23	$\Delta P=0,7$ atm
SCD-6	28 atm -15,81 °C	Parcial	Metano Etileno	1,3	Se recupera el 99,99% de etileno en ETHYLENE Metano en EHYLENE=0	0,47 kmol/h en S25	Cabeza=28 atm

Tabla 2.5. Especificaciones de las columnas.

Número columna	Alimentación (Líquido saturado)	N° de platos Alimentación en plato	Presión en cabeza Pérdida por plato	Especificaciones	Producto estimado
T-101	28 atm	53	28 atm	Se recupera un 95% de 1-buteno S14	970 kmol/h en S14
	-29,56 °C	53	0,007 atm	Propeno de S15=0	
T-102	28 atm	22	28 atm	Se recupera el 99% de metano S17	69 kmol/h en S17
	-13,84 °C	17	0,007 atm	Etileno de S17=0	
T-103	28 atm	46	28 atm	Se recupera el 99,99% de propileno en S21	400 kmol/h en S20
	21 °C	20	0,007 atm	Etano en S21=0	
T-104	28 atm	39	28 atm	Se recupera el 99,99% de propileno en PROPENE	420 kmol/h en PROPENE
	72,41 °C	21	0,007 atm	Pureza de PROPENE=99,99%	
T-105	28 atm	117	28 atm	Se recupera el 99,99% de etileno en S23	380 kmol/h en S23
	-13,78 °C	78	0,007 atm	Etano en S23=0	
T-106	28 atm	39	28 atm	Se recupera el 99,99% de etileno en ETHYLENE	0,47 kmol/h en S25
	-15,55 °C	3	0,007 atm	Metano en EHYLENE=0	

2.6.5. Intercambiadores de calor

Los intercambiadores se han añadido para ajustar las temperaturas de las corrientes. En la Tabla 2.6 se muestra un esquema con la temperatura de entrada y salida de cada uno de ellos. Para cambios de temperatura de 2 °C o menos se ha despreciado el uso de un cambiador.

Tabla 2.6. Temperaturas de entrada y salida de los intercambiadores.

Número de intercambiador	Número de corrientes	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de salida (°C)	Presión (atm)
E-101	S3-S4	480	425	2
E-102	S6-S7	424,97	69,85	1,8
E-103	S12-S13	211,70	-29,56	28
E-104	S14-S16	53,98	-13,84	28
E-105	S18-S19	14,81	21	28,14

2.6.6. Compresores, bombas y válvulas

En la simulación se han empleado dos compresores en serie. Es necesario el empleo de dos compresores ya que la relación entre la presión de salida y de entrada (P_2/P_1) debe ser como máximo 4 (Seider y cols., 2010). En la Tabla 2.7 puede verse la relación entre las presiones.

Tabla 2.7. Relaciones de las presiones.

Compresor	P_2 (atm)	P_1 (atm)	P_2/P_1
C-101	8	1,7	4,7 ~ 4
C-102	28	8	3,5

En la simulación se ha empleado una bomba que eleva la presión del metanol de 1 atm a 2 atm, para alimentarlo al reactor. En el proceso se emplean dos válvulas que reducen la presión de la corriente S5 de 2 atm hasta 1,8 atm y la presión de la corriente S8 de 1,8 atm a 1,7 atm.

En la Figura 2.8 se muestra el diagrama del proceso llevado a cabo en el simulador ProII.

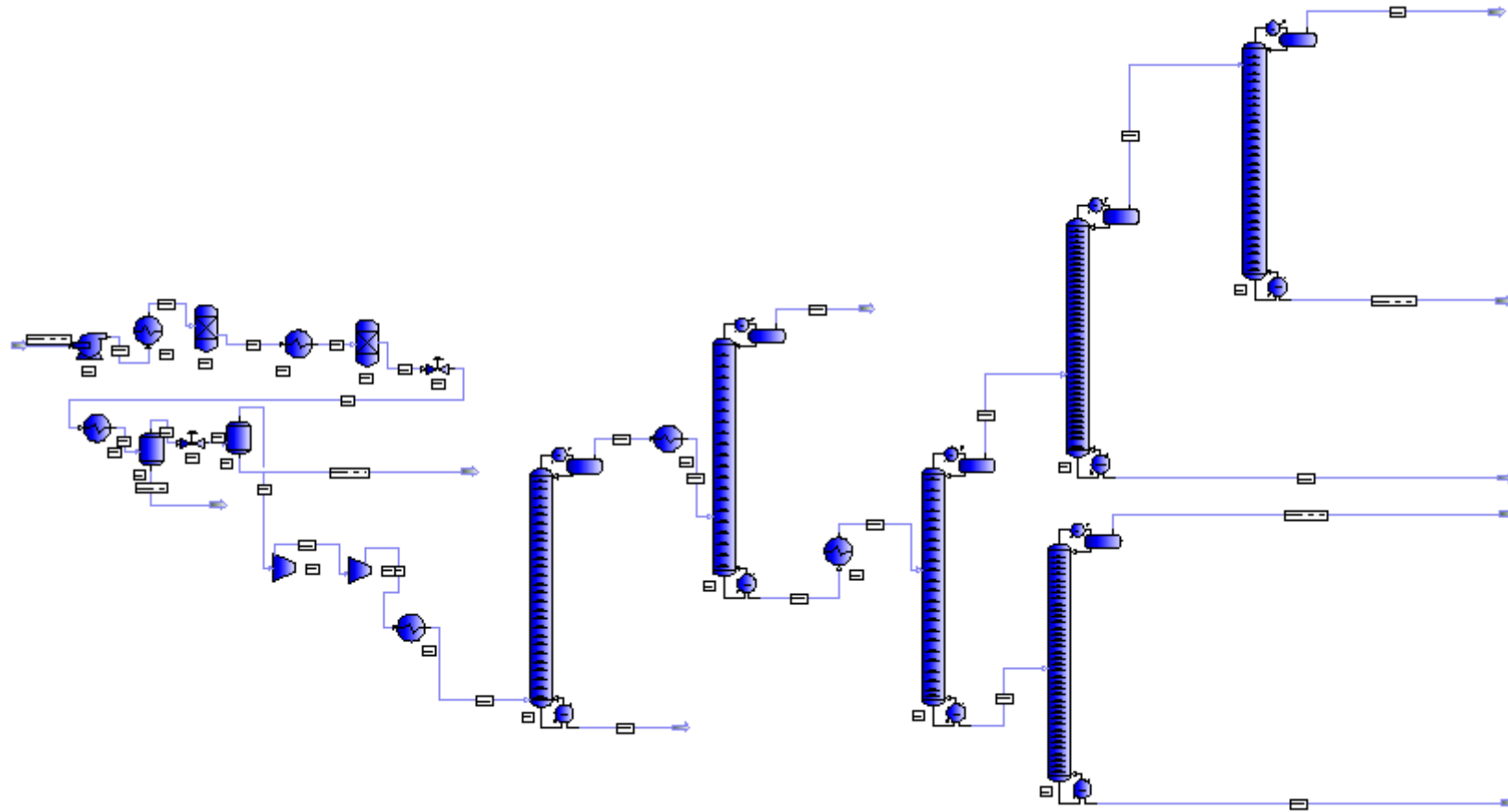


Figura 2.8. Diagrama del proceso en ProII

3. DISEÑO DE EQUIPOS

A continuación se detalla la información relativa al dimensionado de los diferentes equipos utilizados en la simulación.

3.1. REACTORES

La planta dispone de reactores consecutivos:

- **R-101.** En este reactor se llevará a cabo la deshidratación del metanol a DME. Para llevar a cabo la reacción es necesario el catalizador γ -Al₂O₃. Consiste en un reactor de lecho empacado de flujo continuo (Bedoya, 2018) con una velocidad espacial de $WHSV=7,5 \text{ h}^{-1}$ (Bedoya, 2018).
- **R-102.** En este reactor tiene lugar la conversión de DME a olefinas. Es un reactor de lecho fluidizado que utiliza el catalizador SAPO-34. Para obtener unas conversiones altas de propileno se necesita una velocidad espacial de $2,10 \text{ h}^{-1}$ (Pérez-Uriarte y cols., 2016). En estas condiciones se favorece la formación de coque. En este sentido el reactor de lecho fluidizado es idóneo para llevar a cabo una regeneración periódica del catalizador.

Para calcular el dimensionamiento de ambos equipos, se ha tenido en cuenta la velocidad espacial (WHSV) de cada reacción y se ha calculado la masa de catalizador necesaria:

$$WHSV = \frac{\text{caudal másico de la alimentación}}{\text{masa del catalizador}} \quad (8)$$

Sabiendo la masa de catalizador y la densidad del lecho (1000 kg/m^3) (Pérez-Uriarte, 2015) se ha calculado el volumen que ocupa este catalizador en el reactor (Ec. 9), y para finalizar, se ha tenido en cuenta que el tamaño del reactor es un 70% más grande que lo que ocupa el catalizador. Para calcular L y D se ha empleado una relación de $L/D=3$ (Turton y cols., 2009). En la Tabla 3.1 se resumen las especificaciones de ambos reactores.

$$V_{\text{catalizador}} = \frac{\text{masa del catalizador}}{\text{densidad del catalizador}} \quad (9)$$

Tabla 3.1. Dimensionamiento de los reactores.

Reacto r	Tiemp o espacia l (h^{-1})	Caudal de alimentació n (kg/h)	Masa del catalizado r (kg)	Volumen del catalizado r (m^3)	Volume n total (m^3)	D (m)	L (m)
R-101	7,50	73505,92	9800,79	9,80	16,66	1,9 2	5,7 6
R-102	2,10	40852,60	19453,62	19,45	27,97	2,2 8	6,6 8

3.2. HORNO

Para calentar el metanol que se alimenta del tanque al reactor donde se lleva a cabo la deshidratación es necesario calentarlo y para dicho fin, se emplea el horno H-101. Para calcular las dimensiones del horno se ha utilizado la energía necesaria que se obtiene del ProII y teniendo en cuenta que en la parte interna del horno ocurren dos procesos de intercambio de calor (radiación y convección) se puede calcular el tamaño del horno.

- Sección de radiación: en esta sección del horno la principal transferencia de calor se da mediante la radiación y el área de esta zona se estima de la siguiente manera (Turton y col., 2009):

$$A (m^2) = \frac{0,5*Q(kW)}{37,6(\frac{kW}{m^2})} \quad (10)$$

- Sección de convección: en esta sección del horno la principal transferencia de calor se da mediante la convección y el área de esta zona se estima de la siguiente manera (Turton y col., 2009):

$$A (m^2) = \frac{0,5*Q(kW)}{12,5(\frac{kW}{m^2})} \quad (11)$$

Tras calcular las dos áreas, el área total del horno es la suma entre ambas como puede observarse en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Estimación del área del horno.

Sección	Q (kW)	A (m ²)
Radiación	44,43	0,59
Convección	44,43	1,78
TOTAL		2,37

3.3. CAMBIADORES DE CALOR

En este proceso industrial se van a utilizar 5 intercambiadores en total, principalmente para enfriar las corrientes de proceso. Los intercambiadores pueden ser de muchos tipos, en este caso los que se han utilizado son los de doble tubo (Turton y cols., 2009).

Los de doble tubo son los intercambiadores más simples. Consisten en dos tubos concéntricos, en donde una corriente circula por dentro del tubo interior mientras que la otra circula por el ánulo formado entre los tubos (Figura 3.1). Es un intercambiador cuya construcción es fácil y económica, lo que lo hace muy útil (González-Mendizabal, 2002).

La tubería interior se soporta mediante estoperos, y el fluido entra a ella a través de una conexión localizada en la parte externa del intercambiador. Las “T” tienen conexiones que permiten la entrada y salida del fluido que circula por el ánulo y el cruce de una sección a la otra a través de un cabezal de retorno. La tubería interior se conecta mediante una conexión en “U” que generalmente se encuentra expuesta al ambiente y que no proporciona superficie efectiva de transferencia de calor (González-Mendizabal, 2002).

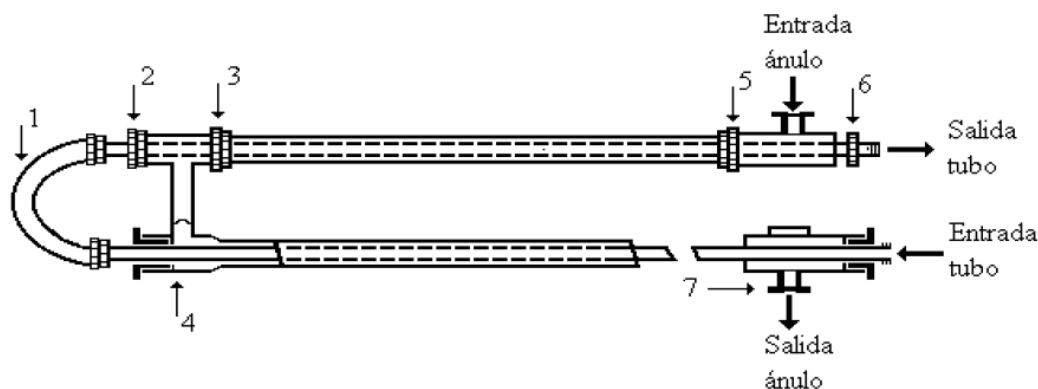


Figura 3.1. Intercambiador de doble tubo (adaptado de González-Mendizabal, 2002).

La principal desventaja del uso de este tipo de intercambiador radica en la pequeña superficie de transferencia de calor que proporciona. Estos intercambiadores encuentran su mayor utilidad cuando la superficie total de transferencia requerida es pequeña (100 a 200 ft² o menor). Como las dimensiones de los componentes de estos equipos tienden a ser pequeñas, estas unidades son diseñadas para operar con altas presiones; además, los intercambiadores de doble tubo tienen la ventaja de la estandarización de sus componentes y de una construcción modular (González-Mendizabal, 2002).

Para el diseño de los cambiadores se han considerado las siguientes heurísticas de Turton y cols. (2009).

- El fluido más agresivo, el corrosivo o el más caliente, debe ir por la parte interior del intercambiador.
- La configuración de los cambiadores se ha establecido en contracorriente para mejorar la eficiencia del cambiador.
- El área de los cambiadores se ha estimado a partir de la siguiente ecuación:

$$Q = UAF\Delta T_{ML} \quad (12)$$

siendo Q el calor transferido; U, el coeficiente de transferencia de calor; F, el factor de corrección que se ha supuesto un valor de 0,9; y, ΔT_{ml} , la diferencia de temperaturas logarítmica entre la diferencia de temperaturas de la entrada y salida de ambos fluidos.

- El coeficiente de transferencia de calor (U), se estima mediante los fluidos que pasan a través del intercambiador. Para contacto gas-líquido como son los intercambiadores de este proceso, se estima en 60 W/m²°C (Turton y cols., 2009).

En la Tabla 3.3 se detalla la información requerida para calcular las áreas de los cambiadores de calor.

Tabla 3.3. Estimación del área de los cambiadores de calor.

Intercambiador	Q (W)	ΔT_{ml} (°C)	U (W/m ² °C)	A (m ²)
E-101	2786,11	414,68	60	0,12
E-102	24425	148,53	60	0,03
E-103	16852,78	82,25	60	3,79
E-104	4297,22	23,38	60	3,40
E-105	125	92,06	60	0,03

3.4. COMPRESORES, BOMBAS Y VÁLVULAS

En el proceso se utilizarán dos compresores en serie, como se ha explicado en el Apartado 2. Estos compresores serán centrífugos ya que son los más comunes.

La eficiencia de los compresores es un parámetro muy importante. En esta simulación se ha supuesto una eficiencia del 75%. La potencia adiabática teórica reversible se define como:

$$Q = mz_1RT_1 \frac{\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^a - 1\right]}{a} \quad (13)$$

dónde m es el caudal molar, z_1 la compresibilidad, R la constante de los gases, T_1 la temperatura de entrada, P_1 y P_2 la presión de entrada y de salida respectivamente y $a=(k-1)/k$; dónde $k=C_p/C_v$.

Teniendo en cuenta esta eficiencia se necesitaría una potencia de 2802,43 KW (primer compresor, eleva de presión hasta 8 atm) y de 2680,04 KW (segundo compresor, eleva la presión hasta 28 atm).

La planta requiere de una bomba, que será empleada para bombear el metanol desde el tanque de almacenaje hasta el reactor. Esta bomba será centrífuga ya que son apropiadas para caudales de 0,076 a 378 m³/h (Turton y cols., 2009) y el caudal de metanol empleado es de 1,55 m³/min. La potencia teórica de la bomba se calcula atendiendo a la Ec. (13) para compresores. La bomba necesita 3,77 KW de potencia con una eficiencia del 70%.

El proceso consta de 2 válvulas tipo mariposa. Estas válvulas no se tendrán en cuenta para la estimación de costes ya que son relativamente más baratos comparadas con el resto de los equipos.

Dado que los que los equipos para cambios de presión no son excesivamente caros, se duplicarán en planta, teniendo el equipo A y B, siendo uno de ellos el de repuesto. De esta manera la planta no dejaría de funcionar en caso de avería en alguno de ellos.

3.6. TANQUES FLASH

Para esta simulación se utilizan dos destiladores flash para eliminar el agua creada en la deshidratación del metanol.

Para dimensionar los tanques flash se ha utilizado la ecuación de las heurísticas de Turton y cols. (2009) (Ec.14) que calcula la velocidad máxima para el vapor dentro del recipiente. Sabiendo el caudal del gas además es posible calcular el área y del área se puede calcular el diámetro. Una vez obtenido el diámetro, se ha calculado la altura del tanque mediante una relación de $L/D=3$ (Turton y cols., 2009).

Donde la k es una constante que para procesos, con una presión inferior a 7 bar, como en este caso, toma un valor de 0,0305 m/s (Turton y cols., 2009). La densidad del líquido al ser agua es de 1000 kg/m^3 , y la del gas se calcula mediante la división entre el caudal másico y volumétrico.

$$v = k \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G} - 1} \quad (14)$$

En la Tabla 3.4 se pueden observar la velocidad máxima y las dimensiones de los dos destiladores flash.

Tabla 3.4. Dimensiones de los dos destiladores flash.

Destilador	V (m/s)	D (m)	L (m)
V-101	0,67	7,62	22,86
V-102	0,65	7,04	21,12

Para calcular el caudal de gas, se ha utilizado la ecuación de los gases ideales ya que la presión es cercana a 1 atmósfera y su comportamiento es semejante al ideal.

Dado que es imposible utilizar esos tamaños de flash, se van a emplear varios en serie, para el dimensionamiento se establecerá que el diámetro sea 4 y se mantendrá la relación $L/D=3$. En la Tabla 3.5 se puede observar el dimensionamiento final y la cantidad de equipos en serie que harán falta para ambos métodos de cálculo.

Tabla 3.5. Dimensionamiento final y cantidad de equipos en serie.

Destilador	D (m)	L (m)	$V_{\text{equipo}} (\text{m}^3)$	Turton y cols.	
				$V_{\text{real}} (\text{m}^3)$	Nº de equipos
F1	4	12	150,80	1042,50	7
F2	4	12	150,80	822,11	6

3.7. TORRES DE DESTILACIÓN

En esta simulación se han empleado un total de 6 torres con el fin de conseguir separar los productos hasta obtener propileno y etileno de alta pureza.

La altura de la torre está calculada atendiendo al número de platos necesarios (calculados en el Apartado 2.) y suponiendo un espaciado entre platos de 0,6 m (Turton y cols., 2003) para la accesibilidad del personal (Turton et al., 2009). Para la estimación del diámetro se ha empleado la relación $L/D=25$, ya que debe cumplirse que $20 < L/D < 30$ (Turton y cols., 2009). En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.6. Relación altura y diámetro de las torres.

Torre	Número de platos	Altura (m)	Diámetro (m)
T1	53	31,8	1,27
T2	22	13,2	0,53
T3	46	27,6	1,10
T4	39	23,4	0,94
T5	117	76,2	3,05
T6	29	17,4	0,70

A continuación en la Tabla 3.7 se muestra el listado de equipos con sus características principales.

Tabla 3.7. Equipos y características.

EQUIPOS PARA CAMBIOS DE PRESIÓN				
Bombas	Compresores		Válvulas	
P-101 A/B	C-101 A/B	C-102 A/B	V-101 A/B	V-102 A/B
Desplazamiento positivo / Accionamiento eléctrico	Desplazamiento positivo / Accionamiento eléctrico	Desplazamiento positivo / Accionamiento eléctrico	Mariposa	Mariposa
Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono
Potencia actual 3,77 kW	Potencia actual 2800 kW	Potencia actual 2680 kW	P _{entrada} 2 atm	P _{entrada} 1,8 atm
Eficiencia 70%	Eficiencia 75%	Eficiencia 75%	P _{salida} 1,8 atm	P _{salida} 1,7 atm

Tabla 3.7. Continuación.

EQUIPOS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN					
Columnas de destilación					
T-101	T-102	T-103	T-104	T-105	T-106
Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono
53 platos perforados	22 platos perforados	46 platos perforados	39 platos perforados	117 platos perforados	29 platos perforados
Calderín y condensador parcial	Calderín y condensador parcial	Calderín y condensador parcial	Calderín y condensador parcial	Calderín y condensador parcial	Calderín y condensador parcial
Alimentación en plato 53	Alimentación en plato 17	Alimentación en plato 20	Alimentación en plato 21	Alimentación en plato 78	Alimentación en plato 3
Altura 31,8 m	Altura 13,2 m	Altura 27,6 m	Altura 23,4 m	Altura 76,2 m	Altura 17,4 m
Diámetro 1,27 m	Diámetro 0,53 m	Diámetro 1,10 m	Diámetro 0,94 m	Diámetro 3,05 m	Diámetro 0,70 m
P_{\max} 28,4 atm	P_{\max} 28,1 atm	P_{\max} 28,3 atm	P_{\max} 28,3 atm	P_{\max} 28,8 atm	P_{\max} 28,2 atm
Tanques flash					
V-101			V-102		
Orientación vertical			Orientación vertical		
Acero al Carbono			Acero al Carbono		
Presión 1,8 atm			Presión 1,7 atm		
Altura 22,9 m			Altura 21,1 m		
Diámetro 7,62 m			Diámetro 7,04 m		

Tabla 3.7. Continuación.

EQUIPOS PARA CAMBIOS DE TEMPERATURA					
Horno	Intercambiadores de calor				
H-101	E-101	E-102	E-103	E-104	E-105
	Doble tubo	Doble tubo	Doble tubo	Doble tubo	Doble tubo
	Interior: S3	Interior: S6	Interior: S12	Interior: S14	Interior: Vapor de agua
	Exterior: Agua	Exterior: Agua	Exterior: Amoniaco	Exterior: Glicol	Exterior: S18
Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero al carbono
Presión 2 atm	Presión 2,03 atm	Presión 1,82 atm	Presión 28,4 atm	Presión 28,4 atm	Presión 28,4 atm
Área 2,37 m ²	Área 0,12 m ²	Área 0,03 m ²	Área 3,79 m ²	Área 3,40 m ²	Área 0,03 m ²
Gas natural	Agua	Agua	Amoniaco	Glicol	Vapor de baja presión
EQUIPOS DE REACCIÓN					
Reactores					
R-101			R-102		
Lecho empacado			Lecho fluidizado		
Acero al carbono			Acero al carbono		
WHSV 7,5 h ⁻¹			WHSV 2,1 h ⁻¹		
Catalizador γ -alúmina			Catalizador SAPO-34		
Volumen 16,7 m ³			Volumen 28 m ³		
Altura (m) 5,76			Altura (m) 6,68		
Diámetro (m) 1,92			Diámetro (m) 2,28		

3.1. SERVICIOS AUXILIARES

En el horno H-101 se quemará gas natural ya que es mucho más limpio que cualquier combustible de origen fósil y bastante más estable. Para calcular el caudal de gas natural se ha considerado el poder calorífico del gas natural, estimado en 37200 kJ/m³ (Turton y cols., 2009).

Los intercambiadores E-101 y E102 funcionan con agua de refrigeración. Para calcular el caudal másico se considera el calor específico (C_p) del agua d 4,18 kJ/kgK y se supone que el agua entra a 30 °C y sale a 45 °C (Turton y cols., 2009). Por lo tanto, $\Delta T = 15$ °C:

$$Q = \dot{m}C_p\Delta T \quad (15)$$

El intercambiador E-105, se utiliza para calentar la corriente 18 y se ha empleado vapor de agua de baja presión, dado que no es un cambio muy elevado ni a una temperatura muy elevada (de 14,81° a 21°C). Se ha estimado que el agua entra a 110°C y el calor latente del agua a esa temperatura es de 2691,1 kJ/kg (Smith y cols., 2007). Mediante la Ec.16 es posible calcular el caudal necesario para este intercambiador (Turton et al., 2009).

$$Q = \dot{m} \lambda \quad (16)$$

El intercambiador E-103 enfría la corriente 12 hasta -29,56°C con lo que no se puede emplear agua y en este caso se ha recurrido al amoniaco (Turton et al., 2009). Empleando la Ec.15 y sabiendo que el C_p del amoniaco es de 2,7 kJ/kg°C (Smith y cols., 2007) y la ΔT se estima en 15°C también, es posible calcular el caudal (Turton et al., 2009).

El intercambiador E-104 enfría la corriente hasta -13,84°C con lo que no se puede emplear agua y en este caso se ha recurrido al glicol (Turton et al., 2009). Empleando la Ec.15 y sabiendo que el C_p del glicol es de 2,41 kJ/kg°C (Smith y cols., 2007) y la ΔT se estima en 15°C también, es posible calcular el caudal (Turton et al., 2009).

En la Tabla 3.8 se resume el caudal estimado de los servicios auxiliares de los cambiadores.

Tabla 3.8. Estimación de los caudales de los servicios auxiliares.

Intercambiador	Q (kJ/h)	Servicio	C_p / λ	Caudal
H-101	159940	Gas natural	37200 kJ/m ³	4,30 m ³ /h
E-101	10028	Agua	4,18 kJ/kg°C	159,94 kg/h
E-102	86335	Agua	4,18 kJ/kg°C	1376,95 kg/h
E-103	60666	Amoniaco	2,7 kJ/kg°C	860,51 kg/h
E-104	15469	Glicol	2,41 kJ/kg°C	427,91 kg/h
E-105	450,2	Vapor de agua de baja presión	2691,1 kJ/kg	0,17 kg/h

Dentro de los servicios auxiliares se encuentran también los que funcionan con electricidad, la bomba (3,77kW) y los compresores (2800kW y 2680kW). El coste de estos equipos está calculado en el apartado 4.2.

4. ESTIMACIÓN DE COSTES

En este apartado se ha realizado la estimación económica del diseño preliminar propuesto, calculando tanto los costes de inmovilizado (I) como los costes de fabricación (COM).

4.1. ESTIMACIÓN DEL INMOVILIZADO

Para estimar el inmovilizado de una planta química no basta con calcular el coste de los equipos, además de esto, es necesario calcular otros parámetros. Entre estos parámetros se encuentran los siguientes (Turton y cols., 2009).

-Costes directos: Donde se encuentran el coste de los equipos, el coste de la instrumentación necesaria y el coste de la mano de obra.

-Costes indirectos: En estos costes se tienen en cuenta los costes de transporte, seguros, tasas, gastos generales de construcción; así como vacaciones, seguridad social, etc. y los salarios.

-Cuota de contingencia: La contingencia es un gasto que se emplea para cubrir gastos imprevistos, así como averías, cambios de precio...

-Coste de instalaciones auxiliares: Es en estos gastos donde se encuentran la construcción de las edificaciones complementarias como comedor, botiquín... Estos costes también tienen en cuenta la compra de la parcela donde está situada la planta y los costes de los servicios necesarios; así como agua, electricidad...

Para la estimación del inmovilizado se han tenido en cuenta varios métodos de cálculo. Inicialmente se ha contemplado el método de Williams (estimaciones de orden de magnitud) y después se han utilizado diferentes estimaciones preliminares (métodos de Lang y Hand) destacando el método de Guthrie (1969), que es uno de los métodos más aceptados para realizar estimaciones preliminares.

1.1.1. Estimaciones de orden de magnitud: Método de Williams

El método de Williams se basa en suponer que el inmovilizado (I) y la capacidad de la planta (Q) están relacionados. De esta manera, para dos instalaciones del mismo tipo y con diferente tamaño, el inmovilizado de ambas plantas se relacionaría de la siguiente manera:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)^b \quad (17)$$

donde Q_1 y Q_2 son las capacidades para la planta 1 y 2, respectivamente; e I_1 , I_2 , los inmovilizados. La constante b es un factor empírico (factor de tamaño) que para una planta de metanol se ha establecido en 0.71 (Haselbarth, 1967).

Los datos de inmovilizado para una planta de metanol con una capacidad $Q_1 = 210\,000$ t/año se han estimado en $I_1 = 23,87$ M€ (Haselbarth, 1967) en moneda de 1987. Teniendo en cuenta que la planta que se está diseñando tiene una producción de $Q_2 = 155\,000$ ton/año, se calcula que el coste de la inversión estará en $I_2 = 19,19$ M€ en 1987. Actualizando el valor del dinero a día de hoy mediante el CEPCI (del inglés, *Chemical Engineering Plant Cost Index*):

$$C_2 = C_1 \left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (18)$$

donde C_2 es el coste en el año requerido (2018), C_1 es el coste en el año 1987 (19,19 M€ en 1987), I_2 es el valor de CEPCI (2018)= 603,1 (Jetkins, 2019) e I_1 es el valor de CEPCI (1987)=323,8. Por lo tanto, la inversión a día de hoy será de 35,74 M€.

1.1.2. Estimaciones preliminares

1.1.2.1. Método de Lang

Mediante el método de Lang (1948) puede estimarse la inversión de la planta conociendo el número de equipos. Se suma el coste de todos los equipos y se multiplica por un factor:

$$I = f_L \sum C_E \quad (19)$$

donde f_L es el factor de Lang que adquiere distintos valores según el tipo de planta: 3,10 para sólidos; 3,63 para sólidos y líquidos, y; 4,74 para fluidos. En este caso solo se utilizan fluidos con lo que $f_L=4,74$ y $C_E=9,11$ M€. Por tanto, la inversión requerida será de 43,16 M€.

1.1.2.2. Método de Hand

Este método es muy similar al anterior, con la diferencia de que en este método se tiene en cuenta un factor para cada equipo, con lo que es más preciso:

$$I = \sum f_i C_E \quad (20)$$

donde f_i es el factor de cada equipo (4 para las columnas de destilación, 3,5 para los intercambiadores, 2,5 para los compresores y 2,5 para equipos diversos (en este caso los recipientes flash). Teniendo en cuenta estas condiciones, puede calcularse que la inversión a realizar será de 31,75 M€, como puede verse en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Estimación del inmovilizado por el método de Hand.

Equipo	C_E (M€)	f_i	$f_i C_E$ (M€)
Compresores	2,77	2,5	6,93
Intercambiadores	0,02	3,5	0,07
Bombas	0,005	4	0,02
Reactores	0,34	2,5	0,85
Torres	3,43	4	13,72
Flashes	2,54	4	10,16
TOTAL (M€)			31,75

1.1.2.3. Método de los módulos (Guthrie)

El método de Guthrie (1969) es uno de los más aceptados para realizar estimaciones preliminares. Relaciona todos los costes con los costes de compra de los equipos evaluados en unas condiciones base (1 bar, y acero al carbono). Las desviaciones de estas condiciones base se tienen en cuenta usando un factor multiplicador que depende del: (i) tipo de equipo, (ii) el material de construcción (MOC), y, (iii) la presión de cada equipo.

El coste del módulo desnudo (C_{BM}) tiene en cuenta los costes directos e indirectos del inmovilizado, y se describe de la siguiente manera:

$$C_{BM} = C_p^o F_{BM} \quad (21)$$

donde, C_p^o es el coste del equipo comprado en las condiciones base (1 bar y acero al carbono) y F_{BM} es el factor del módulo que tiene en cuenta el material y la presión de trabajo. Para calcular C_p^o se emplea la Ec. 22, que tiene en cuenta el parámetro A (parámetro para la capacidad del equipo) y las constantes del tipo del equipo K_1 , K_2 y K_3 tabuladas en el Apéndice A de Turton y cols. (2009).

$$\log_{10}(C_p^o) = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (22)$$

Para calcular F_{BM} se emplea la Ec. 23, que tiene en cuenta las constantes del equipo B_1 y B_2 , el factor de la presión F_p y el factor del material F_M tabulados también en Turton y cols. (2009).

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_p F_M \quad (23)$$

Cada equipo posee un módulo desnudo diferente y para calcularlo existe una fórmula diferente, a continuación se muestran las fórmulas para cada equipo:

Equipo	Fórmula
Cambiadores de calor, recipientes de proceso y bombas	$C_{BM} = C_p^o (B_1 + B_2 F_p F_M)$
Compresores y soplantes sin impulsores	$C_{BM} = C_p^o F_{BM}$
Maquinaria impulsora para compresores y soplantes	$C_{BM} = C_p^o F_{BM}$
Evaporadores y vaporizadores	$C_{BM} = C_p^o F_{BM} F_p$
Ventiladores con motores eléctricos	$C_{BM} = C_p^o F_{BM} F_p$
Hornos de llamas	$C_{BM} = C_p^o F_{BM} F_p F_T$
Equipo de recuperación de potencia	$C_{BM} = C_p^o F_{BM}$
Platos perforados, de válvulas y mallas demister	$C_{BM} = C_p^o N F_{BM} F_q$
Relleno de columnas	$C_{BM} = C_p^o F_{BM}$

Todos estos factores y ecuaciones están disponibles en el Apéndice A de Turton y cols., (2009) e integrados en una hoja Excel denominada CAPCOST que fue diseñada por Turton y cols., (2009) y que dispone de una interfaz con macros para facilitar la estimación directa del inmovilizado por el usuario.

En la Tabla 4.2 se resumen las características de diseño y el material de construcción de los diferentes equipos tenidos en cuenta para el cálculo del inmovilizado. Se muestra el coste del módulo desnudo para cada equipo así como el coste del módulo total teniendo en cuenta el valor de CEPCI (2018)= 603,1.

Tabla 4.2. Equipamiento, material, características y coste estimado del módulo desnudo.

Compresores	Tipo	Potencia (kilowatts)	Equipos de repuesto	Material de construcción		Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
C-101	Centrífugo	2800	1	Acero al carbono		1,54	4,21
C-102	Centrífugo	2680	1	Acero al carbono		1,49	4,10
Bombas	Tipo	Potencia (kilowatts)	Equipos de repuesto	Material de construcción	Presión de descarga (atm)	Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
P-101	Centrífuga	3,77	1	Acero al carbono	2	0,008	0,032
Intercambiadores	Tipo	Presión interna (atm)		Material de construcción	Área	Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
E-101	Doble tubo	2,03		Acero al carbono / Acero al carbono	0,12	0,003	0,010
E-102	Doble tubo	1,82		Acero al carbono / Acero al carbono	0,03	0,003	0,010
E-103	Doble tubo	28,4		Acero al carbono / Acero al carbono	3,79	0,004	0,014
E-104	Doble tubo	28,4		Acero al carbono / Acero al carbono	3,40	0,004	0,013
E-105	Doble tubo	28,5		Acero al carbono / Acero al carbono	0,03	0,003	0,010
Horno	Tipo	Calor (MJ/h)		Material de construcción	Área	Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
H-101	Horno de llama	160		Acero al carbono	2,37	0,64	1,36

Tabla 4.2. Continuación.

Reactores	Tipo	Volumen (m ³)	D x H (m)	Material de construcción		Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
R-101	De lecho empacado	16,7	1,92 x 5,76	Acero al carbono		0,023	0,93
R-102	De lecho fluidizado	28	2,28 x 6,68	Acero al carbono		0,087	0,14
Destiladores Flash	Orientación	Altura (m)	Diámetro (m)	Material de construcción	Presión (atm)	Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
V-101	Vertical	22,9	7,62	Acero al carbono	1,8	0,87	4,31
V-102	Vertical	21,1	7,04	Acero al carbono	1,7	0,69	3,30
Columnas	Número de platos	Altura (m)	Diámetro (m)	Material de construcción de los platos	Material de construcción de la columna	Coste del equipo (M€)	Coste estimado del Módulo (M€)
T-101	53	31,8	1,27	Acero al carbono	Acero al carbono	0,13	0,55
T-102	22	13,2	0,53	Acero al carbono	Acero al carbono	0,03	0,08
T-103	46	27,6	1,1	Acero al carbono	Acero al carbono	0,10	0,38
T-104	39	23,4	0,94	Acero al carbono	Acero al carbono	0,07	0,22
T-105	117	76,2	3,05	Acero al carbono	Acero al carbono	1,23	8,92
T-106	29	17,4	0,7	Acero al carbono	Acero al carbono	0,05	0,13
						Coste estimado del módulo (M€)	28,72

A continuación, en la Figura 4.1 se muestra la contribución económica de cada tipo de equipo al coste total del módulo desnudo. La mayor inversión corresponde a las torres de destilación, seguidas por los compresores y por los destiladores Flash. El horno también requiere una inversión significativa.

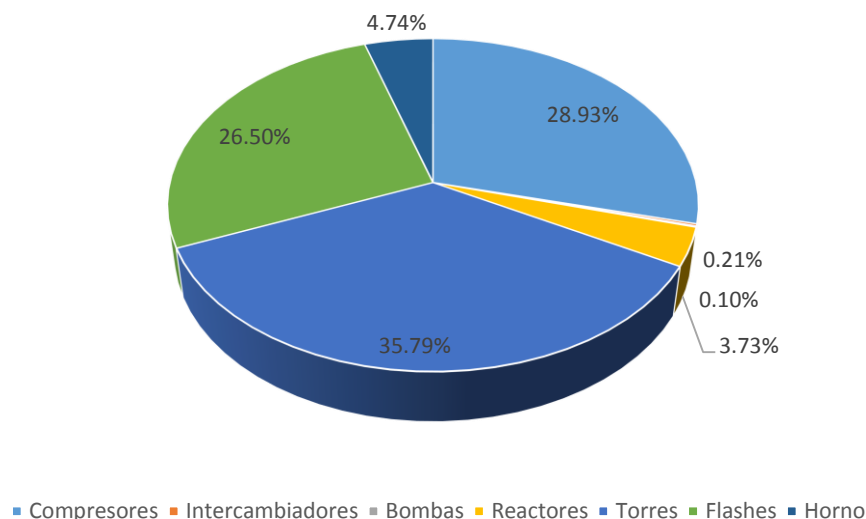


Figura 4.1. Contribución económica de cada equipo al módulo desnudo.

El coste total del módulo, C_{TM} , se calcula a partir del coste total del módulo desnudo teniendo en cuenta las partidas de imprevistos y honorarios que representan entorno al 18% de C_{BM} .

$$C_{TM} = 1,18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (24)$$

En este trabajo se va a considerar una planta *grass roots* (GR), es decir, una planta totalmente nueva, empezando la construcción en un terreno sin acondicionar. Para ello, el coste total se evalúa como:

$$C_{GR} = C_{TM} + 0,5 \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (25)$$

Los valores obtenidos son $C_{TM} = 33,89$ M€ y $C_{GR} = 45,96$ M€, dónde C_{GR} será el valor a invertir en la fábrica y se utilizará en el análisis de rentabilidad.

En la Figura 4.2 puede observarse el valor del inmovilizado calculado a partir de los diferentes métodos de estimación (de orden de magnitud y preliminares). Cabe destacar que el error cometido en las estimaciones de orden de magnitud es alrededor del 30%, mientras que para las estimaciones preliminares el error cometido disminuye a un 10-20%, siendo el valor más preciso entre estos métodos el que corresponde al método de Guthrie, fijado en 28,72 M€ para una planta de nueva construcción.

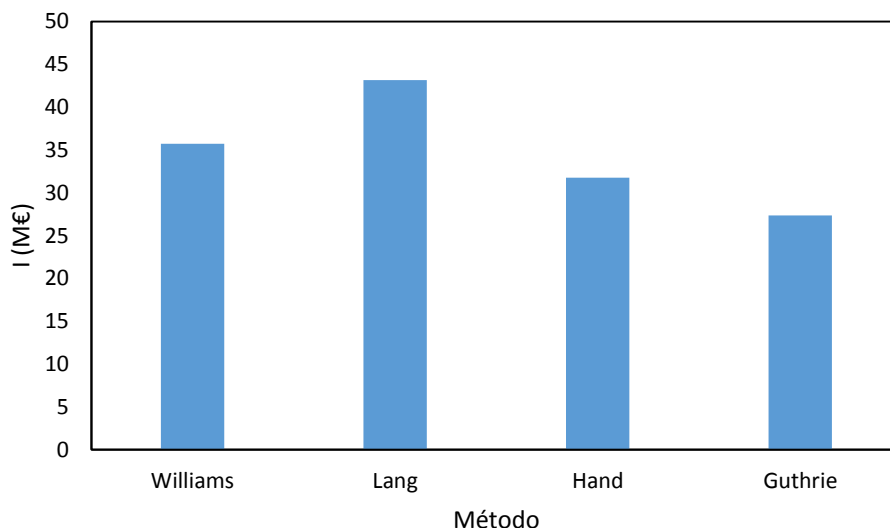


Figura 4.1. Comparativa de la estimación del inmovilizado a partir de los métodos de orden de magnitud y preliminares.

4.2. COSTES DE FABRICACIÓN

Los costes de fabricación (COM, del inglés *Cost Of Manufacturing*) son los costes asociados con la operación diaria de una planta química y pueden desglosarse en las siguientes partidas (Turton y cols., 2009):

- Costes directos (DMC, del inglés *Direct Manufacturing Costs*): Son los gastos de operación que varían con la capacidad de producción. Dentro de estos gastos se tienen en cuenta los generados por las materias primas (C_{RM}), por el tratamiento de residuos (C_{WT}), y por los servicios (C_{UT}); combustibles, potencia eléctrica, agua de enfriamiento... La mano de obra (C_{OL}), la supervisión y el trabajo de oficina ($0,18C_{OL}$), mantenimiento y reparaciones ($0,06I$), suministros de operación ($0,009I$), costes de laboratorio y patentes y royalties ($0,03COM$) también son gastos a tener en cuenta en este apartado. Se calculan mediante la siguiente expresión:

$$DMC = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1,33C_{OL} + 0,069I + 0,03COM \quad (26)$$

- Costes fijos (FMC, del inglés *Fixed Manufacturing Costs*): Son gastos que no varían con la capacidad de producción. Dentro de estos gastos se tienen en cuenta los generados por la amortización ($0,1I$), los impuestos locales y los seguros ($0,032I$) y los costes generales de la planta o gastos de factoría ($0,708C_{OL}+0,036I$). Se calculan mediante la siguiente expresión:

$$FMC = 0,708C_{OL} + 0,168I \quad (27)$$

- Gastos generales (GE, del inglés *General Expenses*): Son costes asociados con las actividades de gestión y de administración y no están relacionados directamente con el proceso de fabricación. Dentro de estos gastos se tienen en cuenta los gastos financieros ($0,177C_{OL}+0,009I$), los gastos comerciales ($0,11COM$) y los de investigación, desarrollo e innovación ($0,05COM$).

$$GE = 0,177C_{OL} + 0,009I + 0,16COM \quad (28)$$

Por lo tanto, los costes de fabricación (COM) se calculan considerando las tres partidas mencionadas anteriormente a partir de la siguiente expresión:

$$COM = 0,304I + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (29)$$

Por lo tanto, conociendo el inmovilizado (I), los costes de mano de obra de operación (C_{OL}), los costes de los servicios (C_{UT}), los de las materias primas (C_{RM}) y el de tratamiento de residuos (C_{WT}) se puede calcular de una manera sencilla los costes de fabricación que son 206,87 M€.

En la Tabla 4.3 se observan los valores de DMC, FMC y GE.

Tabla 4.3. Costes directos, fijos y generales.

Coste	Precio (M€/año)
DCM	165,80
FMC	8,05
GE	33,59

Como puede verse en la Tabla 4.3 los costes más elevados equivalen a los costes directos, seguidos por los gastos generales y por último los costes fijos.

4.2.1. Costes de materias primas (C_{RM})

En la Tabla 4.4 se indica el precio del metanol utilizado como materia prima y su coste anual. El coste de los catalizadores ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y SAPO-34) también se ha introducido en este apartado y se ha tenido en cuenta la cantidad de catalizador necesaria calculada en el apartado 3.1. Se ha supuesto que el catalizador se regenera por completo y no hay que comprar catalizador adicional.

Tabla 4.4. Costes de materia prima y catalizadores.

Compuesto	Masa	Precio unitario (€/kg)	Coste (M€/año)	Fuente
Metanol	73602,40 kg/h	0,26	153	ICIS
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	9800,79 kg	1,17	0,01	(Alibaba)
SAPO-34	19453,62 kg	1	0,02	(Alibaba)
TOTAL			153 M€/año	

4.2.2. Costes de gestión de residuos (C_{WT})

En este proceso industrial no se genera ningún residuo que sea peligro ni que necesite ser tratado o retirado de manera especial con lo que los costes de gestión de residuos se estiman en 0 €/año.

4.2.3. Costes de servicios auxiliares (C_{UT})

En este apartado se han calculado los costes de los servicios auxiliares utilizados, destacando principalmente los servicios utilizados en los cambiadores y la electricidad suministrada a los

compresores y bombas. El precio del coste de la electricidad se estima en 0,053 €/kWh (Turton y cols., 2009). En la Tabla 4.5 se resume el gasto de consumo eléctrico anual de los compresores y bombas del proceso.

Tabla 4.5. Coste de la electricidad por equipos.

Equipo	Potencia (kW)	Eficacia	Precio (€/kWh)	Precio (M€/año)
C-101	2800	0,91	0,053	1,43
C-102	2680	0,91	0,053	1,36
P-101	3,77	0,85	0,053	0,02
TOTAL (M€/año)				2,81

En la Tabla 4.6 se desglosan los costes de los distintos servicios auxiliares utilizados en los cambiadores, atendiendo al precio unitario (€/GJ) de cada servicio suministrados por Turton y cols. (2009).

Tabla 4.6. Coste anual de los servicios auxiliares de los cambiadores.

Intercambiador	Q (kJ/h)	Servicio	Precio (€/GJ)	Precio (€/año)
H-101	159940	Gas natural	9,85	158
E-101	10028	Agua	0,31	3,11
E-102	87925	Agua	0,31	27,3
E-103	60666	Amoniaco	11,63	706
E-104	15469	Glicol	7	108
E-105	450,2	Vapor de agua de baja presión	11,78	5,30
TOTAL				1007,1 €/año

Como puede verse en las Tabla 4.4 y Tabla 4.5 el total del coste de los servicios energéticos es de 2,81 M€/año.

4.2.4. Costes de personal (COL)

Para estimar los costes de mano de obra es necesario tener en cuenta el número de operarios que trabajan en planta. Para estimar la cantidad de trabajadores que estarán en esta zona se utiliza la correlación de Alkhatay y Gerrard (Ec. 30).

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (30)$$

Donde N_{OL} es la cantidad de trabajadores por turno, P es el número de equipos que trabajan con sólidos y N_{np} es el número de equipos que no operan con sólidos excluyendo las válvulas. Para esta simulación $P = 0$, $N_{np} = 19$ y por lo tanto, $N_{OL} = 3,26 \sim 4$ trabajadores.

Teniendo en cuenta la ley laboral, hay que tener en cuenta que cada empleado trabajará 49 semanas al año, 5 turnos por semana y 8 horas por turno. Con lo que se calcula que cada trabajador trabajará un total de 245 turnos al año. Teniendo en cuenta que la planta opera en continuo y que se parará un mes al año (agosto, se aprovechará para dar vacaciones en esta época a un gran número de empleados) para realizar las tareas de mantenimiento, se puede calcular el número de empleados necesario para la zona de producción mediante la siguiente fórmula:

$$trabajadores = \frac{\text{horas activas de fábrica}}{\text{año}} \cdot \frac{\text{año}}{\text{turnos}} \cdot \frac{\text{turno}}{\text{horas}} \cdot N_{OL} \quad (31)$$

Donde las horas activas al año serán 8016 (las horas del año sin contar los 31 días de agosto), 1 año consta de 245 turnos, cada turno consta de 8 horas y $N_{OL} = 4$. Se obtiene que el número de empleados en la zona de producción ha de ser de $16,36 \sim 17$ trabajadores.

Teniendo en cuenta que la planta está ubicada en España y que el salario medio de los trabajadores en este país es de 26923 € al año (Expansión, 2019), se puede obtener el coste del personal, 0,46M€.

A continuación en la Tabla 4.7 se puede observar un resumen de los costes de fabricación atendiendo a las diferentes partidas, destacando el notable gasto en la utilización de materias primas.

Tabla 4.7. Desglose de costes de fabricación.

Tipo de coste	Coste (M€/año)
COL	0,46
CUT	2,81
CWT	0
CRM	153

5. ANÁLISIS DE LA RENTABILIDAD

La rentabilidad de este proyecto se ha analizado mediante el flujo de caja neta. Este tipo de análisis estudia las ganancias o pérdidas desde el inicio de la planta (comienzo de construcción) hasta el final de la vida de la planta o su cese. Se ha establecido una vida útil del proyecto de 10 años.

Previamente se necesita recopilar información de los siguientes aspectos que se detallan a continuación:

- **Coste del terreno (L):** se ha estimado en 1 M€.
- **Periodo de construcción:** se ha estimado un periodo de 2 años para la construcción de la planta, donde el inmovilizado se repartirá en dos pagos: 60% el 1º año y 40% el 2º año.
- **Valor residual de la planta (S):** se va a suponer que tras la vida útil de la planta no se obtiene beneficio tras la venta y al desmontaje de los equipos.
- **Capital circulante (P_c):** es aquel capital que una empresa requiere para llevar adelante sus actividades cotidianas. En otras palabras, el capital circulante refiere a los recursos financieros para mantener vigente el proceso productivo, proceso que terminará generando los recursos económicos para cubrir el capital circulante invertido Ronda el 10-15% de la inversión por lo que se va a optar por estimarla en un 15%. Con lo que el valor sería de 7,24 M€.
- **Ventas (V):** se ha valorado la posibilidad de vender el propileno, producto principal del proceso y el etileno, debido a la gran demanda de ambos en la industria petroquímica. En la Tabla 5.1 se muestra el precio unitario de ambas olefinas y las ventas estimadas atendiendo al nivel de producción esperado.

Tabla 5.1. Estimación de las ventas anuales.

Producto	Caudal (kg/h)	Precio (€/kg)	Ganancia anual (M€/año)	Fuente
Propileno	17671,21	0,926	143,34	ICIS, 2018
Etileno	10598,97	0,402	37,32	ICIS, 2019
Total			180,66	

- **Amortización (A):** Para llevar a cabo los cálculos se ha supuesto una amortización lineal durante 7 años, donde se tendría que recuperar la inversión (sin tener en cuenta el valor residual de la planta, ya que se ha supuesto en 0). Se ha utilizado la siguiente expresión:

$$A = \frac{I-S}{n} \quad (32)$$

Con lo que la amortización anual se estima en 6,89 M€/año.

- **Costes de fabricación (COM_d):** Son los costes de fabricación exentos de amortización y se calculan mediante la Ec. 33. Para calcularlos se han empleado los datos de la Tabla 4.7.

$$COM_d = 0,180I + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (33)$$

El resultado: $COM_d = 170,03 \text{ M€}$.

- **Impuestos (T):** Toda empresa tiene la obligación legal de contribuir económicamente al Estado en el que se ubique por medio de los impuestos. Esta empresa se situará en el País Vasco, y hay que tener en cuenta que los impuestos fijados del 28%, son independientes de los impuestos del Estado español, del 30%. Los impuestos se establecen sobre el beneficio bruto.

El beneficio bruto se define como:

$$\text{Beneficio bruto} = V - COM_d - A \quad (34)$$

La tasa de impuestos aplicada al beneficio bruto vendría dada por:

$$\text{Tasa de impuestos} = (V - COM_d - A) * T \quad (35)$$

Por tanto, el beneficio neto:

$$\text{Beneficio neto} = (V - COM_d - A) * (1 - T) \quad (36)$$

- **Plusvalía:** se define como el beneficio neto + la amortización:

$$\text{Plusvalía} = (V - COM_d - A) * (1 - T) + A \quad (37)$$

- **Tasa de interés (i):** Es importante tener en cuenta cómo el interés afecta a la rentabilidad de la planta, ya que el valor del dinero va cambiando con el tiempo. Para este estudio se va a suponer que el interés es del 10%. En este tipo de análisis, referimos todos los flujos de caja a un tiempo cero. Así el dinero invertido y los flujos de caja están al mismo nivel de referencia. Para ello, el dinero futuro (F) se actualiza al presente (P) a partir de la siguiente expresión:

$$P = \frac{F}{(1+i)^n} \quad (38)$$

En la Tabla 5.2 se muestra el análisis de rentabilidad para los 10 años de vida útil, donde se muestran los pasos a seguir para calcular las plusvalías (Ec. 37) y las plusvalías actualizadas.

Tabla 5.2. Análisis de la rentabilidad.

			Ventas	Costes	Beneficio	Impuestos	Beneficio	Plusvalía			
			V	Fabricación	bruto		neto				
Fin del	Inversi	Ak		COMd	V-COMd-	(V-COMd-	(V-COMd-	(V-COMd-	Plusvalía	Plusvalía	Plusvalía actual
año	ón	Lineal			A	A)*T	A)(1-T)	A)(1-T)+A		actual	acumulada
0	-1								-1	-1	-1.00
1	-28.95								-28.95	-26.32	-27.32
2	-26.54								-26.54	-21.93	-49.25
3		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-9.88	-59.13
4		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-8.98	-68.12
5		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-8.17	-76.28
6		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-7.43	-83.71
7		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-6.75	-90.46
8		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-6.14	-96.60
9		6.89	180.64	201.59	-27.84	-7.80	-20.05	-13.15	-13.15	-5.58	-102.17
10			180.64	201.59	-20.95	-5.87	-15.08	-15.08	-15.08	-5.82	-107.99
11			180.64	201.59	-20.95	-5.87	-15.08	-15.08	-15.08	-5.29	-113.28
12	8.2375		180.64	201.59	-20.95	-5.87	-15.08	-15.08	-6.85	-2.18	-115.46

Se van a utilizar tres criterios para medir la rentabilidad que tienen en cuenta la actualización del dinero: (i) el tiempo de recuperación, definido como el tiempo necesario tras la puesta en marcha para recuperar el inmovilizado del proyecto; (ii) el valor actual neto (VAN), definido como el valor neto actualizado acumulado al finalizar la vida del proyecto; (iii) la tasa interna de retorno (TIR), analizar la tasa interna de retorno (TIR) es la tasa de interés o rentabilidad que ofrece una inversión. Es decir, es el porcentaje de beneficio o pérdida que tendrá una inversión para las cantidades que no se han retirado del proyecto. También se define como el valor de la tasa de descuento que hace que el VAN sea igual a cero, para un proyecto de inversión dado.

Como puede verse en la Figura 5.1 este proceso no es rentable actualmente. El precio de la materia prima (metanol) es muy elevado en comparación con el precio de venta de los productos (etileno y propileno).

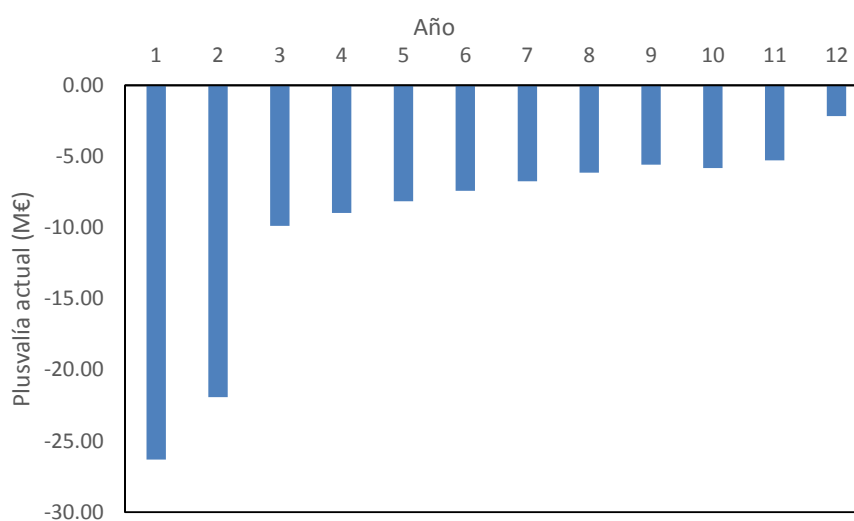


Figura 5.1. Variación anual del flujo de caja neto.

En la Figura 5.2 se puede observar el flujo de caja neto acumulado. Se observa que no existe tiempo de recuperación de la inversión puesto que solo hay pérdidas.

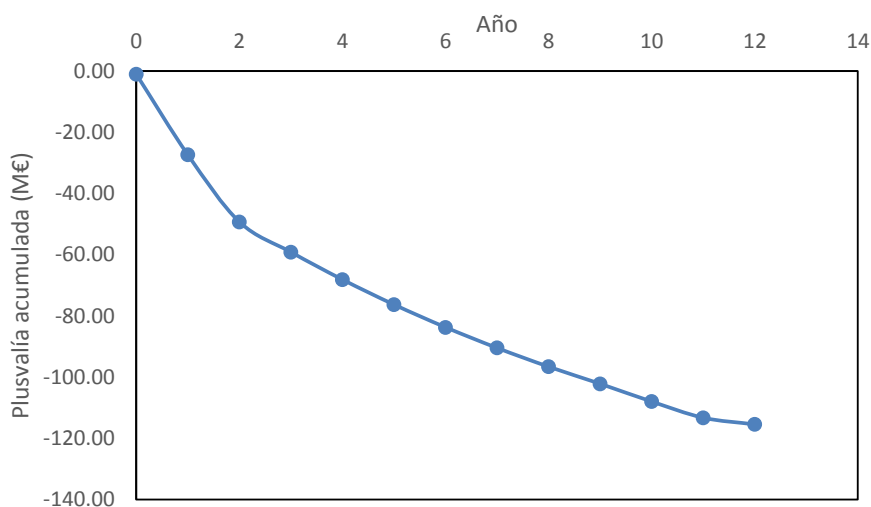


Figura 5.2. Tiempo estimado para recuperar la inversión total.

El valor neto acumulado (VAN) se estima en -115,45 M€, por lo que la planta no es rentable para el mercado actual.

Se ha hecho el estudio calculando el precio de venta mínimo de los productos para que la fábrica no pierda dinero y es de 212,22 M€/año. El mismo proceso se ha llevado a cabo con el coste de producción (COM_d) y debe ser como máximo 170,03 M€. Teniendo en cuenta que solo el precio del metanol variaría se puede estimar que el precio máximo al que se puede comprar metanol es de 127,34 M€/año o de 1,97E-7 €/kg.

Como se ha comentado anteriormente, el coste de la materia prima del metanol es muy elevado. Es por ello, que se valora la posibilidad de producirlo en planta a partir de gas natural o gas de lutita (*shale gas*), cuyo precio unitario es notablemente inferior debido a los recientes descubrimientos de los yacimientos que han abaratado notablemente el precio de los mismos. El estudio preliminar de la producción de metanol a partir de gas natural ha quedado fuera del alcance de este proyecto, si bien se puede tomar como referencia el estudio propuesto por Ehlinger y cols. (2014) que producen 5000 ton/día de metanol a partir del gas de lutita.

6. SEGURIDAD Y PERMISOS

Los compuestos químicos que se han empleado en la planta no son compuestos especialmente peligrosos pero sí es necesario actuar con seguridad al tratar con ellos, principalmente por su peligrosidad para el medio ambiente. A continuación se explica brevemente los principales problemas que pueden generar. Las fichas de seguridad del metanol, etileno y propileno se recogen los Anexos A, B y C, respectivamente.

El metanol, el etileno y el propileno son altamente volátiles e inflamables como se ha comentado en el Apartado 1. El vapor de estos compuestos puede mezclarse con el aire formando mezclas explosivas. Además el metanol reacciona violentamente con oxidantes generando peligro de incendio y de explosión, para la planta, en especial para la zona de almacenaje se requerirá de un sistema cerrado con ventilación a prueba de explosión.

La inhalación de estos compuestos es dañina para el ser humano por lo que habrá medidores de estos compuestos en la zona de almacenaje. La inhalación de metanol produce vértigo, tos, dolor de cabeza, náuseas alteraciones en la vista, etc. La inhalación de etileno produce vértigo y pérdida de conocimiento y la inhalación de propileno produce somnolencia y sofocación por lo que se estará alerta a cualquiera de estos síntomas.

Antes de la construcción de la planta será obligatorio solicitar al órgano público correspondiente todos los permisos de obra y, una vez construida, se cumplirán todas las leyes impuestas por el gobierno para que la planta de producción trabaje bajo todos los requisitos legales. Además de esto, se implementará un plan interno de mejora continua para reducir al mínimo los accidentes e incidentes y adelantarse en la medida de lo posible a todos los problemas que puedan surgir antes de que ocurran.

7. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se obtienen de este trabajo son las siguientes:

- Se ha conseguido realizar una simulación eficiente del proceso para producir 140000 ton/año de propileno con una pureza del 99,99%. Además, en la planta también se producen 85000 ton/año de etileno con una pureza del 100%. Ambas olefinas tienen un gran interés como materia prima para la industria petroquímica.
- Se ha realizado un correcto dimensionado de los equipos en base a las heurísticas, destacando la importancia del diseño de los tanques flash para la separación del agua y el tren de las torres de destilación para la purificación de los diferentes productos.
- En lo referente a los costes, se ha podido comprobar que las materias primas contribuyen de manera significativa a los costes de fabricación, mientras que la mayor inversión corresponde al horno y a las torres de destilación por trabajar en las condiciones más severas de operación (28 atm).
- En virtud de los resultados, se puede concluir que la planta actualmente no es rentable. Esto es, debido al alto precio del metanol y que se necesitan grandes cantidades para el nivel de producción deseado. No es una planta que pueda ponerse en marcha actualmente, pero es una alternativa interesante cuando se agote el petróleo o cuando el precio del barril de crudo sea demasiado elevado. Además, con este proceso se contribuiría a la producción sostenible de olefinas, si el metanol se obtiene a partir de fuentes alternativas al petróleo.

PERSPECTIVAS DE FUTURO

Hay que destacar, que los cálculos desarrollados en el presente proyecto son de carácter básico, por tanto, si se quisiera extrapolar el presente proyecto a una industria real se necesitaría un estudio más específico tanto técnico como económico.

Como futuras mejoras del proceso, se podrían implementar las siguientes:

- En la simulación del reactor se podrían incluir las diferentes etapas planteadas en el mecanismo de reacción de Pérez-Uriarte (2015) del estudio del modelado cinético realizado para el proceso DTO. Esto sería implementado mediante la opción de “Procedure” disponible en PRO II, que sería un paso más allá a la consideración de ecuaciones tipo ley de potencia (“Power Law”) aplicadas en este trabajo.
- Cabe destacar que la conversión del metanol obtenida en el reactor de equilibrio no ha sido lo suficientemente elevada, por lo tanto, sería interesante mejorar el diseño del reactor de deshidratación del metanol.
- Sería muy interesante implementar la integración energética también del proceso, de cara a hacer un mejor aprovechamiento energético en los cambiadores y reducir el consumo de servicios auxiliares.
- Una alternativa que podría hacer viable el proceso sería producir el metanol in situ a partir del gas natural (vía gas de síntesis) o a partir del gas de lutita, una alternativa que está cogiendo fuerza en los últimos años, debido al descubrimiento de recientes yacimientos.
- Sería necesario para la puesta en marcha un análisis ambiental de la planta, para poder estimar desde otro punto de vista la viabilidad del proceso. Dado que el gas de lutita no es muy ecológico y sería interesante buscar otras alternativas más sostenibles.
- Por último, sería conveniente elaborar unos planes de calidad y seguridad para asegurar que la planta cumple con todas las normas ambientales, de calidad y de seguridad laboral.

8. NOMENCLATURA

\dot{m}	Caudal másico (kg/h)
A	Área (m ²)
A	Amortización (€)
C	Coste anual (€/año)
C_{BM}	Coste del módulo desnudo (€)
C_E	Coste de equipo (€)
C_{GR}	Coste de planta nueva (€)
C_{OL}	Coste del personal (€)
COM	Costes de fabricación (€)
COM_d	Costes de fabricación exentos de amortización (€)
C^o_p	Coste del equipo en condiciones base (€)
C_p	Calor específico (kJ/kgK)
C_{RM}	Costes de la materia prima (€)
C_{TM}	Coste total del módulo (€)
C_{UT}	Coste de servicios auxiliares (€)
C_{WT}	Coste de gestión de residuos (€)
DMC	Costes directos (€)
F	Factor de corrección
F_{BM}	Factor del módulo
f_i	Factor del módulo
f_L	Factor de Lang
F_M	Factor del material
FMC	Costes fijos (€)
F_p	Factor de presión
I	Inversión (€)
i	Tasa de interés
K₁, K₂, K₃, B₁, B₂	Constantes del equipo
L	Coste del terreno (€)
m	Caudal molar (kmol/h)
P_B	Presión en cola (Pa)
P_c	Presión del punto crítico (Pa)
P_c	Capital circulante (€)

P_D	Presión en cabeza (Pa)
P_{triple}	Presión en el punto triple (Pa)
P^v	Presión de vapor (Pa)
Q	Energía transferida (W)
Q	Capacidad (ton/año)
R	Constante de los gases (Pa m ³ /kmolK)
S	Valor residual de la planta (€)
T	Impuestos
T_{bp}	Temperatura del punto de burbuja (K)
T_c	Temperatura del punto crítico (K)
T_{triple}	Temperatura en el punto triple (K)
U	Coefficiente de transferencia de calor (W/m ² K)
v	Velocidad (m/s)
V	Ventas (€)
VAN	Valor neto acumulado (€)
V_c	Volumen del punto crítico (m ³)
x₁	Fracción del ligero en cola
x₂	Fracción del pesado en cola
y₁	Fracción del ligero en cabeza
y₂	Fracción del pesado en cabeza
z₁	Compresibilidad
α	Factor de separación
ΔH^o_f	Entalpia de fusión (kJ/mol)
ΔT_{ML}	Diferencia de temperatura logarítmica (K)
λ	Calor latente (kJ/kg)
ρ_G	Densidad de gas (kg/m ³)
ρ_L	Densidad de líquido (kg/m ³)

9. BIBLIOGRAFÍA

Aghaei, E., Haghghi, M., 2018. Hydrothermal synthesis of nanostructured Ce-SAPO-34: High-performance and long-lifetime catalyst with various ceria contents for methanol to light olefins conversion. *Microporous and Mesoporous Mater.* 270, 227-240

Alibaba. 2019. "SAPO-34 Price". Recuperado de: https://spanish.alibaba.com/product-detail/sapo-34-zeolite-catalyst_60615459929.html?spm=a2700.8699010.normalList.11.10891110COM5z0 (Consultado: 17 de Junio de 2019)

Alonso, S., 2015. Ingeniería básica de una planta de producción de 2700 t/día de biodiesel usando un catalizador en base azúcar. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Sevilla, Sevilla.

Álvaro-Muñoz T, Márquez-Álvarez C, Sastre E.; 2016. Mesopore-Modified SAPO-18 with Potential Use as Catalyst for the MTO Reaction. *Top. Catal.* 59, 278-291.

Aspen Plus. 1999. "Physical Property Methods and Models". Recuperado de: <https://sites.chemengr.ucsb.edu/~ceweb/courses/che184b/aspenplus/PhysPropMeth&Models.pdf> (Consultado: 17 de Junio de 2019)

Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. 2007. Atlas of zeolite framework types. 6th rev. ed. Amsterdam: Elsevier.

Bedoya, J. C., 2018. Actividad catalítica de nanomateriales mesoporosos en la deshidratación de metanol para producción de dimetil éter. Tesis doctoral, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Ensenada, Baja California, México.

Benito, S., 2013. Estudio de las condiciones óptimas de reacción para la obtención de olefinas a partir de metanol con catalizadores tipo SAPO, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.

Blay, V.; Epelde, E.; Miravalles, R.; Perea, L.A.; 2018. Converting olefins to propene and olefin cracking. *Catal. Rev.*, 60(2), 278-335.

Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M., 2013. Shale Gas Revolution: An Opportunity for the Production of Biobased Chemicals? *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 11980-11987.

Calamur, N., Carrera, M., 2019. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 20, Propylene pp. 1-25.

Carlson, E. C., 1996. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations, *Chemical Engineering Progress*, pp. 35-46.

Chen, D., Grønvold, A., Moljord, K., Holmen, A. 2007. Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Reaction network and deactivation kinetics. *Ind Eng Chem Res*, 46, 4116-4123.

Chen, J. Q., Bozzano, A., Glover, B., Fuglerud, T., Kvisle, S., 2005. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today* 106, pp. 103-107.

Dimian, C. A., Bildea, C. S., 2018. Energy efficient methanol-to-olefins process. *Chemical Engineering Research and Design* 131, pp. 41-54.

Ehlinger, V. M., Gabriel, K. J., Noureldin, M. M. B., El-Halwagi, M. M., 2014. Process design and integration of shale gas to methanol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, pp. 30-37.

Epelde, E. 2013. Proceso catalítico de interconversión de olefinas con intensificación de propileno, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.

Expansión. 2019. España salario medio. Recuperado de: <https://datosmacro.expansion.com/mercado-laboral/salario-medio/espana> (Consultado: 17 de Junio de 2019)

Fattahi, M., Behbahani, R.M., Hamoule, T., 2016. Synthesis promotion and product distribution for HZSM-5 and modified Zn/HZSM-5 catalysts for MTG process. *Fuel*, 181, 248-258

Galadima, A., Muraza, O. 2015. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, pp. 12-23.

Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Alonso, A., Atutxa, A., Bilbao, J. 2005. Reaction scheme and kinetic modelling for the MTO process over a SAPO-18 catalyst. *Catal Today*, 106, 112-117.

González-Mendizabal, D., 2002. Guía de Intercambiadores de Calor: Tipos Generales y Aplicaciones.

Guthrie, K.M., 1969, Capital Cost Estimating. *Chem. Eng. J.* 76 (3) 114.

Haselbarth, J.E., 1967. Updated investment costs for 60 types of chemical plants, *Chem. Eng.* 4, 214.

ICIS. 2019. "Propylene Price". Recuperado de: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/12/19/10297466/us-december-propylene-contracts-settle-down-8-cents-lb/> (Consultado: 17 de Junio de 2019)

Kaiser, S.W. 1985. Methanol conversion to light olefins over silicoaluminophosphate molecular-sieves. *Arabian J Sci Eng*, 10, 361-366.

Koempel, H., Liebner, W., Wagner, M., 2005. Lurgi's Gas To Chemicals (GTC®): Advanced technologies for natural gas monetization. *Gastech Conference Proceedings*.

Lang, H.J. (1948) Simplified approach to preliminary cost estimates. *Chem. Eng.* 112.

Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R., Flanigen, E.M., 1984. Silicoaluminophosphate molecular sieves: Another new class of microporous crystalline inorganic solids. *J Amer Chem Soc*, 106, 6092-6093.

Matar, S., Hatch, L. F., 2000. Chemistry of Petrochemical Processes, 2th ed. Gulf Publishing Company: Houston, Texas.

Olsbye, U., Svelle, S., Bøjrgen, M., Beato, P., Janssens, T.V.W., Joensen, F., Bordiga, S., Lillerud, K.P. 2012. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angew Chem Int*, 51, 5810-5831.

Olsbye, U.; Svelle, S.; Lillerud, K.P.; Wei, Z.H.; Chen, Y.Y.; Li, J.F.; Wang, J.G.; Fan, W.B.; 2015. The formation and degradation of active species during methanol conversion over protonated zeotype catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7155-7176.

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., Weiss, G., Witte, C, 2012. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Methanol.

Pérez-Uriarte, P. 2015. Proceso catalítico de transformación de dimetil éter en olefinas (DTO). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A. T., Bilbao, J., 2016. Comparison of HZSM-5 zeolite and SAPO (-18 and -34) based catalyst for the production of lights olefins from DME. *Catal. Lett.* 146, 1892-1902.

Pinilla-Herrero, I., Borfecchia, E., Holzinger, J., Mentzel, U.V., Joensen, F., Lomachenko, K.A., Bordiga, S., Lamberti, C., Berlier, G., Oslybye, U., Svelle, S., Skibsted, J., Beato, P., 2018. High/Zn/Al ratios enhance dehydrogenation vs hydrogen transfer reactions of Zn-ZSM-5 catalytic systems in methanol conversion to aromatics. *J. Catal.* 362, 146-163

Salih, H.A., Murza, O., Abussaud, B., Al-Sgammari, T.K., Yokoi, T., 2018. Catalytic Enhancement of SAPO-34 for methanol Conversion to Light Olefin using in Situ Metal Incorporation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 6639-6646

Sandoval, G. M, 2006. Proyecto petroquímico para la implementación y puesta en marcha de una planta de producción de metanol en Perú. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

Sanz, A., Lasobras, J., Soler, J., Herguido, J., Menéndez, M., 2018. Gasolinas a partir de methanol (MTG): Intensificación del proceso en un reactor de lecho fluidizado de doble zona (TZFBR). Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A. vol 6.

Seider, W.D., Seader, J.D., Lewin, D.R., Widagdo, S., John Wiley & Sons, N.Y, 2010. "Product & Process design principles: Synthesis, analysis and evaluation", 3. edizioa.

Sundaram, K. M., Shreehan, M. M., Olszewski, E. F., 2019. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z. 2015. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal*, 5, 1922-1938.

Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A. 2009. "Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes". Prentice Hall PTR, New Jersey.



Vora, B. V., Marker, T., Arnold, E.C., Nilsen, H., Kvisle, S., Fuglerud, T. 1998. Conversion of natural gas to ethylene and propylene: The most-profitable option. *Stud Surf Sci Catal*, 119, 955-960.

ICIS. 2019. "Ethylene Price". Recuperado de: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2019/01/11/10305742/us-ethylene-spot-prices-lower-on-upstream> (Consultado: 17 de Junio de 2019)

10. ANEXOS

ANEXO A: FICHA DE SEGURIDAD DEL METANOL

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL		ICSC: 0057	
		Abril 2000	
Alcohol metílico		Carbinol	
CAS:	67-56-1	CH ₂ O / CH ₃ OH	 
RTECS:	PC1400000	Masa molecular: 32.0	
NU:	1230		
CE Índice Anexo I:	603-001-00-X		
CE / EINECS:	200-659-6		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. Ver Notas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
Inhalación	Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Debilidad. Alteraciones de la vista.	Ventilación. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca. Enrojecimiento.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Jadeo. Vómitos. Convulsiones. Pérdida del conocimiento (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Provocar el vómito (¡ÚNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Evacuar la zona de peligro. Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Eliminar el residuo con agua abundante. Eliminar vapor con agua pulverizada. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.	No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: F, T R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: (1/2)-7-16-36/37-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 6.1; Grupo de Envasado NU: II
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1230. Código NFPA: H 1; F 3; R 0;	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco.
 <p>Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2000</p>	

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL	ICSC: 0057
----------------	-------------------

DATOS IMPORTANTES	
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 200 ppm como TWA, 250 ppm como STEL; (piel); BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: Riesgo para el embarazo: grupo (DFG 2004). LEP UE: 200 ppm; 260 mg/m³ como TWA (piel) como TWA (UE 2006).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irrita los ojos la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a pérdida del conocimiento. La exposición puede producir ceguera y muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar sistema nervioso central, dando lugar a dolores de cabeza persistentes y alteraciones de la visión.</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	
<p>Punto de ebullición: 65°C Punto de fusión: -98°C Densidad relativa (agua = 1): 0.79 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 12.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.01 Punto de inflamación: 12°C c.c. Temperatura de autoignición: 464°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5.5-44 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.82/-0.66</p>
DATOS AMBIENTALES	
NOTAS	
Arde con llama azulada. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2006: ver Límites de exposición.	

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

VLA-ED: 200 ppm; 266 mg/m³

Notas: vía dérmica.

VLB: 15 mg/L en orina. Notas F, I.

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.



© IPCS, CE 2000

ANEXO B: FICHA DE SEGURIDAD DEL ETILENO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ETILENO, PURO

ICSC: 0475

 <p style="text-align: center;">ETILENO, PURO Eteno (botella) C₂H₄ Masa molecular: 28.5</p> <p>Nº CAS 74-85-1 Nº RTECS KU5340000 Nº ICSC 0475 Nº NU 1962 Nº CE 601-010-00-3</p> <p style="text-align: right;"></p>			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar llama abierta, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, deje que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos se apaga con pulverización con agua.
EXPLOSION	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra). Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispa.	En caso de incendio: mantener fría la botella por pulverización con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICION			
• INHALACION	Vértigo, pérdida de conocimiento.	Ventilación.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicado y someter a atención médica.
• PIEL			
• OJOS			
• INGESTION			
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Ventilación. Eliminar las fuentes de ignición y cortar si es posible el aporte de gas en el foco. (Protección personal adicional: traje de protección química incluyendo equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.	símbolo F+ R: 12-67 S: (2-)9-16-33-46 Clasificación de Peligros NU: 2.1 CE:	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 0475		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 2005	



ETILENO, PURO

ICSC: 0475

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Gas comprimido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS El gas es más ligero que el aire. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia puede polimerizarse para formar compuestos aromáticos debido al calentamiento intenso por encima de 600°C. Reacciona con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y de explosión.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV: 200 ppm como TWA, A4 (ACGIH 2005) MAK: Carcinógeno: categoría 3B (DFG 2005).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La exposición podría causar disminución de la consciencia.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</p>
	<p>PROPIEDADES FISICAS</p> <p>Punto de ebullición a 101.3 kPa: -104°C Punto de fusión: -169.2°C Solubilidad en agua: ninguna Presión de vapor, kPa a 15°C: 8100</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.98 Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 490°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.7-36.0</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Código NFPA: H 1; F 4; R 2</p>		
INFORMACION ADICIONAL		
<p>FISQ: 2-091 ETILENO, PURO</p>		<p>Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.insht.es/</p>
ICSC: 0475		ETILENO, PURO
© CCE, IPCS, 2005		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	<p>Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales.</p>	

ANEXO C: FICHA DE SEGURIDAD DEL PROPILENO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

PROPILENO

ICSC: 0559

 <p>Metiletileno Propeno Metiletano (botella) C_3H_6 / CH_2CHCH_3 Masa molecular: 42.1</p>	 <p>INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO</p>
<p>Nº CAS 115-07-1 Nº RTECS UC6740000 Nº ICSC 0559 Nº NU 1077 Nº CE 601-011-00-9</p>	

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua pero NO en contacto directo con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICION			
• INHALACION	Somnolencia. Sofocación (Véanse Notas).	Ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
• PIEL	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACION.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Véase Piel.	Gafas ajustadas de seguridad, o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
• INGESTION		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	

DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar todas las fuentes de ignición. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. (Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco.	NU (transporte): Clasificación de Peligros NU: 2.1 CE: símbolo F+ R: 12 S: 2-9-16-33
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
<p>ICSC: 0559</p> <p style="text-align: right;">Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003</p>		

**PROPILENO**

ICSC: 0559

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Gas licuado comprimido incoloro.</p> <p>PELIGROS FISICOS El gas es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS Reacciona violentamente con oxidantes originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV: A4 (ACGIH 2003) MAK no establecido.</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central. La exposición podría causar disminución de la consciencia. Véanse Notas.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: -48°C Punto de fusión: -185°C Densidad relativa (agua = 1): 0.5 Solubilidad en agua: escasa Presión de vapor, kPa a 25°C: 1158</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.5 Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 460°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.4-10.3 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.77</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape.</p> <p style="text-align: right;">Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-137. Código NFPA: H 1; F 4; R 1;</p>		

INFORMACION ADICIONAL

Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: <http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm>

Última revisión IPCS: 1998
Traducción al español y actualización de valores límite y etiquetado:
2003
FISQ: 6-161

ICSC: 0559

© CE, IPCS, 2003

PROPILENO

**NOTA LEGAL
IMPORTANTE:**

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.