

PROYECTO FIN DE CARRERA

PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO
ACÉTICO A PARTIR DE BIOMASA
LIGNOCELULÓSICA



AUTOR: ANTONIO JOSÉ VERDE LÓPEZ

TUTOR: PEDRO GARCÍA HARO

PONENTE: ÁNGEL LUIS VILLANUEVA PERALES

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS (UNIVERSIDAD DE SEVILLA)

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y AMBIENTAL.

MAYO 2014

ABSTRACT

This Project studies an alternative route for the production of acetic anhydride from methyl acetate and, the design, simulation and optimization of the process (using Aspen Plus). Moreover, an economic assessment of the process has been done to calculate the economic viability. The project was carried out between March 2013 and May 2014.



INDEX

ABSTRACT.....	3
1. OBJETIVO.....	7
2. ALCANCE.....	7
3. ANHÍDRIDO ACETICO.....	8
3.1. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS	9
4. ESTADO DEL ARTE DE LA PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO ACÉTICO (Ac ₂ O)	10
4.1. PRODUCCION VIA CETENA	11
4.1.1. PROCESO SCRUBBER	13
4.1.2. PROCESO WACKER	14
4.2. PRODUCCION VIA OXIDACION DEL ACETALDEHIDO	15
4.3. PRODUCCION VIA CARBONILACION DE ACETATO DE METILO	18
5. USOS DEL ANHIDRIDO ACETICO. CUOTA DE MERCADO Y PROYECCION A MEDIO Y LARGO PLAZO	22
5.1. USOS DEL ANHIDRIDO ACETICO	22
5.2. CUOTA DE MERCADO Y PROYECCION A MEDIO Y LARGO PLAZO.....	23
6. CONCLUSIONES PREVIAS.....	27
7. PROCESO CONVENCIONAL.....	28
8. SIMULACION DEL PROCESO	39
9. EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO	48
9.1. COSTES EQUIPOS.....	48
9.1.1 INTERCAMBIADORES.....	48
9.1.2 BOMBAS	50
9.1.3 FLASH.....	50
9.1.4 COMPRESORES.....	50
9.1.5 COLUMNAS DE DESTILACION	51
9.1.6 REACTOR	52
9.1.7 CALDERA.....	52
9.2 UTILITIES.....	52
9.2.1 VAPOR	52
9.2.2 AGUA DE REFRIGERACION.....	53



9.2.3	ELECTRICIDAD.....	54
9.3	COSTES MATERIAL.....	55
9.4	COSTES DE INVERSION	56
9.4.1	COSTES FIJOS	56
9.4.2	CAPITAL CIRCULANTE	57
9.4.3	COSTES DE ARRANQUE.....	57
9.4.4	COSTES TOTALES DE INVERSION	58
9.5	COSTES DE PRODUCCION	58
9.5.1	COSTES FIJOS (CF).....	58
9.5.2	COSTES DE MANO DE OBRA(MO)	58
9.5.3	COSTES DE SERVICIO (Cs)	59
9.5.4	COSTES DE MATERIA PRIMA (Cmp).....	59
9.5.5	COSTES DE PRODUCCION (CP)	59
9.6	ANALISIS DE FLUJO DE CAJA.....	60
10.	CONCLUSIONES FINALES	64
	ANEXOS	65
	ANEXO I. CALCULO DE COSTES DE EQUIPOS.....	65
	ANEXO II. TABLAS DE DATOS DE CORRIENTES PROCESO	69
	ANEXO III. TABLAS DE DATOS DE EQUIPOS DE PROCESO	75
	ANEXO IV. TABLA DE ESPECIFICACIONES DE CORRIENTE	79
	ANEXO IV.I	80
	ANEXO IV.II	81
	ANEXO IV.III	82
	BIBLIOGRAFIA.....	83



1. OBJETIVO

El objetivo del presente proyecto es investigar las distintas vías de producción de anhídrido acético, centrándonos en la producción de este producto mediante la carbonilación del acetato de metilo.

El objetivo principal de este proyecto es la producción de 3,95 kg/s de anhídrido acético a partir de biomasa lignocelulósica a través de la carbonilación de 2,5 kg/s acetato de metilo. El objetivo no es la producción tradicional de este componente mediante la carbonilación de acetato de metilo tradicional, sino la obtención de este producto mediante esta vía de producción con unas especificaciones diferentes a la del proceso tradicional derivadas de la producción a partir de biomasa del acetato de metilo.

Finalmente, este proyecto quiere analizar la viabilidad económica de esta vía de producción para la obtención de anhídrido acético utilizando biomasa como materia prima.

2. ALCANCE

En este proyecto vamos a realizar la simulación usando el *software Aspen Plus* del proceso para la producción de anhídrido acético mediante la carbonilación de acetato de metilo.

Como hemos mencionado en los objetivos, este proceso tendrá unas especificaciones diferentes del proceso convencional para la producción de este compuesto. Además de algunas especificaciones diferentes del proceso, para la simulación de éste, también hemos realizado algunas modificaciones técnicas respecto al proceso convencional. Dentro de éstas se encuentra la unificación en un solo reactor simulado de los dos reactores que aparecen en el proceso convencional. También, en este proyecto, no hemos tenido modelar de forma precisa las reacciones secundarias, ya que no teníamos información suficiente. Para ello, hemos simulado en un solo reactor la distribución de componentes de salida de ambos reactores del proceso convencional apoyándonos en una de las patentes que aparece reflejada en la bibliografía. Debido a la falta de conocimiento de las reacciones que tienen lugar en el proceso convencional, nosotros solo hemos tenido en cuenta la reacción principal para la obtención de anhídrido acético a partir de la carbonilación de acetato de metilo.

En este documento se recogen todos los datos obtenidos de los equipos y las corrientes que intervienen en el proceso, el diagrama de dicho proceso realizado y los datos económicos para conocer su viabilidad económica del proyecto.



3. ANHÍDRIDO ACÉTICO

El anhídrido acético, cuya fórmula es $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, es un líquido incoloro y versátil con un olor agrio. Es el anhídrido carboxílico más producido comercialmente en EEUU con una producción de un millón de toneladas al año. Su aplicación industrial más importante es para la acetilación de reacciones; es también muy usado para aplicaciones de síntesis orgánica, y tiene utilidad como solvente en el análisis químico. [5]

El anhídrido acético, comúnmente conocido como Ac_2O , es un líquido corrosivo para la mayoría de los metales en presencia de humedad. Es inflamable cuando se calienta por encima de $50\text{ }^\circ\text{C}$. En forma de vapor es muy irritante para los ojos y para las mucosas. [11]

El anhídrido acético pertenece a la Clase de Peligro IMDG 8. Debido a su reactividad con el agua; espuma de alcohol o dióxido de carbono son los medios de extinción empleados si se produce un incendio donde intervenga el anhídrido. [11]

Fue sintetizado por primera vez por *C. F. Gerhardt* a partir de cloruro de benzoilo y acetato de potasio. Hoy en día es uno de los intermedios orgánicos más importantes en la industria petroquímica. [4, 5]



3.1. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Tabla 1. Propiedades anhídrido acético [4, 5]

PROPIEDAD	DATO
FORMULA EMPIRICA	C ₄ H ₆ O ₃
PUNTO DE FUSION (°C)	-73,13
PUNTO DE EBULLICION A 101,3 kPa (°C)	139,5
DENSIDAD A 20 °C (g/cm ³)	1,0820
PRESION DE VAPOR (ECUACION DE ANTOINE) (P EN kPa Y T EN K)	$\ln P = \frac{14,6497 - 3467,76}{T - 67.0}$
CALOR DE VAPORIZACION (J/g)	
A 18,5 °C	496,5
A 137 °C	276,7
CALOR DE COMBUSTION A VOLUMEN CONSTANTE (A 25 °C) (kJ/mol)	1804,5
CALOR ESPECIFICO ENTRE 23-122 °C(J/g)	1,817
CONDUCTIVIDAD TERMICA A 30 °C (mW/m*K)	136
VISCOSIDAD (cP)	
A 15 °C	0,971
A 30 °C	0,783
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (S/cm)	2,3E-8

El anhídrido acético es miscible con solventes polares y se disuelve en alcohol frío con lenta descomposición. La solubilidad del anhídrido acético en agua a 20 °C es de 2,6 % (m/m), con lenta descomposición; la solubilidad del agua en anhídrido acético a 15 °C es de 10,7 % (m/m), con descomposición gradual. [4]

La curva de equilibrio líquido - vapor para la mezcla anhídrido acético - ácido acético es:

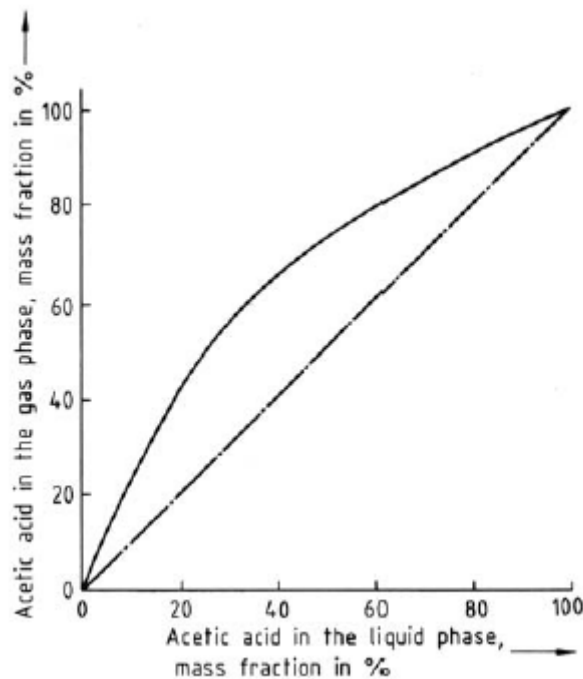
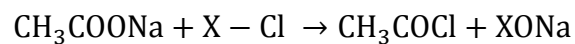


Figura 1. Curva equilibrio ácido acético – anhídrido acético [4]

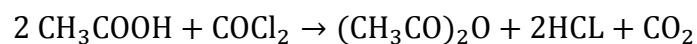
4. ESTADO DEL ARTE DE LA PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO ACÉTICO (Ac₂O)

El proceso más antiguo para la obtención de anhídrido acético está basado en la conversión de acetato de sodio con un exceso de cloruro inorgánico, como cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo o cloruro fosforilo. En este proceso, la mitad del acetato de sodio es convertido en acetyl cloruro, que luego reacciona con el acetato de sodio para dar anhídrido acético. [4]



Dónde X = SOCl, SO₂Cl, POCl₂. [4]

El desarrollo más antiguo es la conversión de ácido acético con fosgeno en presencia de cloruro de aluminio. Este proceso tiene la ventaja que puede operar de forma continua: [4]





Existen otros 2 métodos que también fueron usados en el pasado: división de diacetato de etilideno a acetaldehído y anhídrido acético en presencia de un catalizador ácido como cloruro de zinc, y la reacción de acetato de vinilo con ácido acético en contacto con palladio II para formar acetaldehído y anhídrido acético. Ninguno de estos procesos tiene importancia industrial en la actualidad. [4]

Existen principalmente tres rutas comerciales para obtención de anhídrido acético, siendo la ruta basada en el proceso cetena y la ruta basada en la carbonilación del acetato de metilo las que han emergido como las rutas más económicas. [4]

En el oeste de Europa en 1995, aproximadamente el 21 % de la producción de anhídrido estaba basado en la oxidación del acetaldehído, mientras que el 60% de la producción era a partir de la reacción cetena/ácido acético. Por lo contrario, en Japón la única producción era a partir de la reacción de cetena/ácido acético. [3]

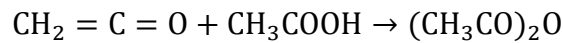
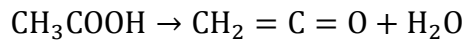
Sin embargo en USA, en 1995, el 45 % de la producción de anhídrido era a partir de la oxidación del acetaldehído, el 22 % a partir de la reacción cetena /ácido acético y el 10 % a partir de la oxidación de butano. En este año se incorpora una nueva ruta de obtención de anhídrido a partir de la carbonilación de acetato de metilo. [3]

En la actualidad, el anhídrido acético se obtiene prácticamente por el proceso cetena o por oxidación del acetaldehído. La producción a partir de carbonilación del acetato de metilo (Proceso *Halcon*) se incorpora a partir de 1983. En el oeste de Europa, el 77 % del anhídrido acético se forma a partir del proceso cetena y el 23 % a partir de la oxidación del acetaldehído. El 25 % de la producción de anhídrido acético en Estados Unidos se realiza por el proceso de carbonilación de acetato de metilo y el 75 % por el proceso cetena. [4]

4.1. PRODUCCION VIA CETENA

En la producción vía cetena, la cetena se obtiene a partir de la deshidratación catalítica térmica del ácido acético (cetena más agua como producto) para luego ser reaccionada con ácido acético para la obtención de anhídrido acético. Alternativamente, la cetena se puede obtener a partir de acetona. [2, 14]

El proceso cetena para la producción de anhídrido acético conlleva 2 pasos: la división térmica del anhídrido acético a cetena y agua, y la reacción de cetena con ácido acético para la obtención de anhídrido acético. [5]



La primera reacción es la disociación del ácido acético en cetena y agua. El calor de reacción es aproximadamente de 147 KJ/mol (35,1 Kcal/mol). Esta reacción se produce en fase vapor con trazas de trietilfosfato (0,2 – 0,3 % (n/n)) a una temperatura óptima entre 730 - 750 °C. [5, 14]

El trietilfosfato es usado como catalizador térmico para la deshidratación catalítica por el agua en el primer paso. Éste es neutralizado a la salida con la solución amoniacal. La solución amoniacal evita la reacción de la cetena y hace que la pequeña cantidad de agua introducida con él sea insignificante. [5, 14]

La disociación de la cetena del agua y el ácido acético se produce en un reactor *multicoil* de aleación Sicromal (25 % Cr, 20 % Ni y 2 % Si) para soportar las altas temperaturas y una presión generalmente reducida. [4]

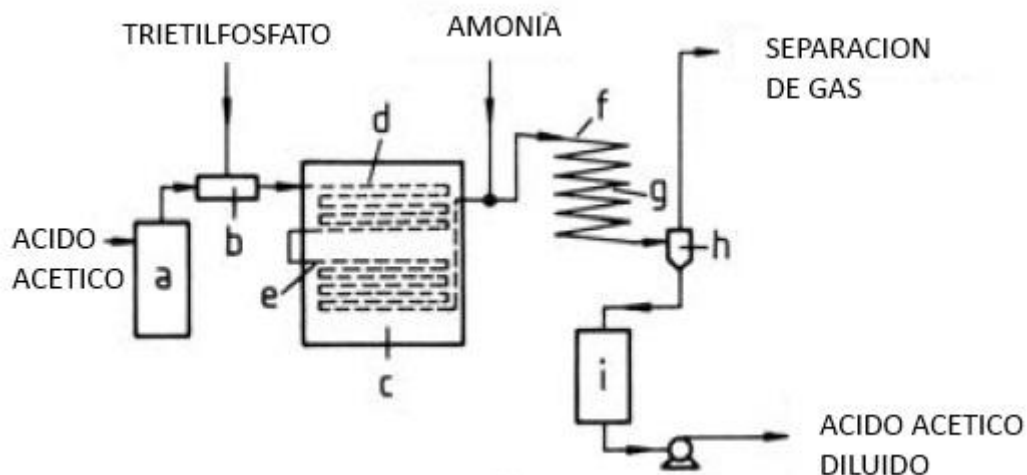


Figura 2. División del ácido acético por el proceso cetena (traducido a partir de la ref. [4])

El ácido acético es alimentado al evaporador de forma continua (a). Al salir del evaporador (a) pasa al evaporador catalítico (b), donde es suministrado de forma continua el catalizador trietilfosfato para pasar a continuación al reactor de cetena (c). En este reactor el ácido acético es calentado (d) y luego separado (e). Al salir del reactor, se añade trazas de solución amoniacal (solución acuosa al 30%) para evitar la reacción de la cetena con el agua y el ácido acético no reaccionado. El gas caliente pasa por unos condensadores de salmuera y agua (f, g). Una solución acuosa de ácido



acético al 40 - 48 % condensa a una temperatura de 0 °C y es separado los componentes volátiles (cetena y agua) del gas (h). Entre el 4 – 8 % del ácido acético resultante de la reacción se va con los componentes volátiles. [4]

La construcción del horno de cetena dependerá de la potencia requerida. Si el horno es pequeño (50 t/mes), los hornos preferidos son los hornos con precalentamiento y serpentín separados, siendo el ácido acético separado en el serpentín normalmente calentado eléctricamente. Si el horno es mediano (700 t/mes), el horno construido tiene un solo habitáculo calentado con gas o aceite. Los hornos grandes trabajan con sistemas de 3/4 cámaras con flujo parcial de gas. [4]

La segunda reacción (cetena + ácido acético para dar anhídrido acético) se puede realizar mediante dos procesos:

4.1.1. PROCESO SCRUBBER

El proceso *scrubber* es el proceso más clásico que se usaba para la obtención de anhídrido acético. [4]

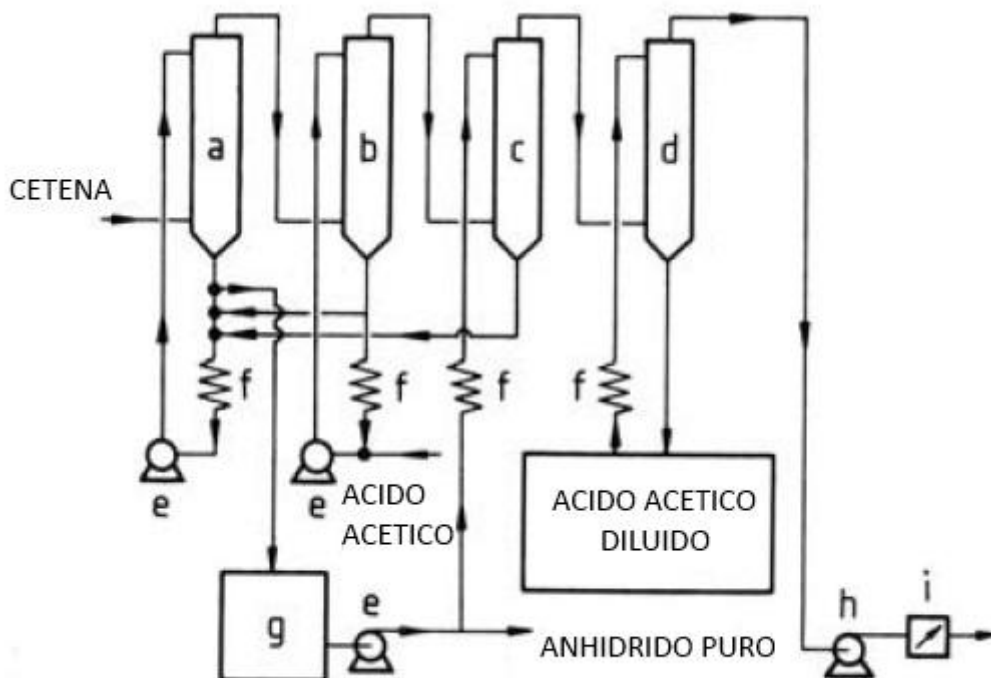


Figura 3. Proceso *Scrubber* (traducido a partir de la ref. [4]).



La cetena proveniente de la separación de los gases de la primera fase es absorbida por el ácido acético que circula por los *scrubbers* con rellenos de anillos *Rashing* (a, b). Los enfriadores (f) sacan el calor de reacción del sistema. La mezcla líquida que abandona el *scrubber* (a) contiene entre 85 - 90 % de anhídrido puro y pasa a (g). A continuación será enfriada y usada en el *scrubber* (c) para lavar los gases de salida de (b). En el *scrubber* (d) se eliminara el ácido.

4.1.2. PROCESO WACKER

Es el proceso más utilizado para la obtención de anhídrido vía cetena en la actualidad.

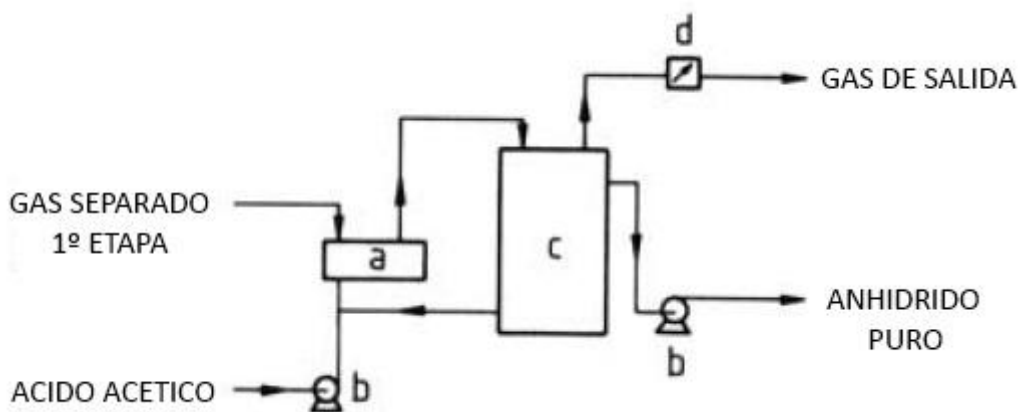


Figura 4. Proceso *Wacker* continuo (traducido a partir de la ref. [4]).

La cetena obtenida en la separación de la cetena es bombeada por una bomba de anillo de líquido (a) entre 13 - 20 kPa. En esta bomba reacciona el ácido acético con la cetena a una temperatura entre 45 - 55 °C. Al mismo tiempo, se prepara el vacío para la separación del ácido acético. El calor de reacción se elimina haciendo pasar al anhídrido puro por unos enfriadores (c), siendo éste usado también para la separación de los gases de salida. El gas de salida se quema en el horno de cetena después de pasar el punto de medición (d) o se conduce a un sistema de antorcha. El anhídrido rico (90%) es obtenido continuamente. Parte del anhídrido es devuelto a la bomba de reacción, donde es usado como medio de reacción. [4]

La compresión de la cetena en la bomba de anillo líquido es una compresión para mejorar la producción del anhídrido. Los tubos de pirolisis de la bomba son de aleaciones de ferrocromo exentos de níquel, ya que el níquel es promotor de hollín y coque. Si se forma coque tendremos una importante pérdida de eficiencia. [4, 14]



La conversión de equilibrio esta en torno a 85 - 90 % con respecto al ácido acético. La selectividad con respecto a la cetena es de 90 – 95 % (n/n). [14]

Las ventajas de este proceso es la simplicidad de los equipos. [4]

La destilación del anhídrido en discontinuo produce 3 cortes:

1. **Forerun** (1 %) contiene un 40 % de ácido acético y el resto de volátiles líquidos (acetato de metilo y acetona particularmente)
2. **Middle run** (10 % aprox.) dependerá de la calidad de la columna. Contiene entre un 30 - 60 % de anhídrido acético y el resto de ácido acético.
3. **Anhídrido puro** que contiene un 99 % de anhídrido y el resto de ácido acético.

Para destilación en continuo, serán necesarios dos o tres columnas, dependiendo del número de fracciones (*forerun* y *middle run* son separadas). La porción de *middle run* es enviada de nuevo al reactor como agente ácido.

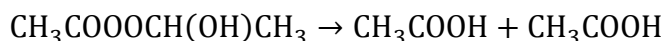
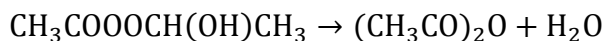
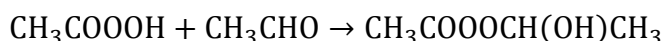
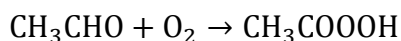
La producción vía cetena no tiene problemas medio ambientales significativos, pues el gas de salida en la producción de cetena contiene un 45 % de monóxido de carbono, 15 - 20 % de dióxido de carbono, 15 % de etileno, 10 % de metano, 7 % propileno y menos de 1 % de ácido acético y etano. Estos gases pueden ser quemados en el horno para aprovechamiento energético o en un sistema de antorcha. [4]

4.2. PRODUCCION VIA OXIDACION DEL ACETALDEHIDO

El anhídrido acético puede obtenerse directamente por la oxidación catalítica del acetaldehído en fase líquida. El ácido peracético formado a partir de oxígeno y acetaldehído reacciona bajo considerables condiciones con una segunda molécula de acetaldehído para la obtención de anhídrido acético y agua. [4, 5]

La rápida extracción del agua y el uso de un catalizador considerable son esenciales en el proceso. La mezcla de ácido acético y anhídrido acético se obtienen siempre; su rango puede ser variado sin amplios límites cambiando las condiciones de reacción. [4]

La oxidación catalítica del acetaldehído puede ser dirigida por sales de metales de transición de cobalto o manganeso como catalizadores. El acetato de etilo o el ácido acético puede ser usado como disolvente de reacción. [4, 5]



El uso de acetato de etilo o de metilo como disolventes favorece porque forman azeótropos con el agua, pero no con el ácido acético o el anhídrido acético, y permite una separación rápida. La proporción en la que se formará el azeótropo dependerá de la proporción de acetato de etilo y acetaldehído en la alimentación.

Ethyl acetate: acetaldehyde in starting mixture	Acetaldehyde conversion, %	Acetic anhy- dride yield based on acet- aldehyde, %
20 : 80	80	13.5
30 : 70	80	57
60 : 40	80	64
70 : 30	80	68.5

Tabla 2. Formación de anhídrido acético por oxidación de acetaldehído. [4].

En la práctica, la mezcla tiene una relación de 1:2 de acetaldehído y acetato de etilo. Esta mezcla es oxidada con la adición de 0,05 - 0,1 % de acetato de cobalto y acetato de cobre a 40 °C, con una proporción de Co:Cu de 1:2. La proporción obtenida con estas especificaciones de anhídrido acético a ácido acético es de 56:44, mientras que sin ellas es de 20:80.

Debido a la rápida hidrólisis del anhídrido acético por encima de 60 °C, el proceso debe realizarse referiblemente entre 40 - 60 °C.

Es deseable que la pureza del acetaldehído sea alta para la oxidación, aunque el acetaldehído es diluido para moderar la oxidación y permitir una operación más segura. El gas obtenido tiene entre 30 - 40 % (m/m) de acetaldehído, mientras que el acetaldehído que se queda en el reactor como disolvente no es superior al 6 % (m/m).



Una considerable fracción del gas de acetaldehído purificado es devuelta al reactor de oxidación para incrementar la selectividad.

El aire purificado, principalmente el nitrógeno, es añadido al aire introducido al reactor a 4000 - 4500 veces el volumen del reactor por hora.

La oxidación del acetaldehído se produce por el **Proceso de Usines de Melle**.

El acetaldehído puro es alimentado por la cabeza de la columna.

La mezcla gaseosa contiene oxígeno y acetaldehído. Esta mezcla es bombeada hacia el reactor (a). La oxidación se produce en fase líquida y en presencia del catalizador. Los efluentes del reactor son enviados a un condensador enfriado por agua (b) construido como un separador. Los gases no condensables son enviados a una columna de relleno (c).

Los condensados provenientes tanto del enfriador (b) como de la columna (c) son destilados para la obtención de productos. El acetaldehído es recuperado desde la corriente secundaria (d) de los gases no condensables. La otra parte de la corriente de gas es complementada con aire proveniente del reactor

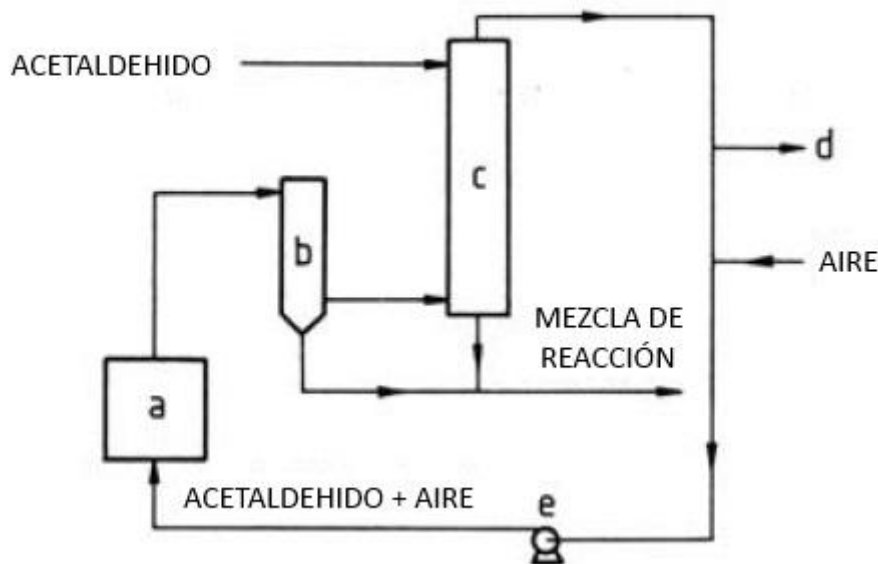


Figura 5. Oxidación del acetaldehído (traducido a partir de la ref. [4]).



El gas de escape contiene productos combustibles de bajo punto de ebullición, tales como acetaldehído, y disolventes, tales como acetato de metilo y acetato de etilo. Estos pueden ser quemados.

La reacción es llevada a 45 - 60 °C y a una presión de 100 - 300 kPa. El disolvente de la reacción tiene un punto de ebullición muy por encima del acetaldehído, pero la reacción es tan rápida que hay un pequeño escape sin oxidar. Esta temperatura ayuda a la absorción del oxígeno, reduce las pérdidas de acetaldehído e inhibe la hidrólisis del anhídrido.

El producto es refinado de forma sencilla. Los componentes de bajo punto de ebullición son separados por arrastre usando acetato de etilo o ácido acético para después condensar el anhídrido acético. Los residuos, en mayor parte diacetato de etilideno y algunos de los productos más condensados con los catalizadores de sal, pueden ser reciclados.

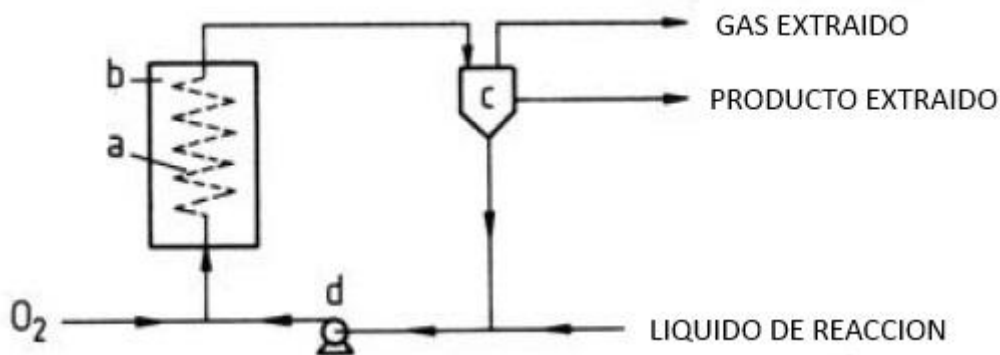


Figura 6. Reactor para la oxidación de acetaldehído (traducido a partir de la ref. [4]).

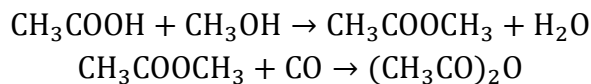
4.3. PRODUCCION VIA CARBONILACION DE ACETATO DE METILO

En 1973, *Halcon* patentó la carbonilación del acetato de metilo en presencia de un catalizador de rodio para producir anhídrido acético. Sin embargo, la primera planta (*Eastman-Kodak Co.*, en *Kinngsport, Tennessee*) usando este proceso no fue puesta en operación hasta 1983 porque no había una descripción exacta del proceso disponible. [4]

El anhídrido puede ser obtenido por la carbonilación del acetato de metilo en una forma análoga al de carbonilación de metanol para obtener ácido acético. La acetilación del metanol es el primer paso esencial para la fabricación de anhídrido mediante la carbonilación. [5]



El acetato de metilo es carbonatado a anhídrido acético en fase líquida a una temperatura de 160 - 190 °C a partir de monóxido de carbono con una presión parcial de 2 - 5 MPa. [4]



El material inicial, acetato de metilo, puede ser producido por la esterificación de ácido acético con metanol. Sin embargo, el acetato de metilo obtenido como subproducto de la síntesis de ácido acético a partir de metanol y monóxido de carbono es usado preferiblemente. [4]

El proceso también puede comenzar desde el dimetiléter. En este caso, El dimetiléter es primero carbonilado a acetato de metilo, que es luego convertido a anhídrido acético usando más monóxido de carbono en el mismo reactor. [5]

Un estudio físico del trío metanol - acetato de metilo - agua es útil para el trabajo designado. El acetato de metilo y el metanol forma un azeótropo a 53,8 °C y contiene 18,7 % de metanol. Existe un azeótropo metanol - agua, a 64,4 °C y conteniendo aproximadamente 2,9 % de agua. Estos azeótropos complican seriamente la recuperación del acetato de metilo. El acetato de metilo es bastante soluble en agua y muy soluble en la mezcla agua - metanol, por lo tanto, dos fases líquidas adecuadas para la decantación son difícilmente encontradas. [5]

Los componentes rodio y níquel, activado por CH_3I , HI , LiI , I_2 u otros yoduros, son particularmente apropiados como catalizadores. El rol de los yoduros, especialmente el yoduro de metilo, no es conocido. La reacción ocurre sin apenas yoduros. Las impurezas y los coproductos no están bien descritos en la patente del proceso. [4, 5]

El catalizador de rodio tiene alrededor de 10 veces más actividad que el catalizador de níquel. La selectividad es alta para ambos catalizadores (95 %). Su actividad y su vida están incrementadas al mezclar el monóxido de carbono usado para la síntesis con 2 - 7 % de hidrógeno. [4]

Las investigaciones sobre la cinética han demostrado que las reacciones son de orden cero con respecto al acetato de metilo y al monóxido de carbono. Como posible subproducto, solo el ácido acético y el diacetato de etilideno son mencionados. [5]

El acetato de metilo se seca con anhídrido acético y se envía a un reactor revestido con *Hastelloy*. El monóxido de carbono es comprimido a la presión en la que se produce la reacción para ser añadido al reactor. El agua presente en la alimentación



de acetato de metilo es destruido para el reciclaje del anhídrido. El agua perjudica al catalizador. [4]

La reacción se produce a 175 °C con la presencia de los catalizadores. Se produce en un reactor de burbujeo, equipado con deflectores para disminuir el arrastre del líquido rico en catalizador. El monóxido de carbono es introducido aproximadamente a 15 - 18 MPa desde un compresor centrífugo multietapas. Los gases dimetiléter del reactor son reciclados con el CO y ocasionalmente con la inyección de yoduro de metilo y acetato de metilo podría ser introducido. [4, 5]

La reacción es exotérmica, así pues no necesita añadir calor y el calor sobrante puede ser convertido en vapor de baja presión. La cantidad de calor de reacción generado es eliminado por el intercambiador de calor y usado para el precalentamiento de acetato de metilo para producir vapor de baja presión. [4, 5]

La recuperación del catalizador es el mayor problema operacional porque el rodio es un metal noble costoso y todo rastro debe ser recuperado para un proceso económico. Algunos métodos han sido patentados. El catalizador es frecuentemente reactivado con calor en presencia de un alcohol. En otras técnicas, el agua es añadida a la solución de catalizador homogénea, así que los componentes de rodio precipitan. [5]

El catalizador es activado para la carbonilación del acetato de metilo a 200 °C bajo 20 MPa aproximados de presión con un rendimiento de 140 gramos de anhídrido por gramo de catalizador de rodio por hora. La conversión será de un 42,8 % y una selectividad del 97,5 % para los datos expuestos. [5]

El anhídrido acético es combinado por la parte superior del reactor de condensado con el catalizador necesario. El producto líquido de reacción que deja el reactor es expandido y sometido a destilación *flash*. Para evitar la descomposición del catalizador, la destilación se lleva a cabo a 500 kPa aproximadamente con una atmósfera de monóxido de carbono e hidrógeno. El fondo del evaporador contiene el catalizador separado y recirculado al reactor. El vapor que sale del evaporador es pasado por un adsorbedor para eliminar las trazas de rodio y yodo. [4]

El monóxido de carbono no reaccionado deja el reactor por la parte superior, liberado de los gases condensables (yoduro de metilo, acetato de metilo, anhídrido acético y diacetato de metilo) por el enfriador y es recirculado después. Sin embargo, parte del gas recirculado es separado para evitar la acumulación de gases inertes que puedan estar presentes en el monóxido de carbono. [4]

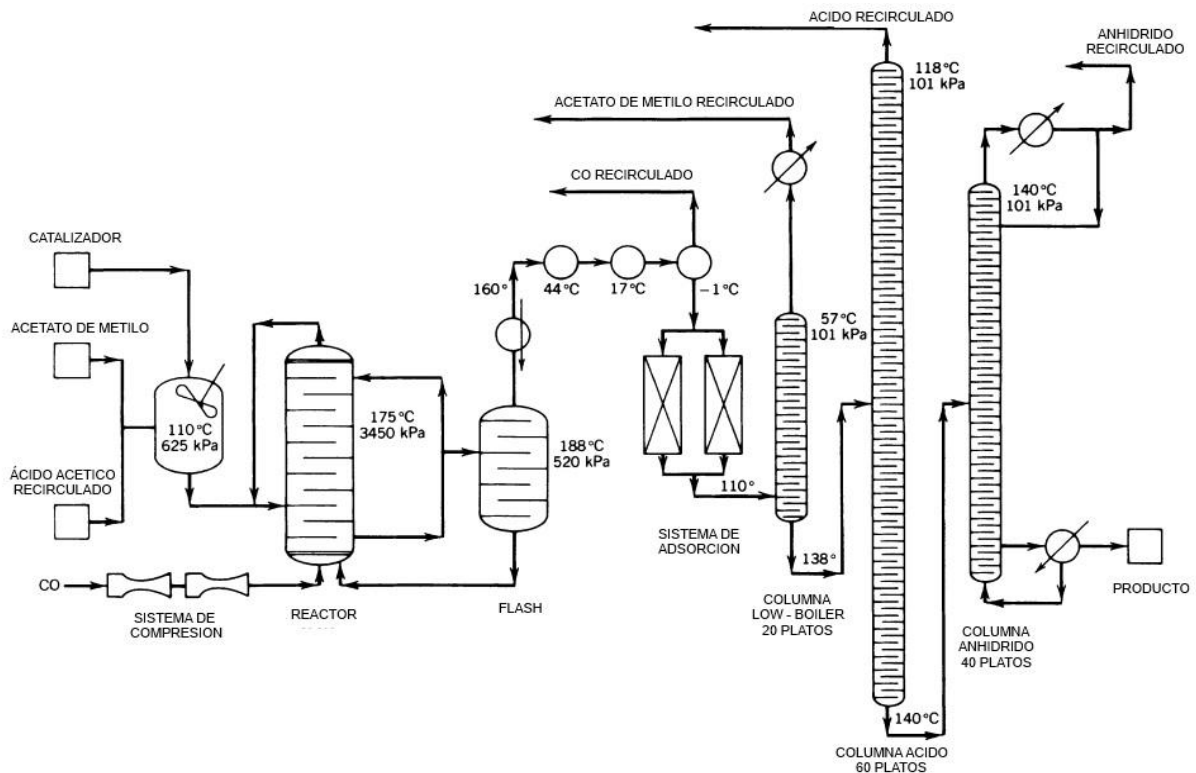


Figura 7. Proceso *Halcon* (traducido a partir de la ref. [5]).

El anhídrido es purificado mediante 3 columnas de destilación consecutivas. En la primera columna, el yoduro de metilo y el acetato de metilo son destilados y recirculados al reactor. En la segunda columna, el ácido acético es destilado. El producto obtenido en la tercera columna es anhídrido acético al 99% de pureza, obteniendo un residuo por cola que contiene diacetato de etilideno y componentes de alto punto de ebullición. [4]

Otros procesos y catalizadores para la carbonatación de acetato de metilo han sido patentados por varias compañías: **Hoechst** (catalizador de rodio), **Air Products and Chemicals Co.** (catalizador de rodio), **Mitsubishi Gas and Chemical Co** (catalizador de níquel, y **Rhône- Puñenc** (catalizador de níquel) Algunas patentes también describen la carbonilación de esteres de alcoholes altos y ácido carboxílicos. Esta reacción resulta en la formación de la correspondiente mezcla de anhídridos. [5]



5. USOS DEL ANHIDRIDO ACETICO. CUOTA DE MERCADO Y PROYECCION A MEDIO Y LARGO PLAZO

5.1. USOS DEL ANHIDRIDO ACETICO

El anhídrido acético es usado como un agente de deshidratación y de acetilación; es usado a gran escala para la acetilación de celulosa. Otras áreas de aplicación del anhídrido acético son: [4]

- a) La producción de polimetilacrilamida, donde el anhídrido acético es usado para la unión del amoniaco que se libera en la conversión de dos grupos amida a un grupo imida. [4]
- b) Acetilado plástico auxiliar como triaceto glicerol, acetil tributil cetrato y acetil de ricinolato. [4]
- c) Explosivos, particularmente en la producción de hexógeno. [4]
- d) La producción de ciertos tipos de líquidos de freno. [4]
- e) La producción de auxiliares de fluido de perforación. [4]
- f) En la industria del detergente para la producción de activadores de lejías como tetraacetiletilidendiamina. [4]
- g) En la industria del tinte, donde el anhídrido acético es usado en mezclas con ácido nítrico como un agente nitrificante. Aquí, el disolvente y las propiedades deshidratante del anhídrido acético son usadas. [4]
- h) En la preparación de intermedios orgánicos como el cloroacetil cloruro, peróxido de deacteil, anhídrido carboxílicos altos, acetatos y complejo trifloururo de boro. [4]
- i) En la producción de fármacos como el ácido acetilsalicílico, p-acetilaminofenol, acetanilida, acetofenacetin, teofilin, cloruro de acetilcloro, sulfoaminas, numerosas hormonas y vitaminas y agentes de contraste de rayos x como ácido 2,4,6-triyodo-3,5-diacetil-aminobenzoico. [4]
- j) En la industria de la alimentación, principalmente en la acetilación de grasas animales y vegetales, para obtener las solubilidades deseadas; en la producción de acetoesteroides, los materiales de embalaje comestibles, y para aclarar los aceites vegetales. [4]
- k) Para sabores y fragancias. [4]
- l) Herbicidas [4]
- m) Agente de esterificación del almidón. [12]
- n) Reactivo para barnices, lubricantes y lacas para aeronaves. [12]
- o) **En la obtención de acetato de vinilo.** [12]



El anhídrido ha sido usado para la fabricación ilegal de heroína y aditivo para otras drogas. La regulación del anhídrido acético tiene una gran práctica en Europa. Después de la aprobación en 1988 de la Desviación de Sustancias Químicas y la Ley de Tráfico, existe también el control en EE.UU. Los pedidos de hasta un 1023 kg anhídrido acético, ya sea para venta local o exportación, requieren un informe del Departamento de Justicia y de la Administración de Control de Drogas

5.2. CUOTA DE MERCADO Y PROYECCION A MEDIO Y LARGO PLAZO

En los Estados Unidos, la mayor parte del consumo de anhídrido acético es para la producción acetato de celulosa y productos relacionados. Gran parte del anhídrido se produce a partir del ácido acético recuperado a partir de las operaciones de acetato de celulosa. [10]

En Europa, el anhídrido acético es consumido en la producción de acetato de celulosa, al igual que en los Estados Unidos, y en la producción de tetracetiletilendiamina (TAED). [10]

En Japón y China, es uso principal del anhídrido acético es para la producción de acetato de celulosa. [10]



Figura 8. Producción a nivel mundial de empresas fabricantes de acetatos. [10]



En 2006, Estados Unidos continuó siendo el principal productor y consumidor de anhídrido acético, principalmente para la producción de acetato de celulosa. De 2001 a 2004, el consumo de anhídrido acético EE.UU. ha ido disminuyendo de manera constante como resultado de la menor producción nacional y el consumo de acetato de celulosa. Sin embargo, en 2005, EE.UU. la producción de acetato de celulosa aumentó significativamente como resultado del aumento de la demanda externa, principalmente de China. Esto resultó en el aumento de consumo de anhídrido acético para la producción de acetato de celulosa en éste país. [7]

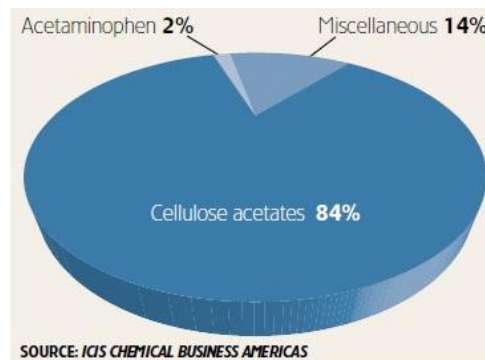


Figura 9. Usos del anhídrido acético en EE.UU. [9]

Del mismo modo, en Europa occidental, el consumo de anhídrido acético había ido disminuyendo desde 2001 hasta 2004 y 2005, cuando las exportaciones de acetato de celulosa a Europa del Este y China aumentaron. [7]

Japón ha experimentado un crecimiento estable (2,1 % anual) desde 2002, mientras que China ha aumentado significativamente en el 7 - 8 % por año desde 2002 debido al aumento de la demanda de productos de acetato de celulosa. [7]

Consumption of Acetic Anhydride by Major Region—2006

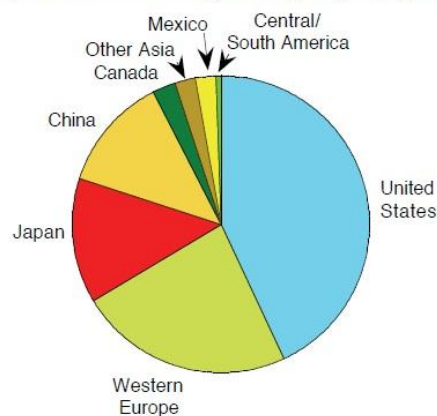


Figura 10. Consumo de anhídrido acético por regiones en el año 2006. [7]



El mercado del acetato de celulosa es un mercado maduro y en descenso en los últimos años, con la excepción de las principales regiones de China y Europa Central y del Este. China importa grandes cantidades de acetato de celulosa procedente de Estados Unidos, Canadá y Japón. Con el tiempo, China establecerá la producción nacional debido a la construcción de plantas de acetato de celulosa y podrá reducir la producción mundial debido a la reducción de importaciones del anhídrido acético. Esta tendencia continuará debido a una mayor capacidad nacional que se construirá en los próximos años. [7]

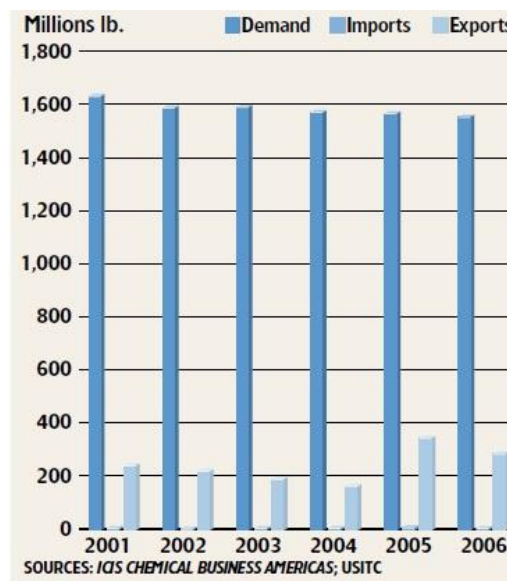


Figura 11. Importaciones/Exportaciones/Demandas de los EE.UU. [9]

La producción mundial de anhídrido acético ha estado creciendo a una tasa media anual del 4 % desde 2007. China ha sido responsable de gran parte de este crecimiento, gracias a las inversiones en capacidad enorme que ha hecho en anhídrido acético y acetato de celulosa en los últimos quince años. Durante 2007 - 2012, la producción de China creció a un impresionante 20 % por año. En contraste, la producción de anhídrido acético en los Estados Unidos, Europa Occidental y Japón se redujo a tasas promedio anuales del 3 %, 2 % y 4 %, respectivamente. [13]



World Consumption of Acetic Anhydride—2012

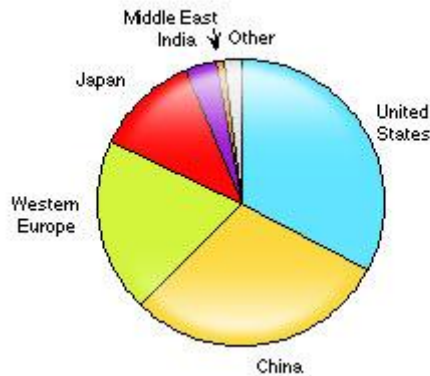


Figura 12. Consumo mundial por regiones en el año 2012. [13]

El 62 % del consumo mundial del anhídrido acético es para la producción de acetato de celulosa. Este acetato de celulosa, a su vez, se convierte en filtro de cigarrillos, hilos de filamento y plásticos. Los cigarrillos cuentan casi el 50 % de la demanda de acetato de celulosa. Esta demanda ha ido disminuyendo en alrededor de 1 %/año recientemente, exceptuando en Asia. Del mismo modo, la demanda de acetato de celulosa usado en fibras textiles sigue una lenta disminución de aproximadamente el 1 %/año. Fibras textiles de acetato consumen alrededor del 12 % del total de anhídrido acético producido. [9, 13]

Los productos farmacéuticos representaron el 10 % del consumo mundial de anhídrido acético en 2012. Este uso final es maduro en las regiones desarrolladas, pero todavía está creciendo en Asia, especialmente en China y la India, donde la producción industrial ha aumentado. [13]

TAED ascendió a alrededor del 5 % del consumo mundial de anhídrido acético en 2012, es significativa en Europa y su uso podría ser superior a la indicada. [13]

Otros usos de anhídrido acético, incluyendo polímeros/resinas, colorantes, sabores y fragancias, y los almidones modificados representan el restante 23 % del consumo. [13]

Uno de los aspectos positivos es que el anhídrido acético que se consume en la producción de *Acetamin-ophen* está creciendo a casi el 1 %/año, aunque esta aplicación sólo representa el 2 % de la demanda total. Aún mejor, la mezcla de diversas aplicaciones, que cubre revestimientos, explosivos y pesticidas, parece estar creciendo a mejor que 2,5 %. [9]



China será uno de los pocos puntos brillantes en la producción y el consumo de anhídrido acético durante 2012 - 2018. Impulsado por el fuerte crecimiento continuado del consumo de cigarrillos en Asia, el consumo de anhídrido acético crecerá en un 4 % por año durante el período de pronóstico. Dada la disponibilidad de anhídrido acético, el país también se espera que diversificarse en mercados anhídrido, incluyendo sabores y fragancias, colorantes, edulcorantes, TAED y PTMEG. [13]

Otros países de Asia (excluyendo a Japón y China) va a experimentar tasas de crecimiento del consumo que van del 2 % al 6 % anual. El conductor principal será la industria farmacéutica a medida que más productores en marcha en la región, como en la India. También habrá aumentado su uso en las industrias de colorantes y pigmentos. [13]

En general, el consumo mundial de anhídrido acético se espera que crezca a una tasa de alrededor del 1 - 2 % anual durante 2012 - 2018. [13]

6. CONCLUSIONES PREVIAS

Podemos llegar a pensar que el mercado del anhídrido acético no es un mercado rentable, ya que la mayor fuente de demanda, como la del acetato de celulosa, está en declive en los últimos años, salvándose dicho mercado de una disminución mayor gracias a las importaciones realizadas por China.

Este desconcierto no refleja toda la realidad del mercado del anhídrido acético, pues aunque el mercado de acetato de celulosa ha disminuido, existen otros mercados que han aumentado su demanda en los últimos años y se esperan un aumento para los próximos años en los países desarrollados. Este mercado es el mercado farmacéutico y el mercado de TAED.

En los países menos desarrollados, a diferencia de los países desarrollados si se espera un aumento de la demanda de acetato de celulosa, principalmente para la producción de filtros de cigarrillos. También se espera que aumente la demanda en el mercado farmacéutico en estos países. Estos países evolucionarán hacia una producción nacional, disminuyendo las importaciones, pero el crecimiento en estos países ha sido tan elevado que se espera una lenta disminución de importaciones.

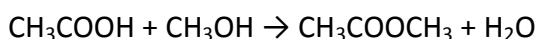
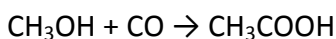
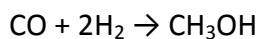
Como conclusión, el mercado del anhídrido acético seguirá siendo rentable para los próximos años, ya que ha disminuido algunos usos de este producto en diferentes regiones, pero es un mercado que ha sabido adaptarse a las circunstancias y evolucionar hacia otros mercados cuya demanda ha aumentado.



7. PROCESO CONVENCIONAL

Como hemos comentado en apartados anteriores, la preparación del anhídrido acético podemos realizarlo a partir de la oxidación del acetaldehído o mediante la reacción de ácido acético y ceteno. También hemos comentado en el punto anterior, podemos convertir acetato de metilo en anhídrido acético mediante la carbonilación en presencia de catalizadores. Este proceso se puede llevar a cabo usando acetato de metilo o una mezcla de acetato de metilo y dimetiléter como materia prima.

El acetato de metilo, generalmente puede ser obtenido gracias a la reacción de ácido acético y metanol: [19]



Es ya conocida la conversión del metanol a componentes orgánicos, en particular ácido acético y anhídrido acético mediante la carbonilación en presencia de un catalizador. Esta reacción mejora los resultados cuando usamos catalizadores metálicos capaces de formar carbonilos metálicos o sus componentes en presencia de componentes halógenos. [15]

En el proceso convencional más reciente para la producción de anhídrido acético es llevado a cabo con la alimentación de monóxido de carbono en una zona de reacción que contiene una mezcla líquida de reactante compuesto por acetato de metilo y/o dimetiléter, yoduro de metilo y un componente catalítico rodio con uno o más promotores y un solvente inerte como ácido acético y/o anhídrido acético.[21] La reacción de carbonilación en un medio de reacción catalítica homogénea con un catalizador de metal de Grupo VIII, tales como un catalizador de rodio.[23] La alimentación a la zona de carbonilación puede incluir metanol y/o agua para la coproducción de anhídrido acético y ácido acético. [21]

Este proceso opera bajo condiciones anhidras, es decir, en condiciones de funcionamiento de estado estacionario del agua o bien puede no contener o contener agua en cantidades de trazas. El agua alimentada en el proceso debe alimentarse en cantidades significativamente menor que la cantidad necesaria para convertir todo el anhídrido acético en ácido acético. [21] Algunas invenciones incluyen ésteres, éteres y olefinas. [24]

La cantidad de agua empleada en la mezcla para obtener anhídrido acético es de al menos 5,5 % (m). Sin embargo la cantidad total de agua y alcohol no debería



exceder del 85 % de la cantidad estequiometría de éster y éter. [20] Por lo tanto, para la producción de anhídrido acético, es deseado que no aparezca ni agua ni metanol, ya que se producirá ácido acético junto con el anhídrido acético. [22]

El agua podría ser acumulada durante la continua producción de ácido acético y anhídrido acético. La extracción del agua o un control en el balance de agua del proceso de carbonilación está sujeta a numerosas referencias. Sin embargo, el problema con la eliminación del agua es la simultánea eliminación de componentes como yoduro de metilo. Debido a esto, es necesario que el acetato de metilo contenga pequeñas cantidades de agua. [22]

Además, el agua tiene la desventaja de que es altamente corrosiva, lo que significa que tendremos que usar materiales más caros, por ejemplo, tántalo. [20]

Otra opción sería una mezcla de acetato de metilo y metanol que contiene entre 18 - 20 % de metanol que ofrece grandes ventajas económicas, ya que mezclas de este tipo se obtienen como azeótropo durante otros procesos como, por ejemplo, la esterificación del ácido acético o la transesterificación de ácido acético y metanol. [16] Junto con el acetato de metilo, puede ser alimentado anhídrido acético recirculado aunque es más ventajoso añadir metanol al anhídrido recirculado para convertir más tarde el acetato de metilo alimentado. [17] La relación molar de metanol y acetato de metilo puede ser entre 10:1 a 1:10. [24]

El proceso para la producción de anhídrido acético ha sido desarrollado con un incremento de la utilización de monóxido de carbono para la mejora de la producción y el rendimiento de anhídrido acético producido por unidad de monóxido de carbono alimentado. [21]

En este proceso se usa monóxido de carbono o mezcla de monóxido e hidrógeno, donde el porcentaje de monóxido de carbono está por debajo del 60 %. El monóxido de carbono podría contener gases inertes como nitrógeno o metano, sin embargo, debería estar libre de ácido sulfhídrico. [15] Es preferible que el monóxido esté libre de restos de humedad con el fin de evitar la hidrólisis del anhídrido acético formado en la carbonilación. [15] Aunque es preferible que las cantidades de hidrógeno en el monóxido de carbono podría ser entre 5 – 50 % (v) [16], ya que el hidrógeno tiene una ventaja importante sobre el efecto de la ejecución de la reacción, siendo la cantidad óptima de hidrógeno en el monóxido de 0,5 a 5 % (m). [24] Además, la formación de hollín y dióxido de carbono que se producen ocasionalmente en la reacción a la temperatura por encima de los 150 °C, puede ser suprimido. Gracias a esto, podemos llevar a cabo la reacción a temperaturas por encima de 150 °C. Aunque, por otra parte, la presencia de hidrógeno, incrementa la formación de ácido acético.



[16] En algunas invenciones, el monóxido de carbono puede contener como máximo aproximadamente un 7 % (v) de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno alimentada junto con el monóxido de carbono varía dependiendo del proceso y puede ser seleccionado dependiendo de la necesidad de tener suficiente hidrógeno para mantener la actividad del catalizador sin causar excesiva producción de tar debido al exceso de hidrógeno. En algunas invenciones, el monóxido de carbono puede contener entre 0,3 y 15 % en peso aunque depende de la invención. Otras invenciones pueden contener entre 0,3 y 2,5, o entre 1 y 2, o entre 5 y 10, o entre 0,5 y 5 % en peso. [24]

La formación de tar, que es esencialmente inevitable en la carbonilación del acetato de metilo, incrementa con las condiciones de reacción, tanto con la temperatura como con la presión. El hidrógeno contenido en el gas alimentado en el reactor de carbonilación es un sistema empleando trifenilfosfato puede suprimir la formación de tar. La presencia del hidrógeno produce diacetato de etilideno además de anhídrido acético. El hidrógeno, además, incrementa la formación de metano. Debido a ésto, es importante minimizar la cantidad de hidrógeno usado en el proceso para que el rendimiento en la formación de anhídrido acético no disminuya. [17]

Por lo tanto, la cantidad de hidrógeno alimentado en el gas de alimentación es entre 2 – 7 % (v), aunque es preferiblemente una cantidad entre 3 – 6 % (v) del total de la cantidad de monóxido de carbono e hidrógeno alimentado al reactor de carbonilación. [17, 18, 20]

El catalizador de carbonilación incluye al menos un metal del grupo VIII o un compuesto metálico de grupo VIII. El catalizador podría también contener combinaciones de 2 o más metales del grupo VIII o compuestos del grupo VIII, es decir, el metal seleccionado podría ser níquel, iridio y rodio o combinación de ellos. [24]

El rodio es un elemento muy caro y en muchos casos se usa paladio y platino y sus compuestos, aunque tienen menos eficiencia que el rodio. [16] Los sistemas catalíticos basados en rodio, paladio o iridio, que son metales extremadamente caros y raros, son desactivados en el proceso, en particular durante el tratamiento requerido para recuperar los productos de reacción. Debido al coste de éstos, es esencial una regeneración de ellos. Además, las condiciones requeridas para convertir estos compuestos metálicos a especies catalíticas activas con frecuentemente incompatibles con la reacción de carbonilación. [19]

En muchas ocasiones, se usan compuestos metálicos en vez de metal o aleaciones metálicas. Por ejemplo, haluros metálicos como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , IrCl_3 , PtCl_2 o PtCl_4 . También con oxígenos, hidróxidos o sales metálicas como RuO_2 , Rh_2O_3 , $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{OH})_3$, rodite de sodio, platinite de



potasio, PdO, OsO₄. Las sales acidas inorgánicas, tales como sales de metales nobles de ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico y sus hidratos son catalizadores eficientes, como por ejemplo Rh(NO₃)₃*2H₂O, Rh₂(SO₄)₃, fosfato de platino IV y nitrato de platino. [16]

En algunas patentes, el componente metálico del catalizador de carbonilación es iridio, en algunos es rodio y en otros níquel. [24] El metal catalizador del Grupo VIII se usa en relación con la presente invención es típicamente un catalizador de rodio. El catalizador es usado como una suspensión, un sólido o una solución. Preferiblemente es usado como una solución catalítica o una suspensión catalítica. Si lo usamos como una suspensión catalítica, el líquido debe contener esencialmente el material de inicio o los productos de reacción. [16] La selección de catalizador no es crítica para la operación de la presente invención. En el caso de que se selecciona un catalizador a base de rodio, el catalizador de rodio de metal se puede añadir en cualquier forma adecuada. [23] El componente rodio del sistema catalizador puede proporcionarse para el proceso en diversas formas, tales como tricloruro de rodio o triyoduro, hidrato de rodio o complejos de rodio, como por ejemplo, [Rh(CO)₂]₂. La concentración de rodio en las mezclas líquidas contenidas en las zonas de reacción pueden ser desde 250 hasta 1300 ppm, aunque se utilizan típicamente concentraciones entre 400 y 1000 ppm. [21, 24]

El componente promotor del sistema catalítico puede ser una sal de yoduro inorgánico como, por ejemplo, yoduro de litio o una sal de yoduro o un compuesto orgánico de fósforo u orgánico nitrogenado que forma una sal de yoduro en la zona de carbonilación. El compuesto orgánico de fósforo o yoduros de compuestos orgánico nitrogenados se pueden seleccionar entre yoduros de fósforo, yoduros de amonio y compuestos aromáticos heterocíclicos en los que al menos contenga un átomo de nitrógeno o de fósforo cuaternario. Por ejemplo, yoduros que contienen nitrógeno incluyen yoduros de tetra (hidrocarbonil) fosfonio, tales como yoduro de tributil (metil) fosfonio, yoduro de tetrabutil-fosfonio, yoduro de tetraoctilfosfonio, trifenil (metil) yodurofosfonio, yoduro de tetrafenilfosfonio y similares; tetra (hidrocarbilo) yoduros de amonio tal como yoduro de tetrabutilamonio y tributil (metil) yoduro de amonio, y compuestos aromáticos heterocíclicos tales como yoduro de N - metilpiridinio, yoduro de N, N' - dimetilimidazolio, yoduro de N-metil - 3 - picolinio, N-metil - 2, 4 yoduro de litidinium, N-metil - 2, 4 - yoduro de lutidinium y yoduro de N - metilquinolinio. Los promotores preferidos comprenden sal de yoduro de litio y yoduro de yoduros de tetraalquilfosfonio, trifenil (alquilo) yoduros de fosfonio, yoduros tetraalquilamonio y N, N' yoduros - dialquilimidazolio en donde los grupos alquilo contienen hasta 8 átomos de carbono. [21, 23, 24]



Una parte o la totalidad del compuesto promotor pueden ser alimentadas como un compuesto que forma una sal de yoduro en la zona de carbonilación. [24] Son muy eficientes catalizadores algunos complejos de compuestos de metales nobles [16, 20], nombrados como complejos neutrales, tales como complejos ácidos o complejos de sal. El ligando en estos complejos suelen ser halógenos, agua, monóxido de carbono, fosfinas o compuestos de nitrógeno trivalente. También debemos considerar carbonilos metálicos o carbonilos haluros metálicos. [16] Por lo tanto los compuestos promotores pueden ser alimentados inicialmente en la forma de sus correspondientes acetatos, hidróxidos, cloruros, bromuros o el fosforo y el nitrógeno que contienen los promotores puede ser alimentado como compuestos en los que los átomos de fosforo o de nitrógeno son trivalentes, por ejemplo, tributilfosfina, tributilamina, piridina, imidazol, N - metilimidazol y similares, que son *quaternized by* yoduro de metilo presente en la zona de carbonilación. [21, 24] En algunas invenciones, el promotor de litio está formado por la adición de hidróxido de litio, acetato de litio, cloruro de litio o bromuro de litio. [24]

Es recomendable añadir a este componente esencial catalítico un promotor para reducir la cantidad necesaria de los componentes catalíticos antes mencionados, para mejorar la durabilidad de los catalizadores, para incrementar la selectividad o para mejorar la velocidad de reacción. Tales promotores pueden ser alquil fosfinas o aril fosfina o componentes orgánicos del nitrógeno (piridinas, pirrolidinas, aminas derivados N-alkil de anilinas). También son buenos promotores componentes metálicos como cobalto, níquel o hierro. [16, 17, 18] El uso de compuestos de litio como yoduro de litio o acetato de litio reduce la formación de tar. [17]

La cantidad de sal yoduro de promotor presente en la zona de carbonilación puede variar sustancialmente dependiendo de varios factores. La cantidad de yoduro de litio en la mezcla de reacción puede variar entre 175 y 5000 ppm, siendo preferible entre 1500 y 3700 ppm. Considerando los promotores que pueden contener fosforo o nitrógeno, éstos pueden estar presentes en concentraciones entre 0,5 y 25 % en peso, basados en el peso total de la mezcla de reacción, es decir, el contenido de la zona de carbonilación. [21, 24]

El sistema catalítico también incluye una sal de metal de transición como copromotor, algunos ejemplos serían sales de rutenio, osmio, níquel, cobalto, platino, paladio, manganeso, titanio, vanadio, cobre, aluminio y antimonio. [24]

Los componentes en el reactor son combinados con al menos un componente yoduro. Un componente yoduro significa algún componente que incluya al menos un átomo de yodo. Por ejemplo incluye yoduro de metilo, yoduro elemental, yoduro de acetilo o hidrógeno yoduro que podrían ser combinados con dos o más. El



componente yoduro utilizado en algunas invenciones es el yoduro de metilo que podría ser producido a partir de los reactivos o recirculado desde el proceso. En algunas invenciones, el componente yoduro será formado in situ (yoduro de metilo). [24] El yoduro de metilo es utilizado típicamente en la mezcla de reacción. Este componente es normalmente combinado con un compuesto estabilizador/copromotor en el sistema catalizador, especialmente en relación con los sistemas de rodio catalizados. Estos promotores pueden incluir sales de un metal del Grupo IA o del grupo HA o un amonio cuaternario o una sal de fosforo. Es particularmente preferida una sal de yoduro o acetato, como por ejemplo, yoduro de litio o acetato de litio. [23]

Las cantidades de otros materiales como promotores, por ejemplo; ácido acético, anhídrido acético, yoduro de metilo, acetato de metilo y / o dimetiléter presente en la mezcla de reacción varían sustancialmente dependiendo, por ejemplo, en la velocidad de carbonilación, tiempo de residencia y las concentraciones del promotor de sal de yoduro y disolvente de ácido acético. [21]

Una desventaja de la presencia de grandes cantidades de yoduro de metilo para la estabilización del rodio en la reacción. Estas cantidades de yoduro de metilo producen riesgos de corrosión en algunos puntos de la instalación industrial. Además, el yoduro de metilo y/o algunos de sus derivados son los responsables de una inaceptable contaminación de los productos de reacción, que hacen necesario un paso adicional para poder eliminar estos yoduros indeseables de los productos de reacción. Debido a esto, el aspecto económico es muy importante, ya que la presencia de grandes cantidades de éstos en los productos nos obliga a usar una etapa de tratamiento para poder recuperarlos. [19]

El ácido acético podemos obtenerlo como producto para su venta tras una destilación para separarlo del anhídrido acético. [16] La cantidad de ácido acético alimentado al reactor es entre 5 y 40 % (m) de la mezcla de reacción. [17] En el proceso usaremos ácido acético como solvente líquido con una relación ácido acético: anhídrido acético recirculado de 1:1,5 a 20:1. [24]

Los componentes mencionados anteriormente (acetato de metilo, yoduro de metilo, ácido acético, anhídrido acético y el sistema catalítico compuesto por catalizador de rodio y sus promotores) son alimentados a una primera zona de reacción donde se produce la carbonilación del acetato de metilo con monóxido de carbono para la producción de anhídrido acético.





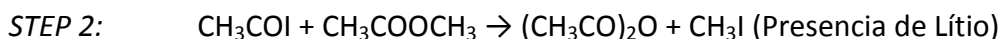
La presión en la que se realice el proceso debe ser alrededor de 200 atmósferas, aunque preferente debería ser entre 400 – 800 atmosferas. Los valores más óptimos para la obtención del anhídrido acético por este método es de una presión entre 50 - 200 bar. El proceso es llevado a cabo, preferiblemente, en fase líquida operando a una presión entre 20 y 80 bar. [6] La temperatura del proceso debería ser entre 100 – 250 °C, siendo preferible una temperatura entre 150 – 200 °C. [15, 16, 17] Los valores más óptimos para la obtención del anhídrido acético por este método es de una presión entre 50 - 200 bar, más concretamente entre 5 y 120 bar [20], y una temperatura entre 120 – 200 °C. Este rango de temperatura nos permite una relación óptima de velocidad de reacción para una óptima selectividad. [16]

No existen datos concretos en las patentes y referencias en las que nos apoyamos para realizar el proyecto de las reacciones que tienen lugar en el proceso ni de la cinética. Dicho esto, en el reactor tienen lugar algunas reacciones que si son conocidas como describimos más abajo.

La reacción principal como hemos descrito anteriormente es la carbonilación del acetato de metilo:



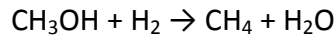
Otra reacción que se produce en el reactor, es el mecanismo de reacción en el que interviene el yoduro de metilo. Podemos describir dos pasos en el proceso cuyo mecanismo de reacción es el siguiente: [19]



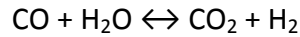
En el primer paso, el yoduro de metilo, preferiblemente, aunque podemos usar también bromuro de metilo, es carbonilado para obtener haluro de acetil que será reacciones en el paso dos con el acetato de metilo para obtener anhídrido acético y yoduro de metilo. Como podemos observar el yoduro de metilo es el compuesto iniciador y, además, es generado en el paso 2. [19]

La reacción que tiene lugar en el paso 1 es catalizada por Rodio, mientras que la reacción que se produce en el paso 2 se realiza en presencia de litio y/o bromo. Ambos pasos son llevados a cabo en el mismo reactor. [19]

En el reactor se puede producir la metanación del metanol y/o reactivos derivados debido a la presencia de metanol en el reactor de carbonilación en cantidades elevadas. [22]



La presencia de agua en el reactor permite el consumo de ésta debido a la *shift reaction*. [22]



En el reactor, una pequeña cantidad de anhídrido acético reacciona con el acetato de metilo para formar diacetato de etilideno y acetona. [17] Además, como hemos dicho anteriormente, se produce también la formación de tar.

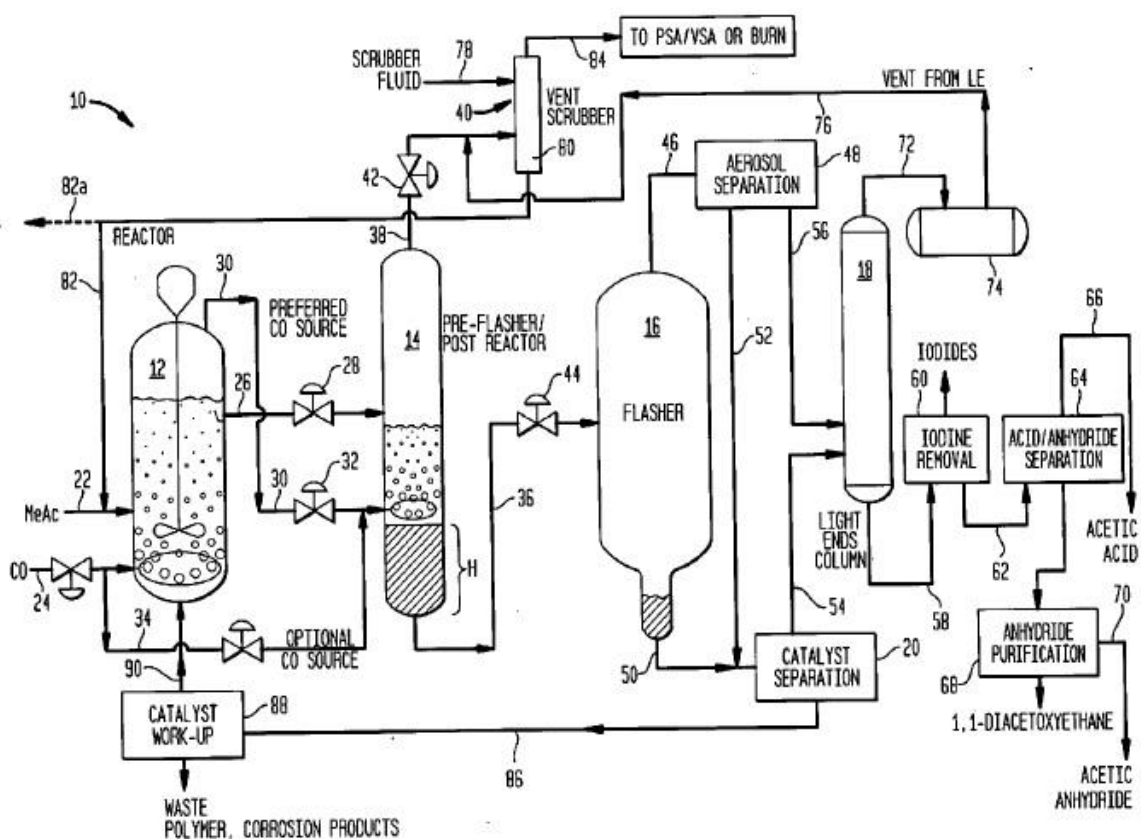


Figura 13. Planta de producción de anhídrido acético a partir de la carbonilación del acetato de metilo. [23]

La primera zona de reacción (primer reactor) puede comprender uno o varios recipientes a presión que puede estar provisto de medios para agitación. El diseño del recipiente puede ser un reactor tubular, columna, tanque, tanque agitado u otro diseño. Se prefiere que la primera zona de reacción comprenda al menos un recipiente generalmente cilíndrico equipado con uno o más deflectores internos que, en combinación con el dispositivo de alimentación de monóxido de carbono burbujeante, crean una mezcla de reacción de recirculación muy agitado. El tiempo de residencia de la sustancia reaccionante dentro de esta primera zona de reacción normalmente es de



al menos 20 minutos y, preferiblemente, está en el intervalo de aproximadamente 30 a 50 minutos. [21]

Del reactor de carbonilación salen dos corrientes, una en forma de gas con los componentes más ligeros como CO, CO₂, CH₄, H₂ entre otros y otra corriente líquida con los componentes más pesados como acetato de metilo, yoduro de metilo, anhídrido acético y ácido acético junto con el sistema catalítico. Ambas corrientes serán alimentadas a un segundo reactor tras pasar por una válvula para reducir la presión de éstas antes de ser alimentado en el segundo reactor, ya que el segundo reactor opera a una presión ligeramente inferior a la que trabaja el reactor de carbonilación. [23]

El monóxido de carbono junto a los componentes ligeros procedentes del primer reactor se alimenta a una altura H por encima del fondo del reactor con el fin de reducir la cantidad de monóxido de carbono que debemos alimentar en este reactor para mantener la presión parcial de monóxido en el reactor. Esta altura H puede ser de al menos 0,25 metros o más, siendo preferible al menos 0,5 o 1 metro. [23]

El contenido de monóxido de carbono en el líquido de salida de este segundo reactor es menor que en el líquido de salida del primer reactor. La cantidad de monóxido que sale del segundo reactor por la corriente líquida debe contener preferiblemente entre 5 y 50 % (v) menos que la concentración de monóxido que sale a través del efluente líquido del primer reactor. [21]

La presión total en el segundo reactor debe ser entre 30 y 50 bara. El monóxido de carbono es alimentado por el espacio del vapor en el reactor para mantener la presión deseada en el reactor. El tiempo de residencia del reactor es de 4 – 10 minutos. [21] La temperatura en este reactor puede ser entre 1 y 10 °C mas bajo o más alto que en el primer reactor. [24]

En este segundo reactor se produce la reacción entre el componente de reacción (acetato de metilo), yoduro de metilo y el monóxido de carbono disuelto para la producción de anhídrido acético. De esta manera podemos consumir el monóxido de carbono que proviene del primer reactor. La cantidad de acetato de metilo debe tener una concentración entre 20 y 40 % (m) del total de la mezcla del primer reactor. Existe la posibilidad de añadir más acetato de metilo al segundo reactor. [21]

De este segundo reactor salen dos corrientes, una corriente gaseosa y una corriente líquida. La composición de salida del segundo reactor debe tener entre 17 y 40 % (m) de los componentes de alimentación (acetato de metilo y monóxido de carbono), 8 – 20 % (m) de yoduro de metilo y de 20 a 41 % (m) de ácido acético. [10] El catalizador



junto los componentes más pesados como tar, acetona o diacetato de etilideno. Esta corriente líquida contiene además monóxido de carbono y dióxido de carbono disuelto. La corriente gas está compuesta por los componentes más volátiles junto con el yoduro de litio y acetato de metilo. [23]

Aproximadamente el 70 % del monóxido de carbono disuelto en la primera mezcla de reacción líquida se hizo reaccionar en la segunda zona de reacción. Este aumento de la utilización general de monóxido de carbono de aproximadamente 90 % a aproximadamente 95 %. [21]

La corriente gas sale por la parte superior del reactor para ser enviado a un sistema de absorción de baja presión, pasando anteriormente por una válvula de reducción de presión. Este sistema *scrubber* puede operar a una presión entre 34 y 3500 kPa, siendo preferible una presión entre 34 y 700 kPa, y más preferible aun entre 70 y 350 kPa. [23]

La corriente líquida que sale del segundo reactor pasa a través de una válvula de reducción de presión para reducir la presión de esta corriente antes de entrar en un *flash*. Este *flash* trabaja a una presión entre 0 y 700 kPa, siendo preferible una presión entre 100 y 310 kPa. En este equipo se separan los ligeros del ácido acético y anhídrido acético para la posterior purificación de estos componentes que son los componentes deseados. [23]

La corriente gas que sale de este equipo es enviada a una unidad de separación de aerosol donde se produce la eliminación de líquido que arrastra la corriente gas. Este líquido eliminado de la corriente vapor se une con la corriente líquida que sale del flash para pasar por una unidad de separación de catalizador. [23]

La corriente líquida que sale del *flash* contiene catalizador que se envía a una sistema de recuperación de catalizador para la recuperación de éste. Este sistema de recuperación de catalizador puede consistir en un evaporador. La corriente que contiene el catalizador es enviada a un *work-up* para la eliminación de los polímeros peligrosos y corrosivos y, así, poder recuperar el catalizador, ser recirculado y usado de nuevo en el primer reactor de carbonilación. [23]

La corriente que sale de la unidad de separación catalítica sin catalizador es enviada a una columna de ligeros donde eliminara los posibles ligeros (yoduro de metilo y acetato de metilo) que pueda aún contener el líquido de reacción. Posteriormente esta corriente (ya sin ligeros) podría ser alimentada a un sistema de recuperación de yoduros que puede incluir un tratamiento químico o un intercambiador de resinas. [23]



Tanto la corriente que sale por cabeza de la columna de ligeros como la corriente que sale con los yoduros del sistema de eliminación de yoduros es enviada al sistema *scrubber*/absorción de baja presión mencionado anteriormente. Este sistema *scrubber*/absorción de baja presión puede utilizar como fluido de *scrubber* metanol y/o ácido acético y/o acetato de metilo. Estos fluidos de *scrubber* podrían ser alimentado directamente la reactor cuando es utilizado ácido acético o acetato de metilo. Preferiblemente más del 90 - 95 % de yoduro de metilo es recuperado desde el gas de venteo a partir del absorbedor. El fluido *scrubber* es generalmente enfriado desde 5 a 25 °C, si es usado el ácido acético como solvente de *scrubber*, la temperatura del es solvente es mantenida a 17 °C para evitar la congelación. [23]

Los no condensables, incluido el monóxido de carbono salen se este sistema *scrubber*/absorción y podrían ser purificados a través de una PSA o VSA o una separación de membrana para recuperar el monóxido de carbono y ser enviado de nuevo al reactor. [23]

La corriente líquida sin yoduros que sale del sistema de eliminación de yoduros pasa por un tren de torres de platos para la separación de los componentes deseados de este proceso. El ácido acético que obtenemos puede ser utilizado como fluido *scrubber* en el sistema *scrubber*/absorbedor o enviado al primer reactor de carbonilación para su uso como solvente de la reacción o puede ser vendido directamente. [23]

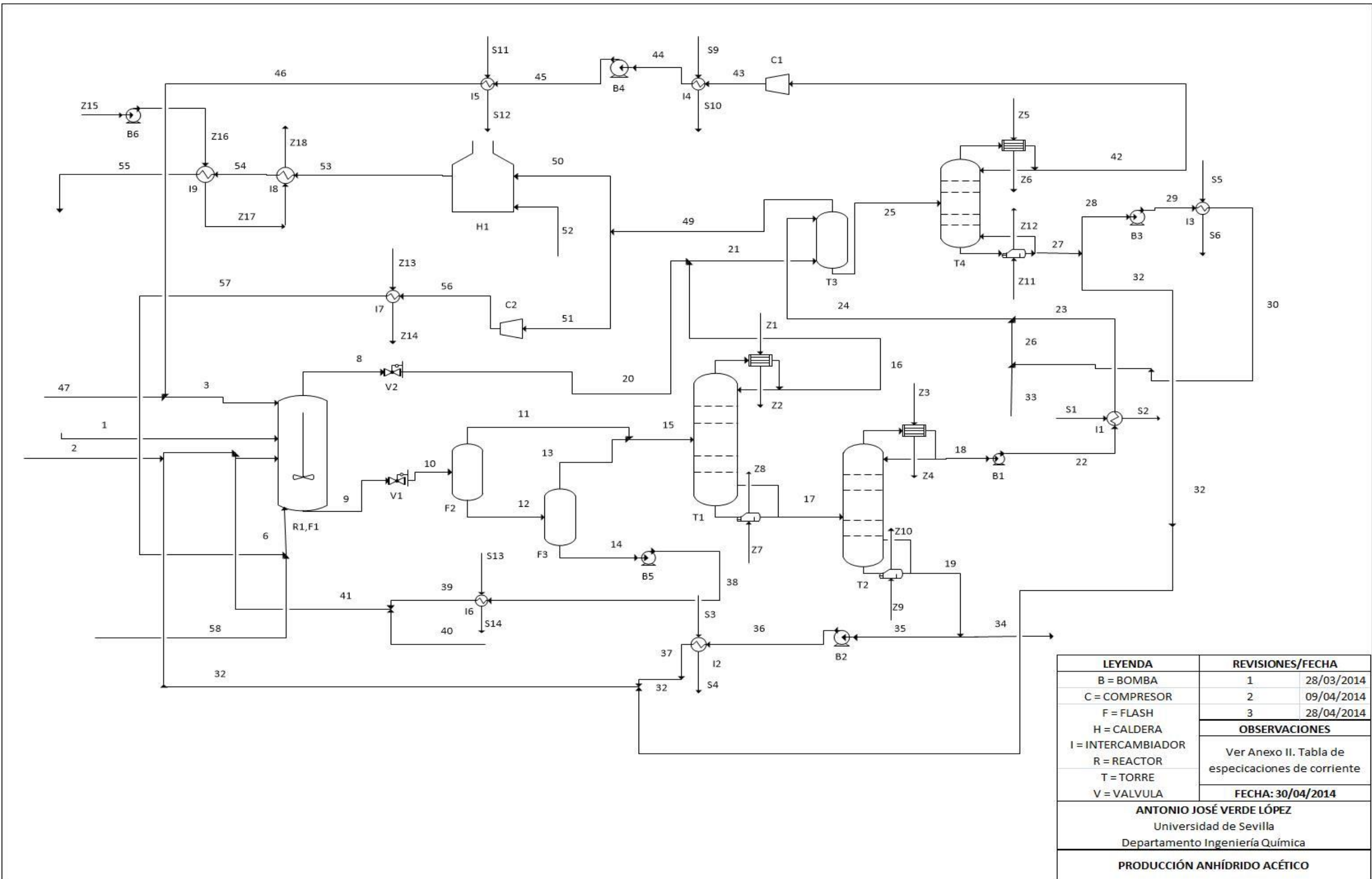
El anhídrido acético obtenido de este proceso, componente deseado, puede ser recirculado al primer reactor de carbonilación, además de ser vendido que es el objetivo de este proceso. [23]



8. SIMULACION DEL PROCESO

Vamos a realizar el estudio de la primera simulación del proceso para la producción de anhídrido acético mediante la carbonilación de acetato de metilo. El proceso que vamos a simular tiene algunas diferencias con respecto al proceso convencional descrito anteriormente.

A continuación, mostramos un diagrama de flujo del proceso que hemos estudiado. En el Anexo IV mostraremos con detalle las especificaciones de cada corriente.





La primera diferencia que tendremos en el proceso con respecto al proceso convencional será la alimentación del componente principal para la producción del anhídrido acético. Esta alimentación estará compuesta por acetato de metilo de una pureza del 100 %, a diferencia del proceso convencional en el cual el acetato de metilo contiene metanol, agua y ácido acético, ya que el acetato de metilo proceden de una etapa anterior de esterificación de metanol. Esta especificación que hemos realizado, diferente de la convencional, es debido a que el metanol, agua y ácido acético disminuyen la selectividad de la carbonilación y produce ácido acético como subproducto y, por lo tanto, no nos interesa, ya que nuestro proceso se centra en la producción de anhídrido acético.

Otra de las diferencias con respecto al proceso convencional es la composición del gas de síntesis que usamos en el reactor para la carbonilación del acetato de metilo. Este gas de síntesis, convencionalmente, contiene monóxido de carbono además de hidrógeno, puede contener otros inertes como CO_2 , CH_4 , N_2 , Ar, etc. En nuestro proceso, tendremos la particularidad de que el gas de síntesis que solo contiene CO e H_2 en una relación molar 1:1, es decir, el gas de síntesis de nuestro proceso no contendrá inertes.

En el proceso convencional para la obtención del anhídrido acético existen dos reactores. El primer reactor se encarga de la carbonilación del acetato de metilo con monóxido de carbono para la producción del anhídrido acético. En el segundo reactor se produce la reducción de la cantidad de monóxido de carbono que sale de éste, es decir, reduce la cantidad de monóxido de carbono que contiene disuelta la corriente líquida que sale del primer reactor. En cambio, en el proceso que vamos a simular, usamos un solo reactor para modelar los dos reactores del proceso convencional. En nuestro caso usaremos un reactor *RYield*, en el que realizaremos la distribución másica (*mass-yield*) de componentes que salen de los reactores del proceso convencional.

En el proceso convencional se produce varias reacciones además de la carbonilación de acetato de metilo para la producción anhídrido acético. En este proceso se produce la metanación de metanol, la reacción *water gas shift*, producción de yoduro de acetilo a partir de la carbonilación de yoduro de metilo. Además de otras reacciones para la producción de tar, acetona o diacetato de etilideno. Nuestro proceso no contiene ni CO_2 ni agua, por lo tanto no se producirá la reacción *water gas shift*. No se producirá la metanación del metanol porque en nuestro proceso no se alimenta metanol junto con el acetato de metilo. No se producirá yoduro de acetilo porque obviaremos la reacción de carbonilación de yoduro de metilo. Por lo tanto, en nuestro proceso, en un principio, solo tendremos en cuenta la reacción de



carbonilación de acetato de metilo para la producción de anhídrido acético. Por lo tanto, no tendremos en la salida del reactor ni tar, ni acetonas, ni diacetato de etilideno, ni los componentes como CO₂, agua, metano...

Por otra parte, nuestro proceso tendrá algunas especificaciones en común con respecto al proceso convencional como el uso de ácido acético y anhídrido acético como solvente y para el transporte de catalizador.

Otra las especificaciones comunes es que en el sistema convencional se usa como sistema catalizador, un metal del grupo VII o un componente metálico del grupo VIII o una combinación de ambos. En nuestro proceso usaremos un catalizador metálico del grupo VIII, en concreto, catalizador de rodio.

El sistema catalítico convencional puede contener uno o más promotores. El componente promotor del sistema catalítico puede ser una sal de yoduro inorgánico un compuesto orgánico de fosforo u orgánico nitrogenado que forma una sal de yoduro en la zona de carbonilación. El copromotor en estos complejos suelen ser halógenos, agua, monóxido de carbono, fosfinas o compuestos de nitrógeno trivalente. También debemos considerar carbonilos metálicos o carbonilos haluros metálicos. Esta especificación será común a nuestro proceso en el que usaremos yoduro de metilo como promotor, yoduro de litio como copromotor y trifenilfosfina como iniciador.

Para realizar una primera simulación del proceso teniendo en cuenta las diferencias y similitudes de nuestro proceso con el proceso convencional, nos hemos apoyado en el proceso convencional y las referencias utilizadas para describir dicho proceso convencional. Con los datos que aparecen en los documentos en los que se apoya la descripción de éste proceso, hemos obtenido una tabla con los datos (Tabla 1) para la alimentación de reactivos que forman parte de nuestro proceso.



Tabla 3. Datos de la alimentación del proceso.

	ENTRADA			
	Base de cálculo (kg/s)	Recomendado	Elegido	
Acetato de Metilo	2,5			
Yoduro de metilo		de 7 a 35 %(m)	11 %(m)	Respecto al total
Acido acético		de 4 a 50 %(m)	20 %(m)	Respecto al total
Anhídrido acético			9,5 %(m)	Respecto al total
CO			1,6:1	Relación acetato : CO
H2		de 2 a 7 %(v)	7 % (v)	Respecto a la cantidad de CO alimentado
Rh		de 400 a 1000 ppm	700 ppm	Respecto al total
Yoduro de litio		de 1000 a 2500 ppm	1750 ppm	Respecto al total
Trifenil		de 0,5 a 25 %(m)	11,5 %(m)	Respecto al total

Con los datos que aparece en la Tabla 3, confeccionamos la cantidad de cada componente necesaria que debemos alimentar al reactor R1. Como vemos en el Anexo II, las corrientes de alimentación serán 4: la corriente 3 en la que solo aparece el componente yoduro de metilo, cuya función en el proceso es la de ser el promotor del catalizador; la corriente 2 que contiene el catalizador de rodio junto con el copromotor de yoduro de litio, el componente trifenilfosfina que actúa como iniciador y los componentes anhídrido acético y acido acético que actúan como solventes y transportadores del catalizador; la corriente 1 que contiene acetato de metilo, componente principal para la producción del anhídrido acético; corriente 6 que contiene la cantidad suficiente de monóxido de carbono con una pequeña cantidad de hidrógeno para que se pueda realizar la carbonilación del acetato de metilo. En el **Anexo II. Tablas de datos de corrientes de proceso** y en el **Anexo III. Tabla de datos de equipos de proceso**, se recogen los datos detallados de las especificaciones de corrientes más simbólicas del proceso y equipos que forman parte de ella.

Las corrientes que aparecen en la Tabla 1 del Anexo II, se introducen en un reactor *R_{Yield}* (bloque R1) en el que como hemos dicho anteriormente, no conocemos



datos respecto a las reacciones que tienen lugar en el reactor, ni datos cinéticos es éstas. Por lo tanto, hemos realizado una distribución másica de salida de los componentes que es un dato que si conocemos de las referencias utilizadas durante la descripción del proceso convencional en el apartado anterior. Este reactor, trabajará a una presión de 50 bara y a una temperatura de 210 °C. Podemos ver con detalle las especificaciones de este bloque en la Tabla 1 del Anexo III.

En la Tabla 2 del Anexo II se detallan la corriente que sale del reactor R1. Como podemos observar, la salida del reactor es prácticamente líquida, pero en el proceso convencional, los componentes más ligeros salen por cabeza del reactor en forma de vapor. Para simular esta separación, usamos un *flash* (bloque F1) a la misma temperatura y presión que el reactor. De este equipo saldrán dos corrientes que se detallan en la Tabla 3 del Anexo II, la corriente 8 que contendrá los componentes más ligeros en forma de vapor y la corriente 9 que contendrá los componentes más pesados en forma líquida.

La corriente 8 que contiene los ligeros en fase vapor pasará por una válvula de reducción (bloque V2) para reducir la presión de esta corriente y ser alimentado a un absorbedor de baja presión para la recuperación del yoduro de metilo.

La corriente que sale de F1 en forma líquida pasa por un separador de *flash* (bloque F2) que trabajara a una presión de 4,5 bara de forma adiabática. Antes de llegar la corriente 9 al separador, ésta para por una válvula de reducción de presión (bloque V1) para reducir de 50 a 4,5 bara. En la Tabla 2 del Anexo III se recogen con detalle las especificaciones del bloque F2.

De este equipo salen dos corrientes que se detallan en la Tabla 4 del Anexo II, la corriente 11 que sale por cabeza y la corriente 12 que sale por fondo.

La corriente 11 que se encuentra en forma de vapor, se llevara a una torre de platos para separar los componentes deseados, mientras que la corriente 12 se llevara a un separador *flash* (bloque F3).

El bloque F3 trabajará a una presión de 2,75 bara y una temperatura de 150 °C, ya que a eta temperatura podemos realizar la separación del componente catalizador (rodio) completamente y ser devuelto al reactor sin perdidas de éste. Debido a esto, de la corriente saldrán dos corrientes que se detallan en la Tabla 5 del Anexo II, la corriente 14 que contendrá el catalizador de rodio y el componente trifenilfosfina y la corriente 13 que contendrá los demás componentes.

La corriente 13 será enviada junto con la corriente 11 a una torre de plato (bloque T1). Esta torre la diseñaremos primeramente con una columna DSTWU en la



que pondremos ver con detalle en la Tabla 3 del Anexo III los datos introducidos en Aspen para la obtención de los datos de este bloque que aparecen en la Tabla 4 del Anexo III.

Con estos datos obtenidos, diseñamos una torre RADFRAC, aunque tendremos algunos cambios con respecto los datos obtenidos de la torre DSTWU para que la separación sea como la hemos especificado en la torre DSTWU. Por tanto, las especificaciones de la torre RADFRAC que introducimos aparecen en la Tabla 5 del Anexo III. En la Tabla 6 del Anexo III se recogen los datos del bloque T1 tras introducir los datos de la Tabla 5 y realizar la simulación.

Del bloque T1 salen dos corrientes, una corriente 16 que contiene los componentes ligeros (CO , H_2 , acetato de metilo, yoduro de metilo y yoduro de litio) y una corriente 17 rica en ácido acético y anhídrido acético. En la Tabla 6 del Anexo II se detallan las especificaciones de estas corrientes.

La corriente 16, junto con la corriente 20 (la corriente 20 es la corriente 8 tras ser reducida su presión en el bloque V2) pasará a un torre de absorción de en la que recuperaremos los componentes ligeros y principalmente el yoduro de metilo.

La corriente 17 que es una corriente rica en ácido acético y anhídrido acético pasará a otra torre de plato para separar el ácido acético por un lado (corriente 18) y una corriente rica en anhídrido acético (corriente 19). Ambas corrientes (18, 19) se detallan en la Tabla 7 del Anexo II.

El diseño de esta columna de plato se realizará de la misma manera que el bloque T1. Primeramente usaremos una columna DSTWU con unas especificaciones que aparecen en la Tabla 7 del Anexo III.

Una vez obtenidos los resultados de esta columna, diseñaremos una columna RADFRAC con los resultados obtenido de la columna anterior con algunas modificaciones para cumplir las especificaciones impuestas en la columna DSTWU.

Los resultados obtenidos fueron se pueden contemplar en la Tabla 8 del Anexo III.

La corriente 19 que sale de la columna T2 pasa por un separador de corriente (M2) en dos corrientes, una corriente 34 que contiene el anhídrido acético de gran riqueza para su venta y una corriente 35 que será recirculada al reactor de nuevo para formar parte del sistema catalítico. Ésta corriente pasará por una serie de equipos como una bomba (bloque B2) y un intercambiador (bloque I2) para cumplir las especificaciones de entrada del anhídrido en el reactor (bloque R1).



La corriente 18, corriente rica en ácido acético será enviada al absorbedor de baja presión (bloque T3) para recuperar el yoduro de metilo que contienen las corrientes 18 y 21. Esta recuperación tiene que estar por encima del 90 %. Para conseguir esta recuperación del yoduro, debemos incorporar al proceso una cantidad extra de ácido acético a través de la corriente 26.

El absorbedor lo diseñaremos como las columnas de platos anteriores, pero con la excepción de que en este caso, no contaremos con condensador ni reboiler. Las especificaciones para el diseño de este equipo aparecen en la Tabla 9 del Anexo III.

Las corrientes que salen de T3 se detallan en la Tabla 8 del Anexo II.

Como podemos observar, la corriente 25 que sale en forma líquida de T3 contiene más del 90 % (v) del yoduro de metilo las corrientes 21 y 25.

$$\begin{aligned} & \text{yoduro recuperado (valor expresados en tanto por 1)} = \\ & = \left(1 - \frac{(\text{yoduro en corr. 21} + \text{yoduro en corr. 24}) - \text{yoduro en corr. 25}}{\text{yoduro en corr. 25}} \right) \\ & = \left(1 - \frac{(0.028 \times 0.173 + 0.079 \times 1.12 \times 10^{-5}) - 0.0484 \times 0.1018}{0.0484 \times 0.1018} \right) = 0.99 \end{aligned}$$

*yoduro en corr. 24 es la cantidad de yoduro de metilo que contiene la corriente 24 calculada como:

$$\text{yoduro en corr. 24} = \text{Total en la corriente 24} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{sec}} \right) * \text{mole frac}$$

La corriente 25 pasa a una columna (bloque T3), ya que esta corriente además de yoduro de metilo contiene ácido acético, por lo que debemos separar estos dos componentes para poder recircularlos de nuevo al proceso. De esta columna saldrán dos corrientes; una corriente (corriente 27) que contiene ácido como componente mayoritario y una corriente 42 que contiene la gran parte del yoduro de metilo.

El bloque T4 consiste en una torre de bloque que tras diseñarla de la misma manera que hemos diseñados las anteriores columnas, los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 10 del Anexo III.

Los datos de las corrientes de salida de T4 se recogen en la Tabla 9 del Anexo II.

La corriente 42 será recirculada de nuevo al proceso, pasando por una serie de equipos para cumplir las especificaciones de alimentación del yoduro de metilo en el proceso.



Por otra parte, la corriente 49 que sale del bloque T3, pasara por un separador de corriente (bloque M8), donde el 10 % (v) de la corriente 49 pasará a una caldera donde la corriente 50 que contiene mayoritariamente los componentes monóxido de carbono e hidrogeno serán quemados con aire atmosférico para aprovechar energéticamente el calor producido para producir vapor que usaremos en las torres de platos que usamos en el proceso (T1, T2, T4), aunque este vapor producido no será suficiente para abastecer a todas las columnas.

La cantidad de aire introducidas en la caldera, será la cantidad de aire necesaria para cumplir la especificación de contener aproximadamente el 8 % (v) de oxigeno en la corriente de salida de la caldera (bloque H1).

Los datos del bloque H1 aparecen en la Tabla 11 del Anexo III. Las corrientes de entrada (50, 52) y salida (53) de este bloque la podemos ver con detalle en la Tabla 10 del Anexo II.

La corriente 53, como hemos mencionado anteriormente, la utilizaremos para producir vapor en una sistema contracorriente de tres intercambiador donde aprovecharemos el calor que contiene la corriente 53.

El vapor que usamos en las columnas de platos T1, T2 y T3 tiene las siguientes propiedades:

$$T = 226.25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P = 26 \text{ bar}$$

Con estas especificaciones y el tren de tres intercambiadores, obtendremos:

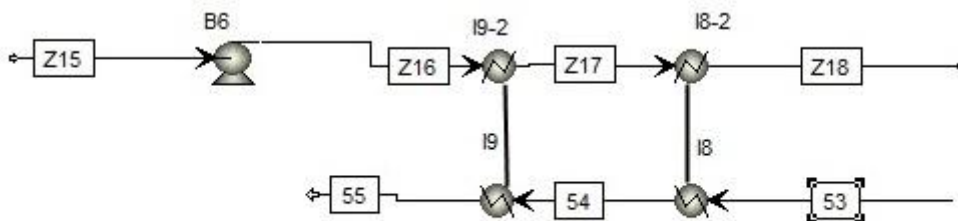


Figura 14. Tren de intercambiadores extraídos de Aspen.



La cantidad de vapor producido será:

$$\text{Kmol/s} = 8,83 \text{ E-4}$$

$$\text{Kg/s} = 0,016$$

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P = 26,08 \text{ bar}$$

Los datos de salida del tren de intercambiadores de ambas corrientes (corriente 55, Z18) se recogen en la Tabla 11 del Anexo II.

9. EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO

9.1. COSTES EQUIPOS

A continuación, realizaremos un despiece de los costes de cada equipo. Para ello, nos apoyaremos en “*R. Turton et al, “Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes”, Fourth Edition, Prentice Hall, 2012”*”.

9.1.1 INTERCAMBIADORES

En el Anexo I que corresponde al ANEXO/ EQUIPOS, se detalla cómo hemos realizado el cálculo de los costes de los equipos.

Siguiendo la metodología propuesta en el libro de *R. Turton et al*, para recipientes a presión e intercambiadores de calor el coste de módulo desnudo se calcula como:

$$C_{BM}^0 = C_i^0 \times F_{BM} = C_i^0 \times (B_1 + B_2 \times F_M \times F_B)$$

siendo los valores de B_1 y B_2 los que se indican en “*R. Turton et al, “Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes”, Fourth Edition, Prentice Hall, 2012”*”

El valor de CEPCI con el que hemos realizado los cálculos es de 594 a partir de 2011 aunque la información que he visto es que el CEPCI a principios de noviembre de 2013 era de 566,8.

Los costes de los intercambiadores usados en la simulación serán los siguientes:



Tabla 4. Cálculo del coste de los intercambiadores.

INTERCAMBIADOR	BLOQUE	CORRIENTE		REFRIGERACION		DTLM	Q (KW)	FACTOR DE ESCALA (m2)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
		TE	TS	TE	TS						
carcasa - tubo con cabezal flotante (consumo de vapor)	I3	160,07	210	240,9	220,79	34,78	374,47	10,77	0,02	0,07	0,10
placas en espiral (consumo de vapor)	I2	149,26	210	240,9	220,67	37,65	86,08	0,44	0,15	0,52	0,75
	I5	62,16	210	240,9	220,67	59,63	502,18	1,60	0,05	0,16	0,23
	I6	152,18	210	240,9	220,21	36,31	60,48	0,32	0,22	0,75	1,07
	I8	500	300	216,72	249,99	134,51	19,43	0,03	8,60	29,71	42,71
carcasa - tubo con cabezal flotante (consumo de agua de refrigeración)	I1	117,56	35	25	34,89	13,75	209,89	43,61	0,02	0,07	0,10
	I4	108,45	55	25	45,66	33,84	747,73	63,14	0,02	0,07	0,11
	T1	89,69	82,62	25	45,25	49,79	2884,05	165,51	0,03	0,11	0,16
	T2	117,80	117,23	25	45,66	81,73	4772,13	166,83	0,03	0,11	0,16
	T3	99,84	88,86	25	45,19	57,86	1368,35	67,57	0,02	0,08	0,11
doble tubo (consumo de agua de refrigeración)	I7	476,75	210	25	45,72	284,19	44,87	0,16	0,52	1,80	2,59
hervidor kettle	T1	163,26	164,71	226,25	225,82	62,05	1191,98	19,21	0,02	0,06	0,09
	T2	138,96	139,21	226,25	225,82	86,95	4531,68	52,12	0,02	0,07	0,10
	T4	154,07	154,19	226,25	225,82	71,91	2467,27	34,31	0,02	0,07	0,09
intercambiador de gas de flujo cruzado	I9	300,00	230	62,17	216,72	77,82	6,56	0,12	0,76	2,64	3,79
									10,50	36,29	52,16



9.1.2 BOMBAS

Tabla 5. Cálculo del coste de las bombas.

BOMBA	FACTOR DE ESCALA (KW)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
B1	1,043	0,002	0,010	0,016
B2	15,435	0,002	0,007	0,011
B3	51,604	0,001	0,005	0,007
B4	25,391	0,001	0,006	0,009
B5	2,959	0,002	0,010	0,015
B6	0,115	0,002	0,007	0,010
		0,011	0,045	0,068

9.1.3 FLASH

Tabla 6. Cálculo del coste de los equipos *flash*.

FLASH	FACTOR DE ESCALA (m3)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
F1	0,083	0,002	0,008	0,011
F2	1,165	0,004	0,016	0,024
F3	0,030	0,002	0,007	0,010
		0,007	0,030	0,046

9.1.4 COMPRESORES

Tabla 7. Cálculo del coste de los compresores.

COMPRESOR	FACTOR DE ESCALA (KW)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
C1	34,478	0,014	0,059	0,088
C2	73,741	0,030	0,126	0,190
		0,043	0,185	0,278



9.1.5 COLUMNAS DE DESTILACION

Tabla 8. Cálculo del coste de los platos de las columnas de destilación.

PLATOS	Nº ETAPAS	ALTURA (m)	DIAMETRO (m)	FACTOR DE ESCALA (m2)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
T1	10	8,05	1,47	1,71	0,001	0,002	0,002
T2	23	13,90	2,14	3,58	0,002	0,003	0,004
T3	5	5,80	0,65	0,33	0,001	0,001	0,001
T4	13	9,40	1,22	1,17	0,001	0,001	0,002
					0,005	0,007	0,010

Tabla 9. Cálculo del coste de las columnas de destilación.

COLUMNAS	Nº ETAPAS	ALTURA (m)	DIAMETRO (m)	FACTOR DE ESCALA (m3)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
T1	10	8,05	1,47	13,73	0,01	0,06	0,09
T2	23	13,90	2,14	49,82	0,04	0,16	0,24
T3	5	5,80	0,65	1,90	4,28E-03	0,02	0,03
T4	13	9,40	1,22	10,97	0,01	0,05	0,08
					0,07	0,29	0,43



9.1.6 REACTOR

Tabla 10. Cálculo del coste del reactor.

REACTOR	FACTOR DE ESCALA (m3)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
R1	84,38	0,13	0,57	0,86
		0,13	0,57	0,86

9.1.7 CALDERA

Tabla 11. Cálculo del coste de la caldera.

CALDERA	FACTOR DE ESCALA (kW)	COSTES (M\$)	COSTE MODULO DESNUDO (M\$)	CEPCI (M\$)
H1	121,02	0,18	0,18	0,27
		0,18	0,18	0,27

9.2 UTILITIES

9.2.1 VAPOR

Podremos diferenciar dos tipos de vapor usados durante el proyecto.

Vapor 1: λ (kJ/kg) = 1760; T = 240.9 °C; p = 34 kPa

Vapor 2: λ (kJ/kg) = 1831,028, T = 226 °C; p = 26 kPa

Ambos son vapores saturados.

Para el cálculo de la cantidad de vapor necesario (m), nos apoyaremos en la ecuación:

$$Q(kW) = m \left(\frac{kg}{s} \right) \times \lambda \left(\frac{kJ}{kg} \right)$$

**Tabla 12.** Consumo de vapor de los equipos.

EQUIPO	BLOQUE	λ (kJ/kg)	Q (kW)	\dot{m} (kg/s)
intercambiador	I2	1760	86,08	0,05
	I3	1760	374,47	0,21
	I5	1760	502,18	0,29
	I6	1760	60,48	0,03
reboiler	T1	1831,03	1191,98	0,65
	T2	1831,03	4531,68	2,47
	T3	1831,03	2467,27	1,35
			9214,14	5,05

El coste del vapor es de 8.3 \$/1000 kg. Por tanto los costes serán:

Tabla 13. Coste de vapor consumido.

EQUIPO	BLOQUE	COSTES (\$/s)	COSTES (M\$/mes)	COSTES (M\$/año)
intercambiador	I2	4,06E-04	1,07E-03	0,01
	I3	1,77E-03	4,64E-03	0,06
	I5	2,37E-03	0,01	0,07
	I6	2,85E-04	7,50E-04	0,01
reboiler	T1	0,01	0,01	0,17
	T2	0,02	0,05	0,65
	T3	0,01	0,03	0,35
		0,04	0,11	1,32

9.2.2 AGUA DE REFRIGERACION

El agua de refrigeración tendrá un salto de temperatura de $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ y una CP (kJ/kg*s) = 4.18. Para calcular la cantidad de agua de refrigeración necesaria, usaremos la siguiente fórmula:

$$Q \text{ (kW)} = m \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) \times CP \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \times \text{K}} \right) \times \Delta T$$



Tabla 14. Consumo de agua de refrigeración de los equipos.

EQUIPO	BLOQUE	CP (kJ/kg*s)	ΔT	Q (kW)	ṁ (kg/s)
intercambiador	I1	4,18	25	209,89	2,01
	I4	4,18	25	747,73	7,16
	I7	4,18	25	44,87	0,43
condensador	T1	4,18	25	2884,05	27,60
	T2	4,18	25	4772,13	45,67
	T3	4,18	25	1368,35	13,09
				10027,03	95,95

El coste del agua de refrigeración es de 0.35 \$/GJ. Por tanto los costes del agua de refrigeración utilizada serán:

Tabla 15. Coste de agua de refrigeración consumida.

EQUIPO	COSTES (\$/s)	COSTES (M\$/mes)	COSTES (M\$/año)
intercambiador	7,35E-05	1,93E-04	2,32E-03
	2,62E-04	6,88E-04	8,25E-03
	1,57E-05	4,13E-05	4,95E-04
condensador	1,01E-03	2,65E-03	0,03
	1,67E-03	4,39E-03	0,05
	4,79E-04	1,26E-03	0,02
	3,51E-03	0,01	0,11

9.2.3 ELECTRICIDAD

El coste de la electricidad es de 0.06\$/kWh. Por lo tanto, los costes de electricidad en nuestra simulación es de:

Tabla 16. Consumo y coste de electricidad.

EQUIPO	BLOQUE	Q (kW)	P (kWh)	COSTES (\$/S)	COSTES (M\$/mes)	COSTES (M\$/año)
compresor	C1	34,48	302,03	5,75E-10	1,51E-03	0,02
	C2	73,74	645,97	1,23E-09	3,23E-03	0,04
bomba	B1	1,04	9,14	1,74E-11	4,57E-05	5,48E-04
	B2	15,43	135,21	2,57E-10	6,76E-04	8,11E-03
	B3	51,60	452,05	8,60E-10	2,26E-03	0,03
	B4	25,39	222,42	4,23E-10	1,11E-03	0,01
	B5	2,96	25,92	4,93E-11	1,30E-04	1,56E-03
	B6	0,11	1,01	1,91E-12	5,03E-06	6,04E-05
		204,65	1792,74	3,41E-09	8,96E-03	0,11



9.3 COSTES MATERIAL

Las cantidades iniciales de componentes necesarios para realizar la operación simulada serían:

Tabla 17. Caudales iniciales del proceso simulado.

COMPONENTES	CAUDAL INICIAL (kg/s)
acetato de metilo	2,50
gas síntesis	0,65
acido acético	4,80
anhídrido acético	0,68
yoduro de metilo	0,70
yoduro de litio	1,02E-02
trifenilfosfina	0,59
rodio	4,10E-03

Los costes de estos componentes son los siguientes:

Tabla 18. Precio de cada componente usado en el proceso simulado.

COMPONENTES	PRECIO
acetato de metilo	0,07 \$/kg
gas síntesis	5 \$/GJ
acido acético	0,838 \$/kg
anhídrido acético	1296 \$/ton
yoduro de metilo	44,5 \$/kg
yoduro de litio	10-100 \$/kg
trifenilfosfina	163,30 \$/kg
rodio	1090 \$/oz*

* 1 oz = 0,0311034768 kg

Estos costes irán incluidos en el coste de arranque de la planta.



Con el precio anterior de los componentes, los costes de éstos serán:

Tabla 19. Costes de los componentes por año.

COMPONENTES	COSTES CONTINUOS (\$/s)	COSTES CONTINUOS (M\$/mes)	COSTES CONTINUOS (M\$/año)
acetato de metilo	3,98	10,45	125,38
gas síntesis	0,05	0,13	1,59
acido acético	0,04	0,12	1,41
anhídrido acético			
yoduro de metilo	3,60E-03	0,01	0,11
yoduro de litio			
trifenilfosfina	1,33	3,49	41,90
rodio			
	5,40	14,20	170,39

9.4 COSTES DE INVERSION

La ecuación para los costes de inversión es:

Coste total de inversión (CTI) = Capital fijo (inmovilizado, CF) + capital circulante (CC) + costes de arranque (CA)

9.4.1 COSTES FIJOS

La inversión en inmovilizado (o capital fijo) se calculará con el método de *Guthrie*. El coste de compra y acondicionamiento del terreno se estima en un 6 % y 8 %, respectivamente, del coste de módulo desnudo total. El coste de edificios de proceso y auxiliares se estima como un 10 % y 5 % del coste de módulo desnudo total, respectivamente. El coste de las conexiones a la planta de servicios existente se estima en un 25 % del coste de módulo desnudo total.



Tabla 20. Costes fijos.

	% COSTE DESNUDO	COSTES (M\$)
Compra del terreno	0,06	3,248
Acondicionamiento del terreno	0,08	4,330
Edificios de procesos	0,1	5,413
Edificios auxiliares	0,05	2,706
Conexiones a la planta	0,25	13,532
Coste módulo desnudo	1	54,126
		83,355

9.4.2 CAPITAL CIRCULANTE

El capital circulante se estima como el coste de operación de 1 mes.

Circulante es el coste de operación de un mes (M\$)	15,615
--	---------------

9.4.3 COSTES DE ARRANQUE

Los costes de arranque se estiman en un 10 % del capital fijo. Además en este coste incluiremos los costes de material inicial necesario para el arranque del proceso.

Tabla 21. Costes de arranque.

COMPONENTES	COSTE INICIAL (M\$)
acetato de metilo	
gas síntesis	0,06
acido acético	0,01
anhídrido acético	4,60E-03
yoduro de metilo	0,11
yoduro de litio	3,67E-03
trifenilfosfina	0,35
rodio	0,52
	1,058

El coste total de arranque será:

COSTE DE ARRANQUE (M\$)	2,619
--------------------------------	--------------



9.4.4 COSTES TOTALES DE INVERSION

La ecuación para calcular los cálculos totales de inversión fue mencionada anteriormente.

Los datos obtenidos fueron:

TOTAL COSTES DE INVERSIÓN (M\$)	116,592
--	----------------

9.5 COSTES DE PRODUCCION

Los costes de producción se calculan con la siguiente ecuación:

$$CP = 0,180 \times CF + 2,73 \times MO + 1,23 \times Cs + Cmp$$

9.5.1 COSTES FIJOS (CF)

Los costes fijos son los mismos que los costes fijos para el cálculo de los costes de inversión.

9.5.2 COSTES DE MANO DE OBRA(MO)

Se estima que la planta necesita por turno 3 ingenieros de planta, 3 técnicos de supervisión y 9 operadores (8 horas/turno), habiendo 3 turnos al día. Los sueldos de estas figuras para el año 2010 aparecen en la siguiente tabla.

Tabla 22. Mano de obra y su coste anual.

FIGURAS	SUELDO ANUAL (\$)
Ingeniero de planta	60000
Técnico de supervisión	40000
Operario	3500



Los costes de mano de obra son los siguientes:

Tabla 23. Coste total de la mano de obra necesaria en la planta.

		TIPO	NUMERO	SUELDO ANUAL (\$)	COSTE ANUAL POR TURNOS (\$)	
		Ingenieros de planta	3	60000	180000	
Turnos	3	Técnicos de supervisión	3	40000	120000	
Horas	8	Operadores	9	35000	315000	TOTAL (M\$/año)
						1,845

9.5.3 COSTES DE SERVICIO (Cs)

La siguiente tabla nos indica los costes de servicio disponible para la planta.

Tabla 24. Costes de servicios.

Vapor (M\$/año)	1,323
Electricidad (M\$/año)	0,108
Agua refrigeración (M\$/año)	0,111
TOTAL (M\$/año)	1,541

9.5.4 COSTES DE MATERIA PRIMA (Cmp)

Los costes de materia prima y consumible corresponderán a los costes de producto necesario para la operación de la planta anualmente.

Materia prima y consumible (M\$/año)	170,390
---	----------------

9.5.5 COSTES DE PRODUCCION (CP)

Apoyándonos en la ecuación anterior, los costes de producción fueron:

COSTES DE PRODUCCION	M\$/año
	234,219

Teniendo en cuenta que la planta operara con un factor de capacidad del 80 %, los costes de operación serán:



COSTES TOTAL DE OPERACIÓN	M\$/año
	187,375

9.6 ANÁLISIS DE FLUJO DE CAJA

La planta tarda un año en construirse. A principios del primer año se realiza la inversión del terreno y a finales del primer año se desembolsa el resto de la inversión. A final del último año se recupera el capital circulante y el coste de los terrenos.

La planta tendrá una vida técnica de 15 años.

La depreciación se supone lineal y se aplica al capital depreciable (capital fijo sin incluir terreno) en un periodo de 5 años, suponiendo un valor residual nulo. La tasa de impuestos es del 25 %.

El primer año el banco realiza un préstamo por el 50 % del coste total de inversión, a devolver mediante anualidades en 5 años a partir del arranque de la planta con un interés del 6 %.

Para el cálculo de la anualidad a devolver al banco debe saberse que si se recibe un préstamo F que quiere devolverse en n anualidades A con un interés i y j años de carencia, entonces:

$$A = F \frac{i(1+i)^{n+j}}{(1+i)^n - 1}$$

Las ventas de nuestra planta serán:

Tabla 25. Cálculo de las ventas de la planta.

COMPONENTE	CAUDAL (kg/s)	PRECIO	COSTES (\$/s)	COSTES (M\$/mes)	COSTES (M\$/año)
anhídrido acético	3,49	1935 \$/ton	6,76	17,75	213,05
H ₂	0,04	4 \$/kg	0,17	0,45	5,34
vapor	0,01	8,3 \$/1000 kg	8,13E-05	2,14E-04	2,56E-03
			6,93	18,20	218,39

A continuación presentamos la tabla con el análisis del flujo de caja expresado en M\$.



Tabla 26. Representación del análisis de flujo de caja expresados en M\$.

FINAL DEL AÑO	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
PRÉSTAMO	0	58,30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
INVERSIÓN	-3,25	-113,34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,86
COSTES DE PRODUCCIÓN	0	0	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38	187,38
VENTAS	0	0	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39	218,39
DEPRECIACIÓN	0	0	19,02	19,02	19,02	19,02	19,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
INTERESES DEUDA	0	0	3,71	3,05	2,35	1,61	0,83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
INGRESOS GRABABLES	0	0	8,29	8,94	9,64	10,38	11,16	31,02	31,02	31,02	31,02	31,02	31,02	31,02	31,02	31,02	31,02
IMPUESTOS	0	0	2,07	2,24	2,41	2,60	2,79	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75
ANUALIDAD	0	0	14,67	14,67	14,67	14,67	14,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FLUJO DE CAJA NETO	-3,25	-55,05	14,28	14,11	13,94	13,75	13,56	23,26	23,26	23,26	23,26	23,26	23,26	23,26	23,26	23,26	42,12
FLUJO DE CAJA NETO ACTUALIZADO	-3,25	-50,04	11,80	10,60	9,52	8,54	7,65	11,94	10,85	9,87	8,97	8,15	7,41	6,74	6,13	5,57	9,17
FLUJO DE CAJA NETO ACTUALIZADO ACUMULADO	-3,25	-53,29	-41,49	-30,89	-21,37	-12,83	-5,18	6,75	17,61	27,47	36,44	44,59	52,01	58,74	64,87	70,44	79,61
ACUMULADO	-3,25	-58,30	-44,02	-29,91	-15,97	-2,22	11,33	34,60	57,86	81,12	104,38	127,64	150,91	174,17	197,43	220,69	262,82



Tabla 27. Tabla de cálculo de VAN por año y total.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
VAN	-3,25	-53,29	-41,49	-30,89	-21,37	-12,83	-5,18	6,75	17,61	27,47	36,44	44,59	52,01	58,74	64,87	70,44	79,61
SUMA	290,21																
VAN	2,89	>0 Rentable															
TIR	10%																

En la siguiente tabla representaremos la evolución del flujo de caja neto con respecto al tiempo (en años) y la evolución del VAN con respecto al tiempo (en años).

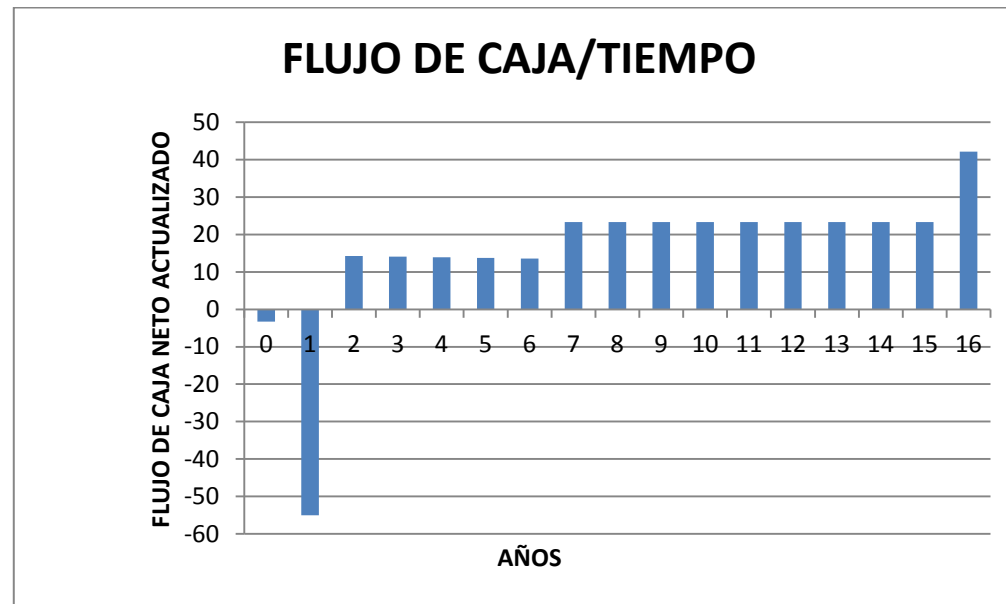


Figura 24. Representación del flujo neto de caja con respecto al tiempo en años.

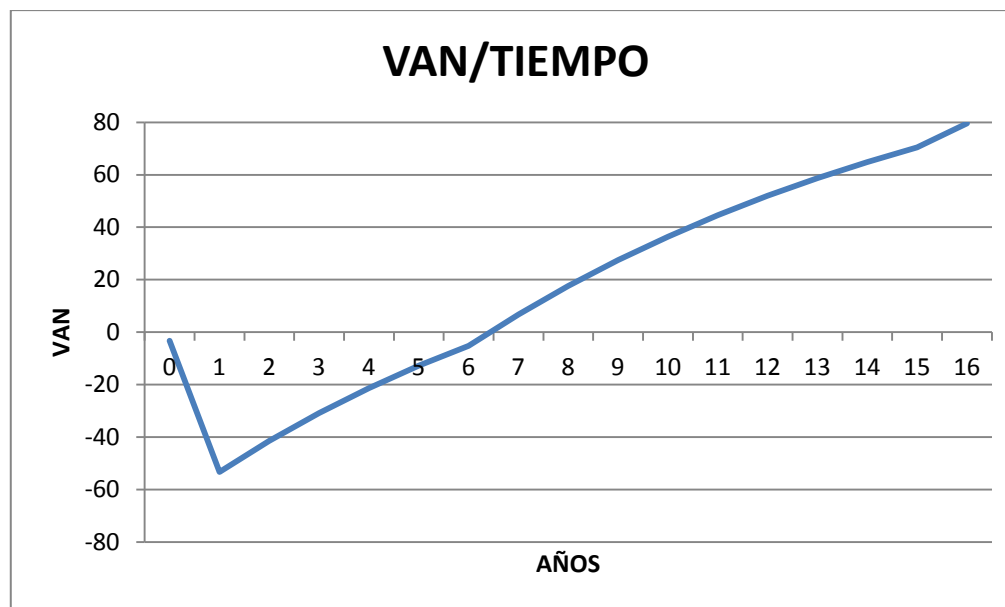


Figura 15. Representación del VAN con respecto al tiempo en años.



10. CONCLUSIONES FINALES

Como podemos observar en el capítulo anterior (Capítulo 9. EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO), vemos que el valor de VAN (valor actual neto) es positivo, por lo que existen pérdidas en la empresa, es decir, no se debe rechazar cualquier inversión cuyo VAN sea positivo ya que la empresa genera beneficios.

Además, el valor de TIR (tasa interna de rentabilidad) es positivo. Esto quiere decir que a mayor TIR, mayor rentabilidad. El valor de TIR se compara con una tasa mínima o tasa de corte, el coste de la inversión, es decir, para saber si un proyecto de inversión es conveniente o no, se deberá comparar la tasa interna de rendimiento del proyecto con el tipo de interés vigente en el mercado. Si la diferencia es positiva se puede llevar a cabo el proyecto (siempre que se tenga en cuenta el factor riesgo). Si la diferencia es negativa significa que con los flujos generados no se puede hacer frente ni siquiera al coste del capital.

Debido a estos, el proceso objeto de estudio en este proyecto sería rentable realizarlo inicialmente, ya que el valor de VAN es positivo y, por tanto, sería rentable realizar la inversión, ya que la planta genera beneficios. Además, el valor de TIR sea positivo, lo que indica que existe rentabilidad para realizar este proyecto. Decimos que sería rentable inicialmente porque para conseguir tener el valor de TIR mínimo deseado del 10 %, el mínimo precio de venta de nuestro producto (anhídrido acético) sería de 1935 \$/ton, mientras que el precio de mercado es de 1396 \$/ton. Por tanto, para tener el valor mínimo de TIR, tenemos que aumentar el precio de venta de nuestro producto con respecto al de mercado en torno al 40 %.

Como consecuencia de este aumento considerable del precio de nuestro producto, concluimos diciendo que no sería rentable aumentar tanto el precio de nuestro producto para obtener una planta que produzca beneficios y rentabilidad. En cambio, este proyecto es un estudio inicial del proceso para obtener el anhídrido acético mediante la carbonilación del acetato de metilo modificado. Esto quiere decir que deberíamos realizar un estudio más profundo de este proceso para conocer mejor tanto el proceso como su rentabilidad y ver si los datos económicos indican que la planta no es rentable construirla como podemos observar en este primer estudio.



ANEXOS

ANEXO I. CALCULO DE COSTES DE EQUIPOS

INTERCAMBIADORES

En nuestro proceso usaremos una serie de intercambiadores, dependiendo del tipo de intercambiador tendremos una ecuación diferente para calcular su coste. Podremos diferenciar los siguientes tipos de intercambiadores:

- **Intercambiadores carcasa-tubo de cabezal flotante.** Pueden tener tanto consumo de vapor como consumo de agua de refrigeración. Dependiendo del tipo de consumo tendremos distintos valores del coeficiente de transferencia de calor (U) y, además, un valor distinto del factor de corrección del DTLM (F).

U (W/m²*k) = 1000 y F = 1 (para consumo de vapor)

U (W/m²*K) = 500 y F = 0.7 (para consumo de agua de refrigeración)

La ecuación para el cálculo de los costes será la siguiente:

$$C_i^o = 10^{[4.8306 - 0.8509 \times \log_{10}(A) + 0.3187[\log_{10}(A)]^2]}$$

Siendo el factor de escala (A) el área de transferencia (m²)

- **Intercambiador de placas en espiral:** Para uso industrial desde Farmacéutico, Alimenticio, Químico, Petroquímico, Plantas Eléctricas, Plantas Siderúrgicas, Marino y otros más. Se utilizan para el calentamiento de agua y otros fluidos mediante vapor o para cualquier aplicación donde se requieran cortos diferenciales de temperatura.

U (W/m²*k) = 3500 – 7500 (en nuestro caso elegimos una media entre ambos)

La ecuación para el cálculo de los costes de este equipo es la siguiente:

$$C_i^o = 10^{[4.6561 - 0.2947 \times \log_{10}(A) + 0.2207[\log_{10}(A)]^2]}$$

- **Intercambiadores de doble tubo:** Adecuado para trabajar en aplicaciones líquido-líquido y en general para los procesos donde los intercambiadores de placas no se puedan utilizar. Se recomienda para requerimientos de área de transferencia de calor menores a 10 m².

U (W/m²*k) = 800 – 1500 (en nuestro caso elegimos una media entre ambos valores)



Para el cálculo de los costes del equipo nos apoyaremos en la siguiente ecuación:

$$C_i^o = 10^{[3.444 + 0.2745 \times \log_{10}(A) - 0.0472[\log_{10}(A)]^2]}$$

- **Intercambiadores gas-gas de flujo cruzado.**

$$U \text{ (W/m}^2\text{*k)} = 1000 \text{ y } F = 0.7$$

La ecuación para el cálculo de los costes será la siguiente:

$$C_i^o = 10^{[4.0336 + 0.234 \times \log_{10}(A) + 0.0497[\log_{10}(A)]^2]}$$

Siendo el factor de escala (A) el área de transferencia (m²)

- **Hervidor tipo Kettle:**

$$U \text{ (W/m}^2\text{*k)} = 1000 \text{ y } F = 1$$

La ecuación para el cálculo de los costes será la siguiente:

$$C_i^o = 10^{[4.4646 - 0.5277 \times \log_{10}(A) + 0.3955[\log_{10}(A)]^2]}$$

Siendo el factor de escala (A) el área de transferencia (m²) para todos los intercambiadores.

BOMBAS

Para el cálculo del coste de las bombas tendremos la siguiente ecuación donde el factor de escala (A) será la potencia consumida de la bomba en kW.

$$C_i^o = 10^{[3,3892 + 0,0536 \times \log_{10}(A) - 0,1538[\log_{10}(A)]^2]}$$

FLASH

Los datos económicos obtenidos para un equipo flash se calcularon a través de la siguiente ecuación donde el factor de escala era el volumen del recipiente en m³.

$$C_i^o = 10^{[3.5565 + 0.3776 \times \log_{10}(A) + 0.0905[\log_{10}(A)]^2]}$$



COMPRESORES

Los datos económicos de los compresores se obtuvieron a partir de la siguiente ecuación donde el factor de escala es la potencia consumida por el compresor en kW.

$$C_i^o = 10^{[2.2897 + 1.3604 \times \log_{10}(A) - 0.1027[\log_{10}(A)]^2]}$$

COLUMNA DE DESTILACION

Las columnas de destilación serán torres de platos perforados. La eficiencia global de los platos (etapas de equilibrio/platos reales) en la columna de destilación se estima en 0.80. La distancia entre platos es de 0.45 m. Se considera que existen 2 metros de holgura entre los extremos de la torre y los platos adyacentes a cada extremo. El diámetro de la torre se determinara mediante un cálculo hidráulico con Aspen.

Para obtener los costes de los platos, necesitaremos obtener los datos mediante el cálculo hidráulico de Aspen. La ecuación de los costes de los platos tendrá un factor de escala que corresponde al área total del plato en m².

$$A = \frac{\text{diametro}^2 \times \pi}{4}$$

$$C_i^o = 10^{[2.9949 + 0.4465 \times \log_{10}(A) - 0.3961[\log_{10}(A)]^2]}$$

En la tabla siguiente a la tabla de los costes de los platos aparecen los cálculos de las columnas que fueron calculadas mediante la siguiente ecuación, en el que el factor de escala (A) corresponde al volumen del recipiente en m³.

$$C_i^o = 10^{[3.4974 + 0.4485 \times \log_{10}(A) - 0.1074[\log_{10}(A)]^2]}$$

Para el cálculo del volumen del recipiente usamos la siguiente ecuación:

$$V = ((\text{numero de etapas}) \times 0.45 + 4) \times \text{area de los platos}$$



REACTOR

Para el cálculo del coste del reactor, usaremos la ecuación para un reactor jacketed agitated.

$$C_i^o = 10[4.1052 + 0.5320 \times \log_{10}(A) - 0.0005[\log_{10}(A)]^2]$$

El factor de escala en este caso será el volumen del reactor que lo calcularemos a partir del flujo volumétrico que procesa el equipo por el tiempo de residencia del mismo que se encuentra en torno a los 50 minutos.

CALDERA

Con la siguiente ecuación obtendremos los datos económicos de la caldera. El factor de escala en este caso será la potencia consumida por la caldera.

$$C_i^o = 10[6.9617 - 1.48 \times \log_{10}(A) + 0.3161[\log_{10}(A)]^2]$$



ANEXO II. TABLAS DE DATOS DE CORRIENTES PROCESO

Tabla 1. Datos de corrientes de entrada a R1 extraídos de Aspen

		CORRIENTES			
		3	2	1	6
mole frac	MET.ACET	0	0	1	0
	ANH.ACET	0	0,217	0	0
	CO	0	0	0	0,931
	H2	0	0	0	0,069
	ACID.ACE	0	0,706	0	0
	YOD.MET	1	0	0	0
	YOD.LIT	0	0,002	0	0
	RODIO	0	0,001	0	0
	TRIFENIL	0	0,073	0	0
	Total kmol/sec	0,005	0,031	0,034	0,023
	Total kg/sec	0,7	2,725	2,5	0,60322
	Temperatura (°C)	210	210	210	210
	Presión (bara)	50	50	50	50
	Vapor Frac	0	0	0	1
Liquid Frac	1	1	1	0	

Tabla 2. Datos de corrientes de salida de R1 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES
		7
mole frac	MET.ACET	0,221
	ANH.ACET	0,316
	CO	0,057
	H2	0,021
	ACID.ACE	0,288
	YOD.MET	0,066
	YOD.LIT	0,001
	RODIO	0,0005
	TRIFENIL	0,030
	Total kmol/sec	0,075
	Total kg/sec	6,528
	Temperatura (°C)	210
	Presión (bara)	50
	Vapor Frac	0,086
Liquid Frac	0,914	



Tabla 3. Datos de corrientes de salida de F1 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		8	9
mole frac	MET.ACET	0,178	0,225
	ANH.ACET	0,064	0,340
	CO	0,439	0,020
	H2	0,169	0,007
	ACID.ACE	8,30E-02	0,308
	YOD.MET	6,68E-02	0,065
	YOD.LIT	3,69E-10	0,001
	RODIO	4,04E-39	0,0006
	TRIFENIL	0,0005	0,033
	Total kmol/sec	0,0066	0,069
Total kg/sec	0,309	6,219	
Temperatura (°C)	208,891	208,891	
Presión (bara)	50	50	
Vapor Frac	1	0	
Liquid Frac	0	1	

Tabla 4. Datos de corrientes de salida de F2 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		11	12
mole frac	MET.ACET	0,395	0,124
	ANH.ACET	0,175	4,38E-01
	CO	0,055	0,0001
	H2	0,019	4,12E-05
	ACID.ACE	2,24E-01	0,357
	YOD.MET	1,32E-01	0,026
	YOD.LIT	4,60E-12	0,002
	RODIO	4,02E-51	0,0009
	TRIFENIL	0,0006	0,051
	Total kmol/sec	0,025	0,043
Total kg/sec	2,065	4,153	
Temperatura (°C)	155,185	155,185	
Presión (bara)	4,5	4,5	
Vapor Frac	1	0	
Liquid Frac	0	1	



Tabla 5. Datos de corrientes de salida de F3 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		13	14
mole frac	MET.ACET	0,132	1,64E-04
	ANH.ACET	4,63E-01	9,54E-04
	CO	0,0002	1,61E-09
	H2	4,36E-05	8,28E-10
	ACID.ACE	3,77E-01	0,015
	YOD.MET	2,79E-02	0,0003
	YOD.LIT	1,91E-17	0,032
	RODIO	6,26E-36	0,017
	TRIFENIL	0,0002	0,935
	Total kmol/sec	0,041	0,002
Total kg/sec	3,414	0,740	
Temperatura (°C)	150	150	
Presión (bara)	2,75	2,75	
Vapor Frac	1	0	
Liquid Frac	0	1	

Tabla 6. Datos de corrientes de salida de T1 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		17	16
mole frac	MET.ACET	0,703	1,21E-03
	ANH.ACET	0,0001	5,26E-01
	CO	0,064	9,31E-15
	H2	0,022	1,17E-15
	ACID.ACE	6,16E-03	4,72E-01
	YOD.MET	0,205	2,00E-05
	YOD.LIT	1,92E-70	2,64E-12
	RODIO	0	0
	TRIFENIL	1,92E-17	0,0005
	Total kmol/sec	0,022	0,044
Total kg/sec	1,826	3,654	
Temperatura (°C)	82,619	164,706	
Presión (bara)	2,75	2,75	
Vapor Frac	1	0	
Liquid Frac	0	1	



Tabla 7. Datos de corrientes de salida de T2 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		18	19
mole frac	MET.ACET	2,55E-03	6,43E-15
	ANH.ACET	7,30E-03	9,94E-01
	CO	1,97E-14	1,04E-54
	H2	2,47E-15	3,13E-57
	ACID.ACE	9,90E-01	5,53E-03
	YOD.MET	4,23E-05	1,51E-19
	YOD.LIT	2,81E-120	5,02E-12
	RODIO	0	0
	TRIFENIL	1,51E-25	0,0009
	Total kmol/sec	0,021	0,023
Total kg/sec	1,27	2,384	
Temperatura (°C)	117,232	139,205	
Presión (bara)	1	1	
Vapor Frac	0	0	
Liquid Frac	1	1	

Tabla 8. Datos de corrientes de salida de T3 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES			
		21	24	25	49
mole frac	MET.ACET	0,581	6,76E-04	0,1631245	0,0001
	ANH.ACET	0,015	1,93E-03	5,66E-03	5,78E-06
	CO	0,150	5,21E-15	0,0003	0,718
	H2	0,056	6,55E-16	7,03E-05	0,268
	ACID.ACE	2,39E-02	9,97E-01	7,82E-01	0,013
	YOD.MET	1,73E-01	1,12E-05	0,048	0,0001
	YOD.LIT	8,53E-11	7,45E-121	2,39E-11	3,95E-91
	RODIO	9,33E-40	0	0	0
	TRIFENIL	0,0001	4,01E-26	3,06E-05	1,99E-30
	Total kmol/sec	0,028	0,079	0,102	0,006
Total kg/sec	2,135	4,77	6,777	0,127	
Temperatura (°C)	100,638	35	101,46	35,025	
Presión (bara)	2,75	2,75	2,75	2,75	
Vapor Frac	1	0	0	1	
Liquid Frac	0	1	1	0	



Tabla 9. Datos de corrientes de salida de T4 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		27	42
mole frac	MET.ACET	3,08E-04	0,747
	ANH.ACET	7,23E-03	4,38E-06
	CO	1,35E-27	0,0013
	H2	5,35E-29	0,0003
	ACID.ACE	9,92E-01	0,029
	YOD.MET	2,07E-08	0,222
	YOD.LIT	3,05E-11	5,44E-62
	RODIO	0	0
	TRIFENIL	3,91E-05	7,19E-17
	Total kmol/sec	0,077	0,022
Total kg/sec	4,808	1,97	
Temperatura (°C)	154,186	88,855	
Presión (bara)	2,75	2,75	
Vapor Frac	0	1	
Liquid Frac	1	0	



Tabla 10. Datos de corrientes de salida de H1 extraídos de Aspen.

		CORRIENTES		
		50	52	53
mole frac	MET.ACET	0,0001	0	1,25E-35
	ANH.ACET	5,78E-06	0	4,42E-34
	CO	0,718	0	9,19E-16
	H2	0,268	0	1,88E-15
	ACID.ACE	0,013	0	1,19E-35
	YOD.MET	0,0001	0	2,12E-05
	YOD.LIT	3,95E-91	0	0
	RODIO	0	0	0
	TRIFENIL	1,99E-30	0	0
	METANO	0	0	7,80E-35
	METANOL	0	0	6,14E-32
	WATER	0	0	0,061
	N2	0	7,90E-01	0,705
	O2	0	0,21	0,079
	CO2	0	0	0,154
	Total kmol/sec		0,0006	0,0026
Total kg/sec		0,0127	0,074	0,086
Temperatura (°C)		35,025	20	500
Presión (bara)		2,75	1	2,75
Vapor Frac		1	1	1
Liquid Frac		0	0	0



Tabla 11. Datos de corrientes de salida del tren de intercambiadores extraídos de Aspen.

		CORRIENTES	
		55	Z18
mole frac	MET.ACET	1,25E-35	0
	ANH.ACET	4,42E-34	0
	CO	9,19E-16	0
	H2	1,88E-15	0
	ACID.ACE	1,19E-35	0
	YOD.MET	2,12E-05	0
	YOD.LIT	0	0
	RODIO	0	0
	TRIFENIL	0	0
	METANO	7,80E-35	0
	METANOL	6,14E-32	0
	WATER	0,061	1
	N2	0,705	0
	O2	0,079	0
	CO2	0,154	0
	Total kmol/sec	0,003	0,0009
	Total kg/sec	0,086	0,016
Temperatura (°C)	51,375	250	
Presión (bara)	2,13	26,079	
Vapor Frac	1	1	
Liquid Frac	0	0	

ANEXO III. TABLAS DE DATOS DE EQUIPOS DE PROCESO

Tabla 1. Datos del bloque R1 extraídos de Aspen.

PROPIEDAD	BLOQUE R1
Property method	SR-POLAR
Water solubility method	3
Specified pressure [bara]	50
Specified temperature [C]	210
Net heat duty [kW]	-1064,690
Calculated vapor fraction	0,086



Tabla 2. Datos del bloque F2 extraídos de Aspen.

PROPIEDAD	BLOQUE F2
Property method	SR-POLAR
Pressure [bara]	50
Outlet temperature [C]	208,891
Vapor fraction	0,088
Heat duty [kW]	0

Tabla 3. Datos introducidos en Aspen del bloque T1 (DSTWU)

ESPECIFICACIONES	VALOR
Reflux ratio	-1,2
Condenser pressure	2,75 bara
Reboiler pressure	2,75 bara
Light key (MET ACET)	0,99
Heavy key ((ACID ACE)	0,01
Condensador specifications	Partial condenser with all vapor destillate

Tabla 4. Datos del bloque T1 (DSTWU) extraídos de Aspen.

RESULTADOS	VALOR/UNIDAD
Minimum reflux ratio	2,72
Actual reflux ratio	3,27
Minimum number of stages	4,65
Number of actual stages	9,64
Feed stages	6,66
Number of actual stages above feed	5,66
Reboiler heating required	840,15 kW
Condenser cooling required	851,64 kW
Distillate temperature	81,05 °C
Bottom temperature	164,25 °C
Distillate to feed fraction	0,33

Tabla 5. Datos introducidos del bloque T1 (RADFRAC) en Aspen.

ESPECIFICACIONES	VALOR/UNIDAD
Number of stages	10
Condenser	Partial - Vapor
Reboiler	Kettle
Valid phases	Vapor - Liquid
Distillate rate (mole)	0,02 kmol/s
Reflux ratio (mole)	4,5



Tabla 6. Datos del bloque T1 (RADFRAC) extraídos de Aspen.

PROPIEDAD	BLOQUE T1
Property method	SR-POLAR
Number of stages	10
Condenser	PARTIAL-V
Reboiler	KETTLE
Number of phases	2
Specified reflux ratio	4,5
Specified distillate rate [kmol/sec]	0,022
Calculated bottoms rate [kmol/sec]	0,044
Calculated boilup rate [kmol/sec]	0,032
Condenser / top stage temperature [C]	82,619
Condenser / top stage pressure [bara]	2,75
Condenser / top stage heat duty [kW]	-2884,050
Condenser / top stage reflux rate [kmol/sec]	0,1
Reboiler pressure [bara]	2,75
Reboiler temperature [C]	164,706
Reboiler heat duty [kW]	1191,98

Tabla 7. Datos introducidos en Aspen del bloque T2 (DSTWU).

ESPECIFICACIONES	VALOR
Reflux ratio	-1,2
Condenser pressure	1 bara
Reboiler pressure	1 bara
Light key (ACID ACE)	0,99
Heavy key ((ANH ACE)	0,01
Condensador specifications	Total condenser



Tabla 8. Datos del bloque T2 (RADFRAC) extraídos de Aspen.

PROPIEDADES	BLOQUE T2
Property method	SR-POLAR
Number of stages	23
Condenser	TOTAL
Reboiler	KETTLE
Number of phases	2
Specified reflux ratio	5
Specified distillate rate [kmol/sec]	0,021
Calculated bottoms rate [kmol/sec]	0,023
Calculated boilup rate [kmol/sec]	0,114
Condenser / top stage temperature [C]	117,232
Condenser / top stage pressure [bara]	1
Condenser / top stage heat duty [kW]	-4772,13
Condenser / top stage reflux rate [kmol/sec]	0,105
Reboiler temperature [C]	139,205
Reboiler heat duty [kW]	4531,68

Tabla 9. Datos del bloque T3 extraídos de Aspen.

ESPECIFICACIONES	VALOR/UNIDAD
Number of stages	5
Condenser	-
Reboiler	-
Valid phases	Vapor - Liquid



Tabla 10. Datos del bloque T4 extraídos de Aspen.

PROPIEDADES	BLOQUE T4
Property method	SR-POLAR
Number of stages	13
Condenser	PARTIAL-V
Reboiler	KETTLE
Number of phases	2
Specified reflux ratio	2
Specified distillate rate [kmol/sec]	0,022
Calculated bottoms rate [kmol/sec]	0,08
Calculated boilup rate [kmol/sec]	0,069
Condenser / top stage temperature [C]	88,856
Condenser / top stage pressure [bara]	2,75
Condenser / top stage heat duty [kW]	-1368,35
Condenser / top stage reflux rate [kmol/sec]	0,044
Reboiler pressure [bara]	2,75
Reboiler temperature [C]	154,186
Reboiler heat duty [kW]	2467,27

Tabla 11. Datos del bloque H1 extraídos de Aspen.

PROPIEDADES	BLOQUE H1
Property method	SR-POLAR
Specified pressure [bara]	2,75
Specified temperature [C]	500
Net heat duty [kW]	-121,021
Vapor fraction	1
Total product stream CO2e flow [kg/sec]	0,019
Net stream CO2e production [kg/sec]	0,019
Total CO2e production [kg/sec]	0,019

ANEXO IV. TABLA DE ESPECIFICACIONES DE CORRIENTE

A continuación mostraremos las tablas donde aparecen detalladamente las especificaciones de todas las corrientes que intervienen en nuestro proceso.



ANEXO IV.I

		1	2	3	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Mole Frac	MET.ACET	1	0	0	0	0,22	0,18	0,22	0,22	0,40	0,12	0,13	1,64E-04	0,23	0,70	1,21E-03	2,55E-03	
	ANH.ACET	0	0,22	0	0	0,32	0,06	0,34	0,34	0,18	0,44	0,46	9,54E-04	0,35	1,02E-04	0,53	7,30E-03	
	CO	0	0	0	0,93	0,06	0,44	0,02	0,02	0,05	1,45E-04	1,54E-04	1,61E-09	0,02	0,06	9,31E-15	1,97E-14	
	H2	0	0	0	0,07	0,02	0,17	7,10E-03	7,10E-03	0,02	4,12E-05	4,36E-05	8,28E-10	7,35E-03	0,02	1,17E-15	2,47E-15	
	ACID.ACE	0	0,71	0	0	0,29	8,30E-02	0,31	0,31	2,24E-01	0,36	0,38	0,02	0,32	6,16E-03	0,47	0,99	
	YOD.MET	0	0	1	0	0,07	6,68E-02	0,07	0,07	1,32E-01	0,03	0,03	2,84E-04	0,07	0,21	2,00E-05	4,23E-05	
	YOD.LIT	0	2,49E-03	0	0	1,01E-03	3,69E-10	1,11E-03	1,11E-03	4,60E-12	1,77E-03	1,91E-17	0,03	1,77E-12	1,92E-70	2,64E-12	2,81E-120	
	RODIO	0	1,30E-03	0	0	5,30E-04	4,04E-39	5,81E-04	5,81E-04	4,02E-51	9,24E-04	6,26E-36	0,02	3,85E-36	0	0	0	
	TRIFENIL	0	0,07	0	0	0,03	4,73E-04	0,03	0,03	5,78E-04	0,05	1,84E-04	0,93	3,35E-04	1,92E-17	5,01E-04	1,51E-25	
	METANO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	METANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	WATER	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Total kmol/sec	0,03	0,03	4,93E-03	0,02	0,08	6,58E-03	0,07	0,07	0,03	0,04	0,04	0,00	0,07	0,02	0,04	0,02	
	Total kg/sec	2,5	2,72	0,7	0,60	6,53	0,31	6,22	6,22	2,07	4,15	3,41	0,74	5,48	1,83	3,65	1,27	
	Temperature C	210	210	210	210	210	208,89	208,89	155,19	155,19	155,19	150	150	153,49	82,62	164,71	117,23	
	Pressure bara	50	50	50	50	50	50	50	4,5	4,5	4,5	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	1	
	Vapor Frac	0	0	0	1	0,09	1	0	0,37	1	0	1	0	1	1	0	0	
	Liquid Frac	1	1	1	0	0,91	0	1	0,63	0	1	0	1	0	0	1	1	
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
Mole Frac	MET.ACET	6,43E-15	0,18	0,58	2,55E-03	2,55E-03	6,76E-04	0,16	0	3,08E-04	3,08E-04	3,08E-04	3,08E-04	3,03E-04	3,08E-04	0	6,43E-15	
	ANH.ACET	0,99	0,06	0,01	7,30E-03	7,30E-03	1,93E-03	5,66E-03	0	7,23E-03	7,23E-03	7,23E-03	7,23E-03	7,12E-03	7,23E-03	0	0,99	
	CO	1,04E-54	0,44	0,15	1,97E-14	1,97E-14	5,21E-15	2,76E-04	0	1,35E-27	1,35E-27	1,35E-27	1,35E-27	1,33E-27	1,35E-27	0	1,04E-54	
	H2	3,13E-57	0,17	0,06	2,47E-15	2,47E-15	6,55E-16	7,03E-05	0	5,35E-29	5,35E-29	5,35E-29	5,35E-29	5,27E-29	5,35E-29	0	3,13E-57	
	ACID.ACE	5,53E-03	0,08	0,02	0,99	0,99	9,97E-01	0,78	1	0,99	9,92E-01	0,99	0,99	0,99	0,99	1	5,53E-03	
	YOD.MET	1,51E-19	0,07	0,17	4,23E-05	4,23E-05	1,12E-05	0,05	0	2,07E-08	2,07E-08	2,07E-08	2,07E-08	2,04E-08	2,07E-08	0	1,51E-19	
	YOD.LIT	5,02E-12	3,69E-10	8,53E-11	2,81E-120	2,81E-120	7,45E-121	2,39E-11	0	3,05E-11	3,05E-11	3,05E-11	3,05E-11	3,00E-11	3,05E-11	0	5,02E-12	
	RODIO	0	4,04E-39	9,33E-40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TRIFENIL	9,52E-04	4,73E-04	1,09E-04	1,51E-25	1,51E-25	4,01E-26	3,06E-05	0	3,91E-05	3,91E-05	3,91E-05	3,91E-05	3,85E-05	3,91E-05	0	9,52E-04	
	METANO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	METANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	WATER	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Total kmol/sec	0,02	6,58E-03	0,03	0,02	0,02	0,08	0,10	0,06	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06	0,02	8,89E-04	0,02	
	Total kg/sec	2,38	0,31	2,14	1,27	1,27	4,77	6,78	3,5	4,81	3,49	3,49	3,49	3,54	1,32	0,05	1,70	
	Temperature C	139,21	197,01	100,64	117,56	35	35	101,46	35	154,19	154,19	160,07	210	210,00	154,19	210	139,21	
	Pressure bara	1	20	2,75	2,96	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	50,3	50,09	50	2,75	50	1	
	Vapor Frac	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Liquid Frac	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

ANTONIO JOSÉ VERDE LÓPEZ
 Universidad de Sevilla
 Departamento Ingeniería Química
PRODUCCIÓN ANHÍDRIDO ACÉTICO. Anexo II.I
 (Especificaciones de corrientes)



ANEXO IV.III

		S10	S11	S12	S13	S14	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Mole Frac	MET.ACET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ANH.ACET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	H2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ACID.ACE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	YOD.MET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	YOD.LIT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	RODIO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TRIFENIL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	METANO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	METANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	WATER	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Total kmol/sec		0,47	0,28	0,28	0,033	0,033	1,85	1,85	3	3	0,88	0,88	1,5	1,5	5,5	5,5	3
Total kg/sec		8,47	5,04	5,04	0,59	0,59	33,33	33,33	54,05	54,05	15,85	15,85	27,02	27,02	99,08	99,08	54,05
Temperature C		45,66	240,9	220,67	240,9	220,21	25	45,25	25	45,66	25	45,19	226,25	225,82	226,25	225,82	226,25
Pressure bara		0,79	34	33,79	34	33,79	1	0,79	1	0,79	1	0,79	26	25,79	26	25,79	26
Vapor Frac		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,98	1	0,98	1
Liquid Frac		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0,02	0	0,02	0

		Z12	Z13	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18
Mole Frac	MET.ACET	0	0	0	0	0	0	0
	ANH.ACET	0	0	0	0	0	0	0
	CO	0	0	0	0	0	0	0
	H2	0	0	0	0	0	0	0
	ACID.ACE	0	0	0	0	0	0	0
	YOD.MET	0	0	0	0	0	0	0
	YOD.LIT	0	0	0	0	0	0	0
	RODIO	0	0	0	0	0	0	0
	TRIFENIL	0	0	0	0	0	0	0
	METANO	0	0	0	0	0	0	0
	METANOL	0	0	0	0	0	0	0
	WATER	1	1	1	1	1	1	1
	N2	0	0	0	0	0	0	0
	O2	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	
Total kmol/sec		3	0,04	0,04	5,44E-04	5,44E-04	5,44E-04	5,44E-04
Total kg/sec		54,05	0,63	0,63	9,80E-03	9,80E-03	9,80E-03	9,80E-03
Temperature C		225,82	25	45,72	60	62,17	216,72	249,99
Pressure bara		25,79	1	0,79	1,01	26,45	26,24	26,04
Vapor Frac		0,98	0	0	0	0	0	1
Liquid Frac		0,02	1	1	1	1	1	0

ANTONIO JOSÉ VERDE LÓPEZ
 Universidad de Sevilla
 Departamento Ingeniería Química
 PRODUCCIÓN ANHÍDRIDO ACÉTICO. Anexo II.III
 (Especificaciones de corrientes)



BIBLIOGRAFIA

- 1- Anhídrido acético.
https://es.wikipedia.org/wiki/Anh%C3%ADdrido_ac%C3%A9tico.
- 2- Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria / Eduardo Prima Yúfera, 1995.
- 3- Industrial organic chemistry / Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe, 1997.
- 4- Held, H., Rengstl, A. and Mayer, D. 2000. Acetic Anhydride and Mixed Fatty Acid Anhydrides. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- 5- Wagner, F. S. 2002. Acetic Anhydride. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- 6- Processing routes to acetic anhydride. Nexant's ChemSystem Process Evaluation/Research Planning (PERP) Program, Acetic Anhydride/Cellulose Acetate (03/04S1).
- 7- Manufacturing Processes, supply and demand of acetic anhydride.
<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/acetic-anhydride.aspx?pu=1&rd=chemihs>.
- 8- Initial Assessment Report of acetic anhydride.
<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/108247.pdf>.
- 9- Chemical prices of acetic anhydride.
<http://www.icis.com/Articles/2007/04/05/4501854/acetic+anhydride.html>.
- 10- Acetic anhydride plan design hsys.
<http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/6760/2/140108.pdf>.
- 11- Ficha técnica de seguridad de anhídrido acético.
http://www.murciasalud.es/recursos/ficheros/137907-ANHIDRIDO_ACETICO.pdf.
- 12- Descripción general y aplicaciones del anhídrido acético.
http://www.atanor.com.ar/esp/negocios_exportacion/quimicos/productos/anhidrido_acetico.php.
- 13- Acetic anhydride demanding report.
<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/acetic-anhydride.aspx?pu=1&rd=chemihs>.



- 14- Processing routes of acetic anhydride.
<http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0304-S1-abs.pdf>.
- 15- U. S. Pat. No. 2789137. Acetic anhydride, 1957.
- 16- U. S. Pat. No. 4046807. Process for preparing acetic acid, 1977.
- 17- U. S. Pat. No. 4374070. Preparation of acetic anhydride, 1983.
- 18- U. S. Pat. No. 4430273. Production of acetic anhydride, 1984.
- 19- U. S. Pat. No. 4511517. Carbonylation of methyl acetate, 1985.
- 20- U. S. Pat. No. 5380929. Process for the preparation of acetic acid and acetic anhydride, 1995.
- 21- U. S. Pat. No. 5922911. Process for the manufacture of acetic anhydride, 1999.
- 22- U. S. Pat. No. 7906680 B2. Integrated process for producing carbonylation acetic acid, acetic anhydride, or coproduction of each from a methyl acetate by product stream, 2011.
- 23- U. S. Pat. No. US 20110021816 A1. Acetic anhydride production by way of carbonylation with enhanced reaction and flashing, 2011.
- 24- U. S. Pat. No. 20120123156 A1. Coproduction of acetic acid and acetic anhydride, 2012.

