Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Química

# Modelado y Simulación de una Planta de Producción de Ciclohexano con Capacidad de 150.000 tn/año

Autora: Rosario Gutiérrez Tabares Tutor: Antonio Plumed Rubio

> Dep. Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

> > Sevilla, 2016





Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Química

## Modelado y Simulación de una Planta de Producción de Ciclohexano con Capacidad de 150.000 tn/año

Autora: Rosario Gutiérrez Tabares

Tutor: Antonio Plumed Rubio Profesor titular

Dep. Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla Sevilla, 2016

Proyecto Fin de Carrera: Modelado y Simulación de una Planta de Producción de Ciclohexano con Capacidad de 150.000 tn/año

Autor: Rosario Gutiérrez Tabares

Tutor: Antonio Plumed Rubio

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

Quisiera agradecer en primer lugar a Antonio Plumed la flexibilidad y confianza ofrecida para realizar el proyecto desde la distancia. A mi familia, en especial a mis padres por apoyarme y confiar siempre en mí. Todo se lo debo a ellos. A mi hermana y cuñado por ser siempre mi refugio para trabajar en el presente proyecto. También me gustaría agradecer a mi amiga Samira, mi mitad en los últimos años de carrera, con la que gracias al tándem que formamos pudimos llegar a la meta. Y por último, un agradecimiento especial a Miguel Ángel, el mayor regalo que me ha dado la vida. Gracias por siempre creer y sacar lo mejor de mí.

Rosario Gutiérrez Tabares

El crecimiento de la demanda de productos petroquímicos se ha debido en mayor medida al desplazamiento de las materias primas tradicionales por las nuevas materias sintéticas. Además de abarcar la industria textil, como es el caso del nylon, el cual se obtiene a partir del ciclohexano, los productos petroquímicos también se emplean en industria de fertilizantes, plásticos, química, farmacéutica y alimenticia, entre otras. En el caso específico de España, la industria petroquímica ha llegado a ser una de las producciones industriales más importantes.

El ciclohexano se emplea principalmente como precursor del ciclohexanol y la ciclohexanona. De ellos se obtienen caprolactama y ácido adípico, que sirven para producir nylon-6 y nylon-66. El ciclohexano es un líquido volátil, incoloro, inflamable, no corrosivo, no polar cuya propiedad física más destacable es la insolubilidad en agua y los azeótropos que forma con variedad de productos químicos. El método más común para obtener ciclohexano es la hidrogenación de benceno.

El presente proyecto tiene como objetivo analizar los métodos más empleados para obtener el ciclohexano. Para ello, se hará un recorrido sobre todos los procesos comercializados más conocidos para las distintas fases de operación, teniendo en cuenta así mismo las diferentes configuraciones de planta para cada una de ellas. A continuación, como caso de estudio, se ha modelado y simulado una planta de producción de ciclohexano con capacidad nominal de 150.000 toneladas al año. El método de obtención seleccionado ha sido la hidrogenación catalítica del benceno.

Para la simulación y modelado de la planta se ha hecho uso de la herramienta Aspen Hysys 8.0. Gracias a ella, se realiza una simulación cercana a los datos recogidos sobre plantas reales. También se hace uso del modelado para calcular los balances de materia y energía de todos los equipos que componen la planta, a partir de lo cual se realizará posteriormente un análisis sobre la viabilidad económica de la planta.

Otro aspecto estudiado en el proyecto es la integración energética de la planta, donde se ha realizado un estudio de los posibles aprovechamientos energéticos entre corrientes para conseguir minimizar el gasto energético de la planta.

Por último, la siguiente tabla resume los principales resultados obtenidos del caso de estudio.

Principales resultados obtenidos			
Producción de Ciclohexano (kg/h)	17151,498		
Producción de ligeros(Kg/h)	611,256823		
Caudal de purga (Kg/h)	691,407609		
Agua (l/h)	751040		
Consumo de Electricidad (MW)	4,55		
Vapor generado (Kg/h)	15640		

The increasing demand of petrochemical products has been driven mainly by the displacement of traditional raw materials with new synthetic ones. Besides covering textile such as nylon, which is obtained from cyclohexane, petrochemicals are also used in fertilizer, plastics, chemicals, pharmaceutical and food industries, among others. In the specific case of Spain, the petrochemical industry has become one of the most important industrial productions.

Cyclohexane is mainly used as a precursor of cyclohexanol and cyclohexanone. Moreover, they are employed for obtaining caprolactam and adipic acid that, in turn, are used for the production of nylon-6 and nylon-66. Cyclohexane is a volatile, colorless, flammable, non-corrosive, nonpolar liquid. Its most-remarkable physical property is the insolubility in water and the azeotropes that form with a variety of chemicals. The most common method for obtaining cyclohexane is the hydrogenation of benzene.

This project aims at analyzing the top, most-adopted methods to obtain cyclohexane. Firstly, an overview covering some of the best known commercial processes is carried out, taking into account the different operating phases and the different plant configurations for each of them. Second, as a case study, a production plant for cyclohexane with nominal capacity of 150,000 tons per year is modeled and simulated. The selected method for obtaining cyclohexane has been the catalytic hydrogenation of benzene.

Furthermore, the software tool Aspen Hysys 8.0 has been used for the simulation and modeling of the plant. Thanks to it, a simulation close to the gathered data from actual plants has been conducted. Moreover, the modeling is employed as well for calculating material and energy balances for all the equipment that are in the plant. This will be used hereinafter for an analysis about the economic viability of the plant.

Another aspect studied in the project is the energy integration of the plant, where a study of all possible energy uses between streams for minimizing energy consumption.

Finally, the following table summarizes the main results obtained from the case study.

Main obtained results			
Ciclohexane production (kg/h)	17151,498		
Light production (Kg/h)	611,256823		
Purge flow (Kg/h)	691,407609		
Water (l/h)	751040		
Electricity consumption (MW)	4,55		
Generated steam (Kg/h)(	15640		

Agradecimientos	vii
Resumen	іх
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xviii
1 Alcance y Fundamentos	1
1.1 Alcance y objetivo del proyecto	1
1.2 Industria petroquímica en España	1
1.2.1 Introducción	1
1.2.2 Producción Interior de crudo	3
1.3 El Ciclohexano	4
1.3.1 Introducción	4
1.3.2 Demanda futura del ciclohexano y aplicaciones	5
1.3.3 Estudios de alternativas	5
1.3.4 Alternativas en la hidrogenación del benceno	6
2 Producción de Ciclohexano Vía Hidrogenación del Benceno	15
2.1 Química del proceso	15
2.2 Catalizadores	15
2.3 Cinética de la reacción	17
2.4 Constantes de equilibrio	19
2.5 Efectos de las variables del proceso	23
2.6 Descripción del proceso industrial	24
3 Modelado del proceso en Aspen HYSYS	27
3.1 Introducción	27
3.2 Definición de la planta a modelar	27
3.2.1 Producción a capacidad nominal	27
3.2.2 Descripción de la planta y diagrama de flujo	27
3.3 Diseño de la planta para la capacidad nominal	31
3.3.1 Datos de partida	31
3.3.2 Metodología	31
3.3.3 Diseño de los equipos	33
3.4 Integración energética de la planta	34
3.5 Resultados de la simulación en régimen permanente	36
4 Viabilidad Económica del Proyecto	37
4.1 Presupuesto: Costes de inversión	37
4.2 Estimación de ganancias	38
4.3 Costes de producción	39
4.4 Análisis de viabilidad	40
5 Conclusiones y trabajo futuro	43

Referencias	45
Anexo 1: Tablas de datos de las corrientes en el punto de diseño	49
Anexo 2: Tablas de datos de los equipos diseñados	52

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Valor de la Producción por Sectores de Actividad (M €). Año 2015. Fuente de infor Encuesta Industrial de Productos. INE.	mación: 2
Tabla 1-2. Balance de producción y consumo de productos petrolíferos en España, 2015.Unidad: r toneladas. Fuente: Cores.	niles de 4
Tabla 1-3. Propiedades físicas del ciclohexano	4
Tabla 1-4. Azeótropos binarios de ciclohexano	4
Tabla 1-5. Condiciones de operación del reactor para las diferentes fases	7
Tabla 2-1. Parámetros de componente puro para la hidrogenación de benceno	20
Tabla 2-2.Principales variables de plantas comerciales que operan en fase gas para la produc ciclohexano.	ción de 23
Tabla 3-1. Composición del benceno comercial	28
Tabla 3-2. Especificación de la composición del hidrógeno comercial según el uso. Unidades en pp excepto que se indique otra unidad.	om (v/v) 28
Tabla 3-3 .Principales valores de variables presentes en el primer reactor para la obtención de ciclo	hexano. 29
Tabla 3-4. Compuestos añadidos a la simulación	31
Tabla 3-5. Especificación de los equipos y elementos auxiliares de la planta.	33
Tabla 3-6. Relación de temperaturas y energías intercambiadas.	35
Tabla 3-7 Energía eléctrica requerida por los principales equipos de la planta.	36
Tabla 3-8 Relación de resultados obtenidos	36
Tabla 4-1. Desglose de costes estimados directos de adquisición.	38
Tabla 4-2. Desglose de estimación de costes anuales para la producción del ciclohexano, basado en 1 17.1 de [35]	la Tabla 40

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Valor de la Producción por Sectores de Actividad (M €). Año 2015. Fuente de Infor Encuesta Industrial de Productos. INE.	mación: 2
Figura 1-2. Producción interior de crudo en Toneladas en los seis yacimientos en territorio Español Cores.	. Fuente 3
Figura 1-3. Diagrama del proceso Hydrar (HB-Unibon) para la hidrogenación del benceno [10].	8
Figura 1-4. Diagrama del proceso Sinclair (HA84) [14].	9
Figura 1-5. Diagrama básico del proceso industrial IFP [11].	10
Figura 1-6. Diagrama básico del proceso Bexane/DSM [15].	11
Figura 1-7. Diagrama básico del proceso Hytoray	11
Figura 1-8. Diagrama básico del proceso industrial Arco [16]	12
Figura 1-9. Diagrama básico del proceso industrial BP	13
Figura 1-10. Diagrama del proceso Arosat.	14
Figura 2-1. Visión general de los diferentes caminos de reacción para la hidrogenación de benceno. El de reacción dominante se indica en negrita. La energía de activación de hidrogenación (kJ / mol), s para cada paso en el camino de la reacción dominante.	camino e indica 18
Figura 2-2. Representación de la constante de equilibrio respecto de la temperatura.	20
Figura 2-3. Representación de la conversión de equilibrio frente a la temperatura para una relación mo con presión de 30, 35 y 40 bar.	lar de 3, 22
Figura 2-4. Representación de la conversión de equilibrio frente a la temperatura para una relación mo con presión de 30, 35 y 40 bar.	lar de 6, 22
Figura 2-5. Representación de la conversión de equilibrio frente a la temperatura para una relación n 25, con presión de 30, 35 y 40 bar.	nolar de 23
Figura 2-6. Diagrama del proceso de hidrogenación de benceno modelado	25
Figura 3-1. Captura del modelo desarrollado en Aspen Hysys.	30

## **1** ALCANCE Y FUNDAMENTOS

In este capítulo se discutirá con detalle el objetivo del presente proyecto y se hará comienzo del mismo realizando una mención del alcance e importancia que tienen los productos petroquímicos en la actualidad. Se enmarcará la situación de España en cuanto a la producción interior de crudo y se hará un breve resumen de las propiedades físicas del ciclohexano, tema de estudio del presente proyecto fin de carrera, el cual es un intermediario en la producción de nylon. Así mismo se explicarán las diferentes alternativas para su producción y la previsión de la demanda futura.

## 1.1 Alcance y objetivo del proyecto

El Ciclohexano es un disolvente apolar cuya aplicación más importante es la producción del nylon. Su obtención se puede llevar a cabo mediante dos vías: a través de la ciclación de compuestos alifáticos, o de la reducción del benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador. El objetivo de este proyecto es el análisis de la producción de Ciclohexano mediante la hidrogenación del benceno con catalizador. Para ello, se realiza un diseño, modelado y simulación de una planta en la herramienta de simulación de procesos químicos Aspen Hysys 8.0. Ésta planta es diseñada para producir 150.000 toneladas al año de ciclohexano con una pureza de 99,9%.

## 1.2 Industria petroquímica en España

## 1.2.1 Introducción

Del petróleo se obtienen determinados compuestos que son la base de diversas cadenas productivas que acaban en una amplia gama de productos. Los productos obtenidos a través de estas cadenas son los denominados productos petroquímicos. Éstos no sólo abarcan la industria textil, como es el caso de la hidrogenación de benceno para formar ciclohexano, a partir del cual se produce nylon, sino que también se emplea en industria de fertilizantes, plásticos, química, farmacéutica y alimenticia, entre otras.

La utilización del petróleo y del gas natural como fuentes de productos petroquímicos ha sido posible gracias al desarrollo de técnicas de transformación de su estructura molecular. Para obtener las principales materias base, que son el gas natural, las olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) y los aromáticos, se utilizan los procedimientos de cracking y reformado.

El crecimiento de la demanda de productos petroquímicos se ha debido en mayor medida al desplazamiento de las materias primas tradicionales por las nuevas materias sintéticas. En la industria textil, por ejemplo, las fibras sintéticas suplen a la lana y el algodón. En la industria del caucho, las diferencias se encuentran en las existencias de nuevos productos con iguales propiedades, y a veces superiores a la del caucho natural. Por otro lado, en la industria de envases y embalajes se encuentran alternativas como el polietileno al cristal y celofán de la construcción y plásticos por su gran resistencia a la corrosión, ligereza y flexibilidad [1].

En España, la industria petroquímica ha llegado a ser una de las producciones industriales más importantes. Su importancia deriva no sólo de la producción nacional anual ( $M \in$ ) mayor al 15%, como se puede observar en la Figura 1-1, o de su alto grado de integración nacional, difícil de superar por otros sectores industriales (véase Tabla 1-1), sino de la influencia directa que esta industria tiene a través de sus diversas cadenas productivas sobre cualquier actividad de la vida actual. Efectivamente, para convencernos de ello sólo es necesario realizar una simple observación a nuestro alrededor para verificar que una alta proporción de las necesidades primarias son cubiertas con productos fabricados de materiales sintéticos derivados de la petroquímica.



Figura 1-1. Valor de la Producción por Sectores de Actividad (M €). Año 2015. Fuente de Información: Encuesta Industrial de Productos. INE.

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
TOTAL Nacional	359.825.670	383.442.956	377.318.578	369.133.281	371.771.913	381.663.169
Alimentación, bebidas y tabaco	74.656.316	78.763.067	81.321.556	81.454.125	83.410.287	85.301.088
Textil y confección	7.842.333	7.164.539	6.716.637	6.509.382	6.895.436	7.046.795
Cuero y calzado	2.472.796	2.739.217	2.758.136	2.810.687	3.120.157	3.284.919
Madera y corcho	4.331.606	4.090.778	3.565.706	3.373.599	3.651.327	3.974.495
Papel, artes gráficas y reproducción de soportes grabados	15.720.643	16.241.801	15.077.105	14.665.665	14.676.344	15.235.869
Coquerías, refino, químicas y productos	61.881.222	74.100.878	83.482.086	79.400.899	75.622.503	65.658.761
Manufacturas de caucho y plástico	13.960.962	14.804.586	14.030.877	14.168.609	14.761.645	15.672.900
Productos minerales no metálicos	15.058.921	13.755.454	11.460.813	10.746.019	11.187.399	12.030.611
Producción, 1ª transformación y	25.652.032	28.751.068	25.998.845	23.814.906	24.486.967	
fundición de metales						23.893.043
Productos metálicos	24.429.158	24.699.654	22.088.415	21.230.133	21.549.717	23.083.980
Productos informáticos, electrónicos, ópticos y	15.229.774	14.377.478	13.330.257	12.014.469	12.475.672	13.178.027
electricos Maquinaria y equipo	13.383.098	14.412.106	13.830.171	13.837.795	14.360.707	15.338.723
Material de transporte	49.956.411	52.031.416	46.358.842	49.794.451	53.413.193	61.958.696
Muebles y otras industrias	7.183.964	6.604.935	5.966.752	5.680.510	5.891.735	6.426.394
manufactureras						
Reparación e instalación	9.320.046	9.412.675	9.150.381	9.178.891	9.277.303	10.122.713
de maquinaria y equipo						
Producción de energía eléctrica, gas y vapor	18.746.388	21.493.302	22.182.000	20.453.139	16.991.521	19.456.155

Tabla 1-1. Valor de la Producción por Sectores de Actividad (M €). Año 2015. Fuente de información: Encuesta Industrial de Productos. INE.

#### 1.2.2 Producción Interior de crudo

En la península y sus aguas existen actualmente seis yacimientos de petróleo activos: Ayoluengo, Boquerón, Casablanca, Montanazo-Lubina y Rodaballo, los cuales son explotados por empresas tales como Repsol, Cepsa, Petronor y Bp. La Figura 1-2 muestra la producción interior de crudo (en toneladas). En la figura de arriba, se añaden por cada sección la cantidad producida en cada yacimiento por cada año, y en la tabla de abajo se detallan las cantidades correspondientes. Se puede observar que el yacimiento de Montanazo-Lubina es el que más ha producido entre 2010 y 2015, y el que menos Viura, ya que abrió en 2015.

A pesar de la existencia de los yacimientos nombrados, la producción no satisface las necesidades de consumo reales, por lo que se hace necesario acudir a la importación de crudo. En la Tabla 1-2 se muestra el balance de producción y consumo de productos petrolíferos en España referidos a 2015. La cantidad de producto interior crudo representa el 0,36 %p/p del crudo tratado. Aunque si bien es cierto que los yacimientos Españoles no satisfacen la demanda, y se hace por tanto necesario un desembolso económico para las importaciones de dicha cantidad de crudo, la industria comercializa con los productos finales, exportando así una cantidad relevante de los mismos.



Figura 1-2. Producción interior de crudo en Toneladas en los seis yacimientos en territorio Español. Fuente Cores.

Debido a que no se cumple con la demanda real de crudo, se han ejecutado, y aún siguen en proceso, inversiones en las refinerías existentes en las que entraron en funcionamiento nuevas unidades. Con ello se consiguió una mejor adaptación de las refinerías a la mayor demanda de destilados medios. Este aumento de producción supone una restructuración de los esquemas productivos, incrementando la conversión. Las refinerías españolas han invertido para adaptarse a la demanda, ser más eficientes y ser capaces de tratar crudo más pesado. Por otro lado, existen numerosas refinerías en distintos países de la UE que se han visto obligados a cerrar sus instalaciones debido a la caída de la demanda y la competencia de refino fuera de la UE.

Producto interior de crudo	232	Producción de refinerías	64.985
Importaciones de crudo	64.628	Consumos propios	-4.495
Productos intermedios y materias auxiliares	668	Traspasos/ diferencias estadísticas	1.965
Variación de existencias de materias primas	135	Importaciones de productos petrolíferos	16.276
Materia prima procesada	65.663	Exportaciones de productos petrolíferos	-21.818
Pérdidas de refino	678	Variación de existencias	-1.619
Producción de refinerías	64.985	Consumo interior de productos petrolíferos	55.294

Tabla 1-2. Balance de producción y consumo de productos petrolíferos en España, 2015.Unidad: miles de toneladas. Fuente: Cores.

## 1.3 El Ciclohexano

#### 1.3.1 Introducción

El Ciclohexano, cuya fórmula es  $C_6H_{12}$ , se emplea principalmente como precursor del ciclohexanol y la ciclohexanona. De ellos se obtienen caprolactama y ácido adípico, que sirven para producir nylon-6 y nylon-66. Otros usos menores incluyen la producción de ésteres, plastificantes, lubricantes sintéticos, poliuretanos, y como acidulante alimenticio [2]. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1-3.

Parámetro	Valor
Pf (°C)	6,554
Pb (°C)	80,738
Densidad a 25°C (g/mol)	0,77855
Índice de refracción, n <sup>25</sup>	1,42623
Viscosidad absoluta a 20°C (cP)	0,980
Tensión superficial a 25°C (dyn/cm)	25,3
Temperatura crítica (°C)	281,0

Tabla 1-3. Propiedades físicas del ciclohexano

El ciclohexano es un líquido volátil, incoloro, inflamable, no corrosivo, no polar cuya propiedad física más destacable es la insolubilidad en agua y los azeótropos que forma con variedad de productos químicos. Las formas azeotrópicas binarias más conocidas y sus propiedades se muestran a continuación en la Tabla 1-4 [3].

Segundo componente	Ciclohexano (%p/p)	Pb (°C)
Agua	91,6	69,0
Benceno	45	77,5
Metanol	39	54,2

Tabla 1-4. Azeótropos binarios de ciclohexano

Con respecto a su producción, existen dos métodos alternativos comerciales, resumidos a continuación, y que se detallarán en el apartado 1.3.3:

- Extracción de las corrientes de petróleo crudo que contienen un pequeño contenido, de 0,5% a 5,0% en volumen, de ciclohexano. Usando destilación simple, es posible obtener un producto de 85% de pureza, y con destilación extractiva [4] [5] es posible obtener hasta un 98 99 % de pureza. Aunque el ciclohexano se obtuvo primero por fraccionamiento directo de los cortes de gasolina cruda, dos factores principales impulsaron la introducción de nuevos procesos. Uno fue el aumento de la demanda de ciclohexano, que no pudo ser satisfecha por la cantidad natural de esta sustancia, y la otra por la baja pureza del producto por destilación (85-98%).
- Hidrogenación de benceno. La obtención de ciclohexano mediante la hidrogenación de benceno es el método más usado, se estimaba en 1982 que más del 80 % de la producción en EE.UU. y casi toda la producción del resto del mundo se obtenía por esa ruta [2]. Las especificaciones típicas de pureza de producto son de mínimo 99,8% en peso.

### 1.3.2 Demanda futura del ciclohexano y aplicaciones

El principal uso final del ciclohexano a nivel mundial es para producir ácido adípico para nylon-66, específicamente un 54%. También se emplea un 39% para caprolactama y un 7% para productos tales como disolventes, insecticidas y plastificantes. Los Estados Unidos, Europa Occidental y China son los tres mayores consumidores de ciclohexano para el ácido adípico.

Además, la demanda de nylon, y por tanto de ciclohexano, en la ingeniería de termoplásticos en resinas y películas está creciendo un 6% anual. La ingeniería de termoplásticos se denota por sus propiedades sobresalientes de alta fuerza tensil, abrasión excelente, y resistencia tanto química como al calor. Estos tienen una demanda peculiar y creciente en la realización de deberes mecánicos que tradicionalmente recaían en partes metálicas [6].

La capacidad total anual y mundial de ciclohexano es sobre 18.000 millones de galones de los cuales la capacidad de Estados unidos es sobre 600 millones de galones con la producción anual americana de Chevron-Philips de 205 millones de galones.

A pesar de que en Japón se ha decrementado la demanda por la nueva ruta de producción de ácidos adípicos que emplea ciclohexeno en vez de ciclohexano, se prevé que la demanda mundial de ciclohexano crezca a una tasa promedio anual del 2%. Gran parte de este crecimiento se producirá en China debido a la demanda de caprolactama en nylon-6 y el ácido adípico el cual, se utiliza tanto como materia prima para nylon-66 fibras y resinas, como para adhesivos de fusión en caliente a base de poliéster para suelas de zapatos y otras aplicaciones [7] [6].

### 1.3.3 Estudios de alternativas

Existen dos métodos comerciales de producción de ciclohexano [2]:

**Extracción de ciclohexano de las corrientes de petróleo crudo.** El ciclohexano puede ser destilado directamente a partir de nafta. La concentración de partida de ciclohexano en la fracción de nafta en el petróleo crudo está en el rango de 0,5% a 5% en volumen. La presencia de varios hidrocarburos con un punto de ebullición en el mismo rango, como son n-hexano, isohexanos, metilciclopentano, benceno y dimetilpentanos, hacía la recuperación de ciclohexano a partir del petróleo por destilación fraccionada o la recristalización, difícil y antieconómica. La dificultad de separar ciclohexano de nafta se ve subrayado por el hecho de que en 1991 sólo una compañía, Phillips Petroleum, producía ciclohexano por destilación [8].

A pesar de ello, se fabrica ciclohexano a través de destilación simple con 85% en peso de pureza en cantidades comerciales por fraccionamiento de nafta de gasolina natural [3]. Esta corriente pude ser finalmente tratada en columnas de destilación extractiva [4] [5], donde es posible obtener ciclohexano con una pureza de 98% de pureza.

Hidrogenación de benceno. Se basa en la hidrogenación catalítica de benceno, formándose ciclohexano como producto.

La hidrogenación de benceno no es sólo de gran interés en la industria del petróleo sino también del medio ambiente. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) de conformidad con la Ley de Aire Limpio requiere que la gasolina contenga menos de 1,0% en volumen de benceno a partir de la década de 1990. Dicha norma ha sido adoptada por muchos países de todo el mundo. Para cumplir con esta regulación,

las refinerías han puesto en práctica diversas técnicas para reducir los niveles de benceno en la gasolina, que de otro modo contiene aproximadamente 2 a 3% de benceno.

Las fuentes primarias de benceno en la gasolina son los stocks de mezcla de gasolina que incluyen nafta procedente de las unidades de craqueo catalítico fluido (FCC) y los productos del reformador catalítico (reformados). Mientras que la nafta de FCC es la "blending stock" única más grande para gasolina y constituye hasta el 50% del producto final, la nafta de FCC en sí misma contiene típicamente sólo alrededor de 1% de benceno y no es por tanto el principal contribuyente de benceno. Por el contrario, el reformado contiene normalmente más de 5% de benceno y aproximadamente el 75% del benceno que está presente en la gasolina se deriva de reformados.

Muchas estrategias se han centrado en reducir los niveles de benceno en la gasolina, eliminando una parte sustancial del benceno del reformado antes de la mezcla. Las técnicas más comunes para reducir el contenido de benceno en el reformado de mezcla de gasolina incluyen procesos químicos que convierten el benceno a otros componentes deseables y menos objetables para la mezcla de gasolina y la separación física que elimina al menos una porción de benceno. Un enfoque inicial fue la alquilación de benceno para producir compuestos aromáticos más pesados, cuya presencia en la gasolina era más aceptable. Estas técnicas generalmente consistían en la alquilación de benceno con olefinas ligeras. Desafortunadamente, muchos de los procesos de alquilación fueron acompañadas por reacciones secundarias indeseables y aumento significativo de los costos para la producción de gasolina.

Otro enfoque posible de reducir los niveles de benceno en el reformado era convertir benceno en ciclohexano puesto que ya era conocido el procedimiento para la hidrogenación de compuestos aromáticos en una corriente de petróleo [9]. La hidrogenación catalítica del benceno es altamente exotérmica, con lo que el control de la temperatura de reacción es una variable importante del proceso. Es también importante la correcta elección de los catalizadores para asegurar alto grado de hidrogenación con el fin de cumplir las especificaciones de productos.

En la actualidad existe una diversidad de catalizadores que se han determinado adecuados según su actividad para este proceso. Además del níquel se citan, rodio, rutenio, y platino sobre alúmina o sílice como catalizadores para esta reacción [2]. El estudio en mayor profundidad sobre los catalizadores es detallado en el apartado 2.2.

Cuando en la hidrogenación se opera a temperaturas y presiones elevadas se consigue una buena conversión de benceno a ciclohexano, aunque las reacciones secundarias, tales como el craqueo y la isomerización, se pueden producir. Los mayores subproductos de la hidrogenación de benceno a ciclohexano son n-hexano, metilciclopentano, metilciclohexano, metilpentano, n-pentano y metano. El control de la temperatura del reactor anteriormente mencionado mantendrá la formación de estos subproductos en niveles mínimos deseados.

Uno de los mayores problemas encontrados en la producción de ciclohexano es la desactivación del lecho de catalizador del reactor debido a la presencia de CO en la fuente de hidrógeno. Es necesario por tanto emplear hidrógeno pretratado en un metanador, un reactor unidad de pretratamiento, que convierte el CO a metano y agua antes de la alimentación de hidrógeno al proceso.

#### 1.3.4 Alternativas en la hidrogenación del benceno

Como se discutió en la sección 1.3.3, la hidrogenación de benceno es el método más adoptado para la producción de ciclohexano. Desde el pasado siglo se han introducido diferentes procesos industriales que hacen uso de este método.

En general, todos ellos se basan en primero realizar la reacción de hidrogenación, y posteriormente purificar y acondicionar el producto final. Las diferencias principales entre estos procesos suele recaer en las siguientes características [10]:

- Las condiciones de operación: referente a si las reacciones se llevan a cabo en fase líquida, vapor o mixtos líquido-vapor.
- Tipo de catalizador: siendo los más utilizados el Níquel y el Platino, aunque también se hace uso de

otros metales del grupo VIII.

- Disipación de calor de la reacción exotérmica: de vital importancia para asegurar la correcta ejecución de la producción. En los lechos fijos este problema se resuelve de dos maneras [11]:
  - Mediante la instalación de reactores adiabáticos en serie. Se consigue la reducción de la temperatura entre cada reactor a través de enfriamiento directo o mediante enfriamiento con intercambiadores de calor. Esta solución requiere sin embargo considerables equipos y es tedioso.
  - Haciendo uso de reactores multitubos y la circulación de un fluido de transferencia de calor por la carcasa. Esta solución requiere llenar los tubos de forma uniforme para garantizar uniforme una caída de presión uniforme, caudales, conversiones como también necesariamente un gran número de tubos hace esta solución costosa en términos de gasto de capital y problemas en operación.

Si el catalizador está en suspensión, el calor se puede eliminar por la circulación de éste fuera del reactor a través de un intercambiador de calor.

En la literatura ha sido llevado a cabo un análisis sensitivo del control de la temperatura para investigar la mejor fase en la que llevar a cabo la reacción [6]. La hidrogenación de benceno se realizaba en los métodos primigenios sólo en fase líquida. Para mantener los reactivos en ese estado, se empleaban altas presiones. Además, la reacción tenía lugar en un lecho fijo y se utilizaba níquel como catalizador [8] [12].

Actualmente existen nuevos métodos para la hidrogenación de benceno en los que fase líquida –vapor y fase vapor están presentes [3].

Industrialmente, esta reacción tiene lugar a una presión y temperatura según el estado en el que se produzca la reacción, ya que tal como se ha mencionado, existen 3 posibilidades [6]. Dichas condiciones se muestran en la Tabla 1-5.

Temperatura (K)	Presión (atm)	Fase del reactor
400-650	17-34	Vapor
400-650	24-34	Vapor + Líquido
400-575	1-30	Líquido

Fabla 1-5. Condiciones de o	peración del reactor	para las diferentes fases
-----------------------------	----------------------	---------------------------

Se han encontrado ventajas e inconvenientes en las diferentes opciones de operación [13]. El mayor inconveniente de la ejecución de la reacción en fase líquida reside en el hecho de que la baja temperatura de reacción impide la plena explotación de la enorme cantidad de energía calórica generada por hidrogenación, que en el proceso en fase vapor es recuperable. Otro de los problemas encontrados en la operación original además de los pretratamientos para evitar el envenenamiento del catalizador utilizado, Ni, es la continua adición de mismo a la fuente de alimentación lo que conlleva un consumo continuo de catalizador y generación de residuo, el catalizador agotado.

No sólo en la opción en fase líquida se han encontrado inconvenientes, en la reacción en fase vapor ha sido necesaria la utilización de un reactor multietapa para controlar la temperatura del proceso. Se ha recirculado una parte del producto líquido y benceno no convertido para diluir el benceno y eliminar el calor exotérmico de la reacción por vaporización. La desventaja del control de la temperatura con la recirculación de ciclohexano para minimizar la formación de subproductos es que se incrementan los costes ante la necesidad de reactores en serie para completar la reacción de hidrogenación. A pesar de que mejora del rendimiento de formación de ciclohexano, el proceso se hace menos atractivo económicamente.

Se ha seguido investigando y se ha encontrado solución a estos inconvenientes de las diferentes fases [9]. Es posible realizar la reacción en un único reactor, operado bajo condiciones suaves como es el caso del proceso en fase vapor Arco que se detallará en el siguiente apartado, donde se consigue alcanzar una conversión completa del benceno y casi un 100% de selectividad a ciclohexano puede ser conseguida en un solo paso de hidrogenación.

Aunque la mayoría de la producción en la actualidad es llevada en fase vapor hay afirmaciones en la literatura

en las que se otorga un mejor control de la temperatura en el reactor en fase líquido-vapor. Sin embargo, si la temperatura y presión son cuidadosamente elegidas con el correcto catalizador, una reacción en fase líquida minimiza los subproductos no deseados y da un buen control de la temperatura en el reactor [6].

A continuación se muestra una descripción de los principales procesos industriales así como las diferentes configuraciones de la planta.

#### 1.3.4.1 Procesos en fase líquida

#### 1.3.4.1.1 Proceso Hydrar/HB Unibon

El primer proceso comercial de hidrogenación de benceno fue introducido por UOP (*Universal Oil Products*), denominado proceso Hydrar (ahora conocido como HB Unibon) [10]. La Figura 1-3 muestra el diagrama del proceso. Básicamente, Hydrar emplea como catalizador Patino soportado por una sal de litio en lecho fijo, el cual puede tolerar contenidos de sulfuro de hasta 300 ppm en benceno.

En este proceso el hidrógeno pasa por un pretratamiento, en el que se elimina  $H_2S$ ,  $CO_2$  y CO. El benceno alimentado y el ciclohexano recirculado, se mezclan con el hidrógeno fresco y el recirculado después de éste último comprimido a la presión requerida, se pre-calienta e introduce en una serie de dos a tres reactores. Estos reactores operan a temperaturas entre 200 y 300°C, y 3.10<sup>6</sup> Pa absolutos. Después de esto, la conversión del benceno es prácticamente completa.

El efluente del reactor se enfría mediante un intercambiador de calor junto el precalentamiento de la alimentación. Posteriormente, éste pasa a un separador flash de alta presión. Después de purgar para evitar la acumulación de inertes, los gases son recirculados. Además, parte del líquido es retornado como un diluente para facilitar la el control de la temperatura en el reactor. El resto pasa a un separador flash para separar los compuestos gaseosos del producto. Los gases reciclados deben contener un mínimo de hidrógeno de sobre un 30% de volumen. Finalmente, el ratio molar hidrógeno/hidrocarbono en la entrada del reactor es cerca del 2/1.



Figura 1-3. Diagrama del proceso Hydrar (HB-Unibon) para la hidrogenación del benceno [10].

El efluente del reactor se refrigera y se comprime a la presión del sistema. Además, una porción de los vapores separados se usan como gas de hidrógeno reciclado, mientras que el exceso se elimina del sistema. El líquido separado se estabiliza para eliminar los hidrocarburos ligeros introducidos con la corriente de hidrógeno fresco. Finalmente, la producción del ciclohexano sale del fondo del estabilizador, que es teoréticamente el 121,7 vol % del benceno cargado.

#### 1.3.4.1.2 Proceso Sinclair/Engelhard

También conocido como HA 84, e introducido por Englehard Ind., Hydrocarbon Research Inc y Sinclair Research Inc. El proceso Sinclair emplea tan solo un reactor operando con un catalizador de metal noble en un lecho fijo [14]. El calor se elimina *in situ* mediante un haz de tubos con la producción de vapor, siendo no necesaria la recirculación de ciclohexano. Sin embargo, requiere una alta tasa de flujo de hidrógeno para prevenir una reacción descontrolada. La temperatura de operación es de 250°C, a 2-3.10<sup>6</sup> Pa.

Un esquema del proceso se muestra en la Figura 1-4. En concreto, el benceno fresco, junto al hidrógeno (fresco y recirculado), se precalientan a la temperatura de reacción mediante el intercambio primero con el efluente del reactor y después con vapor. Los reactantes entran entonces al único reactor existente, donde se realiza la hidrogenación del benceno con un catalizador en lecho fijo, y donde también se emplea el calor disipado para generar vapor.



Figura 1-4. Diagrama del proceso Sinclair (HA84) [14].

#### 1.3.4.1.3 Proceso Institut Français du Petrole (IFP)

Como muestra la Figura 1-5, el proceso IFP toma lugar en fase líquida, operando a  $200^{\circ}$ C y  $4.10^{6}$  Pa, en presencia de Niquel Raney en suspensión por agitación mediante circulación externa [11] [10]. El producto hidrogenado sale del reactor en fase vapor, por lo que facilita la eliminación de calor. El resto del calor generado se recupera por un intercambiador en un circuito externo, y se emplea para producir vapor a baja presión.

Un reactor finalizador procesa el efluente gaseoso, garantizando la calidad y regularidad de la producción en caso de que el catalizador de la fase líquida sea desactivado por la presencia de sulfuro, requiriendo ser cambiado. Después de la condensación, el efluente del reactor es enviado al separador HP, y un estabilizador elimina el hidrógeno y otros gases ligeros disueltos. Además, dependiendo de la composición y precio del gas rico en hidrógeno, el gas flasheado del separador se puede recircular al reactor principal para obtener un mejor uso del hidrógeno fresco.



Figura 1-5. Diagrama básico del proceso industrial IFP [11].

#### 1.3.4.2 Procesos en fase vapor

#### 1.3.4.2.1 Proceso Bexane/DSM

El proceso DSM, también conocido como Bexane e introducido por Stamicarbon B.V. [15], opera a 370-400°C y 3.10<sup>6</sup> Pa. El benceno es casi completamente convertido a ciclohexano con una eficiencia superior al 99%, empleando dos reactores multitubulares conteniendo el primero un catalizador de Platino, y el segundo uno de Níquel (Figura 1-6). El calor de la reacción es usado para producir vapor a 10 atm. Para prevenir el deterioro del catalizador de Platino (u otro metal noble), el benceno empleado no debe de contener agua, por lo que se seca antes de su uso.

Además, en este proceso no se hace necesario la purificación del ciclohexano producido, ya que se forma una cantidad menor de subproducto. Por otro lado, el hidrógeno no tiene por qué ser 100% puro, puede contener inertes.

#### 1.3.4.2.2 Proceso Hytoray

El proceso Hytoray (Hydrogenation Toray) [10] se emplea un reactor adiabático con un catalizador basado en un metal noble. Se requiere un consumo de hidrógeno bajo en comparación con otros procesos.

Como se muestra en la Figura 1-7, se necesita un acondicionamiento del efluente del reactor, separándolo de la fase gaseosa. Finalmente, el producto se somete a una purificación en una columna estabilizadora.



Figura 1-6. Diagrama básico del proceso Bexane/DSM [15].



Figura 1-7. Diagrama básico del proceso Hytoray

#### 1.3.4.2.3 Proceso Arco

El proceso Arco opera a temperaturas entre 200 y 400°C, a presión entre 25 y 40.10<sup>6</sup> Pa, empleando una hidrogenación catalítica en fase vapor sobre un catalizador de metal noble [16]. Como se observa en la Figura 1-8, el benceno fresco es combinado con el hidrógeno fresco y el recirculado, siendo ambos precalentados antes de entrar al reactor. El diseño del reactor asegura la conversión completa del benceno empleando un reactor flujo pistón. Se elimina también la necesidad de recircular el ciclohexano para el eliminar de calor producido en el reactor mediante el uso de generadores de vapor.

A continuación, el efluente del reactor intercambia calor con la alimentación, y se enfría antes de entrar en el separador líquido-vapor. La mayoría del gas de hidrógeno es recirculado y el resto purgado. El líquido separado es enviado a un estabilizador donde los ligeros se separan y la corriente del fondo es producto puro.



Se estima que la vida útil del catalizador a través de este proceso y configuración puede ser como mínimo de 3 años.

Figura 1-8. Diagrama básico del proceso industrial Arco [16]

#### 1.3.4.3 Procesos fase mixta líquido-vapor

#### 1.3.4.3.1 Proceso BP

El proceso de hidrogenación BP (British Petroleum) contiene dos etapas con reactores de lecho fijo [10], como se puede observar en la Figura 1-9. La reacción en la primera etapa es controlada por líquido y vapor reciclado de la etapa segunda, lo que ofrece una buena recuperación de energía, con el beneficio añadido de que la tasa de recirculación del ciclohexano está entre unos límites aceptables. El efluente resultante en esta primera etapa alcanza un 95% de conversión a ciclohexano, mientras que en el segundo se completa, siendo prácticamente del 100% gracias a la inyección de una nueva corriente de hidrógeno. Sin embargo, las ventajas asociadas con la reducción en la presión y temperatura parcial de hidrogenación se compensan, ya que el reciclado implica que el segundo reactor complete antes la reacción de hidrogenación.



Figura 1-9. Diagrama básico del proceso industrial BP

#### 1.3.4.3.2 Proceso Arosat

Como se puede observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la alimentación fresca es ezclada con el recirculación interna de hidrógeno y benceno, siendo posteriormente cargados al reactor [10]. El gas purgado con alto contenido en hidrógeno con elevada pureza puede ser usado como corriente de gas ya pretratada de la unidad. La purga desde el bucle de reciclado de gas controla la acumulación de componentes ligeros en el sistema pudiendo ser éstos enviados la unidad de fuel gas de la planta.

Una mayor porción del alto calor exotérmico de la reacción es recuperable con el consiguiente subproducto de vapor. El producto es estabilizado para eliminar hidrocarburos ligeros introducidos con el compuesto de hidrógeno previo a ser enfriado y enviado para su almacenaje.

Los procesos mencionados han evolucionado con el paso del tiempo mejorando en la optimización de los recursos para obtener el máximo beneficio. En la actualidad, la mayoría de la producción se realiza en fase vapor a través de dos reactores en serie utilizando como catalizador Níquel. En el primer reactor se alcanza mayor velocidad de reacción y en el segundo reactor una conversión casi del 100% del benceno. Debido al azeótropo formado por el benceno y ciclohexano, la conversión completa es lo más recomendado debido a los costes que suponen la separación por destilación azeótropica.



Figura 1-10. Diagrama del proceso Arosat.

.

## 2 PRODUCCIÓN DE CICLOHEXANO VÍA HIDROGENACIÓN DEL BENCENO

E n este capítulo se describe con detalle cómo se produce la reacción principal de la hidrogenación de benceno para formar ciclohexano. Además, se describen los distintos catalizadores de uso industrial empleados para la catálisis de la reacción, su cinética (para uno de los catalizadores), y su constante de equilibrio. Por último se detallan y discuten los valores de las principales variables del proceso, siendo éste descrito en profundidad.

## 2.1 Química del proceso

La hidrogenación catalítica es una reacción reversible, altamente exotérmica, como se muestra a continuación:

$$C_6H_6 + 3H_2 \leftrightarrow C_6H_{12} \quad \Delta H_{500K} = -214 \text{ kJ/mol}$$
(2-1)

Por ello, el control de la temperatura y la presión es esencial para desplazar el equilibrio en favor de benceno o ciclohexano.

Esta reacción sigue un mecanismo compuesto por tres pasos [17]:

- 1) Adsorción disociativa del hidrógeno y la quimisorción del benceno
- 2) Hidrogenación del benceno
- 3) Desorción del ciclohexano

Debido a la exotermicidad de la reacción, se puede producir además de la reacción principal una reacción secundaria indeseable, la isomerización del ciclohexano a metilciclopentano. Para evitar que se produzca con la correspondiente pérdida de producto, es importante eliminar cuidadosamente el calor de reacción y mantener una temperatura límite superior, con un tiempo de permanencia exacto para evitar el equilibrio entre ciclohexano y metilciclopentano [18].

En la literatura se ha determinado que el equilibrio de isomerización entre el ciclohexano y metilciclopentano corresponde a una conversión de 68% a 200°C hasta llegar a un 83% a 300°C. Esto hace necesario seleccionar un catalizador que no favorezca esta reacción. Por ejemplo, con los sistemas basados en catalizadores de níquel, esta reacción aparece sobre los 250°C, con lo que se hace posible su uso en el presente proyecto ya que la temperatura límite superior está establecida en 227°C.

## 2.2 Catalizadores

El ciclohexano es el precursor de la caprolactama, la materia prima de nylon-6, como se ha mencionado anteriormente. También se ha mencionado el interés en la hidrogenación de benceno por la existencia de una cantidad excesiva de compuestos aromáticos en el queroseno, gasolina y diésel, ya que conduce a graves problemas de contaminación del aire. Debido a la difícil estabilización del anillo aromático por resonancia, la hidrogenación de benceno se ha usado como modelo de reacción para estudiar catalizadores para reacciones de hidrogenación, y existe una gran diversidad de catalizadores objeto de ser empleados.

Muchos complejos homogéneos se han utilizado como catalizadores para esta reacción, pero la separación resultó ser un problema común para la catálisis homogénea. Con respecto a los catalizadores heterogéneos para la hidrogenación de benceno a ciclohexano, se pueden clasificar como catalizadores metálicos basados en níquel, platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y cobalto. Entre ellos, los catalizadores basados en Ni y Pt sobre soportes tales como alúmina y diatomeas se han estudiado ampliamente y son utilizados en los procesos comerciales [19]. A pesar de que el Pt es más activo que el Ni, es más económico elegir como catalizador Ni,

por lo que ha sido el más empleado y, por tanto, elegido para el modelo del presente proyecto.

Por otro lado, es bien conocido el envenenamiento de catalizadores metálicos por trazas de azufre [20]. La composición de azufre en la alimentación debe mantenerse por debajo de 1 ppm. Los catalizadores de metales nobles pueden tolerar algo más de azufre, como por ejemplo un catalizador de platino, que es capaz de aceptar alimentaciones con hasta 300 ppm. Una posible vía es la hidrogenación en presencia de una cantidad de nitrógeno en la corriente de alimentación de H<sub>2</sub> para evitar los efectos perjudiciales de azufre y para suprimir la isomerización de ciclohexanos a ciclopentanos. La cantidad de nitrógeno necesario para suprimir la isomerización a ciclopentanos y para reducir la isomerización inducida por el azufre se ha estudiado ser de al menos 5 ppm. No se han observado efectos perjudiciales en la adición de grandes cantidades de nitrógeno, pero el límite superior práctico en el contenido de nitrógeno es de aproximadamente 15.000 ppm [21].

El monóxido de carbono es también mencionado como un veneno para catalizadores de níquel, ya que pueden envenenar a los catalizadores de forma reversible. En este caso, el monóxido de carbono se adsorbe en los sitios activos de la superficie del catalizador de níquel, lo que reduce su actividad. Dependiendo de la concentración de monóxido de carbono en la fuente de hidrógeno, el catalizador de níquel puede desactivarse rápidamente.

Tras la desactivación del catalizador, éste puede ser regenerado por calentamiento a una temperatura de 220°C a aproximadamente 260°C. Este proceso de regeneración no se puede completar en la presencia de benceno o ciclohexano, ya que las temperaturas requeridas para la regeneración tienden a promover la formación de grandes cantidades de productos de craqueo no deseados. Debido a los inconvenientes asociados, la mayoría de los procesos de hidrogenación de benceno convencionales están diseñados para limitar o evitar la desactivación de los catalizadores.

Con el fin de prevenir o limitar la desactivación de los catalizadores de níquel usados comúnmente en procedimientos de hidrogenación de benceno, la mayoría de los procesos convencionales requieren que se utilice una fuente de hidrógeno de alta pureza. Se pueden obtener fuentes de hidrógeno relativamente pura a partir de un reformador de vapor, y tales corrientes de hidrógeno contienen típicamente aproximadamente 96% moles de hidrógeno, sobre 4% moles de metano, y menos de aproximadamente 10 ppm de monóxido de carbono y otras impurezas. Incluso con tales bajos niveles de monóxido de carbono, estas corrientes de hidrógeno deben, todavía a menudo, purificarse adicionalmente para reducir los niveles de monóxido de carbono a menos de aproximadamente 1 ppm antes de su uso.

Fuentes menos puras de hidrógeno están disponibles a partir de craqueo al vapor, reformado catalítico, e hidroalquilación. Las corrientes de hidrógeno obtenidas a partir de estas fuentes contienen aproximadamente de 10% a aproximadamente 80% moles de hidrógeno, comprendiendo el resto de impurezas tales como metano, otros hidrocarburos ligeros, y/o monóxido de carbono. El nivel de monóxido de carbono en corrientes de hidrógeno de estas fuentes a menudo es tan grande como aproximadamente 5.000 ppm. Este hecho a menudo impide el uso de estas fuentes de hidrógeno en los procesos de hidrogenación de benceno convencionales.

En definitiva, es necesario un catalizador para la hidrogenación de benceno a ciclohexano que opere usando una pureza inferior [20], y por lo tanto, una fuente menos costosa de hidrógeno que no se desactive debido a la presencia de monóxido de carbono u otras impurezas en la fuente de hidrógeno, y promueva la hidrogenación de benceno sin contribuir a la formación de una cantidad significativa de productos de craqueo, tales como metilciclopentano.

Además, es importante realizar una correcta elección del soporte. Para ello se debe tener en cuenta los siguientes requisitos elementales [22]:

- La inactividad debe ser apropiada con respecto a las reacciones secundarias tales como SiO<sub>2</sub> y Diatomita.
- Suficiente porosidad para una buena impregnación.
- Resistencia a la tensión mecánica

En cuanto a catalizadores de níquel comercializados en la industria para la hidrogenación de benceno, puede resultar que no contengan sólo níquel. Comúnmente, el catalizador comprende níquel y cobre aunque también puede comprender opcionalmente cromo, manganeso, hierro, cobalto, zinc, molibdeno, estaño, o
combinaciones de los mismos. Preferiblemente, dichos catalizadores comprenden aproximadamente entre 22 - 28% en peso de níquel, 2 - 6% en peso de cobre, y 0 - 3% en peso de cromo, manganeso, hierro, cobalto, zinc, molibdeno, estaño, o mezclas de los mismos. El soporte preferiblemente para estos catalizadores suele comprender alúmina o sílice.

En la bibliografía se han encontrado estudios entre catalizadores donde variaba la proporción en peso en níquel, el soporte y la preparación para evaluar su efectividad ante un proceso en el que la corriente de hidrógeno contiene impurezas. El estudio fue realizado en un reactor tubular de acero inoxidable con camisa. El catalizador compuesto por 24% de níquel y 4,5% cobre sobre un soporte de alúmina demostró que no afectaba negativamente a su actividad la adición de etileno, monóxido de hidrógeno, metano o carbono a la alimentación. El catalizador continuó promoviendo alta hidrogenación y conversión de benceno, así como la producción mínima metilciclopentano. Éste fue además preparado utilizando la técnica estándar de impregnación. El soporte se humedeció con una solución acuosa de nitratos de níquel y cobre, se secó y luego se calcinó para descomponer los nitratos a los correspondientes óxidos de níquel y cobre. Finalmente contaba con una superfície de 68 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poro de 0,40 cc/g.

Pero no es el único catalizador idóneo para este proceso, ya que los catalizadores basados en Rh y en Ru se consideran actualmente como catalizadores altamente eficaces para la hidrogenación de benceno a ciclohexano y por tanto son objeto de investigación. Del mismo modo, se han realizado estudios sobre nano catalizadores bimetálicos y se han aplicado también como catalizadores en la industria. Algunos de los catalizadores estudiados y empleados son, Pd-Rh, La-Ni, Pt-Pd, Pt-Rh, Pt-Co, Pt-Ni, Rh-Ni, y Au-Pd [23].

Al igual como en el caso de las aleaciones de Ni, se han realizado estudios entre catalizadores bimetálicos, Pt-Co y Pt-Ni y sus correspondientes mono metálicos para la hidrogenación de benceno. El estudio se realizó a una temperatura relativamente baja (343K) y presión atmosférica. El catalizador bimetálico Pt-Co fue el que mostró un rendimiento mucho mejor para la hidrogenación de benceno. Los estudios se realizaron en reactores por lotes y de flujo. La preparación de los catalizadores fue realizada por el método de la impregnación.

Es conocido que los catalizadores bimetálicos a menudo muestran propiedades que son claramente diferentes de los correspondientes catalizadores mono metálicos. Es evidente que las propiedades catalíticas de nano catalizadores bimetálicos también dependen altamente de la composición de sus componentes, además de otros factores tales como la morfología, tamaño y nano estructura. Los nanos catalizadores bimetálicos exhiben actividad catalítica distinta, incluyendo la mejora de las actividades de hidrogenación, selectividad, y la estabilidad en procesos catalíticos en comparación con su correspondiente nano catalizador mono metálico.

Los catalizadores bimetálicos Pt-Co o Pt-Ni pueden reducirse más fácilmente que los catalizadores de Co o Ni mono metálico. En consecuencia, el número de sitios activos es mayor en los catalizadores bimetálicos para la quimisorción del H<sub>2</sub>. El catalizador de Co mono metálico por sí solo no es un buen catalizador para la hidrogenación de benceno porque los metales Co no adsorben y disocian las moléculas de hidrógeno con eficacia. Sin embargo, los catalizadores mono metálicos de Ni tienen una mayor capacidad. Alguno de los factores que contribuyen a aumentar la actividad del Co en la aleación bimetálica de Pt-Co es que la presencia de Pt facilita la reducción de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y conduce a un aumento en el número de sitios de metal. Además el Pt es un catalizador eficaz para la adsorción y disociación de hidrógeno, por lo que puede proporcionar hidrógeno atómico a los sitios de metal Co para la hidrogenación [19].

Finalmente, a pesar de los resultados alcanzados en los estudios en cuanto a mejor actividad catalítica en la hidrogenación de benceno para catalizadores nobles tales como platino o aleaciones bimetálicas Pt-Co, se tuvo en cuenta para la selección del Ni como catalizador del presente proyecto las diferencias de inversión económica entre los diferentes catalizadores.

## 2.3 Cinética de la reacción

La etapa controlante es la hidrogenación del benceno. En esta etapa se van adicionando hidrógeno a hidrógeno, resultando concretamente en el paso de la adición del quinto hidrógeno la formación del ciclohexilo, la barrera de mayor energía de activación (104 KJ/mol), más alejada del equilibrio y por tanto la etapa de velocidad determinante [17].





Algunos modelos cinéticos que se encuentran en la literatura asumen la adsorción no competitiva entre hidrógeno y compuestos aromáticos. Sin embargo otros estudios argumentan que la adsorción de H podría impedir localmente la adsorción de benceno, y viceversa.

La cinética de hidrogenación de benceno se ha estudiado sobre un catalizador de Ni en el que se consideraba la asunción de no competitividad entre la adsorción del hidrógeno y benceno. La energía de activación [24] según la literatura determinada fue de 56,4 KJ/mol.

La cinética de la reacción fue determinada bajo el estudio en fase gas y temperaturas desde 60-90 °C y distintas presiónes parciales para el hidrógeno (1,3-3,95 atm) y benceno (0,09-0,4atm) respectivamente [25]. La cinética se puede simplificar mediante la ecuación (2-2):

$$-r_B = \frac{k K_B p_B p_H}{(1 + K_B p_B).(p_B + p_H)}$$
(2-2)

Siendo:

k: constante cinética de la reacción

p<sub>H:</sub> presión parcial de hidrógeno

p<sub>B</sub>: presión parcial de benceno

K<sub>B</sub>: constante de equilibrio de adsorción de benceno

La dependencia de la constante cinética y de adsorción de benceno en el equilibrio de la temperatura se puede constantar en las siguientes ecuaciones:

$$k = 122,11. e^{\left(\frac{-6038,65}{T}\right)}$$
$$K_B = 788. e^{\left(\frac{-3019,32}{T}\right)}$$

Por tanto, la velocidad de reacción se ve favorecida al elevar la temperatura mientras cómo se verá en la siguiente sección del capítulo, temperaturas inferiores desplazarán el equilibrio hacía la producción de ciclohexano.

### 2.4 Constantes de equilibrio

Como se ha comentado anteriormente, la hidrogenación del benceno para producir ciclohexano es una reacción exotérmica. Industrialmente se lleva a cabo en distintas condiciones según la fase en la que se realice, según se ha visto en la sección 2.1. Como es altamente exotérmica, a temperaturas elevadas la conversión está limitada por el equilibrio químico. Dado que la constante de velocidad de reacción aumenta con la temperatura, es necesario balancear las necesidades de la termodinámica y la cinética de la reacción en el diseño de los reactores.

Este hecho ha centrado la atención en la determinación de las constantes de equilibrio [26] [27], las cuales sólo son función de la temperatura:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_{rx}^{0}}{RT}\right)$$
(2-3)

donde  $\Delta G_{rx}$  es el cambio de energía libre de Gibbs en condiciones estándar de reacción, y se puede obtener por integración de van't Hoff a través de la siguiente reacción:

$$lnK_p = \int \frac{\Delta H_{rx}^0}{RT^2} dT + J \tag{2-4}$$

El calor de reacción en condiciones normales se obtiene a través del cambio de capacidad de calor estándar isobárico de la reacción:

$$\Delta C p^{0}_{rx} = \sum_{i} v_{i} \Delta C p^{0}_{p,i}$$
(2-5)

por integración de la ecuación de Kirchhoff:

$$\Delta H_{rx}^{0} = \int \Delta C p_{rx}^{0} dT + I \qquad (2-6)$$

La capacidad calorífica isobárica de los gases ideales se puede obtener de la siguiente correlación:

$$\frac{C_p^{\ 0}}{R} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$$
(2-7)

El valor de las constantes I y J es integrado evaluado a una T de 298,15 K donde,  $\Delta H_{rx}^{0}$  y  $\Delta G_{rx}^{0}$  se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_{rx}^{0} = \sum_{i} v_i \Delta H^{0}_{f,i} \tag{2-8}$$

$$\Delta G_{rx}^{\ 0} = \sum_{i} v_i \Delta G^{0}{}_{f,i} \tag{2-9}$$

La entalpía  $\Delta H^0_{f,i}$  y energía libre de Gibbs  $\Delta G^0_{f,i}$  son tabuladas en la Tabla 2-1 para los reactivos y productos presentes en la reacción en condiciones normales.

Sustancia	$v_i$	$\Delta H^{0}_{f,i}$	$\Delta G^{0}_{f,i}$	Α	В	С	D
		[KJ/mol]	[KJ/mol]		x10 <sup>3</sup>	x10 <sup>6</sup>	x10 <sup>-5</sup>
C6H6	-1	82,930	129,665	-0,206	39,064	-13,301	-
C6H12	1	-123,140	31,920	-3,786	63,249	-20,928	-
H2	-3	0	0	3,249	0,422	-	0,083
	$\sum v_i$	-206,07	-97,745	-13,417	22,919	-7,627	-0,249

Tabla 2-1. Parámetros de componente puro para la hidrogenación de benceno

Finalmente, el resultado es el siguiente:

$$\ln Keq = -13,417\ln T + 1,14595x10^{-2}T - 1,27117x10^{-6}T^2 - \frac{12450}{T^2} + \frac{2,1818910^4}{T} + 39,5297$$
(2-10)



Figura 2-2. Representación de la constante de equilibrio respecto de la temperatura.

En cuanto a la conversión de equilibrio, teniendo en cuenta la relación de la constante de equilibrio y la fugacidad de los distintos componentes, se tiene:

$$Ke = \frac{\nu_{C_6H_{12}}, y_{C_6H_{12}}}{(\nu_{H_2}, y_{H_2}p_T)^3, \nu_{C_6H_6}, y_{C_6H_6}}$$
(2-11)

Se asumirán las siguientes aproximaciones de cálculo para los coeficientes de fugacidad:

$$v_{H_2} = 1;$$
  $\frac{v_{C_6H_{12}}}{v_{C_6H_6}} = 1,13$  (2-12)

donde  $y_{C_6H_{12}}$ ,  $y_{C_6H_6}$ ,  $y_{H_2}$  representan las fracciones molares de ciclohexano, benceno e hidrógeno a la salida del reactor, respectivamente, y  $P_T$  es la presión total del reactor.

Para el cálculo de las composiciones a la salida, se realiza un balance de los distintos compuestos partiendo de la producción molar de ciclohexano,  $FC_6H_{12}$  (mol/h), y la conversión (x) alcanzada en el reactor:

$$F_{C_6H_6} = \frac{F_{C_6H_{12}}}{x}(1-x) \tag{2-13}$$

El caudal molar de hidrógeno a la salida se expresa en función de la relación molar (RM) H:B, y el consumo estequiométrico del hidrógeno en la reacción:

$$F_{H_2} = \left(\frac{RM}{x} - 3\right) \cdot F_{C_6 H_{12}}$$
(2-14)

Para conocer el caudal molar de inertes a la salida del reactor, se realiza un balance teniendo en cuenta la fracción de los mismos en la corriente de gas introducida con el hidrógeno al proceso, 2,5%:

$$F_{inertes \ alimentados} = 0,025. F_G \tag{2-15}$$

donde  $F_G$  es la corriente molar total de gas introducida y  $F_E$  el caudal en exceso de hidrógeno introducido. Para calcular dichos caudales es necesario realizar un balance sobre la corriente de hidrógeno:

$$F_{H_2} = 3F_{C_6H_{12}} + F_E = 0,975.F_G \tag{2-16}$$

$$0,975.F_G = 3F_{C_6H_{12}} + y_{pH_2}.(F_E + 0,025F_G)$$
(2-17)

Siendo el caudal molar de la corriente gaseosa total tras sustituir F<sub>E</sub>:

$$F_G = \frac{3P_C \cdot (1 - y_{pH_2})}{0.975 - y_{pH_2}}$$
(2-18)

Aparecen nuevas incógnitas, tales como  $y_{pH2}$ , la fracción de hidrógeno en la corriente de recirculación que se calculará a través de un balance en los moles introducidos en el sistema en la recirculación tras realizar la purga:

$$R_G. y_{pH_2} = \left(\frac{F_{C_6H_{12}}}{x}\right). RM - 0.975. F_G$$
(2-19)

Por tanto, los moles de inerte a la salida del reactor tras sustituir el caudal de recirculación:

$$0,025. F_G + (1 - y_{pH_2}). R_G = \left(\frac{1 - y_{pH_2}}{y_{pH_2}}\right). \left(\frac{RM}{x} - 3\right). F_{C_6H_{12}}$$
(2-20)

Se puede calcular finalmente el caudal total a la salida del reactor con la suma de los caudales molares de hidrógeno, benceno, ciclohexano e inertes:

$$F_{T} = F_{C_{6}H_{12}} \cdot \left(\frac{1}{X}\right) \cdot \left(\frac{RM}{x} - 3\right) \cdot \left(\frac{1}{y_{pH_{2}}}\right)$$
(2-21)

Tras calcular las fracciones molares e introduciendo las expresiones de las mismas en [2-12], se obtiene una expresión en la que se relaciona la Ke con la Xe:

$$Ke. P_T^{3}. 1,13 = \frac{X_e}{1 - X_e} \left[ \frac{y_{ph_2} - 3X_e + RM}{(RM - 3X_e). y_{ph_2}} \right]$$
(2-22)

A través de la expresión deducida se podrá conocer la evolución de las condiciones de equilibrio para los distintos valores de las variables de estudio.

En un trabajo detallado en la bibliografía [27], se estudió el efecto de condiciones más severas de operación. El estudio se centró en tres variables de operación, la presión, la temperatura, y la relación molar de alimentación (RM) hidrógeno a benceno en esta reacción, usando la aproximación de gas ideal. Tal como detalla el estudio y se puede comprobar en las Figuras 2-3,2-4 y 2-5, los resultados se muestran de acuerdo con el principio de Le Châtelier, mostrando que la conversión se incrementa al disminuir la temperatura, incrementar la presión, incrementar la RMI, o incrementar la pureza del hidrógeno alimentado.



Figura 2-3. Representación de la conversión de equilibrio frente a la temperatura para una relación molar de 3, con presión de 30, 35 y 40 bar.



Figura 2-4. Representación de la conversión de equilibrio frente a la temperatura para una relación molar de 6, con presión de 30, 35 y 40 bar.



Figura 2-5. Representación de la conversión de equilibrio frente a la temperatura para una relación molar de 25, con presión de 30, 35 y 40 bar.

## 2.5 Efectos de las variables del proceso

El modelo de simulación se basará en la configuración del proceso de plantas reales en fase vapor. Las principales variables de las plantas que operan con catalizadores de Níquel quedan resumidas en la Tabla 2-2.

Variable	Valor
Temperatura, K	400
Presión, atm	30-35
Velocidad espacial,h <sup>-1</sup>	1-10
Proporción molar benceno-hidrógeno	2.1
a la entrada del reactor	5.1
Conversión Benceno	99,9%
Selectividad %	100



Las condiciones de operación hacen posible el empleo de Níquel como catalizador ya que la temperatura de operación empleada no llegará a 250°C, temperatura, tal como se vio en el apartado 2.2, en la que aparece la isomerización para hidrogenación de benceno catalizada con níquel. En los procesos en fase vapor en los que se emplea otros catalizadores y que se alcanzan temperaturas de reacción más elevadas, se consigue a través de tiempos de residencia pequeños que no se equilibre de la isomerización entre ciclohexano y metilciclopentano.

Teniendo presente los principales valores de las variables del proceso, se estudiará el efecto de tres variables fundamentales en el sistema las cuales serán temperatura, presión y relación molar. La presión variará entre 10-40 atm, la temperatura como se indicó no excederá de 250 °C y aunque la relación molar H:B utilizada frecuentemente en el proceso Arco es la estequiométrica, es posible emplear ratios 5:1, 8:1 y 25:1 como límite [26].

## 2.6 Descripción del proceso industrial

La producción de ciclohexano por hidrogenación de benceno es un proceso que se ha realizado a escala industrial durante varias décadas, habiendo sufrido cambios significativos debido a los buenos resultados experimentales en cuanto a fase en la que operar, condiciones de operación, tecnología, materiales y catalizadores. Sin embargo, desde la década de 1980, la mayoría de la producción industrial de ciclohexano sigue un proceso similar al que se describe a continuación, y se muestra en la Figura 2-6.

Una corriente de gas rica en  $H_2$  con una cantidad mínima de impurezas, tales como sulfuro o monóxido de carbono tras un proceso de purificación para evitar el envenenamiento del catalizador, es comprimido y combinado con una corriente de benceno líquido que también haya tenido que pasar por una columna de destilación extractiva previa a la hidrogenación para eliminar los hidrocarburos ligeros procedentes del reformado.

La mezcla de las corrientes es precalentada hasta la temperatura deseada de reacción y pasado por un reactor de lecho catalítico para formar ciclohexano. El reactor empleado en este proceso es de lecho fijo, a través de del cual se hace pasar la corriente reaccionante. Existen patentes de reactores para la producción de ciclohexano a través de la hidrogenación de benceno en fase gas [13] [28], en los que en el diseño se pueden encontrar reactores tubulares multietapa. En el diseño han tenido en cuenta la exotermicidad de la reacción e inhibición de productos secundarios, disponiendo el catalizador empacado en los tubos y en el que el agua circula por la carcasa para eliminar el calor de la reacción por medio de la generación de vapor. Además el catalizador empleado debe tener un alto grado de actividad de hidrogenación porque la conversión del benceno debe ser casi completa para satisfacer las especificaciones.

El vapor que sale del primer reactor está más caliente (500K) que el que entró debido a ser la reacción exotérmica. El producto del reactor se utiliza para precalentar la alimentación y realizar en pequeña escala, una integración energética de la planta. Posteriormente dicha corriente se introduce en el segundo reactor donde tiene lugar la conversión completa del benceno. El producto, vapor a 433K, se utiliza para precalentar la alimentación al primer reactor. Tras esta segunda etapa de integración energética, el producto es refrigerado mediante un conjunto de cuatro intercambiadores de calor con agua y es llevado a un separador, donde a una temperatura de 40°C comienza la purificación del producto con la separación de la corriente de líquido y la corriente de gas. La corriente de gas es purgada, el hidrógeno en exceso se separa del resto de gases, se comprime y recircula a la alimentación. La corriente de líquida es llevada a una columna de destilación donde previa a su introducción en la columna es precalentada con la corriente de fondo con el fin de facilitar la separación de los gases disueltos y ciclohexano.

El agua utilizada para la refrigeración de los reactores y la del producto final en los intercambiadores será agua calderas, la cual sufrirá un incremento de temperatura de 30 a 120°C y cuyo vapor generado será de baja presión, con una presión de salida de 2 bar.

El material de los equipos será de acero inoxidable debido a la presencia de benceno en algunos equipos del proceso y a las condiciones de operación, donde la temperatura y presión son elevadas. En caso de menor presión de operación como es el caso del separador, el material empleado será de acero al carbono.



Figura 2-6. Diagrama del proceso de hidrogenación de benceno modelado

# **3 MODELADO DEL PROCESO EN ASPEN HYSYS**

n el presente capítulo se describe con detalle cómo se ha llevado a cabo el modelado y simulación de la producción de ciclohexano a través de la hidrogenación de benceno en el programa de simulación Aspen Hysys. Se comenzará con la descripción de las especificaciones de las materias primas empleadas en el proceso. A continuación se hará un resumen del diseño de cada uno de los equipos en la simulación y por último se mencionará la integración energética presente en la planta.

## 3.1 Introducción

El proceso de obtención de ciclohexano a través de la hidrogenación del benceno se ha descrito a grandes rasgos en el capítulo anterior. En este capítulo se va a seguir profundizando en la descripción del proceso así como mostrar su modelado y su simulación mediante Aspen Hysys 8.0.

En la literatura sobre la hidrogenación de benceno para obtener ciclohexano se pueden encontrar diferencias en cuanto a fase operacional, catalizadores empleados o formas de eliminación del calor generado. Sin embargo, todos siguen un mismo esquema general: compresión, reacción, separación, purga, recirculación y destilación. Para la implementación del modelo se hará uso de este esquema básico, en el que se tendrá en cuenta los datos encontrados en la literatura sobre los más utilizados en la industria.

En la simulación se parte de unos datos determinados según el modelo que proporciona Aspen Hysys para cada equipo y que serán necesarios para la correcta simulación de la planta. Además el programa solicita unos datos que corresponden a los grados de libertad para cada uno de los equipos.

## 3.2 Definición de la planta a modelar

### 3.2.1 Producción a capacidad nominal

La planta se diseña para una capacidad nominal propuesta de 150.000 tn/año. Teniendo en cuenta que se especifica una conversión de 99,9%, es necesario 139.356 tn/ año de benceno. El hidrógeno estequiométrico necesario será de 10.705 tn/año sin embargo tal como se especificó en la sección 2.5, es frecuente que se establezcan relaciones molares mayores para el hidrógeno. Para un exceso del 20% de hidrógeno fresco, se estableció una relación molar a la entrada del primer reactor de 6:1 y en el segundo de 25:1.Teniendo en cuenta el exceso, la cantidad de hidrógeno necesario ascenderá a 12.846 tn/año.

La corriente de purga estará compuesta en su mayoría por los inertes de la reacción,  $N_2$  y  $CH_4$ , los cuales se introducen en la corriente gaseosa de la alimentación de  $H_2$ . Dicha corriente contiene una fracción molar en inertes de 2,5% compuestas en su mayoría por metano, nitrógeno y una pequeña cantidad de hidrógeno. En total, sumarán un total de 3.030,2 tn/año.

Estos flujos de corriente se calculan en el modelo durante el diseño de la planta para cumplir las condiciones que se fija en el apartado de especificaciones.

### 3.2.2 Descripción de la planta y diagrama de flujo

La planta en el que se va a llevar a cabo la simulación de la producción se basa en la recopilación de información sobre procesos comerciales en fase vapor. Dicho proceso está compuesto de los equipos necesarios para llevar a cabo los procesos básicos de reacción y separación.

Primero, el benceno alimentado a la planta puede provenir de las siguientes fuentes [29]:

- Reformado catalítico de nafta
- La desalquilación de tolueno

- La recuperación de la gasolina de pirólisis planta de etileno, horno de coque
- Desproporción selectiva de tolueno

En el apartado 1.3.3 ya se discutió la importancia de la eliminación del benceno del reformado catalítico de la nafta por restricciones medio ambientales. Para separar el benceno procedente de la nafta es necesaria una destilación extractiva debido a la proximidad entre los puntos de ebullición de los hidrocarburos. De esa forma se consigue la separación del benceno e hidrocarburos ligeros. En la alimentación se encuentra en estado líquido y condiciones normales, 25°C y presión atmosférica.

Las especificaciones del benceno para uso industrial [30] pueden resumirse en la Tabla 3-1.

Componente	Especificación	Unidades
Pureza mínima	99,85	% p/p
No aromáticos	0,15	% p/p
Tolueno	0,05	ppm
Sulfuro	1	ppm
Nitrógeno	0,1	ppm

Tabla 3-1. Composición del benceno comercial

Se comprueba que el contenido de sulfuro en el benceno de uso industrial contiene el mínimo sulfuro para evitar el envenenamiento de los catalizadores metálicos utilizados en este proceso. El tolueno reacciona con el hidrógeno produciendo metilciclohexano, pero debido a la cantidad tan pequeña (<1ppm) arrastrada con el benceno tras la destilación extractiva, se considerará su comportamiento como el resto de componentes en cantidades ppm que actúan como inertes en el proceso. En la simulación se realizará la simplificación de considerar la entrada de benceno como único componente puro.

En cuanto al hidrógeno, su uso en la producción petroquímica está aumentando continuamente en variedad, en el volumen y tipo de operaciones. A menudo se requiere corrientes de hidrógeno sustancialmente libres de ciertas impurezas. El hidrógeno comercial de alta pureza se puede emplear como reactivo, pero es por lo general demasiado caro para esta utilización. Hay comúnmente una serie de mezclas gaseosas ricas en hidrógeno disponibles en las refinerías de petróleo. Estas mezclas gaseosas que contienen proporciones variables de hidrocarburos normalmente gaseosos, especialmente metano y etano, pueden emplearse en la hidrogenación de benceno ya que no tienen tendencia sustancial a permanecer en el ciclohexano como impurezas. Sin embargo, los hidrocarburos que contienen 8 átomos de carbono también están generalmente presentes, y estas impurezas tienden a permanecer en el ciclohexano, reduciendo de este modo su pureza y valor de mercado. En la fabricación de ciclohexano de elevada pureza, es deseable disponer de un gas rico en hidrógeno que es sustancialmente desprovisto de hidrocarburos, al menos en la medida en que el contenido total de tales hidrocarburos no excede de aproximadamente 0,011 por ciento en moles del gas [31]. Para eliminar dichos hidrocarburos se emplean sistemas de absorción. Las especificaciones para el H<sub>2</sub> industrial [32] según su uso se pueden resumir en la Tabla 3-2.

Límites característicos	Aplicaciones generales industriales	Fuel, hidrogenación	Instrumentación analítica	Semiconductores analíticos y aplicaciones especiales
H <sub>2</sub> mínimo %	99,95	99,99	99,995	99,999
CO <sub>2</sub>	10	0,5	-	-
СО	10	1	-	-
O <sub>2</sub>	10	5	1	1
Nitrógeno	10	25	2	2
Metano	10	5	0,5	1

Tabla 3-2. Especificación de la composición del hidrógeno comercial según el uso. Unidades en ppm (v/v) excepto que se indique otra unidad.

De igual forma se comprueba el contenido de los inertes y la cantidad mínima de CO reducida a 1 ppm para evitar el envenenamiento de los catalizadores. En la simulación se tendrá en cuenta una corriente de gas rico en hidrógeno a un nivel de pureza algo inferior aunque con la cantidad de impurezas simplificadas en dos componentes mayoritarios, nitrógeno y metano. Las fracciones molares de los componentes simulados serán: 97,5% H<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub> y 0,5% N<sub>2</sub>.

El benceno se mezcla con el  $H_2$  fresco comprimido y la corriente del  $H_2$  recuperado y comprimido tras la purga. Con esta mezcla se compone la alimentación al primer reactor que se precalienta a través de un tren de intercambiadores con las corrientes de salida de los reactores hasta la temperatura de reacción.

Variable	Reactor 1	Reactor 2	
Temperatura, K	398	414,9	
Presión, atm	32,7	32,7	
Proporción molar benceno-hidrógeno	6:1	25.1	
a la entrada del reactor	0.1	23.1	
Conversión %	87%	99%	
Selectividad %	100	100%	

Tabla 3-3 .Principales valores de variables presentes en el primer reactor para la obtención de ciclohexano.

Las condiciones para la operación del reactores en la simulación son las mostradas en la Tabla 3-3. Como se indica en la tabla, en el proceso, la temperatura del intercambiador de calor previo a la entrada al primer reactor debe fijarse en 125°C para precalentar la alimentación al reactor. La temperatura de salida es establecida en 227°C para asegurar la no conversión a través de la isomerización a metilciclohexano. Tras el intercambio de calor de la corriente de salida con la alimentación, se introduce en el segundo reactor a una temperatura de 141,9°C. En este reactor se alcanza una mayor conversión aunque a una velocidad de reacción más lenta ya que se establece como límite de temperatura de salida 160° C. Las presiones de las bombas y compresor han de ser tales que contando con las pérdidas de carga, la presión de entrada al reactor sea aproximadamente 33 atm. Un valor estequiométrico entre H:B como ratio de alimentación es típicamente utilizado. Sin embargo el ratio de alimentación puede ser 5:1, 8:1 y 25:1 como límite. En la presente simulación se estableció un ratio 6:1 con sólo un exceso de 20% en la corriente de hidrógeno fresco. Debido al exceso introducido en el primer reactor y a la cantidad no elevada de benceno sin reaccionar, la relación estequiómetrica presente en el segundo reactor es de 25:1.

En el reactor se produce una pérdida de carga de entre 1 y 1,02 atm. Para el modelado se estableció en 1,02 atm el valor de esta pérdida de carga.

A continuación, la corriente de salida del segundo reactor tras precalentar la alimentación pasa por un tren de intercambiador de calor para enfriarse y posteriormente por un separador flash. Esta separación se realiza a 40°C y 25,66 atm para optimizar la recuperación de ciclohexano por fondos. De ese modo, se separa el producto de los inertes gaseosos, los cuales son purgados para evitar su acumulación en el reactor y separar el  $H_2$  en exceso introducido. Con la corriente de purga se ajusta por tanto el caudal molar de entrada al reactor. Se estableció una corriente de purga del 18% del caudal de gases separados en el separador flash. Con ello se establece el caudal de entrada al primer reactor de 1592 kmol/h con un 8,64% p/p de inertes. Estas condiciones se establecieron después de realizar pruebas con el simulador de Aspen Hysys. La corriente de gas tras el separador Flash es comprimido para de nuevo recircular la corriente rica en hidrógeno. La purga se mezcla con el producto para ser separada de éste finalmente en la columna de destilación. Con esta configuración se consigue la no acumulación de inertes en el proceso, evitar la pérdida de ciclohexano y benceno no reaccionado por la purga y la correcta operación en la columna de destilación. El exceso de  $H_2$  recuperado tras la compresión y purga, se mezcla con la alimentación fresca de  $H_2$  y posteriormente con la alimentación fresca de benceno. La fracción de hidrógeno presente en la corriente de reciclo es un 86% v/v.

La totalidad del benceno ha sido convertido evitando así la separación del azeótropo formado por el benceno y ciclohexano en una posterior destilación azeotrópica.

Finalmente, la Figura 3-1 muestra una captura del modelo descrito, introducido en la herramienta Aspen Hysys.



Figura 3-1. Captura del modelo desarrollado en Aspen Hysys.

## 3.3 Diseño de la planta para la capacidad nominal

En este apartado se definen inicialmente las condiciones de entrada y salida de las distintas materias primas secundarias necesarias. A continuación se explica la metodología seguida para implementar la planta en Aspen Hysys y se detalla el diseño de los distintos equipos.

## 3.3.1 Datos de partida

El principal dato de partida para el diseño de la planta, es la capacidad de producción nominal de 150.000 tn/año de ciclohexano. Una vez fijado éste caudal de producción y con las especificaciones mencionadas en el apartado anterior se pueden calcular el caudal de la corriente de servicio.

En este sentido, el agua de enfriamiento (CW), que es el agua utilizada para la refrigeración de los reactores y la del producto final en los intercambiadores será agua de refrigeración, la cual sufrirá un incremento de temperatura de 20 a 80 °C y cuyo vapor generado será de baja presión, con una presión de salida de 4 bar.

El resto de los datos necesarios para los balances de material y energía los obtiene directamente el software para las condiciones calculadas y las bases de datos contenidas en el programa.

## 3.3.2 Metodología

El diseño de la planta se va a basar en la metodología basada en Aspen Hysys. El programa es capaz de diseñar los equipos especificando sólo las condiciones de las corrientes de entrada y salida de los mismos.

Se pretende llevar a cabo la simulación, en la medida de lo posible, configurando los equipos de la planta utilizando los datos de partida y suposiciones expuestas. Para equipos complejos, como la columna de destilación, su configuración se basará en datos encontrados en la bibliografía para plantas similares y se analizarán como estos datos se ajustan a la simulación. Los equipos, al igual como las corrientes, se van añadiendo en la simulación en el mismo orden en el que aparecen en el proceso de producción.

Los pasos a seguir para la realización del modelado son los siguientes:

1. Compuestos añadidos a la simulación: se añaden en el apartado de *Components Lists* todos los componentes que van a parecer en la planta a lo largo del proceso. Estos compuestos se recogen en la Tabla 3-4.

Componente	
Benceno	
Hidrógeno	
Metano	
Nitrógeno	
Ciclohexano	

Tabla 3-4. Compuestos añadidos a la simulación

2. Elección del método termodinámico: Esta elección dependerá de los componentes que forman el proceso y de los rangos de presión y temperatura en los que se opera. Es una elección crucial ya que una errónea selección del método termodinámico puede llevar a errores en la estimación de las propiedades de las sustancias que conlleve desajustes importantes en el cálculo global del proceso [33]. En este caso el método termodinámico elegido es el Peng-Robinson, método adecuado ya que no se necesita ningún parámetro de interacción binaria y es tomada la consideración de no idealidad de la fase vapor.

El simulador de Aspen Hysys cuenta con bases de datos de sustancias puras, mezclas multicomponentes así como de métodos estimativos para poder aplicar el método termodinámico seleccionado y calcular las propiedades necesarias para llevar a cabo los balances de materia y energía.

Conviene comprobar que el método termodinámico escogido predecirá con acierto las propiedades y

comportamiento de los componentes en la simulación. Para ello se puede hacer uso de la herramienta que proporciona Aspen Hysys en el que se provee información sobre aplicaciones o componentes específicos que se utilizará en la simulación así como rango de variables tales como temperatura y presión máximas o mínimas: Fluid package/Launch Property Wizard.

3. Especificaciones de los equipos: En la siguiente tabla (Tabla 3-5) se muestran las principales especificaciones de los distintos equipos de la planta.

Equipo	Especificación		
	Modelo: COMPRESSOR		
	Tipo: Isentrópico		
Compresor	Eficiencia mecánica :100%		
_	Eficiencia isentrópica: 75%		
	ΔP: 0,34 atm		
	Modelo: PUMP		
Bomba 1	Presión de descarga:34,54 atm		
	Eficiencia: 75%		
	Modelo: PUMP		
Bomba 2	Presión de descarga:34,54 atm		
	Eficiencia: 75%		
	Modelo: HEAT EXCHANGER		
Intercambiador 1	ΔP: 0,68 atm		
	Temperatura corriente C04 358 K		
	Modelo: HEAT EXCHANGER		
Intercambiador 2	ΔP: 0,34 atm		
	Temperatura corriente C05 398 K		
	Modelo: EQUILIBRIUM REACTOR		
Reactor 1	ΔP: 1,02 atm		
	Duty: -3,023.e <sup>07</sup> KJ/h		
	Modelo: EQUILIBRIUM REACTOR		
Reactor 2	$\Delta P$ : 1,02 atm		
	Duty: -4,124.e <sup>06</sup> KJ/h		
	Modelo: COOLER		
Intercambiador 3	ΔP: 0,34 atm		
	Temperatura corriente C12: 353 K		
	Modelo: COOLER		
Intercambiador 4	ΔP: 0,34 atm		
	Temperatura corriente C13: 313 K		
	Modelo: FLASH		
Flash	Adiabático		
	Presión: 25,66 atm		
	Modelo: HEAT EXCHANGER		
Intercambiador 5	ΔP: 1,36 atm		
	Temperatura corriente C23 383 K		
	Modelo: DISTILLATION COLUMN		
Columna de destilogión	Número de etapas:15		
Columna de destilación	Etapa de alimentación:8		
	Condensador: Parcial		

Elementos auxiliares	Especificación	
	Modelo: Valve	
Válvula descompresión 1	Tipo de cálculo: flash adiabático	
	Presión de descarga: 26,66 atm	

	Modelo: Valve		
Válvula descompresión 2	Tipo de cálculo: flash adiabático		
	Presión de descarga: 24,67 atm		
Maraladar 1	Modelo: Mixer		
	ΔΡ: 0		
Maraladar 2	Modelo: Mixer		
Mezciadol 2	ΔΡ: 0		
Sonorodor nurgo	Modelo: SPLITTER		
Separadol pulga	ΔΡ: 0		

Tabla 3-5. Especificación de los equipos y elementos auxiliares de la planta.

- 4. Especificaciones de diseño: Las especificaciones de diseño aplicadas en la simulación han sido las siguientes:
  - En la separación de purga, se estableció un porcentaje molar de purga de 18%, con ello se garantizaba la no acumulación de inertes y un caudal de entrada al reactor.
  - Columna de destilación de ciclohexano: Este equipo cuenta con una especificación de diseño importante, la recuperación del ciclohexano en la salida por fondos fuera del 99, 9 %. porcentaje óptimo económico. Esto se logra variando la relación de reflujo.

#### 3.3.3 Diseño de los equipos

A continuación se describen los modelos utilizados para simular los equipos en el simulador Aspen Hysys, detallando las opciones empleadas, los cálculos realizados y los resultados obtenidos para cada equipo. [34]

- Equipos mezclador. MIXER

En estos equipos se especifica las corrientes de entrada y salida. Dichas corrientes deben tener especificadas temperatura, presión y caudal molar o másico de cada una de ellas.

- <u>Bombas de impulsión. PUMP</u>

Las especificaciones de las bombas se basan en el incremento de presión, la presión de salida, el ratio del incremento de presión o la potencia consumida por el equipo. El dato de rendimiento de la bomba es opcional, para la planta modelada se estimó en un 75% el rendimiento de las bombas empleadas en la planta.

- Equipos de división. SPLITTER

Se pueden especificar el porcentaje másico, volumétrico o molar de la corriente de entrada que sale por las salida o la cantidad total (másica, molar o volumétrica) que sale por estas corrientes. Si el divisor tiene n salidas habrá que especificar n-l corrientes.

#### - Válvulas de control. VALVE

Las válvulas son elementos encargados de introducir pérdidas de carga. En ellas se debe especificar la corriente de entrada y salida así como la presión de salida o la caída de presión producida. Para el modelo de simulación de ciclohexano, se consideran las válvulas adiabáticas.

- <u>Compresor. COMPRESSOR</u>

En los compresores se especifica el incremento de presión de salida, el ratio del incremento de presión o la potencia consumida por el equipo.

El dato de rendimiento del compresor es opcional, para la planta modelada, se estimó en un 75% el rendimiento del compresor introducido en la planta.

- Intercambiadores de calor. EXCHANGER

Los datos de partida en el diseño de los intercambiadores son las corrientes del proceso, y el objetivo el aumento de temperatura de la corriente de proceso. Así mismo es necesario especificar donde se sitúa el fluido caliente y frío y la pérdida de carga que se producirá en el interior de los tubos y en la carcasa. Es posible seleccionar el número de pasos que recorrerá el fluido por tubos y carcasa.

- Intercambiadores de calor. COOLER

Los datos de partida en el diseño de los intercambiadores son las corrientes del proceso, y el objetivo el aumento de temperatura de la corriente de proceso. Es necesaria la especificación de la pérdida de carga que se producirá en el equipo.

#### - <u>Reactor. EQUILIBRIUM REACTOR</u>

El modelo de reactor empleado es un reactor englobado en los generales: un reactor de conversión. Es necesario especificar una o varias variables de las listadas a continuación:

- Volumen de reactor
- o Nivel de líquido
- o Temperatura de salida de los productos o calor que se transfiere
- o Presión de salida de los productos o caída de presión en el interior del reactor

Se ha elegido dicha modelo, dada la influencia de la temperatura en el equilibrio. Se introduce como dato la constante de equilibrio. Se debe especificar además de la constante, la estequiometría de todas las reacciones que se llevan a cabo. En el modelo de reactor de equilibrio calcula la composición de salida de los productos.

Debido a la alta temperatura alcanzada en la reacción, es necesario establecer como parámetro la temperatura de salida de los productos, asegurando así no alcanzar temperaturas elevadas que puedan provocar la isomerización del producto o craqueo. El modelo calcula en dicho caso el *duty* necesario para enfriar y alcanzar la temperatura de salida deseada. También se puede especificar la caída de presión que se produce en el interior del reactor.

#### Separador. FLASH

El objetivo del separador es separar los componentes más volátiles de la mezcla. Para ello despresuriza la corriente mezclada que entra en el separador y por equilibrio, se consigue la separación.

Los parámetros que definen al separador, y que son necesarios especificar, es uno de entre temperatura, presión. Para el modelado de producción de ciclohexano, se especifican la presión, 25,66 atm.

- <u>Torre de destilación. DISTILLATION COLUMN</u>

Para la configuración de la columna de destilación se optó por un modelo con condensador parcial con destilado sólo de vapor, de forma que los inertes gaseosos arrastrados con el producto se eliminan por cabeza.

Como primer paso se debe especificar el número de platos, así como el plato de alimentación. El reboiler seleccionado para el modelo es uno regular de sólo un paso a través de la columna, sin circulación. El ratio de reflujo introducido se estableció en 0,9.

También es necesario especificar la presión del condensador y reboiler. Además es importante la especificación de diseño para la que el ciclohexano recuperado por colas sea de un 99,9%.

## 3.4 Integración energética de la planta

El aprovechamiento energético de una planta ha de ser uno de los principales objetivos de cualquier proceso industrial, ya que de esta forma se consigue minimizar los costes. Para conseguir dicho aprovechamiento es necesario poner en contacto corrientes calientes que se desean enfriar con corrientes frías cuyo objetivo es aumentar su temperatura. El contacto de ambas corrientes reduce los costes ya que se necesita menos

combustible para calentar, minimizando así los costes operacionales, y reduciendo también el número de equipos, minimizando de esta manera los costes de inversión.

El paso anterior a la integración es un estudio previo de las necesidades caloríficas de la planta, del rango de temperaturas de las corrientes y de la posibilidad de cruzamientos de las temperaturas de las corrientes debidos a condensaciones o evaporaciones.

A continuación se presenta las necesidades caloríficas de la planta así como el rango de temperaturas de las corrientes implicadas:

- La alimentación de la mezcla de reactivos es necesaria precalentarla antes de introducirla en el primer reactor. La temperatura a la que debe encontrarse dicha corriente es a 125°C. Sin embargo la alimentación tanto del benceno como del hidrógeno en los datos de partida de la simulación es de 37,56°C, tras una previa compresión para adecuar su presión de entrada al proceso. Según el cálculo de la simulación, son necesarios 3 MW de potencia calorífica para alcanzar las condiciones de operación dentro del reactor. Este aumento de temperatura se consigue en dos etapas de calentamiento. En la primera etapa se realiza un aprovechamiento de la energía y por tanto una integración energética. Esta corriente, denominada C03, se pone en contacto con la corriente salida del reactor C09, que se encuentra a 160°C. Tal como mostraron los cálculos, no es posible realizar el calentamiento total en una sola etapa, puesto que se producen cruces de temperaturas, determinándose así que para evitar dicho cruzamiento y la existencia de una fuerza impulsora que tenga un valor apreciable, la temperatura máxima alcanzable sea de 85°C. En la segunda etapa de calentamiento, la alimentación se calienta hasta los 125°C poniendo en contacto dicha corriente, C04, con la salida del primer reactor, C07.
- De igual forma es posible aprovechar la temperatura alcanzada por el producto tras la destilación. La corriente de producto C26 es obtenida por fondos a 236,3°C. Con dicha corriente es posible precalentar la corriente C22, previa a la destilación. Dicha corriente se encuentra a 44,74°C y gracias al intercambio de calor, alcanza la temperatura de 110°C.

Las energías intercambiadas y temperaturas de la integración energética de la planta se recogen en la Tabla 3-6. Por otro lado, la energía eléctrica requerida por la planta de los principales equipos partiendo desde el punto de partida de la simulación se muestra en la Tabla 3-7.

		Corriente caliente		Corriente fría		
		Entrada	Salida	Entrada	Salida	Q(MW)
Intercambiador 1	Corriente	C09	C11	C03	C04	1 29
	T <sup>a</sup> (°C)	160	125,5	37,56	85	1,28
Intercambiador 2	Corriente	C07	C08	C04	C05	1.72
	T <sup>a</sup> (°C)	227	141,2	85	125	1,72
Internetie de r	Corriente	C26	C27	C22	C23	0.79
intercamblador 5	T <sup>a</sup> (°C)	236,3	182,9	44,74	110	0,78

Tabla 3-6. Relación de temperaturas y energías intercambiadas.

Equipo	Potencia (Kw)
Compresor	255,2
Bomba 1	22,80
Bomba 2	7,51
Cooler 1	1329
Cooler 2	804,1
Columna destilación	2139

Tabla 3-7 Energía eléctrica requerida por los principales equipos de la planta.

## 3.5 Resultados de la simulación en régimen permanente

Para la producción de 150.000 tn/año de ciclohexano, los resultados obtenidos fueron los mostrados en la Tabla 3-8.

Entradas	Corriente	Caudal (kg/h)
Benceno	C00	15934,4401
Corriente gas	C02	1827,72995
Corriente purga	C19	691,407609
Corriente ligeros	C25	611,256823
Ciclohexano	C27	17151,498
Conversión	99,99%	
	Utilities	
Agu	751040 Kg/h	
Electric	4,55 MW	
Vapor ger	15640 Kg/h	

Tabla 3-8 Relación de resultados obtenidos

En el balance global se puede apreciar que se generan 0,92 tn/año de ciclohexano por cada tonelada de benceno consumido. Además de la producción de ciclohexano, se generan por cada tonelada de benceno reaccionado se generan 0,038 tn de gases ligeros y 0,044 tn de purga.

Para realizar un seguimiento más detallado de los resultados se encuentra en los Anexos con los correspondientes datos de operación y composición de cada una de las corrientes que conforman el proceso.

Proyecto viable, es necesario analizarlo desde un punto de vista económico. Para ello se calculará una estimación de los costes de inversión (o presupuesto inicial), los costes de producción, y las ganancias estimadas. Posteriormente, se hará uso de varias medidas de rentabilidad para poder llegar a una conclusión.

## 4.1 Presupuesto: Costes de inversión

El *coste total de inversión* (*CTI* en adelante) es un gasto que se realiza una sola vez al comienzo para el diseño, construcción y arranque de una planta química. El *CTI* incluye, entre otros, los costes de los equipos fabricados (p.ej. intercambiadores de calor, columnas de destilación o reactores), maquinaria de procesamiento (p.ej. bombas, compresores o centrifugadoras), instrumentos de proceso y control, almacenamiento y tanques, cargas iniciales de catalizador, terreno y construcción, etc. [35].

Todos estos costes a su vez se pueden clasificar en gastos *directos*, *indirectos* y *otros*. Los *gastos directos* hacen mención a los de compra de materiales y mano de obra para la instalación, además de los materiales para la sujeción, tuberías, controladores, electricidad, pinturas, etc. Por otro lado, los *gastos indirectos* corresponden a los de carga y envío de los equipos (incluyendo seguro y tasas), el sobrecoste de construcción de las instalaciones y prestaciones laborales correspondientes, y costes de ingeniería (proyecto, diseñadores, supervisión, etc.). Por último, *otros costes* incluyen los accesorios de repuesto, tanques de almacenamiento, carga inicial de catalizador, preparación del lugar (edificación, etc.), servicios de las instalaciones (administrativos, médicos, cafetería, etc.), contingencias y honorarios del contratista, precio del terreno, gastos en derechos de autor (patentes, licencias, etc.), arranque de la planta, y capital de trabajo (material inventariable, etc.) [35].

A la hora de diseñar y modelar una planta química, se hace necesario el uso de métodos de estimación de costes de inversión. Estos estimadores ayudan en el análisis de viabilidad de proyectos con un margen suficiente de precisión. En la literatura existen diversos métodos para estimar el *CTI*. A continuación se hará uso de un método de estimación de estudio denominado *método de Lang*, el cual se basa en un diseño preliminar del proceso [35], y en el uso de los factores de estimación de Lang [36]. Con este método se consigue estimar el *CTI* con una precisión del 35%. En un primer paso se calculan los costes estimados de adquisición *C* de cada componente del proceso para lo cual se pueden seguir las ecuaciones definidas en [35], que a su vez se basa en los datos de la fuente [37]. Finalmente, se puede estimar el *CTI* según la ecuación (4-1), a partir de la suma de los costes de los componentes actualizados a la fecha actual según los índices de costes.

$$CTI = 1,05 \cdot f_L \cdot \sum_i \left(\frac{I_i}{I_{b_i}}\right) C_i \tag{4-1}$$

Donde  $C_i$  es el coste de compra estimado del equipo  $i, f_L$  es el factor de Lang,  $I_i \in I_{bi}$  son los índices de costes para el año actual (índice actual) y para el año usado para calcular  $C_i$  (índice base), respectivamente. El valor 1,05 se emplea para considerar los costes de envío de los dispositivos a la planta.

El factor de Lang se introdujo en 1948 [36], con el fin de englobar costes indirectos y otros costes a partir de los costes directos de adquisición de los dispositivos. Existen tres valores, dependiendo de si se trata de una planta de procesamiento de sólidos (3,10), mixto sólido-líquido (3,63) o líquido (4,74). En el año 1968, Peters y Timmerhaus refinaron los valores, convirtiéndose en los más aceptados globalmente. Para una planta de procesamiento líquido, se establece un valor de 5,7, el cual incluye el capital de trabajo. Por tanto, en la ecuación (4-1) se fijará el valor  $f_L=5,7$ .

Por otro lado, los índices de costes para la industria química se introducen para compensar el efecto de la inflación en los precios. En este estudio se hace uso del CEPCI (índice Costes de Plantas de Ingeniería Química) [38]. Se fijará el índice actual según el mes de marzo de 2016:  $I_i$ =556,8, y el índice base según el anual correspondiente a la ecuación de estimación del coste de compra del dispositivo *i*.

La Tabla 4-1 muestra los costes estimados calculados para cada dispositivo empleado en el proceso de la producción de ciclohexano. Estas estimaciones se calculan a partir de las variables características de los equipos diseñados previamente. Dichas variables [35] y cálculos se encuentran recogidos en el Anexo 2. Se ha empleado para ello<sup>o</sup> el índice de coste correspondiente al año 2000, I=394. Usando todos estos datos, podemos estimar que presupuesto inicial de inversión según la ecuación (4-1) es: CTI=7.600.774,93\$, o aplicando una conversión a la divisa euro<sup>1</sup>:  $CTI=6.879.151,9\epsilon$ .

Equipo	Año 2000 (\$)	Año 2016 (\$)
Intercambiador 1	34.078,46	48.159,60
Intercambiador 2	35.483,48	50.145,19
Intercambiador 3	28.381,59	40.108,81
Intercambiador 4	28.381,59	40.108,81
Intercambiador 5	33.577,33	47.451,41
Reactor 1	24.374,69	34.446,26
Reactor 2	25.059,03	35.413,37
Bomba 1	14.439,32	20.405,62
Bomba 2	8.155,09	11.524,75
Flash	42.387,86	59.902,43
Compresor	419.466,56	592.789,29
Columna de destilación	204.865,27	289.515,19
TOTAL	898.650,28	1.269.970,74
	СТІ	7.600.774,93

Tabla 4-1. Desglose de costes estimados directos de adquisición.

## 4.2 Estimación de ganancias

Antes de pasar a estudiar los costes de producción, conviene calcular primero las ganancias estimadas. Por simplicidad, se supone que el mercado es infinito; es decir, que lo que se produce puede ser vendido al precio

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Aplicando el cambio EUR = 1,1049 USD, correspondiente a la media del último año

establecido. Según la fuente <u>http://www.icis.com</u>, el precio contractual medio para el año 2015 del ciclohexano fue 777 $\in$ , valor que se adoptará para el presente estudio. Por tanto, produciendo 150.000 toneladas al año, se estima que la ganancia total sería 116.550.000 $\in$  por año; es decir, *G*=128.776.095\$.

### 4.3 Costes de producción

Una vez calculado la estimación del coste de inversión *CTI*, se pasará a estimar el total del coste de producción de la planta de forma anual. Normalmente los gastos en materia prima son los mayores, que requieren un rango entre el 40 o 60% del total de producción [35]. La cantidad de materia prima se obtiene del balance de materia diseñado para el proceso y un factor estimado de operación de la planta. En la tabla 17.1 de [35], se provee un método para estimar el coste de fabricación (con estimaciones de costes anuales en materia prima, utilidades, operación, mantenimiento, tasas y depreciación), que junto a los costes por ventas, componen el coste total de producción.

Es necesario indicar que en dicha tabla, se hace uso del capital total depreciable (*CTD*). Puesto que en el apartado anterior se ha seguido un método de estimación de costes totales de inversión a partir del de los equipos, se desconoce a priori el valor de *CTD*. Siguiendo las ecuaciones del primer método de estimación del *CTI* en [35], se puede inferir *CTD* según la ecuación (4-2), obteniendo en el presente caso CTD=4.704.879,68\$

$$CTD = 0,619 \cdot CTI \tag{4-2}$$

Finalmente, la Tabla 4-2 desglosa las estimaciones de los costes para calcular el total del coste anual de producción, resultando un total de costes por producción P = 126.613.964, 2\$ = 114.593.143, 5€.

Factor	Estimación	Valor total / año (\$)
Materia Prima		
Benceno <sup>2</sup>	139.356 tn/año * 635€/tn	97.773.772,19
Hidrógeno	12.846 tn/año * 1.226€/tn	17.741.931,75
Utilities (U)		
Electricidad	0,04\$/kW-h * 4557,6 kW/h	379.192,32
Agua fría (refrigerar)	0,013\$/m <sup>3</sup> * 751.040 kg/h	20.308,12
Catalizador	30\$/kg * 1.622,7 kg	48.681
Operaciones (laboral), (O)		
Sueldos, salarios y beneficios directos (OSB)	8 operarios/turno * 5 turnos * 30\$/Operador-h * 2080 horas/año * 1,15	2.870.400
Suministros y servicios	6% OSB	172.224

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Precio medio mensual para 2015 tomado de http://www.icis.com

Asistencia técnica	52000\$/Operario-turno	416.000
Laboratorio de control	57000\$/Operario-turno	456.000
Mantenimiento (M)		
Sueldos, salarios y beneficios directos (MSB)	3,5% CTD * 1,25	205.838,48
Materiales y servicios	100% MSB	205.838,48
Otros gastos en mantenimiento	5% MSB	10.291,92
Otros gastos de Operación		
General planta	7,1% (OSB+MSB)	218.412,93
Otros departamentos (RRHH, etc)	15,7% (OSB+MSB)	482.969,44
Impuestos		
Impuestos de propiedad y seguro	2% CTD	94.097,59
Depreciación		
Directos en planta	8% (CTD – 1,18 U)	338.677,53
Reservados en planta	6% (1,18 U)	28.284,63
	TOTAL FABRICACIÓN	121.462.920,4
Costes generales		
Costes envío producto y administrativo	4% Ingresos	5.151.043,8
	TOTAL COSTE DE PRODUCCIÓN ( <i>P</i> )	126.613.964,2

Tabla 4-2. Desglose de estimación de costes anuales para la producción del ciclohexano, basado en la Tabla17.1 de [35]

## 4.4 Análisis de viabilidad

Finalmente, resta analizar y comparar los costes con las ganancias estimadas. Teniendo una estimación del coste total de inversión (*CTI*) de una planta propuesta, de la ganancia total anual (*G*) y del coste anual de producción (*P*), es posible aproximar la medida de bondad económica denominada *rentabilidad de inversión*,

definida por el porcentaje anual calculado en la ecuación (4-3) [35]:

$$Rentabilidad \ de \ Inversion = \frac{Ganancias \ anuales}{Capital \ de \ inversión}$$
(4-3)

La definición de rentabilidad de inversión incluye varias alternativas, dependiendo de si las ganancias anuales se calculan antes o después de aplicar impuestos (*t*). La alternativa más común es la denominada *ROI* [35], considerando las ganancias después de descontar impuestos. Esta medida se calcula mediante la ecuación (4-4), obteniendo el resultado en (4-5).

$$ROI = \frac{(1-t)\cdot(G-P)}{CTI}$$
(4-4)

$$ROI = 0,1849$$
 (4-5)

Considerando que se aplican un nivel de impuestos t=0,35,  $G=116.550.000 \notin$  (ganancia estimada anual), *P=126.613.964,2 €* (coste de producción anual), y *CTI=7.600.774,93€* (inversión inicial), como se ha calculado en secciones anteriores. Por tanto, se puede concluir que el *ROI* tiene un valor superior al 10%, el considerado como un porcentaje atractivo para inversores [35].

Otra medida interesante a tener en cuenta es el denominado *Periodo de Devolución (PD)*, el cual establece el tiempo requerido por las ganancias anuales para equiparar la inversión original. Este debería de ser mucho menor que la vida útil de la planta que sea atractivo para inversores. Esta medida se puede calcular mediante la ecuación (4-6), y el resultado para el presente caso se muestra en (4-7).

$$PD = \frac{CTD}{(1-t)(G-P) + 0.08CTD}$$
(4-6)

$$PD = 2,64$$
 (4-7)

Se puede por tanto concluir que el tiempo necesario para retornar la inversión, estimada a casi 3 años, es muy inferior a la vida útil estimada para la planta, fijada a unos 15 años. Por tanto, dados los valores positivos obtenidos para ROI y PD, podemos concluir que el diseño de la planta sería viable económicamente.

# **5** CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Para concluir el presente proyecto, se pasará a analizar los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, primero haciendo un resumen de éstos y después revisando los datos importantes con mayor impacto en la viabilidad del proyecto. Por último, se discuten las conclusiones obtenidas de la realización de este proyecto, además de posibles líneas de trabajo futuras.

A lo largo del proyecto se ha llevado a cabo el modelado y simulación en régimen permanente de una planta de producción de ciclohexano mediante la hidrogenación de benceno.

Se intentó siempre dentro de la simulación tomar referencias de datos reales obtenidos a través de la bibliografía teniendo en cuenta la maximización de los beneficios y la máxima reducción posible de los costes. Una medida para contribuir a la minimización de los costes fue la integración energética de la planta. Hay que señalar que en la mayoría de los resultados señalados en la literatura y los obtenidos mediante la simulación con Aspen Hysys fueron muy similares. Para los casos en los que los resultados eran contradictorios, se optó por la opción más conservadora. Un ejemplo de ello fue la utilización de níquel como catalizador en lugar de otros metales nobles como el Pt debido al aumento considerable de costes, a pesar de que para ello en la configuración de la planta se hiciera necesario dos reactores en lugar de sólo uno.

El trabajo desarrollado es una parte de un proceso más amplio que se podría realizar. El siguiente paso para obtener un comportamiento más real una vez superada la simulación en régimen permanente sería pasar a la simulación del modelo en régimen dinámico donde la complejidad de la configuración y simulación aumenta pero también se consigue una mayor aproximación a la situación de una planta real. Otro aspecto pendiente de estudio sería el estudio y comparación económica de una configuración de la planta en la que a pesar de emplear condiciones más severas de operación y un catalizador como platino se redujese el número de reactores necesarios. Por último, otras vías de estudio serían la reducción del consumo de refrigerante o el estudio de otras formas de enfriar las corrientes y controlar la exotermicidad de la reacción en el reactor.

- [1] E. Martínez-de-la-Ossa, «La Industria Petroquímica: situación actual y perspectivas,» de XIII Cursos de otoño de la UCA, Algeciras, 2008.
- [2] J. J. McKetta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, vol. 14, Marcel Dekker Inc., 1982.
- [3] J. Garcia Villaluenga y A. Tabe-Mohammadi, «A review on the separation of benzene/cyclohexane mistures by pervaporation processes,» *Journal of membrane Science*, vol. 169, nº 2, p. 159–174, 1999.
- [4] S. F. Birch, J. Habeshaw y C. Barnes-Collins, «Improvements related to the production of cyclohexane and benzene from petroleum naphta or other feedstocks». Reino Unido Patente GB585850, 26 Febrero 1947.
- [5] R. Shiras, A. Nixon y C. H. Deal, «A process for the production of cyclo-paraffins». Reino Unido Patente GB631831, 10 Noviembre 1949.
- [6] E. Dada y L. Achenie, «Production of Cyclohexane from Hydrogenation of Benzene using Microreactor Technology,» de *Proceeding of the 11th International Symposium on Process Systems Engineering*, Singapor, 2012.
- [7] IHS Markit, «Chemical Economics Handbook. Cyclohexane,» Febrero 2015.
- [8] O. C. Abraham y G. L. Chapman, «Hydrogenate Benzene,» *Hydrocarbon Processing*, vol. 70 (1), nº 10, pp. 95-97, October 1991.
- [9] T.-B. Lin, J.-H. Hwang, H.-C. Shen y K.-Y. Wu, «Integrated process for removing benzene from gasoline and producing cyclohexane». Estados Unidos Patente US 7790943 B2, 7 Septiembre 2010.
- [10] A. Chauvel y G. Lefebvre, Petrochemical Processes, Technip, 1989.
- [11] G. L. A. Chauvel, Processes, Intitut Français du Pétrole Publications. Petrochemical, 1989.
- [12] S. Matar y L. Hatch, Chemistry of Petrochemical Processes, Segunda ed., Butterworth-Heinemann, 2001, p. pp. 281–283.
- [13] A. M. Jose, «Process for obtaining cyclohexane by catalytic benzene hydrogenation». Patente US6153805 A, 28 Noviembre 2000.
- [14] Englehard Ind.; Hydrocarbon Research Inc; Sinclair Research inc, «Cyclohexane,» Hydrocarbon Processing, vol. 46, nº 5, pp. 169-174, 1967.
- [15] Stamicarbon BV, «Cyclohexane,» Hydrocarbon processing, nº 150, Noviembre 1979.
- [16] Arco Technology Inc., «Cyclohexane,» Hydrocarbon Processing, p. 143, Noviembre 1977.

- [17] M. Saeysa, M.-F. Reyniersa, J. W. Thybauta, M. Neurockc y G. B. Marin, «First-principles based kinetic model for the hydrogenation of toluene,» *Journal of Catalysis*, vol. 236, nº 1, p. 129–138, 15 November 2005.
- [18] k.Weissermel y H.-J.Arpe, Química organica industrial, REVERTÉ S.A, 1981.
- [19] S. Lua, W. W. Lonerganb, J. P. Boscob, S. Wanga, Y. Zhua, Y. Xiea y J. G. Chen, «Low temperature hydrogenation of benzene and cyclohexene: A comparative study between γ-Al2O3 supported PtCo and PtNi bimetallic catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 259, n° 2, p. 260–268, 2008.
- [20] J. R. Sanderson, T. L. Renken y M. W. McKinney, «Manufacture of cyclohexane from benzene and a hydrogen source containing impurities». United States Patente US 6750374 B2, 15 Junio 2004.
- [21] F. W. Steffgen, «Aromatic hydrogenation to form cyclohexane with added nitrogen-containing compounds». United States Patente US3446863 A, 27 Mayo 1969.
- [22] J. Hagen, Industrial Catalysis. A practical Approach, Third Edition ed., Wiley-VCH, 2015, pp. 462-465.
- [23] L. Zhu, H. Sun, H. Fu, J. Zheng, N. Zhang, Y. Li y B. Chen, «Effect of ruthenium nickel bimetallic composition on the catalytic performance for benzene hydrogenation to cyclohexane,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 499, p. 124–132, 2015.
- [24] A. Louloudi y N. Papayannakos, «Performance of Ni/Si-pillared clay catalytic extrudates for benzene hydrogenation reaction,» *Applied Clay Science*, vol. 123, p. 47–55, April 2016.
- [25] M. Abashar y A. Al-Rabiah, «Production of ethylene and cyclohexane in a catalytic,» *Chemical Engineering and Processing*, vol. 44, p. 1188–1196, 2005.
- [26] J. Carrero-Mantilla y M. Llano-Restrepo, «Vapor-phase chemical equilibrium for the hydrogenation of benzene,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219, nº 2, pp. 181-193, Mayo 2004.
- [27] J. I. Carrero Mantilla, «Simulación molecular del equilibrio químico para las reacciones de hidrogenación de benceno a ciclohexano, de hidrodesalquilación de tolueno a benceno y de hidrogenación de etileno a etano y de propileno a propano,» Cali, Colombia, 2005.
- [28] L. S. Kassel, «Hydrogenation of benzene to cyclohexane». United States Patente US2755317 A, 17 Jul 1956.
- [29] Chevron Phillips Chemical Company LP, «Chevron Phillips Chemical Company LP,» 2016. [En línea]. Available: http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/Pages/BenzeneLTLD.aspx. [Último acceso: 14 Septiembre 2016].
- [30] Sabic Basic Industries Corporation, «Sabic Basic Industries Corporation,» 2016. [En línea]. Available: https://www.sabic.com/corporate/en/productsandservices/chemicals/aromatics/benzene. [Último acceso: 14 Septiembre 2016].
- [31] R. G. G. Saverio G Greco, «Purification of hydrogen-rich gas». Patente US3255596 A, 14 Junio 1966.
- [32] C. G. Association, «CGA,» [En línea]. Available: http://www.cganet.com/.
- [33] E. C. Clarson, Succeeding at simulation, 1996.

- [34] G. G. Gil, Modelado y simulación de una planta de producción de etanol por hidratación directa de etileno, 2011.
- [35] W. D. Seider, J. Seader y D. R. Lewin, Product and Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation, Wiley, 2003.
- [36] H. Lang, «Simplified Approach to Preliminary Cost Estimates,» Chemical Engineering, vol. 55, nº 6, pp. 112-113, 1948.
- [37] Matches, «http://www.matche.com/equipcost/Default.html,» 2014. [En línea]. Available: http://www.matche.com/equipcost/Default.html. [Último acceso: 10 2016].
- [38] Chemical Engineering, «Indice CEPCI:,» [En línea]. Available: http://www.chemengonline.com/pcihome. [Último acceso: 10 2016].
- [39] J. F. Ontiveros, «Operaciones Unitarias II.Dimensionamiento de Equipos de Transferencia de Calor».
- [40] H. Fogler, Elementos de ingenierías de las reacciones químicas, Pearson, 2008.
- [41] M. Ibora, J. Tejero y F. Cunill, «Reactores Múltifásicos,» 2013.
- [42] W.Y.Svrcek y W.D.Monnery, «Design Two-Phase Separator Whitin the Right Limits,» de Chemical Enginieering Progress, 1993, pp. 53-60.
- [43] C. Landis y J. Halpern, «Homogeneous catalysis of arene hydrogenation by cationic rhodium arene complexes,» Organometallics, vol. 2 (7), p. 840–842, 1983.
- [44] L. Plasseraud y G. Siiss-Fink, «Catalytic hydrogenation of benzene derivatives under biphasic conditions,» *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 539, nº 1-2, pp. 163-170, 1997.
- [45] S. Zrnčević y D. Rušić, «Verification of the kinetic model for benzene hydrogenation by poisoning experiment,» *Chemical Engineering Science*, vol. 43, nº 4, pp. 763-767, 1988.
- [46] L. Zhang, L. Wang, X.-Y. Ma, R.-X. Li y X.-J. Li, «Catalytic properties of Ru-η6-C6H6-diphosphine complexes for hydrogenation of benzene in aqueous-organic biphasic system,» *Catalysis Communications*, vol. 8, nº 12, p. 2238–2242, 2007.
- [47] Chevron Phillips Chemical Company, «Chevron Phillips Chemical Company LP,» Noviembre 2012. [En línea]. Available: http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/tdslibrary/Cyclohexane.pdf. [Último acceso: 14 Septiembre 2016].
- [48] Database, United Nations Statistics Division. Knoema, «Cyclohexane. Commodity Trade Statistics Database 1992-2014,» 2014.
- [49] H.-G. F. J. Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry. Raw Material Processes Products.
- [50] J. W. Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry, Heinz-Gerhard Franck, 1988.
- [51] C. R. Branan, «Rules of Thumb for Chemical Engineers,» Third Edition.

# **ANEXO 1: TABLAS DE DATOS DE LAS CORRIENTES EN EL PUNTO DE DISEÑO**

Las corrientes del proceso son reflejadas en la Figura 3-1.

	C00	C01	C02	C03	C04
Vapour Fraction	0	0	1	0,872116	0,902172
Temperature <sup>o</sup> C	20	21,633406	25	37,560729	85
Pressure <i>kPa</i>	110	3500	3600	3500	3350
Molar Flow kgmole/h	204	204	753,23	1590,08263	1590,08263
Mass Flow kg/h	15934,4401	15934,4401	1827,72995	20912,0919	20912,0919
Liquid Volume Flow m3/h	18,062368	18,062368	22,131422	60,628014	60,628014
Heat Flow <i>kJ/h</i>	10113098,8	10195175,7	-1132449,59	4619180,21	9232789,9
Mole Frac Methane	0	0	0,02	0,04792	0,04792
Mole Frac Benzene	1	1	0	0,128295	0,128295
Mole Frac Cyclohexane	0	0	0	0,004489	0,004489
Mole Frac Nitrogen	0	0	0,005	0,012777	0,012777
Mole Frac Hydrogen	0	0	0,975	0,806519	0,806519

	C05	C06	C07	C08	C09
Vapour Fraction	0,982246	0	1	0,966283	1
Temperature <sup>o</sup> C	125	227	227	141,161027	160
Pressure <i>kPa</i>	3313	3209,6485	3209,6485	3209,5285	3106,17701
Molar Flow kgmole/h	1590,08263	0	1063,76288	1063,76288	978,083453
Mass Flow kg/h	20912,0919	0	20912,4434	20912,4434	20912,5006
Liquid Volume Flow m3/h	60,628014	0	48,791207	48,791207	46,864297
Heat Flow <i>kJ/h</i>	15438918,4	0	-14791421,9	-20997550,4	-25123827,7
Mole Frac Methane	0,04792	0,071629	0,071629	0,071629	0,077904
Mole Frac Benzene	0,128295	0,026849	0,026848	0,026848	0
Mole Frac Cyclohexane	0,004489	0,171637	0,171634	0,171634	0,215869
Mole Frac Nitrogen	0,012777	0,019098	0,019098	0,019098	0,020771
Mole Frac Hydrogen	0,806519	0,710786	0,71079	0,71079	0,685455

	C10	C11	C12	C13	C14
Vapour Fraction	0	0,891385	0,810407	0,787378	0,789029
Temperature <sup>o</sup> C	160	125,503221	80	40	39,551215
Pressure <i>kPa</i>	3106,17701	3106,11701	3069,64001	3035,18951	2600
Molar Flow kgmole/h	0	978,083453	978,083453	978,083453	978,083453
Mass Flow kg/h	0	20912,5006	20912,5006	20912,5006	20912,5006
Liquid Volume Flow m3/h	0	46,864297	46,864297	46,864297	46,864297
Heat Flow <i>kJ/h</i>	0	-29737437,4	-34521542,5	-37416186,7	-37416186,7
Mole Frac Methane	0,007428	0,077904	0,077904	0,077904	0,077904
Mole Frac Benzene	0,000001	0	0	0	0
Mole Frac Cyclohexane	0,96788	0,215869	0,215869	0,215869	0,215869
Mole Frac Nitrogen	0,000999	0,020771	0,020771	0,020771	0,020771
Mole Frac Hydrogen	0,023692	0,685455	0,685455	0,685455	0,685455

	C15	C16	C17	C18	C19
Vapour Fraction	1	1	1	1	1
Temperature <sup>o</sup> C	39,551215	78,482148	78,482148	78,48187	78,482148
Pressure <i>kPa</i>	2600	3600	3600	3600	3600
Molar Flow <i>kgmole/h</i>	771,736499	771,736499	632,823929	632,852627	138,91257
Mass Flow kg/h	3841,15338	3841,15338	3149,74577	3149,92185	691,407609
Liquid Volume Flow m3/h	24,918583	24,918583	20,433238	20,434225	4,485345
Heat Flow kJ/h	-6337081,31	-5418481,15	-4443154,54	-4443545,93	-975326,607
Mole Frac Methane	0,096594	0,096594	0,096594	0,096598	0,096594
Mole Frac Benzene	0	0	0	0	0
Mole Frac Cyclohexane	0,011279	0,011279	0,011279	0,011279	0,011279
Mole Frac Nitrogen	0,026151	0,026151	0,026151	0,026152	0,026151
Mole Frac Hydrogen	0,865976	0,865976	0,865976	0,865972	0,865976

	C20	C21	C22	C23	C24
Vapour Fraction	0	0	0,398165	0,427126	0,441085
Temperature <sup>o</sup> C	39,551215	40,020665	44,735475	110	108,133528
Pressure <i>kPa</i>	2600	3500	3500	3350	2500
Molar Flow kgmole/h	206,346954	206,346954	345,259523	345,259523	345,259523
Mass Flow kg/h	17071,3472	17071,3472	17762,7548	17762,7548	17762,7548
Liquid Volume Flow <i>m3/h</i>	21,945714	21,945714	26,431059	26,431059	26,431059
Heat Flow <i>kJ/h</i>	-31079105,4	-31052062,8	-32027389,4	-29226467,5	-29226467,5
Mole Frac Methane	0,008005	0,008005	0,043648	0,043648	0,043648
Mole Frac Benzene	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001
Mole Frac Cyclohexane	0,981033	0,981033	0,59086	0,59086	0,59086
Mole Frac Nitrogen	0,00065	0,00065	0,010911	0,010911	0,010911
Mole Frac Hydrogen	0,01031	0,01031	0,354581	0,354581	0,354581

	C25	C26	C27
Vapour Fraction	1	0	0
Temperature <sup>o</sup> C	-8,225087	236,30164	182,852288
Pressure <i>kPa</i>	2200	2300	2299,94
Molar Flow <i>kgmole/h</i>	141,462778	203,796746	203,796746
Mass Flow kg/h	611,256823	17151,498	17151,498
Liquid Volume Flow m3/h	4,493192	21,937866	21,937866
Heat Flow <i>kJ/h</i>	-1295464,47	-22924609,9	-25725531,8
Mole Frac Methane	0,106527	0,000002	0,000002
Mole Frac Benzene	0	0,000001	0,000001
Mole Frac Cyclohexane	0,001442	0,999996	0,999996
Mole Frac Nitrogen	0,026629	0	0
Mole Frac Hydrogen	0,865402	0,000001	0,000001

# **ANEXO 2: TABLAS DE DATOS DE LOS EQUIPOS DISEÑADOS**

Para el cálculo del coste base se ha tenido en cuenta el valor de los equipos en el año 2000 [35].

#### <u>Bombas</u>

Las variables principales de diseño de una bomba son el caudal que suministra, la altura que vence y la potencia consumida por el motor. Todas ellas son proporcionados por Aspen:

	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Altura (m)	Potencia (kw)
Bomba 1	18,06	393,9	22,80
Bomba 2	21,95	121,1	7,512

El coste de la bomba puede calcularse a través de la siguiente expresión:

El coste base se halla a través de la siguiente ecuación:

Coste base bomba (\$) = EXP[9,2951 - 
$$[0,6019 * [LN(S)]] + [0,0519 * [LN(S)^2]]$$
]

Siendo S, el factor tamaño:

$$S = Q * (H)^{0.5}$$

Donde el caudal Q se expresa en gal/min y H en ft. Los factores Fm, Ft, dependen del material de construcción y características globales de la bomba y motor respectivamente. Dichas características se encuentran tabuladas y engloban variables tales como, caudal impulsado, altura vencida y potencia del motor. Realizando las conversiones de unidades y cálculos necesarios:

	Caudal (gal/min)	Altura (ft)	Factor tamaño, S	Coste base bomba (\$)	Fm	Ft
Bomba 1	79,52	1292,33	2858,81	2421,23	2	2,70
Bomba 2	96,65	397,31	1926,55	2234,22	2	1,70
Teniendo en cuenta el coste base del motor asociado a la bomba basado en la potencia del mismo, Pc en caballos de fuerza mecánica (Hp) es posible el cálculo del coste base total:

Coste base motor (\$) = EXP[5,4866 +  $[0,13141 * [LN(P_C)]]$  +  $[0,053255 * [LN(P_C)]^2]$  +  $[0,028628 * [LN(P_C)]^3]$  -  $[0,0035549 * [LN(P_C)]^4]$ ]

	Potencia (kw)	Potencia (Hp)	Coste base motor (\$)	Ft	Coste (\$)(2000)
Bomba 1	22,80	30,6	1363,66	1	14439,32
Bomba 2	7,512	10,07	558,88	1	8155,08

## **Compresores**

La variable de diseño necesaria en el caso de estos equipos es la potencia necesaria para la compresión. Este valor es suministrado en Aspen. El coste base se halla a través de la siguiente expresión:

$$Coste$$
 (\$) =  $Coste base * Fm * Fd$ 

Correspondiendo el coste base a la siguiente ecuación en el caso de un compresor centrífugo:

Coste base (\$) = EXP[7,22223 + 
$$[0.8 * [LN(P_C)]]$$

donde la potencia del compresor, Pc, se encuentra en caballos de fuerza mecánica (Hp). Los factores de corrección Fm y Fd corresponden a los materiales de construcción y tipo de motor, en este caso acero inoxidable y motor eléctrico.

	Pc(kw)	Pc(Hp)	Coste base	Fm	Fd	Coste (\$)(2000)
Compresor	255,2	342,23	145900,84	2,5	1,15	419466,56

# **Intercambiadores**

Para el diseño de los intercambiadores empleados en la simulación será necesaria el área del intercambiador que se calculará a partir de la siguiente expresión:

$$A = \frac{Q}{U.LTMD}$$

Siendo los datos de calor intercambiado, Q, y temperaturas de entrada- salida de las corrientes aportadas por la simulación. A partir de dichas temperaturas es posible calcular la diferencia de temperatura media logarítmica, LTMD.

$$LTMD = \frac{(T_{CF}) - (T_{FL}) - (T_{CO}) - (T_{FO})}{Ln\left(\frac{(T_{CL}) - (T_{FL})}{(T_{CO}) - (T_{FO})}\right)}$$

Teniendo en cuenta que los sufijos C, F denotan las corrientes caliente y fría y L, O, la longitud del Intercambiador.

Por último, el coeficiente global de transferencia de calor, U, se estima a partir de un algoritmo de cálculos [39].

				1	
	Intercambiador 1	Intercambiador 2	Intercambiador 3	Intercambiador 4	Intercambiador 5
$T_{CL}(K)$	398,50	414,20	353	353	455,90
$T_{FL}(K)$	310,56	358	293	293	317,74
T <sub>CO</sub> (K)	433	500	398,50	398,50	509,30
T <sub>FO</sub> (K)	358	398	353	353	383
LTMD (K)	81,30	76,84	52,42	52,42	132,14
Q (J/s)	1281666,67	1723888,89	1328888,89	1328888,89	778055,56
U(W/m <sup>2</sup> .K)	1026,77	1030,45	897,17	897,17	895,02
A(m <sup>2</sup> )	15,35	21,77	28,26	28,26	6,58

El coste total de los intercambiadores se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Coste$$
 (\$) =  $Coste base * Fm * Fp * Fl$ 

A partir del área y haciendo uso de la siguiente expresión, es posible calcular el coste base:

Coste base (\$) = EXP[11.147 - 
$$[0,9186 * [LN(A)]] + [0,09790 * [LN(A)]^2]$$

El coste base debe ser corregido además del factor de material de construcción, Fm, por un factor de corrección de la longitud de los tubos del intercambiador, Fl, en caso de una longitud de tubos mayor de 8 ft y por un factor,  $F_P$ , que introduce la presión de operación del intercambiador:

$$Fp = 0,9803 + \left[0,018 * \left[\frac{P}{100}\right]\right] + \left[0,0017 * \left[\frac{P}{100}\right]^2\right]$$

	Intercambiador 1	Intercambiador 2	Intercambiador 3	Intercambiador 4	Intercambiador 5
A(ft <sup>2</sup> )	165,27	234,35	304,17	304,17	70,81
Nt	138	160	82	82	82
L (ft)	6,12	7,48	18,94	18,94	4,41
Coste base(\$)	8177,41	8514,48	8912,91	8912,91	8187,93
P(kPa)	3500	3350	3106	3106	3500
P(psig)	507,77	486,01	450,61	450,61	507,77
Fm	3,74	3,76	2,91	2,91	3,68
Fp	1,12	1,11	1,096	1,096	1,12
Fl	-	-	1	1	-
Coste (\$)(2000)	34078,45	35483,48	28381,60	28381,60	33577,33

#### **Reactores**

Para calcular el coste de los reactores se hace uso de la siguiente expresión:

$$Coste (\$) = Cv * Fm + Cpl$$

donde Cv corresponde al peso del recipiente vacío:

$$Cv = EXP[6,775 + [0,18255 * [LN(W)]] + [0,02297 * [LN(W)]^{2}]]$$

Siendo W, el peso del reactor en lb:

$$W = \Pi(D_i + t_s) * (L + 0.8 * D_i) * t_s * \rho$$

El peso del reactor es función del diámetro del reactor, su longitud, el espesor de la pared y la densidad del material de construcción del reactor, en ese caso acero inoxidable.

El espesor de la pared del reactor, expresado en pulgadas, se halla a su vez a través de una correlación en la que se tiene en cuenta además del diámetro interior de la carcasa, las siguientes variables:

$$t_s = \frac{P_D * D_i}{2SE - 1.2 * D_i}$$

S es el máximo estrés permitido para la carcasa a la temperatura de diseño expresado en psig y E, eficiencia fraccional de la soldadura y la presión de diseño,  $P_D$ , en psig, que se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$Pd = EXP[0,60608 + [0,91615 * [LN(Po)]] + [0,0015655 * [LN(Po)]^2]]$$

El factor Cpl corresponde a costes adicionales de plataformas y depende del diámetro del reactor:

$$C_{pl} = 285,1 * Di^{0,73960} * L^{0,70684}$$

El cálculo del diámetro del reactor se comienza a partir de los datos de caudal másico y densidad de la corriente proporcionada por Aspen, a partir de éstos es posible calcular el caudal volumétrico. Para el cálculo de la longitud del lecho se realiza una resolución conjunta de balances de materia y energía [40] [41].

	Reactor 1	Reactor 2
Caudal másico (Kg/h)	20910	20910
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	14,305	18,93
Caudal volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	1468	1104,66
Caudal volumétrico (ft <sup>3</sup> /s)	14,40	10,84
Diámetro interno tubos (ft)	0,033	0.035
Velocidad de paso (ft/s)	53,23	9,31
Número de tubos	320	300
Diámetro de la carcasa (ft)	15,11	1,17
Longitud (ft)	15,09	15,75
P <sub>D</sub> (psig)	557,31	465,7
S (psig)	1700	1700
Е	0,85	0,85
ts (pulgadas)	0,37	0,36
W (lb)	1244,16	1303,34
Wcatalizador (Kg)	1116,15	506,55

Cv	10325,56	10573,64
Fm	2,1	2,1
Cpl	2691,02	2854,39
Coste (\$)(2000)	24374,70	25059,03

## Separador Flash

Para el cálculo del coste del separador se hará uso de la misma expresión de cálculo que en el caso de los reactores ya que son considerados recipientes a presión:

Coste(\$) = Cv \* Fm + Cpl

$$Cv = EXP[6,775 + [0,18255 * [LN(W)]] + [0,02297 * [LN(W)]^{2}]]$$

Por lo que será necesario el cálculo del peso y el espesor del recipiente según las ecuaciones anteriormente mencionadas:

$$W = \Pi(D_i + t_s) * (L + 0.8 * D_i) * t_s * \rho$$

$$t_s = \frac{P_D * D_i}{2SE - 1.2 * D_i}$$

 $Pd = EXP[0,60608 + [0,91615 * [LN(Po)]] + [0,0015655 * [LN(Po)]^{2}]]$ 

$$C_{pl} = 285,1 * Di^{0,73960} * L^{0,70684}$$

En el comienzo del cálculo del coste y diseño del equipo es imprescindible calcular en primer lugar los caudales volumétricos de las corrientes de vapor y líquido que se obtendrán en la separación. Los datos necesarios son aportados por la simulación:

Caudal másico vapor (Kg/h)	3841
Densidad vapor (Kg/m <sup>3</sup> )	4,943
Caudal másico líquido (Kg/h)	17070
Densidad líquido (Kg/m <sup>3</sup> )	757,5
Caudal volumétrico vapor (m <sup>3</sup> /s)	0,216
Caudal volumétrico líquido (m <sup>3</sup> /s)	0,006

Velocidad de vapor vertical terminal, $U_T(m/s)$	3,62
Velocidad fase vapor, Vv (m/s)	2,72
Parámetro empírico, K (m/s)	0,29
Diámetro, D (m)	0,55
Volumen de llenado, $V_{\rm H}$ (m <sup>3</sup> )	1,88
Volumen de vaciado, $V_{S}$ (m <sup>3</sup> )	1,13
Altura nivel bajo del líquido, H <sub>LL</sub> (m)	0,15
Altura normal del líquido, $H_H(m)$	23,64
Altura de líquido máxima, H <sub>S</sub> (m)	14,18
Altura central de la columna, $H_{LIN}(m)$	0,46
Altura anterior al eliminador de nieblas, $H_D(m)$	0,68
Altura eliminador de nieblas, $H_{ME}(m)$	0,46
Altura total (m)	39,56

El cálculo del diámetro y la altura del separador se han basado en una secuencia de cálculo de variables [42]

Teniendo las variables de diseño D, H, se muestra a continuación el coste:

P <sub>D</sub> (psig)	444,30
S (psig)	15000
Е	1,25
ts (pulgadas)	0,26
$\rho$ (lb/in <sup>3</sup> )	0,284
W (lb)	26728,65
Cv	28698,93
Fm	1
Cpl	13688,92
Coste (\$)(2000)	42387,86

# Columna de destilación

Para el cálculo de la columna de destilación, se hará uso de una expresión similar a la utilizada para el cálculo de los reactores y separador flash ya que se consideran recipientes que operan a una elevada presión. A diferencia de los otros equipos en el caso de la columna, será necesario adicionar el coste de los platos:

$$Coste \ columna \ (\$) = Cv * Fm + Cpl$$

$$Cv = EXP[7,0374 + [0,18255 * [LN(W)]] + [0,02297 * [LN(W)]^2]]$$

$$W = \Pi(D_i + t_s) * (L + 0.8 * D_i) * t_s * \rho$$

$$t_s = \frac{P_D * D_i}{2SE - 1.2 * D_i}$$

$$Pd = EXP[0,60608 + [0,91615 * [LN(Po)]] + [0,0015655 * [LN(Po)]^2]]$$

 $C_{pl} = 237,1 * Di^{0,63316} * L^{0,80161}$ 

Siendo el factor Nt, el número de platos y Fnt, un factor corrector de los mismos. El factor Ftt tiene en cuenta el tipo de plato empleado en la columna y por último el factor Ftm, un factor de corrección según el material de construcción de los platos. El coste base se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

Coste base platos (\$) =  $369 * EXP[0,1739 * D_i]$ 

Las variables de diseño como la presión, el diámetro y la distancia entre los platos perforados se toman de la simulación. Teniendo en cuenta la eficacia del plato y las etapas teóricas importadas desde la simulación, es posible calcular el número de etapas reales y finalmente la altura de la torre.

P <sub>D</sub> (psig)	428,31
D (pulgadas)	59,05
Etapas teóricas	15
Eficacia plato	0,7
Etapas reales	22
Distancia entre platos (m)	0,55

Longitud (m)	12,1
Longitud (ft)	476,38
S (psig)	17000
Е	0,85
ts (pulgadas)	0,89
$\rho$ (lb/in <sup>3</sup> )	0,288
W (lb)	25336,79
Cv	76897,71
Cpl	12437,04
Coste base platos (\$)	868,36
Nt	22
Fnt	0,92
Ftt	1
Ftm	1,76
Coste total (\$)	204865,28