

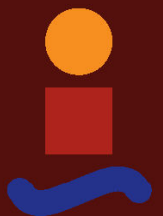
Trabajo Fin de Grado
Grado de Ingeniería Química

Ingeniería básica de una planta de producción de
butadieno a partir de la deshidrogenación de n-
butanos

Autor: Manuel Izquierdo Herrera
Tutor: Ángel L. Villanueva Perales

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

Sevilla, 2016





Trabajo de Fin de Grado
Grado de Ingeniería Química

**Ingeniería básica de una planta de producción de butadieno a
partir de deshidrogenación de n-butanos**

Autor:
Manuel Izquierdo Herrera

Tutor:
Ángel L. Villanueva Perales
Profesor Contratado Doctor

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



*“Todo debe hacerse tan simple como sea posible, pero no más simple
Albert Einstein (1879-1955).*



Agradecimientos

Después de cinco años estudiando en esta facultad, uno mira atrás y se sorprende de todo el camino recorrido y a la misma vez te das cuenta de lo que cuesta conseguir las metas personales. Aunque haya sido duro tengo que decir que he aprendido tanto profesional como personalmente gracias a todos los obstáculos que esta carrera me ha puesto en el camino. Hoy puedo decir que me siento orgulloso y satisfecho de todo lo que he hecho porque este es mi último trabajo que llevaré a cabo en esta Escuela Técnica y es un punto y final a tanto esfuerzo.

Aunque todo esto no hubiera sido posible sin las personas que siempre han estado ahí en las buenas y en las malas como mis padres, mi hermano, mis abuelos, mi pareja y todos esos amigos que siempre tienen un momento que regalarte. Y no me puedo olvidar de todas esas personas que han compartido, conocido y que me llevo de esta etapa que nunca se irán y siempre me gustará tenerlos cerca.



Resumen

El trabajo que se tiene lugar en este documento se basa en el estudio de viabilidad técnica de una planta de producción de butadieno a partir de la deshidrogenación de n-butanos. Se selecciona la producción anual de butadieno de una planta referente como criterio de diseño. Para llevar a cabo este estudio se emplea un programa de simulación que en este caso es Aspen Plus 8.8.

Las conclusiones relevantes de este trabajo es el empleo conjunto de dos rutas principales de butadieno como es la deshidrogenación de n-butano y la oxideshidrogenación de n-butenos en el proceso. Además se obtiene el diseño de los equipos más representativos del proceso estudiado así como: Columna de destilación, bomba, compresor, reactor de oxideshidrogenación e intercambiador de calor.

Abstract

The work takes place in this document is based on technical feasibility study of a production of butadiene from the dehydrogenation of n-butane. The annual production of butadiene is selected as a reference plant design criteria. To carry out this study, it is realized with a simulation program in this case: Aspen Plus 8.8.

The main conclusions of this work is the use of two main routes set butadiene as the dehydrogenation of n-butane and oxidative dehydrogenation of n-butene in this process. Besides it is obtained the design of representative equipment: Distillation column, pump, compressor, oxydehydrogenation reactor and heat exchanger



Índice

Agradecimientos	vi
Resumen	viii
Abstract	ix
Índice	xi
Índice de Tablas	xiv
Índice de Figuras	xvi
1. Alcance y objetivo	1
2. Introducción	2
2.1. Características de butadieno	3
2.2. Aplicaciones	4
2.3. Potencial de exposición	6
2.4. Procesos comerciales de butadieno	7
2.4.1. Craqueo con vapor de hidrocarburos parafínicos	8
2.4.2. Deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno (proceso Houdry)	9
2.4.3. Deshidrogenación oxidativa de n-buteno.	10
3. Descripción del proceso	12
3.1. Etapas de producción	15
3.1.1. Preparación y purificación de n-butano.	15
3.1.2. Deshidrogenación catalítica no oxidativa de n-butanos	15
3.1.3. Deshidrogenación catalítica oxidativa de n-butenos.	17
3.1.4. Separación de butadieno	18
4. Simulación de proceso con Aspen Plus	20
4.1. Tratamiento de la corriente de alimentación	20
4.1.1. Modelo de simulación de columna de destilación	21
4.2. Deshidrogenación de n-butano	23
4.2.1. Modelo de simulación de reactores	23
4.3. Integración energética.	24
4.4. Equipos reguladores de presión	25
4.5. Destino final del isobutano separado	26

5. Memoria de cálculo y diseño de equipos	28
5.1. Fase de tratamiento	31
5.1.1. Compresor (C-1)	31
5.1.2. Columna de destilación (D-1)	36
5.1.3. Bomba (B-1)	37
5.1.4. Columnas de destilación (D-2 y D-3)	39
5.2. Reactores de deshidrogenación	42
5.2.1. Reactor de deshidrogenación no oxidativa	42
5.2.2. Reactor de oxideshidrogenación y diseño	43
5.3. Intercambiadores de calor	44
5. Bibliografía	47



Índice de Tablas

Tabla 1. Especificaciones de operación y rango de tiempo de residencia normal de trabajo en reactores de deshidrogenación no oxidativa	17
Tabla 2. Especificaciones de operación del lecho de oxideshidrogenación de n-butenos	18
Tabla 3. Especificaciones de relaciones molares de alimentación	18
Tabla 4. Disolventes usaos industrialmente	19
Tabla 5. Especificaciones de corrientes de proceso	30
Tabla 6. Especificaciones de C-1	31
Tabla 7. Especificaciones de diseño de columna de destilación (D-1)	36
Tabla 8. Recuperación de cada compuesto a la salida de D-1	37
Tabla 9. Especificaciones de diseño de B-1	37
Tabla 10. Especificaciones de columna de destilación de isobutanos (D-2)	39
Tabla 11. Recuperación de cada uno de los componentes en D-2	40
Tabla 12. Especificaciones de columna de destilación (D-3)	40
Tabla 13. Recuperación de cada uno de los componentes en D-3	40
Tabla 14. Referencia de diámetro y espaciamiento de columna de destilación.	41
Tabla 15. Constantes de Antoine para los componentes destilados	42
Tabla 16. Temperaturas de las corrientes en INT-1	44
Tabla 17. Especificaciones de diseño del INT-1	44
Tabla 18. Temperaturas de las corrientes en INT-2	45
Tabla 19. Temperaturas de las corrientes en INT-3	45
Tabla 20. Temperaturas de las corrientes en INT-4	45
Tabla 21. Especificaciones de diseño del INT-4	46



Índice de Figuras

Figura 1. Fórmula molecular del 1,3 butadieno	2
Figura 2. Propiedades de butadieno	3
Figura 3. Producción, capacidades y consumo de butadieno mundial en 1998	4
Figura 4. Gráfico de uso mundial de butadieno (a la izquierda) y reparto en la producción de butadieno en EEUU, 2000 (a la derecha)	5
Figura 5. Esquema de aplicaciones de butadieno	6
Figura 6. Distribución de producto del craqueo de vapor para varias materias primas	8
Figura 7. Diagrama de producción de butadieno a través del Stream Cracking	9
Figura 8. Diagrama de deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno	10
Figura 9. Diagrama de la oxideshidrogenación de n-butenos	11
Figura 10. Diagrama de bloques del sistema de producción de butadieno	12
Figura 11. Composición de componentes en la alimentación	15
Figura 12. Diagrama de proceso de la planta de butadieno	28
Figura 13. Características mecánicas de compresores analizados	34
Figura 14. Curva característica presión de descarga (kPa) vs Q (m ³ /s) de compresores y ventiladores	35
Figura 15. Compresor centrífugo STC-SV instalado en el proceso	36
Figura 16. Curva característica de eficiencia de la bomba.	38
Figura 17. Curva característica del NPSH.	39



1. Alcance y objetivo

En este proyecto se desarrolla la ingeniería básica de una planta de producción de butadieno a partir de la deshidrogenación de n-butanos.

El trabajo se centra en el estudio en profundidad del proceso de obtención de butadieno a través de una de las rutas de proceso más empleados en la actualidad: deshidrogenación y oxideshidrogenación. Se marca como objetivo conocer primeramente las características del butadieno y todas sus formas de producción para mostrar la utilidad que tiene esta ruta actualmente. A la misma vez, se justifica la elección del proceso elegido comparando las distintas características de cada uno.

En esta descripción del proceso se incluye un análisis global de cada una de las etapas, para a continuación especificar cada una de ellas. Esta información se utiliza para poder completar el diagrama de proceso y constituir la simulación de una planta de butadieno. Este trabajo permite estudiar e investigar un proceso poco convencional y poner en práctica los conocimientos estudiados. Se lleva a cabo con el programa Aspen Plus donde se intenta representar el diagrama tendiendo a todas las especificaciones impuestas y conseguir una visión real numérica del proceso estudiado. En este programa, se pondrá en práctica el uso de balances de materia y energía necesarios para comprender los resultados obtenidos. Por último, se aprovechan los cálculos realizados en el simulador para diseñar los equipos más representativos en el sistema. Para ello antes hay que diseñar un diagrama de proceso con las directrices estudiadas tanto en la información buscada como los conceptos adquiridos.

Como criterio de diseño se fija una capacidad de producción acorde con una planta de butadieno que utiliza como materia prima el n-butano, además de un diseño que represente los equipos industriales necesarios comúnmente en este tipo de proceso. Aunque se trata de una ingeniería básica se decide durante la realización del mismo no llevar a cabo el balance económico de todo el proyecto, ya que se considera prescindible debido a sus numerosas prácticas durante la carrera.

2. Introducción

El butadieno (se habla de 1,3 butadieno ya que conforma el hidrocarburo C4 insaturado más importante económicamente) es un producto importante de la industria petroquímica. Su sencilla estructura química (figura 1) combinada con su bajo peso molecular y alta reactividad química hace que sea un elemento muy útil en la síntesis de otros materiales [1].

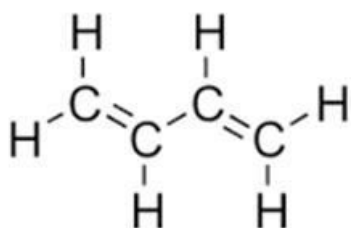


Figura 1. Fórmula molecular del 1,3 butadieno.

Antes del desarrollo de la industria de butadieno, el butadieno aparece en 1863 cuando el químico francés E. Caventou aisló un hidrocarburo hasta ahora desconocido con la pirólisis de alcohol amílico. Este hidrocarburo se identificó como butadieno en 1886, después de que Henry Edward Armstrong lo aislara de unos de los productos de la pirólisis de petróleo. En 1910, el químico ruso Sergei Lebedev polimerizó el butadieno obteniendo un material con propiedades similares al caucho. Este polímero no fue lo suficiente adecuado para reemplazar el caucho natural en muchas aplicaciones, sobre todo en los neumáticos del automóvil. A partir de ahí, la industria de butadieno se centró en las necesidades de la Segunda Guerra Mundial, ya que las naciones combatientes como Alemania y Estados Unidos apostaron por disminuir la dependencia de las industrias del caucho controladas por el Gobierno Británico [1].

Hasta la actualidad la producción mundial de butadieno ha estado ligada a la demanda de manufacturación de neumáticos. Como estudios de 2015 reflejan, por primera vez desde 2000 la producción europea de caucho sintético a partir de butadieno superó la demanda como resultado de la contracción de la industria automovilística. Este mismo estudio cifra que la demanda europea fue de 2.459.778 toneladas mientras que la producción se situó en 2.246.137 toneladas. Sin embargo, observando el futuro de este producto se espera invertir la situación superando la producción a la demanda por 162.953 toneladas. Ante esta situación las

empresas se mueven hacia un mercado de exportación con el objetivo de conseguir la producción deseada. Algún ejemplo apreciable es la expansión de la empresa alemana LyondellBsell con su unidad de extracción en Wesseling, Alemania y los planes de Versalis para construir una nueva unidad de 70000 toneladas/año en su planta de Dunkerque, Francia [2].

2.1. Características de butadieno

Este compuesto presenta propiedades químicas y físicas como gas inflamable, incoloro con un olor suave y aromático, además de ser altamente reactivo. Es soluble en alcohol y éter, insoluble en agua y se polimeriza fácilmente (en particular si el oxígeno está presente). Debido a sus dobles enlaces conjugados pueden tomar parte en numerosas reacciones, que incluyen 1,2- y 1,4- adicionales con sí mismo (polimerización) y de otros reactivos, la dimerización lineal y de trimerización y formación de anillo. En la figura 2 siguiente muestra una tabla con las propiedades principales de este compuesto:

Property	Value
Physical State	Gas, Liquid Under Pressure
Color	Colorless
Odor	Mild, Aromatic (Hydrocarbon)
Molecular Formula	C ₄ H ₆
Molecular Weight	54.09
Normal Boiling Point (at 1 atmosphere)	24.1°F
Melting Point	-164°F
Critical Temperature	305.6°F
Critical Pressure	620.3 psia
Critical Volume	0.065 ft ³ /lb
Critical Compressibility Factor	0.267
Density (liquid), @70°F	38.74 lb/ft ³ (5.18 lb/gal)
Relative Vapor Density (gas) air - 1) ²	1.87
Vapor Pressure, @ 70°F	36.1 psia
Liquid Heat Capacity, @70°F	0.541 BTU/lb*°F
Ideal Gas Heat Capacity, @70°F	0.347 BTU/lb*°F
Refractive Index, nD, @70°F	1.4293
Solubility in Water, @70°F	735 ppm
Partition Coefficient n-Octanol/Water ³	Log Pow 1.99
Viscosity (liquid), @70°F	9.90 x 10 ⁻⁵ lb/ft*s
Viscosity (vapor), @70°F	5.65 x 10 ⁻⁵ lb/ft*s
Ideal Gas Heat of Formation	869.1 BTU/lb
Heat of Vaporization, @70°F	167.0 BTU/lb
Autoignition Temperature	803.9°F
Explosive Limits in Air, Vol. % @77°F, 1 atm	
Lower	2.0
Upper	11.5
Odor Threshold in Air	
Recognition⁴	1.0-1.6 ppm
Detection²	0.025 ppm

Figura 2. Propiedades de butadieno [3].

El 1,3-butadieno, el dieno conjugado más simple, ha sido sometido a numerosos estudios para comprender todas sus propiedades físicas y químicas. La unión de los dobles enlaces hace que sea 15kJ/mol más estable termodinámicamente que una molécula con dos enlaces simples. La

longitud del doble enlace en 1,3-butadieno es 0,134 nm y los enlaces simples, 0,148. Ya que los enlaces simples de carbono-carbono son normalmente de 0,154 nm, esto indica el grado de doble enlace en la mitad de enlace simple [4].

2.2. Aplicaciones

La producción de butadieno mundial está dominada por las fracciones de craqueo por vapor de C4, convirtiéndose en la ruta ideal para más del 95 % de la producción de butadieno. En la Figura 3, se puede distinguir la situación mundial de butadieno en 1998 y destacar, por ejemplo, que en el caso de Europa Occidental la materia específica de craqueo se centra en la nafta. El motivo de este dominio son los altos rendimientos conseguidos a través de este medio, sin embargo, en la actualidad su aplicación ha disminuido ligeramente debido al desarrollo de nuevas técnicas de deshidrogenación oxidativa como se verá en los apartados siguientes.

	Production	Capacities	Consumption
USA/Canada	2020	2105	2218
Latin America	312	333	398
Western Europe	2000	2345	1752
Eastern Europe *	430	1080	452
Asia and Pacific	142	203	269
Middle East	160	267	33
Japan	1010	955	928
East Asia	1223	1430	1294
Africa			44
Total	7297**	8718***	7388

* Including the former Soviet Union.

** Production by extraction 7097×10^3 t/a, production by dehydrogenation 200×10^3 t/a.

*** Extraction capacity 8213×10^3 t/a, dehydrogenation capacity 505×10^3 t/a.

Figura 3. Producción, capacidades y consumo de butadieno mundial en 1998 [1].

El butadieno se usa principalmente como monómero en la fabricación de cauchos o elastómeros sintéticos, como se aprecia en la Figura 4 suponiendo aproximadamente el 70% del uso de butadieno. Entre los polímeros destacados de esta aplicación son: Estireno-butadieno (SBR), caucho de polibutadieno (PBR), policloropreno (Neopreno) y caucho de nitrilo (NBR). Además como monómero es importante como intermediario en la producción de algunos productos químicos (gracias a su alta reactividad química). Los cauchos anteriormente mencionados se distinguirían de la siguiente forma [4]:

- *Caucho estireno-butadieno (SBR)*: se obtiene por la polimerización de estireno y butadieno, constituyendo la mayor aplicación de butadieno. El uso principal de SBR

está en neumáticos y en menor cantidad en adhesivos y selladores, suelas de zapatos, revestimientos de alambre y cable.

- *Polibutadieno (PB)*: producido por la polimerización de butadieno, es el segundo monómero más usado. Además de cómo materia prima para neumáticos el PB se utiliza como producto intermedio en la producción de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y modificadores de impacto.
- *Látex Estireno-butadieno (SBL)*: se trata de una dispersión acuosa estable que contiene discretas partículas de polímero de aproximadamente 0,05 a 5 micrómetros de diámetro. Entre sus aplicaciones consta la goma espuma (cojines, esponjas), adhesivos (pavimentos, azulejos), selladores y revestimientos de papel.

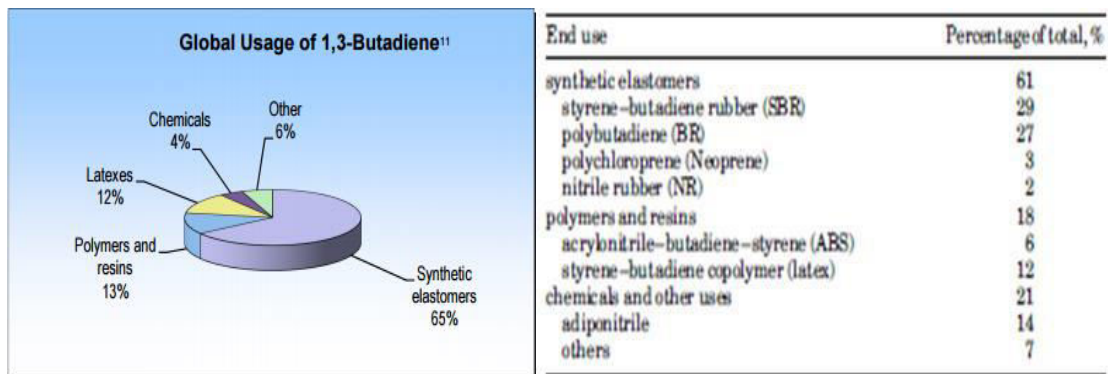


Figura 4. Gráfico de uso mundial de butadieno (a la izquierda) y reparto en la producción de butadieno en EEUU, 2000 (a la derecha) [4,5].

- *Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)*: resinas ABS son mezclas de dos fases. Se pueden producir por polimerización donde los homopolímeros de polibutadieno se injertan en un copolímero de estierno-acronitrilo. Estas resinas posee una amplia gama de aplicaciones que incluyen de piezas de automóviles, teléfonos, máquinas de oficina, tales como ordenadores y electrodomésticos.
- *Caucho de nitrilo (NBR)*: este caucho es producido en menor cantidad que los anteriores y se obtiene a partir de la copolimerización de acrilonitrilo y butadieno. Este material se utiliza en productos como mangueras, tuberías de combustible, adhesivos, guantes y calzado.
- *Copolímero de bloques de Estireno-butadieno (SBS Y SEBS)*: sus aplicaciones son incluidas en aditivos para aceites lubricantes, adhesivos, aplicaciones de automoción, alimentos y otro tipo de envases dispositivos médicos.
- *Metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MMBS)*: su producción es más escasa, ya que se dedica como modificador de impacto en piezas de automóviles, botellas y envases de alimentos.

Además de los polímeros como se mencionó anteriormente el butadieno constituye distintos intermediarios químicos. En la figura 5 puede apreciarse los tipos de polímeros enumerados y los compuestos químicos principales como adiponitrilo, cloropropeno y sus posteriores aplicaciones.

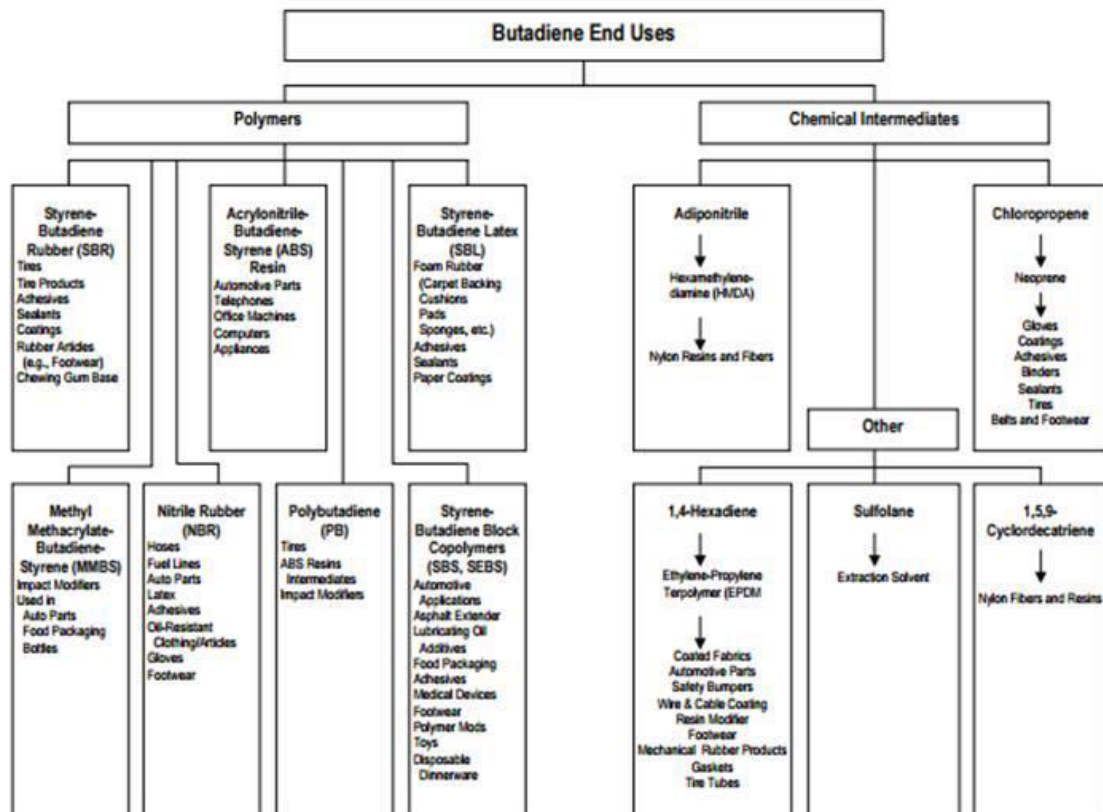


Figura 5. Esquema de aplicaciones de butadieno [4].

2.3. Potencial de exposición

El butadieno forma parte en la producción de productos industriales y de consumo, sin embargo, sobre la base de estos usos los individuos pueden estar expuestos de diferentes formas [5]:

- Exposición Diaria, es la exposición que afecta a los individuos que trabajan en instalaciones de butadieno y plantas de productos que emplean este compuesto. En estas instalaciones se pueden enfrentar a las exposiciones más comunes de butadieno por fallo mecánico de un sello de la bomba, el paquete de la válvula, conexión de la tubería, o junta. Sin embargo, los responsables emplean sistemas de seguridad restrictivos regulados y controlados por permisos y normas.

-
- Exposición del consumidor de producto conteniente en butadieno, los consumidores están expuestos a niveles bajos o no detectables de butadieno (butadieno no se vende para uso de consumidores) a través de la ingesta de alimentos que estaban almacenados en envases contenedores de butadieno.
 - Emisiones al medio ambiente, butadieno se libera en el medio ambiente, tanto de fuentes industriales y no industriales. Ante cualquier emisión, el sistema de control se centra en evitar cualquier probabilidad de incendio y controlar los derrames reduciendo la contaminación de aire, suelo y aguas superficiales o subterráneas. Su alta presión de vapor y la insolubilidad de agua hace que se acumule en el aire creando un riesgo en la inhalación (de ahí es necesario protección de las vías respiratoria ante cualquier derrame o fuga).
 - Riesgo para la salud:
 - Contacto con los ojos:** butadieno líquido puede causar la congelación si entra en contacto con los ojos y se evapora rápidamente. Los vapores de butadieno pueden causar irritación en los ojos, causando incomodidad y enrojecimiento.
 - Contacto con la piel:** butadieno no es irritante para la piel aunque el butadieno líquido puede causar congelación si entra en contacto con la piel.
 - Ingestión:** es poco probable ya que el material es un gas a temperatura y presión ambiente. Aunque el contacto con butadieno líquido podría dar lugar a la congelación de los labios.
 - Inhalación:** zonas cerradas o poco ventilados, los vapores de butadieno se pueden acumular y causar inconsciencia y la muerte. Las exposiciones excesivas pueden causar irritación en el sistema respiratorio superior (nariz y garganta) o efectos en el sistema nervioso central. Los síntomas pueden incluir efectos anestésicos o narcóticos como mareo o somnolencia.
 - Exposición repetida:** exposiciones excesivas repetidas, se han reportado efectos en los riñones, el hígado, los ovarios, las vías respiratorias y los testículos. La exposición excesiva puede causar daño a los órganos hematopoyéticos (medula ósea y bazo).
 - Carcinogenicidad:** el butadieno aparece como un carcinógeno humano por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer.

2.4. Procesos comerciales de butadieno

La producción de butadieno desde su descubrimiento, a través de la pirólisis de materiales orgánicos, ha sido desarrollada a la misma vez que la industria petroquímica. En primer lugar,

el butadieno era generado a partir del acetileno, así como del etanol. No obstante, la importancia de estos procesos ha disminuido debido a la creciente producción de butadieno a partir del petróleo. Se han desarrollado tres sistemas de producción a través de esta fuente [1, 2,4]:

2.4.1. Craqueo con vapor de hidrocarburos parafínicos

Es el camino más utilizado para la producción de butadieno en países como Estados Unidos, Oeste de Europa y Japón, representando aproximadamente el 91% del suministro mundial de butadieno. En este caso no existe una materia prima principal, sino que tanto etano, propano, butano, nafta y gasóleo se alimentan a una pirolisis (craqueo al vapor) de horno donde combinado con vapor de agua alcanza temperaturas de entre aproximadamente 790-830°C. En este rango de temperatura, los enlaces C-C y C-H se rompen produciendo hidrogeno, etileno, propileno, butadieno, benceno, tolueno y otros co-productos olefínicos importantes. Después de la pirolisis se enfría, el resto de la planta separa los productos deseados en distintos cortes de acuerdo a las especificaciones impuestas a cada uno de ellos. A continuación se aprecia en la Figura 6 un ejemplo de los distintos rendimientos de butadieno respecto a distintas materias primas:

Feedstock	Product yield, wt %					
	Ethylene	Propylene	Butadiene	Butenes	BTX	Fuel products
ethane	77.5	2.8	1.9	0.8		17.0
propane	42.0	16.8	3.0	1.3	3.0	33.9
light naphtha	33.7	15.6	4.5	4.2	9.1	32.9
light VGO ^b	20.4	14.1	5.4	6.3	8.5	45.3

Figura 6. Distribución de producto del craqueo de vapor para varias materias primas [3].

La corriente de producto de butadieno crudo final alcanza concentraciones de hasta aproximadamente un 75% en peso (esta concentración puede variar en función de reciclo en el sistema).

Como se puede distinguir en la línea roja de la Figura 7, el butadieno experimenta una serie de tratamientos posterior a su pirólisis como enfriamiento, compresión, lavado, secado y finalmente un proceso de extracción para obtener la corriente final de butadieno.

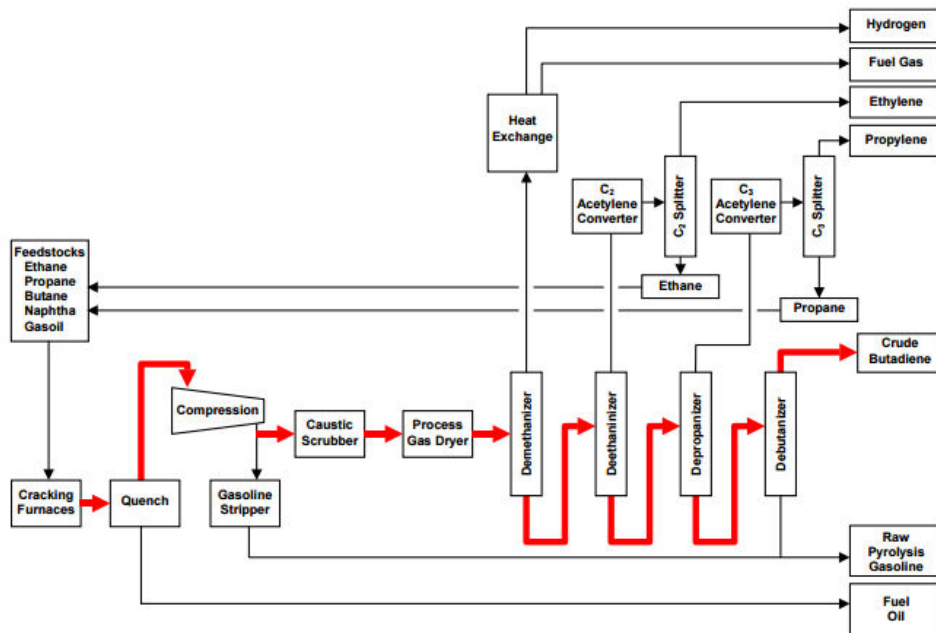


Figura 7. Diagrama de producción de butadieno a través del Stream Cracking [3].

2.4.2. Deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno (proceso Houdry)

Esta deshidrogenación constituye parte principal del proceso y se constituye en dos etapas de trabajo: primero convirtiendo n-butano a n-butenos y luego a butadieno (etapas endotérmicas). Estas zonas presentan además de los reactores principales (trabajando aproximadamente en rangos de P absoluta de 12-15 cmHg y T de 600-680°C), dos reactores instalados de forma continua. Se pueden apreciar en la Figura 8, el segundo reactor se utilizaría para la regeneración de catalizador mientras que el tercer reactor es el encargado de purgar antes de que empiece la regeneración (de esta manera se comporta como un sistema continua de producción).

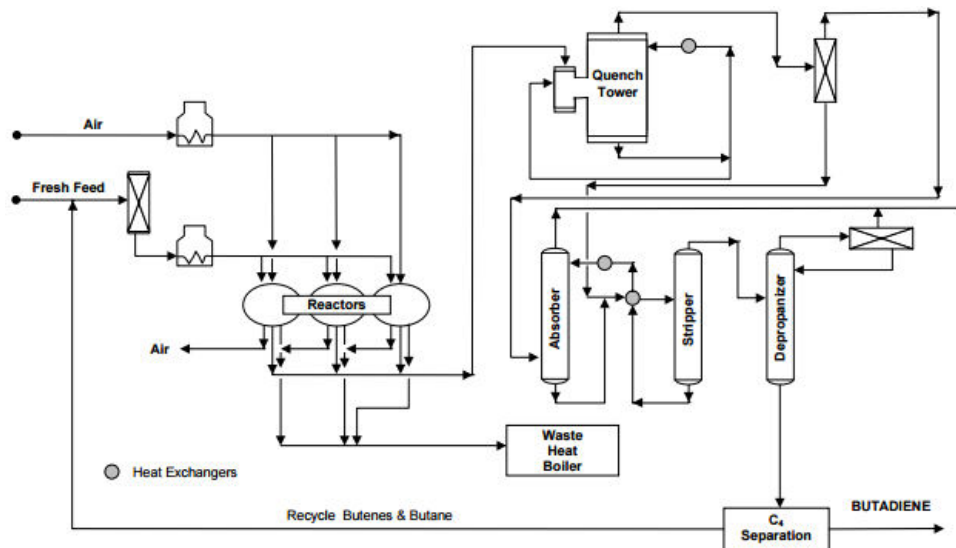


Figura 8. Diagrama de deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno [3].

El tiempo de residencia de la alimentación en el reactor es de aproximadamente de 5 a 15 minutos. Además a la misma vez que va disminuyendo la temperatura en el lecho de catalizador se va formando una capa de coque en el lecho. Para hacer frente al problema del coque, este proceso posee un sistema de regeneración que emplea aire precalentado para quemar esta deposición (a la misma vez aporta el calor necesario para alcanzar la temperatura deseada). El efluente del reactor se somete a una serie de tratamientos: primer lugar, la corriente se enfría en una torre de enfriamiento, posteriormente se comprime antes de la alimentación al sistema de absorción/stripper. En este complejo de absorción se consigue un concentrado de C₄ para el sistema final de extracción de butadieno obteniendo una corriente de producto de butadieno de gran pureza. Esta ruta de proceso se trabaja a un rango de conversión de aproximadamente un 30-40% y un rendimiento total de 60-65%.

2.4.3. Deshidrogenación oxidativa de n-buteno.

Es un sistema que ha reemplazado a muchos procesos antiguos de producción de butadieno debido al desarrollo de varios procesos y sistemas de catalizadores de oxidodeshidrogenación de cualquier n-butano o de n-buteno. El 1-buteno es mucho más reactivo y requiere condiciones de operación menos severas que la de n-butano siendo el empleo de n-butano menos eficiente. Como recomendaciones en la oxidodeshidrogenación, una mezcla de n-butenos, aire y vapor se hace pasar sobre un lecho de catalizador a baja presión y aproximadamente de 500-600°C. El calor de la reacción exotérmica puede ser eliminado indirectamente mediante la circulación de sal fundida o por un método alternativo que consiste en añadir vapor de agua a la alimentación (actuando como disipador de calor). En el proceso Oxo-D como se observa en

la Figura 9, una mezcla de aire, vapor y 1-buteno se hace pasar sobre el catalizador de deshidrogenación en un proceso continuo.

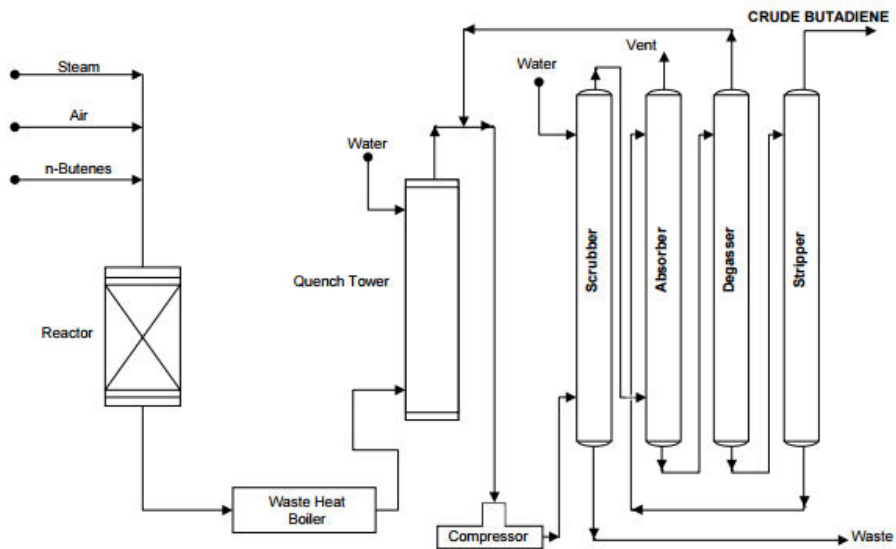


Figura 9. Diagrama de la oxideshidrogenación de n-butenos [3].

Como parte final del proceso, el efluente del reactor se enfría y como en el sistema anterior, los componentes C4 se recuperan en un absorbedor/desgasificador/strippler. El aceite como disolvente fluye desde los fondos del strippler y regresa al absorbedor, aunque antes pasa través de una zona de purificación de disolvente. Para obtener la corriente de butadieno final es necesario eliminar la cantidad de disolvente (aceite) por medio de un strippler y un sistema de purificación para obtener la corriente final. El rango de rendimiento y selectividad puede variar entre 70-90%, lo que hace innecesario recuperar o reciclar material de alimentación (la formación de CO_2 como reacción secundaria puede producir la pérdida de rendimiento del proceso).

3. Descripción del proceso

En el estudio de este proyecto y tras analizar cada una de las opciones de trabajo para la deshidrogenación de n-butanos, se ha decidido seguir un sistema de deshidrogenación en dos etapas [1,3, 6,7]:

- 1) Deshidrogenación no oxidativa de los n-butanos para obtener n-butenos.
- 2) Deshidrogenación oxidativa (oxideshidrogenación) de los n-butenos para producir butadieno.

Como ya se ha dicho con anterioridad, existen tres caminos de producción de butadieno; sin embargo, se considera principalmente debido a la necesidad de eficiencia, implantar dos fases distintas de deshidrogenación. La primera fase que corresponde al proceso Catadiene, que consiste en una deshidrogenación no oxidativa del n-butano mientras que se complementa con una zona de oxideshidrogenación de los n-butenos. Se ha decidido tomar este sistema debido a las siguientes razones:

- Mayor conversión y selectividad global gracias a la oxideshidrogenación: el aporte de oxígeno permite eliminar parte de hidrogeno en forma de agua (rendimiento aprox. de 65% y una selectividad de 93%).
- Oxígeno junto al vapor alimentado disminuye la coquización del catalizador.
- Bajo consumo de vapor respecto a la deshidrogenación no oxidativa.
- Adición de oxígeno en la deshidrogenación de n-butanos genera una gran cantidad de productos indeseados, debido a que a las altas temperaturas requeridas favorece la reacción del oxígeno.
- Butenos son muchos más reactivos, de ahí que necesiten condiciones de operación menos severas, por lo que no es práctico la oxideshidrogenación del n-butano.

Este sistema de deshidrogenación se dividirá en tres fases de procesamiento como se observa en el diagrama de bloques de la Figura 10:

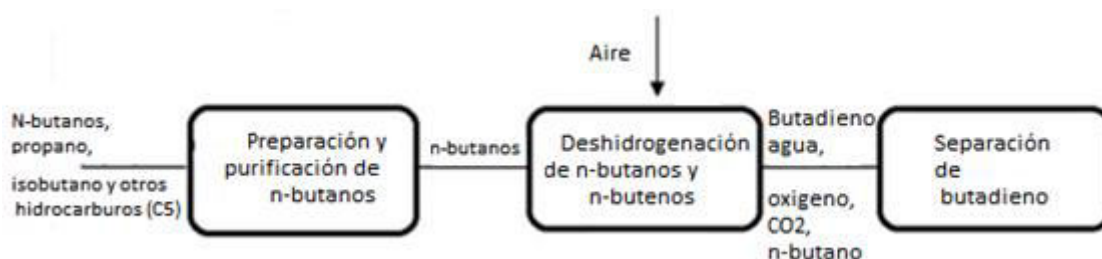
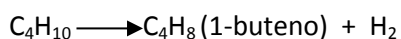


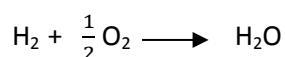
Figura 10. Diagrama de bloques del sistema de producción de butadieno (6).

En primer lugar, este medio de producción parte de una corriente de n-butanos, isobutano, propano y un porcentaje de hidrocarburos (C5), la cual necesita ser tratada para obtener una corriente pura de n-butanos. Este sistema presenta un tren de separación, en primer lugar una columna de destilación que lo separe en una corriente de n-butano y posteriormente aprovechar la corriente de isobutanos con un reactor de isomerización, para generar más n-butano o como producto final para otros procesos. Más adelante en el proyecto, se decidirá que se hará con el isobutano.

Una vez obtenida la corriente de n-butano se alimenta a la zona de deshidrogenación encargada de deshidrogenizar para conseguir el butadieno. Como ya se ha enunciado, se instalarán dos zonas de deshidrogenación con condiciones de operación diferentes. La deshidrogenación no oxidativa de n-butano consiste en una reacción endotérmica trabajando a un rango de temperatura de 600-700°C y una presión de 0.5-8 bar (3). La reacción principal en el primer reactor sería la formación de buteno a través de la pérdida de hidrógeno de n-butano para dar 1-buteno:



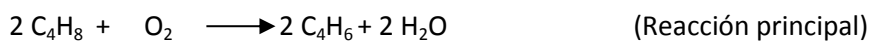
Para aportar el calor necesario de reacción se puede quemar in-situ el hidrógeno liberado añadiendo una corriente de oxígeno (aire). Suele ser necesario añadir hidrógeno adicional externamente para satisfacer totalmente el calor de reacción.



Estas reacciones se catalizan selectivamente por catalizadores especializados a este sistema. Los catalizadores se pueden separar en dos partes fundamentales como soporte y composición activa. En primer lugar, el soporte consiste generalmente en un óxido resistente al calor u óxido mixto. Los óxidos empleados preferentemente son los óxidos de aluminio, óxido de cromo o dióxido de silicio. La composición activa de los catalizadores de deshidrogenación se comprende generalmente en uno o más metales del grupo de transición VII de la tabla periódica, preferentemente platino y/o paladio. En este caso, para este reactor se utiliza el catalizador más común que es una mezcla de óxido de aluminio y óxido de cromo. Los catalizadores de deshidrogenación en su función se degeneran con la necesidad de montar un reactor en paralelo que permita su regeneración de forma continua. Además como se observa

en el diagrama de bloques de la figura 10, es necesario la aplicación, a estas zonas de deshidrogenación, de aire a través del lecho catalizador.

Una vez obtenida la corriente de n-butenos se alimenta al segundo reactor, con la diferencia que necesita la alimentación de oxígeno para la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno. La adición de oxígeno permite mejorar la conversión y la selectividad de la deshidrogenación de n-buteno eliminando el hidrogeno (7):



Como al igual que la deshidrogenación no oxidativa, para la deshidrogenación del 1-buteno se necesita un catalizador preferentemente: un sistema de óxido multimetálico Mo-Bi-Fe-O. En esta reacción, aparece la formación de CO₂ como reacción secundaria indeseada a partir del 1-buteno. Una vez obtenida la corriente final de butadieno, n-butano no convertido y los demás co-productos se llevan a un tren de separación que consta de una columna de destilación extractiva con un solvente. En primer lugar, la columna de destilación se separa el resto de hidrocarburos (n-butanos sin reaccionar) por cabeza mientras que el 1,3-butadieno sale por fondos. Los fondos presentan gran cantidad de disolvente de ahí que utilicen una columna de recuperación de disolvente para obtener el butadieno final.

3.1. Etapas de producción

3.1.1. Preparación y purificación de n-butano.

Componentes (Alim.)	Fórmula	Comp. molar (%)
Propano	C ₃ H ₈	9
Isobutano	C ₄ H ₁₀	20
N-butano	C ₄ H ₁₀	70
Pentano	C ₅ H ₁₂	1

Figura 11. Composición de componentes en la alimentación.

Para este proceso se ha decidido tomar como alimentación, una corriente que contiene al menos un 70 % molar de n-butano y el resto de hidrocarburos, los cuáles no participan en el proceso de deshidrogenación (para este caso exactamente se tomaran los valores impuestos en la figura 11).

La importante presencia de hidrocarburos reduce la eficiencia de los reactores y a la misma vez encarece los costes de operación y equipo; debido a eso, existe la necesidad de implementar un tren de destilación previo encargado de separarlos y generar la corriente final de n-butanos. Los hidrocarburos separados podrán ser destinados a distintos usos finales. En primer lugar, la corriente de alimentación se dividirá en dos corrientes a la salida de la primera columna; constituyendo dos líneas de proceso diferente: la corriente de cabeza (propano e isobutanos) sigue a una segunda columna donde se obtiene finalmente la corriente de isobutanos. Por otro lado, la corriente de cola (n-butano y pentano) conforma la alimentación en la segunda línea de proceso (línea principal) hasta una segunda columna de destilación. Esta columna permite separar los pentanos definitivamente del n-butano y conseguir la corriente final de alimentación a la zona de reacción.

3.1.2. Deshidrogenación catalítica no oxidativa de n-butanos

Una vez se tiene la corriente de n-butano se introduce en una primera zona de deshidrogenación y se somete a una deshidrogenación catalítica no oxidativa. En esta parte, el n-butano es deshidrogenado parcialmente sobre un catalizador en un reactor de deshidrogenación. Como productos de esta fase se producen 1-buteno y numerosos co-productos como hidrógeno (a diferencia de la deshidrogenación oxidativa posterior donde no se forman cantidades sustanciales) y agua. De esta forma, la parte fundamental de esta fase es

el reactor de deshidrogenación para el cual se tienen distintas opciones de trabajo (cada uno con diferentes características):

Reactor tubular. En estos reactores, el catalizador está dispuesto como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Los tubos de reacción se calientan habitualmente indirectamente por la combustión de un gas, aunque solo es eficaz sobre el 20% a 30% de la longitud del lecho fijo. Respecto a las características de los tubos, los diámetros internos del tubo de reacción habituales son de aproximadamente 10 a 15 cm y aproximadamente entre 300 a 1000 tubos de reacción. Entre las condiciones de trabajo en los tubos, la temperatura interna de los tubos de reacción puede oscilar habitualmente entre 300 a 1200°C preferiblemente en el intervalo de 500 a 1000°C. Mientras que la presión de trabajo es habitualmente de 0,5 a 8 bar, con frecuencia de 1 a 2 bar, cuando se utiliza una pequeña dilución de vapor, o bien de 3 a 8 bar al utilizar una elevada dilución de vapor para la deshidrogenación de butano.

Lecho fluidizado. Para llevar a cabo la deshidrogenación más eficiente se opera dos lechos fluidizados en paralelo (uno de ellos empleados para regeneración). Para obtener el calor requerido en la deshidrogenación se precalienta el catalizador de deshidrogenación a la temperatura de reacción. La presión de trabajo es normalmente de 1 a 2 bar y la temperatura de deshidrogenación en general: 550 a 600 °C.

Reactor de bandeja. Estos reactores son proporcionados con o sin oxígeno como co-alimentación. Se emplean más de un lecho de catalizador en cada reactor, preferiblemente de 1 a 20 y en particular de 1 a 3 lechos. En el caso más simple, los lechos de catalizador fijos están dispuestos axialmente en un reactor de horno de cuba. En caso que no se añada oxígeno junto a la alimentación, es necesario un calentamiento entre cada lecho de catalizador por medio de intercambiadores de calor (por ejemplo, placas de intercambiadores con gases auxiliares o aprovechando los gases de combustión). Como condiciones preferentes en este tipo de reactor: la temperatura de deshidrogenación es generalmente de 400 a 1100°C y la presión en el último lecho de catalizador es preferentemente 1 a 3 bar.

Para este trabajo se ha decidido implantar reactor de lecho fijo catalítico frente al de lecho fluidizado. Se pueden destacar los motivos que han llevado a la elección:

- a) Menor capital y costos de operación:

- Los procesos en la producción de butadieno trabajan a alta presión. A la misma vez, el volumen requerido para el lecho fijo es menor que para el fluidizado.
 - Menor coste de operación debido a la dificultad para mantener el reactivo en fase gaseosa y el catalizador en sus condiciones de la mezcla.
- b) Menos pérdidas en el catalizador.
- c) Bajo costo de mantenimiento:
- En el lecho fluidizado se deposita mayor cantidad de coque en la parte inferior del reactor, favoreciendo el ensuciamiento y obligando a la parada planta para mantenimiento.

Tabla 1: Especificaciones de operación y rango de temperatura de residencia normal de trabajo en reactores de deshidrogenación no oxidativa.

Equipo	T(°C)	P(bar)	Conv. (%)	Select.	Catalizador	T _R (min)
Lecho fijo de deshidrogenación no oxidativa	600-680	0,5-8	30-40	30-40	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	5-15

Como se observa en la tabla 1, la conversión de n-butano no es elevada por lo cual se liberaría una gran cantidad de n-butano que no se puede desperdiciar. Por lo tanto, se decide en este proceso de llevar el n-butano hasta la fase final de separación de butadieno donde en la columna extractiva el n-butano es separado para su posterior reutilización.

3.1.3. Deshidrogenación catalítica oxidativa de n-butenos.

La implantación de la deshidrogenación oxidativa de n-butenos proporciona un mayor rendimiento de butadieno sobre la base de n-butano. Este tipo de deshidrogenación permite realizarse en cualquiera de los reactores mencionados en la etapa anterior como lecho fluidizado, horno de bandeja o lecho fijo tubular (se selecciona lecho fluidizado, el cuál se argumenta en capítulo de diseño). La deshidrogenación del 1-buteno a butadieno se efectúa a una temperatura típica de 220-490°C y preferiblemente 250 a 450°C. Por otro lado en el reactor teniendo en cuenta la pérdida de carga del reactor se toma una presión de entrada de 0,005 a 1 MPa por encima de la presión atmosférica (normalmente de 0,01 a 0,5 MPa más que la presión atmosférica como se aprecia en la tabla 2). Aunque en esta etapa, es imprescindible alcanzar las condiciones de operación mencionadas, y para ello a la salida de la primera zona de deshidrogenación se coloca un intercambiador de calor encargado del enfriamiento hasta el rango marcado.

Tabla 2 Especificaciones de operación del lecho de oxideshidrogenación de n-butenos (7).

Equipo	T(°C)	P(bar)	Conv.(%)	Select.	Catalizador
Lecho fluidizado de oxideshidrogenación	250-450	0,1-5	70-90	70-90	Mo-Bi-Fe-O

Como parte fundamental de este proceso, se encuentra la alimentación de oxígeno necesario para llevar a cabo la oxideshidrogenación, mediante su reacción con el 1-buteno conseguido en la primera zona de reacción. Como producto principal se obtiene el butadieno deseado, sin embargo, debido al oxígeno se produce CO₂ en reacciones de combustión indeseables. En salida del reactor también aparecerán 1-buteno y n-butano no convertidos de la primera deshidrogenación. Es útil en esta zona, de igual manera, aplicar una corriente de vapor que favorezca la reacción y la descoquización del catalizador. Aunque su adicción depende del balance del energético final en el equipo y se decidirá en el siguiente apartado la necesidad de su adicción. Para ello, se toman como referencias los valores de la siguiente tabla 3:

Tabla 3. Especificaciones de relaciones molares de alimentación.

Relación molar (Oxígeno: 1-Buteno)	Relación molar (Vapor: 1-Buteno)
0,5:1	12:1

3.1.4. Separación de butadieno

Una vez obtenida la corriente de producto del sistema de deshidrogenación es necesaria el tratamiento y la recuperación de butadieno. La corriente de alimentación procedente de la zona de deshidrogenación presenta los siguientes compuestos: butadieno, 1-buteno, H₂, CO₂, H₂O, n-butano y O₂. Como se observa la corriente presenta un gran porcentaje de compuestos junto con el butadieno y de ahí la necesidad de esta etapa. En primer lugar, se instala una columna de destilación extractiva cuya función es separar el butadieno junto al disolvente por el fondo de la columna mientras que el resto de componentes se marchan como ligeros por cabeza.

Para elegir los disolventes adecuados hay que tener en cuenta ciertas características necesarias para la destilación [8]:

- El disolvente debe ser elegido para afectar al comportamiento de fase líquida de los diferentes componentes "llaves".

-El disolvente deber tener un punto de ebullición más alto que los componentes claves de la separación y deber ser relativamente no volátil en la columna extractiva (para mantenerse en gran medida en la fase líquida).

- El disolvente no debería formar azeótropos adicionales con los componentes en la mezcla para ser separada.

- La columna de extracción debe ser una columna de doble alimentación, con la alimentación de disolvente de alimentación primaria.

Actualmente en la industria existen cinco disolventes comúnmente usados para la separación de butadieno-butano como se aprecia en la figura 13:

Tabla 4: Disolventes usados industrialmente [9].

Disolventes
N-metil-2-pirrolidona (NMP)
Dimetilformamida (DMF)
Dimetilacetamida (DMAC)
Acetonitrilo (ACN)
Furfural

Se elige la dimetilformamida (DMF) ya que entre sus ventajas se encuentra la capacidad para generar una gran variación en la volatilidad relativa lo que permite una separación más fácil. Aunque es menos efectiva que otros disolventes son mucho más barata.

Por último, la corriente de fondo de la columna formada por el butadieno y el DMF, se envía a una columna de recuperación de disolvente donde se separa el butadieno por cabeza mientras que el disolvente saldría por el fondo de la columna para ser recirculada.

4. Simulación de proceso con Aspen Plus

Una vez estudiado todo el proceso se simulará con el programa de simulación de procesos químicos: Aspen Plus. Este programa permitirá simular cada una de las secciones del proceso obteniendo una representación significativa de todo el sistema. Para ello se utiliza los equipos, condiciones de operación y las reacciones mencionadas en la descripción.

Como base de diseño se toma una producción anual de butadieno 100.000 t/año, típica de este tipo de plantas de deshidrogenación. Por balance se calcula el caudal de alimentación a mano y se toma como punto de partida de la simulación (además de las distintas composiciones de alimentación elegida en el apartado anterior en la figura 11). La simulación se realiza equipo a equipo, a la misma vez que se van acoplando hasta conformar al completo el diagrama. Esto es posible ya que no existe ninguna corriente de recirculación en el proceso. Como en la descripción, se expone la simulación en tres partes:

4.1. Tratamiento de la corriente de alimentación

Como se comenta en la descripción (apartado 3.1.1), consiste en un tren de destilación formado por tres columnas simples:

- Primera columna de separación (D1): Separa la alimentación corriente de cabeza con propano e isobutanos y corriente de cola con n-butanos y pentanos.

Después de esta columna, ambas corrientes siguen dos líneas diferentes en esta primera fase:

- La corriente de cola es tratada en una columna de destilación (D-2): separa el n-butano completamente de los pentanos. Por cabeza de torre se obtiene la corriente de n-butano que representa la alimentación al reactor de deshidrogenación mientras que la corriente de fondo se constituye de los pentanos que no se necesitan en el reactor.
- Los propanos e isobutanos que se obtienen de la separación anterior siguen la otra línea hacia una columna de destilación (D-3) encargados de separarlos.

4.1.1. Modelo de simulación de columna de destilación

En esta etapa de tratamiento, todo el sistema está conformado de columnas de destilación. Para su simulación, se utilizarán dos modelos adecuados para la destilación simple: DSTWU y Radfrac. Se utilizan ambos métodos para el diseño de las columnas [10]:

- En primer lugar, se diseña cada columna con el modelo DSTWU (basado en el método aproximado de Winn-Underwood-Gilliland). DSTWU es apropiada para la mezcla de hidrocarburos semejantes y no polares, así como por la ausencia de azeótropos entre los hidrocarburos. Los resultados del diseño se refinan mediante la simulación rigurosa de cada columna con el modelo Radfrac.

Antes de la implementación del modelo es necesario:

1. Seleccionar los compuestos que intervienen en el sistema en cada equipo.
2. Seleccionar método termodinámico, en este caso se aplica el Chao-Seader (modelo predictivo basado en ecuaciones de estado) porque es un método apropiado para mezclas de hidrocarburos y en especial, para la simulación de columnas debutanizadoras. Este método termodinámico se aplicará para todo el desarrollo del diagrama de proceso.
3. Definir la alimentación al tren de destilación. Es necesario especificar todos los datos de la corriente: caudal molar (obtenido por balance como se indicó anteriormente), %composición de cada componente de la alimentación, temperatura y presión. El estado de la corriente se elige 25 °C y 1 bar, resultando estar en fase gas.

Una vez especificada la corriente, se pasaría a implementar el modelo DSTWU:

1. Se elige como reflujo de diseño 1,2 del reflujo de la columna (es necesario en Aspen detallar el signo negativo del reflujo para especificar que es x veces mayor que la relación de reflujo mínimo).
2. Especificar las presiones de condensador y hervidor. La presión del condensador se ajustará para que la temperatura en el condensador trabaje a unos 50°C. Para conseguir esta temperatura se puede además modificar el tipo de condensador y utilizar entre condensador total o parcial.
3. La última especificación sería la recuperación de los componentes clave ligero y el clave pesado, refiriéndose a la corriente de destilado. Para identificar los componentes claves en cada separación se ordenan según su volatilidad (punto de ebullición).

Todas las columnas del tren de destilación se modelan de la misma manera, con la única excepción de la recuperación de los componentes claves. En la primera columna, el isobutano es clave ligero, fijando su recuperación en 99% en cabeza mientras que el n-butano es el clave pesado (con una recuperación del 1% en cabeza). En la columna de separación del n-butano se selecciona entre los tres componentes que llegan al equipo: el n-butano como componente clave ligero (99% recuperación en cabeza) mientras que el n-pentano es el clave pesado (1% en cabeza).

En la segunda línea paralela a la de reacción (corriente de cabeza de 1ª columna), se intenta separar todo el propano por cabeza mientras que el isobutano sale por cola para aprovecharse como co-producto (se argumenta en un punto a parte el destino final de este compuesto). Para ello se asigna como componente clave ligero: el propano, el cual se desea por cabeza, y el isobutano como componente clave pesado.

- Una vez ajustada las presiones de cada una de los modelos DSTWU se obtienen todas las especificaciones de las columnas. Todos estos datos se utilizan en el modelo Radfrac para poder simularlo correctamente. El modelo Radfrac se utiliza para la simulación rigurosa de equipos a partir de etapas de equilibrio y en este caso útil para las columnas de destilación simple. En este modelo se especifica las siguientes características de la columna:
1. Existen dos opciones de Equilibrium y Rate Based, en este caso se selecciona Equilibrium para simular etapas de equilibrio. Esta y otras condiciones de modelo Radfrac se mantienen igual en todas las columnas como son el tipo de condensador (total o parcial), Reboiler (Kettle), Valid Phases (Equilibrio líquido-vapor), Convergencia (Standard) .
 2. Imponer el número de etapas necesarias para la separación completa de los componentes. En el caso de que el condensador sea total es necesario añadir una etapa más a las estimadas por el DSTWU.
 3. Al igual que el punto anterior, es necesario señalar las especificaciones de operación entre las que hay que elegir dos entre caudal de destilado, relación de reflujo, relación destilado/alimentación o colas/alimentación y carga de calor en el condensador o hervidor. En esta simulación se centrará en los datos de referencias conseguidos en el modelo DSTWU: Caudal de destilado y relación de reflujo.
 4. Además del número de etapas, es necesario indicar la etapa de alimentación a la columna, en este caso se toma el valor de referencia que nos ofrece el método DSTWU.

-
5. En la opción de presión, solo se especifica la presión del condensador aunque se puede seleccionar la presión en la primera etapa de la columna y la pérdida de carga. En este caso, se dejará en blanco suponiendo que no existe pérdida de carga en la columna (aunque lo normal es suponer una pérdida de carga de 0,1psia por plato).

4.2. Deshidrogenación de n-butano

4.2.1. Modelo de simulación de reactores

La corriente separada del n-butano se convierte en butadieno mediante dos reactores de reacción. Estos equipos se modelan en Aspen con reactores estequiométricos, RStoic. Para estos reactores, es necesario especificar en cada uno de ellos:

1. Temperatura de operación.
 2. Presión de operación.
 3. Reacciones que tienen lugar en el reactor y grado de avance de cada una de ellas.
- Además, es necesario activar el modo de reacción en serie si fuera necesario.

En el proceso de deshidrogenación se disponen de dos reactores en serie:

- **Reactor de deshidrogenación de n-butano:** Este equipo lleva a cabo la reacción endotérmica de producción de 1-buteno a partir de la corriente de alimentación de n-butano. Se especifica una temperatura de 500°C y presión de operación de 3 bar. Además de la reacción principal, que da lugar al n-buteno, es necesario añadir la formación del agua a partir del hidrógeno generado y el O₂ alimentado.

La reacción principal del n-butano consiste en una reacción endotérmica de ahí la necesidad de añadir la energía necesaria para que tenga lugar la reacción. Para poder hacer frente a esta energía se aprovecha el H₂ liberado en la reacción con el O₂ alimentado al reactor. Para conseguirlo, es necesario añadir una corriente de H₂, ya que con el H₂ que se genera en la reacción principal no es suficiente para cerrar el balance energético. La conversión del n-butano es de 0,35 mientras que en la reacción secundaria de agua se busca consumir todo el hidrógeno para cerrar el balance energético y evitar que salga hidrógeno del reactor hacia la segunda zona de reacción. Por lo que el procedimiento es ajustar estequiométricamente la cantidad de ambas corrientes teniendo en cuenta a la misma vez el hidrógeno generado en la reacción principal. Esto último se realiza ajustando el hidrógeno necesario en la corriente y una vez obtenido, variar el caudal de oxígeno para cerrar el balance energético. Además añadir que

se decide no aportar una corriente de vapor ya que en este caso la adición de las anteriores corrientes es suficiente como aporte energético.

- **Reactor de oxideshidrogenación de n-butenos:** En este caso, se alimenta el reactor con la corriente de salida del primer reactor para conseguir el butadieno. Es imprescindible en la oxideshidrogenación, la adición de una corriente de O_2 que reaccione con los n-butenos obteniendo el butadieno. Una vez determinada la adición del oxígeno se observa que el rango de O_2 -n-buteno corresponde a 0,5 (se aprecia que este valor se encuentra en los valores normales de la tabla3)

Este reactor opera a una temperatura de $350^{\circ}C$ y una presión de 3 bar. En la sección de reacciones, el 1-buteno reacciona con oxígeno para dar el butadieno (además de agua). Sin embargo, debido a la presencia de oxígeno, el n-buteno que no reacciona para obtener butadieno, participan en una reacción secundaria dando lugar a CO_2 .

En la reacción principal hay que indicar que el reactivo limitante es el n-buteno y anotar que la reacción trabaja con una conversión del 85% respecto a este (valor que se encuentra entre los valores normales de trabajo). Como ya se dijo, el resto de n-butenos se convertirán en una reacción secundaria a dióxido de carbono y se anotará de igual manera.

4.3. Integración energética.

En todo proceso existe un apartado esencial para el aprovechamiento energético de cada uno de los equipos o corrientes del proceso. Las corrientes en cada uno de los equipos presentan un poder energético significativo que no se puede desaprovechar, ya que significaría una pérdida económica en la planta. A causa de esto, es necesario utilizar como principal equipo de eficiencia energética: Intercambiadores de calor. Estos equipos permiten el medio necesario para el intercambio energético entre corrientes de proceso o corrientes auxiliares.

Para este caso de producción de butadieno, se centran en la entrada de ambos reactores ya que estos dos equipos trabajan a una alta temperatura y presentan una gran diferencia con respecto a su temperatura de alimentación. En primer lugar, se utiliza el poder energético de la corriente final de proceso (corriente nº16) para calentar la corriente de entrada a la sección de reacción (nº11). Como se observan en el apartado de resultados, la temperatura de la corriente de n-butano es de $52,6^{\circ}C$ por lo que precisa un calentamiento hasta los $500^{\circ}C$,

temperatura de trabajo del reactor de deshidrogenación. La temperatura de corriente de butadieno es de 350°C y es utilizada para el aporte energético a la corriente anterior. Aunque con este intercambiador (INT-1) no se puede llegar a la temperatura objetivo. Por lo tanto, se utiliza una red de intercambiadores para conseguir los 500°C. Esta red utiliza otro segundo intercambiador (INT-2) para alcanzar prácticamente una temperatura próxima a lo que se desea. Para ello, se utiliza como corriente caliente la corriente de salida del segundo reactor (nº15). Esto permite a la misma vez la reducción de la temperatura hasta los 350°C que se necesitan en esa segunda zona de reacción.

Finalmente como resultado de esta red de intercambiadores se tienen las dos corrientes de entrada a los reactores próximas a sus temperaturas deseadas. Sin embargo, para alcanzar los 500°C y 350°C, en las corrientes 11b y 15a, se necesitan intercambiadores de calor adicionales (INT-3 Y INT-4 respectivamente). En los intercambiadores de calor, se emplean servicios auxiliares: corriente de vapor (S1) para la corriente de entrada a la deshidrogenación y una corriente de agua (S2) como refrigerante de la corriente en el intercambiador de entrada al reactor de oxideshidrogenación.

4.4. Equipos reguladores de presión

Además de los intercambiadores como equipos auxiliares es fundamental la existencia de otros equipos que permiten variar las presiones según precise el proceso. En este caso, se han dispuesto dos tipos de equipos: compresor, ya que se trabaja con gases y válvulas. Los compresores se utilizarán en este caso en primer lugar, en la entrada de la alimentación a la primera columna de destilación ya que es necesario elevar la presión de entrada (1 bar) hasta los 8,5bar. Esta presión corresponde la presión de trabajo de la columna de destilación principal (D-1) Una vez, se separa la alimentación en las dos líneas de proceso se producen dos casos diferentes provocados por las distintas situaciones de trabajo en las siguientes columnas de destilación.

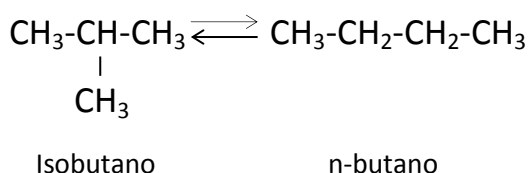
Los isobutanos que salen por cabeza de la columna conforman una corriente líquida, que a diferencia de la anterior, tiene que comprimirse a través de una bomba. La bomba eleva la presión de la corriente desde los 8,5 bar hasta los 15,5 bar (presión necesaria para que la columna de destilación de isobutano [D-2] funcione correctamente).

Mientras por la otra línea de proceso es necesario una presión de 5bar para que los n-butanos se separen de los n-petanos, por lo tanto aparece la necesidad de implementar una válvula que reduzca la presión desde los 8,5bar hasta la presión mencionada antes. Además antes de entrar en la zona de reacción e intercambiadores de calor se coloca una válvula que permita reducir la presión hasta los 3bar de trabajo de los reactores.

4.5. Destino final del isobutano separado

Una vez separado el isobutano de la alimentación, se obtiene una cantidad bastante importante de isobutano que no es posible desechar. Para el proceso de este trabajo, se han estudiado dos opciones diferentes de tratamiento del isobutano [11,12,13]:

- Reactor de isomerización de isobutano a n-butano. El isobutano es convertido a n-butano en una reacción de isomerización inversa:



Consiste en una reacción reversible exotérmica a partir de la cual el isobutano se reorganiza sus ramificaciones y se obtiene el n-butano de reciclo. Este proceso trae consigo un sistema complejo que conforma tres fases de trabajo: Secado, reacción y estabilizador.

- Materia prima en otro proceso: El isobutano se utiliza como parte de la alimentación a una unidad de alquilación, responsable de la producción de aditivos de combustibles de alto octanaje. Este isobutano es obtenido normalmente a partir de la hidroisomerización del n-butano mediante el sistema UOP Butamer, que representa el método común de isomerización de butanos. En este proyecto gracias a la separación de la corriente de alimentación no es necesarios este sistema.

La opción más económica y eficiente es la segunda. Esto es debido en primer lugar a las necesidades y preocupaciones ambientales que existen en la actualidad con respecto al uso de combustibles fósiles. Frente a este problema las parafinas de bajo peso molecular como el isobutano constituye la única posibilidad de aumentar el RON (índices de octanos) ya que la deshidrogenación desplaza constantemente el sistema hacia los hidrocarburos aromáticos. Estos isobutanos tienen gran importancia en la mejora de las mezclas combustibles (gasolina) para motores de explosión. Por ejemplo, para motores de combustión de la mayoría de automóviles, una mezcla de gasolina vaporizada y aire se

comprime y se enciende a alta temperatura y presión por medio de la chispa que genera la bujía. Para conseguir la mayor eficiencia del motor, es necesario conseguir que la mezcla no se quemara espontáneamente y no pueda deteriorar mecánicamente las piezas del motor. Por esto que a mayor ramificación de hidrocarburo, mayor resistencia a la compresión de la cámara de combustión sin inflamarse.

5. Memoria de cálculo y diseño de equipos

C-1	D-1	B-1	D-2	V-1	D-3	V-2	INT-1	INT-2
Compresor alimentación	Columna de destilación principal	Bomba de isobutanos	Columna de destilación de isobutanos	Válvula de n-butanos	Columna de destilación de n-butanos	Válvula de n-butanos(2)	Intercambiador con corriente n-butenos	Intercambiador con corriente butadieno
INT-3	R-1	INT-4	R-2	CEXT-1	ABS-1	T-1		
Intercambiador con vapor	Reactor de deshidrogenación	Intercambiador con agua	Reactor de oxideshidrogenación	Columna extractiva de DMF	Absorbedor de butadieno	Tanque de DMF		

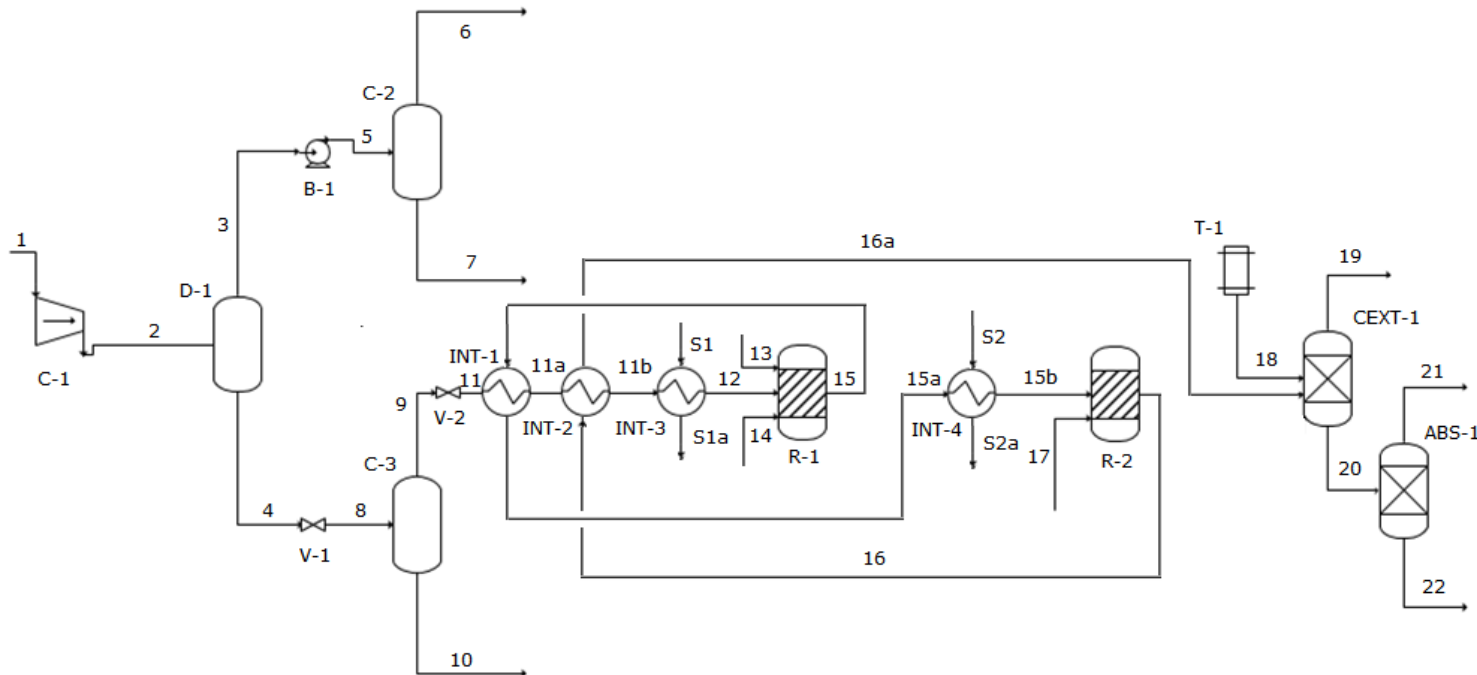


Figura 12. Diagrama de proceso de la planta de butadieno.

Tabla 5: Especificaciones de corrientes de proceso.

NºCorriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P (bar)	1	8,5	8,5	8,5	15,5	15,5	15,5	5	5	5
T (°C)	25	65,7	43,6	74,4	43,6	47,4	88,6	52,2	52,6	70,4
Propano (<i>kmol/h</i>)	131,69	131,69	131,69	-	131,69	131,57	0,39	-	-	-
Isobutano (<i>kmol/h</i>)	222,48	222,48	220,40	2,08	220,40	1,28	219,13	2,08	2,08	-
N-butano (<i>kmol/h</i>)	778,69	778,69	7,63	771,05	7,63	-	7,63	771,05	763,26	7,80
N-pentano (<i>kmol/h</i>)	8,96	8,96	-	8,96	-	-	-	8,96	0,17	8,80
Oxígeno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Buteno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dióxido de carbono (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hidrógeno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butadieno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

NºCorriente	11	11a	11b	12	13	14	15	15a	15b	16
P (bar)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
T (°C)	52,6	340	490	500	25	25	500	368,8	350	350
Propano (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutano (<i>kmol/h</i>)	2,08	2,08	2,08	2,08	-	-	2,08	2,08	2,08	2,08
N-butano (<i>kmol/h</i>)	763,26	763,26	763,26	763,26	-	-	496,12	496,12	496,12	496,12
N-pentano (<i>kmol/h</i>)	0,17	0,17	0,17	0,17	-	-	0,17	0,17	0,17	0,17
Oxígeno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	452,28	222,22	222,22	222,22	-
Agua (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	460,14	460,14	460,14	845,79
1-Buteno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	267,14	267,14	267,14	1,18
Dióxido de carbono (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	159,58
Hidrógeno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	193	-	-	-	-	-
Butadieno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	226,07

NºCorriente	16a	17	S1	S1a	S2	S2a
P (bar)	3	3	1	1	1	1
T (°C)	129,1	25	530	515,03	50	84,88
Propano (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-
Isobutano (<i>kmol/h</i>)	2,08	-	-	-	-	-
N-butano (<i>kmol/h</i>)	496,12	-	-	-	-	-
N-pentano (<i>kmol/h</i>)	0,17	-	-	-	-	-
Oxígeno (<i>kmol/h</i>)	-	130,19	-	-	-	-
Agua (<i>kmol/h</i>)	845,79	-	-	-	50	50
1-Buteno (<i>kmol/h</i>)	1,18	-	-	-	-	-
Dióxido de carbono (<i>kmol/h</i>)	159,58	-	-	-	-	-
Hidrógeno (<i>kmol/h</i>)	-	-	-	-	-	-
Butadieno (<i>kmol/h</i>)	226,07	-	-	-	-	-
Vapor	-	-	45	45	-	-

Este apartado está dedicado a la exposición de los valores numéricos obtenidos en el apartado anterior de simulación como se aprecia en la tabla 5. Se exponen tanto los valores especificados de las corrientes como las condiciones de operación de cada equipo y sus características de diseño en el diagrama de proceso de la figura 12:

5.1. Fase de tratamiento

Como ya se ha dicho, se inicia de una alimentación con la composición indicada en la figura. Además hace falta completar el caudal total de alimentación con 64657 kg/h [14] y condiciones ambiente a la entrada: 25°C y 1 bar.

5.1.1. Compresor (C-1)

Antes de entrar en la D-1 se emplea un compresor isentrópico adiabático (C-1) que permite elevar la presión hasta los 8,5bar. Se ha tomado la elección de un compresor de esta manera atendiendo a las condiciones de la corriente como gas y por su mayor eficiencia de trabajo adiabáticamente. Para ello, se emplea en Aspen Plus la modalidad de compresor isentrópico que una vez simulado se consiguen las siguientes especificaciones de diseño:

Tabla 6. Especificaciones de C-1.

Compresor(C-1)			
Eficiencia isentrópica	0,72	Eficiencia mecánica	0,99
Potencia requerida	2301,06 kW	Potencia isentrópica real	1656,76 kW

Es importante recalcar los parámetros utilizados para conseguir estas especificaciones, los cuáles son proporcionados por el programa. Entre ellos destacar el factor de compresibilidad medio: 0,934, exponente de temperatura medio: 1,071 y el exponente volumétrico medio: 1,123.

Tras un análisis detallado y atendiendo a las condiciones de diseño obtenida en el simulador, se llega a la conclusión de instalar un compresor centrífugo. Estos compresores compiten con los compresores axiales y rotatorios como también con los compresores alternativos por lo que las ventajas frente a los compresores alternativos son [15]:

-
1. Tiempos de funcionamiento continuos y largos (unos 3 años normalmente) son posible con una alta nivel de fiabilidad, eliminando la necesidad de la instalación de equipos de reserva.
 2. Para las mismas condiciones de operación y altos flujos, los costes de equipo son bajos.
 3. Los compresores centrífugos son pequeños y livianos con respecto a su capacidad de flujo, por lo que requieren poca área para su instalación.
 4. Los costos de instalación son bajos debido a su pequeño tamaño, ausencia de fuerzas recíprocas, y además se requiere la instalación de una sola unidad.
 5. Precisan costes más bajos por atención y mantenimiento.
 6. El control de flujo es simple, continuo y eficiente en un amplio rango de trabajo.
 7. No existe contaminación del gas de proceso con aceite lubricante como ocurre en el caso de los compresores alternativos.

Aunque que existen ciertas desventajas asumibles con la elección del compresor centrífugo:

1. Menor eficiencia (de 7 a 13%) que la mayoría de los tipos de compresores de desplazamiento positivo del mismo flujo y relación de presión, especialmente con relaciones de presiones mayor que 2.
2. La operación no es eficiente por debajo del punto de oleaje, puesto que la recirculación es necesaria.
3. La presión diferencial es sensible a los cambios en las propiedades del gas, especialmente en el peso molecular. Esto hace que el diseño de compresores sea muy crítico para corriente de gases con pesos moleculares variables debido a que este tipo de maquinaria tiene una definida limitación de cabezal.
4. Para gases con bajos pesos moleculares, la relación de presión por etapa es baja, necesitando un alto número de etapas por maquinaria, necesitando del diseño de un compresor de alta complejidad mecánica.
5. Los modelos centrífugos convencionales generalmente no están disponibles para funcionar con flujos de descarga de aproximadamente de 0.15 m³/s.

Con las condiciones de trabajo es importante tener en cuenta las limitaciones críticas de los compresores:

Temperatura de Descarga: La temperatura permitida de descarga de los compresores centrífugos está limitada en los siguientes aspectos:

-
1. Consideraciones de Proceso: Debido a que el funcionamiento del compresor centrífugo es sensible a las restricciones de flujo, el ensuciamiento por polimerización se debe evitar. Esto limita la temperatura permitida a 120°C en la descarga a aquellas corrientes ricas en diolefinas y olefinas.
 2. Limitaciones del Material: El hierro fundido, el cual se emplea normalmente en carcasas de baja presión, limita la temperatura del compresor a 230°C.
 3. Limitaciones Estructurales: Las formas complejas de carcasas usadas en modelos de compresores centrífugos para servicios de volumen alto, presión baja y boquillas múltiples tienden a distorsionar excesivamente cuando están expuestos a gradiente de temperatura mayor de 175°C. Las tolerancias muy pequeñas, radiales y axiales, que se requieren para alta eficiencia son adversamente afectadas por las distorsiones de la carcasa. Los diseños especiales de compresores centrífugos están disponibles para temperaturas a la descarga tan altas como 425 a 540°C. Para servicios de regeneración en caliente hasta 260°C (500°F), se usan comúnmente construcciones de etapa simple suspendida con modificaciones solo a los sellos de ejes y se han aplicado para servicios mayores de 425°C.

Temperatura de entrada: Temperaturas de entrada tan bajas como -115°C pueden ser manejadas por diseños convencionales con la selección de materiales adecuados. Para servicios de menores temperaturas, debe consultarse a especialistas.

Presión de Descarga: Los diseños de compresores centrífugos están disponibles comercialmente para presiones de descarga de 38000 kPa man y están siendo diseñados para presiones de 48000 a 62000 kPa man.

Flujo Volumétrico a la Entrada: El mínimo para máquinas convencionales está cercano a 0.17 m³/s (350 pie³/min) real para gases limpios y 0.24 m³/s (500 pie³/min) real para gases sucios. El máximo de algunos fabricantes está en el rango de 71 a 90 m³/s (150000 a 190000 pi³/min) para el aire y cerca de la mitad de este nivel para gases.

Flujo Volumétrico a la Descarga: El mínimo es ligeramente más bajo que la limitación a la entrada, típicamente entre 0.14 y 0.19 m³/s (300 a 400 pie³/min) real, actuando a condiciones de descarga.

Sensibilidad Mecánica: Los compresores centrífugos son especialmente sensibles a las siguientes condiciones mecánicas:

1. Deficiencia de aceite lubricante en los cojinetes.
2. Sucio en el aceite lubricante.
3. Desbalanceo del rotor debido a cuerpos extraños que se alojan en el impulsor o por pérdida irregular de metal en los impulsores.
4. Líquido atrapado.
5. Desalineación del acoplamiento.

Todas estas características limitantes se recogen en la Figura 13:

Tipo Com – presores	Velocidad de rotación Rev/min (Rev/s)	Relación de presión o limitación de cabezal por etapa de compresión	Rango común de eficiencia de compresión	Rango común de eficiencia mecánica	Rendimiento total	Sensibilidad relativa a ensuciamiento y partículas de sólidos	niveles de generación de ruido relativo	Sensibilidad relativa al contenido de humedad	Requerimientos relativos de mantenimiento
Centrifugo									
Convencional	3000–18000 (50–300)	40000 m	0.70–0.80	0.99		Media	Alto	Media	Bajo
Alta Velocidad, Bajo flujo	15000–33000 (50–170)	8500 m	0.45–0.60	0.96 (Incluye engranaje)		Muy alta	Muy alta	Muy alta	Muy alta
Axial	3000–10000 (50–170)	23000 m	0.75–0.85	0.99		Alta	Muy alto	Alta	Bajo
Ventilador Axial Tipo Intercambiador de calor	150–750 (2.5–12)	0.25 kpa	—	—	0.30–0.50 (Estático)	Baja	Medio (atenuación impracticable)	Baja	Medio
Ventilador centrífugo	600–3600 (10–60)	7.5 kpa	—	—	0.50–0.90 (Estático)	Media	Alto	Bajo	Medio
Reciprocante									
Lubricado	300–1000 (5–15)	r = 5	0.75–0.90	0.95		Alta	Bajo	Muy alta	Alto
No Lubricado			0.75–0.90	0.94		Muy alta	Bajo	Alta	muy alto
Diafragma						Alta	Bajo	Bajo	alto

Figura 13. Características mecánicas de compresores analizados [15].

Como se observa en la figura anterior, las especificaciones de diseño de Aspen coinciden entre los valores nominales de los compresores centrífugos convencionales.

Aunque para comprobar gráficamente la instalación de un compresor centrífugo convencional se introduce en la gráfica de caudal (m^3/s) frente a la presión de descarga donde se observa en la figura 14 que coincide en la zona convencional económica.

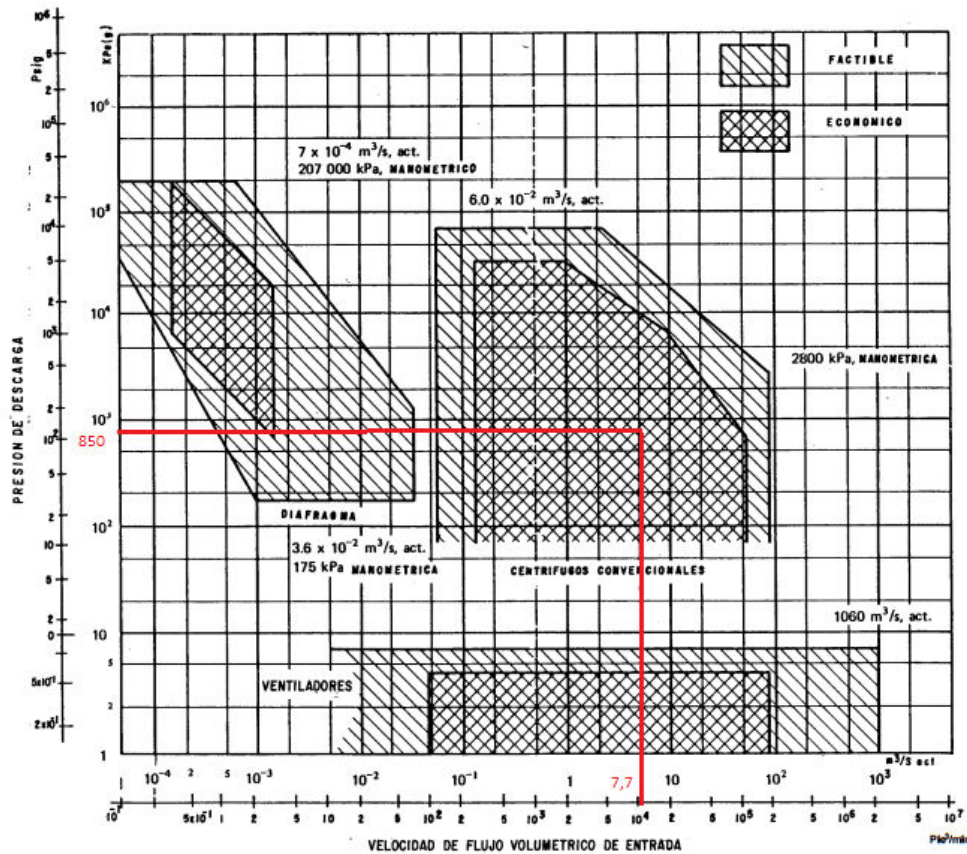


Figura 14. Curva característica presión de descarga (kPa) vs Q (m³/s) de compresores y ventiladores [15].

Se estudia los distintos compresores que se ofrecen en el mercado industrial y tras buscar en diversos catálogos se elige la marca Siemens. En este catálogo de compresores [16] se toma la decisión de instalar el modelo STC-SV (Figura 15). Este modelo consiste en un compresor centrífugo de eje único con carcasa dividida verticalmente. Todos los componentes interiores del compresor están ensamblados en un conjunto para simplificar la instalación y el mantenimiento. El STC-SV combina a la perfección el rendimiento del compresor con la dinámica del rotor y constituye la solución perfecta para la compresión de gases de cualquier peso molecular. Sus datos técnicos de aplicación:

- Q: 250 a 480.000 m³/h.
- Presión de descarga: 1000 bar.
- Velocidad de giro: 20.000 rpm.
- Bajo costos de operación y mantenimiento.
- Excelente grado de eficiencia.

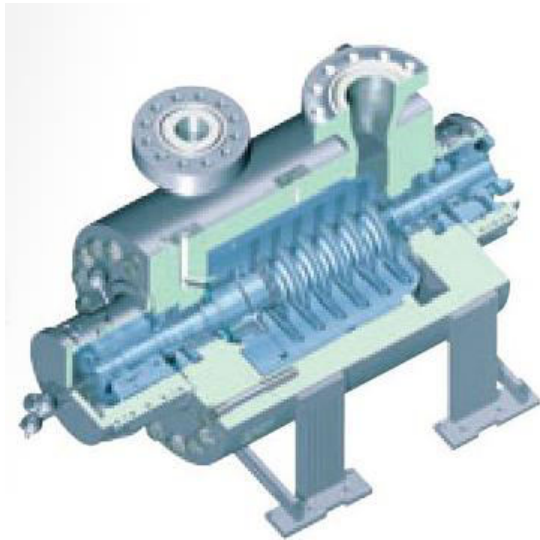


Figura 15. Compresor centrífugo STC-SV instalado en el proceso [16].

5.1.2. Columna de destilación (D-1)

Una vez establecida la presión de la columna a 8,5 bar para trabajar a 50°C en el condensador y poder usar agua de refrigeración como refrigerante se calcula el número de etapas para la separación del isobutano y n-butano. Se obtiene una columna bastante alta, ya que el isobutano y n-butano poseen un punto de ebullición parecido por lo que necesita muchas etapas de equilibrio para poder separarse tan eficientemente. El diseño final se muestra en la tabla 7:

Tabla 7: Especificaciones de diseño de columna de destilación (D-1).

Columna de destilación (D-1)			
Nº Etapas	66	Tipo de condensador	Total
Caudal de destilado	360 kmol/h	Reflujo	17
Etapas alimen.	35	Aporte Enérg. Hervidor	23470kW
Tº Destilado	43,59°C	Tº Fondo	74,39

Aunque estos valores configuren el diseño de la columna se puede comprobar su efectividad con las composiciones del destilado y fondos, el objetivo en este caso es separar “completamente” el propano e isobutano del n-butano y propano:

Tabla 8. Recuperación de cada compuesto a la salida de D-1.

Componentes	Destilado	Fondo
Propano	1	$6,6204 \times 10^{-13}$
Isobutano	0,9906	0,0093
N-butano	0,0098	0,9901
Pentano	$1,2887 \times 10^{-15}$	1

5.1.3. Bomba (B-1)

Las dos líneas de corriente, como ya se ha dicho, trabajan de distinta forma debido a las diferentes presiones de trabajo, en las columnas de destilación siguientes. En primer lugar, se diseña la bomba para la línea de isobutano siguiendo los pasos del apartado de simulación. En este caso se busca aumentar la presión de los 8,5bar hasta los 15,5bar. Se diseña una bomba con una eficiencia isentrópica adiabático y se obtienen los siguientes valores:

Tabla 9. Especificaciones de diseño de B-1

B-1			
Potencia transmitida a fluido	7,31kW	Potencia bomba	12,23kW
Caudal volumétrico	37,59 m ³ /h	Eficiencia	0,6

Para la impulsión de esta corriente se ha optado por un modelo de bomba centrífuga de la marca KSB ITUR [17] puesto que, tras contrastar información de distintas fuentes, es considerada como referente en los principales sectores de bombeo. Además se caracteriza por una extensa red de ventas.

Las curvas características se componen de 3 gráficas superpuestas:

- H (m) frente al Q(m³) donde se extrae la eficiencia.
- NSPH_d vs Q(m³)
- Potencia de bomba (W) vs Q (m³)

En primer lugar gracias a la simulación de Aspen se obtiene la eficiencia y el caudal volumétrico necesario para introducirlos en las curvas características. En este caso se calcula la

altura de trabajo en esta bomba seleccionando primero la bomba adecuada del catálogo (figura):

Modelo: Etaseco G, S **Serie:** 40-160 **Velocidad de giro de rodete nominal:** 3500 rpm

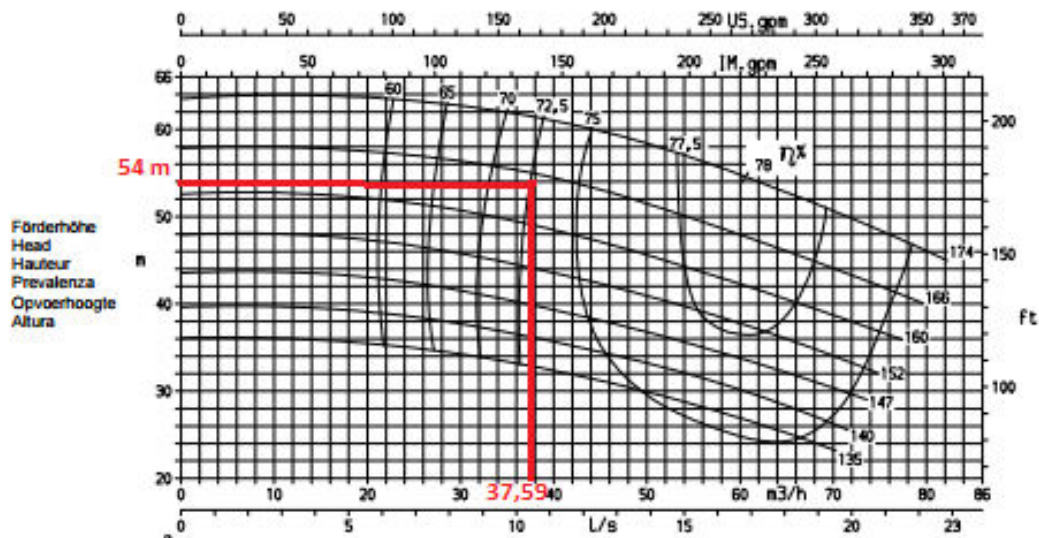


Figura 16. Curva característica de eficiencia de la bomba.

Como se observa en la figura 13 se alcanza los 54 m de altura con el funcionamiento de la bomba en el 72,5% eficiencia de la bomba que es un rendimiento superior al calculado por el simulador, ya que permite un mayor rango de trabajo a la bomba.

Sin embargo, el diseño de la bomba necesita de la comprobación de un parámetro importante como es el NPSH. Se define el NPSH disponible como altura neta positiva de succión. Se trata de la diferencia entre la energía que tiene el sistema y la mínima necesaria para que el fluido no vaporice.

El NPSH disponible es el teórico cuando el fluido comienza a entrar en la bomba, no obstante este siempre pierde algo de energía al entrar al sistema por el circuito interna de la misma. Esta pérdida se nombra como NPSH requerido (que debería aportar el fabricante). Es preciso cumplirse que:

$$NPSH|d \geq NPSH|r \cdot 1,2$$

siendo 1,2 un factor de seguridad de diseño para que cuando el caudal comience a entrar en la bomba, no haya cavitado.

Para el cálculo del NPSH disponible se utiliza la siguiente expresión:

$$NPSH|d = \frac{P_A}{\rho} - g \cdot z - h_f - \frac{P_v}{\rho} \geq 0$$

Siendo P_v , la presión de vapor de isobutano (ya que se supone predominante en la corriente debido a su composición), de 304 kPa; z es la altura de aspiración igual a cero; y se consideran nulas la pérdida por fricción h_f . Además suponiendo una z , como la diferencia de cota entre la bomba y la altura del equipo, de 100m.

Se obtiene una altura neta positiva de succión disponible de $46,35 \text{ m}^2/\text{s}^2$, que al dividirse por la gravedad resulta de 4,73 m. Según la curva característica proporcionada por KSB, para un caudal impuesto de $37,59 \text{ m}^3/\text{h}$ el NPSH requerido resulta ser 1,5 m (ver figura 14), menor que el mínimo requerido, por lo que la bomba seleccionada se considera aceptable.

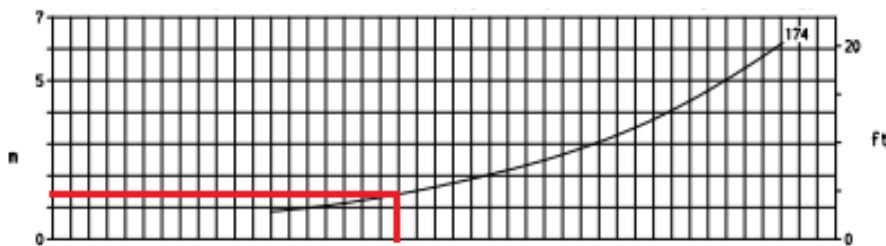


Figura 17. Curva característica del NPSH.

Aunque por la línea de los n-butanos se precisa de la disminución de presión hasta los 5 bar. En este caso se instala una válvula adiabática que reduzca la presión.

5.1.4. Columnas de destilación (D-2 y D-3)

Para la columna de destilación (D-2), se trabaja a una presión de 15,5bar y su diseño se detalla como:

Tabla 10. Especificaciones de columna de destilación de isobutanos (D-2).

Columna de destilación (D-2)			
Nº Etapas	28	Tipo de condensador	Total
Caudal de destilado	132,85 kmol/h	Reflujo	6
		Aporte Enérg.	3820,27kW
Etapas alimen.	13	Hervidor	
Tº Destilado	47,45ºC	Tº Fondo	88,59ºC

Con estos valores de trabajo se observa que se consigue el objetivo de la columna, es decir, una corriente prácticamente pura de isobutanos. Aunque hay una muy pequeña fracción de n-butanos se considera despreciable con lo cual no se tiene en cuenta en la tabla de composiciones:

Tabla 11. Recuperación de cada uno de los componentes en D-2.

Componentes	Destilado	Fondo
Propano	0,997	$2,97 \times 10^{-3}$
Isobutano	$5,79 \times 10^{-3}$	0,994

Por la línea principal de proceso se alcanza posterior a la válvula, la destilación del n-butano final con una presión de trabajo de 5bar. La simulación de la columna en Aspen proporciona las siguientes especificaciones:

Tabla 12. Especificaciones de columna de destilación (D-3).

Columna de destilación (D-3)			
Nº Etapas	23	Tipo de condensador	Total
Caudal de destilado	765,5kmol/h	Reflujo	0,75
Etapa alimen.	14	Aporte Enérg. Hervidor	6423,95kW
Tº Destilado	52,19ºC	Tº Fondo	70,38ºC

Para estas especificaciones en la columna se obtiene finalmente la corriente de n-butano que se utiliza en la zona de reacción. Esta corriente se encuentra formada por una proporción despreciable del n-petano, la cual no afecta al correcto funcionamiento de los reactores como se aprecia en la siguiente tabla:

Tabla 13. Recuperación de cada uno de los componentes en D-3.

Componentes	Destilado (%)	Fondo(%)
N-butano	0,99	0,01
N-pentano	0,02	0,98

Un diseño de una columna de destilación más a fondo, incluye el cálculo del diámetro de columna a través de Aspen Plus [18,19]. Para poder obtener este valor hay que acceder al apartado de Sizing and Rating donde se crea una nueva variable donde se ajustan las especificaciones necesarias como la etapa inicial y final de la columna de destilación (2 y 22 respectivamente). Además se selecciona el tipo de bandeja, en este caso de burbujeo. Una vez ajustados estas variables obtenemos un diámetro de columna 2,15 m. Con este diámetro de columna se puede extraer a través de tablas de referencias del libro de Treybal [20] el espaciamiento entre platos, como se observa en la tabla 12, los 2,15 metros de diámetro corresponden a 0.6 m:

Tabla 14. Referencia de diámetro y espaciamiento de columna de destilación.

Diámetro de la torre, T		Espaciamiento de la torre, f	
m	ft	m	in
1 menos	4 menos	0.15	6 mínimo
1-3	4-10	0.50	20
3-4	10-12	0.60	24
4-8	12-24	0.75	30
		0.90	36

En primer lugar, para el diseño de destilación hay que elegir el tipo y material de la columna. En este caso se toma como punto de partida el rango nominal [19,20, 21] del diámetro de columna ($0,6 < D < 4$), cuando el diámetro se encuentra en el rango $D < 0,6$ se selecciona una columna de destilación empacitada mientras que para el rango de $D > 4$ es la columna de platos. Como se encuentra entre esas medidas preferenciales, se considera la columna de plato ya que puede ser seleccionada cualquiera de las opciones posibles. Al tratarse una corriente de n-butanos y pentanos se monta una columna de acero al carbono, ya que ninguno de los compuestos no son corrosivos y de eso que no necesite un material más caro que el mencionado.

En la tabla 12 se distinguen las etapas de equilibrio, sin embargo, hay que tener en cuenta la eficiencia de cada una de los platos, ya que existe resistencia a la transferencia de materia. Por lo que teniendo en cuenta este parámetro se hallaría el número de etapas reales de destilación. Para ello trabajando con un sistema multicomponente se elige la correlación O'Connell's cuya ecuación se representa con: $E_0 = 51 - 32,5 * \log(\mu_\alpha \alpha_\alpha)$. Esta ecuación está basada principalmente en los datos obtenidos con sistema de hidrocarburos.

Aunque para poder hallar la eficiencia es necesario calcular dos propiedades físicas de la corriente de alimentación. En primer lugar, la viscosidad de la corriente (cP) que se consigue a través del Aspen Plus como un dato más de la corriente. Mientras que en el cálculo de la volatilidad se supone que se trata una mezcla ideal, con lo cual se obtiene que la volatilidad viene calculada: $\alpha = \frac{P_i(T)}{P_j(T)}$. Las presiones de vapor tanto del n-butano y n-pentano se calcula a través de la ecuación de Antoine [21].

Tabla 15. Constantes de Antoine para los componentes destilados.

Compuestos	N-butano	N-pentano
A	4,35576	3,9892
B	1175,581	1070,617
C	-2,071	-40,454

En ambos parámetros se obtienen con la temperatura media entre la temperatura de cabeza y fondos por lo que se calcula aritméticamente: $\bar{T} = \frac{(T_i+T_j)}{2}$.

Una vez calculados las propiedades físicas se introduce en la ecuación de E_0 [22] obteniendo que $E_0=65\%$. Por lo que teniendo en cuenta el número de platos teóricos en la siguiente ecuación: $N_a = \frac{N_t}{E_0}$ se obtiene que el número de platos reales son 36. Una vez hallado el número de etapas reales se puede calcular la altura de la torre aproximadamente con la siguiente ecuación:

Altura de torre (H)=Nº etapas reales(N_a)*Espaciamento de plato(t) dando lugar una altura de 21,6m.

5.2. Reactores de deshidrogenación

En esta zona de reacción, constituida por dos reactores, se recalca la importancia de la alimentación de hidrógeno y oxígeno que permitan cerrar el balance energético. Además, en ambos reactores es imprescindible controlar las reacciones secundarias ya que pueden reducir la eficiencia del reactor sobre el n-butano y 1-buteno en los ambos reactores.

5.2.1. Reactor de deshidrogenación no oxidativa

La corriente de hidrógeno obtenida finalmente es de 193kmol/h mientras que la corriente de oxígeno sería de 452,736kmol/h.

Como se distingue en la tabla 5 se cumple la conversión marcada como objetivo, con lo cual se obtiene el 1-buteno necesario en el siguiente proceso de oxideshidrogenación. Además del caudal de oxígeno en exceso que se utiliza para la siguiente reacción como parte fundamental en la oxideshidrogenación.

5.2.2. Reactor de oxideshidrogenación y diseño

El reactor de oxideshidrogenación destaca por su reacción principal ya que necesita de oxígeno para reaccionar con el 1-buteno. Este reactor trabaja a una temperatura menor de 350°C y a la misma presión, por lo que no hace falta instalar ningún elemento de presión. En la simulación se busca al igual que la deshidrogenación, un Rstoic aunque en este caso habría una reacción secundaria diferente. En este caso parte del 1-buteno reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono no deseado. Otro aspecto diferencial en este reactor es la conversión ya que alcanza un valor elevado de 0,85 sobre el 1-buteno. Este parámetro junto al caudal de butadieno (267,14 kmol/h, apreciables en la tabla 5) permite concluir que el proceso simulado trabaja de manera eficiente ya que consigue el criterio de diseño marcado (producción anual).

Este reactor nace como alternativa para minimizar las desventajas energéticas de los procesos actuales de craqueo térmico o catalítico para la producción de butadieno. En este caso, el lecho fluidizado elimina la desventaja de la generación de puntos calientes y caídas de presión que se tienen en lecho fijo. De ahí que se necesario un catalizador altamente selectivo para llevar a cabo una reacción con alta conversión y selectividad.

Para el diseño de reactores fluidizados se toma como punto de partida los reactores de deshidrogenación oxidativa con adicción de oxígeno. Para modelar el reactor fluidizado con catalizador multimetálico se considera que ambas fases trabajan como flujo pistón, lo que permite despreciar los efectos dispersivos de transporte.

Las condiciones de operación del reactor son de 350°C y 3 bar, como se observa en la tabla 2 son valores que se encuentran en valores normales de trabajo en este tipo de reacciones. Mientras que sobre el catalizador utilizado (Mo-Bi-Fe-O), se emplea un catalizador con un diámetro promedio de 0.5 cm [23]. La cantidad de catalizador se mide en comparación con la corriente de alimentación de n-butenos a través del parámetro W/F cuyo valor en estos

reactores oscila entre 70 a 25 grcatH/molC₄H₈. Aunque para obtener rendimiento buscado de 85% se utiliza 50 grcatH/molC₄H₈. Se aplica una velocidad de entrada (u₀) de reactivo de 0.5 m/s. La alimentación de oxígeno al reactor se ajusta con un coeficiente respecto a la alimentación de n-butenos a 2, cumpliendo también con las condiciones ideales (C₄H₈/O₂= 267,13/130,19).

Finalmente, la corriente final de butadieno pasa a la fase de absorción la cual no se simulará debido a su complejidad, esta zona final se encargaría de obtener la corriente pura de butadieno con ayuda de un disolvente.

5.3. Intercambiadores de calor

Durante el apartado de simulación, se señaló las dos zonas necesarias de intercambiadores de calor: ambas anteriores a la zona de reacción. Empleando la red de intercambiadores se puede evitar hacer uso de una gran cantidad de corrientes auxiliares.

En primer lugar, en la entrada de la deshidrogenación se utiliza un intercambiador (INT-1) que aproveche la energía que porta la salida del reactor de oxideshidrogenación. Por lo que simulando este intercambiador en Aspen se obtiene los siguientes resultados en las corrientes:

Tabla 16: Temperaturas de corrientes en INT-1.

Corriente fría entrada(°C)	Temperatura fría Entrada(°C)	Temperatura fría Salida(°C)	Corriente caliente entrada(°C)	Temperatura caliente entrada(°C)	Temperatura caliente salida(°C)
N-butano (1)	52,2	340	Butadieno	350	129,1

Para el diseño del intercambiador, el programa de Aspen trabaja con las ecuaciones asociadas a los intercambiadores de calor:

$$Q = U * A * DTLM \quad DTLM = \frac{\Delta T_e - \Delta T_s}{\ln\left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s}\right)}$$

U= Coeficiente global de transferencia ($\frac{kW}{m^2K}$)

A=Área total de intercambiador (m²)

Q=Potencia intercambiada (kW)

DTLM=Diferencia de temperaturas logarítmica media de los fluidos de trabajo (K)

Para simular correctamente el intercambiador es necesario suponer el U, ya que este factor tiene en cuenta la resistencia, que existe a través del medio del intercambiador, a la transferencia de calor. En este intercambiador será de $0,85 \frac{kW}{m^2K}$ y por lo tanto generaría las siguientes especificaciones de diseño:

Tabla 17. Especificaciones de diseño del INT-1.

Área(m²)	312,21	Q(kW)	8703,35
DTLM(K)		32,79	

Como se aprecia no se alcanza el objetivo de los 500°C de ahí que se necesite de otro intercambiador, como ya se supuso antes de realizar la simulación. Esto conlleva la aplicación de un segundo intercambiador que aprovecha la corriente de salida de la deshidrogenación consiguiendo las siguientes temperaturas:

Tabla 18. Temperaturas de las corrientes en INT-2.

Corriente fría entrada(°C)	Temperatur a fría Entrada(°C)	Temperatura fría salida(°C)	Corriente caliente entrada(°C)	Temperatur a caliente entrada(°C)	Temperatura caliente salida(°C)
N-butano (2)	340	490	1-Buteno	500	368,8

Aunque se ha aprovechado las corrientes de la manera más eficiente posible, se aprecia la necesidad de emplear una corriente de vapor para hacer frente al aumento de temperatura necesario y de igual manera una corriente de agua. Se ha decidido utilizar una corriente de vapor (150 kmol/h) a una temperatura de 775°C y un bar para calentar hasta los 500°C la entrada final del n-butano llegando a:

Tabla 19. Temperaturas de las corrientes en INT-3.

Corriente fría entrada(°C)	Temperatur a fría Entrada(°C)	Temperatura fría salida(°C)	Corriente caliente entrada(°C)	Temperatur a caliente entrada(°C)	Temperatura caliente salida(°C)
N-butano (3)	490	500	Vapor	775	524,5

Se utiliza además una corriente de agua (60kmol/h) a 50°C y 1 bar que permite enfriar la entrada al reactor de oxideshidrogenación consiguiendo:

Tabla 20. Temperaturas de las corrientes en INT-4.

Corriente fría entrada(°C)	Temperatur a fría Entrada(°C)	Temperatura fría salida(°C)	Corriente caliente entrada(°C)	Temperatura caliente entrada(°C)	Temperatura caliente salida(°C)
Agua	50	112,6	1-Buteno (2)	398,81	350

Procediendo de la misma manera que en el diseño del INT-1 se ajusta los parámetros para obtener las especificaciones del INT-4:

Tabla 21. Especificaciones de diseño del INT-4.

Área(m²)	3,6	Q(kW)	798,17
	DTLM(K)		261,44

5. Bibliografía

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 6, "Butadieno".
- [2] <http://www.reuters.com/article/idUS210030+20-Nov-2012+BW20121120> , "Research and Markets: Butadiene Global Market to 2020", Nov. 2012.
- [3] <https://www.americanchemistry.com/ProductsTechnology/Olefins/Butadiene-Product-Stewardship-Guidance-Manual.pdf> , "BUTADIENE PRODUCT STEWARDSHIP GUIDANCE MANUAL", Abril, 2010.
- [4] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Volumen 4, "Butadiene".
- [5] <http://www.dow.com/productsafety/assess/finder.htm> , "Product Safety Assessment: Butadiene".
- [6] <https://es.scribd.com/doc/312977146/Project-Report-of-Production-of-Butadiene-from-Butane-part-1-docx> , "Project report of production butadiene".
- [7] "Production of 1,3-Butadiene from Propylene", University of Pennsylvania, Abril 2015.
- [8] <http://www.google.com/patents/US7034195> , "Method for the production of butadiene from n-butane".
- [9] Perry, R.H. and Green, D. (es) "Perry's Chemical Engineer's Handbook, Sexta edición, McGraw-Hill, New York, 1984
- [10] <https://es.scribd.com/doc/221406471/Metodo-Rad-Frac-Columnas-de-Fraccionamiento-Con-Aspen> , "Método RadFrac-Columnas de Fraccionamiento con Aspen".
- [11] <http://neftim.com/manual/butane-isomerization/> "Butane Isomerization", Joint Stock Company Scientific Industrial Enterprise Neftehim.
- [12] <https://es.scribd.com/doc/142056411/ISOMERIZACION> , "ISOMERIZACIÓN", Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada (Departamento de Ingeniería Petroquímica)
- [13] "The Hydroisomerization of Butane to Isobutane"; University of Alberta, December 2010.
- [14] "Nueva planta de Butadieno de Braskem"; Odebrecht, Abril 2012.

-
- [15] "Compresores de proceso"; Power generation Oil & Gas and Industrial Applications, Siemens, Catálogo de compresores centrífugo.
- [16] "Selección del tipo de compresor"; Manual de diseño de proceso de compresores, PDVSA.
- [17] "Catálogo de bombas normalizada Etraseco/Etraseco-I"; KSB.
- [18] "Diseño e implementación de un software de simulación para la evaluación de columnas de destilación"; Universidad Simón Bolívar.
- [19] "Diseño de columnas de destilación utilizando Aspen Plus"; Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Octubre 2009.
- [20] "Operaciones de Transferencia de Masa"; Robert E. Treybal
- [21] NIST (National Institute of Standard and Technology); "NIST Chemistry WebBook"
- [22] "Cálculo de eficiencia de columna de destilación de platos"; Departamento de Ingeniería Química y bioquímica, Instituto tecnológico de ciudad Madero.
- [23] "Modelado del comportamiento de una reacción de Oxidación Catalítica en un Reactor de Lecho Fluidizado", Octubre 2013, Tesis para el grado de maestra en ciencias en ingeniería química; I.A. Ilda Olivia Santos Mendoza