



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Ingeniería Básica de una Planta de Producción de Fenol

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

Autor: Rubén Sánchez Romero
Director: Luis Javier Lozano Blanco

Cartagena, 28 de Junio de 2019



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Resumen

El fenol es una de las sustancias más demandadas por el mercado actual. De uso relativamente moderno, se encuentran sus primeras aplicaciones en la fabricación de explosivos o como desinfectante a finales del siglo XIX. Actualmente, gran parte de su demanda proviene de la industria de los plásticos, que emplean esta sustancia para la producción de resinas fenólicas y policarbonatos. Adicionalmente existen también usos en la industria farmacéutica o en la síntesis de sustancias de uso específico.

Entre los distintos procesos de producción de fenol, cabe destacar el proceso Hock, que parte de cumeno como materia prima. En este proceso, el cumeno es oxidado a hidroperóxido de cumeno en condiciones básicas para más tarde ser escisionado en medio ácido obteniendo fenol y acetona de forma equimolar.

El objetivo del presente trabajo consiste en el desarrollo de un proyecto de ingeniería básica de una planta de producción de fenol con una producción anual objetivo de 40.000 toneladas. Para ello, se han planteado una serie de diseños de planta empleando el proceso Hock, se han realizado propuestas de integración energética a algunos de ellos y se han estimado los costes de implementación y de funcionamiento. Una vez obtenidos los datos de cada diseño se ha realizado una comparación de costes y producción de cada uno de ellos.

Abstract

Phenol is one of the most demanded substances of the actual market. It's use is relatively new finding it's first applications in the production of explosives or as disinfectant in the latest 1800s. Now a days, a great part of it's demand comes from the plastic industry, which uses this substance in the production of phenolic resins and policarbonates. Additionally, there are uses in the pharmaceutical industry or in the shyntesis of substances with specific uses.

Between the different processes of phenol production, it should be noted the Hock process, which parts from cumene as a raw material. In this process, cumene is oxidated to cumene hidroperoxide in basic conditions to be later splitted up in phenol and acetone at equimolar rate in an acid medium.

The objective of the present work is to develop a basic engineering project of a phenol production plant with an annual target production of 40.000 tonnes. For this it has been presented a serie of plant designs using the Hock process, performing energy integration proposals to some of them and estimating the implementation and operation costs. Once obtained the data of the designs, it has been compared the costs and production of each one.

Índice

Antecedentes	3
Fenol.....	3
Producción en la Historia y uso	3
Métodos de Producción de Fenol	4
Marco Global.....	10
Bases de diseño.....	11
Producción objetivo	11
Cinética Química	12
Diagrama de Flujo	15
Modelo termodinámico	15
Diagramas de flujo	16
Balances de Materia y Energía.....	23
Dimensionamiento de equipos	33
Procedimiento de Cálculo	34
Dimensiones de Equipos	39
Propuesta de Integración Energética.....	43
Análisis económico.....	46
Estimación de costes de equipos	46
Estimación de costes variables.....	53
Balance de costes.....	59
Análisis de resultados y propuestas de mejora.....	60
Conclusiones	61
Bibliografía	62
Índice de Figuras	63
Anexo	65
Obtención del ajuste de la Constante Cinética de Oxidación de Cumeno.....	65
Datos de Integración Energética en la Versión 2	66
Cálculo de utilities empleadas tras Integración Energética	69

Antecedentes

Fenol

El Fenol, también conocido como Ácido Fenólico o Hidroxibenceno, es un compuesto orgánico aromático, cuya fórmula molecular es C_6H_5OH . En estado puro su aspecto es el de un sólido cristalino incoloro o ligeramente rosado, de olor dulzón y acre[1].

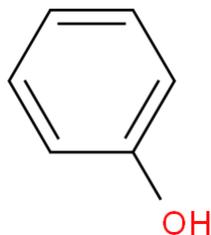


Figura 1. Estructura química del Fenol.

Su peso molecular es de 94,11 g/mol y sus puntos de fusión y ebullición son respectivamente de 40,9 °C y 181,8 °C. Presenta una densidad de 1,072g/cm³ a 20°C y una solubilidad moderada en agua de 82,8 g/L a 25 °C[2].

Producción en la Historia y uso

El fenol fue parcialmente aislado por primera vez mediante destilación de alquitrán de hulla por Friedlieb Ferdinand Runge en 1834, quien denominó a la sustancia ácido carbólico. Unos años más tarde, en 1841, Auguste Laurent fue el primero en aislar fenol puro en su forma cristalina, determinando su composición, temperaturas de fusión y ebullición, y denominando a la sustancia como hidrato de fenilo o ácido fénico [3].

Obtenido principalmente de la destilación de materias primas como la madera o alquitrán de hulla, el fenol fue empleado por primera vez en 1865 por el cirujano inglés Joseph Lister en la Universidad de Glasgow (Escocia), siendo utilizado para la esterilización de heridas, ropas e instrumental de cirugía. Lister demostró que los pacientes que habían sufrido una cirugía tenían menor riesgo de infección y que mejoraba las probabilidades de supervivencia tras su uso [3].

Más tarde, un nuevo uso fue atribuido al fenol en 1871 con el descubrimiento de la naturaleza explosiva del ácido pícrico a manos de Hermann Sprengel y la popularización de su uso entre las potencias militares de la época, pues su síntesis a partir de fenol y ácido nítrico ya había sido descubierta por Auguste Laurent en 1841 [4].

En la década de 1890 la producción de fenol empezó a pasar de la destilación de alquitrán de hulla a la síntesis mediante sulfonación, pues Karl Hermann Wichelhaus se había dado cuenta del valor de las reacciones descubiertas por Faraday en 1826. Las primeras plantas se construyeron en Alemania, aunque su producción era insignificante [5]. Unos años después con el descubrimiento de la síntesis de la aspirina en 1898 por parte de Felix Hoffman, se fundaron varias plantas menores de producción de fenol, vendiendo la mayoría de su producto a la industria farmacéutica.

Al comienzo del siglo XX la demanda de fenol sufrió un crecimiento significativo debido a la comercialización de las primeras resinas fenólicas como la bakelita. Puesto que la gran mayoría

de la producción de fenol se encontraba en Alemania, Leo Baekeland lanzó allí su primera planta de producción en Mayo de 1910.

Con el inicio de la Primera Guerra Mundial en 1914, la demanda de fenol para la producción de ácido pícrico creció enormemente, construyéndose inmensas plantas basadas en los procesos de sulfonación y cloración, destinadas a suplir a las potencias militares del conflicto. Es por ello que tras el armisticio de 1918 la demanda de la sustancia cayó en picado, dejando reservas equivalentes a varios años de consumo normal de fenol sin cabida en el mercado.

Esto llevó al desmantelamiento de las plantas construidas durante la guerra, mientras que el producto ya fabricado fue lanzado a mercado de forma controlada con el fin de prevenir pérdidas serias a la industria, siendo las últimas reservas llevadas a consumo en 1923 [6], época en la que la demanda volvía a crecer debido al desarrollo de la industria de las resinas fenólicas, obligando a la reapertura de nuevas plantas de producción de fenol.

Nuevamente la demanda de fenol volvió a crecer con el comienzo de la Segunda Guerra Mundial, época en la que se produjo el desarrollo e implementación en el mercado del proceso Hock, también denominado proceso de Cumeno, que más adelante se convertiría en el método más empleado para la producción de fenol [7].

Finalmente, la primera planta de producción de fenol mediante la oxidación de tolueno es inaugurada en 1960, pero debido a las altas demandas energéticas del proceso este método ha visto su uso altamente reducido con el paso de los años.

En la actualidad, el fenol sigue siendo utilizado en la industria farmacéutica como antiséptico, desinfectante e incluso como anestésico local o analgésico, aunque su uso se ha visto limitado debido a sus severos efectos adversos [8]. Adicionalmente es precursor de una gran cantidad de medicamentos [9].

El principal uso del fenol se encuentra en la industria de los plásticos. La mayor demanda se encuentra en la producción de bisfenol A (BPA), que es utilizado para la síntesis de policarbonatos mediante su reacción con fosgeno. Seguidamente encontramos las resinas fenólicas, formadas por la reacción de fenoles con aldehídos, siendo los representantes más simples de cada familia de compuestos, el fenol y el formaldeído, los más importantes en su producción. Considerando todo tipo de aplicaciones, de media se emplean 440 kg de fenol y 220 kg de formaldeído para la producción de una tonelada de resina fenólica [10].

Otros usos se encuentran en la síntesis de alquilfenoles, empleados en detergentes, bromofenoles, que son utilizados como retardantes del fuego, y clorofenoles, empleados en pesticidas, herbicidas o como desinfectantes en productos cosméticos [11].

Métodos de Producción de Fenol

Tal y como se ha comentado anteriormente, a lo largo de la historia se han ido desarrollando distintos métodos de producción de ésta sustancia, enumerándose a continuación los más importantes:

Proceso de Sulfonación

Este proceso parte de benceno como materia prima y es el método más antiguo empleado para la producción de fenol. El benceno es reaccionado con ácido sulfúrico y tratado con sosa para

obtener fenóxido sódico, que es más tarde acidificado para obtener fenol y la sal correspondiente, tal y como muestra la siguiente ecuación:

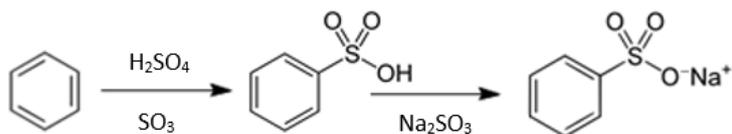


Figura 2. Reacción de Sulfonación del Benceno y formación del Bencensulfonato de Sodio.

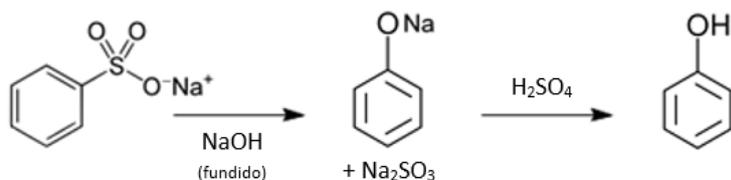


Figura 3. Reacciones de formación de fenol a partir de Bencensulfonato de Sodio.

El proceso industrial estaba compuesto por cuatro etapas principales:

- Sulfonación, en la que el benceno es reaccionado con ácido sulfúrico a 150 – 170°C para formar ácido bencensulfónico.
- Neutralización, en la que el ácido bencensulfónico era reaccionado con sulfito sódico para formar bencen sulfonato de sodio.
- Fusión, en el que el bencen sulfonato de sodio es fundido a 300°C con sosa para formar fenóxido de sodio.
- Acidificación, en el que el fenóxido de sodio es reaccionado nuevamente con un ácido fuerte para formar fenol crudo y la sal correspondiente.

Este proceso se realizaba en ciclos discontinuos a gran escala debido a la lenta velocidad de reacción en la etapa de fusión, que tenía tiempos de residencia de entre 5 y 6 horas.

Las mayores desventajas de este proceso se encontraban en la inevitable y alta formación de sales, así como en el alto coste energético de las etapas individuales del proceso.

Proceso Dow

El método Dow es conocido como el proceso clásico de obtención de fenol a partir de la cloración de benceno y fue empleado ampliamente por Dow y Bayer hasta finales de la década de 1970.

Este método está basado en un proceso de dos etapas, producción de clorobenceno mediante cloración, e hidrólisis del clorobenceno en fase líquida o gas para obtener fenol. De tal forma, la reacción global del proceso es la siguiente:

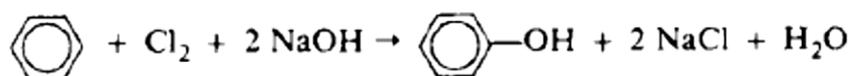


Figura 4. Reacción global del proceso Dow.

El benceno es introducido en un reactor de columna de burbujeo junto a cloro gas a una temperatura de 25 a 50°C en presencia de cloruro de hierro (III) como catalizador. La selectividad de la reacción ronda el 95%, obteniéndose orto y para diclorobenceno como subproductos.

A continuación el clorobenceno entra a una etapa de hidrólisis en la que se añade sosa o carbonato sódico hasta obtener una solución del 10-15% en peso a una temperatura de 360 a 390°C y presiones de 280 a 300 bar. Además de fenol, se obtiene difeniléter, o-fenilfenol y p-fenilfenol como subproductos [12].

Además de las extremas condiciones de reacción necesarias, la mayor desventaja de este método es que el cloro empleado es perdido en forma de cloruro sódico.

Proceso Raschig-Hooker

El proceso Raschig-Hooker recibe su nombre del alemán Friedrich Raschig y fue sustituyendo a los procesos clásicos de cloración debido a sus ventajas. Al igual que el proceso Dow, se basa en la cloración de benceno a clorobenceno y más tarde su hidrólisis a fenol, añadiendo un conjunto de variaciones al método. La reacción global del proceso es la siguiente:

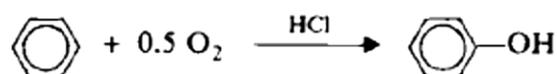


Figura 5. Reacción global del proceso Raschig-Hooker.

El proceso comienza con la oxiclорación de benceno con ácido clorhídrico y aire a 240°C y a presión atmosférica, utilizando como catalizador cloruro de cobre (II) y de hierro (III). La conversión de benceno en esta etapa se encuentra limitada al 10-15% para evitar la formación de diclorobencenos, empleando el ácido clorhídrico como reactivo limitante y buscando su conversión completa. La fracción de diclorobencenos obtenida es del 6 al 10%, siendo algo más elevada que en el método clásico [12].

La etapa de hidrólisis se realiza de forma catalítica en presencia de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ junto con agua a una temperatura de 400 a 450°C. La conversión obtenida en esta etapa es del 10-15%, siendo la selectividad global del proceso de un 70-85%. Debido a deposiciones de carbono en el catalizador, éste debe ser renovado frecuentemente.

La mayor ventaja con respecto al método clásico es la posibilidad de reciclar el ácido clorhídrico empleado, tomando en la reacción global el papel de catalizador. Sin embargo, la naturaleza corrosiva de este compuesto lleva a grandes inversiones de planta para mejorar la resistencia a la corrosión. Adicionalmente, las etapas de vaporización de ácido clorhídrico suponen grandes consumos de energía.

Proceso Tolueno

El principio catalítico en el que se basa este proceso surgió originariamente de una serie de estudios referentes a la pirólisis del benzoato de cobre (II), donde se comenta que entre los productos de la reacción podía encontrarse ácido benzoico y fenol entre otros. Este descubrimiento llevó a la aparición de una serie de patentes sobre la producción de fenol,

seguido de un gran número de publicaciones sobre el tema [13]. Este proceso fue empleado principalmente por Dow y California Research.

Se trata de un proceso de dos etapas en el que primero se realiza la oxidación de tolueno a ácido benzóico, el cual es descarboxilado oxidativamente para formar fenol. Ambas reacciones precisan de catalizador, siendo la reacción global del proceso la siguiente:

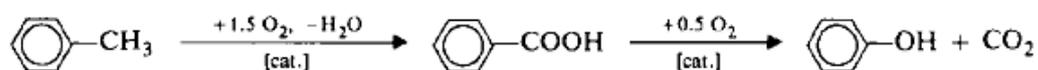


Figura 6. Reacción global del proceso Tolueno.

La producción del ácido benzóico puede ser realizada por distintas rutas. El método empleado por Dow oxidaba el tolueno en fase líquida con aire en presencia de sales de cobalto a una temperatura de 110 a 120°C y una presión de 2 a 3 bar. Por otro lado, un método muy similar empleado por SNIA utilizaba un catalizador de acetato de cobalto a una temperatura de 165°C y una presión de 9 bar. La selectividad a ácido benzóico de esta reacción es del 90%.

En la segunda etapa del proceso, el ácido benzóico purificado es carboxilado oxidativamente en forma fundida o en un solvente de alto punto de ebullición a una temperatura de 220 a 250°C, estando en presencia de una mezcla vapor/aire y de sales de cobre. La selectividad total con respecto al tolueno ronda el 75%.

El efecto catalítico del ión cobre (II) involucra la formación intermedia de benzoato de cobre, que es escisionado térmicamente en CO₂, ión de cobre (I) y benzoato de fenilo. El éster es hidrolizado en fenol y ácido benzóico, mientras que el ión de cobre (I) es reoxidado con aire.

Entre las grandes ventajas de este método encontramos una alta economía atómica y unas condiciones de proceso suaves en comparación a métodos previos, pero el coste energético de las etapas auxiliares y su moderada selectividad ha hecho que caiga frente a otros procesos.

Proceso Hock

El proceso Hock es un proceso industrial capaz de obtener grandes volúmenes de fenol y acetona a partir de cumeno. Su descubrimiento se hizo de forma independiente tanto por R. Ūdris y P. Sergeyev en 1942 (Rusia), como por Heinrich Hock en 1944 (Alemania).

Este proceso se basa en la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (HPC), seguido de una escisión catalítica en medio ácido en la que se produce tanto fenol como acetona en cantidades equimolares. La reacción global del proceso queda recogida en la siguiente figura:

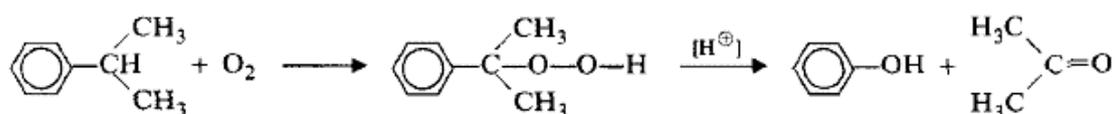


Figura 7. Reacción global del proceso Hock.

A pesar de las distintas variaciones existentes, la mayoría de métodos actuales se basan en cinco etapas:

- Oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (HPC).
- Destilación y producción de HPC técnico.
- Descomposición de HPC.
- Separación y purificación de los productos de reacción.
- Hidrogenación de alfa metil estireno (AMS).

Implantándose la última etapa en caso de que el alfa metil estireno no sea de interés económico.

La mayor ventaja de este proceso se encuentra en la alta selectividad hacia fenol y acetona, pudiendo superar en procesos actuales el 95% con respecto al cumeno y teniendo consumos energéticos equiparables o, en algunos casos, menores al de otros procesos contemporáneos.

A continuación se realiza una explicación detallada de cada una de las etapas del proceso:

- **Oxidación del Cumeno**

Cumeno de alta calidad es introducido en el sistema de reacción junto con aire, donde se produce la oxidación del cumeno a hidroperóxido de cumeno en medio básico seguido de la separación de la fase gaseosa restante tras la reacción.

La cinética del proceso se encuentra definida por un mecanismo de cadena de radicales autocatalizado, y su selectividad es altamente afectada por la presencia de compuestos de azufre y fenol, que actúan como inhibidores de las reacciones de producción de hidroperóxido de cumeno [14].

El proceso ocurre generalmente a alta presión y a temperaturas de entre 85 y 115°C. En esta etapa se desean conversiones cercanas a 0,2, pues a partir de ésta, la velocidad de producción del hidroperóxido comienza a decrecer de manera significativa hasta detenerse en conversiones cercanas a 0,35. Junto al producto principal, reacciones secundarias producen dimetil bencil alcohol (DMBA), trazas de acetofenona (AP) y ácidos orgánicos como el ácido fórmico, ácido benzóico o ácido acético.

El cambio de pH que producen estos ácidos debe ser neutralizado para evitar la formación de fenol, por lo que en métodos clásicos se opta por la adición de hidróxido sódico. Actualmente existen métodos que sustituyen el hidróxido sódico por amoníaco [14], pues aporta entre otras ventajas, el no necesitar etapas posteriores para la separación de sales o que el amoníaco libre actúa como trampa química, reaccionando con los reactivos intermediarios de la producción de los ácidos orgánicos reduciendo su presencia.

- **Destilación y producción de HPC técnico**

En esta etapa la mezcla de hidroperóxido de cumeno al 20-25% en peso es concentrada hasta el 75-82% en peso creando una corriente de HPC técnico, que mas tarde será alimentada a la etapa de descomposición.

Aunque se han planteado otros métodos de concentración del hidroperóxido de cumeno [15], la tecnología más empleada es la destilación mediante el uso de columnas de rectificación, pudiendo existir un paso previo de destilación flash.

Puesto que a temperaturas superiores a 120°C el hidroperóxido de cumeno se degrada, es recomendable mantener las corrientes de salida del proceso de destilación a una temperatura

comprendida entre 90 y 105°C [16]. Este criterio es conseguido bajando la presión de los equipos de destilación, ya que a presión atmosférica, el punto de ebullición del cumeno se encuentra a 152,4°C.

Una vez finalizada la rectificación, el destilado de cabeza, compuesto principalmente de cumeno, es enfriado, comprimido y recirculado a la entrada del equipo de reacción, mientras que el HPC técnico pasa a la siguiente etapa del proceso.

- **Descomposición de HPC**

La descomposición de hidroperóxido de cumeno se produce en dos fases diferenciadas y mediante escisión catalítica en medio ácido.

En la primera fase, generalmente compuesta por una serie de reactores tanque continuos, se produce la escisión catalítica del hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona, produciéndose adicionalmente compuestos como peróxido de dicumilo, alfa metil estireno, cumilfenol o dimeros de metil estireno.

La reacción ocurre en reactores isotérmicos a una temperatura de alrededor de 50°C y a presión atmosférica, con concentraciones de catalizador ácido que pueden variar desde el 0.003% hasta el 0.5% en peso según el método empleado [17]. Debido a que la reacción es muy exotérmica, esta etapa es considerada la más peligrosa del proceso, siendo necesario un estricto control de la temperatura y diseños de reactor específicos para este caso.

Una vez conseguida una conversión del hidroperóxido de cumeno del 97-99%, el efluente pasa a la segunda fase del equipo de reacción, donde se realiza la escisión del peróxido de dicumilo en fenol, acetona y alfa metil estireno. Adicionalmente, se completa la conversión del hidroperóxido de cumeno restante.

Esta etapa se realiza a una temperatura de alrededor de 120°C a presión atmosférica hasta alcanzar una conversión casi total del peróxido de dicumilo. De esta forma se consigue aumentar la selectividad del proceso y reducir los alquitranes de fenol generados.

- **Separación y purificación**

La mezcla resultante de la etapa de descomposición es destilada en una serie de torres de rectificación a baja presión hasta la calidad comercial deseada.

Los productos de principal importancia a separar son fenol, acetona y alfa metil estireno (AMS). En el caso de existir una etapa de hidrogenación, no es necesario realizar la separación del alfa metil estireno, pues una vez reaccionado será recirculado como cumeno al inicio del proceso.

Es de importancia que la primera columna de separación trabaje a presiones inferiores a la atmosférica con el fin de desplazar el azeótropo existente entre el fenol y compuestos como el cumeno o el alfa metil estireno. Esto se debe a que el fenol que no pueda ser separado de los compuestos más ligeros terminará siendo recirculado a la primera etapa del proceso donde actuará como inhibidor de la reacción.

Entre los valores de concentración de acetona comercial de alta calidad se ha optado por un diseño para la obtención de acetona al 99,5%, donde por condiciones del proceso el compuesto secundario mayoritario es agua.

Por otro lado, la concentración del fenol debe ser alta, pues pequeñas impurezas pueden llevar a una degeneración notable del color del producto, parámetro utilizado comúnmente para la determinación de su calidad. Por ello se buscan concentraciones superiores al 99.99% en peso.

- **Hidrogenación de AMS**

Esta última etapa es opcional y está destinada a la reutilización del AMS generado durante el proceso cuando no existe un interés particular en su obtención o se considera que no existe suficiente rentabilidad económica para su venta en mercado.

El cumeno crudo, obtenido en la etapa de separación, con hasta un 10% en peso de alfa metil estireno es introducido junto con hidrógeno gas a un equipo de reacción catalítico donde, en contacto con paladio, se obtiene la hidrogenación selectiva de AMS a cumeno con conversiones de hasta 0,95.

La reacción suele realizarse a presiones entre 3 y 10 atmósferas y a temperaturas de entre 60 y 90°C, existiendo una gran dependencia de la velocidad de reacción con la presencia de trazas de agua o polímeros de AMS, que actúan como venenos para el catalizador.

Una vez finalizada la etapa de reacción, la fase líquida de la corriente resultante es separada y recirculada al inicio del proceso.

Marco Global

En el año 2015, la producción de esta sustancia llegó a estimarse de una cantidad de unos 10 millones de toneladas, siendo la distribución de su uso la mostrada en la siguiente figura [18]:

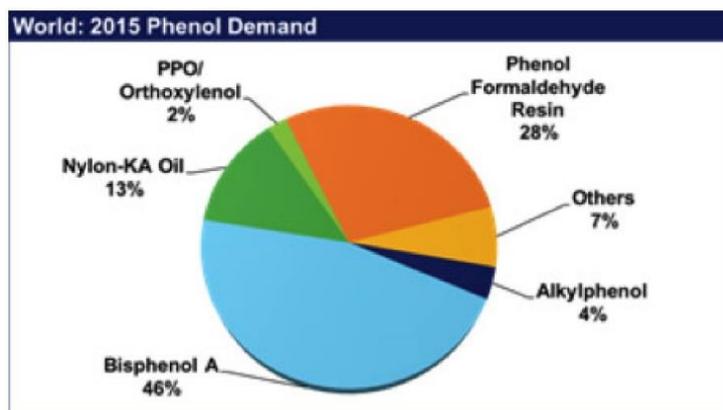


Figura 8. Patrón de demanda global del Fenol para el año 2015.

En referencia al mercado de la producción, durante el período del 2012 al 2017, se produjo un gran aumento de la capacidad de producción de fenol en Asia y Oriente Medio, resultando en una disminución de los ratios de operación y en un mercado con exceso de suministro que, además, se ha visto acompañado de un modesto crecimiento de la demanda. Sin embargo, el 2017 fue un año prometedor para muchos productores en la cadena del fenol. Aumentos de la capacidad de producción de esta sustancia, estimados para finalizar ese año, fueron retrasados de forma significativa, ayudando a aumentar los ratios de operación de las plantas existentes por todo el mundo.

Adicionalmente, se produjo un aumento de la demanda de fenol debido al crecimiento de las cadenas de producción de nylon, que precisan de bisfenol A (BPA), así como un aumento en demanda de las resinas fenólicas. Pero debido a adiciones en la capacidad planeadas para los próximos años, la demanda no superará a la producción de fenol. Estas adiciones se realizarán principalmente en el Noreste Asiático, manteniendo el mercado del fenol y el cumeno en equilibrio [19].

En la siguiente figura se muestra la distribución global del consumo de fenol:

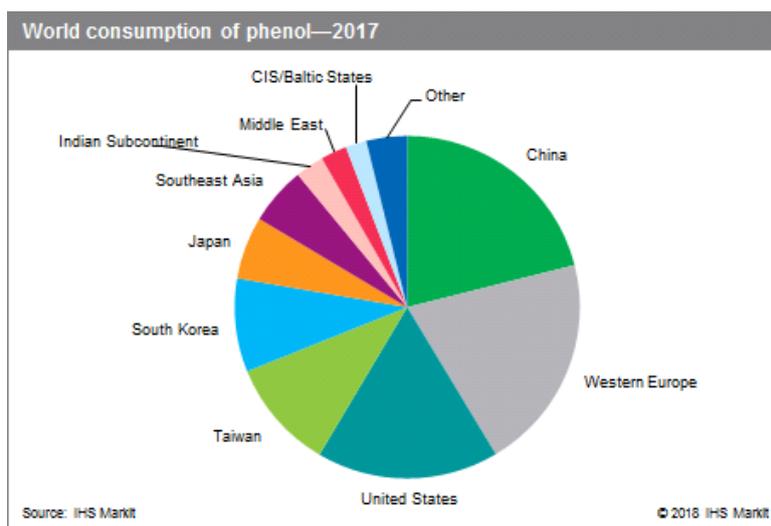


Figura 9. Consumo mundial de Fenol para el año 2017.

El mercado global del fenol depende principalmente de la demanda de Bisfenol A (BPA), que constituye casi la mitad del consumo global de esta sustancia. Por otro lado, el consumo de Bisfenol A (BPA) depende de la demanda de los productos de policarbonato, cuyo crecimiento se ha encontrado consistentemente por encima del PIB a lo largo de los años, y se espera que continúe así en el futuro [19].

El segundo producto mayoritario son las resinas fenol-formaldehído, cuya demanda depende en gran medida de la industria de la construcción. China se mantendrá como líder en la demanda de fenol debido al crecimiento del consumo de esta sustancia por parte del desarrollo de los sectores de la automoción, construcción y consumo.

Se espera que el mercado global del fenol alcance los 31.730 millones de dólares para el año 2025, debido a la creciente demanda de sus derivados. El Pacífico Asiático tiene la mayor cuota de mercado tanto en volumen como en ganancias y se espera que mantenga esta posición durante dicho periodo [20].

Existe una gran competencia entre las empresas existentes que deben cumplir con las regulaciones medioambientales establecidas por la EPA y la Comisión Europea, y se espera que la presencia de un estricto marco regulador ponga barreras para nuevas empresas que deseen entrar en este mercado [20].

Bases de diseño

Producción objetivo

El diseño de planta parte de la base de una producción objetivo anual de 40.000 toneladas de fenol. Se decide emplear el proceso Hock debido a su alta selectividad. Puesto que se desea una producción de 4566 kg/h de fenol, considerando una selectividad del proceso del 95% sería necesaria una corriente inicial de 51074 mol/h de cumeno.

Cinética Química

Etapas de oxidación de Cumeno

Para la obtención de los datos cinéticos referentes a esta etapa se ha partido del estudio realizado por Hattori et al. [21], donde comenta las cinéticas de aparición y desaparición del cumeno y el hidroperóxido de cumeno, siendo éstas las siguientes:

$$-r_{RH} = K[RH][ROOH]^{0.5} + 2fk'_1[ROOH]$$

$$r_{ROOH} = K[RH][ROOH]^{0.5} - k'_1[ROOH]$$

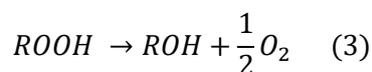
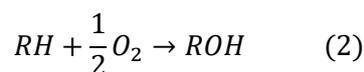
Siendo [RH] y [ROOH] las concentraciones de cumeno e hidroperóxido de cumeno en mol/L, f un factor que simboliza el porcentaje de ROOH descompuesto que reacciona con RH y cuyo valor es 0,4 y K y k'_1 las constantes cinéticas definidas de la siguiente forma:

$$k'_1 = 1,57 \cdot 10^{14} \cdot e^{\frac{-24800}{RT}}$$
$$K = \frac{1 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-11800}{RT}} \cdot p'_{O_2}}{1 + 7,41 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{9900}{RT}} \cdot p'_{O_2}}$$

Donde p'_{O_2} corresponde a la presión parcial de O_2 en el reactor y las energías de activación se encuentran en calorías.

Debido a la falta de datos referentes a la formación de subproductos de reacciones secundarias y a la complejidad del esquema de reacción, es necesario realizar una serie de aproximaciones para completar el modelo.

Observando los resultados obtenidos por Adrigo et al. [22] se puede determinar que el subproducto mayoritario producido en esta etapa es el dimetil bencil alcohol (DMBA), siendo las concentraciones obtenidas tanto de acetofenona como de peróxido de dicumilo muy inferiores al 1% en peso, por lo que podemos simplificar las reacciones implicadas en el proceso a las siguientes:



Que, referidas a las ecuaciones obtenidas en el estudio de Hattori et al., las ecuaciones cinéticas para cada una de las reacciones individuales quedan como las siguientes:

$$r_1 = K[RH][ROOH]^{0.5}$$

$$r_2 = 2fk'_1[ROOH]$$

$$r_3 = k'_1[ROOH]$$

Otra aproximación realizada se encuentra en el cálculo y la forma de la ecuación para la constante de la reacción 1, K , en la que en primer lugar se decide optar por trabajar a una presión parcial de oxígeno constante, p'_{O_2} , y ajustar los resultados de la ecuación exponencial para facilitar la introducción de datos en el simulador empleado, siendo su forma:

$$K = A_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Esta aproximación no es lejana a la realidad pues, tal y como se puede observar en el trabajo realizado por Hattori et al, la relación entre la presión parcial de oxígeno y la constante de la ecuación cinética es lineal.

De tal forma, los parámetros cinéticos de la primera etapa de reacción quedan resumidos en la siguiente tabla:

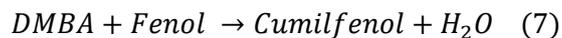
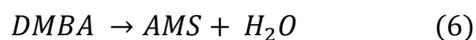
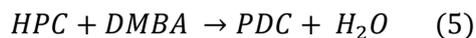
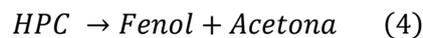
Reacción	Forma de la ecuación cinética	E _a (cal/mol)	A ₀
1)	$r_1 = K[RH][ROOH]^{0.5}$	10732,59	$1,12 \cdot 10^6$
2)	$r_2 = k'_2[ROOH]$	24800	$1,256 \cdot 10^{14}$
3)	$r_3 = k'_1[ROOH]$	24800	$1,57 \cdot 10^{14}$

Siendo k'_2 equivalente a multiplicar k'_1 por 0,8. Más detalles referentes al ajuste realizado para la obtención de K pueden ser consultados en el anexo.

Etapa descomposición de HPC

Los datos cinéticos empleados en esta etapa provienen de dos fuentes distintas. Los datos referentes al proceso de escisión del hidroperóxido de cumeno han sido obtenidos del trabajo realizado por Baynazarov et al. [23], mientras que la cinética de descomposición del peróxido de dicumilo ha sido obtenida en el trabajo realizador por V. Zakoshansky [24].

El modelo empleado en el trabajo de Baynazarov et al. precide la formación de alfa metil estireno (AMS), peróxido de dicumilo (PDC), cumilfenol y dimeros de metil estireno (di-MS) a partir de hidroperóxido de cumeno (HPC) y dimetil bencil alcohol (DMBA), siendo las reacciones planteadas las siguientes:



Siendo sus ecuaciones cinéticas las mostradas a continuación:

$$r_4 = k_4[HPC]^2[cat]$$

$$r_5 = k_5[HPC][DMBA][cat]$$

$$r_6 = k_6[DMBA][cat]$$

$$r_7 = k_7[DMBA][Fenol][cat]$$

$$r_8 = k_8[DMBA]^2[cat]$$

Todas la ecuaciones que intervienen en el proceso de descomposición del hidroperóxido de cumeno se encuentran catalizadas por la presencia de un medio ácido, y por tanto son

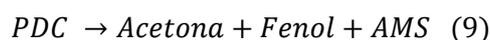
dependientes de la concentración del mismo en el medio. Por tanto, para facilitar la simulación del proceso, se decide trabajar con una concentración determinada de ácido sulfúrico de 0,03 M o 0,003% en peso y multiplicar su valor por el del factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius.

De esta manera, los parámetros cinéticos del proceso de escisión del hidroperóxido de cumeno quedan resumidos en la siguiente tabla:

Reacción	Forma de la ecuación cinética	E _a (KJ/mol)	A ₀
4)	$r_4 = k_4[HPC]^2$	53,5	$5,25 \cdot 10^9$
5)	$r_5 = k_5[HPC][DMBA]$	56,4	$2,853 \cdot 10^9$
6)	$r_6 = k_6[DMBA]$	85,1	$1,569 \cdot 10^{12}$
7)	$r_7 = k_7[DMBA][Fenol]$	82,5	$7,74 \cdot 10^{10}$
8)	$r_8 = k_8[DMBA]^2$	72,4	$5,22 \cdot 10^{10}$

En la segunda etapa de reacción además de las reacciones mencionadas, las nuevas condiciones del medio permiten que se realice la hidrólisis del peróxido de dicumilo. Zakoshansky considera que la cinética de esta nueva reacción puede ser descrita mediante una ecuación de primer orden, existiendo adicionalmente una correlación entre ésta y la cantidad de ácido sulfúrico, agua y fenol existente en el medio.

Por tanto, la reacción principal adicional existente en el nuevo equipo de reacción es:



Y la forma de la ecuación correspondiente:

$$r_9 = k_9[PDC]$$

Donde Zakoshansky realiza una aproximación formal de la constante k_9 según la relación presentada a continuación:

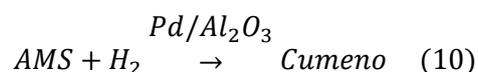
$$\ln(k_9) = 18,935 - \frac{9650}{T} - 1,259[H_2O] + 16,639[H_2SO_4] + 0,162[Fenol]$$

En la que la concentración de cada uno de los compuestos del medio viene expresada en porcentaje en peso.

Puesto que la reacción ocurre en un reactor tanque continuo, el porcentaje en peso de cada uno de los compuestos es constante e igual que la salida, dando una ecuación exponencial que puede ser introducida sin problema en el programa de simulación.

Etapa hidrogenación de AMS

La información empleada en esta etapa ha sido obtenida del trabajo realizado por Meille et all. [25], siendo la reacción principal la siguiente:



El modelo describe la cinética de reacción como una ecuación de orden 0 con respecto al AMS y de orden 0,73 con respecto al hidrógeno, siendo la etapa de reacción entre el AMS adsorbido y dos átomos de hidrógeno adsorbidos la controlante del proceso.

Por tanto, considerando que el número de núcleos catalíticos es proporcional a la masa de paladio en el catalizador y que no existen limitaciones de difusión externa, la ecuación cinética de la reacción de hidrogenación es la siguiente:

$$r_{10} = k_{10}[H_2]^{0.73}$$

Donde la constante cinética incluye el factor de limitación de difusión interna, quedando definida de la siguiente forma:

$$k_{10} = A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{K_H C_H}{(1 + \sqrt{K_H C_H})^2} \text{ (mol/(s} \cdot g_{Pd}))$$

Siendo K_H la constante de equilibrio de adsorción del hidrógeno de valor $1,4 \cdot 10^{-2}$, C_H la concentración de hidrógeno en el seno del líquido, A_0 el factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius de valor $8,5 \cdot 10^6$ y E_a la energía de activación de valor $38,7$ (kJ/mol).

La concentración de hidrógeno en el seno del líquido se encuentra definida por su solubilidad en el medio. Puesto que la solubilidad del hidrógeno en AMS es casi equivalente a la solubilidad en cumeno, se puede definir la solubilidad del hidrógeno según la siguiente ecuación:

$$C_H(\text{mol/m}^3) = (0,0145 \cdot T - 1.6985) \cdot P(\text{bar})$$

Finalmente, puesto que las unidades de la ecuación cinética se encuentran referidas a gramos de catalizador, es necesario referenciarla al volumen de reactor mediante un cambio de unidades empleando las características del catalizador empleado:

$$k'_{10} = A_0 \cdot \frac{K_H C_H}{(1 + \sqrt{K_H C_H})^2} \cdot \%_{Pd} \cdot \rho_{cat} \cdot (1 - \theta)$$

Donde $\%_{Pd}$ es el porcentaje de paladio en el catalizador en tanto por 1 y de valor $0,01$, ρ_{cat} es la densidad del esqueleto del catalizador de valor $2,6 \text{ g/cm}^3$ y θ la porosidad del catalizador cuyo valor es de $0,6$.

De tal forma, para una presión de hidrógeno y temperatura dadas, la ecuación de la constante cinética queda de la siguiente forma:

$$k_{10} = k'_{10} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Diagrama de Flujo

Para el desarrollo y simulación de los diagramas de flujo se ha empleado el software ChemCad en su versión 7.1.2.

En el presente trabajo se ha optado por realizar un diagrama de flujo base del proceso completo y a partir de éste, se han realizado dos diagramas de flujo alternativos en los que se realizan una serie de mejoras. De tal forma se realizará una comparativa entre las distintas ventajas y desventajas aportadas en el apartado de análisis económico.

Modelo termodinámico

Para la elección del modelo termodinámico es primero necesario delimitar las condiciones de presión y temperatura del proceso, siendo las máximas y mínimas 3 bar y $0,04 \text{ bar}$ para las presiones y 25°C a 175°C para las temperaturas.

Por tanto, los modelos UNIFAC e UNIQUAC quedan descartados al salir nuestro proceso del rango de temperaturas para su uso. Adicionalmente, al no disponer de los parámetros experimentales de equilibrio el modelo NRTL no puede ser utilizado.

De tal forma, se decide optar por el modelo SRK, pero tras una comprobación de los equilibrios líquido-vapor de mezclas de cumeno y acetona, se considera que la predicción dada por el modelo es incorrecta y se opta finalmente por el modelo PSRK.

Diagramas de flujo

Durante el desarrollo de los distintos diagramas de flujo se ha hecho una toma de decisiones con respecto a los parámetros de diseño de cada una de las etapas constituyentes. La numeración de equipos en el diagrama de flujo se ha realizado teniendo en cuenta la siguiente leyenda:

Leyenda	
Bombas	1xx
Intercambiadores de calor	2xx
Reactores	1x
Destilador Flash	2x
Columna Destilación	3x
Unión de Corrientes	4x
División de Corrientes	5x
Compresor	6x
Recipiente	7x
Válvula descompresión	8x

A continuación se muestra una breve explicación de los diseños seleccionados, el diagrama de flujo resultante y los parámetros empleados en el cálculo de equipos para cada una de las distintas variantes del proceso.

Versión 1

Esta versión constituye el diagrama básico del proceso. La etapa de oxidación se realiza en tres reactores tanque continuos en serie de temperatura decreciente seguidos de destiladores flash que simulan la separación de gases de la corriente de salida de cada reactor, enfriando y recirculando el cumeno condensado al inicio de la etapa de reacción. La conversión en el equipo de reacción se limita a un valor cercano a 0,19 y la presión parcial de oxígeno se mantiene en 0,18 atmósferas a lo largo de los tres reactores. Por otra parte, el efluente líquido pasa a una etapa de destilación compuesta por un destilador flash y una columna de destilación que trabajan a una presión reducida de 0,04 bares.

El destilado de cabeza compuesto principalmente de cumeno es enfriado, presurizado y recirculado al inicio del proceso, mientras que el de cola, compuesto principalmente de HPC, es enviado a la etapa de descomposición. Esta etapa se realiza en tres reactores tanque en serie a una temperatura de 54°C y a una concentración de ácido sulfúrico de 0,003 en porcentaje en peso. Seguidamente un reactor a 115°C se encarga de finalizar la descomposición del HPC restante y de la hidrólisis del peróxido de dicumilo.

Finalmente, un tren de separación compuesto por torres de destilación a baja presión separa los componentes en varias corrientes de acetona, fenol, AMS y cumeno, recirculándose esta última al inicio del proceso.

Diagrama final:

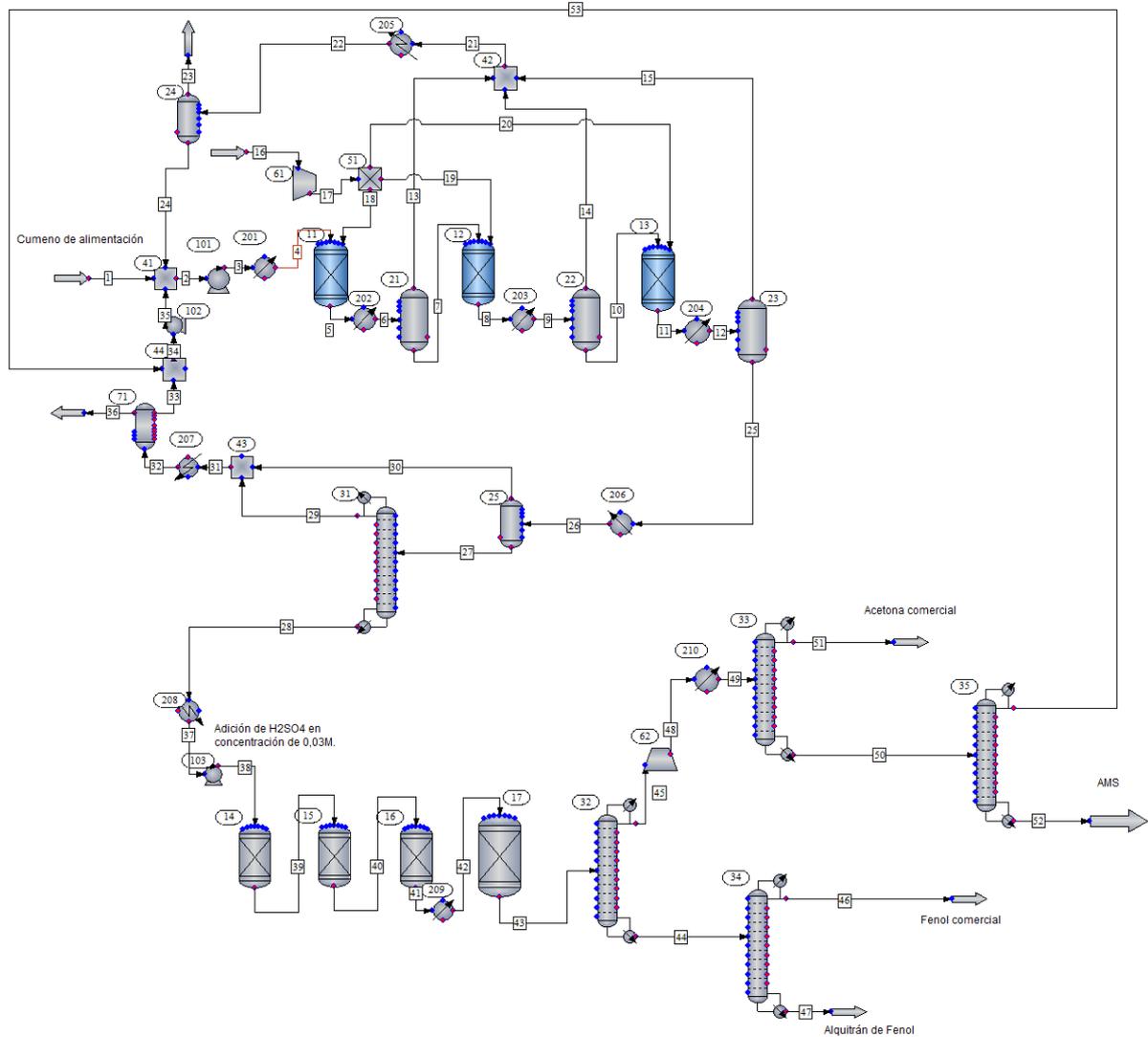


Figura 10. Diagrama de la Versión 1.

Reactores				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Conversión	Componente de referencia
11	3	115	0,1	Cumeno
12	3	100	0,05	Cumeno
13	3	85	0,05	Cumeno
14	1	54	0,9	HPC
15	1	54	0,9	HPC
16	1	54	0,9	HPC
17	1	115	0,97	PDC

Destiladores Flash		
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)
21	3	100
22	3	85
23	3	75
24	3	25
25	0,04	65

Columnas de Destilación								
Nº de equipo	Nº de Platos Teóricos	Presión	Reflujo	Frac. Molar Cola	Frac. Recup. Cola	Componente de Referencia Cola	Frac. Recup. Cabeza	Componente de Referencia Cabeza
31	12	0,04	0,5	0,87		HPC		
32	24	0,15			0,997	Fenol	0,996	AMS
33	10	1			0,9999	Cumeno	0,9999	Acetona
34	10	0,15			0,995	DMBA	0,9995	Fenol
35	24	0,05			0,99	AMS	0,99	Cumeno

Compresores, Bombas e Intercambiadores de Calor					
Nº de Equipo	Presión Entrada	Presión Salida	Rendimiento	Tª Entrada	Tª Salida
61	1	3	0,75		
62	0,15	1	0,75		
101	1	3	0,75		
102	0,04	1	0,75		
103	0,04	1	0,75		
201				28,65	115
202				115	100
203				100	85
204				85	75
205				92,57	28
206				75	65
207				62	28
208				93	54
209				54	115
210				123,36	80

Versión 2

Esta variante consiste en añadir una etapa de hidrogenación de AMS a cumeno con el fin de aumentar la selectividad del proceso.

Para ello en el tren de destilación final, la corriente compuesta principalmente por cumeno y AMS es destinada a un reactor tanque continuo catalítico que trabaja a una temperatura de 70°C y a una presión de 3 bares. Junto con hidrógeno gas, el AMS reacciona a cumeno con una conversión de 0,99 y, tras una etapa de separación de gases, la corriente de cumeno resultante es recirculada al inicio del proceso.

Diagrama final:

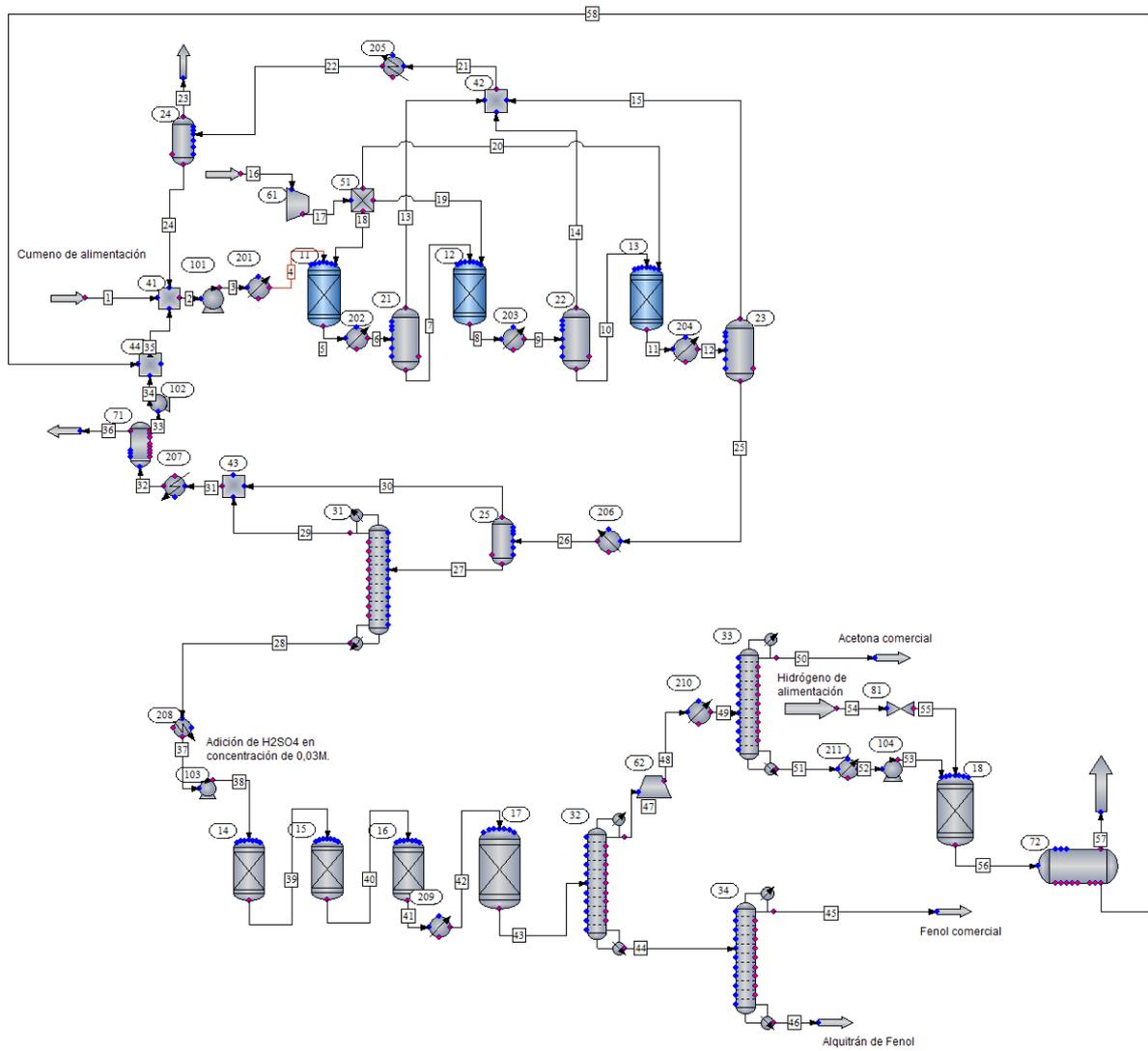


Figura 11. Diagrama de la Versión 2.

Reactores				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Conversión	Componente de referencia
11	3	115	0,1	Cumeno
12	3	100	0,05	Cumeno
13	3	85	0,05	Cumeno
14	1	54	0,9	HPC
15	1	54	0,9	HPC
16	1	54	0,9	HPC
17	1	115	0,97	PDC
18	3	70	0,99	AMS

Destiladores Flash		
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)
21	3	100
22	3	85
23	3	75
24	3	25
25	0,04	65

Columnas de Destilación							
Nº de equipo	Nº de Platos Teóricos	Reflujo	Frac. Molar Cola	Frac. Recup. Cola	Componente de Referencia Cola	Frac. Recup. Cabeza	Componente de Referencia Cabeza
31	12	0,5	0,87		HPC		
32	24			0,997	Fenol	0,996	AMS
33	10			0,9999	Cumeno	0,9999	Acetona
34	10			0,995	DMBA	0,9995	Fenol

Compresores, Bombas e Intercambiadores de Calor					
Nº de Equipo	Presión Entrada	Presión Salida	Rendimiento	Tª Entrada	Tª Salida
61	1	3	0,75		
62	0,15	1	0,75		
101	1	3	0,75		
102	0,04	1	0,75		
103	0,04	1	0,75		
104	1	3	0,75		
201				28,65	115
202				115	100
203				100	85
204				85	75
205				92,55	28
206				75	65
207				60,42	28
208				93	54
209				54	115
210				125	80
211				152,55	70

Versión 3

Esta variante consiste en la adición de dos reactores tanque continuos adicionales a la etapa de oxidación de cumeno, manteniendo fija la conversión total, con el fin de mejorar la selectividad del proceso.

Esta mejora se encuentra en contraposición a la establecida en la versión 2, puesto que el aumento de la selectividad del proceso conlleva a una menor producción de AMS, comprometiendo la rentabilidad de la etapa añadida. Es por ello que se ha decidido optar por realizar esta mejora como una variante independiente a la existente en la versión 2.

Diagrama final:

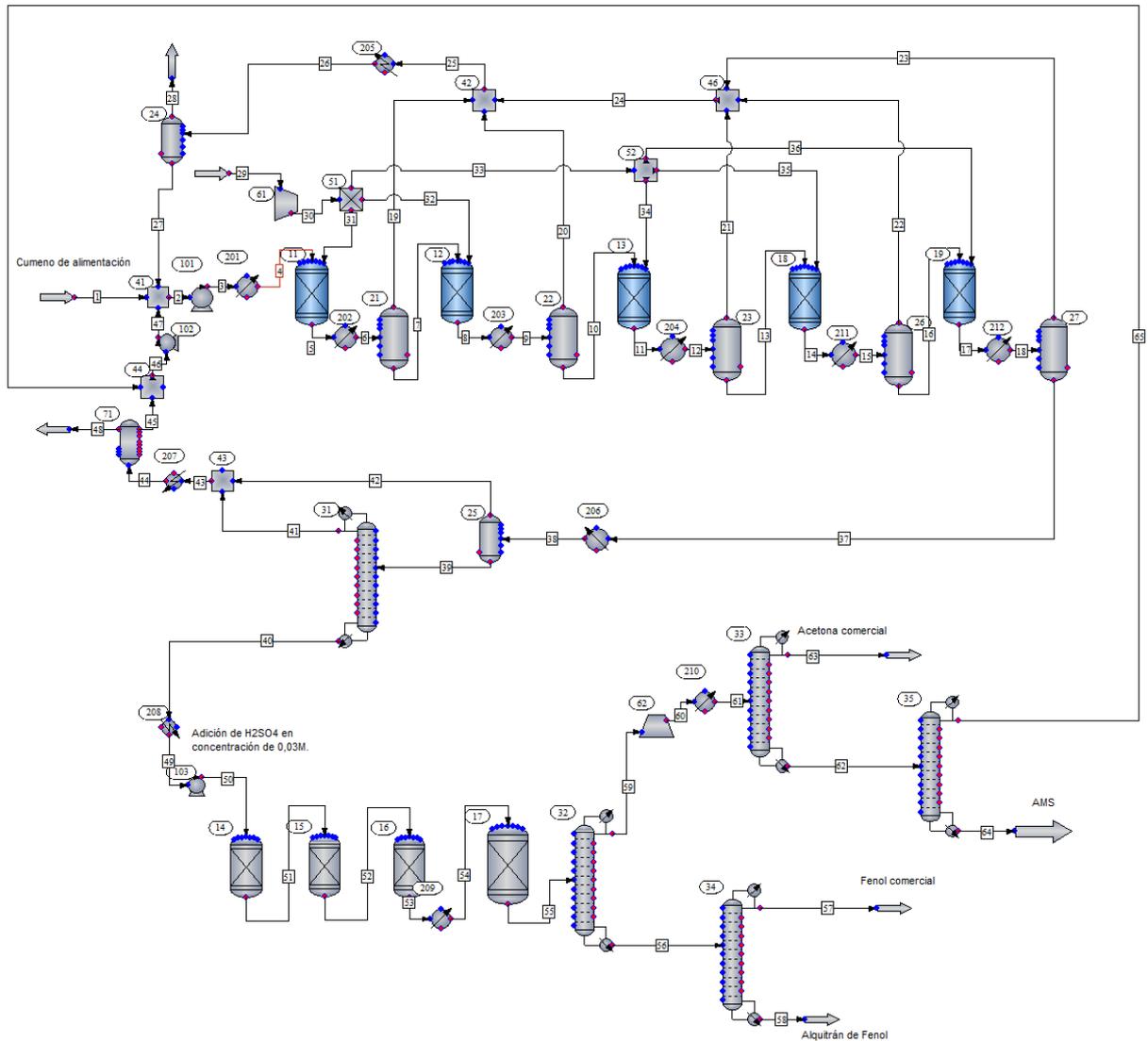


Figura 12. Diagrama de la Versión 3.

Reactores				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Conversión	Componente de referencia
11	3	115	0,041	Cumeno
12	3	107,5	0,041	Cumeno
13	3	100	0,041	Cumeno
14	1	54	0,9	HPC
15	1	54	0,9	HPC
16	1	54	0,9	HPC
17	1	115	0,97	PDC
18	3	92,5	0,041	Cumeno
19	3	85	0,041	Cumeno

Destiladores Flash		
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)
21	3	107,5
22	3	100
23	3	92,5
24	3	25
25	0,04	65
26	3	85
27	3	75

Columnas de Destilación							
Nº de equipo	Nº de Platos Teóricos	Reflujo	Frac. Molar Cola	Frac. Recup. Cola	Componente de Referencia Cola	Frac. Recup. Cabeza	Componente de Referencia Cabeza
31	12	0,5	0,87		HPC		
32	24			0,997	Fenol	0,996	AMS
33	10			0,9999	Cumeno	0,9999	Acetona
34	10			0,995	DMBA	0,9995	Fenol
35	24			0,99	AMS	0,99	Cumeno

Compresores, Bombas e Intercambiadores de Calor					
Nº de Equipo	Presión Entrada	Presión Salida	Rendimiento	Tª Entrada	Tª Salida
61	1	3	0,75		
62	0,15	1	0,75		
101	1	3	0,75		
102	0,04	1	0,75		
103	0,04	1	0,75		
201				28,75	115
202				115	107,5
203				107,5	100
204				100	92,5
205				94,86	28
206				75	65
207				60,417	28
208				92,62	54
209				54	115
210				123	80
211				92,5	85
212				85	75

Balances de Materia y Energía

Tras la simulación se han obtenido los datos de las corrientes del proceso para cada una de las versiones, mostrándose a continuación su composición según la numeración de los diagramas de flujo:

Versión 1

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temp. (°C)	25,0	33,3	33,5	115,0	115,0	100,0	100,0	100,0	85,0
Presión (Bar)	1,01	1,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,387	0,369	0,000	0,203	0,197
Flujo total (kg)	6139	33714	33714	33714	38752	38752	33329	35483	35483
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	100,000	97,523	97,523	97,523	76,367	76,367	85,159	75,990	75,990
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,786	0,786	0,005	0,359	0,359
%DMBA	0,000	0,021	0,021	0,021	0,178	0,178	0,205	0,237	0,237
%HPC	0,000	2,431	2,431	2,431	12,681	12,681	14,567	18,698	18,698
%Nitrógeno	0,000	0,002	0,002	0,002	9,969	9,969	0,043	4,696	4,696
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004
%Fenol	0,000	0,016	0,016	0,016	0,014	0,014	0,015	0,014	0,014
%Acetona	0,000	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temp. (°C)	85,0	85,0	75,0	100,0	85,0	75,0	25,0	174,9	174,9
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	1,00	3,00	3,00
Fracción vap.	0,000	0,187	0,185	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Flujo total (kg)	33415	35431	35431	5423	2068	1834	9205	9205	5035
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	79,862	71,552	71,552	22,337	13,433	9,035	0,000	0,000	0,000
%Oxígeno	0,006	0,330	0,330	5,585	6,075	6,278	23,291	23,291	23,291
%DMBA	0,251	0,258	0,258	0,011	0,006	0,003	0,000	0,000	0,000
%HPC	19,817	23,433	23,433	1,088	0,627	0,402	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,045	4,406	4,406	70,971	79,854	84,278	76,709	76,709	76,709
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,005	0,004	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Fenol	0,015	0,014	0,014	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
%Acetona	0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temp. (°C)	174,9	174,9	92,6	28,0	28,0	28,0	75,0	65,0	65,0
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	0,04
Fracción vap.	1,000	1,000	1,000	0,952	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flujo total (kg)	2154	2016	9325	9325	7670	1655	33597	33597	18529
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	0,000	0,000	17,746	17,746	1,051	95,110	74,965	74,965	58,737
%Oxígeno	23,291	23,291	5,830	5,830	7,087	0,006	0,006	0,006	0,000
%DMBA	0,000	0,000	0,008	0,008	0,000	0,047	0,272	0,272	0,460
%HPC	0,000	0,000	0,851	0,851	0,003	4,778	24,691	24,691	40,778
%Nitrógeno	76,709	76,709	75,558	75,558	91,855	0,040	0,046	0,046	0,000
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,003	0,005	0,005	0,005
%Fenol	0,000	0,000	0,002	0,002	0,000	0,011	0,015	0,015	0,020
%Acetona	0,000	0,000	0,004	0,004	0,004	0,004	0,001	0,001	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temp. (°C)	92,8	59,7	65,0	62,9	28,0	28,0	35,6	35,7	28,0
Presión (Bar)	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	1,00	0,04
Fracción vap.	0,000	1,000	1,000	1,000	0,004	0,000	0,000	0,000	1,000
Flujo total (kg)	8456	10073	15068	25141	25141	25108	25920	25920	33
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	9,611	99,977	94,919	96,946	96,946	97,011	97,091	97,091	48,058
%Oxígeno	0,000	0,000	0,013	0,008	0,008	0,000	0,000	0,000	5,752
%DMBA	1,007	0,000	0,042	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,001
%HPC	89,345	0,008	4,908	2,945	2,945	2,949	2,857	2,857	0,094
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,103	0,062	0,062	0,000	0,000	0,000	46,063
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,004	0,006	0,004	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	0,001
%Fenol	0,034	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009	0,019	0,019	0,003
%Acetona	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,027
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Temp. (°C)	54,0	54,1	54,0	54,0	54,0	115,0	115,0	125,3	48,1
Presión (Bar)	0,05	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,16	0,15
Fracción vap.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,311	0,314	0,000	1,000
Flujo total (kg)	8456	8456	8456	8456	8456	8456	8456	4684	3772
%Agua	0,000	0,000	0,084	0,117	0,130	0,130	0,133	0,000	0,299
%Cumeno	9,611	9,611	9,611	9,611	9,611	9,611	9,611	0,000	21,544
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	1,007	1,007	0,372	0,126	0,023	0,023	0,000	0,000	0,000
%HPC	89,345	89,345	8,934	0,893	0,089	0,089	0,001	0,003	0,000
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	0,000	0,000	1,234	1,643	1,714	1,714	0,051	0,093	0,000
%AMS	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,731	0,007	1,629
%Fenol	0,034	0,034	49,321	54,126	54,552	54,552	55,170	99,503	0,124
%Acetona	0,000	0,000	30,421	33,402	33,694	33,694	34,084	0,000	76,404
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,003	0,005	0,006	0,006	0,006	0,011	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,016	0,074	0,177	0,177	0,212	0,383	0,000

Corriente	46	47	48	49	50	51	52	53
Temp. (°C)	123,6	170,8	123,4	80,0	152,6	55,8	79,4	64,5
Presión (Bar)	0,15	0,16	1,00	1,00	1,01	1,00	0,06	0,05
Fracción vap.	1,000	0,000	1,000	0,901	0,000	1,000	0,000	1,000
Flujo total (kg)	4658	25	3772	3772	879	2893	67	812
%Agua	0,000	0,000	0,299	0,299	0,000	0,389	0,000	0,000
%Cumeno	0,000	0,000	21,544	21,544	92,442	0,003	6,059	99,574
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%HPC	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	0,000	17,275	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,007	0,000	1,629	1,629	6,993	0,000	91,240	0,038
%Fenol	99,991	9,299	0,124	0,124	0,532	0,000	2,701	0,353
%Acetona	0,000	0,000	76,404	76,404	0,033	99,608	0,000	0,036
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	2,131	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	71,294	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Versión 2

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temp. (°C)	25,0	28,7	28,9	115,0	115,0	100,0	100,0	100,0	85,0
Presión (Bar)	1,01	1,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,388	0,370	0,000	0,203	0,197
Flujo total (kg)	6139	34109	34109	34109	39219	39219	33717	35899	35899
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	100,000	97,451	97,451	97,451	76,288	76,288	85,094	75,927	75,927
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,794	0,794	0,006	0,362	0,362
%DMBA	0,000	0,021	0,021	0,021	0,178	0,178	0,205	0,237	0,237
%HPC	0,000	2,486	2,486	2,486	12,718	12,718	14,615	18,738	18,738
%Nitrógeno	0,000	0,002	0,002	0,002	9,988	9,988	0,043	4,701	4,701
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,011	0,011	0,011	0,010	0,010	0,011	0,010	0,010
%Fenol	0,000	0,026	0,026	0,026	0,023	0,023	0,026	0,024	0,024
%Acetona	0,000	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temp. (°C)	85,0	85,0	75,0	100,0	85,0	75,0	25,0	172,9	172,9
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	1,01	3,00	3,00
Fracción vap.	0,000	0,189	0,186	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Flujo total (kg)	33803	35859	35859	5502	2095	1873	9342	9342	5106
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	79,801	71,466	71,466	22,327	13,427	9,030	0,000	0,000	0,000
%Oxígeno	0,006	0,342	0,342	5,629	6,107	6,430	23,291	23,291	23,291
%DMBA	0,251	0,259	0,259	0,011	0,006	0,003	0,000	0,000	0,000
%HPC	19,860	23,460	23,460	1,090	0,628	0,402	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,045	4,439	4,439	70,932	79,827	84,131	76,709	76,709	76,709
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,011	0,010	0,010	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
%Fenol	0,025	0,024	0,024	0,005	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
%Acetona	0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temp. (°C)	172,9	172,9	92,6	28,0	28,0	28,0	75,0	65,0	65,0
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	0,04
Fracción vap.	1,000	1,000	1,000	0,952	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flujo total (kg)	2181	2055	9471	9471	7791	1680	33985	33985	18789
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	0,000	0,000	17,728	17,728	1,051	95,088	74,907	74,907	58,731
%Oxígeno	23,291	23,291	5,893	5,893	7,162	0,006	0,006	0,006	0,000
%DMBA	0,000	0,000	0,008	0,008	0,000	0,047	0,273	0,273	0,460
%HPC	0,000	0,000	0,852	0,852	0,003	4,788	24,731	24,731	40,765
%Nitrógeno	76,709	76,709	75,510	75,510	91,780	0,040	0,046	0,046	0,000
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,008	0,011	0,011	0,011
%Fenol	0,000	0,000	0,003	0,003	0,000	0,019	0,025	0,025	0,033
%Acetona	0,000	0,000	0,004	0,004	0,004	0,004	0,001	0,001	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temp. (°C)	92,8	59,9	65,0	62,9	28,0	28,0	28,1	29,6	28,0
Presión (Bar)	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	1,00	1,00	0,04
Fracción vap.	0,000	1,000	1,000	1,000	0,004	0,000	0,000	0,000	1,000
Flujo total (kg)	8548	10242	15196	25438	25438	25404	25404	26290	34
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	9,580	99,753	94,909	96,859	96,859	96,925	96,925	97,007	48,028
%Oxígeno	0,000	0,000	0,013	0,008	0,008	0,000	0,000	0,000	5,888
%DMBA	1,009	0,001	0,042	0,025	0,025	0,026	0,026	0,025	0,001
%HPC	89,348	0,216	4,906	3,018	3,018	3,022	3,022	2,920	0,097
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,103	0,062	0,062	0,000	0,000	0,000	45,953
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,007	0,015	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,014	0,003
%Fenol	0,055	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,032	0,004
%Acetona	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,026
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Temp. (°C)	54,0	54,1	54,0	54,0	54,0	115,0	115,0	125,3	123,6
Presión (Bar)	0,05	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,16	0,15
Fracción vap.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,311	0,314	0,000	1,000
Flujo total (kg)	8548	8548	8548	8548	8548	8548	8548	4737	4711
%Agua	0,000	0,000	0,084	0,117	0,131	0,131	0,134	0,000	0,000
%Cumeno	9,580	9,580	9,580	9,580	9,580	9,580	9,580	0,000	0,000
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	1,009	1,009	0,373	0,126	0,023	0,023	0,000	0,000	0,000
%HPC	89,348	89,348	8,935	0,893	0,089	0,089	0,001	0,003	0,003
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	0,000	0,000	1,237	1,646	1,718	1,718	0,052	0,093	0,000
%AMS	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,736	0,007	0,007
%Fenol	0,055	0,055	49,344	54,148	54,574	54,574	55,193	99,502	99,991
%Acetona	0,000	0,000	30,422	33,402	33,694	33,694	34,085	0,000	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,003	0,005	0,006	0,006	0,006	0,011	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,016	0,075	0,178	0,178	0,213	0,384	0,000

Corriente	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Temp. (°C)	171,0	48,1	123,4	80,0	55,8	152,6	70,0	70,2	15,0
Presión (Bar)	0,16	0,15	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	3,00	200,00
Fracción vap.	0,000	1,000	1,000	0,901	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Flujo total (kg)	25	3811	3811	3811	2925	886	886	886	2
%Agua	0,000	0,299	0,299	0,299	0,390	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	0,000	21,486	21,486	21,486	0,003	92,373	92,373	92,373	0,000
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%HPC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	17,284	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	1,642	1,642	1,642	0,000	7,058	7,058	7,058	0,000
%Fenol	9,231	0,125	0,125	0,125	0,000	0,536	0,536	0,536	0,000
%Acetona	0,000	76,448	76,448	76,448	99,607	0,033	0,033	0,033	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,000
%di-MS	2,137	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	71,346	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	55	56	57	58
Temp. (°C)	22,3	70,0	70,0	70,0
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	1,000	0,048	1,000	0,000
Flujo total (kg)	2	888	2	886
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	0,000	99,277	56,376	99,360
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	0,000	0,000	0,000	0,000
%HPC	0,000	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,070	0,024	0,071
%Fenol	0,000	0,535	0,291	0,535
%Acetona	0,000	0,033	0,636	0,032
%Hidrógeno	100,000	0,085	42,673	0,002
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000

Versión 3

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temp. (°C)	25,0	33,5	33,7	115,0	115,0	107,5	107,5	107,5	100,0
Presión (Bar)	1,01	1,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,202	0,197	0,000	0,190	0,186
Flujo total (kg)	6139	33885	33885	33885	36000	36000	33532	35502	35502
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	100,000	97,556	97,556	97,556	88,073	88,073	92,440	83,730	83,730
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,368	0,368	0,005	0,350	0,350
%DMBA	0,000	0,014	0,014	0,014	0,060	0,060	0,064	0,102	0,102
%HPC	0,000	2,405	2,405	2,405	6,980	6,980	7,429	11,503	11,503
%Nitrógeno	0,000	0,002	0,002	0,002	4,498	4,498	0,040	4,296	4,296
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003
%Fenol	0,000	0,018	0,018	0,018	0,017	0,017	0,017	0,016	0,016
%Acetona	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temp. (°C)	100,0	100,0	92,5	92,5	92,5	85,0	85,0	85,0	75,0
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	0,000	0,177	0,174	0,000	0,166	0,164	0,000	0,158	0,156
Flujo total (kg)	33363	35194	35194	33340	35064	35064	33410	35048	35048
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	87,644	79,677	79,677	83,131	75,803	75,803	78,894	72,124	72,124
%Oxígeno	0,006	0,314	0,314	0,006	0,291	0,291	0,006	0,275	0,275
%DMBA	0,108	0,135	0,135	0,142	0,160	0,160	0,168	0,178	0,178
%HPC	12,180	15,822	15,822	16,656	19,913	19,913	20,866	23,776	23,776
%Nitrógeno	0,042	4,031	4,031	0,043	3,813	3,813	0,045	3,628	3,628
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003
%Fenol	0,017	0,016	0,016	0,017	0,016	0,016	0,017	0,016	0,016
%Acetona	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temp. (°C)	107,5	100,0	92,5	85,0	75,0	85,2	94,9	28,0	28,0
Presión (Bar)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,946	0,000
Flujo total (kg)	2468	2139	1854	1654	1491	4999	9607	9607	1870
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	28,743	22,691	17,581	13,351	9,032	13,632	19,531	19,531	95,956
%Oxígeno	5,301	5,716	5,861	6,049	6,334	6,064	5,791	5,791	0,006
%DMBA	0,006	0,006	0,005	0,004	0,002	0,004	0,005	0,005	0,025
%HPC	0,879	0,947	0,831	0,651	0,404	0,644	0,772	0,772	3,953
%Nitrógeno	65,060	70,632	75,717	79,941	84,225	79,652	73,894	73,894	0,039
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003
%Fenol	0,005	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003	0,014
%Acetona	0,007	0,004	0,003	0,002	0,001	0,002	0,004	0,004	0,004
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Temp. (°C)	28,0	25,0	172,9	172,9	172,9	172,9	172,9	172,9	172,9
Presión (Bar)	3,00	1,01	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Fracción vap.	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Flujo total (kg)	7737	9273	9273	2110	1971	5193	1831	1724	1638
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	1,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Oxígeno	7,189	23,291	23,291	23,291	23,291	23,291	23,291	23,291	23,291
%DMBA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%HPC	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	91,747	76,709	76,709	76,709	76,709	76,709	76,709	76,709	76,709
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Fenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Acetona	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Temp. (°C)	75,0	65,0	65,0	92,5	59,7	65,0	62,9	28,0	28,0
Presión (Bar)	3,00	3,00	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Fracción vap.	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	0,004	0,000
Flujo total (kg)	33557	33557	18540	8487	10054	15017	25070	25070	25037
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Cumeno	74,927	74,927	58,740	9,890	99,978	94,912	96,944	96,944	97,009
%Oxígeno	0,006	0,006	0,000	0,000	0,000	0,013	0,008	0,008	0,000
%DMBA	0,186	0,186	0,313	0,684	0,000	0,029	0,017	0,017	0,017
%HPC	24,814	24,814	40,920	89,385	0,008	4,928	2,955	2,955	2,959
%Nitrógeno	0,046	0,046	0,000	0,000	0,000	0,103	0,062	0,062	0,000
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,004	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003	0,004	0,004	0,004
%Fenol	0,017	0,017	0,022	0,038	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010
%Acetona	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Temp. (°C)	35,8	35,9	28,0	54,0	54,1	54,0	54,0	54,0	115,0
Presión (Bar)	0,04	1,00	0,04	0,05	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fracción vap.	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,311
Flujo total (kg)	25876	25876	33	8487	8487	8487	8487	8487	8487
%Agua	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,057	0,079	0,089	0,089
%Cumeno	97,092	97,092	48,057	9,890	9,890	9,890	9,890	9,890	9,890
%Oxígeno	0,000	0,000	5,800	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	0,017	0,017	0,001	0,684	0,684	0,253	0,085	0,015	0,015
%HPC	2,863	2,863	0,095	89,385	89,385	8,939	0,894	0,089	0,089
%Nitrógeno	0,000	0,000	46,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,840	1,119	1,168	1,168
%AMS	0,004	0,004	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
%Fenol	0,022	0,022	0,003	0,038	0,038	49,487	54,347	54,796	54,796
%Acetona	0,002	0,002	0,020	0,000	0,000	30,520	33,530	33,826	33,826
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,003	0,003
%P-Cumilfenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,051	0,121	0,121

Corriente	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Temp. (°C)	115,0	125,3	123,6	161,6	48,0	123,0	80,0	152,3	55,7
Presión (Bar)	1,00	0,16	0,15	0,16	0,15	1,00	1,00	1,01	1,00
Fracción vap.	0,313	0,000	1,000	0,000	1,000	1,000	0,901	0,000	1,000
Flujo total (kg)	8487	4699	4681	18	3788	3788	3788	886	2902
%Agua	0,091	0,000	0,000	0,000	0,203	0,203	0,203	0,000	0,265
%Cumeno	9,890	0,000	0,000	0,000	22,157	22,157	22,157	94,687	0,003
%Oxígeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%DMBA	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%HPC	0,002	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%PDC	0,035	0,063	0,000	16,708	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%AMS	0,498	0,005	0,005	0,000	1,110	1,110	1,110	4,746	0,000
%Fenol	55,235	99,663	99,993	13,024	0,125	0,125	0,125	0,535	0,000
%Acetona	34,103	0,000	0,000	0,000	76,405	76,405	76,405	0,033	99,732
%Hidrógeno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%di-MS	0,003	0,005	0,000	1,394	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,144	0,261	0,000	68,873	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	64	65
Temp. (°C)	79,0	64,5
Presión (Bar)	0,06	0,05
Fracción vap.	0,000	1,000
Flujo total (kg)	48	839
%Agua	0,000	0,000
%Cumeno	8,818	99,557
%Oxígeno	0,000	0,000
%DMBA	0,000	0,000
%HPC	0,000	0,000
%Nitrógeno	0,000	0,000
%PDC	0,000	0,000
%AMS	87,985	0,025
%Fenol	3,198	0,384
%Acetona	0,000	0,034
%Hidrógeno	0,000	0,000
%di-MS	0,000	0,000
%P-Cumilfenol	0,000	0,000

Una vez obtenidos los datos de las corrientes, es posible obtener los rendimientos de selectividad de cada una de las versiones propuestas, quedando recogidas en la siguiente tabla:

Versión	Cumeno Entrada (mol/h)	Fenol Salida (mol/h)	Rendimiento (%)
1	51074	49498	96,91
2	51074	50058	98,01
3	51074	49737	97,38

Estos valores de conversión son muy cercanos al valor teórico de selectividad del 97% mencionado en los trabajos de Zakoshansky.

Dimensionamiento de equipos

La simulación del proceso ha facilitado datos de dimensionamiento de algunos de los equipos utilizados, como el consumo en bombas y compresores o el volumen de los reactores en juego. Equipos como los destiladores flash, columnas de destilación o intercambiadores de calor que requieren de un mayor número de especificaciones han sido dimensionados con ayuda de las herramientas facilitadas por Chemcad.

En todas las versiones, se ha diseñado la columna 31 como columna de relleno, mientras que el resto han sido diseñadas como columnas de platos. Esta elección se ha hecho en base a la presión de trabajo de 0,04 bar, debido a que las columnas de relleno muestran menores caídas de presión que las de platos. Adicionalmente al emplear amoníaco para aumentar el pH en lugar de hidróxido sódico se elimina la formación de sales en el proceso permitiendo el empleo de este tipo de columnas, que son generalmente más baratas que las columnas de platos.

Procedimiento de Cálculo

Destiladores Flash

El dimensionado de un recipiente vertical L-V realizado por Chemcad se basa en la aplicación de la fórmula de Souders-Brown, con la que se estima la velocidad máxima permitida para el vapor dentro del recipiente L-V en función del factor K_v y las densidades del líquido y el vapor en juego:

$$V_{m\acute{a}x} = K_v \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}$$

En caso de no introducir un factor de K_v específico, el software calcula su valor mediante la ecuación polinómica desarrollada por Watkins, en la que relaciona el valor del factor K_v con un factor de separación S_{fac} , dependiente de las densidades y flujos másicos de la fase líquida y vapor en el recipiente. Las definiciones para ambos factores son las siguientes:

$$S_{fac} = \frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$$

$$K_V = e^{B+D \cdot \ln(S_{fac})+E \cdot \ln(S_{fac})^2+F \cdot \ln(S_{fac})^3+G \cdot \ln(S_{fac})^4}$$

Siendo el valor de los factores empleados el siguiente:

$$B = -1,877478097$$

$$D = -0,8145804597$$

$$E = -0,1870744085$$

$$F = -0,0145228667$$

$$G = -0,0010148518$$

Una vez obtenida la velocidad máxima del vapor, el área y el diámetro del recipiente son estimados teniendo en cuenta el flujo volumétrico de vapor según las siguientes ecuaciones:

$$A_V = \frac{Q_V}{V_{m\acute{a}x}}$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot A_V}{\pi}}$$

Calculado el diámetro, se selecciona el diámetro próximo mayor normalizado y se recalcula el área para obtener el área de recipiente.

La altura del recipiente es definida como la suma de la altura de la zona de vapor y la altura del líquido.

La altura de la zona de vapor se calcula como la suma de tres alturas individuales necesarias para el correcto funcionamiento del equipo, siendo estas tres la altura mínima de separación, la altura mínima entre la boquilla de entrada y el nivel máximo del líquido y la altura del separador de nieblas. Parámetros que pueden ser definidos, aunque se ha optado por utilizar los valores por defecto facilitados por Chemcad.

Por otro lado, la altura del líquido es calculada de forma que corresponda con el tiempo de retención necesario para el caudal volumétrico de líquido en el recipiente, tal y como muestra la siguiente ecuación:

$$H_L = \frac{Q_L}{A}$$

Siendo H_L la altura del líquido, Q_L el caudal volumétrico de líquido y A el área del recipiente.

En el caso de dimensionar un recipiente horizontal, el cálculo de K_v es idéntico al de un recipiente vertical, siendo mayorado por un factor a decisión del diseñador (generalmente 1,25) para el cálculo de la velocidad máxima del vapor.

El área de vapor es calculada a partir de la velocidad máxima del vapor y el caudal de vapor de forma equivalente al cálculo de recipientes verticales, y mayorado por un factor R_{vc} introducido por el diseñador (valor de 0,2 por defecto), tal y como muestra la siguiente ecuación:

$$A_T = \frac{A_V}{R_{VC}}$$

Siendo A_T el área transversal total del recipiente y A_V el área del vapor calculada previamente. A través del área transversal total se obtiene el diámetro del recipiente, y mediante la definición de una relación L/D se obtiene la longitud del recipiente, tal y como muestran las siguientes ecuaciones:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot A_T}{\pi}}$$

$$L = D \cdot \left(\frac{L}{D}\right)$$

Finalmente, se comprueba el tiempo de residencia mínimo introducido por el usuario (5 minutos por defecto), aumentándose la longitud del recipiente hasta que el tiempo de residencia calculado sea mayor al tiempo mínimo según la siguiente ecuación:

$$T = \frac{A_L \cdot L \cdot \rho_L}{W_L}$$

Siendo T el tiempo de residencia, L la longitud del recipiente, ρ_L la densidad del líquido, W_L el caudal másico de líquido y A_L el área transversal ocupada por el líquido.

Columnas de Destilación

El dimensionado de las columnas de destilación se realiza en base al porcentaje de inundación en cada una de las etapas teóricas participantes en el proceso de destilación. Es por ello que el dimensionamiento comienza con la especificación de un diámetro concreto para la columna.

En el caso de dimensionar una columna de empaquetado, se ha optado por emplear la correlación de Sherwood-Eckert para empaquetados aleatorios, representada en la siguiente gráfica:

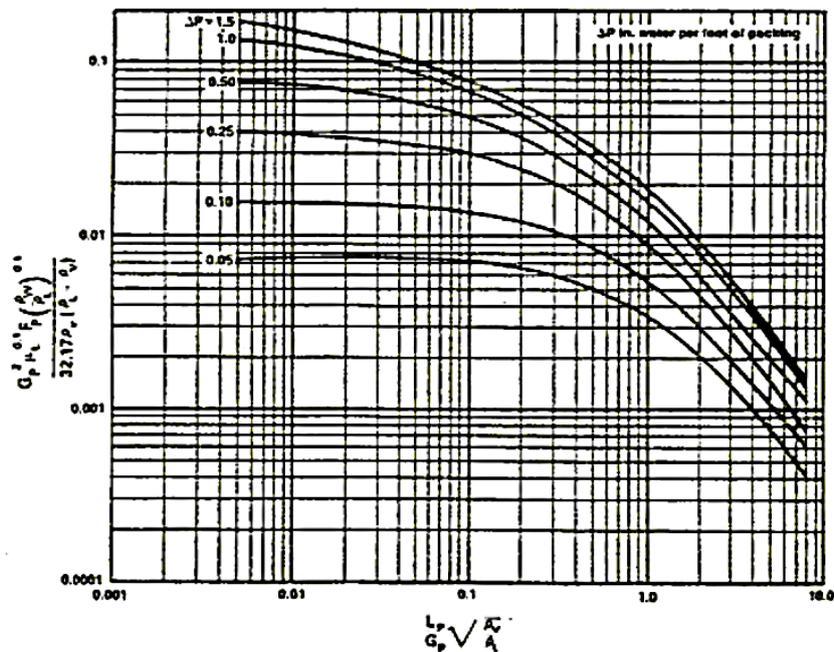


Figura 13. Correlación de Sherwood Eckert para la caída de presión.

Una vez obtenido el porcentaje de inundación de cada etapa, se comprueba que no supere el valor mínimo establecido de 80% y en caso de superarse, se recalcula la columna con un diámetro superior hasta que todas las etapas cumplan dicha condición.

Para el caso de columnas por platos, se han diseñado para platos perforados.

El cálculo comienza con la computación del factor de flujo según la fórmula mostrada a continuación:

$$F_{LV} = \frac{W_L}{W_V} \cdot \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$$

Donde W_L y W_V son el flujo másico de líquido y vapor, y ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y el vapor, ambas respectivamente.

Una vez determinado este parámetro, Chemcad lo relaciona con un parámetro de capacidad en el punto de inundación a través del espaciado entre platos mediante la siguiente correlación:

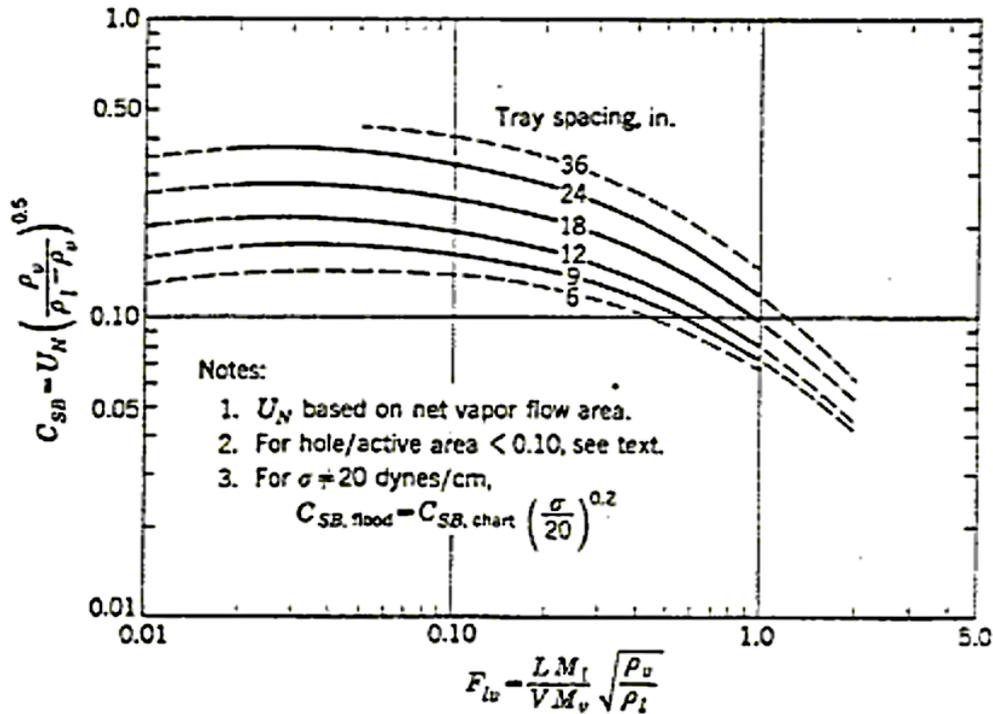


Figura 14. Capacidad de Inundación para platos perforados. (Tensión superficial = 20 dinas/cm)

Esta correlación se basa en las siguientes restricciones:

- El diámetro de las perforaciones es menor a 1/4 de pulgada y con un porcentaje de área activa de al menos el 10%.
- El alto de la presa es menor al 15% del espaciado entre platos.
- El sistema tiene de baja a ninguna formación de espumas.

Tras obtener el valor del parámetro de capacidad se corrige para la tensión superficial del sistema según se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{SB}}{(C_{SB})_{\sigma=20}} = \left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0.2}$$

Obteniéndose finalmente la velocidad de inundación del vapor tal y como se muestra a continuación:

$$U_{n,flooding} = C_{SB} \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^{0.5}$$

Este valor es comparado con el diseño de la simulación, obteniéndose el porcentaje de inundación de cada plato de la siguiente forma:

$$\% \text{ Inundación} = \frac{U_{n,diseño}}{U_{n,flooding}}$$

De manera equivalente al diseño de la columna de empaquetado, el diámetro de la columna se va aumentando de forma progresiva hasta que el porcentaje de inundación de todos los platos de la columna sea inferior al 80%.

Finalmente, se realiza una estimación de los platos reales de la columna. Para ello se siguen las recomendaciones recogidas en la tercera edición de Rules of the Thumb for Chemical Engineers [26], donde además de dividir las etapas teóricas entre la eficiencia media de etapa para la columna, se aconseja añadir algunas etapas extra en caso de producirse variaciones en la alimentación.

En el presente trabajo se ha optado por tomar una eficiencia media de etapa del 0,5, aumentando tras esto el número de etapas reales en un 10%.

Intercambiadores de Calor

Para el dimensionamiento de intercambiadores de calor, se ha optado por considerar todos los intercambiadores como de tubo y carcasa. El dimensionamiento por parte de Chemcad consta de una serie de etapas hasta la obtención del área de intercambio de calor.

En primer lugar se realiza la generación de la curva de calor del intercambiador. Para ello, el usuario debe introducir las características de la corriente de utilities con la que se pondrá en contacto la corriente del proceso, el tipo de contacto en el intercambiador y una propiedad de la corriente de utilities a la salida del intercambiador, pudiendo elegir entre caudal, fracción de vapor o temperatura.

En el presente trabajo se han dimensionado los intercambiadores partiendo de una corriente de agua de enfriamiento a 18°C y 3 bar de presión, manteniendo un gradiente de temperatura mínimo de 10°C. Para calentamiento se ha optado por una corriente de vapor de baja presión a 3 bar y 134°C, a la que se le impone un aprovechamiento completo del vapor en el intercambiador fijando la fracción de vapor a la salida en 0.

Seguidamente se introducen especificaciones generales en función de la designación TEMA, así como los métodos de modelado para tubos y carcasa. Los modelos empleados en el lado de los tubos son Eubank-Proctor para el flujo laminar, a elección del programa para flujo turbulento. Para la caída de presión por fricción de fase única se emplea el modelo de Chen, para la caída de presión de dos fases, la correlación de Lockhart y para la fracción vacía el modelo de Premoli et. al. En el lado de la carcasa se emplean los modelos de análisis de corriente para fase única, y los modelos de McNaught y Nusselt en caso de existir condensación turbulenta o laminar.

Finalmente se procede a introducir la geometría del intercambiador, manipulando en el presente trabajo la longitud de los tubos, el diámetro de carcasa y el número de tubos para ajustar el área necesaria a las necesidades del proceso.

Chemcad presenta como resultados el coeficiente de intercambio de calor U y el área, tanto para el intercambiador diseñado como para las necesidades actuales del proceso, de forma que se han ido modificando las dimensiones del intercambiador de forma iterativa hasta obtener una relación menor al 10% entre el área necesaria por el proceso y la disponible por el intercambiador de calor diseñado.

Dimensiones de Equipos

Versión 1

Reactores				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Volumen (m ³)	Diámetro (m)
11	3	115	7,7	1,6
12	3	100	2,1	1
13	3	85	3	1,1
14	1	54	0,011	0,18
15	1	54	0,11	0,4
16	1	54	1	0,8
17	1	115	12,5	1,8

Destiladores Flash y Recipientes Horizontales				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Diámetro (m)	Volumen (m ³)
21	3	100	1,2192	6,8
22	3	85	1,2192	6,7
23	3	75	1,2192	6,6
24	3	25	0,762	1,2
25	0,04	65	1,9812	10,6
71	0,04	25	1,2192	4,8

Columnas de Destilación						
Nº de equipo	Nº de Platos Teóricos	Nº de Platos Real	Tipo de Columna	Presión (Bar)	Diámetro (m)	Volumen (m ³)
31	12	27	Relleno	0,04	2	28,7
32	24	58	Platos	0,15	1,25	43,4
33	10	22	Platos	1	0,75	5,9
34	10	22	Platos	0,15	1	10,5
35	24	58	Platos	0,05	1,25	43,4

Compresores y Bombas			
Nº de Equipo	Presión Entrada	Presión Salida	Consumo (MJ/h)
61	1	3	1360,64
62	0,15	1	419,88
101	1	3	10,52
102	0,04	1	3,89
103	0,04	1	1,08

Intercambiadores de Calor						
Nº de Equipo	Tª Entrada (°C)	Tª Salida (°C)	Acción	Caudal Utilitie (kg/h)	Parámetro U (W/m ² ·K)	Área (m ²)
201	33,52	115	Calienta	2420,63	132,16	260
202	115	100	Enfria	3893,15	774,29	16
203	100	85	Enfria	3545,88	568,66	17,5
204	85	75	Enfria	2786,71	487,47	14,4
205	92,57	28	Enfria	4744,79	87,91	273,7
206	75	65	Enfria	3052,60	276,66	27,3
207	62,88	28	Enfria	74698,42	677,16	218,3
208	93	54	Enfria	1718,47	73,68	90,3
209	54	115	Calienta	979,96	549,40	32
210	123,37	80	Enfria	1534,84	309,36	11

Versión 2

Reactores				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Volumen (m ³)	Diámetro (m)
11	3	115	8	1,6
12	3	100	2,2	1
13	3	85	3	1,1
14	1	54	0,011	0,18
15	1	54	0,11	0,4
16	1	54	1,1	0,8
17	1	115	13	1,8
18	3	70	0,051	0,3

Destiladores Flash y Recipientes Horizontales				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Diámetro (m)	Volumen (m ³)
21	3	100	1,2192	6,8
22	3	85	1,2192	6,7
23	3	75	1,2192	6,7
24	3	25	0,762	1,2
25	0,04	65	1,9812	10,7
71	0,04	25	1,2192	4,8
72	3	70	0,4572	0,26

Columnas de Destilación						
Nº de equipo	Nº de Platos Teóricos	Nº de Platos Real	Tipo de Columna	Presión (Bar)	Diámetro (m)	Volumen (m ³)
31	12	27	Relleno	0,04	2	28,7
32	26	58	Platos	0,15	1,2	40,0
33	10	22	Platos	1	0,75	5,9
34	10	22	Platos	0,15	1	10,5

Compresores y Bombas			
Nº de Equipo	Presión Entrada	Presión Salida	Consumo (MJ/h)
61	1	3	1361,72
62	0,15	1	424,03
101	1	3	10,59
102	0,04	1	3,78
103	0,04	1	1,09
104	1	3	0,29

Intercambiadores de Calor						
Nº de Equipo	Tª Entrada (°C)	Tª Salida (°C)	Acción	Caudal Utilitie (kg/h)	Parámetro U (W/m ² ·K)	Área (m ²)
201	28,85	115	Calienta	2576,16	131,96	261
202	115	100	Enfría	3941,42	661,44	17,8
203	100	85	Enfría	3587,21	553,32	19,4
204	85	75	Enfría	2820,68	501,29	14,5
205	92,55	28	Enfría	4815,90	88,23	274
206	75	65	Enfría	3087,55	289,00	25
207	62,94	28	Enfría	75608,00	692,13	219,4
208	92,8	54	Enfría	1738,70	75,47	90,4
209	54	115	Calienta	990,47	550,11	32
210	123,35	80	Enfría	1547,82	295,82	12
211	152,61	70	Enfría	508,57	111,61	7

Versión 3

Reactores				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Volumen (m ³)	Diámetro (m)
11	3	115	1,8	0,95
12	3	107,5	1,6	0,9
13	3	100	1,6	0,9
14	1	54	0,011	0,18
15	1	54	0,11	0,4
16	1	54	1,1	0,8
17	1	115	12	1,8
18	3	92,5	1,8	0,95
19	3	85	2	1

Destiladores Flash y Recipientes Horizontales				
Nº de equipo	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Diámetro (m)	Volumen (m ³)
21	3	107,5	1,2192	6,9
22	3	100	1,2192	6,8
23	3	92,5	1,2192	6,7
24	3	25	0,762	1,2
25	0,04	65	1,9812	10,6
26	3	85	1,2192	6,7
27	3	75	1,2192	6,6
71	0,04	25	1,2192	4,8

Columnas de Destilación						
Nº de equipo	Nº de Platos Teóricos	Nº de Platos Real	Tipo de Columna	Presión (Bar)	Diámetro (m)	Volumen (m ³)
31	12	27	Relleno	0,04	2	28,7
32	26	58	Platos	0,15	1,2	40,0
33	10	22	Platos	1	0,75	5,9
34	10	22	Platos	0,15	1	10,5
35	26	58	Platos	0,05	1,3	46,9

Compresores y Bombas			
Nº de Equipo	Presión Entrada	Presión Salida	Consumo (MJ/h)
61	1	3	1351,71
62	0,15	1	419,78
101	1	3	10,57
102	0,04	1	3,88
103	0,05	1	1,08

Intercambiadores de Calor						
Nº de Equipo	Tª Entrada (°C)	Tª Salida (°C)	Acción	Caudal Utilitie (kg/h)	Parámetro U (W/m ² ·K)	Área (m ²)
201	33,69	115	Calienta	2428,66	131,07	262,4
202	115	107,5	Enfría	1696,28	631,03	8
203	107,5	100	Enfría	1721,60	622,22	7,9
204	100	92,5	Enfría	1789,52	594,07	8
205	94,86	28	Enfría	5062,47	91,41	274
206	75	65	Enfría	3048,13	286,60	25
207	60,42	28	Enfría	74488,16	652,69	240
208	92,62	54	Enfría	1735,89	74,56	90
209	54	115	Calienta	983,30	550,10	31,9
210	123	80	Enfría	1533,62	317,60	11
211	92,5	85	Enfría	1901,94	598,36	8,1
212	85	75	Enfría	2742,48	473,40	14,5

Propuesta de Integración Energética

La propuesta de integración energética consiste en el aprovechamiento de las corrientes calientes y frías del proceso mediante intercambio de calor entre ellas con el fin de disminuir los consumos de utilities de producción.

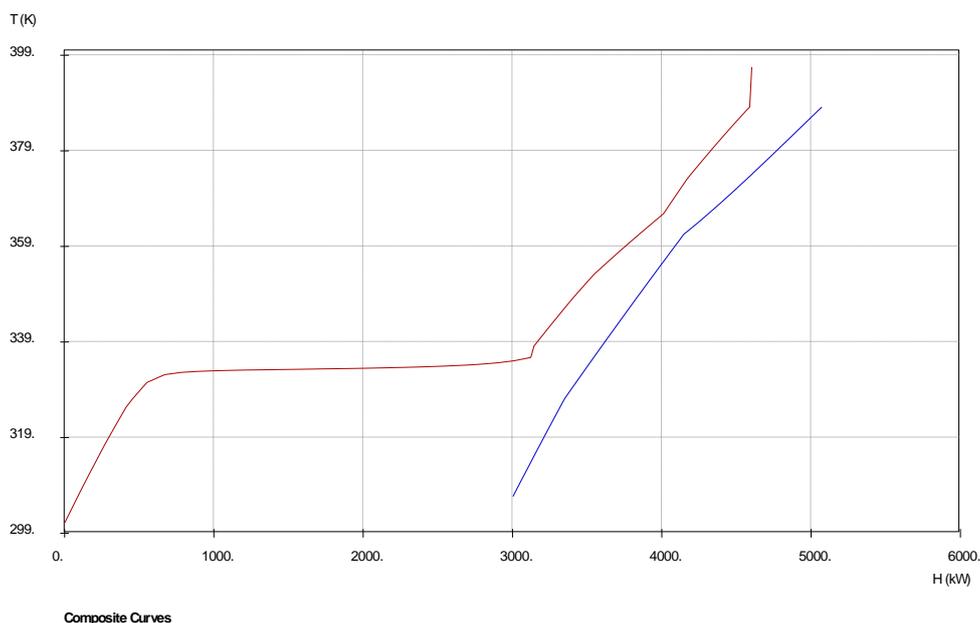
Esta propuesta se ha implementado en la versión 1, y en su realización, se ha empleado el software de apoyo Hint, que permite el desarrollo de una red de calor, mostrando gráficamente las conexiones entre las distintas corrientes.

El procedimiento comienza con la realización de las curvas de calor del proceso. Puesto que se trabaja con corrientes en las que se producen tanto procesos de condensación como de evaporación en el interior del intercambiador de calor, se han empleado las curvas de calor generadas por Chemcad durante el dimensionamiento de los intercambiadores. Esto permite obtener un comportamiento no lineal mucho más aproximado al real que en el caso de utilizar una capacidad calorífica media para cada una de las corrientes.

A continuación se muestran las características básicas de las corrientes consideradas en la propuesta de integración energética:

Corrientes Referidas	Tª Entrada (°C)	Tª Salida (°C)	Calor Intercambiado (kW)	m·Cp media (kW/K)
1	33,52	115	1472	18,073
2	115	100	394	26,285
3	100	85	297	19,787
4	85	75	185	18,451
5	92,57	28	353	5,465
6	75	65	167	16,660
7	62,88	28	2992	84,546
8	93	54	130	3,345
9	54	115	596	9,773
10	123,37	80	128	2,962

Obteniendo tras su introducción en el programa las siguientes curvas de calor compuestas:



El punto de pliegue se encuentra en los 360,98 K, que con un incremento de temperatura mínimo de 10 grados centígrados, delimitando las corrientes frías a 355,98 K y las corrientes calientes a 365,98 K.

El emparejamiento de corrientes se inicia a través del criterio de desigualdad de Cps descrito por Linnhoff y Hindmarch en 1983, en el que por encima del punto de pliegue se emparejan corrientes teniendo en cuenta que el Cp de las corrientes frías debe ser mayor al de las corrientes calientes y por debajo de éste se realizan con el criterio contrario, el Cp de las corrientes calientes debe ser mayor al de las frías.

Una vez alejados del punto de pliegue es posible seguir emparejando corrientes ignorando dicho criterio hasta realizar todas las uniones posibles, teniendo en cuenta que no se pueden emparejar corrientes cruzando el punto de pliegue. Con esta metodología nos aseguramos aproximarnos a la solución óptima.

Una vez realizados todos los emparejamientos posibles, las necesidades de frío y calor restantes son suministradas a través de utilities, enumerándose a continuación los siguientes intercambiadores:

Nº Intercambiador	Corriente Fría	Corriente Caliente	Tª Entrada 1 (K)	Tª Salida 1 (K)	Tª Entrada 2 (K)	Tª Salida 2 (K)	Calor (kW)
1	1	7	306,67	326,04	336,04	334,35	326,92
2	1	3	326,04	334,79	365,98	358,15	152,43
3	1	4	334,79	345,16	358,15	348,15	184,51
4	1	5	345,16	349,87	365,72	355,16	85,15
5	1	8	349,87	351,03	365,95	359,87	21,08
6	1	10	351,03	352,78	365,98	361,03	31,90
7	1	Vapor	352,78	355,98			58,75
8	9	6	327,15	338,15	348,15	344,76	56,82
9	9	5	338,15	345,16	355,16	349,98	36,74
10	9	8	345,16	348,21	359,87	355,16	16,13
11	9	10	348,21	351,02	361,03	358,58	14,93
12	Agua	5			349,98	301,15	230,96
13	Agua	6			344,76	338,15	109,79
14	Agua	7			334,35	298,15	2622,45
15	Agua	8			355,16	327,15	92,59
16	9	Vapor	351,02	355,98			26,51
17	Agua	10			358,58	353,15	32,37
18	1	10	355,98	358,65	396,51	365,98	49,27
19	1	3	358,65	363,15	373,15	369,02	83,67
20	1	2	363,15	378,15	388,15	377,55	284,46
21	9	3	355,98	359,02	369,02	368,21	16,40
22	9	2	359,02	366,52	377,55	373,15	109,81
23	1	Vapor	378,15	388,15			194,39
24	9	Vapor	366,52	388,15			318,80
25	Agua	3			368,21	365,98	44,31

A continuación se muestra la red de calor equivalente:

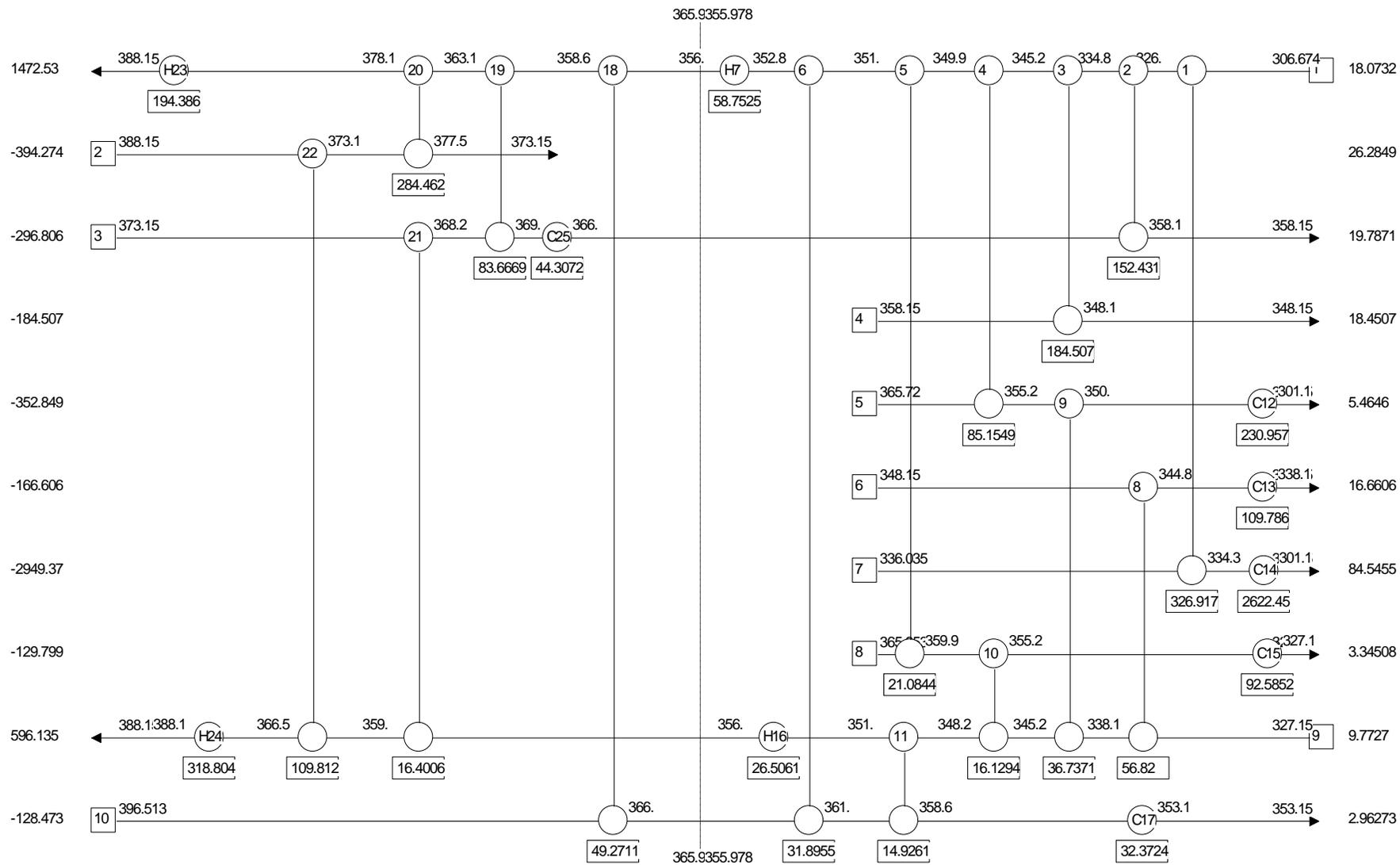


Figura 15. Red de calor propuesta para la versión 1.

Con la implementación de la red de calor mostrada se obtiene un ahorro de 1469,55 kW de utilities tanto de enfriamiento como de calentamiento, lo que supone un 71% menos en consumo de calentamiento y un 32% menos en enfriamiento con respecto al proceso original.

Análisis económico

A continuación se realiza una evaluación económica de la planta en función de los equipos principales dimensionados previamente y de los costes energéticos requeridos para el funcionamiento normal de la planta.

Estimación de costes de equipos

Metodología de Cálculo

La estimación de costes de equipos se ha realizado mediante el método CAPCOST. Las tablas empleadas están basadas en los valores guía de Septiembre del 2001, por lo que los valores de coste serán ajustados al valor actual a través de los índices CEPCI tanto del año 2001, de valor 397, y del año 2018, de valor 603,1 [27].

El método de cálculo comienza con la obtención C_p^0 . Este factor representa el coste de los equipos a presión atmosférica y con un material de construcción de acero al carbono, ajustándose según la siguiente ecuación:

$$\log_{10}(C_p^0) = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

Donde los factores K_1 , K_2 y K_3 son constantes dependientes del tipo de equipo a estimar y cuyo valor puede ser obtenido de la tabla A.1 del método CAPCOST, mientras que A representa la dimensión característica del equipo, definiéndose sus unidades según el tipo de equipo correspondiente en la tabla A.1. En el caso de que el valor de A sea menor al valor mínimo referenciado en la tabla, la estimación se realizará con el valor mínimo mencionado por la tabla.

Seguidamente, es necesario mayorar el valor de C_p^0 en función de la presión de trabajo y el material empleado para su construcción. Para ello se define el factor F_{BM} , cuyo valor es dependiente del equipo diseñado, mostrándose a continuación las ecuaciones para los equipos a dimensionar en el presente trabajo:

Intercambiadores de calor, bombas y recipientes:

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P$$

Resto de equipos:

Definidos según la tabla A.6. del método CAPCOST

Siendo B_1 y B_2 constantes definidas en la tabla A.4, mientras que F_M y F_P son los factores de presión y de material.

El factor de material F_M viene definido según el material elegido y su valor puede ser obtenido a través de la tabla A.3.

El factor de presión F_P es dependiente de si el equipo a estimar es un recipiente o no, siendo las ecuaciones a emplear en ambos casos las siguientes:

Recipientes:

$$F_P = \frac{(P + 1)D}{2[850 - 0,6(P + 1)]} + 0,00315$$

$$0,0063$$

Donde P y D son la presión relativa y el diámetro del recipiente respectivamente. Cuando la presión en el recipiente sea menor a -0,5 barg, el valor del factor de presión F_P será igual a 1,25.

Resto de equipos:

$$\log_{10}(F_P) = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 [\log_{10}(P)]^2$$

Donde P es nuevamente la presión relativa y C_1 , C_2 y C_3 son constantes definidas según el tipo de equipo a estimar y que pueden ser consultadas en la tabla A.2 del método CAPCOST.

Una vez definido el valor de F_{BM} , el coste del equipo para el año definido por las tablas es obtenido a través de la siguiente ecuación:

$$C_{BM} = C_P^0 F_{BM}$$

Válida para la mayoría de equipos del presente trabajo. Para el caso de tratarse de platos de columnas de destilación, la ecuación a utilizar puede ser consultada en la tabla A.5, siendo la siguiente:

$$C_{BM} = C_P^0 F_{BM} N F_q$$

Donde N es el número de platos de la columna de destilación y F_q es un factor dependiente del número de platos, siendo su valor 1 para columnas de más de 20 platos, como es el caso de las columnas del presente trabajo.

El valor de C_{BM} es ajustado al año actual mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{BM,2018}}{C_{BM,2001}} = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{2001}}$$

La estimación del coste de planta se realiza mediante una serie de mayoraciones al coste total de equipos de planta tal y como se muestra a continuación:

$$C_T = \sum_n^{i=1} C_{BM,2018,i}$$

$$C_{TM} = 1,18 \cdot C_T$$

$$C_{GR} = C_{TM} + 0,5 \sum_n^{i=1} C_{BM,2018,i}$$

El factor de 1,18 abarca los costes de contingencias comunes y de tarifas del contratista, mientras que la mayoración final abarca los costes de limpieza del terreno, edificios auxiliares y sistemas externos auxiliares en el caso de una planta completamente nueva.

Elección de parámetros de diseño

Para la estimación del factor de presión F_P es necesario conocer el diámetro del recipiente a estimar. Es por ello que para reactores se ha decidido optar por una relación de L/D de entre 1,5 y 2 para la obtención del diámetro.

El material de diseño empleado en los recipientes es el acero inoxidable, pues a pesar de emplearse en el proceso agentes corrosivos como el ácido sulfúrico, éste se encuentra en concentraciones muy bajas como para considerar el uso de materiales específicos.

La estimación de las columnas de destilación se produce en dos fases, primero se calcula el coste de la envoltura exterior de la columna como si de un recipiente se tratara y a éste se le añade el coste de los platos o relleno empleado.

La envoltura se ha diseñado en acero inoxidable, mientras que para el interior, existe dependencia en el tipo de columna, la columna 31 es una columna de relleno y el resto, columnas de platos perforados. El tipo de relleno empleado para la estimación es cerámico y para los platos perforados se ha optado por acero inoxidable.

La estimación de costes de compresores se realiza, al igual que las columnas de destilación, en dos fases. En primer lugar se estima el sistema de compresión y seguidamente se le añade el coste del sistema de accionamiento. El sistema de compresión ha sido dimensionado usando acero al carbono como material, mientras que el sistema de accionamiento, como eléctrico y totalmente cerrado, por lo que los consumos energéticos serán tenidos en cuenta a la hora del gasto eléctrico.

Las bombas empleadas se han estimado como bombas centrífugas de acero inoxidable, mientras que los intercambiadores de calor se han estimado como intercambiadores fixed tube sheet con carcasa de acero al carbono y tubos de cobre.

Resultados

Versión 1

Reactores				
Equipo	Volumen (m ³)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	C _{BM,2018} (€)
11	7,7	3	1,6	89.850
12	2,1	3	1	42.380
13	3	3	1,1	51.280
14	0,011	1	0,18	18.470
15	0,11	1	0,4	18.470
16	1	1	0,8	29.620
17	12,5	1	1,8	123.800

Destiladores Flash y Recipientes Horizontales				
Equipo	Volumen (m ³)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	C _{BM,2018} (€)
21	6,8	3	1,2192	83.050
22	6,7	3	1,2192	82.280
23	6,6	3	1,2192	81.510
24	1,2	3	0,762	32.190
25	10,6	0,04	1,9812	131.770
71	4,8	0,04	1,2192	80.430

Columnas de Destilación								
Equipo	Recip/ Rellen	Volumen (m ³)	Área (m ²)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	Nº Platos	C _{BM,2018} (€)	Coste total (€)
31	Recip	28,7		0,03	2		268.840	317.460
	Rellen	28,7					48.618	
32	Recip	43,4		0,15	1,25		371.060	542.080
	Platos		1,2				58	
33	Recip	5,9		1	0,75		76.050	121.680
	Platos		0,4				22	
34	Recip	10,5		0,15	1		131.210	185.490
	Platos		0,8				22	
35	Recip	43,4		0,05	1,25		371.060	542.080
	Platos		1,2				58	

Compresores y bombas				
Equipo	Componente	Potencia (kW)	C _{BM,2018} (€)	Coste total (€)
61	Compresor	283,47	615.370	806.480
	Accionamiento	377,96	191.110	
62	Compresor	87,42	615.370	711.540
	Accionamiento	116,63	96.170	
101		2,92	21.260	21.260
102		1,08	18.680	18.680
103		0,30	18.590	18.590

Intercambiadores de Calor		
Equipo	Área (m ²)	C _{BM,2018} (€)
201	260	198.240
202	16	88.720
203	17,5	89.500
204	14,4	87.950
205	274	203.400
206	27,3	95.020
207	218,3	182.480
208	90,3	128.340
209	32	97.740
210	11	86.620

Sumando el coste de equipos y aplicando una mayoración por ser una planta nueva, obtenemos un valor total estimado de planta de 9.086.000 €.

Versión 2

Reactores				
Equipo	Volumen (m ³)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	C _{BM,2018} (€)
11	8	3	1,6	92.080
12	2,2	3	1	43.420
13	3	3	1,1	51.280
14	0,011	1	0,18	18.470
15	0,11	1	0,4	18.470
16	1,1	1	0,8	30.920
17	13	1	1,8	127.180
18	0,051	3	0,3	18.470

Destiladores Flash y Recipientes Horizontales				
Equipo	Volumen (m ³)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	C _{BM,2018} (€)
21	6,8	3	1,2192	83.050
22	6,7	3	1,2192	82.280
23	6,7	3	1,2192	82.280
24	1,2	3	0,762	32.190
25	10,7	0,04	1,9812	111.430
71	4,8	0,04	1,2192	79.880
72	0,26	3	0,4572	18.470

Columnas de Destilación								
Equipo	Recip/ Rellen	Volumen (m ³)	Área (m ²)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	Nº Platos	C _{BM,2018} (€)	Coste total (€)
31	Recip	28,7		0,03	2		268.840	317.460
	Rellen	28,7					48.620	
32	Recip	40,0		0,15	1,2		347.720	511.540
	Platos		1,1				58	
33	Recip	5,9		1	0,75		76.050	121.680
	Platos		0,4				22	
34	Recip	10,5		0,15	1		131.210	185.490
	Platos		0,8				22	

Compresores y bombas				
Equipo	Componente	Potencia (kW)	C _{BM,2018} (€)	Coste total (€)
61	Compresor	283,69	615.370	806.550
	Accionamiento	378,26	191.190	
62	Compresor	88,34	615.370	712.180
	Accionamiento	117,79	96.814	
101		2,94	21.290	21.290
102		1,05	18.640	18.640
103		0,30	18.590	18.590
104		0,08	18.590	18.590

Intercambiadores de Calor		
Equipo	Área (m ²)	C _{BM,2018} (€)
201	261	198.610
202	17,8	89.660
203	19,4	90.520
204	14,5	88.000
205	274	203.400
206	25	93.690
207	219,4	182.910
208	90,4	128.380
209	32	97.740
210	12	86.950
211	7	86.370

Sumando el coste de equipos y aplicando una mayoración por ser una planta nueva, obtenemos un valor total estimado de planta de 8.360.000 €.

A la estimación de planta es necesario sumar adicionalmente la infraestructura necesaria para la descarga del hidrógeno empleado en la etapa de hidrogenación.

El hidrógeno a 200 bares es transportado por camiones cisterna una vez por semana y precisan para la descarga de unas plataformas al aire libre con capacidad de almacenamiento del producto.

Para las demandas del proceso serían necesarias dos plataformas de 12.600 € de coste de instalación, equipadas con equipos de descompresión valorados en 500 €, una central de control de fugas valorada en 5.600 €, y suponiendo una conducción de 30 m hasta la zona de proceso con valor de 2400€, el coste total de las plataformas asciende a 40.000 €.

De esta forma, el valor total estimado de planta queda en 8.400.000 €.

Versión 3

Reactores				
Equipo	Volumen (m ³)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	C _{BM,2018} (€)
11	1,8	3	0,95	39.180
12	1,6	3	0,9	36.950
13	1,6	3	0,9	36.950
14	0,011	1	0,18	18.470
15	0,11	1	0,4	18.470
16	1,1	1	0,8	30.920
17	12	1	1,8	120.400
18	1,8	3	0,95	39.180
19	2	3	1	41.330

Destiladores Flash y Recipientes Horizontales				
Equipo	Volumen (m ³)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	C _{BM,2018} (€)
21	6,9	3	1,2192	83.820
22	6,8	3	1,2192	83.050
23	6,7	3	1,2192	82.280
24	1,2	3	0,762	32.190
25	10,6	0,04	1,9812	131.770
26	6,7	3	1,2192	82.280
27	6,6	3	1,2192	81.510
71	4,8	0,04	1,2192	79.880

Columnas de Destilación								
Equipo	Recip/ Rellen	Volumen (m ³)	Área (m ²)	Presión (Bar)	Diámetro (m)	Nº Platos	C _{BM,2018} (€)	Coste total (€)
31	Recip	28,7		0,03	2		268.840	317.460
	Rellen	28,7					48.620	
32	Recip	40,0		0,15	1,2		347.720	511.540
	Platos		1,1			58	163.820	
33	Recip	5,9		1	0,75		76.050	121.680
	Platos		0,4			22	45.630	
34	Recip	10,5		0,15	1		131.210	185.490
	Platos		0,8			22	54.280	
35	Recip	46,9		0,05	1,3		394.930	573.260
	Platos		1,3			58	178.330	

Compresores y bombas				
Equipo	Componente	Potencia (kW)	C _{BM,2018} (€)	Coste total (€)
61	Compresor	281,61	615.370	805.860
	Accionamiento	375,48	190.490	
62	Compresor	87,45	615.370	711.520
	Accionamiento	116,60	96.160	
101		2,94	21.280	21.280
102		1,08	18.670	18.670
103		0,30	18.590	18.590

Intercambiadores de Calor		
Equipo	Área (m ²)	C _{BM,2018} (€)
201	262,4	199.130
202	8	86.370
203	7,9	86.370
204	8	86.370
205	274	203.400
206	25	93.690
207	240	190.760
208	90	128.190
209	31,9	97.690
210	11	86.620
211	8,1	86.370
212	14,5	88.000

Sumando el coste de equipos y aplicando una mayoración por ser una planta nueva, obtenemos un valor total estimado de planta de 9.672.000 €.

Estimación de costes variables

En este apartado se realizará la estimación de los costes de materias primas, catalizadores, servicios energéticos y salario de los operarios de planta, así como el cálculo estimado de las ganancias obtenidas por la venta de los productos del proceso.

Tarifas de Contratación

Los servicios necesarios para el complejo planteado son agua, alcantarillado, gas natural y electricidad. El consumo de agua está asociado principalmente con las etapas de enfriamiento en el proceso, el gas natural se emplea en la generación de vapor y se asocia a los procesos de calentamiento, y la electricidad se asocia a procesos de compresión en los que intervengan bombas o compresores.

La construcción de la planta se ha supuesto dentro de la Región de Murcia, por lo que las contrataciones se han realizado de acuerdo a su localización.

Los servicios de agua y alcantarillado se realizan a través de EMUASA. En el apartado de tarifas especiales, tarifa industrial se obtiene una tarifa única independientemente del consumo. El coste del m³ de agua es de 1,39122€ y la cuota de servicio es dependiente del diámetro de contador.

Los distintos casos de consumo se encuentran entre 250,8 y 271,0 m³/h, caudales nominales que, según especificaciones de fabricantes, son típicos de contadores de diámetro nominal de 150mm, correspondiendo a una cuota de servicio de 4710,757 €/BIM.

Las tarifas para el servicio de alcantarillado industrial vienen divididas en tres categorías, A, B y C dependiendo de las concentraciones de contaminantes en el vertido. Considerando que no se sobrepasa ninguno de los límites pues el agua de vertido proviene de procesos de enfriamiento, nuestra industria estaría dentro de la categoría A, aplicandose una tarifa de 0,60459 €/m³ de vertido y una cuota de servicio de 3631,66 €/mes correspondiente al calibre de contador.

Para la tarifa eléctrica se ha optado por Aura Energía. La potencia requerida por el proceso es de 499kW, por lo que nos encontramos en la categoría de industrias grandes, tarifa 6.1. A para industrias de mas de 450kW. La tarifa eléctrica se encuentra dividida tanto en el precio de potencia contratada como en el de energía en un modelo de seis periodos. Considerando un consumo constante durante todo el año y conociendo las horas al año de cada uno de los periodos podemos determinar un valor medio del precio anual. De esta forma se obtiene un precio de 0,07544 €/kWh para la energía con una cuota de 5703,81 €/año para una potencia de 500kW.

El servicio de gas natural se realiza a través de Iberdrola. Las tarifas se encuentran divididas por consumo. Puesto que nuestro consumo es mayor a 100.000kWh año se aplican las condiciones de la tarifa 3.4, correspondiente a un término fijo de 650,64 €/año y un término variable de 0,03678 €/kWh.

A continuación se muestra un resumen de las tarifas para los distintos servicios:

Servicio	Empresa	Tipo de Tarifa	Tarifa Mensual (€)	Coste por unidad
Agua	EMUASA	Tarifa Industrial	2355,39	1,39122 €/m ³
Alcantarillado	EMUASA	Tarifa Industrial	3631,66	0,60459 €/m ³
Gas	Iberdrola	Tarifa 3.4.	54,22	0,03678 €/kWh
Electricidad	Aura Energía	Tarifa 6.1.A (6P)	475,40	0,07544 €/kWh

El gas natural es empleado para la generación de vapor, por lo que con ayuda de una herramienta online [28], se puede obtener un precio aproximado de generación de vapor introduciendo la presión y temperatura del vapor a generar y el precio del recurso energético empleado. Las exigencias de los distintos procesos llevan a definir dos tipos de vapor, uno de baja de presión 3 bar y 134°C de temperatura y uno de media a 20 bar de presión y 212°C.

Una vez definidos estos parámetros, la herramienta estima los siguiente costes por unidad de vapor:

Tipo Vapor	Coste (€/Tn)
Baja	27,0717
Media	27,8205

Los consumos energéticos se han dividido según su procedencia en consumos de intercambiadores, consumos de destilación, consumos de reacción y consumo eléctrico.

Para cada una de las versiones del diagrama de flujo y la alternativa con integración energética obtenemos los siguientes costes mensuales:

Versión 1

Utilities de Intercambiadores de Calor sin Integración Energética			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	2303	1,39122	96.140
Vapor Baja	81,6	27,0717	66.280

Utilities de Intercambiadores de Calor con Integración Energética			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	1858	1,39122	77.530
Vapor Baja	23,9	27,0717	19.410

Utilities de Destilación			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	1018,3	1,39122	42.500
Vapor Baja	94,5	27,0717	76.720
Vapor Media	44,6	27,8205	37.220

Utilities de Enfriamiento en Reactores			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	3130,8	1,39122	130.670

Consumo Eléctrico			
Recurso	Consumo (MJ/día)	Coste por unidad (€/MJ)	Coste mensual (€)
Electricidad	43104	0,02095	27.100

Alcantarillado			
	Vertido (m ³ /día)	Coste por unidad (€/m ³)	Coste mensual (€)
Sin Int. Ener.	6452	0,60459	117.030
Con Int. Ener.	6006	0,60459	108.950

Versión 2

Utilities de Intercambiadores de Calor			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	2343,7	1,39122	97.820
Vapor Baja	85,6	27,0717	69.520

Utilities de Destilación			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	620,2	1,39122	25.890
Vapor Baja	67,8	27,0717	55.070
Vapor Media	45,1	27,8205	37.630

Utilities de Enfriamiento en Reactores			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	3170,7	1,39122	132.340

Consumo Eléctrico			
Recurso	Consumo (MJ/día)	Coste por unidad (€/MJ)	Coste mensual (€)
Electricidad	43240	0,02095	27.180

Alcantarillado			
	Vertido (m ³ /día)	Coste por unidad (€/m ³)	Coste mensual (€)
Sin Int. Ener.	6134	0,60459	111.270

Versión 3

Utilities de Intercambiadores de Calor			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	2297,3	1,39122	95.880
Vapor Baja	81,9	27,0717	66.500

Utilities de Destilación			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	810,5	1,39122	33.830
Vapor Baja	94,4	27,0717	76.660
Vapor Media	44,9	27,8205	37.500

Utilities de Enfriamiento en Reactores			
Recurso	Consumo (Tn/día)	Coste por unidad (€/Tn)	Coste mensual (€)
Agua	3166,1	1,39122	132.140

Consumo Eléctrico			
Recurso	Consumo (MJ/día)	Coste por unidad (€/MJ)	Coste mensual (€)
Electricidad	42890	0,02095	26.960

Alcantarillado			
	Vertido (m ³ /día)	Coste por unidad (€/m ³)	Coste mensual (€)
Sin Int. Ener.	6273	0,60459	113.790

Materias primas y productos

Las materias primas consumidas durante el proceso son cumeno, ácido sulfúrico, amoníaco y, en el caso de la versión 2 incluimos catalizador de paladio 1% en peso e hidrógeno. El precio del cumeno, amoníaco y ácido sulfúrico han sido obtenidos a través de ICIS, el precio del hidrógeno ha sido facilitado por los técnicos de Nippon Gases y el precio del catalizador ha sido estimado

de catalizadores del mismo porcentaje de paladio y características similares en venta por Yinghe Chemicals, suponiendo una renovación completa del mismo cada 3 meses.

El amoníaco comercial tomado se encuentra en concentraciones del 25% en peso, el ácido sulfúrico en concentraciones del 98%, el cumeno es de alta pureza en concentraciones mayores al 99,99% y el hidrógeno también de alta pureza al 99,99% en peso y menos de 10 ppm de agua.

A continuación se muestra una tabla resumen de los consumos y precios de las materias primas:

Versión 1

Compuesto	Consumo (kg/día)	Precio (€/kg)	Coste mensual (€)
Cumeno	147330	1,15	5.083.000
Ácido Sulfúrico	624	0,125	2.340
Amoníaco	1,1	0,3	10

Versión 2

Compuesto	Consumo (kg/día)	Precio (€/kg)	Coste mensual (€)
Cumeno	147330	1,15	5.083.000
Ácido Sulfúrico	630	0,125	2.365
Amoníaco	1,1	0,3	10
Hidrógeno	43,5	20,022	26.150
Catalizador	0,6	25	440

Versión 3

Compuesto	Consumo (kg/día)	Precio (€/kg)	Coste mensual (€)
Cumeno	147330	1,15	5.083.000
Ácido Sulfúrico	614	0,125	2.300
Amoníaco	1,1	0,3	10

Los productos de mayor valor monetario generados en el proceso son fenol y acetona. Debido a que el fenol es bastante sensible a la presencia de compuestos oxidantes, las concentraciones comerciales son muy altas, del orden del 99,99% en peso. Por otro lado, las concentraciones de acetona comercial rondan entre el 95% y el 99,5% en peso, siendo este segundo valor la concentración del producto procesado. Los precios de estos productos han sido obtenidos a través de ICIS.

Adicionalmente, en las versiones 1 y 3 se genera un subproducto, el α -Metil Estireno, en el que se han podido encontrar concentraciones cercanas al 90% en el ámbito comercial fuera de usos especializados como los de laboratorio. El precio más contemporáneo ha podido obtenerse de ICIS para el año 2005, por lo que es posible que no exista una buena estimación de las ganancias generadas por la venta de este producto.

A continuación se muestran tablas resumen de las ganancias obtenidas a través de los productos:

Versión 1

Compuesto	Producción (Tn/día)	Precio (€/Tn)	Ganancia mensual (€)
Fenol	111,80	1.100	3.689.500
Acetona	69,44	800	1.666.500
AMS	1,61	980	47.300

Versión 2

Compuesto	Producción (Tn/día)	Precio (€/Tn)	Ganancia mensual (€)
Fenol	113,07	1.100	3.731.300
Acetona	70,19	800	1.684.700

Versión 3

Compuesto	Producción (Tn/día)	Precio (€/Tn)	Ganancia mensual (€)
Fenol	112,34	1.100	3.707.400
Acetona	69,64	800	1.671.400
AMS	1,14	980	33.600

Salario de operarios

La estimación del número de operarios se ha realizado a través de la ecuación facilitada por la Tercera Edición de Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes [29], en la que, a través del número de equipos de planta, puede obtenerse un número aproximado de operarios necesarios para su operación, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$N_{Op} = (6,29 + 31,7 \cdot P^2 + 0,23 \cdot N_{eq})^{0,5}$$

Donde P es el número de equipos en los que se trabaja con materiales sólidos y N_{eq} es el número de equipos en los que se trabaja con materiales fluidos.

El número de equipos en los que se trabaja con materiales fluidos para las versiones 1, 2 y 3 son de 33, 36 y 39 respectivamente, sin existir ninguna etapa en la que se trabaje con sólidos. Calculando y redondeando al mayor valor entero, obtenemos un mínimo de 4 operarios por turno.

Puesto que generalmente se realizan cuatro turnos de operarios en rotación y es necesario tener unos puestos extra en caso de baja, obtenemos el número de operarios en plantilla multiplicando el número anterior por 5, lo que nos da un total de 20 operarios.

Finalmente, se le asigna un salario bruto de 50.000 € anuales, lo que corresponde en conjunto a unos costes de 83.300 € mensuales.

Balance de costes

Recopilando todos los costes y ganancias mencionadas anteriormente, se procede a realizar un balance de costes a lo largo del primer año mes a mes. A continuación se muestra una gráfica comparativa del balance neto de los distintos métodos:

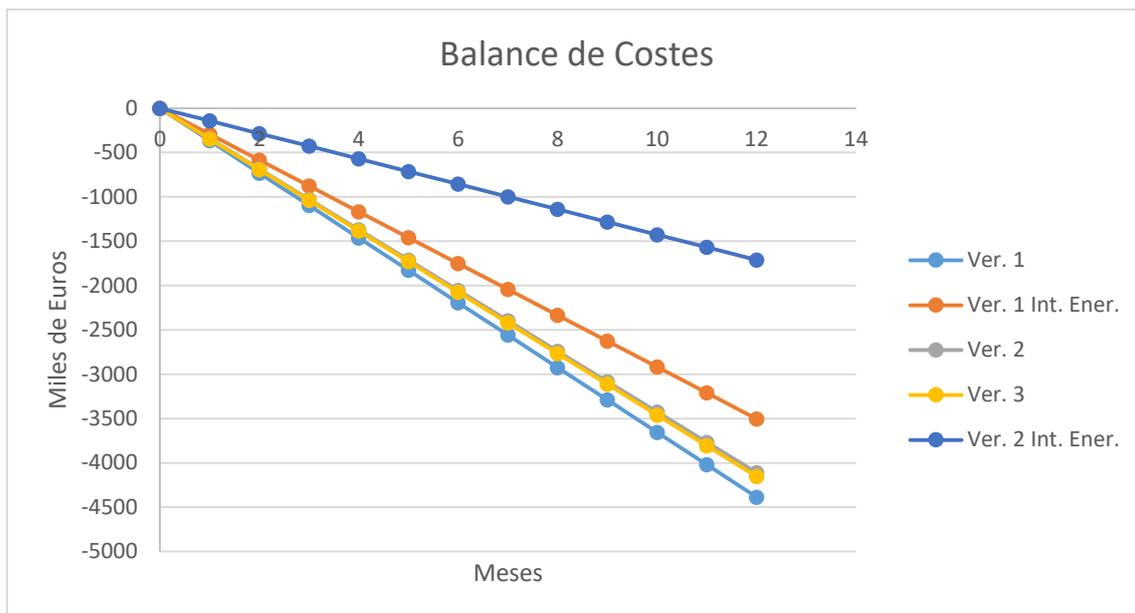


Como se puede ver en la gráfica, para las condiciones de mercado definidas, el proceso no aporta rentabilidad económica. Sin embargo, podemos observar que las versiones 2 y 3, así como la versión 1 con integración energética operan con menores pérdidas que la versión inicial.

El hecho de que no exista rentabilidad puede deberse principalmente a dos factores. El elemento de mayor coste es la compra de cumeno, materia prima del proceso y que corresponde a cerca del 90% de los gastos mensuales, haciendo que la viabilidad económica del proceso sea muy dependiente del precio de mercado de esta sustancia. En el caso de que el precio por kilo de cumeno bajara en dos céntimos de euro (reducción de precio del 1,7%), se disminuirían las pérdidas en 90.000 € al mes.

El otro factor son los consumos energéticos y el coste de las utilities empleadas. Tal y como podemos comprobar en la versión 1, la integración energética supone una reducción de las pérdidas en más de 80.000 € al mes. A esto hay que añadir que el precio del agua que se ha empleado para la estimación de costes es el de la Región de Murcia, que es uno de los más altos en España. El precio de agua para uso industrial en Murcia es de 1,39 €/m³ mientras que en comunidades como Andalucía o Galicia, los precios llegan a ser de 0,67 y 0,71 €/m³ respectivamente.

Puesto que la versión 2 es la más prometedora, se ha procedido a aplicar un proceso de integración energética de manera similar a la versión 1, y además se han empleado los precios de agua disponibles para Andalucía obteniéndose el siguiente resultado:



Podemos observar que las medidas aplicadas ofrecen una gran mejora a la rentabilidad del proceso, sin embargo, no se observa viabilidad económica, obteniéndose pérdidas cercanas al millón y medio de euros a finales del primer año.

Análisis de resultados y propuestas de mejora

Se ha podido determinar la mejora de las variaciones aplicadas en las versiones 2 y 3, cuyo balance de costes es muy similar al final del primer año. Por tanto se puede determinar que tanto un aumento en el número de reactores en serie, como la adición de una etapa de hidrogenación al proceso son metodologías aplicables para mejorar la rentabilidad del proceso. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la inversión inicial de planta en la versión 3 es 1.200.000 € mayor que en la versión 2, haciendo de esta última una mejor opción.

Por otro lado, a través del balance de costes podemos observar la importancia de la integración energética en el proceso, observando las diferencias entre la versión 1 con y sin integración, y la gran mejora aportada tras su implantación en la versión 2. A pesar del ahorro mensual generado, es necesario tener en cuenta que la implantación de las redes de calor supone un aumento en el precio estimado de planta debido al alto número de intercambiadores empleado.

La versión 2 y 3 quedan muy próximas entre los procesos sin integración energética, mostrando la importancia de la mejora de selectividad en el proceso a la hora de determinar la viabilidad económica del mismo. Por otro lado, es necesario tener en cuenta que en las versiones 1 y 3 es necesario encontrar a un comprador interesado en AMS, producto no muy demandado por la industria actual.

Finalmente podemos ver la gran dependencia existente de la rentabilidad del proceso con el precio de los recursos energéticos. Al aplicar un proceso de integración energética y emplear el precio del agua en Andalucía, se ha podido disminuir las pérdidas anuales de la versión 2 en más de dos millones de euros.

Entre las posibles mejoras adicionales a aportar, podría plantearse la implementación de un ciclo de refrigeración de agua mediante torres de enfriamiento. Esto supondría un ahorro parcial del coste asociado a este recurso que abarcaría tanto a las corrientes de intercambiadores de calor,

como a las provenientes de los reactores. Esta mejora supondría también un aumento de la temperatura de entrada del agua de refrigeración al ser enfriada al aire, por lo que sería necesario que se estudiase esta opción antes de su aplicación.

Conclusiones

Durante la realización del trabajo se ha podido comprobar la importancia del fenol como materia prima para una gran cantidad de productos diarios como los policarbonatos, resinas fenólicas o en medicamentos tan comunes como la aspirina. Este hecho además queda respaldado por la gran cantidad de investigación y rutas distintas que se han ido desarrollando a lo largo de la historia para la obtención de este compuesto.

Entre los distintos métodos, se han dado a conocer las razones por las que el mercado se encuentra liderado por el proceso Hock, que a pesar de requerir una gran cantidad de recursos energéticos, obtiene selectividades muy altas y conlleva etapas con condiciones menos extremas que los procesos previos a éste. Adicionalmente, se obtiene acetona de forma equimolar, un producto actualmente con valor comercial y que facilita la rentabilidad económica del proceso.

En la fase de diseño se ha podido ver la gran cantidad de variables de las que dependen cada una de las etapas del proceso y su influencia tanto en las concentraciones de los productos como en el coste final de la planta.

Se ha podido comprobar que para las condiciones actuales de mercado, la instalación de una planta de este estilo en España y especialmente en la comunidad de Murcia es inviable económicamente, existiendo gran dependencia con el precio de las materias primas y los recursos energéticos empleados en el proceso.

A pesar de ello, se ha podido comprobar que la mejor solución sería la implementación de una etapa de hidrogenación de AMS, siendo de gran importancia la integración energética del proceso, pues como se ha comentado previamente, el proceso Hock tiene consumos energéticos bastante elevados.

Finalmente queda el trabajo abierto a estudios de implantación en otras Comunidades Autónomas o países de la Unión Europea donde los precios de las utilities empleadas sean menores y mejore la rentabilidad del proceso.

Bibliografía

- [1] CSID:971, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.971.html> (Consultado 10:38, Oct 1, 2018)
- [2] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol#section=Top> (Consultado Oct 1, 2018)
- [3] Patai Series: The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Phenols, 2003, John Wiley & Sons.
- [4] Hermann Sprengel. The Discovery of Picric Acid (Melinite, Lyddite) "As a Powerful Explosive" and of Cumulative Detonation with its Bearing in Wet Guncotton. Second Edition. Eyre & Spottiswoode, East Harding Street, E.C. 1903.
- [5] Richard L. Kenyon, N. Boehmer. Phenol by Sulfonation. *Ind. Eng. Chem.* Agosto 1950, 42(8), pp 1446-1455.
- [6] D. H. Killeffer. The Synthesis of Phenol. *Ind. Eng. Chem.*, Octubre 1924, 16 (10), pp 1066–1070.
- [7] Manfred Weber, Markus Weber. Phenolic Resins: A Century of Progress. Editorial L. Pilato.
- [8] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444537171012592>
- [9] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123864543004206>
- [10] NPCS Board of Consultants and Engineers. Phenolic Resins Technology Handbook 2nd Revised Edition. Publicado por NPCS. 2019.
- [11] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080454054004171>
- [12] Klaus Weissemel, Hans-Jürgen Arpe. Industrial Organic Chemistry. Publicado por John Wiley & Sons. 2003.
- [13] W. Buijs. The mechanism of Phenol formation in the Dow Phenol Process. *Journal of Chemical Catalysis*. Publicado por Elsevier. Octubre de 1999.
- [14] V. M. Zakoshansky. The Cumene Process for Phenol–Acetone Production. January 11, 2007
- [15] Carole L. Elias, Plum Boro; Marvin C. Fields, Wilkins Township, Allegheny County, both of Pa. United States Patent: US4654124.
- [16] PUROLA, Veli-Matti, Porvoo. European Patent Application. EP 2 612 849 A1.
- [17] Sabic Innovative Plastics IP B.V. Method for producing Phenol and Acetone. United States Patent: US 8 030 525 B2. 4 Oct 2011.
- [18] <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/what-s-new-in-phenol-production-.html> (Oct 10, 2018)
- [19] <https://ihsmarkit.com/products/phenol-chemical-economics-handbook.html> (Oct 10, 2018)

[20] <https://www.prnewswire.com/news-releases/the-global-phenol-market-is-anticipated-to-reach-usd-3173-billion-by-2025-300578416.html> (Oct 11, 2018)

[21] Kazuo Hattori, Yuji Tanaka, Hiroyuki Suzuki, Tsuneo Ikawa, Hiroshi Kubota. Kinetics of liquid phase oxidation of cumene in bubble column. Journal of Chemical engineering of Japan, Volumen 3, Nº 1, 1970.

[22] P. Adrigo, A. Caimi, P. Cavalieri d'Oro, A. Fait, L. Roberti, M. Tampieri, V. Tartari. Phenol-Acetone Process: Cumene Oxidation Kinetics and Industrial Plant Simulation. Chemical Engineering Science, Vol 47, Nº 9-11, pp. 2511-2516, 1992.

[23] I Z Baynazarov, Y S Lavrenteva, I V Akhmetov, I M Gubaydullin. Mathematical Model of Process of Production of Phenol and Acetone from Cumene Hydroperoxide. The IV International Conference on Information Technology and Nanotechnology, 2019.

[24] V. Zakoshansky. Phenol Process Celebrates Its 60th Anniversary: The Role of Chemical Principles in Technological Breakthroughs. Russian Journal of General Chemistry, 2009, Vol. 79, No. 10. 5 de Septiembre de 2009.

[25] Valérie Meille, Claude de Bellefon, Daniel Schweich. Kinetics of α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃. American Chemical Society. 3 de Julio de 2002.

[26] Carl R. Branan. Rules of Thumb for Chemical Engineers, Third Edition. Publicado por Gulf Profesional Publishing, impreso por Elsevier Science. 2002.

[27] <http://www.chemengonline.com/2019-cepci-updates-january-prelim-and-december-2018-final/> (Mayo 16, 2019)

[28] <https://www.tlv.com/global/LA/calculator/steam-unit-cost.html> (Mayo 16, 2019)

[29] Richard Turton, Richard C. Bailie, Wallace B. Whiting, Joseph A. Shaeiwitz. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, Third Edition. Publicado por Prentice Hall. Diciembre 2008.

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura química del Fenol. CSID:971, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.971.html> (Consultado 10:38, Oct 1, 2018)

Figura 2. Reacción de Sulfonación del Benceno y formación del Bencensulfonato de Sodio.

Figura 3. Reacciones de formación de Fenol a partir de Bencensulfonato de Sodio.

Figura 4. Reacción global del proceso Dow. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. Industrial Organic Chemistry. Publicado por John Wiley & Sons. 2003.

Figura 5. Reacción global del proceso Rasching-Hooker. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. Industrial Organic Chemistry. Publicado por John Wiley & Sons. 2003.

Figura 6. Reacción global del proceso Tolueno. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. Industrial Organic Chemistry. Publicado por John Wiley & Sons. 2003.

Figura 7. Reacción global del proceso Hock. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. Industrial Organic Chemistry. Publicado por John Wiley & Sons. 2003.

Figura 8. Patrón de demanda global del Fenol obtenida para el año 2015. <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/what-s-new-in-phenol-production-.html> (Oct 10, 2018)

Figura 9. Consumo mundial de fenol para el año 2017. <https://ihsmarkit.com/products/phenol-chemical-economics-handbook.html> (Oct 10, 2018)

Figura 10. Diagrama de la versión 1.

Figura 11. Diagrama de la versión 2.

Figura 12. Diagrama de la versión 3.

Figura 13. Correlación de Sherwood Eckert para la caída de presión. Manual de ayuda de Chemcad.

Figura 14. Capacidad de Inundación para platos perforados. (Tensión superficial = 20 dinas/cm). Manual de ayuda de Chemcad.

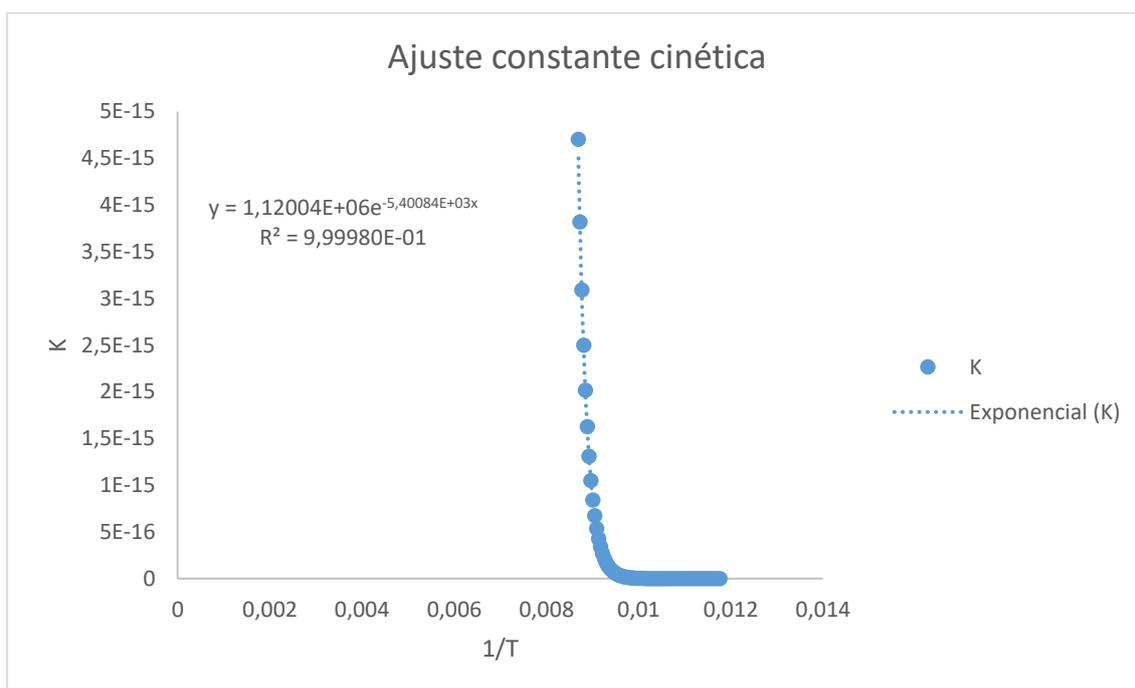
Figura 15. Red de Calor propuesta para la versión 1.

Anexo

Obtención del ajuste de la Constante Cinética de Oxidación de Cumeno

Para una mejor obtención del ajuste, se han delimitado los datos empleados al rango de temperaturas a las que funcionará el proceso, de 85 a 115°C.

Mediante el empleo de una hoja de cálculo de Excel se obtienen los valores de la constante cinética para un valor constante de presión parcial de oxígeno de 0.18 atm y un paso de 0.5°C. Seguidamente se representa en una gráfica los valores de K frente a 1/T y se realiza el ajuste a una ecuación cinética obteniéndose el resultado siguiente:



De forma directa podemos obtener el valor del factor de frecuencia de la ecuación, mientras que en el exponente tenemos el valor de la energía de activación entre la constante de los gases ideales, por lo que obtenemos los siguientes valores:

$$A_0 = 1.12004 \cdot 10^6$$

$$E_a = 5400.84 \cdot 1.987207 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 10732.58 \text{ cal}$$

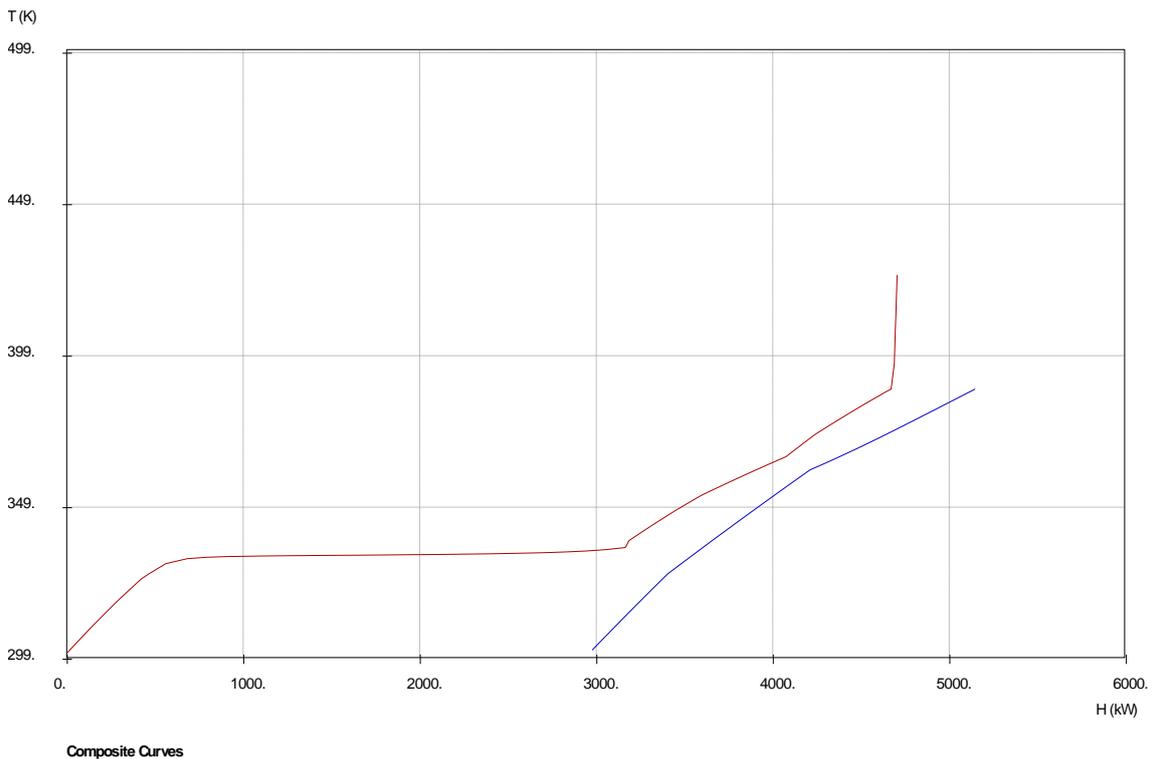
Se considera bueno el ajuste realizado ya que el valor de R^2 obtenido es muy próximo a 1.

Datos de Integración Energética en la Versión 2

Propiedades de las corrientes del diseño:

Corrientes Referidas	Tª Entrada (°C)	Tª Salida (°C)	Calor Intercambiado (kW)	m·Cp media (kW/K)
1	28,854	115	1567	18,192
2	115	100	399	26,611
3	100	85	300	20,018
4	85	75	187	18,676
5	92,55	28	358	5,548
6	75	65	169	16,851
7	62,94	28	2985	85,431
8	92,84	54	131	3,382
9	54	115	603	9,877
10	123,35	80	130	2,988
11	152,61	70	43	0,515

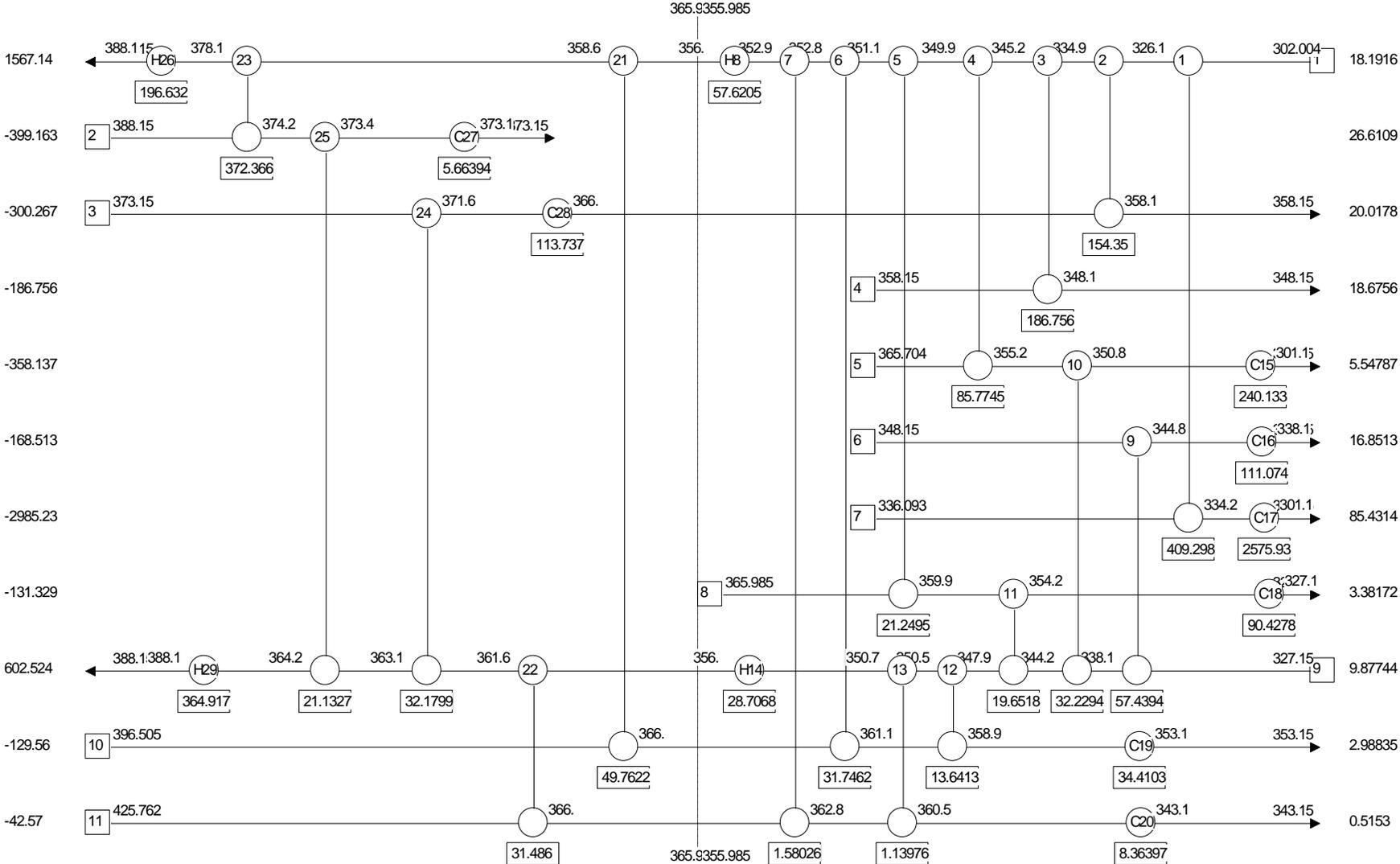
Curvas de calor compuestas:



Características de los intercambiadores de calor de la red resultante:

Nº Intercambiador	Corriente Fría	Corriente Caliente	Tª Entrada 1 (K)	Tª Salida 1 (K)	Tª Entrada 2 (K)	Tª Salida 2 (K)	Calor (kW)
1	1	7	302,00	326,09	336,09	334,23	409,30
2	1	3	326,09	334,85	365,99	358,15	154,35
3	1	4	334,85	345,23	358,15	348,15	186,76
4	1	5	345,23	349,92	365,70	355,23	85,77
5	1	8	349,92	351,07	365,99	359,92	21,25
6	1	10	351,07	352,79	365,99	361,07	31,75
7	1	11	352,79	352,88	365,99	362,79	1,58
8	1	Vapor	352,88	355,99			57,62
9	9	6	327,15	338,15	348,15	344,77	57,44
10	9	5	338,15	344,24	355,23	350,78	32,23
11	9	8	344,24	347,92	359,92	354,24	19,65
12	9	10	347,92	350,46	361,07	358,87	13,64
13	9	11	350,46	350,67	362,79	360,48	1,14
14	9	Vapor	350,67	355,99			28,71
15	Agua	5			350,78	301,15	240,13
16	Agua	6			344,77	338,15	111,07
17	Agua	7			334,23	301,15	2575,93
18	Agua	8			354,24	327,15	90,43
19	Agua	10			357,87	353,15	34,41
20	Agua	11			360,48	343,15	8,36
21	1	10	355,99	358,65	396,51	365,99	49,76
22	9	11	355,99	361,59	425,76	365,99	31,49
23	1	2	358,65	378,15	388,15	374,22	372,37
24	9	3	361,59	363,15	373,15	371,59	32,18
25	9	2	363,15	364,22	374,22	373,38	21,13
26	1	Vapor	378,15	388,15			196,63
27	Agua	2			373,38	373,15	5,66
28	Agua	3			371,59	365,99	113,74
29	9	Vapor	364,22	388,15			364,92

Esquema de la red de calor:



Cálculo de utilities empleadas tras Integración Energética

El cálculo se ha realizado en base a los calores necesarios para llegar a la temperatura objetivo de cada una de las corrientes aportadas por Hint. Las utilities empleadas para el cálculos han sido vapor de baja presión (134°C a 3 bar) y agua a 18°C. El calor de cambio de fase del vapor utilizado es de 2163 kJ/kg, y la capacidad calorífica del agua empleada de 4,186 kJ/(kg·K).

Versión 1

Nº Inter.	Tª ent. (°C)	Tª sal. (°C)	Calor (kW)	Acción	Cp/Cv util.	Tª ent. util. (°C)	Tª sal. util. (°C)	Caudal (kg/h)
H7	79,63	82,83	58,7525	Calienta	2163	134	frac vap 0	98
H23	105,00	115,00	194,386	Calienta	2163	134	frac vap 0	324
C25	95,06	92,83	44,3072	Enfría	4,18	18	86	562
C12	76,83	28,00	230,957	Enfría	4,18	18	66	4149
C13	71,61	65,00	109,786	Enfría	4,18	18	61	2201
C14	61,20	28,00	2622,45	Enfría	4,18	18	51	68517
C15	82,01	54,00	92,5852	Enfría	4,18	18	72	1478
H16	77,87	82,83	26,5061	Calienta	2163	134	frac vap 0	44
H24	93,37	115,00	318,804	Calienta	2163	134	frac vap 0	531
C17	85,43	80,00	32,3724	Enfría	4,18	18	75	490

Dando un total de 996 y 77396 kg/h de vapor y agua en consumo continuo.

Versión 2

Nº Inter.	Tª ent. (°C)	Tª sal. (°C)	Calor (kW)	Acción	Cp/Cv util.	Tª ent. util. (°C)	Tª sal. util. (°C)	Caudal (kg/h)
H8	79,73	82,84	57,62	Calienta	2163	134	frac vap 0	96
H14	77,52	82,84	28,71	Calienta	2163	134	frac vap 0	48
C15	77,63	28,00	240,13	Enfría	4,18	18	66	4225
C16	71,62	65,00	111,07	Enfría	4,18	18	61	2227
C17	61,08	28,00	2575,93	Enfría	4,18	18	50	67301
C18	81,09	54,00	90,43	Enfría	4,18	18	71	1471
C19	85,72	80,00	34,41	Enfría	4,18	18	74	443
C20	87,33	70,00	8,36	Enfría	4,18	18	77	122
H26	105,00	115,00	196,63	Calienta	2163	134	frac vap 0	327
C27	100,23	100,00	5,66	Enfría	4,18	18	90	68
C28	98,44	92,84	113,74	Enfría	4,18	18	88	1401
H29	91,07	115,00	364,92	Calienta	2163	134	frac vap 0	607

Dando un total de 1078 y 77258 kg/h de vapor y agua en consumo continuo.