

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Recuperación de hidrógeno de corrientes de purga en la producción de bases lubricantes

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Marta García Rodríguez
Director: Marta Doval Miñarro
Codirector: Juan Palao Tárraga

Cartagena, 3 de Septiembre de 2018



ÍNDICE GENERAL

1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	1
2. RESUMEN	3
3. INTRODUCCIÓN	5
3.1. EL HIDRÓGENO	5
3.2. LUBRICANTES Y BASES LUBRICANTES	7
3.3. LA EMPRESA: ILBOC	9
3.4. SISTEMAS DE RECUPERACIÓN Y PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO	16
3.4.1. TECNOLOGÍA DE ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE PRESIÓN (PSA)	16
3.4.2. TECNOLOGÍA DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	32
3.4.3. RESUMEN Y COMPARACIÓN DE AMBAS TECNOLOGÍAS	45
4. MATERIALES Y MÉTODOS	47
4.1. MATERIALES	47
4.2. MÉTODOS	48
5. RESULTADOS	65
5.1. IDENTIFICACIÓN DE CORRIENTES	66
5.2. PROPUESTA DE INSTALACIÓN	73
5.2.1. OFERTA "A"	74
5.2.2. OFERTA "B"	79
5.3. SIMULACIÓN DE LAS CONDICIONES ACTUALES DE PLANTA	87
5.4. SIMULACIÓN DE LAS PROPUESTAS TÉCNICAS	98
5.4.1. OFERTA "A"	101
5.4.2. OFERTA "B"	132
5.4.3. COMPARACIÓN DE LAS OFERTAS "A" Y "B"	149
6. CONCLUSIONES	153
7. BIBLIOGRAFÍA	157
8. ANEXOS	159
ANEXO I: Ficha de seguridad del hidrógeno	159
ANEXO II: Pesos moleculares y poderes caloríficos de los compuestos que corrientes de estudio.	•
ANEXO III: Plano general del área de procesos	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Participación de Repsol Petróleo y SK Lubricants en Iberian Lube Base C	Oils
Company, S.A. (ILBOC)	9
Figura 2. Esquema del proceso de fabricación de las bases lubricantes en ILBOC [5].	. 11
Figura 3. Unidad de destilación a vacío (VDU)	. 12
Figura 4. Unidad de desparafinado catalítico (CDW)	. 15
Figura 5. Diagrama de flujo de una unidad PSA [12]	. 19
Figura 6. Fundamento unidad PSA [12]	. 19
Figura 7. Espectro de adsorción [12]	. 20
Figura 8. Clasificación de diferentes moléculas en relación con su fuerza de adsorción	n20
Figura 9. Proceso de carga en función a la presión [12]	. 21
Figura 10. Etapas del proceso PSA [12]	. 21
Figura 11. Relación entre condiciones de pureza y recuperación de producto obtenido	
la presión de la alimentación	. 24
Figura 12. Efecto de la presión en la tasa de recuperación de hidrógeno [12]	. 25
Figura 13. Guía selección de un sistema PSA [12]	. 26
Figura 14. Control de la pureza del producto obtenido [12]	
Figura 15. Diagrama simplificado de una unidad PSA [9]	
Figura 16. Evolución temporal de la presión en cada lecho de la unidad PSA [9]	
Figura 17. Propuesta de disposición de las capas de adsorbente en cada columna [9]	. 31
Figura 18. Aspectos claves para el progreso de los sistemas de membranas [13]	. 33
Figura 19 . Módulo de membrana de fibra hueca [11]	. 40
Figura 20 .Estructura de capas de una membrana de fibra hueca [14]	. 41
Figura 21 . Descripción del proceso de separación por membranas [17]	. 42
Figura 22 . Módulo de membrana [2]	. 43
Figura 23 . Clasificación de gases en relación con su velocidad de permeación [2]	
Figura 24 . Descripción del proceso de separación por membranas [2]	. 44
Figura 25 . Corrientes obtenidas en el proceso de separación por membranas [2]	. 44
Figura 26 . Descripción del diseño industrial de un sistema de membranas [2]	. 45
Figura 27. Tecnología PSA [11]	. 45
Figura 28 .Tecnología de separación por membranas [11]	. 46
Figura 29 . Esquema de la unidad CDW instalada actualmente	
Figura 30. Esquema de la unidad CDW modificada	
Figura 31. Esquema de las fases que constituyen el proyecto	. 49

Figura 32 .Simulación de las condiciones actuales de planta
Figura 33 . Simulación de la unidad de recuperación y purificación de H_2 53
Figura 34 . Simulación de la combinación del H_2 make up y el H_2 recuperado
Figura 35 . Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de
base lubricante 70N
Figura 36 . Simulación de la unidad de recuperación y purificación de H_2 durante la
producción de base lubricante 70N
Figura 37. Diseño preliminar de la unidad PSA en planta
Figura 38. Diagrama de bloques del sistema de membranas
Figura 39. Variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación del
proceso
Figura 40. Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base
lubricante 70N
Figura 41. Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base
lubricante 100N
Figura 42. Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base
lubricante 150N
Figura 43. Variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación de las
condiciones de diseño
Figura 44. Variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación de la
unidad de recuperación de hidrógeno
Figura 45. Variables de entrada y salida necesarias para estudiar el efecto de la
combinación de la corriente de hidrógeno de make up e hidrógeno recuperado a la
corriente de reciclo
Figura 46. Simulación de las condiciones de diseño de la tecnología "A"
Figura 47. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 70N - Alta presión de gas de cola 104
Figura 48. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up 107
Figura 49. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de $70N$ – Baja presión de gas de cola
Figura 50. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up
Figura 51. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 100N – Alta presión de gas de cola 113
Figura 52. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up 116

Figura 53. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 100N – Baja presión de gas de cola 117
Figura 54. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up
Figura 55. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 150N – Alta presión de gas de cola
Figura 56. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up 125
Figura 57. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 150N – Baja presión de gas de cola
Figura 58. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up
Figura 59. Simulación de las condiciones de diseño de la tecnología "B"
Figura 60. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 70N
Figura 61. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up
Figura 62. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 100N
Figura 63. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up 142
Figura 64. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de
hidrógeno durante la producción de 150N
Figura 65. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up 147

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sustancia peligrosa. Sustancias/Preparados peligrosos (parte 2, Anexo I, R.D.
840/2015)
Tabla 2. Clasificación de las bases lubricantes según el American Petroleum Institute
(API) [3]
Tabla 3. Propiedades y composición media de la corriente de off-gas
Tabla 4. Purezas habituales en la corriente de alimentación de una unidad PSA [12] 25
Tabla 5 . Lista de polímeros [15]
Tabla 6 . Comparación unidad PSA vS sistemas de membranas [11]
Tabla 7 . Caudal de make up necesario durante a producción de base lubricante $70N55$
Tabla 8 . Resultados de la simulación de la Figura 35
Tabla 9 . Caudal corriente off-gas para la producción de base lubricante 70N 56
Tabla 10 .Propiedades de la corriente off-gas
Tabla 11 . Caudal de fuel gas consumido en cada horno
Tabla 12 . Composición de la corriente de fuel gas
Tabla 13 .Propiedades de la corriente de fuel gas
Tabla 14 . Estudio económico del consumo de gas natural
Tabla 15 .Estudio económico del consumo de H ₂ make up
Tabla 16 . Propiedades y caudal de la corriente off-gas de la simulación de la Figura 35
60
Tabla 17 . Caudales y composiciones obtenidas en la simulación de la Figura 36 61
Tabla 18 . Propiedades de la corriente de purga
Tabla 19. Estudio económico del consumo de gas natural tras la instalación de una unidad
de recuperación de H ₂
Tabla 20. Estudio económico del consumo de H2 make up tras la instalación de una unidad
de recuperación de H ₂
Tabla 21. Propiedades y composición de la corriente de make up durante la producción
de base lubricante 70N
Tabla 22. Propiedades y composición de la corriente de reciclo durante la producción de
base lubricante 70N
Tabla 23. Propiedades y composición de la corriente de off-gas durante la producción de
base lubricante 70N
Tabla 24. Propiedades y composición de la corriente de fuel gas durante la producción de
base lubricante 70N

Tabla 25. Propiedades y composición de la corriente de make up durante la producción
de base lubricante 100N
Tabla 26. Propiedades y composición de la corriente de reciclo durante la producción de
base lubricante 100N
Tabla 27. Propiedades y composición de la corriente de off-gas durante la producción de
base lubricante 100N
Tabla 28. Propiedades y composición de la corriente de fuel gas durante la producción de
base lubricante 100N
Tabla 29. Propiedades y composición de la corriente de make up durante la producción
de base lubricante 150N
Tabla 30. Propiedades y composición de la corriente de reciclo durante la producción de
base lubricante 150N
Tabla 31. Propiedades y composición de la corriente de off-gas durante la producción de
base lubricante 150N
Tabla 32. Propiedades y composición de la corriente de fuel gas durante la producción de
base lubricante 150N
Tabla 33. Balance de materia PSA – Baja presión del gas de cola
Tabla 34. Balance de materia PSA – Alta presión del gas de cola
Tabla 35. Datos de operación del compresor de alimentación
Tabla 36. Datos de operación del compresor del gas de cola
Tabla 37. Consumo de utilities de la unidad PSA
Tabla 38. Sistema de unidades empleados en la propuesta comercial "B"
Tabla 39. Especificaciones de presión y temperatura para la corriente de alimentación del
sistema de membranas
Tabla 40. Composición de corriente de alimentación del sistema de membranas 81
Tabla 41. Especificaciones de presión y temperatura para las corrientes de permeado y
residuo del sistema de membranas
Tabla 42. Composición de las corrientes de alimentación, residuo y permeado del sistema
de membranas
Tabla 43. Caudales de las corrientes de alimentación, residuo y permeado del sistema de
membranas
Tabla 44. Especificaciones de las corrientes de alimentación, residuo y permeado 83
Tabla 45. Rendimiento esperado del sistema de membranas
Tabla 46. Consumo de utilities del sistema de membranas

Tabla 47. Propiedades de la corriente de make up y del efluente de productos lige	eros de
reacción durante la producción de base lubricante 70N	88
Tabla 48. Composiciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de las corrientes de la corriente de las corrientes de la corriente d	ón, H ₂
reciclo, H ₂ que reacciona y off-gas obtenidas en la simulación de la Figura 40	89
Tabla 49. Propiedades de la corriente de H2 de reciclo, H2 que reacciona y pérdidas	s y off-
gas durante la producción de base lubricante 70N	89
Tabla 50. Propiedades y caudales de la corriente de fuel gas consumida por cada	horno
durante la producción 70N	89
Tabla 51. Propiedades y caudales de la corriente de off-gas durante la producción o	de 70N
	90
Tabla 52. Propiedades, consumo y coste del gas natural aportado a la corriente de fi	uel gas
durante la producción 70N	90
Tabla 53. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producc	ción de
70N	90
Tabla 54. Propiedades de la corriente de make up y del efluente de productos lige	eros de
reacción durante la producción de base lubricante 100N	91
Tabla 55. Composiciones de las corrientes make up, efluente ligero de reaccio	
reciclo, H ₂ que reacciona y off-gas obtenidas en la simulación de la Figura 41	92
Tabla 56. Propiedades de la corriente de H ₂ de reciclo, H ₂ que reacciona y pérdidas	
gas durante la producción de base lubricante 100N	92
Tabla 57. Propiedades y caudales de la corriente de fuel gas consumida por cada	
durante la producción 100N	
Tabla 58. Propiedades y caudales de la corriente de off-gas durante la producción de	
Tabla 59. Propiedades, consumo y coste del gas natural aportado a la corriente de fo	uel gas
durante la producción 100N	_
Tabla 60. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producc	
100N	
Tabla 61. Propiedades de la corriente de make up y del efluente de productos lige	
reacción durante la producción de base lubricante 150N	
Tabla 62. Composiciones de las corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes make up, efluente ligero de reacciones de la corrientes de la corriente de la	
reciclo, H ₂ que reacciona y off-gas obtenidas en la simulación de la Figura 42	
Tabla 63. Propiedades de la corriente de H ₂ de reciclo, H ₂ que reacciona y pérdidas	
gas durante la producción de base lubricante 150N	•
Sub durante la producción de base idoricante 15014)3

Tabla 64. Propiedades y caudales de la corriente de fuel gas consumida por cada horno
durante la producción 150N
Tabla 65. Propiedades y caudales de la corriente de off-gas durante la producción de 150N
Tabla 66. Propiedades, consumo y coste del gas natural aportado a la corriente de fuel gas durante la producción 150N
Tabla 67. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 150N
Tabla 68. Resumen de los costes anuales del consumo de make up y gas natural 97
Tabla 69. Balance de materia PSA – Alta presión del gas de cola
Tabla 70. Balance de materia PSA – Baja presión del gas de cola
Tabla 71. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la
Figura 40
Tabla 72. Composiciones de las corrientes de off-gas, H2 recuperado y gas de cola
obtenidos en la simulación de la Figura 47
Tabla 73. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 47 105
Tabla 74. Propiedades de las corrientes de H2 recuperado y gas de cola obtenidos en la
simulación de la figura Figura 47
Tabla 75. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola 106
Tabla 76. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 106
Tabla 77. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y de
efluente ligero de reacción
Tabla 78. Balance de materia de la simulación de la Figura 48
Tabla 79. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de
70N
Tabla 80. Composiciones de las corrientes de off-gas, H2 recuperado y gas de cola
obtenidos en la simulación de la Figura 49
Tabla 81. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 49 109
Tabla 82. Propiedades de las corrientes de H ₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la
simulación de la Figura 49
Tabla 83. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola 109
Tabla 84. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural
Tabla 85. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H ₂ recuperado y de
efluente ligero de reacción

Tabla 86. Balance de materia de la simulación de la Figura 50	1
Tabla 87. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción d	e
70N	1
Tabla 88. Resumen de los caudales necesario de make up y gas natural durante l	a
producción de 70N	2
Tabla 89. Resumen de los costes de make up y gas natural durante la producción de 701	
Tabla 90. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de l	
Figura 41	3
Tabla 91. Composiciones de las corrientes de off-gas, H2 recuperado y gas de col	a
obtenidos en la simulación de la Figura 51	4
Tabla 92. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 51	4
Tabla 93. Propiedades de las corrientes de H2 recuperado y gas de cola obtenidos en l	a
simulación de la figura Figura 51	4
Tabla 94. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola 11.	5
Tabla 95. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 11:	5
Tabla 96. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y de	ŀl
efluente ligero de reacción	5
Tabla 97. Balance de materia de la simulación de la Figura 52	6
Tabla 98. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción d 100N	
Tabla 99. Composiciones de las corrientes de off-gas, H ₂ recuperado y gas de col	
obtenidos en la simulación de la Figura 53	
Tabla 100. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 53	
Tabla 101. Propiedades de las corrientes de H ₂ recuperado y gas de cola obtenidos en l	
simulación de la Figura 53	8
Tabla 102. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola 113	
Tabla 103. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural	
Tabla 104. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H ₂ recuperado y de	el
efluente ligero de reacción	
Tabla 105. Balance de materia de la simulación de la Figura 54	
Tabla 106. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producció	n
de 100N	0

Tabla 107. Resumen de los caudales necesario de make up y gas natural durante la
producción de 100N
Tabla 108. Resumen de los costes de make up y gas natural durante la producción de
100N
Tabla 109. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la
Figura 55
Tabla 110. Composiciones de las corrientes de off-gas, H2 recuperado y gas de cola
obtenidos en la simulación de la Figura 55
Tabla 111. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 55 123
Tabla 112. Propiedades de las corrientes de H_2 recuperado y gas de cola obtenidos en la
simulación de la figura Figura 55
Tabla 113. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola 124
Tabla 114. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 124
Tabla 115. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H_2 recuperado y del
efluente ligero de reacción
Tabla 116. Balance de materia de la simulación de la Figura 56
Tabla 117. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción
de 150N
Tabla 118. Composiciones de las corrientes de off-gas, H2 recuperado y gas de cola
obtenidos en la simulación de la Figura 57
Tabla 119. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 57 127
Tabla 120. Propiedades de las corrientes de H_2 recuperado y gas de cola obtenidos en la
simulación de la Figura 57
Tabla 121. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola 127
Tabla 122. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 128
Tabla 123. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del
efluente ligero de reacción
Tabla 124. Balance de materia de la simulación de la Figura 58
Tabla 125. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción
de 100N
Tabla 126. Resumen de los caudales necesario de make up y gas natural durante la
producción de 150N
Tabla 127. Resumen de los costes de make up y gas natural durante la producción de
150N

Tabla 128. Estimación económica del incremento anual del consumo eléctrico 130
Tabla 129. Resumen oferta "A"
Tabla 130. Composición y propiedades de las corrientes de off-gas, permeado y residuo
Tabla 131. Balance de materia del sistema de membranas
Tabla 132. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la
Figura 40
Tabla 133. Composiciones de las corrientes de off-gas, permeado y residuo obtenidos en
la simulación de la Figura 60
Tabla 134. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 60 135
Tabla 135. Propiedades de las corrientes de permeado y residuo obtenidos en la
simulación de la Figura 60
Tabla 136. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y residuo
Tabla 137. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 136
Tabla 138. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del
efluente ligero de reacción
Tabla 139. Balance de materia de la simulación de la Figura 61
Tabla 140. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción
de 70N
Tabla 141. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la
Figura 41
Tabla 142. Composiciones de las corrientes de off-gas, permeado y residuo obtenidos en
la simulación de la Figura 62
Tabla 143. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 62 140
Tabla 144. Propiedades de las corrientes de permeado y residuo obtenidos en la
simulación de la Figura 62
Tabla 145. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y residuo 141
Tabla 146. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 141
Tabla 147. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del
efluente ligero de reacción
Tabla 148. Balance de materia de la simulación de la Figura 63
Tabla 149. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción
de 100N

Tabla 150. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la
Figura 55
Tabla 151. Composiciones de las corrientes de off-gas, permeado y residuo obtenidos en
la simulación de la Figura 64
Tabla 152. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 64 145
Tabla 153. Propiedades de las corrientes de H2 recuperado y gas de cola obtenidos en la
simulación de la figura Figura 64
Tabla 154. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y residuo 146
Tabla 155. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural 146
Tabla 156. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del
efluente ligero de reacción
Tabla 157. Balance de materia de la simulación de la Figura 65
Tabla 158. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción
de 150N
Tabla 159. Estimación económica del incremento anual del consumo eléctrico 148
Tabla 160. Resumen oferta "B".
Tabla 161. Comparación del consumo de make up, gas natural y electricidad de las
tecnologías "A" y "B"
Tabla 162. Resumen del estudio económico de las tecnologías "A" y "B"
Tabla 163. Márgenes económicos entre las tecnologías "A" y "B"
Tabla 164. Sustancia peligrosa. Sustancias/Preparados peligrosos (parte 2, Anexo I, R.D.
840/2015)

1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

En algunos procesos industriales se obtiene como subproducto hidrógeno, que es susceptible de ser recuperado para su posterior reutilización en alguna de las etapas que componen el proceso. Este es el caso de la producción de bases lubricantes, en donde el hidrógeno es, además, una de las materias primas.

La disponibilidad de hidrógeno es un requisito para la producción de bases lubricantes. La demanda de hidrógeno está en su punto más elevado [1] y, además, se espera que las futuras tendencias y regulaciones medioambientales aumenten aún más el consumo de hidrógeno, a la vez que se espera que la producción de este sea más costosa [1].

Se entiende que la capacidad de producción de bases lubricantes depende de disponer del suficiente hidrógeno, lo que permite maximizar las ganancias cuando se realiza un uso óptimo del mismo. El potencial para mejorar la eficiencia del uso del hidrógeno se estima evaluando el coste de separación y reutilización de las corrientes que contienen hidrógeno y que actualmente se utilizan como alimentación y combustible en la propia planta [1].

En ILBOC, el hidrógeno de partida se introduce en el sistema en la corriente denominada *make up*. En una de las etapas del proceso se genera la corriente denominada *off-gas*, muy rica en hidrógeno. En la actualidad, esta corriente de *off-gas* se utiliza como combustible para alimentar los cuatros hornos que hay instalados en planta. A pesar del alto porcentaje de hidrógeno que contiene, es necesario mezclar esta corriente con una cantidad de gas natural determinada, con el objetivo de poder conseguir el aporte de energía necesario en cada uno de los hornos. Esta corriente está definida en planta como *fuel gas*.

Una de las posibles optimizaciones del proceso, y que se valora en este proyecto, es la incorporación de una unidad de purificación para recuperar hidrógeno. Uno de los beneficios del uso de este hidrógeno recuperado es la reducción de la cantidad de hidrógeno de partida (*make up*) requerido en planta, lo que implicará una reducción directa del coste del capital.

Así pues, el objetivo de este proyecto se centra en estudiar las principales tecnologías disponibles en el mercado para la recuperación y purificación del hidrógeno de la corriente de *off-gas*. En particular, se va a realizar una comparación técnica y económica del uso de una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA o *pressure swing*

TRABAJO FIN DE GRADO

adsorption) con un sistema de separación por membranas. El sistema más rentable será el que se implemente en planta a corto-medio plazo.

2. RESUMEN

Con el objetivo de mejorar la eficiencia en el uso del hidrógeno y ahorrar costes de operación a medio-largo plazo, la empresa ILBOC está valorando la implementación de un proceso de separación de hidrógeno de una de las corrientes de salida que se generan durante la producción de bases lubricantes (corriente de *off-gas*). Con este objetivo, se han solicitado presupuestos y condiciones técnicas para la instalación de, o bien un sistema de separación por PSA, o bien un módulo de membranas.

A continuación, se han estudiado las dos ofertas recibidas, denominadas "A" y "B", respectivamente. Cada una de estas empresas ha realizado una propuesta basándose en los datos proporcionados por ILBOC, como son las composiciones de las corrientes, caudales, espacio disponible en planta y condiciones de presión y temperatura. Para ambos casos se han obtenido las corrientes de H₂ recuperado y las de purga y se ha simulado el efecto de la recirculación del H₂ recuperado al H₂ de *make up* valorando el consiguiente cambio de la composición del H₂ de reciclo.

Seguidamente, se ha realizado una evaluación económica de la recuperación de H₂ y la consecuente reducción del consumo de este. También se ha evaluado el aumento de la proporción de gas natural presente en la corriente de *fuel gas* que alimenta a los hornos de planta y que se debe añadir para compensar la reducción en la concentración de hidrógeno.

Finalmente, tras un estudio de viabilidad y rentabilidad global de ambos proyectos, se ha concluido que la separación por membranas es la más conveniente, debido a su menor coste de instalación, operación y mantenimiento y a los menores requerimientos de espacio que implica, entre otros factores que también se han tenido en cuenta.

TRABAJO FIN DE GRADO

3. INTRODUCCIÓN

3.1. EL HIDRÓGENO

El hidrógeno es uno de los principales productos manejados en los distintos procesos de la planta ILBOC. En particular, se utiliza para hidrotratar la fracción pesada del petróleo, materia prima empleada en la fabricación de las bases lubricantes. A partir de este tratamiento se consigue reducir la cantidad de azufre y nitrógeno y saturar el bajo contenido en aromáticos presentes en el efluente de reacción. Por tanto, el hidrotratamiento de esta materia prima ha aumentado el consumo de hidrógeno con el objetivo de producir bases lubricantes de mejor calidad [1].

El hidrógeno no solo se emplea en la producción de bases lubricantes, sino que es una materia prima de muchos procesos industriales como la hidrodesulfuración de otras fracciones del petróleo o la producción de intermedios petroquímicos como el ciclohexano a partir de benceno o la anilina a partir de nitrobenceno.

Además, debido a la necesidad de buscar combustibles más limpios y respetuosos con el medio ambiente, el hidrógeno se perfila como el potencial vector energético del futuro. Así, empleando hidrógeno en pilas de combustible [2] se consigue la obtención de electricidad a través de la combinación de hidrógeno y oxígeno, generando agua como único subproducto [2].

Esto permite el desarrollo del hidrógeno como energía limpia para el sector de la manipulación de materiales, los automóviles de consumo y el transporte público [2], siempre que se encuentren formas económicamente viables para la obtención del mismo a partir de procesos que no impliquen la utilización de combustibles fósiles. Debido a todo lo anterior, se espera que el consumo global de hidrógeno siga aumentando, a la vez que se espera que la producción de este sea más costosa [1].

Muchas industrias producen o compran hidrógeno para tener el suministro necesario para desarrollar su actividad industrial. Una de las implementaciones que se pueden realizar en una planta industrial para optimizar el uso de hidrógeno y abaratar costes consiste en la instalación de una unidad de recuperación de hidrógeno, cuestión que se trata en este trabajo fin de grado.

De acuerdo con su ficha de datos de seguridad (Anexo I), el hidrógeno está clasificado como una sustancia peligrosa. Por tanto, su clasificación de peligro se rige de acuerdo

con la normativa vigente sobre clasificación de sustancias y preparados peligrosos presentada a continuación,

- ✓ Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas (y sus posteriores modificaciones).
- ✓ Real Decreto 255/2003, de 28 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos.
- ✓ Real Decreto 1802/2008, de 3 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, aprobado por Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, con la finalidad de adaptar sus disposiciones al Reglamento (CE) n.º 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo (Reglamento REACH).
- ✓ Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) n° 1907/2006, así como sus distintas adaptaciones al progreso técnico y científico (Reglamento CLP).

Las cantidades umbrales de sustancias peligrosas y los requisitos a los que están sujetos los industriales que las sobrepasan vienen legislados en RD 840/2015. En la Tabla 1 se recogen los umbrales inferior y superior para el hidrógeno. En la actualidad, ILBOC no supera el umbral inferior de modo que el RD 840/2015 no le es de aplicación. No obstante, estos umbrales han de tenerse en cuenta ante cualquier modificación en los procesos de la empresa que implique un aumento en la cantidad total de hidrógeno almacenada.

Tabla 1. Sustancia peligrosa. Sustancias/Preparados peligrosos (parte 2, Anexo I, R.D. 840/2015)

Umbral				
Inferior	Superior			
(Toneladas)	(Toneladas)			
5	50			

3.2. LUBRICANTES Y BASES LUBRICANTES

Cuando dos cuerpos sólidos se frotan entre sí, hay una considerable resistencia al movimiento. La resistencia se debe a la fricción entre las aristas e imperfecciones microscópicas de las superficies de contacto. La energía suficiente para superar esta fricción se disipa en forma de calor y como desgaste de las partes móviles. Para minimizar esta fricción se emplean lubricantes.

Un lubricante es una sustancia capaz de reducir el rozamiento entre dos superficies que están en situación de movimiento relativo. Se suelen aplicar como una delgada capa de fluido que impide el contacto entre dos superficies sólidas, evitando así una situación de contacto directo entre las piezas y permitiendo su movilidad sin que se produzca un deterioro en la superficie de los cuerpos.

Un lubricante está compuesto por la base y los aditivos. Existe una gran variedad de lubricantes. Es habitual que dos lubricantes con aplicaciones diferentes puedan tener la misma base y diferir en los aditivos. Por tanto, se puede determinar que la base confiere las propiedades de fondo y los aditivos acondicionan las propiedades y características a las necesidades específicas de cada aplicación.

Casi todos los lubricantes que se usan actualmente en plantas industriales comenzaron siendo una base lubricante. Como muestra la Tabla 2, el American Petroleum Institute (API) ha categorizado las bases lubricantes en cinco clases.

Tabla 2. Clasificación de las bases lubricantes según el American Petroleum Institute (API) [3]

Categoría Base Lubricante	Azufre (ppm)		Saturación (%)	Índice de viscosidad
Grupo I	> 300	y/o	< 90	80 a 120
Grupo II	≤ 300	У	≥ 90	80 a 120
Grupo III	≤ 300	У	≥ 90	≥ 120
Grupo IV	Poli alfa olefinas (PAOs)			
Grupo V	Todas las bases no incluidas en los grupos I a IV			

Las bases lubricantes del grupo I se utilizan fundamentalmente como principal materia prima en la formulación de aceites lubricantes para la industria en general. Se caracterizan por su carácter parafínico y su bajo contenido en productos aromáticos [4]. Estas bases se obtienen por destilación directa de crudos altamente parafínicos. El principal uso de estas bases es la formulación de lubricantes para la automoción, industria marina, grasas y otras aplicaciones especiales [4].

TRABAJO FIN DE GRADO

La gama de base parafínicas de los grupos II y III se utiliza en aplicaciones que requieran lubricantes de alta pureza y altas prestaciones. Estos productos se obtienen mediante un proceso de *isodewaxing* que garantiza niveles muy bajos de azufre y de productos aromáticos [4].

Estos lubricantes están especialmente recomendados para aplicaciones muy diversas en función de sus características, desde aceites textiles para los más ligeros hasta formulaciones de lubricantes para turbinas, motores y bombas e intercambiadores de calor y fluidos hidráulicos para los más pesados [4].

Las bases pertenecientes al grupo IV se obtienen mediante un proceso de síntesis, en este grupo se encuentran las polialfaoleofinas. Tienen un rango de temperatura de operación mucho más amplio, por esta razón, se suelen emplear en condiciones extremas. Por último, la gama V, engloba al resto de bases lubricantes, e incluye siliconas, ésteres de fosfato, polialquilenglicoles (PAG) y poliésteres, entre otros [4].

3.3. LA EMPRESA: ILBOC

Iberian Lube Base Oils Company, S.A. (ILBOC) es una sociedad constituida en 2012 y participada en un 30% por Repsol Petróleo y un 70% por SK Lubricants (Figura 1), para la producción de bases lubricantes (LBO) de última generación (grupo II y III) en una planta ubicada en el Valle de Escombreras en Cartagena [5].

Repsol Petróleo es la primera compañía de refino de España, y con su inversión en esta planta, refuerza su estrategia de desarrollo del negocio de lubricantes. Por su parte, SK Lubricantes es una compañía pionera en Corea del Sur, líder mundial del mercado de bases lubricantes de alta calidad [5].

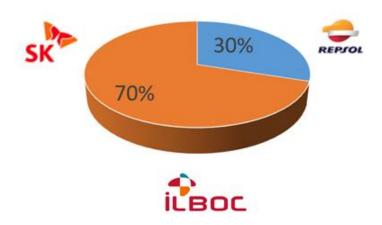


Figura 1. Participación de Repsol Petróleo y SK Lubricants en Iberian Lube Base Oils Company, S.A. (ILBOC)

Desde sus inicios, ILBOC surge como un proyecto de referencia internacional dentro del sector de las bases lubricantes de alta tecnología, aplicando altos estándares en seguridad, medioambiente y calidad, reconocidos por las certificaciones OSHAS-18001, ISO-14001 e ISO-9001, respectivamente [5].

ILBOC produce más de 500.000 toneladas al año de bases lubricantes de alta calidad, para la formulación de aceites lubricantes de alta tecnología con ventajas diferenciales respecto a los convencionales [5].

El impulso dado por la Unión Europea a las medidas de eficiencia energética y reducción de emisiones de CO₂ ha favorecido la creación de motores más eficientes y respetuosos con el medioambiente, que requieren de estas bases lubricantes de última generación para cumplir con dichas exigencias. La planta de ILBOC cubre gran parte de la demanda europea actual de dicho producto, realizando además exportaciones a otros países [5].

ILBOC se dedica a la producción bases lubricantes de última generación de los grupos II y III (según la clasificación del API) a partir de UCO (*unconverted oil* o aceite no convertido), que es el residuo obtenido en el *hydrocracker* llevado a cabo en Repsol. Dichas bases se utilizan en la formulación de aceites para muy diversas aplicaciones. La principal es formar parte de los lubricantes de automoción en los que las bases lubricantes constituyen un 80-90% de la formulación [5].

La alta calidad de las bases producidas en ILBOC permite la obtención de aceites lubricantes con ventajas diferenciales, entre otras:

- Reducen el consumo de combustible en los motores y, por tanto, también sus emisiones.
- ➤ Tienen una mayor vida útil, con el consiguiente ahorro para el consumidor, originando también menos residuos con indiscutible efecto positivo en el medio ambiente.

Además, se utilizan en otras aplicaciones como cosmética, transformadores, cajas de cambio automáticas y tintas entre otras.

ILBOC dispone de dos instalaciones principales ubicadas en el Valle de Escombreras de Cartagena.

- La planta de OBL (*Outside Battery Limit*).
- La planta de IBL (*Inside Battery Limit*).

En la planta de OBL, ubicada en el puerto industrial de Cartagena, junto a la isla de Escombreras, se ubican doce tanques de producto acabado. La expedición de los productos de ILBOC se realiza mediante camión o buque [5].

En la planta de IBL, anexa a la refinería de Repsol, se encuentran las unidades de destilación a vacío (VDU) y de desparafinado catalítico (CDW), además de un almacenamiento de destilado con capacidad para 30.000 m³, distribuida en siete tanques. En esta ubicación se encuentra el edificio principal de gestión operacional de planta [5].

En la Figura 2 se muestra un esquema general del proceso de producción de bases lubricantes en la planta de ILBOC. Este proceso incluye desde la recepción de la materia prima a la planta hasta su almacenamiento y posterior distribución en barcos y camiones.



Figura 2. Esquema del proceso de fabricación de las bases lubricantes en ILBOC [5]

En la unidad de destilación a vacío (Figura 3) se procesa la materia prima, el UCO, procedente de las unidades de *hydrocracking* de las refinerías de Repsol Cartagena y Repsol Tarragona. Esta materia prima se caracteriza por ser altamente parafínica con un alto índice de viscosidad y un bajo contenido en compuestos aromáticos, azufre, nitrógeno y metales.

La alimentación de UCO es bombeada y calentada a través de cinco intercambiadores de calor. Este UCO caliente es conducido a los filtros para eliminar partículas que podrían depositarse en la superficie del catalizador y provocar una disminución de su actividad al obstruir los poros de este. A continuación, el UCO es calentado en el horno de alimentación. La alimentación de UCO caliente entra sobre el lecho número cinco de la columna de vacío. La columna de vacío contiene cinco lechos que se usarán para fraccionar la alimentación mezclada de UCO.

La torre de destilación opera a presiones inferiores a la atmosférica para evitar pérdidas y degradación de producto, obteniendo distintos destilados en función de su viscosidad: 70D, 100D y 150D; y dos subproductos: *diesel* (primera extracción lateral de la columna) y *light slops*. Los *light slops* son la fracción más pesada de los hidrocarburos que se recoge por la cabeza de la columna de vacío.

Por último, los productos destilados son enfriados y almacenados en tanques para ser posteriormente procesados en la unidad de desparafinado catalítico y los subproductos son enviados a la refinería de Repsol Cartagena.

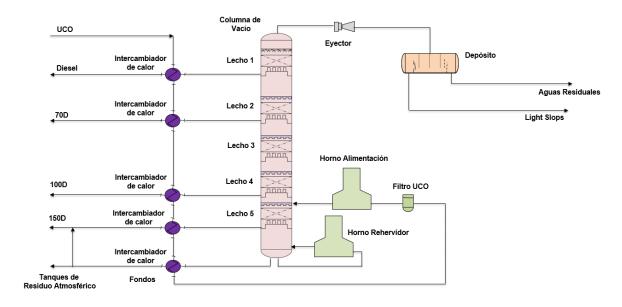


Figura 3. Unidad de destilación a vacío (VDU)

La unidad de desparafinado catalítico (Figura 4) es alimentada por campañas con los distintos destilados obtenidos en función de la base lubricante que se desee obtener. Esta unidad se divide en dos secciones principales:

- La sección de reacción.
- La sección de fraccionamiento.

En la sección de reacción, que opera a altas condiciones de presión y temperatura, se isomerizan las parafinas presentes en la materia prima, mejorando así sus propiedades en frío, sin perder sus principales características, a saber, viscosidad y capacidad de lubricación. Adicionalmente se eliminan impurezas tales como azufre y nitrógeno, y se satura el bajo contenido en componentes aromáticos presentes en la materia prima, mejorando de esta manera la estabilidad a la oxidación de la base lubricante.

El efluente de reacción consiste en una base lubricante de bajo punto de congelación, *fuels* de destilado, hidrocarburos ligeros y exceso de hidrógeno que no se ha consumido en el reactor. Este efluente es *flasheado* para separar los productos ligeros y pesados de la reacción. Mientras que la corriente líquida con los productos pesados se introduce en el intercambiador de calor previo a la alimentación del *stripper*/fondo de torre de vacío; la corriente de vapor con los productos ligeros se enfría en un intercambiador de calor.

Seguidamente, en la corriente de vapor, se inyecta agua de lavado. Esta agua de lavado se añade para solubilizar los sulfuros de amonio e hidrógeno, previniendo la formación de depósitos de sales de sulfuro de amonio que podrían ensuciar los tubos y causar obstrucciones.

La corriente con agua de lavado se enfría y entra en un separador de tres fases. Este separa los efluentes en una corriente de vapor rica en hidrógeno, y dos fases líquidas, una de hidrocarburos ligeros y otra de agua. La fase vapor se envía al compresor de gas de reciclo. El agua ácida es *flasheada* en el desgasificador de agua ácida antes de entrar a aguas residuales. Tras esto, la fase líquida de hidrocarburos del separador se mezcla en línea con los productos pesados del efluente de reacción. La mezcla de hidrocarburos se introduce como alimentación del *stripper*/fondo de la torre de vacío.

El propósito de la sección de fraccionamiento es separar el efluente de fondo de la columna de *stripping* en gas combustible, nafta sin estabilizar, *diesel* y bases lubricantes. Los vapores de cabeza del producto del *stripper* se condensan y entran en un depósito de reflujo. Este depósito separa los vapores de cabeza en *off-gas*, hidrocarburos ligeros y agua oleosa.

Actualmente, el *off-gas* del depósito se envía al sistema de aminas. Los componentes principales del *off-gas* son hidrógeno, etano, propano y diversos hidrocarburos ligeros hasta C₅ o C₆. En la Tabla 3 se muestran las propiedades y composición media de la corriente de *off-gas*.

Tabla 3. Propiedades y composición media de la corriente de off-gas

Descripción	Unidad	Datos
Hidrógeno	% mol	82,56
C5 C6	% mol	2,88
Propano	% mol	3,54
Acetileno	% mol	< 0,01
Propileno	% mol	< 0,01
Dióxido de Carbono	% mol	< 0,01
Ciclopropano	% mol	< 0,01
Isobutano	% mol	2,45
Etileno	% mol	< 0,01
Propadieno	% mol	< 0,01
n-Butano	% mol	2,74
Etano	% mol	1,35
1-Buteno	% mol	< 0,01
Iso-Butileno	% mol	< 0,01
Trans-2-Buteno	% mol	< 0,01
Cis-2-Buteno	% mol	< 0,01
1,3-Butadieno	% mol	< 0,01
Isopentano	% mol	1,21
H_2S	% mol	< 0,5
n-Pentano	% mol	0,15
Oxígeno	% mol	< 0,01
Nitrógeno	% mol	0,32
Metano	% mol	1,48
Monóxido de Carbono	% mol	< 0,01
Densidad Relativa		0,39
Poder Calorífico	MJ / kg	56,22
Peso Molar	g / mol	11,38

El hidrocarburo del *off-gas*, que es nafta sin estabilizar, se separa en nafta de reflujo y nafta sin estabilizar para enviar al *hydrocracker*. El agua ácida del depósito se envía a aguas residuales.

El producto de fondo del *stripper* se bombea al horno de alimentación de la torre de vacío. Finalmente, la base lubricante producto del fondo de la torre de vacío es bombeada y enfriada para posteriormente ser almacenada en la planta de OBL.

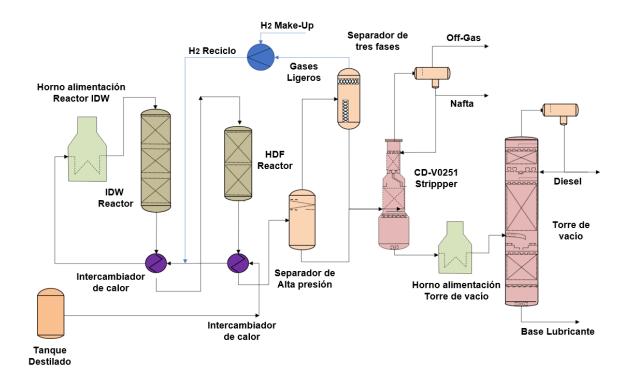


Figura 4. Unidad de desparafinado catalítico (CDW)

3.4. SISTEMAS DE RECUPERACIÓN Y PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO

Existen algunas técnicas desarrolladas para la separación del hidrógeno de los gases residuales. Estas técnicas son:

- > Tecnología de adsorción por oscilación de presión (PSA).
- > Tecnología de membrana.
- > Tecnología criogénica.

La separación criogénica utiliza las diferencias en las volatilidades de los componentes a bajas temperaturas [6]. Como consecuencia de la mayor volatilidad del hidrógeno de la del resto de componentes que se encuentran en la corriente de *off-gas* obtenida en ILBOC, el hidrógeno permanece como un gas mientras que el resto de las moléculas se condensan fácilmente al producirse una disminución considerable de temperatura. Esto permite condensar las impurezas presentes en la corriente *off-gas*, logrando separar el hidrógeno gaseoso.

Este sistema es el menos utilizado ya que la pureza del hidrógeno recuperado es inferior a la obtenida mediante las otras dos alternativas mencionadas. Los costes de inversión y de operación son también más altos en esta alternativa que en las anteriores, por lo que esta tecnología no se va a considerar en el presente estudio.

A continuación, se describen las técnicas de PSA y membrana, su aplicación a la tecnología de separación de hidrógeno y sus ventajas y limitaciones.

3.4.1. TECNOLOGÍA DE ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE PRESIÓN (PSA)

La adsorción es el nombre del fenómeno espontáneo por el cual una molécula de una fase fluida experimenta una fuerza de atracción cuando está cerca de la superficie de un sólido, que recibe el nombre de adsorbente [7]. Los adsorbentes son sólidos con estructura porosa que tienen una gran área superficial por unidad de masa. Debido a la diferencia entre las fuerzas de adsorción de las distintas moléculas y la superficie del adsorbente se consigue la separación de estas [7].

Cuando el adsorbente se pone en contacto con una fase fluida, al transcurrir un cierto periodo de tiempo se alcanza un estado de equilibrio [8]. Este equilibrio establece el límite termodinámico de la carga del adsorbente para una determinada composición de fase fluida, temperatura y presión [8]. El tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio

también puede ser determinante, particularmente cuando el tamaño de los poros del adsorbente es similar al tamaño de las moléculas que se van a separar [7].

En los procesos de adsorción, la corriente de alimentación se pone en contacto con el adsorbente, que normalmente se dispone en lechos fijos. El componente menos adsorbido, el más ligero, conseguirá atravesar la columna a una mayor velocidad que el resto de los componentes. Para lograr la separación, antes de que el resto de los componentes más pesados logren pasar a través de la columna, la alimentación debe detenerse y el adsorbente debe regenerarse rechazando estos compuestos pesados [7].

El equilibrio de adsorción está dado por condiciones operativas específicas (composición, temperatura y presión). Al variar uno de estos parámetros de proceso, es posible regenerar el adsorbente [8]. Cuando la regeneración del adsorbente se realiza reduciendo la presión total del sistema, el proceso se denomina adsorción por oscilación de presión (PSA), la presión total del sistema varía entre la alta presión en la adsorción y la baja presión en la regeneración [7].

A lo largo de los años se ha demostrado que la tecnología PSA se puede utilizar en una gran variedad de aplicaciones: purificación de hidrógeno [7, 9], separación de aire, eliminación de CO₂ [10], etc. Los procesos de PSA normalmente están asociados al bajo consumo de energía en comparación con otras tecnologías.

Generalmente, la adsorción por oscilación de presión destaca frente a otros procesos de recuperación cuando la concentración de los componentes a eliminar es bastante considerable. En tales circunstancias, la saturación del lecho de la columna se logra bastante rápido y dado que la presión del sistema puede oscilar a gran velocidad, el tiempo entre la adsorción y la regeneración se equilibra. La concentración de impurezas no puede superar el 45% en volumen en la corriente de alimentación de la unidad de recuperación para garantizar la rentabilidad del proceso [11]. Por el contrario, cuando la concentración de las impurezas es baja, la adsorción puede alargarse mucho más tiempo [7].

El funcionamiento de la unidad PSA está caracterizado mayoritariamente por el adsorbente utilizado para la separación [12]. De hecho, la tarea fundamental al diseñar una unidad PSA es escoger de forma adecuada el adsorbente que se empleará. Tras la selección del adsorbente, todos los esfuerzos de ingeniería se centran en la determinación de una estrategia adecuada para regenerar el adsorbente. Por lo tanto, la evolución obtenida en el desarrollo de unidades PSA se puede dividir en dos entornos principales:

TRABAJO FIN DE GRADO

el descubrimiento de nuevos adsorbentes (ciencia de materiales) y formas novedosas y más eficientes de utilizar y regenerar los mismos (ingeniería) [7].

La tecnología de adsorción por oscilación de presión (PSA) es una técnica con reconocida importancia en los procesos de separación de gases. La adsorción por oscilación de presión es una herramienta adecuada, de coste reducido y eficiente energéticamente para la separación de gases que se usa en plantas industriales [7]. Es por todo esto que hay un aumento en la demanda de este tipo de tecnología para su uso de separación de gases, en particular para purificar varios tipos de gases como el hidrógeno [11, 12].

El diagrama de flujo básico del proceso de PSA se basa en el principio de que los adsorbentes son capaces de adsorber una mayor proporción de impurezas a una presión parcial de fase gaseosa más alta que a una presión parcial más baja [12]. Las impurezas se adsorben en un adsorbente de lecho fijo a alta presión y posteriormente se rechazan a medida que la presión del sistema llega a un nivel inferior. El hidrógeno es una de las moléculas que esencialmente no se adsorbe, esto permitirá adsorber las impurezas presentes en la corriente de *off-gas* obtenida en la planta de ILBOC, logrando conseguir una corriente de producto de hidrógeno de elevada pureza (> 99.9% en volumen).

El esquema de flujo básico del proceso se muestra en la Figura 5. El proceso de PSA es de tipo *semibatch* (por cargas) y utiliza múltiples adsorbentes para garantizar flujos de alimentación, producto y gas de cola constantes [12]. La pérdida de carga durante el proceso es mínima, permitiendo obtener el producto de hidrógeno de alta pureza cerca de la presión del gas de alimentación. Sin embargo, el gas de cola (impurezas y las pérdidas de hidrógeno) está disponible a baja presión [11].

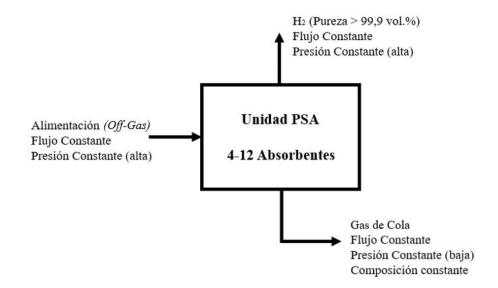


Figura 5. Diagrama de flujo de una unidad PSA [12]

Fundamento teórico

La adsorción de gases en adsorbentes tales como tamices moleculares, gel de sílice o carbón activado está influenciada por varios factores, los más destacados son la volatilidad y la polaridad [12]. Se consigue la adsorción del componente menos volátil debido a la proximidad de las condiciones del proceso al punto de rocío de un componente [12].

El proceso de adsorción se favorece debido a la presencia de fuerzas electrostáticas. Se muestra una fuerte afinidad de los adsorbentes polares por moléculas polares o polarizables [12]. Estas moléculas son atraídas por las fuerzas de atracción electrostáticas de los cationes cargados positivamente contenidos en la red cristalina del adsorbente (Figura 6) [12].

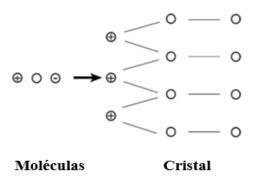


Figura 6. Fundamento unidad PSA [12]

Los compuestos con alta voltilidad y baja polaridad están representados principalmente por hidrógeno y helio [11]. Estas moléculas se adsorben con dificultad en comparación con otras, es decir, son esencialmente no adsorbibles. Por lo tanto, el proceso de PSA realiza una separación de forma cromatográfica como se muestra en la Figura 7.

En general, las impurezas con menor fuerza de adsorción cruzan a través de la columna más rápido que el resto de contaminantes. Serán estas impurezas las que aparezcan junto con la corriente de producto de hidrógeno recuperado, originando que disminuya la pureza de la corriente del componente susceptible de ser recuperado [12]. En la Figura 8 se muestra una clasificación de varios compuestos en función de su fuerza de adsorción.



Figura 7. Espectro de adsorción [12]

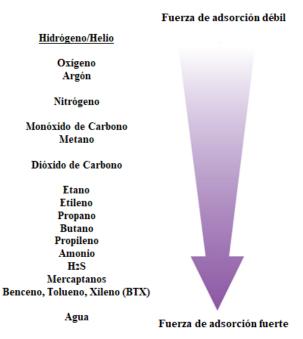


Figura 8. Clasificación de diferentes moléculas en relación con su fuerza de adsorción

Una unidad de PSA generalmente está compuesta por cinco lechos de adsorbentes que operan de forma simultánea [12]. Cada lecho se cicla a través de una secuencia de adsorción-regeneración idéntica. Los ciclos están escalonados, de modo que en todo momento un lecho está en la etapa de adsorción y los otros cuatro están en diferentes etapas de regeneración [12].

El proceso de adsorción por oscilación de presión está dividido en cuatro etapas:

- > Adsorción.
- Despresurización.
- Regeneración.
- Re-presurización.

Estos pasos básicos se aplican a todas las unidades de PSA independientemente de la cantidad de lechos adsorbentes (Figura 9 y Figura 10).

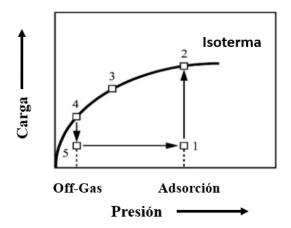


Figura 9. Proceso de carga en función a la presión [12]

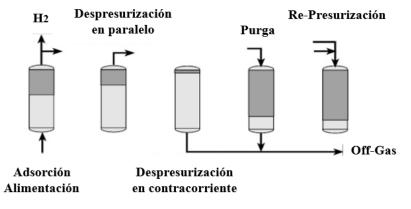


Figura 10. Etapas del proceso PSA [12]

> Adsorción.

El gas de alimentación se introduce a alta presión en el lecho que está en la fase de adsorción. En ese instante comienza la adsorción de las impurezas contenidas en esta corriente, logrando obtener hidrógeno de alta pureza como producto. El flujo atraviesa la columna en dirección ascendente [11]. Después de un tiempo definido o cuando el adsorbente ha alcanzado su capacidad de adsorción, la alimentación se cambia automáticamente a otro lecho. Esto permite mantener flujos de alimentación y producto constantes [12].

> Regeneración.

Esta etapa se divide en 5 pasos consecutivos. Estos pasos se combinan con el objetivo de minimizar las pérdidas de hidrógeno y maximizar su recuperación. Las diferentes etapas de regeneración son:

✓ Ecualización de presión o despresurización en paralelo.

La despresurización se produce de forma paralela a la entrada de la alimentación, desde el fondo a la parte superior del lecho [11]. El hidrógeno retenido en los espacios vacíos del adsorbente se utiliza internamente para re-presurizar (ecualizar) el resto de los lechos y completar así el paso de regeneración [12].

✓ Preparación de la purga o despresurización en contracorriente.

En este caso la despresurización del lecho se produce a contracorriente, es decir, desde la parte superior del lecho al fondo de la columna [11]. En esta etapa se utiliza el hidrógeno remanente en el lecho para purgar o regenerar otros lechos.

✓ Descarga.

Una vez completados los pasos de recuperación de hidrógeno, las impurezas migran a la parte superior del lecho. En esta etapa hay que conseguir disminuir la presión aún más para alcanzar la presión óptima para el paso de purga. El proceso de despresurización se realiza a contracorriente para evitar que las impurezas que se encuentran adsorbidas en el lecho salgan por la parte superior de la columna contaminado la corriente de hidrógeno recuperado [12]. Esta es la primera fase de regeneración del lecho. Las impurezas son rechazadas y expulsadas por el fondo de la columna, esta corriente recibe el nombre de gas de cola.

✓ Purga (regeneración).

Esta es la fase final del proceso de regeneración del adsorbente, se produce cuando la unidad de PSA se encuentra a la presión más baja de la secuencia. El adsorbente se purga con hidrógeno de alta pureza (tomado de otro lecho en fase de despresurización en paralelo) a presión constante para regenerar aún más el lecho [12].

✓ Re-presurización.

El adsorbente se re-presuriza con hidrógeno antes de volver a la fase de adsorción. Esta corriente de hidrógeno puro se obtiene del lecho en el que se está produciendo la fase de ecualización o despresurización en paralelo [9]. Sin embargo, la presión de adsorción aún no ha sido alcanzada. Es necesario que una porción de la corriente de alimentación entre al fondo de este lecho permitiendo lograr alcanzar la presión de adsorción [9]. Una vez alcanzada la presión de adsorción, el ciclo se ha completado y el adsorbente está listo para el siguiente paso de adsorción.

Importancia del tiempo de ciclo.

Debido a que el proceso de PSA es una operación de tipo semiautomático, las dimensiones de una unidad de PSA, desde el punto de vista de volumen adsorbido o de adsorbente, está fijado por el tiempo de ciclo del proceso [12]. El tiempo de ciclo hace referencia al tiempo necesario para que un adsorbente complete todos los pasos que componen un ciclo.

No es posible establecer un tiempo constante para cada paso. Los tiempos propuestos para cada etapa dependen de las condiciones de operación, por tanto, no siempre son los mismos. La determinación del tiempo óptimo para cada fase del ciclo de PSA tiene un efecto directo sobre la carga contaminante de los adsorbentes y los costes de operación [12].

Parámetros de proceso

Los siguientes parámetros de proceso influyen en el diseño y el rendimiento de una unidad de PSA:

- Presión de alimentación y presión de gas de cola.
- Composición del gas de alimentación.
- Pureza requerida del producto.

El efecto de estos parámetros se analiza a continuación.

Presión de alimentación y presión del gas de cola.

La presión de alimentación o adsorción puede variar desde los 10 a los 40 bares. Esta presión es fijada por la presión de alimentación disponible en un proceso particular o por la especificación de presión requerida del producto. Generalmente es preferible una alta presión del gas de alimentación para obtener tasas de recuperación de hidrógeno mayores y menores costes de inversión; sin embargo, a mayor recuperación de hidrógeno menor es la pureza del producto obtenido [12]. La Figura 11 representa una relación entre las condiciones de pureza y recuperación de producto obtenido con la presión de la alimentación.

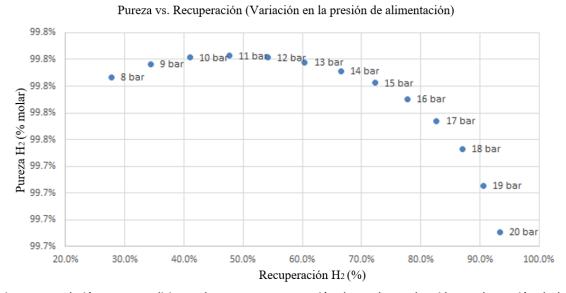


Figura 11. Relación entre condiciones de pureza y recuperación de producto obtenido con la presión de la alimentación

La pérdida de presión desde la corriente de alimentación a la corriente del producto recuperado es relativamente pequeña, esta corriente está disponible a una presión aproximadamente 0,5 bar más baja que la de la alimentación [11]. Por otro lado, las presiones del gas de cola pueden variar entre la atmosférica y 10 bar [12]. La presión del gas de cola es un factor determinante en el proceso de recuperación de hidrógeno. Cuanto menor sea la presión del gas de cola, mayor será la recuperación de hidrógeno posible, y menores serán los costes de inversión para una tasa de producto fija [12]. La influencia combinada de la presión de alimentación y la presión residual sobre la recuperación del producto se indica en la Figura 12.

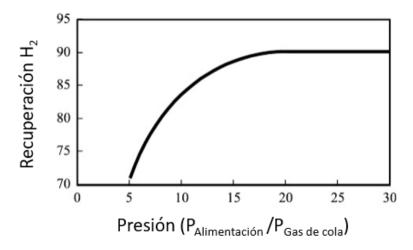


Figura 12. Efecto de la presión en la tasa de recuperación de hidrógeno [12]

> Composición del gas de alimentación.

En el proceso de PSA, el gas de alimentación puede contener una amplia variedad de impurezas (Tabla 4). La selección de un adsorbente, de acuerdo con sus propiedades de adsorción-regeneración respecto al componente que se pretende recuperar, fija el rendimiento del proceso [12]. En todos los casos, el porcentaje de impurezas en la corriente de alimentación afecta ligeramente al rendimiento del proceso. Habitualmente, cuando los gases de alimentación contienen menos del 55% en volumen de hidrógeno, no es rentable económicamente la recuperación de este mediante una unidad de PSA [11].

Tabla 4. Purezas habituales en la corriente de alimentación de una unidad PSA [12]

Componente	Reformado de vapor	Refinería off-gas	Planta de etileno off-gas	Planta de estireno off-gas	Gas de la combustión del coque
CO	X		X	X	X
CO_2	X			X	X
CH ₄	X	X	X	X	X
C2		X	X	X	X
\mathbb{C}_3		X			
C ₄		X			
O_2					X
N_2	X				X
NH ₃					X
H_2S					X
H_2O	X				X
BTX		X		X	X
Estireno				X	X
HCl		X			X

> Pureza requerida del producto.

Durante el proceso de PSA se pueden obtener corrientes de hidrógeno recuperado con elevada pureza. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, se pueden obtener mayores tasas de recuperación de producto y menores costes de operación si se reduce la pureza en el producto a recuperar.

Selección de un sistema PSA

Dos parámetros determinan la elección de un sistema PSA:

- La recuperación de hidrógeno.
- La capacidad de la unidad.

Las unidades de PSA de gran capacidad (más de 50.000 Nm³ / h de alimentación) normalmente están diseñadas para obtener tasas de recuperación de hidrógeno máxima, estas unidades requieren tres o más etapas de ecualización [12]. Por otro lado, las unidades PSA de capacidad reducida (menos de 5.000 Nm³ / h de alimentación) son normalmente sistemas de cuatro lechos. Debido a que el coste de una unidad de PSA aumenta con el número de ecualizaciones, las unidades de PSA de capacidad reducida deben diseñarse con una o dos etapas de ecualización para que sean procesos rentables económicamente, asumiendo así una pequeña pérdida de producto [12].

La Figura 13 se puede utilizar como una guía para seleccionar un sistema PSA en función de la relación entre las presiones de alimentación y de gas de cola con el caudal del gas de alimentación. Para seleccionar un sistema de recuperación de forma eficiente es necesario relacionar los costes de inversión con el caudal de producto recuperado obtenido, de este modo se podrá encontrar el sistema de recuperación de hidrógeno con el coste total más bajo [12].

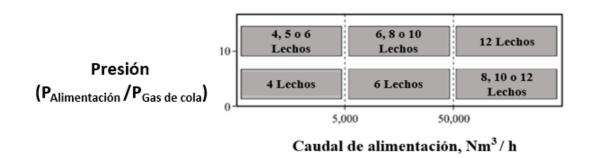


Figura 13. Guía selección de un sistema PSA [12]

Adsorbentes

Como se ha aludido anteriormente, la tasa de recuperación de hidrógeno y el coste final del sistema PSA dependen del rendimiento alcanzado por el adsorbente utilizado en el proceso. Los adsorbentes que componen los lechos de las unidades PSA se seleccionan en base a sus capacidades para eliminar componentes específicos de la corriente de alimentación [12]. Los adsorbentes se asignan en los diferentes lechos que componen la unidad, en cada uno de los lechos los diferentes adsorbentes se distribuyen en capas. Esta disposición permite eliminar impurezas de forma cromatográfica a medida que la alimentación avanza a lo largo de cada lecho [12].

La disposición de cada capa de adsorbentes se fija con el objetivo de eliminar los componentes más pesados en la parte inferior y los componentes más ligeros en la parte superior [12]. Para que se diga que el sistema está bien diseñado, los adsorbentes no se deben de saturar ni desactivar [12]. Sin embargo, una sobrecarga puede transportar los componentes pesados a las capas superiores de adsorbentes, en estos casos se dificulta el proceso de rechazo de las impurezas.

Para evitar estas circunstancias, a pesar de reducir ligeramente el caudal de producto recuperado, lo habitual es seleccionar en la fase de diseño de cada unidad PSA una carga de adsorbente que pueda soportar una proporción de componentes pesados superior a la esperada [12]. Este tipo de medidas preventivas proporciona protección a los adsorbentes aumentado así su tiempo de vida útil. Haciendo uso de un diseño meticuloso y técnicas de control, la vida útil del adsorbente en las unidades PSA de recuperación de hidrógeno puede superar los 20 años [12].

Fiabilidad y operación automática

El funcionamiento de la unidad PSA es completamente automático. Este proceso incluye arranque automático; control automático de la capacidad, pureza del producto y gas de cola, autoajuste, y ningún periodo de inactividad. Las características con importancia significativa para lograr el buen funcionamiento de una unidad PSA de hidrógeno son el control automático de la capacidad y de la pureza del producto y gas de cola. Seguidamente se discuten con más detalle estos aspectos.

Control de capacidad.

Debido a que el lecho adsorbente tiene una capacidad fija para adsorber impurezas, el funcionamiento a una capacidad reducida se optimiza aumentando el tiempo de ciclo para mantener una pureza constante del producto a velocidades de alimentación variables.

Control automático de la pureza del producto y gas de cola.

Independientemente de los cambios en la composición que pueda sufrir la corriente de alimentación de la unidad, la tecnología PSA permite obtener corrientes de producto recuperado a una concentración de impurezas fija. El objetivo es ajustar el tiempo de cada ciclo de tal modo que se puedan mantener las propiedades especificadas en la corriente de producto de forma independiente de las variaciones en la corriente de alimentación.

Un control automático de la pureza permite proteger el adsorbente de una sobrecarga de impurezas previniendo el hecho de que las moléculas que se pretenden separar puedan atravesar el lecho y salir combinadas junto a la corriente de producto recuperado. Esto permite que la unidad pueda operar de forma segura para una gran variedad de condiciones de la corriente de alimentación.

Descripción detallada del funcionamiento de una unidad PSA

Además, para ilustrar el funcionamiento de la unidad PSA más claramente, la Figura 14 muestra la evolución temporal de la presión en las cinco columnas durante cada sub-ciclo.

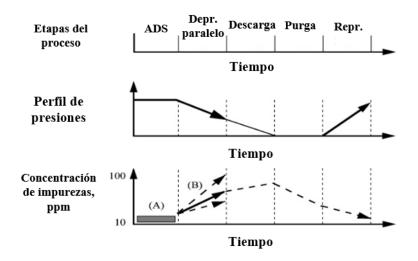


Figura 14. Control de la pureza del producto obtenido [12]

La secuencia de pasos que sigue cada lecho se puede seguir en la Figura 15. Se describe el intercambio de gas entre columnas en el primer sub-ciclo en los siguientes párrafos.

Símbolo	Re	Du	Ad	EQ1	EQ2	PP	P1&P2
Etapa	Re-presurización	Descarga	Adsorción	Ecualización	Ecualización	Preparación purga	Purga
Variación de presión (bar)	20,2 → 32,3	9,3→4,6	32,3	4,6→20,2	21,3→20,2	20,2→9,3	4,6

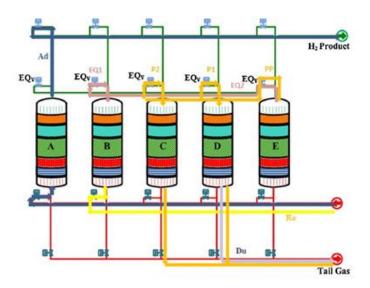


Figura 15. Diagrama simplificado de una unidad PSA [9]

Como se muestra en la Figura 15 y en la Figura 16, durante el primer sub-ciclo, el lecho "A" funciona como un lecho de adsorción. Por tanto, en el segundo tiempo del sub-ciclo, el lecho "B" funcionará como columna de adsorción. En consecuencia, la presión del lecho "B" debe aumentarse durante el primer sub-ciclo para la preparación de este lecho para el paso a adsorción en el segundo sub-ciclo [9].

Durante el primer sub-ciclo, el lecho "E", el último lecho que ha funcionado como una columna de adsorción en el último sub-ciclo, debe prepararse para el paso de purga, es decir, su presión debe disminuir [9]. La presión de los lechos "E" y "B" disminuye y aumenta hasta 20,2 bar, respectivamente, igualándose en este valor [9].

Después de aumentar la presión del lecho "B", este lecho aún no ha alcanzado la presión de adsorción, por tanto, una proporción de la corriente de alimentación entra al fondo de este lecho aumentando la presión de 20,2 bar a 32,3 bar (re-presurización) [9]. Finalmente, el lecho alcanza la presión de adsorción y está listo para para comenzar esta fase por completo.

Como se ilustra en la Figura 15, la presión del lecho "E" debe disminuir a 4,6 bar preparándose así para el paso de purga. Una parte de la caída de presión se realiza durante el paso de igualación de las presiones del lecho "A" y "E". El hidrógeno remanente del

lecho "E" entra por la parte superior de los lechos "C" y "D" para proceder al paso de purga [9]. En consecuencia, se ha conseguido reducir la presión del lecho "E" de 20,2 a 9,3 bar.

En el siguiente sub-ciclo el lecho "E" disminuye su presión hasta 4,6 bar mediante la descarga del hidrógeno remanente en el interior del lecho. Es necesario comentar que antes de purgar el lecho "D" por el "E" en el primer sub-ciclo, descargando el gas remanente en el lecho "D" al colector de gas de la cola, este lecho queda preparado para el paso de purga y su presión disminuye a 4,6 bar [9].

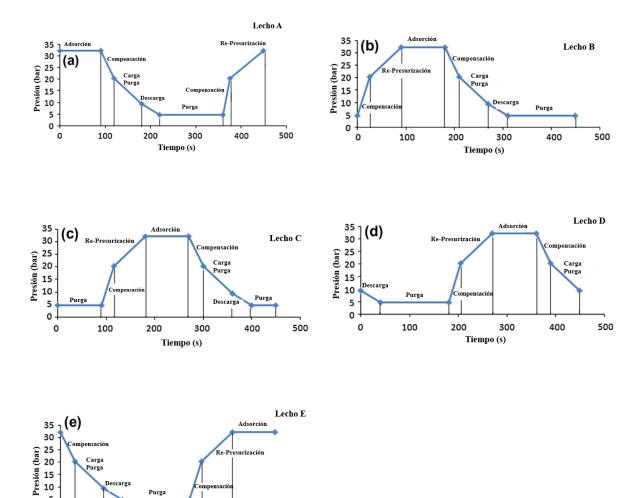


Figura 16. Evolución temporal de la presión en cada lecho de la unidad PSA [9]

500

Purga

200

300

400

100

5 0 0

A continuación, se va a incluir un pequeño estudio sobre los tipos de absorbentes que se podrían utilizar para la purificación de una corriente cuya composición es similar a la corriente de off-gas que se pretende recuperar en ILBOC. La Figura 17 muestra el esquema de la disposición de capas de adsorbentes en estas columnas.

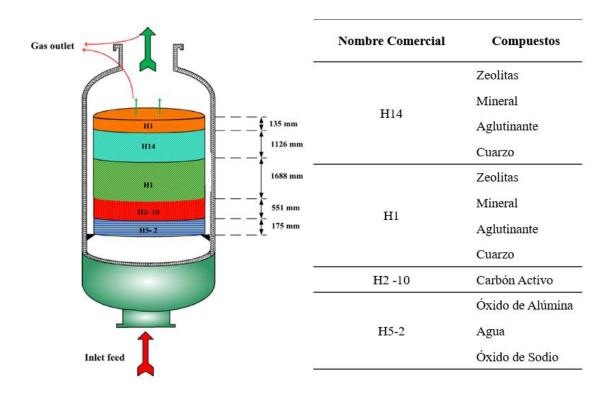


Figura 17. Propuesta de disposición de las capas de adsorbente en cada columna [9]

Debido a que se deben separar varios componentes de una mezcla de gases, es necesario utilizar diferentes tipos de adsorbentes para rellenar las columnas que componen la unidad de PSA. Una única clase de adsorbente no sería capaz de retener todas las sustancias químicas. Este es el caso particular de la separación de hidrógeno que se quiere efectuar en ILBOC.

En la Figura 17 se recogen algunos adsorbentes comerciales que podrían ser utilizados en la unidad PSA requerida por ILBOC. Cada lecho se llena con cinco capas de adsorbentes comerciales diferentes. Estos adsorbentes son diferentes en su composición. Por ejemplo, la zeolita es el componente principal de H1 y H14 mientras que el óxido de alúmina es el componente principal de H5-2.

Suele haber una disposición específica para estas cinco capas de adsorbentes. Así pues, el adsorbente H5-2, que suele estar en la entrada de alimentación, está seguido por una capa de carbón activo, H2-10 [9]. La primera capa de adsorbente (H5-2) funciona como una capa de protección y se usa para evitar la entrada de algunos componentes que desactivan el resto de adsorbentes [9]. La segunda capa adsorbente (H2-10), consiste en carbón activo (100%), que es un adsorbente económico que se usa para la adsorción de hidrocarburos [9].

La tercera, cuarta y quinta capa de adsorbentes (H1, H14 y H1, respectivamente), consisten principalmente en zeolitas, que son adsorbentes de elevado coste y de alto rendimiento para purificar el hidrógeno [9]. En consecuencia, debido al alto rendimiento de las zeolitas, este tipo de adsorbente se usa tres veces en cada columna. El adsorbente H14 es más económico que el H1 [9], por lo tanto, el uso de una capa de adsorbente H14 entre dos capas H1 en lugar de utilizar únicamente adsorbente H1 es más económico y no disminuye la eficacia de la adsorción.

No obstante, tanto el tipo de adsorbente empleado como su disposición en cada lecho pueden variar de un sistema a otro.

3.4.2. TECNOLOGÍA DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

La tecnología de membrana adaptada a la separación de mezclas gaseosas se compara con otras operaciones unitarias más tradicionales como pueden ser la destilación, absorción y adsorción [13]. Esta tecnología destaca por las optimizaciones en los materiales empleados en los diseños, por el perfeccionamiento de los diseños del módulo de membranas y por los avances en la ingeniería del proceso [13].

La recuperación de productos mediante la tecnología de membranas consigue concentrar beneficios ambientales y económicos respecto a otras técnicas de separación, como las mencionadas anteriormente. Esto permitió crear un nuevo mercado en el proceso de separación de gases mediante el uso de sistemas de membranas, pudiendo recuperarse productos de alto valor de corrientes de procesos industriales (por ejemplo, vapores orgánicos de corrientes de gases residuales o helio a partir de gas natural) [13]. Trabajando en los rangos apropiados de condiciones de operación, los sistemas de membranas consiguen alcanzar los requisitos de los procesos industriales específicos tales como el grado de pureza, la productividad y la demanda de energía [13].

Pese a que hace más de un siglo se tenía conocimiento del principio de difusión de gases y del transporte de masa a través de películas de polímeros, la tecnología de membranas a escala industrial en la separación de gases se ha empezado a adaptar solo en los últimos treinta años [13]. Las unidades de membranas ocupan superficies específicas relativamente pequeñas, no requieren cambios de fase durante el proceso y generalmente operan en condiciones continuas de estado estacionario [13]. Además, su simplicidad mecánica y su modularidad permiten un escalado fácil, dando como resultado una flexibilidad significativa.

Son de especial utilidad para compañías químicas, proveedores de gases industriales y refinerías de petróleo [2, 14]. Se han realizado numerosas investigaciones sobre diferentes tipos de polímeros que se pueden emplear para realizar separaciones específicas, aunque en este campo aún queda mucho trabajo que hacer [15]. Además, también se ha investigado sobre la implementación de métodos novedosos de preparación (haz de fibras huecas), permitiendo disminuir el espesor efectivo de la capa selectiva de la membrana consiguiendo el aumento de la velocidad de permeación y del área de superficie de la membrana dentro del módulo [16].

La Figura 18 muestra otros aspectos determinantes para el progreso de los sistemas de membranas. Destacan el progreso logrado en la ciencia de materiales (propiedades mejoradas y adaptadas de los materiales) y en el diseño de unidades de membrana (patrones más cercanos al modo de flujo en contracorriente ideal) [13].

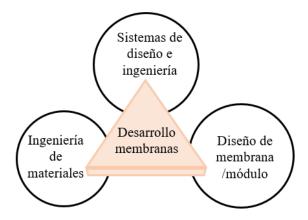


Figura 18. Aspectos claves para el progreso de los sistemas de membranas [13]

El proceso de separación de gases mediante tecnología de membranas está favorecido por la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, lo que permite separar los gases en virtud de las diferencias en solubilidad y difusividad de las especies que participan en el proceso [13]. Durante el proceso los gases de la separación se disuelven y difunden en la membrana polimérica generando un transporte de masa a través de la película [11].

Es determinante la selección del material que constituye la membrana, ya que este factor determina el rendimiento final del módulo de separación de gases. A continuación, se comentan los materiales más utilizados para la separación de hidrógeno de corrientes gaseosas:

Membranas poliméricas.

La productividad y la pureza de un material están vinculadas a la permeabilidad y a la selectividad, respectivamente. Además, estos dos últimos parámetros determinan el rendimiento de un material de membrana. Generalmente, los polímeros vidriosos resultan menos permeables y más selectivos, mientras que los polímeros de caucho son más permeables [13]. En numerosas aplicaciones, el material seleccionado para la membrana tiene que cumplir especificaciones relacionadas con la resistencia a la temperatura, la alta presión o la resistencia química [13].

Las membranas compuestas están constituidas por diferentes capas. Por lo general, una fina capa de polímero se aloja sobre varias capas de soportes porosos (habitualmente, los polímeros empleados en la capa superficial y en las capas de soporte son diferentes) [13, 14]. La capa superficial determina las características del proceso de separación y el soporte poroso únicamente aporta resistencia a la estructura, no teniendo ningún efecto sobre las propiedades de transporte de la membrana [13, 14].

Las membranas compuestas son más resistentes a la presencia de humedad en las corrientes de gas, consiguiendo evitar el paso de hidratación durante su procesado [13]. Hay que señalar que es posible aumentar el rendimiento de los diferentes materiales utilizados para la construcción de la membrana de forma independiente [13].

Membranas inorgánicas.

Las aleaciones basadas en paladio tienen una gran capacidad en los procesos de recuperación de hidrógeno, pero su elevado coste reduce su aplicación a una escala reducida [13]. Las zeolitas y el carbono pertenecen a tamices moleculares y son más selectivos que los polímeros para gases específicos debido a la importante contribución de la selectividad [13]. No obstante, las desventajas de estos materiales son la complejidad para fabricar películas delgadas exentas de defectos, el coste de fabricación y la escasa resistencia al envenenamiento.

Membranas de matriz mixta.

Las membranas de matriz mixta (MMM) consiguen aunar las ventajas de los materiales inorgánicos con las propiedades de los polímeros, permitiendo obtener rendimientos óptimos [13]. En este caso particular de membranas, los rellenos

inorgánicos se sitúan en el interior de la matriz polimérica. Los principales inconvenientes de esta disposición son la dispersión homogénea con un alto contenido de carga y la adhesión entre fases heterogéneas [13]. Sin embargo, la funcionalización de la superficie del relleno y el uso de aditivos pueden superar ambos inconvenientes.

Otro aspecto para destacar en las membranas de matriz mixta es su estabilidad a lo largo del tiempo. En algunos casos, la incorporación de relleno da como resultado una reducción de las propiedades de permeación de la membrana. La adición de este relleno tiene como objetivo controlar la relajación del polímero [13].

Algunos factores que hay que tener en cuenta durante el proceso de separación de gases mediante membranas son:

- ➤ Algunos polímeros vidriosos, en presencia de hidrocarburos condensables, gases ácidos (por ejemplo, CO₂) o variaciones de presión parcial o temperatura, reducen sus propiedades de selectividad, disminuyendo la capacidad de separación de la membrana [13].
- ➤ Se puede producir una disminución de la permeabilidad de la membrana como resultado del envejecimiento físico que sufren los polímeros [13]. La reticulación evita que el material se hinche en presencia de componentes agresivos y promueve la estabilidad química y térmica [13].
- ➤ La membrana estabilizada tiene una menor permeabilidad que la no tratada [13]. Sin embargo, las membranas estabilizadas o tratadas mantienen la integridad de la fibra y la fiabilidad del rendimiento durante mayores periodos de tiempo [13].

Principio de transporte de gases

El transporte de gas a través de membranas de polímero se rige por la expresión:

$$j_{i} = \frac{D_{i}K_{i}(p_{io} - p_{il})}{l}$$
 (1)

donde j_i es el flujo volumétrico expresado como [cm³ del componente i / cm² · segundos]; l es el espesor de la membrana, p_{io} es la presión parcial del componente i en el lado de alimentación, y p_{il} es la presión parcial del componente i en el lado del permeado [14]. El coeficiente de difusión, D_i , con unidades [cm² de polímero / segundos] refleja la movilidad de las moléculas individuales en el material de la membrana; el coeficiente de

absorción de gas, K_i , con unidades [cm³ del componente i / cm³ de polímero· atmósfera], refleja el número de moléculas disueltas en el material de la membrana [14].

El producto D_iK_i se puede escribir como P_i , que se denomina permeabilidad de la membrana, y es una medida de la capacidad de la membrana de permear el gas [14]. Los términos permeabilidad y selectividad se usan para definir el rendimiento de la membrana. La permeabilidad de un gas a través de una membrana polimérica se basa en la solubilidad del gas en el polímero, así como en la velocidad de difusión del gas a través de la membrana [14].

Para completar el proceso de permeación, el gas debe atravesar el material de la membrana mediante difusión molecular. Para ello, el gas debe disolverse en la membrana, difundir a través del espesor de la capa de membrana, y finalmente desorberse en la fase de permeado. La velocidad de difusión dentro del polímero es el factor limitante de la velocidad del flujo ya que la velocidad de disolución y desorción en la membrana es muy rápida [14].

Cada componente de un gas mixto tiene sus propios valores de velocidad de flujo o permeabilidad a través de la membrana. La mejor medida de la capacidad de una membrana para separar dos gases, i y j, es la relación de sus permeabilidades, $\alpha_{i/j}$, llamada selectividad a la membrana [14], que se puede escribir como:

$$\alpha_{i/j} = \frac{p_i}{p_j} = \begin{bmatrix} D_i \\ \overline{D_j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K_i \\ \overline{K_i} \end{bmatrix}$$
 (2)

La expresión D_i / D_j es la relación de los coeficientes de difusión de los dos gases y se puede ver como la selectividad de movilidad, que refleja los diferentes tamaños de las dos moléculas [14]. El cociente K_i / K_j es la relación de los coeficientes de absorción y se puede ver como la selectividad de absorción o solubilidad, que refleja la solubilidad relativa de los dos gases [14].

En los materiales poliméricos, las moléculas grandes interaccionan con una mayor cantidad de segmentos de la cadena del polímero que las moléculas de menor tamaño y como consecuencia el coeficiente de difusión se reduce a medida que aumenta el tamaño molecular [14]. Por lo tanto, la selectividad de la movilidad, D_i/D_j , siempre favorece la penetración de moléculas pequeñas sobre las grandes [14].

El coeficiente de absorción de los gases y vapores es una medida de la energía requerida para que el polímero absorba el gas. Este valor se incrementa al aumentar la condensabilidad del permeado. La relación de estos dos factores, absorción y condensabilidad, indica que el coeficiente de absorción aumenta con el tamaño molecular, ya que las moléculas de mayor tamaño son más condensables que las moléculas de tamaño reducido [14].

Como consecuencia, la selectividad de absorción, K_i / K_j , favorece la penetración de moléculas más grandes y condensables, como los vapores de hidrocarburos, sobre gases como el oxígeno y el nitrógeno [14]. Se puede deducir que los efectos del tamaño molecular sobre la movilidad y las selectividades de absorción son inversos. La selectividad de los pares de gases es diferente en los polímeros vítreos y de caucho como consecuencia de los efectos competitivos del término de selectividad de la movilidad y el término de selectividad de la absorción en la ecuación [14].

- ➤ En polímeros vidriosos, la rigidez de las cadenas de polímero implica que el término de selectividad de movilidad es el dominante. La permeabilidad disminuye a medida que aumenta el tamaño del permeado, y las moléculas pequeñas se impregnan de forma preferencial [14].
- ➤ En polímeros de caucho, el factor selectividad de absorción es dominante. La permeabilidad incrementa con el aumento del tamaño del permeado, y las moléculas grandes se impregnan preferentemente [14].

Modos de operación

El rendimiento de la membrana está fijado por la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, de modo que se puede afirmar que es la característica que más afecta al rendimiento de la misma. Cuanto mayor sea la diferencia de presión en el sistema, más flujo por área de superficie de la unidad estará disponible. Dos modos de operación se utilizan principalmente para imponer la fuerza impulsora en los sistemas de membranas [13]:

- Alta presión en el lado de alimentación y presión atmosférica en el lado del permeado.
- Lado de alimentación a presión atmosférica y permeado extraído a vacío.

Para aumentar la fuerza de impulsión del proceso se puede usar una combinación de ambos modos de operación. Una fuerza de impulsión elevada implica un mayor coste de energía para la compresión, pero una menor área superficial de la membrana [13]. Lo

ideal es buscar una situación de compromiso entre la energía requerida para llevar a cabo la operación y los costes de la membrana [13]. La eficiencia energética de la operación depende también de la concentración de la especie que se desea recuperar.

Dependiendo de las necesidades de cada proceso se pueden sugerir diferentes tipos de materiales de membranas [13, 15]. En aplicaciones donde una gran cantidad de una corriente tiene que ser recuperada, se recomienda el uso de un material de membrana muy permeable para reducir las necesidades de área de la membrana [13]. Por el contrario, si se requiere una alta pureza en una sola etapa, se tiene que usar un material altamente selectivo [13].

Es fundamental que el sistema cuente con una sección de pretratamiento de la alimentación para evitar el paso de partículas, aceites y vapores condensables a la sección de separación, es decir, a la membrana [13]. El pretratamiento puede llegar a consumir hasta el 40% del coste de separación total, pero permite operar la unidad de forma segura y correcta [13].

Configuraciones de la unidad de membranas

Dependiendo de las especificaciones del producto que se quiere permear, puede que sea necesaria la incorporación de varias etapas en el sistema de membranas. El diseño simple de una sola etapa puede no siempre alcanzar la pureza necesaria, por lo tanto, se puede lograr una mayor pureza del producto en procesos más complejos; estos requieren una recompresión entre etapas para refinar el permeado a baja presión [13].

Para lograr un compromiso óptimo entre la pureza y la recuperación del producto se utilizan sistemas en paralelo. Esta disposición de la unidad reduce de forma eficiente la capacidad manteniendo el rendimiento si la distribución de carga en cada módulo de membrana es correcta [13].

<u>Desarrollo del tipo de membrana empleada en el proyecto – Membranas poliméricas de</u> fibra hueca

Las membranas de fibra hueca son de especial interés en los procesos de separación de gases debido a que poseen una mayor superficie de separación, selectividad e inercia química que otro tipo de membranas, permitiendo lograr rendimientos aproximadamente treinta veces mayores [15]. Este tipo de membranas se utiliza ampliamente en muchas industrias de separación de gases.

Por ejemplo, se utiliza en la separación de O_2 / N_2 para enriquecimiento de oxígeno y generación de gases inertes; en la separación de H_2 / hidrocarburos para la recuperación de hidrógeno en refinería; en la separación de H_2 / CO para el ajuste de la relación de gas de síntesis; en la separación de H_2 / N_2 para gas de purga de amoníaco; en la separación de CO_2 / hidrocarburos para el tratamiento de gas ácido; en la separación de H_2 / hidrocarburos para deshidrogenación de gas natural; en la separación H_2S / hidrocloruro para tratamiento de gas ácido; en la separación de helio, etc [15].

La Tabla 5 recoge algunos de los polímeros que se han usado para la preparación de fibras huecas hasta el momento.

Tabla 5 . Lista de polímeros [15]

Lista de polímeros			
Celulosa de acetato	CA		
Polifluoruro de vinilideno	PVDF		
Poli (éter sulfonas)	PES		
Polibenzimidazol	PBI		
Polietilenimina	PEI		
Polipropileno	PP		
Polieteretercetona	PEK		
Polidimetilsiloxano	PDMS		
Poliacrilonitrilo	PAN		

Las membranas se componen de una matriz homogénea, habitualmente polimérica, a través de la cual los componentes de la corriente de alimentación se separan. La separación se produce como consecuencia de las diferentes velocidades de permeación de cada molécula a través de la membrana bajo un conjunto determinado de condiciones de fuerza impulsora, presión y gradientes de concentración.

Las membranas de fibra hueca están compuestas por diferentes capas que se fabrican en un proceso de extrusión. La eficiencia de separación, las tasas de permeación y la durabilidad mecánica de la membrana se optimizan mediante la selección de polímeros de alto rendimiento para cada capa. Los polímeros se clasifican por su temperatura de transición vítrea, donde los vidriosos tienen alta temperatura de transición vítrea, son fáciles de fabricar y son extremadamente duraderos en la separación de gases. Con pocas excepciones, todas las membranas para la separación de gases en la actualidad son polímeros vidriosos.

La disposición de las membranas puede ser muy variada, desde planas, enrolladas en espiral y hojas y tubos plisados. El módulo de membrana de fibra hueca (Figura 19), es

la forma más comercializada debido a que presenta un área de transferencia de gas extremadamente grande por unidad de volumen y especialmente por unidad de área de sección del módulo.

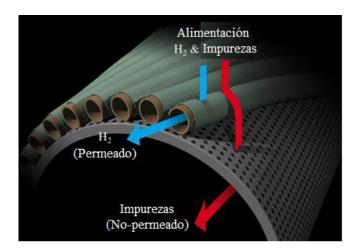


Figura 19. Módulo de membrana de fibra hueca [11]

El elemento básico del módulo es una fibra hueca de pequeño diámetro que contiene un material de permeado selectivo. Generalmente, cada módulo está constituido por cientos o miles de fibras huecas alineadas paralelamente entre sí y posicionadas dentro de una carcasa cilíndrica. Las fibras que se utilizan para construir dicho módulo tienen estructura asimétrica en las que el material forma una capa ultrafina que cubre completamente el área de transferencia de gas, es decir, la superficie externa generalmente cilíndrica de la fibra.

También se pueden fabricar fibras huecas con estructura compuesta. En este caso el material selectivo de permeado recubre una capa micro-porosa. La Figura 20 muestra la estructura de capas que componen las membranas de fibra hueca. Estas membranas compuestas están formadas por diferentes láminas que se agrupan en módulos de gran área para su uso en aplicaciones industriales.

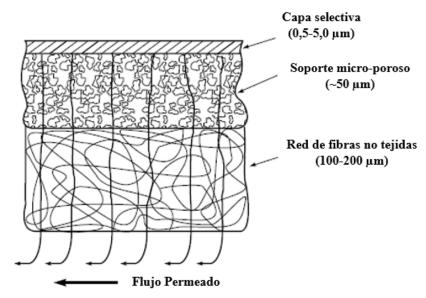


Figura 20 .Estructura de capas de una membrana de fibra hueca [14]

En la Figura 20 se puede distinguir una red de fibras no tejidas ni enlazadas que proporciona resistencia mecánica. Los poros de esta capa son demasiado grandes para ser recubiertos directamente con la capa selectiva [14]. En cambio, esta capa se recubre primero con una membrana de soporte de ultrafiltración micro-porosa. Esta membrana proporciona una superficie lisa la cual se puede revestir con una capa selectiva muy delgada. La permeabilidad de la capa micro-porosa suele ser de diez a mil veces mayor que la de la capa selectiva, por lo que la resistencia general al flujo sucede predominantemente en la capa selectiva [14].

Procesos de separación de membrana

Para cualquier proceso de separación, el punto de partida es la definición clara y detallada de las especificaciones del problema, junto con la velocidad de flujo de alimentación, la temperatura, la presión y la composición de la mezcla de alimentación como datos de entrada necesarios (Figura 21) [17].

La separación de una mezcla de gases por membranas se efectúa por las diferencias en las velocidades de permeación de diversos gases a través de la membrana polimérica. En el caso particular de la corriente *off*-gas obtenida en ILBOC, el componente más permeable es el hidrógeno. Será este elemento el que se enriquece en el lado del permeado de la membrana, mientras que el resto de los gases menos permeables (etano, propano y diversos hidrocarburos ligeros hasta C_5 y C_6) se enriquece en el lado de alimentación de la membrana.

El proceso de la membrana es continuo y produce corrientes permeadas y no permeadas con un caudal, presión y pureza constantes. Dependiendo del proceso, la presión de la alimentación puede variar de 14 a 175 kg / cm² (g) [17]. El permeado se produce a una presión más baja debido a la caída de presión que se produce a través de la membrana. Dependiendo de la aplicación, el objetivo del proceso de separación (datos de salida) puede ser:

- Alcanzar una pureza determinada de un compuesto, ya sea en el residuo (por ejemplo, producción de nitrógeno a partir de aire) o en el lado del permeado (por ejemplo, agua potable de agua de mar; o aire enriquecido en oxígeno) [17].
- ➤ Alcanzar una pureza y recuperación determinada del compuesto de interés (por ejemplo, purificación de hidrógeno, captura de carbono posterior a una combustión o tratamiento de solutos por nanofiltración con disolventes orgánicos) [17].
- ➤ Alcanzar una mayor selectividad global del proceso, como en el tratamiento del gas natural (contenido mínimo de CO₂ retenido y pérdidas mínimas de metano en el lado del permeado) o separaciones de hidrocarburos (por ejemplo, separación de propileno / propano) para productos petroquímicos [17].

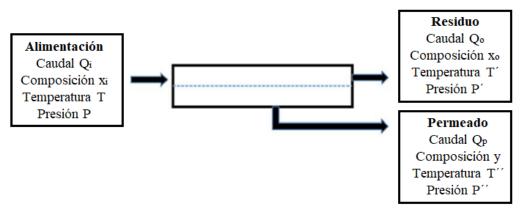


Figura 21. Descripción del proceso de separación por membranas [17]

Las membranas cuyo módulo es de gran diámetro (>300 cm) agrupan una mayor cantidad de superficie en menos acero, lo que significa un menor coste del sistema [2]. Los módulos de membrana (Figura 22), constan de más de un millón de fibras huecas individuales que se disponen en diseños tangenciales y contracorriente, lo que permite flexibilidad para reducir la caída de presión y las limitaciones de rendimiento [2]. Los paquetes están diseñados con fibra de alto rendimiento para permitir el funcionamiento a temperaturas elevadas y presiones extremas [2].



Figura 22. Módulo de membrana [2]

Los gases con una mayor velocidad de permeación (Figura 23), penetran a través de la membrana en el hueco interior y se canalizan hacia la corriente de permeado. Simultáneamente, los gases con menor velocidad de permeación fluyen alrededor de las fibras hacia la corriente de residuos. Como resultado, las fibras tienen la capacidad de separar selectivamente un gas rápido como el hidrógeno del monóxido de carbono, metano, hidrocarburos más pesados y otros gases más lentos.

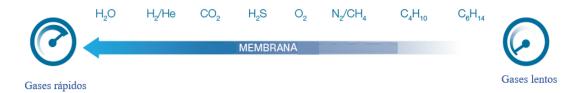


Figura 23 . Clasificación de gases en relación con su velocidad de permeación [2]

El proceso comienza enviando el gas de alimentación presurizado a un filtro coalescente para eliminar los contaminantes y proteger la fibra de la membrana de los aerosoles líquidos y las partículas (Figura 24) [2]. El gas de alimentación se precalienta antes de ingresar a las membranas. Estas membranas producen el permeado rico en hidrógeno y el residuo pobre en hidrógeno. La separación del permeado y el gas residual son impulsadas por la diferencia de presión parcial de hidrógeno entre el gas de alimentación y el gas permeado, así como por el material de polímero avanzado. Las membranas de fibra hueca no porosa permiten selectivamente que las moléculas más rápidas penetren en la pared de

la membrana mientras que las moléculas más voluminosas y más lentas permanecen en el lado de alta presión [2].

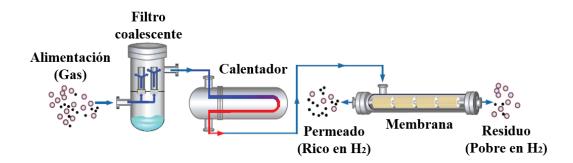


Figura 24. Descripción del proceso de separación por membranas [2]

El resultado es un sistema de recuperación de H₂ que permite alcanzar purezas de hasta el 98% y recuperaciones de hidrógeno de hasta el 90% (Figura 25) [2].

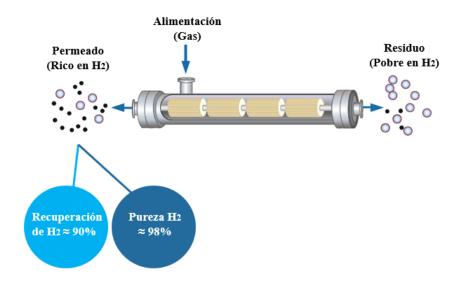


Figura 25. Corrientes obtenidas en el proceso de separación por membranas [2]

Como se observa en la Figura 26, el diseño modular permite un diseño compacto, siendo posible la expansión de la unidad mediante la adición de módulos. Estos módulos de membrana están orientados horizontalmente para facilitar la instalación y el mantenimiento [2].

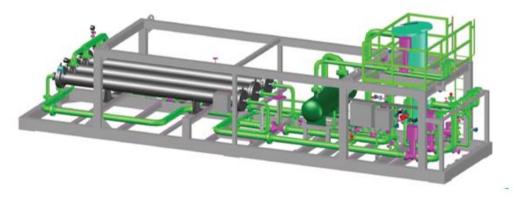


Figura 26 . Descripción del diseño industrial de un sistema de membranas [2]

3.4.3. RESUMEN Y COMPARACIÓN DE AMBAS TECNOLOGÍAS

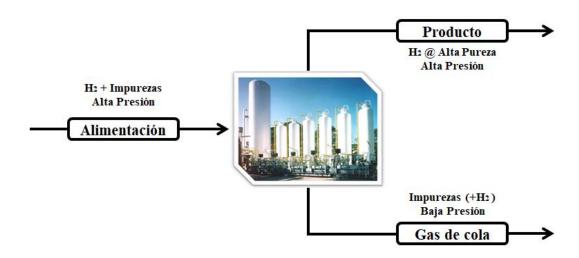


Figura 27. Tecnología PSA [11]

Tecnología PSA (Figura 27):

- > Adsorbentes de alto rendimiento.
- > Mayor recuperación de hidrógeno.
- Mayor capacidad.
- Mayor tasa de eliminación de impurezas.
- Ciclos rápidos.

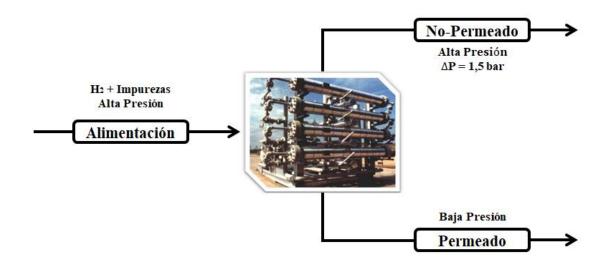


Figura 28 . Tecnología de separación por membranas [11]

Sistema de membranas (Figura 28):

- > Inversión de capital más reducida.
- Menores costes de instalación.
- Menores costes de operación.
- Unidades de una única etapa.
- > Simplicidad en la operación.

La selección de tecnología a utilizar para la recuperación y purificación de hidrógeno vendrá determinada por la aplicación específica. La Tabla 6 es una guía que permite comparar la unidad de PSA y la tecnología de membrana para el tratamiento de la corriente de *off-gas* obtenida en ILBOC.

Tabla 6. Comparación unidad PSA vS sistemas de membranas [11]

<u>Variables</u>	PSA	Sistema de Membranas	
Pureza del producto	99 – 99,99 % molar	Hasta el 98 % molar	
Eliminación de COx,	√	-	
H_2S, H_2O	,		
Alta presión del	✓	-	
producto	•		
Presión de alimentación	$< 70 \mathrm{kg/cm^2}$	Preferible > 70kg/cm ²	
Alimentación H ₂	Preferible > 50 %	Preferible > 70 % molar	
Anmentación 112	molar	Mínimo 15 % molar	
Recuperación H2	70 – 97%	70 – 90 %	

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIALES

Para la simulación de los procesos tras la implantación de un sistema de purificación de hidrógeno por PSA o por membranas se empleará el software Aspen HYSYS[®]. Se trata de una herramienta de simulación de procesos muy poderosa, que ha sido específicamente creada teniendo en cuenta la arquitectura del programa, el diseño de la interfaz, las capacidades ingenieriles y la operación interactiva.

Aspen HYSYS® es un sistema de modelado de procesos que está orientado a la industria de la ingeniería petroquímica. Algunas de sus funciones claves incluyen:

- Conjunto de herramientas para modelar todos los procesos de hidrocarburos.
- > Técnicas de gestión de ensayo.
- > Evaluación dinámica de modelos de procesos.

Aspen HYSYS[®] permite simular procesos en estado estacionario y dinámico, por ejemplo, procesos químicos, farmacéuticos, alimenticios, entre otros. Posee herramientas que permiten estimar las propiedades físicas, realizar balances de materia y energía, equilibrios líquido-vapor y la simulación de muchos equipos de ingeniería química.

Los parámetros de diseño como número de tubos de intercambiadores de calor, diámetro de la carcasa y número de platos de una columna de destilación no pueden ser calculados por HYSYS[®]. Es una herramienta que proporciona una simulación de un sistema que se describe con anterioridad. HYSYS[®] puede emplearse como herramienta de diseño, probando varias configuraciones del sistema para optimizarlo.

4.2. MÉTODOS

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo del proyecto es la optimización del uso del hidrógeno en la planta de ILBOC. Para ello, se va a evaluar la separación del hidrógeno de la corriente de *off-gas* procedente de los vapores de cabeza del stripper debido a su elevado contenido en este gas.

En el funcionamiento normal de la planta, la corriente *off-gas* se inyecta a la corriente de *fuel gas* que es utilizada para alimentar los hornos de la planta. En la Figura 29 se puede observar el esquema de la unidad de CDW instalada actualmente.

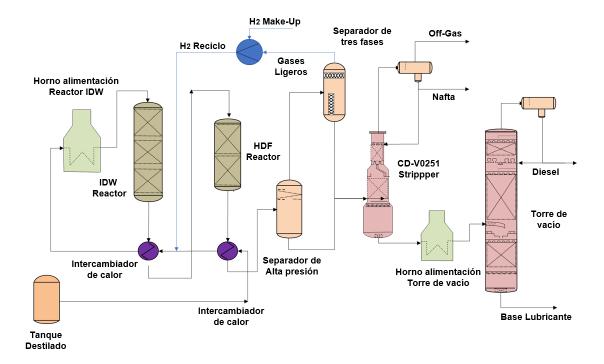


Figura 29. Esquema de la unidad CDW instalada actualmente

La modificación que se pretende implementar es la incorporación de una nueva unidad de recuperación y purificación de hidrógeno, para la posterior reutilización del hidrógeno recuperado. La idea planteada se puede visualizar en la Figura 30.

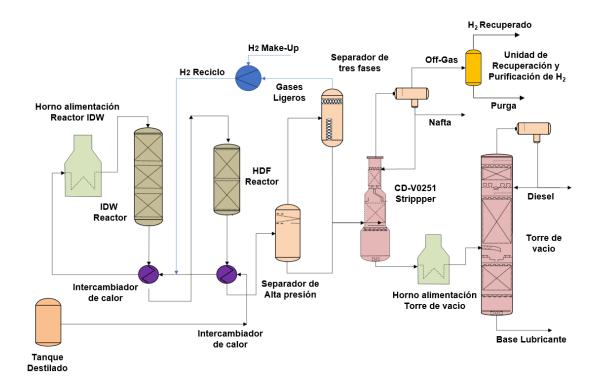


Figura 30. Esquema de la unidad CDW modificada

A continuación, se va a proceder a la descripción de la metodología empleada para evaluar la rentabilidad y viabilidad del proyecto. La Figura 31 resume las diferentes fases que componen el proyecto.

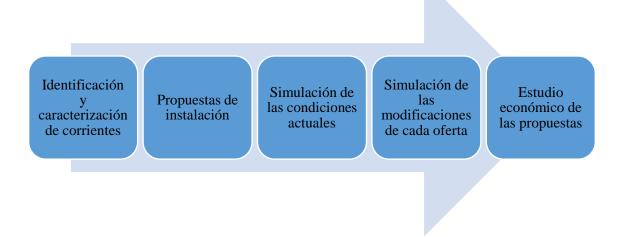


Figura 31. Esquema de las fases que constituyen el proyecto

Primero se han identificado las propiedades y composiciones medias tanto de la corriente a recuperar como de aquellas corrientes que son susceptibles a sufrir alguna alteración o modificación como consecuencia de la posible incorporación de una nueva unidad de recuperación y purificación de hidrógeno.

Una vez realizada esta identificación, se han valorado las distintas tecnologías disponibles en el mercado que mejor se adaptan al propósito de la empresa. Seguidamente, la compañía ILBOC ha facilitado las composiciones, propiedades y caudales de la corriente susceptible de ser recuperada a dos proveedores. Cada uno de estos proveedores ha realizado un presupuesto para la instalación de una unidad de recuperación y purificación de hidrógeno que se ajuste a las condiciones del proceso.

Como el objetivo es determinar la rentabilidad de la incorporación de una nueva unidad de recuperación y purificación de hidrógeno, lo primero que se ha ejecutado ha sido la simulación de las condiciones de planta actuales para cada uno de los distintos grados de bases lubricantes que ILBOC produce.

Para llevar a cabo la simulación se considera que:

- ➤ La alimentación de hidrógeno está formada por el hidrógeno de *make up* y el hidrógeno de la corriente de reciclo. Parte de este hidrógeno se consume en las reacciones que se producen durante el proceso y el resto se asume como pérdidas o fugas.
- Las pérdidas o fugas durante todo el proceso se asumen constantes.
- La corriente de hidrógeno de reacción es pura.

Se persigue realizar un balance de hidrógeno a partir de la simulación de la composición y propiedades de la corriente de hidrógeno de reciclo mediante la combinación del efluente de productos ligeros de la reacción y la corriente de hidrógeno de *make up* (Figura 32). De este balance se puede obtener la composición y propiedades de la corriente de *off-gas* para cada una de las bases que se producen en planta.

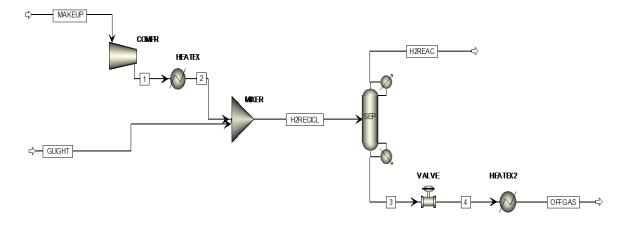


Figura 32 .Simulación de las condiciones actuales de planta

Actualmente, debido al elevado contenido de hidrógeno de la corriente *off-gas*, aproximadamente del 80%, el *off-gas* se inyecta a la corriente denominada *fuel gas* para alimentar los cuatro hornos instalados en la planta. A esta corriente de *fuel gas* se le incorpora un porcentaje de gas natural para conseguir el suficiente aporte de energía en los cuatro hornos.

Es importante determinar la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas* cuando la capacidad de la planta está al 100%. Así, posteriormente podremos cuantificar la variación de la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas* tras la incorporación de la unidad de recuperación y purificación de hidrógeno.

Conociendo el flujo másico y el poder calorífico de las corrientes de *off-gas* y *fuel gas*, se puede realizar un balance de energía y evaluar la proporción de *off-gas* y gas natural en la corriente de *fuel gas*.

$$(\dot{m} * PCI)_{Fuel\ Gas} = (\dot{m} * PCI)_{Off\ Gas} + (\dot{m} * PCI)_{Gas\ Natural}$$

donde:

m: Es el flujo másico, [kg/h].

PCI: Es el poder calorífico inferior, [MJ/kg].

Para ello, se ha realizado un estudio sobre el caudal de *off-gas* procedente de los vapores de la cabeza del *stripper* y de los caudales de *fuel gas* que alimenta cada horno, permitiéndonos conocer el flujo másico total de *fuel gas*.

Por otro lado, las composiciones de las corrientes de *off-gas* y *fuel gas* se obtienen mediante la realización de ensayos de laboratorio. A partir de las composiciones de cada corriente, se puede realizar una estimación teórica del poder calorífico de cada una de ellas haciendo uso de las siguientes fórmulas:

$$PCI_{j} = \sum \frac{PCI_{i} * MW_{i} * x_{ij}}{MW_{i}}$$
 (3)

$$MW_j = \sum MW_i * x_{ij}$$
 (4)

donde:

PCI_j: Es el poder calorífico inferior de la corriente *j*, [MJ/kg].

PCI_i: Es el poder calorífico inferior del componente *i* en la corriente *j*, [MJ/kg].

MW_i: Es el peso molecular del componente *i*, [kg/kmol].

MW_i: Es el peso molecular medio ponderado de la corriente j, [kg/kmol].

x_{ii}: Es la fracción molar del componente *i* en la corriente *j*.

De este modo se tienen todos los datos para aplicar el balance de energía y determinar la cantidad de gas natural en la corriente de *fuel gas*. Una vez conocidos el caudal de hidrógeno de *make up* y de gas natural, se puede hacer una valoración del consumo anual de ambas corrientes para la situación actual de la planta.

Finalizada la simulación de la situación actual de la planta, se procede a la simulación de cada una de las ofertas planteadas. Para cada una de ellas se evalúa:

- Las composiciones y propiedades de las corrientes de hidrógeno recuperado y de purga.
- Efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y posible cambio de la composición de la corriente de hidrógeno de reciclo.
- Recuperación de hidrógeno y consecuente reducción de consumo de hidrógeno de make up.
- Aumento de consumo de gas natural debido al incremento de la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas* como resultado de la reducción de la cantidad de hidrógeno en la corriente de purga que se mezcla con el *fuel gas*.

Para la simulación de ambas ofertas se realiza un balance de hidrógeno. En los dos casos la alimentación de la unidad de recuperación y purificación es la corriente de *off-gas*, cuyas composiciones y caudales han sido facilitados por ILBOC a cada una de las compañías.

El resultado de la simulación son dos corrientes, la de hidrógeno recuperado y la de purga (Figura 33). El objetivo es que las composiciones y caudales de cada una de estas corrientes se adapten a las condiciones especificadas en cada una de las ofertas propuestas, es decir, se simulan las condiciones de diseño de cada unidad de recuperación. Tras conseguir estas especificaciones, se volverá a realizar la misma simulación utilizando los caudales y composiciones de la situación actual de la planta. Así, se podrán obtener valores más realistas.

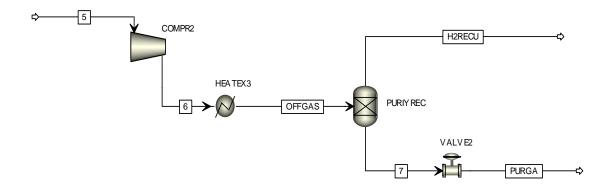


Figura 33 .Simulación de la unidad de recuperación y purificación de H2

A continuación, se simula el efecto de la combinación de la corriente de hidrógeno de *make up* e hidrógeno recuperado a la corriente de reciclo (Figura 34). Para ello se vuelve a realizar un balance de hidrógeno y se comprueba si la corriente de gas de reciclo mantiene las especificaciones necesarias para que pueda desarrollarse la actividad normal de la planta sin ninguna dificultad adicional.

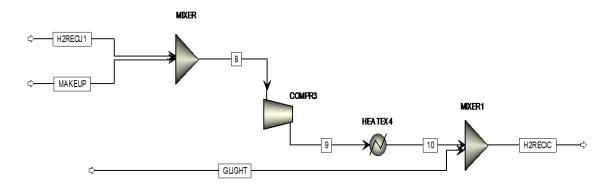


Figura 34 . Simulación de la combinación del H₂ make up y el H₂ recuperado

Del mismo modo, también hay que estudiar la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas*. Para ello hay que realizar el mismo balance de energía mencionado anteriormente. Al no modificarse la capacidad de funcionamiento de la planta, el consumo de *fuel gas* en los hornos no varía. Por tanto, únicamente hay que determinar la proporción de energía aportada por la nueva corriente de purga. En este caso, los caudales y composiciones se obtienen también de la simulación de la Figura 33.

La variación de la relación de la cantidad de gas natural en la corriente de *fuel gas* se debe a la reducción del contenido de hidrógeno en la nueva corriente de purga que se combina con la corriente de *fuel gas*. Como se puede observar en el Anexo II, de todos los compuestos que componen la corriente de *off-gas*, el de mayor poder calorífico es el

hidrógeno. Como consecuencia, para compensar la cantidad de energía aportada por el hidrógeno hay que aumentar la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas*.

Para finalizar se realiza un estudio económico en el que se evalúa:

- Reducción del consumo de la corriente de hidrógeno de *make up*.
- ➤ Incremento del consumo de *utilities*. Este sistema de recuperación estudiado aisladamente no llevaría asociado modificaciones relevantes en el consumo de *utilities*. Pero en el plano industrial, tiene impacto negativo en el consumo de algunas *utilities* como gas natural y electricidad debido a la integración energética que tiene la planta de ILBOC.
- Estimación económica del coste de la implantación del sistema de recuperación y purificación de hidrógeno. El coste final de la unidad de recuperación y purificación no incluye el coste adicional que supone la instrumentación ni el mantenimiento.
- ➤ Viabilidad económica y rentabilidad global del proyecto.
- > Selección de la tecnología que mejor se adapte al objetivo de la empresa.

A pesar de que no puedan ser nombrados por aspectos de confidencialidad, en el estudio económico se valoran:

- Las horas de producción de cada base lubricante, para considerar las variaciones en las composiciones y caudales de la corriente de *off-gas* que alimenta a la unidad de recuperación y purificación de hidrógeno.
- Los precios del hidrógeno de *make up* y del gas natural que se utilizan están fijados en acuerdos que ILBOC tiene con sus proveedores. Se asume que el coste del hidrógeno es superior que el del gas natural para que el planteamiento del proyecto tenga coherencia.

Seguidamente se va a realizar un ejemplo numérico del procedimiento para el desarrollo del proyecto. El caso que se va a estudiar es cuando la planta opera a una capacidad del 100% y está produciendo base lubricante 70N. Cabe destacar que, para realizar el estudio económico, se hará uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 70N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

El primer paso es simular las condiciones actuales del caso de estudio. Como se ha explicado anteriormente se va a realizar un balance de hidrógeno a partir de la simulación de la composición y propiedades de la corriente de hidrógeno de reciclo mediante la combinación del efluente de productos ligeros de la reacción y la corriente de hidrógeno de *make up*.

De este balance se puede obtener la composición y propiedades de la corriente de *off-gas* para cada una de las bases que se producen en planta. La Tabla 7 recoge el caudal de hidrógeno de *make up* necesario para la producción de la base lubricante 70N.

Tabla 7 . Caudal de *make up* necesario durante a producción de base lubricante 70N

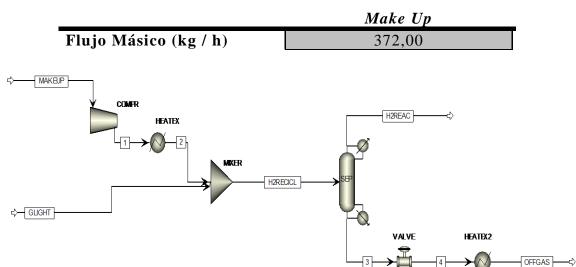


Figura 35 . Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base lubricante 70N

Tras la simulación de las condiciones actuales de planta se obtienen las composiciones y caudales de las corrientes de H₂ de reciclo, H₂ de reacción y *off-gas*. La Tabla 8 muestra las composiciones obtenidas en la simulación de la Figura 35 de cada una de las corrientes mencionadas.

Tabla 8 . Resultados de la simulación de la Figura 35

% Molar	H ₂ Reciclo	H2 Reacción	Off-Gas
Hidrógeno	97,03	100,00	80,93
Propano	0,75	0,00	4,84
Isobutano	0,48	0,00	3,08
n-Butano	0,56	0,00	3,58
Etano	0,24	0,00	1,54
Isopentano	0,26	0,00	1,67
n-Pentano	0,35	0,00	2,25
Nitrógeno	0,08	0,00	0,54
Metano	0,24	0,00	1,57

Para determinar la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas* se realiza un balance de energía. Previamente necesitamos obtener el flujo másico y el poder calorífico de las corrientes de *off-gas* y *fuel gas*.

Energía
$$Fuel\ Gas$$
 = Energía Off - Gas + Energía $Gas\ Natural$ (\dot{m} * PCI) $_{Fuel\ Gas}$ = (\dot{m} * PCI) $_{Off\ Gas}$ + (\dot{m} * PCI) $_{Gas\ Natural}$

El flujo másico de la corriente de *off-gas* es un dato obtenido en la simulación de la Figura 35 y se recoge en la Tabla 9.

Tabla 9. Caudal corriente off-gas para la producción de base lubricante 70N

	Off-Gas
Flujo Másico (kg / h)	1039,99
Flujo Molar (kmol / h)	91,78

Aplicando las ecuaciones (3) y (4) se calcula el poder calorífico inferior de la corriente off-gas.

$$PCI_{j} = \sum \frac{PCI_{i} * MW_{i} * x_{ij}}{MW_{i}}$$
 (3)

$$MW_j = \sum MW_i * x_{ij}$$
 (4)

$$\begin{split} & \text{PCI}_{Off-Gas} = \frac{\text{PCI}_{\text{H}_2} * \text{MW}_{\text{H}_2} * \text{x}_{\text{H}_2}}{\text{MW}_{Off-Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{Propano}} * \text{MW}_{\text{Propano}} * \text{x}_{\text{Propano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \\ & + \frac{\text{PCI}_{\text{Isobutano}} * \text{MW}_{\text{Isobutano}} * \text{x}_{\text{Isobutano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{n-Butano}} * \text{MW}_{\text{n-Butano}} * \text{x}_{\text{n-Butano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \\ & + \frac{\text{PCI}_{\text{Etano}} * \text{MW}_{\text{Etano}} * \text{x}_{\text{Etano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{Isopentano}} * \text{MW}_{\text{Isopentano}} * \text{x}_{\text{Isopentano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \\ & + \frac{\text{PCI}_{\text{n-Pentano}} * \text{MW}_{\text{n-Pentano}} * \text{x}_{\text{n-Pentano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{N}_2} * \text{MW}_{\text{N}_2} * \text{x}_{\text{N}_2}}{\text{MW}_{off-Gas}} + \\ & + \frac{\text{PCI}_{\text{Metano}} * \text{MW}_{\text{Metano}} * \text{x}_{\text{Metano}}}{\text{MW}_{off-Gas}} \end{split}$$

En la expresión anterior, el único dato que falta por calcular es el peso molecular de la corriente *off-gas*, el resto de los valores se pueden obtener en la Tabla 8 y el Anexo II. Aplicando la ecuación (4) se obtiene el peso molecular de la corriente *off-gas*.

$$\begin{split} \mathsf{MW}_{Off-gas} &= \; \mathsf{MW}_{\mathsf{H}_2} * \mathsf{x}_{\mathsf{H}_2} \; + \; \mathsf{MW}_{\mathsf{Propano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{Propano}} + \; \mathsf{MW}_{\mathsf{Isobutano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{Isobutano}} \; + \\ &+ \mathsf{MW}_{\mathsf{n-Butano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{n-Butano}} + \; \mathsf{MW}_{\mathsf{Etano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{Etano}} \; + \; \mathsf{MW}_{\mathsf{Isopentano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{Isopentano}} \; + \\ &+ \; \mathsf{MW}_{\mathsf{n-Pentano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{n-Pentano}} \; + \; \mathsf{MW}_{\mathsf{N}_2} * \mathsf{x}_{\mathsf{N}_2} \; + \; \mathsf{MW}_{\mathsf{Metano}} * \mathsf{x}_{\mathsf{Metano}} \end{split}$$

Los resultados de las ecuaciones (3) y (4) están recogidos en la Tabla 10.

Tabla 10 .Propiedades de la corriente off-gas

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ / kg)	54,70
Peso Molecular (g / mol)	11,33

Con el flujo másico y el poder calorífico calculados se puede determinar la cantidad de energía que la corriente de *off-gas* aporta a la corriente de *fuel gas*.

Energía
$$Off$$
- $Gas = (\dot{m} * PCI) off Gas$

Energía
$$Off - Gas = 1039,99 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 54,70 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \times \frac{239,006 \text{ kWh}}{860,421 \text{ MJ}} = 15802,08 \frac{\text{kWh}}{\text{h}}$$

A continuación, se realiza un estudio sobre los caudales de *fuel gas* que alimentan cada horno, permitiendo conocer el flujo másico total de *fuel gas*. En la Tabla 11 se recogen los datos de los caudales de *fuel gas* que alimentan cada horno. En el caso de la corriente de *fuel gas*, las composiciones se obtienen mediante la realización de ensayos de laboratorio. Para el ejemplo que se está realizando la composición de la corriente de *fuel gas* queda recogido en la Tabla 12.

Tabla 11 . Caudal de fuel gas consumido en cada horno

Fauino	Equipo Caudal Fuel Gas Consumido: Gas		
Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h
Horno-1	1085,51	48,46	629,99
Horno-2	404,40	18,05	234,70
Horno-3	588,65	26,28	341,63
Horno-4	370,64	16,55	215,11
Total	2449,20	109,34	1421,44

Descripción	Unidades	Datos
Etano	%mol	2,43
Propano	%mol	2,98
C5 C6	%mol	2,51
Metano	%mol	19,63
Dióxido de Carbono	%mol	0,20
Hidrógeno	%mol	65,14
Isobutano	%mol	1,98
Isopentano	%mol	0,96
n-Butano	%mol	2,25
Nitrógeno	%mol	0,70
n-Pentano	%mol	1,24

Tabla 12. Composición de la corriente de fuel gas

A partir de las composiciones de la Tabla 12 se calcula teóricamente el poder calorífico y peso molecular de esta corriente. Igual que hemos hecho anteriormente, hacemos uso de las ecuaciones (3) y (4).

$$\begin{split} \text{PCI}_{Fuel\ Gas} &= \frac{\text{PCI}_{\text{Etano}} * \text{MW}_{\text{Etano}} * \text{X}_{\text{Etano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{Propano}} * \text{MW}_{\text{Propano}} * \text{X}_{\text{Propano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \\ &+ \frac{\text{PCI}_{\text{Metano}} * \text{MW}_{\text{Metano}} * \text{X}_{\text{Metano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{C}_5\ \text{C}_6+} * \text{MW}_{\text{C}_5\ \text{C}_6} * \text{X}_{\text{C}_5\ \text{C}_6}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \\ &+ \frac{\text{PCI}_{\text{CO}_2} * \text{MW}_{\text{CO}_2} * \text{X}_{\text{CO}_2}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{H}_2} * \text{MW}_{\text{H}_2} * \text{X}_{\text{H}_2}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \\ &+ \frac{\text{PCI}_{\text{Isobutano}} * \text{MW}_{\text{Isobutano}} * \text{X}_{\text{Isobutano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{Isopentano}} * \text{MW}_{\text{Isopentano}} * \text{X}_{\text{Isopentano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \\ &+ \frac{\text{PCI}_{\text{n-Butano}} * \text{MW}_{\text{n-Butano}} * \text{X}_{\text{n-Butano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \frac{\text{PCI}_{\text{N}_2} * \text{MW}_{\text{N}_2} * \text{X}_{\text{N}_2}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} + \\ &+ \frac{\text{PCI}_{\text{n-Pentano}} * \text{MW}_{\text{n-Pentano}} * \text{X}_{\text{n-Pentano}}}{\text{MW}_{Fuel\ Gas}} \end{split}$$

El único dato que falta por determinar es el peso molecular del fuel gas, el resto de los datos se pueden obtener en la Tabla 12 y Anexo II.

$$\begin{split} \text{MW}_{Fuel\,Gas} = & \text{MW}_{\text{Etano}} * \text{x}_{\text{Etano}} + \text{MW}_{\text{Propano}} * \text{x}_{\text{Propano}} + \text{MW}_{\text{Metano}} * \text{x}_{\text{Metano}} + \\ & + \text{MW}_{\text{C}_5\,\text{C}_6} * \text{x}_{\text{C}_5\,\text{C}_6} + \text{MW}_{\text{CO}_2} * \text{x}_{\text{CO}_2} + \text{MW}_{\text{H}_2} * \text{x}_{\text{H}_2} + \\ & + \text{MW}_{\text{Isobutano}} * \text{x}_{\text{Isobutano}} + \text{MW}_{\text{Isopentano}} * \text{x}_{\text{Isopentano}} + \text{MW}_{\text{n-Butano}} * \text{x}_{\text{n-Butano}} + \\ & + \text{MW}_{\text{N}_2} * \text{x}_{\text{N}_2} + \text{MW}_{\text{n-Pentano}} * \text{x}_{\text{n-Pentano}} \end{split}$$

Los resultados de las ecuaciones (3) y (4) están recogidos en la Tabla 13.

Tabla 13 . Propiedades de la corriente de fuel gas

	Fuel Gas
Poder calorífico (MJ / kg)	53,27
Peso Molecular (g / mol)	13,00

Por tanto, la cantidad total de energía que es suministrada a los cuatro hornos es:

Energía
$$Fuel\ Gas = (\dot{m} * PCI)_{Fuel\ Gas}$$

Energía Fuel Gas = 1421,44
$$\frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 53,27 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \times \frac{239,006 \text{ kWh}}{860,421 \text{ MJ}} = 21028,35 \frac{\text{kWh}}{\text{h}}$$

Una vez conocidas la cantidad de energía que contiene la corriente de *fuel gas* y la aportación de energía de la corriente *off-gas*, aplicando el balance de energía se obtiene la energía aportada por el gas natural.

$$(\dot{m} * PCI)_{Gas\ Natural} = (\dot{m} * PCI)_{Fuel\ Gas} - (\dot{m} * PCI)_{Off\ Gas}$$

Energía Gas Natural = 21028,35
$$\frac{\text{kWh}}{\text{h}}$$
 - 15802,08 $\frac{\text{kWh}}{\text{h}}$ = 5226,27 $\frac{\text{kWh}}{\text{h}}$

Finalmente se realiza un estudio económico en el que se cuantifica el consumo anual de la corriente de *make up* y de gas natural. La Tabla 13 y Tabla 14 recogen los costes anuales del consumo de gas natural y *make up*, respectivamente.

Tabla 14. Estudio económico del consumo de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	5529,27
Consumo (Nm ³ /h)	54875,78
Coste (€ / año)	221.677,26

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

Tabla 15 .Estudio económico del consumo de H2 make up

	Make Up
Consumo (kg/h)	372,00
Coste (€/año)	783.594,34

Por tanto, se puede determinar que el coste anual del consumo total de hidrógeno de *make up* y gas natural cuando la capacidad de la planta es del 100% y durante la producción de base lubricante 70N, alcanza el valor de **1.005.271,60** €/**año.**

Una vez conocidas las condiciones de la situación actual de la planta, vamos a proceder a la simulación de una unidad de recuperación y purificación de hidrógeno (Figura 36). En este caso suponemos que la tasa de recuperación de hidrógeno es del 82% y la corriente recuperada alcanza una pureza del 99,99% molar en hidrógeno.

Lo primero es realizar una simulación en la que se obtengan, para la corriente de hidrógeno recuperado y purga, las especificaciones de composición y caudales que determine la oferta. Una vez conseguido este propósito, se introduce como alimentación la composición y caudal de la corriente de *off-gas* obtenida en la simulación de las condiciones actuales de planta. La Tabla 16 resume los datos de la corriente *off-gas* obtenidos en la simulación de la Figura 35.

Tabla 16. Propiedades y caudal de la corriente off-gas de la simulación de la Figura 35

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ / kg)	54,7
Peso Molecular (g / mol)	11,33
Flujo Másico (kg / h)	1039,99
Flujo Molar (kmol / h)	91,78

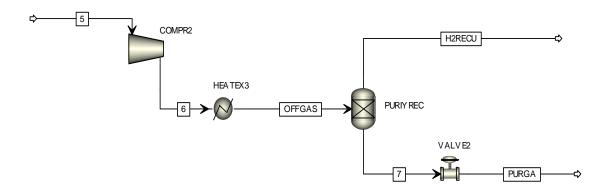


Figura 36 . Simulación de la unidad de recuperación y purificación de H_2 durante la producción de base lubricante 70N

En la Tabla 16 se puede observar las composiciones y los caudales obtenidos en la simulación de la Figura 36.

	Fracción Molar (%)		Flujo Másico (kg/h)			
	Off-Gas	\mathbf{H}_2	Purga	Off-Gas	\mathbf{H}_{2}	Purga
]	Recuperad	0		Recuperado	•
Hidrógeno	80,93	100,00	43,32	149,74	122,79	26,95
Propano	4,84	0,00	14,37	195,82	0,20	195,62
Isobutano	3,08	0,00	9,17	164,52	0,00	164,52
n-Butano	3,58	0,00	10,66	191,19	0,00	191,19
Etano	1,54	0,00	4,57	42,39	0,00	42,39
Isopentano	1,67	0,00	4,96	110,39	0,00	110,39
n-Pentano	2,25	0,00	6,69	149,02	0,00	149,02
Nitrógeno	0,54	0,00	1,59	13,78	0,00	13,78
Metano	1,57	0,00	4,67	23,14	0,00	23,14
Total	100,00	100,00	100,00	1039,99	122,98	917,01

Tabla 17 . Caudales y composiciones obtenidas en la simulación de la Figura 36

Del mismo modo que se ha hecho en los casos anteriores, se calcula el poder calorífico de la corriente de purga para conocer la cantidad de energía que aporta a la corriente de *fuel gas*, aplicando las ecuaciones (3) y (4).

$$\begin{split} PCI_{Purga} &= \frac{PCI_{H_2} * MW_{H_2} * x_{H_2}}{MW_{Purga}} + \frac{PCI_{Propano} * MW_{Propano} * x_{Propano}}{MW_{Purga}} + \\ &+ \frac{PCI_{Isobutano} * MW_{Isobutano} * x_{Isobutano}}{MW_{Purga}} + \frac{PCI_{n-Butano} * MW_{n-Butano} * x_{n-Butano}}{MW_{Purga}} + \\ &+ \frac{PCI_{Etano} * MW_{Etano} * x_{Etano}}{MW_{Purga}} + \frac{PCI_{Isopentano} * MW_{Isopentano} * x_{Isopentano}}{MW_{Purga}} + \\ &+ \frac{PCI_{n-Pentano} * MW_{n-Pentano} * x_{n-Pentano}}{MW_{Purga}} + \frac{PCI_{N_2} * MW_{N_2} * x_{N_2}}{MW_{Purga}} + \\ &+ \frac{PCI_{Metano} * MW_{Metano} * x_{Metano}}{MW_{Purga}} \end{split}$$

Seguidamente se calcula el peso molecular de la corriente de purga. El resto de los datos se pueden obtener en la Tabla 17 y Anexo II.

$$\begin{split} MW_{Purga} &= MW_{H_2} * x_{H_2} + MW_{Propano} * x_{Propano} + MW_{Isobutano} * x_{Isobutano} + \\ &+ MW_{n-Butano} * x_{n-Butano} + MW_{Etano} * x_{Etano} + MW_{Isopentano} * x_{Isopentano} + \\ &+ MW_{n-Pentano} * x_{n-Pentano} + MW_{N_2} * x_{N_2} + MW_{Metano} * x_{Metano} \end{split}$$

Los resultados al sustituir en las ecuaciones (3) y (4) están recogidos en la Tabla 18.

Tabla 18. Propiedades de la corriente de purga

	Purga
Poder calorífico (MJ/kg)	45,79
Peso Molecular (g/mol)	27,87

Una vez conocido el poder calorífico y el flujo másico de la corriente de purga se obtiene la aportación de energía de la corriente de purga a la corriente de *fuel gas*.

Energía Purga =
$$(\dot{m} * PCI)_{Purga}$$

Energía Purga = 915,01
$$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$$
 x 45,79 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ x $\frac{239,006 \text{ kWh}}{860,421 \text{ MJ}}$ = 11663,44 $\frac{\text{kWh}}{\text{h}}$

Como la planta sigue operando a la misma capacidad, la cantidad de energía requerida para el correcto funcionamiento de los hornos permanece constante. Esto significa que el aporte de energía de la corriente de *fuel gas* no varía. De este modo, haciendo un balance de energía podemos obtener la cantidad de energía que tiene que ser aportada por el gas natural en este caso.

Energía Gas Natural = Energía Fuel Gas - Energía Purga

$$(\dot{m} * PCI)_{Gas\ Natural} = (\dot{m} * PCI)_{Fuel\ Gas} - (\dot{m} * PCI)_{Purga}$$

Energía Gas Natural = 21028,35
$$\frac{kWh}{h}$$
 - 1663,44 $\frac{kWh}{h}$ = 9364,91 $\frac{kWh}{h}$

Finalmente se realiza un estudio económico de la nueva situación para valorar la viabilidad del proyecto. La Tabla 19 y Tabla 20 recogen el coste anual del consumo de gas natural y *make up*, respectivamente.

Tabla 19. Estudio económico del consumo de gas natural tras la instalación de una unidad de recuperación de H2

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh /Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	9364,91
Consumo (Nm ³ /h)	98331,55
Coste (€ / año)	397.221,99

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

Tabla 20. Estudio económico del consumo de H2 make up tras la instalación de una unidad de recuperación de H2

	Make Up
Consumo (kg/h)	249,00
Coste (€/año)	524.544,79

Por tanto, tras la instalación de una unidad de recuperación y purificación de hidrógeno y manteniendo la capacidad de la planta al 100%, se puede determinar que el coste anual

del consumo total de hidrógeno de *make up* y gas natural se ve reducido a **921.766,79** € / **año**. Como se observa, la partida de gas natural se incrementa, pero la de hidrógeno se reduce.

Al ser un ejemplo, en el estudio económico únicamente se ha valorado la variación de los consumos de hidrógeno de *make up* y gas natural. La diferencia de la simulación de las condiciones actuales y las condiciones tras la instalación de la nueva unidad de recuperación y purificación generan un ahorro de 83.504,81 € / año.

Se procedería del mismo modo para la segunda alternativa de tratamiento de la oferta "B" y para el resto de las bases lubricantes producidas (100N y 150N).

5. RESULTADOS

A continuación, se va a proceder al desarrollo del método descrito para el estudio de este proyecto. Las fases que se van a incluir en este este apartado son:

- > Identificación de corrientes.
- > Propuestas de instalación.
- > Simulación de las condiciones actuales de planta.
- > Simulación de las propuestas técnicas.
- > Estudio económico de cada una de las propuestas de instalación.

5.1. IDENTIFICACIÓN DE CORRIENTES

En este apartado se van a identificar y definir las corrientes de planta que tienen una importancia significativa en la valoración de la posible instalación de una unidad de purificación o recuperación de hidrógeno en la planta de ILBOC.

Estas corrientes son:

- Corriente make up: corriente de hidrógeno cuya pureza debe ser superior al 99,9% molar.
- ➤ Hidrógeno de reciclo: corriente con elevado contenido en hidrógeno procedente de la combinación del efluente de productos ligeros de reacción y la corriente de hidrógeno de *make up*. Su contenido en hidrógeno tiene que ser mayor del 96% molar.
- ➤ Corriente *off-gas*: corriente con subproductos ligeros procedente de los vapores de cabeza del producto del *stripper* cuya composición principal es hidrógeno, etano, propano y diversos hidrocarburos ligeros hasta C₅ o C₆.
- Corriente *fuel gas*: corriente que se utiliza como combustible para los hornos de planta. Es una combinación de gas natural y de la corriente *off-gas*.

La identificación de las corrientes se va a realizar para cada uno de los grados de bases lubricantes que se producen actualmente en planta, 70N, 100N y 150N. Para cada una de estas corrientes se va a estudiar su temperatura, presión, caudal y composición.

Grado	70N
CDW Capacidad de producción	100,69 %
Fecha	16/08/2017

Las Tabla 21, Tabla 22, Tabla 23 y Tabla 24 recogen las propiedades y composiciones de las corrientes de *make up*, reciclo, *off-gas* y *fuel gas*, respectivamente, durante la producción de base lubricante 70N.

Tabla 21. Propiedades y composición de la corriente de make up durante la producción de base lubricante 70N

Composición	Unidad	Datos
C ₅ C ₆	% mol	0,49
Hidrógeno	% mol	99,51
Temperatura	°C	80,00
Presión	kg/cm^2 (g)	25,00
Caudal	kg/h	366,97

Tabla 22. Propiedades y composición de la corriente de reciclo durante la producción de base lubricante 70N

Composición	Unidad	Datos
Etano	%mol	0,32
Propano	%mol	0,53
C5 C6	%mol	0,70
Metano	%mol	0,70
Hidrógeno	%mol	96,66
Isobutano	%mol	0,28
n-Butano	%mol	0,28
Nitrógeno	%mol	0,53
H_2S	ppm	10,00
Temperatura	°C	146,46
Presión	kg/cm ² (g)	174,14
Caudal	Nm ³ /h	44248,00

Tabla 23. Propiedades y composición de la corriente de off-gas durante la producción de base lubricante 70N

Composición	Unidades	Datos
Hidrógeno	%mol	80,81
C5 C6	% mol	3,70
Propano	%mol	3,54
Isobutano	%mol	2,59
n-Butano	%mol	3,01
Etano	%mol	1,29
Isopentano	%mol	1,40
n-Pentano	%mol	1,89
Nitrógeno	%mol	0,45
Metano	%mol	1,32
Poder Calorífico	MJ/kg	54,7
Peso Molar	g/mol	12,7
H_2S	ppm wt%	40,0
NH ₃	ppm wt%	0,3
Temperatura	°C	31,59
Presión	kg/cm ² (g)	6,10
Caudal	Nm^3/h	2056,00

Tabla 24. Propiedades y composición de la corriente de fuel gas durante la producción de base lubricante 70N

Composición	Unidades	Datos
Etano	%mol	2,43
Propano	%mol	2,98
C5 C6	%mol	2,51
Metano	%mol	19,63
Dióxido de Carbono	%mol	0,20
Hidrógeno	%mol	65,14
Isobutano	%mol	1,98
Isopentano	%mol	0,96
n-Butano	%mol	2,25
Nitrógeno	%mol	0,70
n-Pentano	%mol	1,24
Poder Calorífico	MJ/kg	53,27
Peso Molar	g/mol	12,99
Temperatura	°C	20,00
Presión	kg/cm ² (g)	0,98
Caudal	Nm ³ /h	2449,20

Grado	100N
CDW Capacidad de producción	116,71 %
Fecha	17/10/2017

Las Tabla 25, Tabla 26, Tabla 27 y Tabla 28 recogen las propiedades y composiciones de las corrientes de *make up*, reciclo, *off-gas* y *fuel gas*, respectivamente, durante la producción de base lubricante 100N.

Tabla 25. Propiedades y composición de la corriente de make up durante la producción de base lubricante 100N

Composición	Unidad	Datos
C5 C6	% mol	0,17
Hidrógeno	% mol	99,83
Monóxido de carbono	ppm	61,10
Temperatura	°C	80,00
Presión	kg/cm^2 (g)	25,00
Caudal	kg/h	352,28

Tabla 26. Propiedades y composición de la corriente de reciclo durante la producción de base lubricante 100N

Composición	Unidad	Datos
Etano	%mol	0,28
Propano	%mol	0,47
C5 C6	%mol	0,91
Metano	%mol	0,64
Hidrógeno	%mol	96,80
Isobutano	%mol	0,24
n-Butano	%mol	0,25
Nitrógeno	%mol	0,41
H_2S	ppm	10,00
Temperatura	°C	146,71
Presión	kg/cm ² (g)	176,88
Caudal	Nm ³ /h	49060,00

Tabla 27. Propiedades y composición de la corriente de off-gas durante la producción de base lubricante 100N

Composición	Unidad	Datos
Hidrógeno	%mol	82,54
C5 C6	%mol	4,23
Propano	%mol	3,00
Isobutano	%mol	2,12
n-Butano	%mol	2,52
Etano	%mol	1,12
Isopentano	%mol	1,25
n-Pentano	%mol	1,59
Nitrógeno	%mol	0,39
Metano	%mol	1,24
Poder Calorífico	MJ/kg	55,50
Peso Molar	g/mol	12,0
H_2S	ppm wt%	60,0
Temperatura	°C	27,01
Presión	kg/cm ² (g)	6,00
Caudal	Nm ³ /h	2003,82

Tabla 28. Propiedades y composición de la corriente de fuel gas durante la producción de base lubricante 100N

Composición	Unidad	Datos
Etano	%mol	3,55
Propano	%mol	2,50
C ₅ C ₆	%mol	2,10
Metano	%mol	25,96
Dióxido de Carbono	%mol	0,53
Hidrógeno	%mol	59,79
Isobutano	%mol	1,48
Isopentano	%mol	0,78
n-Butano	%mol	1,72
Nitrógeno	%mol	0,62
n-Pentano	%mol	0,96
Poder Calorífico	MJ/kg	52,68
Peso Molar	g/mol	12,88
Temperatura	°C	20,00
Presión	kg/cm^2 (g)	1,02
Caudal	Nm ³ /h	2850,60

Grado	150N
CDW Capacidad de producción	99,77 %
Fecha	04/10/2017

Las Tabla 29, Tabla 30, Tabla 31 y Tabla 32 recogen las propiedades y composiciones de las corrientes de *make up*, reciclo, *off-gas* y *fuel gas*, respectivamente, durante la producción de base lubricante 150N.

Tabla 29. Propiedades y composición de la corriente de make up durante la producción de base lubricante 150N

Composición	Unidad	Dato
C ₅ C ₆	%mol	0,36
Hidrógeno	%mol	99,64
Monóxido de Carbono	ppm	64,00
Temperatura	°C	80,00
Presión	kg/cm^2 (g)	25,00
Caudal	kg/h	332,65

Tabla 30. Propiedades y composición de la corriente de reciclo durante la producción de base lubricante 150N

Composición	Unidad	Datos
Etano	%mol	0,38
Propano	%mol	0,61
C5 C6	%mol	1,06
Metano	%mol	0,88
Hidrógeno	%mol	96,05
Isobutano	%mol	0,32
n-Butano	%mol	0,31
Nitrógeno	%mol	0,40
H_2S	ppm	20,00
Temperatura	°C	149,64
Presión	kg/cm^2 (g)	184,76
Caudal	Nm ³ /h	44939,00

Tabla 31. Propiedades y composición de la corriente de off-gas durante la producción de base lubricante 150N

Composición	Unidad	Datos
Hidrógeno	%mol	80,09
C5 C6	%mol	3,54
Propano	%mol	3,95
Isobutano	%mol	2,83
n-Butano	%mol	3,10
Etano	%mol	1,49
Isopentano	%mol	1,35
n-Pentano	%mol	1,66
Nitrógeno	%mol	0,34
Metano	%mol	1,64
Poder Calorífico	MJ/kg	54,71
Peso Molar	g/mol	12,8
H_2S	ppm wt%	100,0
NH ₃	ppm wt%	0,5
Temperatura	°C	28,46
Presión	kg/cm ² (g)	6,12
Caudal	Nm ³ /h	1987,15

Tabla 32. Propiedades y composición de la corriente de fuel gas durante la producción de base lubricante 150N

Composición	Unidad	Datos
Etano	%mol	2,97
Propano	%mol	3,18
C5 C6	%mol	2,42
Metano	%mol	24,97
Dióxido de Carbono	%mol	0,33
Hidrógeno	%mol	59,55
Isobutano	%mol	2,02
Isopentano	%mol	0,87
n-Butano	%mol	2,18
Nitrógeno	%mol	0,46
n-Pentano	%mol	1,04
Poder Calorífico	MJ/kg	52,60
Peso Molar	g/mol	13,68
Temperatura	°C	20,00
Presión	kg/cm^2 (g)	0,87
Caudal	Nm ³ /h	2624,20

5.2. PROPUESTA DE INSTALACIÓN

La compañía Iberian Lube Base Oils Company, S.A. (ILBOC) se puso en contacto con varias compañías para solicitar varias propuestas técnicas y comerciales para la instalación de una nueva unidad de purificación y recuperación que se adapte a las condiciones del proceso.

El objetivo es recuperar hidrógeno de alta pureza a partir de una corriente de gas residual rica en hidrógeno procedente de la unidad de desparafinado catalítico en la planta de ILBOC en Cartagena (Murcia), España. La recuperación de este hidrógeno de alta pureza se reciclará de nuevo al reactor de desparafinado catalítico con el objetivo de reducir el caudal de hidrógeno de *make up* y la corriente de purga se inyectará a la corriente de *fuel gas*.

Las condiciones de presión necesarias en las corrientes de descarga de la unidad de recuperación de hidrógeno son:

- ➤ 25,00 kg/cm² (g) de presión para la corriente de descarga de hidrógeno, ya que esta corriente se tiene que combinar con la corriente de hidrógeno de *make up*, que es suministrada a esta presión.
- ➤ 4,5 kg/cm² (g) de presión de descarga de la corriente de purga, para que pueda ser inyectada a la corriente de *fuel gas*.

También se adjuntan en el Anexo III un plano de la planta que muestra la superficie disponible para la instalación de esta unidad de recuperación de hidrógeno. A continuación, se proporcionan las dos ofertas propuestas por las empresas, "A" y "B", respectivamente. Los diseños se han basado en el documento de composición de *off-gas* que ILBOC ha facilitado a cada una de estas compañías. La Tabla 3 muestra esta composición.

5.2.1. OFERTA "A"

Seguidamente, se proporcionan los resultados de la oferta sugerida por la empresa "A" sobre el diseño preliminar y la estimación del presupuesto, junto con información preliminar sobre el consumo de *utilities*, la magnitud de las conexiones del límite de batería y las dimensiones de la unidad a instalar. Basándose en los datos de la Tabla 3, la empresa "A" ha propuesto la instalación de una unidad de adsorción selectiva (PSA o *pressure swing adsorption*) para cumplir las necesidades del proyecto de ILBOC.

Esta unidad PSA requiere un compresor de alimentación para aumentar la presión de la corriente del *off-gas* de 6 kg / cm² (g) a 25 kg / cm² (g), que es la presión requerida para la obtención de hidrógeno. También requiere otro compresor de gas de cola para aumentar la presión de este desde 0,35 kg / cm² (g) a 4,5 kg / cm² (g). En esta propuesta, también se proporciona información preliminar del coste, dimensiones y consumo de energía de estos dos compresores.

La unidad PSA producirá:

- ➤ Hidrógeno del 99,9% de pureza.
- ➤ 82,0% de recuperación de hidrógeno.

Información Comercial

La cuantía del presupuesto (+/- 30% de precisión) para el alcance del suministro es:

Unidad PSA EUR 1.480.000 Compresor de alimentación y compresor de gas de cola EUR 2.070.000

Los precios mencionados anteriormente son de naturaleza preliminar y presupuestaria y se basan en un acuerdo de suministro que respeta los términos y condiciones estándar de la empresa "A", la fabricación según a los estándares de la empresa "A" y al código de diseño de ASME (American Society of Mechanical Engineers). El presupuesto se basa en los precios globales del abastecimiento, materiales y mano de obra en el primer trimestre de 2018. Los precios están sujetos a variaciones a partir de entonces.

<u>Información del proceso</u>

La Tabla 33 que se muestra a continuación muestra el balance de materiales en el límite de batería de la unidad PSA en base a la composición y condiciones del gas de alimentación proporcionado por la empresa ILBOC. Con el gas de cola de la unidad PSA ajustado en 0,34 kg / cm² (g) (baja presión de gas de cola), la recuperación de hidrógeno

de la alimentación sería del 82,0%. Esto supone un suministro de un caudal de 2773 $\rm Nm^3$ / h de producto de hidrógeno puro. El producto contendrá más de un 99,9% molar en $\rm H_2$ puro.

La unidad de PSA funcionará sin pérdida significativa de rendimiento en un rango de capacidad de alimentación del 40 a 100% del flujo de diseño.

Tabla 33. Balance de materia PSA – Baja presión del gas de cola

Composición % mol	Alimentación	Producto	Gas de cola
Hidrógeno	84,46	99,90	49,56
Oxígeno	0,01	65 ppmv	0,02
Nitrógeno	0,33	Balance	0,88
Monóxido de Carbono	0,01		0,03
Metano	1,73		5,63
Etano	1,54		5,03
Propano	3,84		12,53
i-Butano	2,42		7,89
n-Butano	2,51		8,19
i-Pentano	0,86		2,79
n-Pentano	0,96		3,11
n-Hexano	0,83		2,69
Sulfuro de Hidrógeno	0,50		1,65
Flujo (Nm³/h)	4000	2773 (1)	1227
Flujo (kmol/h)	178,50	123,70	54,70
Presión (bar (g))	24,52	23,82	0,34
Temperatura (°C)	20	25	10

 $^{^{(1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 82,0 %

La unidad de PSA puede diseñarse para operar temporalmente con alta presión en el gas de cola. De esta manera, si el compresor de gas de cola se apaga por cualquier razón, el funcionamiento de la unidad PSA cambiará automáticamente para operar con la alta presión requerida para descargar el gas de cola directamente a la red fuel gas. La Tabla 34 muestra el balance de materia de la unidad de PSA bajo tales condiciones. Como se observa en la Tabla 33 y en la Tabla 34, cuando la presión del gas de cola es mayor, el flujo del producto recuperado es menor.

Tabla 34. Balance de materia PSA – Alta presión del gas de cola

Composición % mol	Alimentación	Producto	Gas de cola
Hidrógeno	84,46	99,90	69,08
Oxígeno	0,01	50 ppmv	0,02
Nitrógeno	0,33	Balance	0,58
Monóxido de Carbono	0,01		0,02
Metano	1,73	Traza	3,44
Etano	1,54		3,08
Propano	3,84		7,67
i-Butano	2,42		4,83
n-Butano	2,51		5,01
i-Pentano	0,86		1,71
n-Pentano	0,96		1,91
n-Hexano	0,83		1,65
Sulfuro de Hidrógeno	0,50	0,50	
Flujo (Nm³/h)	4000	1995 ⁽¹⁾	2005
Flujo (kmol/h)	178,50	89,00	89,50
Presión (bar(g))	24,52	23,82	4,41
Temperatura (°C)	20	25	10

⁽¹⁾ Diseño de recuperación de hidrógeno del 59 %

A continuación, en la Tabla 35 y en la Tabla 36 se proporcionan los datos del funcionamiento de los compresores de alimentación y gas de cola, respectivamente.

Tabla 35. Datos de operación del compresor de alimentación

Compresor de alimentación	Alimentación
Flujo (Nm ³ /h)	4400
Flujo (kmol/h)	178,5
Presión de succión (kg/cm²(g))	6
Presión de descarga (kg/cm²(g))	25
Temperatura de succión (°C)	20
Temperatura de descarga (°C)	89
Temperatura aguas abajo (°C)	20
Peso Molecular	9,3
Consumo de Energía (kW)	380

Tabla 36. Datos de operación del compresor del gas de cola

Compresor de gas de cola	Alimentación
Flujo (Nm ³ /h)	1350
Flujo (kmol/h)	89,5
Presión de succión (kg/cm²(g))	0,35
Presión de descarga (kg/cm²(g))	4,5
Temperatura de succión (°C)	10
Temperatura de descarga (°C)	63
Temperatura aguas abajo (°C)	-
Peso Molecular	25,7
Consumo de Energía (kW)	132

Otra información útil para la evaluación del proyecto

Utilities:

En la Tabla 37 se recoge el consumo estimado de servicios para la unidad de PSA.

Tabla 37. Consumo de utilities de la unidad PSA

Consumo de utilities

	Consumo de utilities	
Aire de Instrumentación	35 Nm ³ /h @ 4 kg/cm ² (g)	
	600 Nm ³ para prueba de fugas @ presión de	
Nitrógeno	alimentación	
	500 Nm ³ para purgar @ 8 kg/cm ² (g) para purgar	
Consumo Eléctrico	5 kW @ 220 VCA 50 Hz. monofásica	

<u>Dimensiones y peso</u>

> PSA

Área de trazado necesaria	$12 \times 10 \text{ m}^2$
Peso en estado de operación	50 toneladas

> Compresor de alimentación

Área de trazado necesaria	$10 \times 8 \text{ m}^2$
Peso en estado de operación	10 toneladas

> Compresor de gas de cola

Área de trazado necesaria	$11 \times 10 \text{ m}^2$
Peso en estado de operación	12 toneladas

En la Figura 37, se proporciona un diseño preliminar de la instalación en el espacio disponible en la planta.

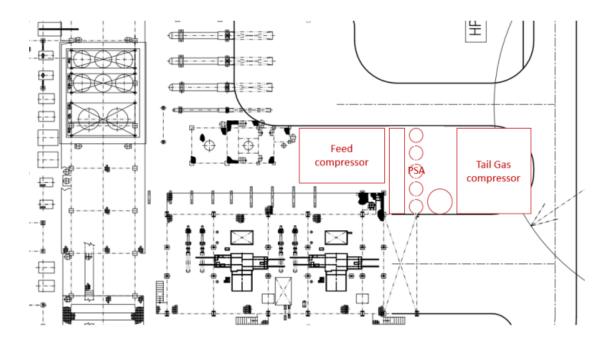


Figura 37. Diseño preliminar de la unidad PSA en planta

5.2.2. OFERTA "B"

Esta propuesta presupuestaria preliminar define el proceso completo y el diseño mecánico, fabricación, montaje, inspección y prueba, junto con los requisitos de documentación para la ingeniería, fabricación, montaje y suministro de la unidad de recuperación de hidrógeno (HRU) que se instalará en ILBOC. Basándose en los datos de la Tabla 3, la empresa "B" ha propuesto la instalación de un sistema de recuperación por membranas para cumplir las especificaciones del proyecto de ILBOC.

Este sistema de recuperación de hidrógeno requiere únicamente un compresor de alimentación para aumentar la presión de la corriente *off-gas* de 6 kg / cm² (g) a 50 kg / cm² (g), que es la presión requerida para la obtención del producto de hidrógeno deseado.

El sistema de membranas producirá:

- ➤ Hidrógeno del 99,5% de pureza.
- Recuperación de hidrógeno del 82,2%.

La cuantía del presupuesto (+/- 30% de precisión) para el alcance del suministro es:

Unidad de recuperación de hidrógeno	EUR	800.000
Compresores	EUR 1	.300.000

En la Tabla 38 se muestra el sistema de unidades que se emplea durante el desarrollo de la propuesta de la oferta "B".

Tabla 38. Sistema de unidades empleados en la propuesta comercial "B"

	Sistema de Unidades
Flujo de fluido de proceso	Nm^3/h
Composición del fluido de proceso	%mol
Presión	bar[g] o bar[a]
Temperatura	°C
Energía eléctrica	kW
Energía	kJ

Descripción del proceso

La unidad de recuperación de hidrógeno propuesta consiste en una única etapa de separación de membrana. A continuación, en la Figura 38 se muestra un diagrama de bloques esquemático de la solución propuesta.

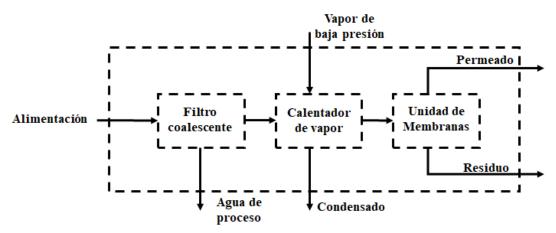


Figura 38. Diagrama de bloques del sistema de membranas

La unidad de membrana para la purificación de hidrógeno funciona utilizando el principio permeación selectiva de diferentes través de gases a del polímero. La membrana a instalar se fabrica en forma de cartuchos, que están formados por millones de fibras de polímero huecas. La diferencia de presión actúa como la fuerza impulsora para permitir que las moléculas de gas penetren a través de las paredes de las fibras. Dado que las diferentes moléculas se filtran a diferentes velocidades de acuerdo con sus presiones parciales, la calidad del gas permeado se puede controlar. La unidad consta de las siguientes partes:

Sección de pretratamiento

El gas de alimentación pasa a través de un filtro diseñado para la separación de cualquier líquido o sólido condensado o arrastrado que aún esté presente en el vapor de gas. A continuación, el gas de alimentación pasa a través del calentador por vapor que calienta el gas hasta el rango de temperatura óptimo para la penetración en las condiciones dadas. El precalentamiento también evita cualquier riesgo de condensación de hidrocarburos o agua en las membranas.

El calentador por vapor también se usa durante la secuencia de puesta en marcha de la unidad (para calentar las membranas). El gas de alimentación precalentado se envía a la sección de separación de la unidad.

Sección de separación

En principio, la sección de separación simplemente consiste en un conjunto de cartuchos de membrana instalados en un alojamiento de la membrana. En la sección de separación, el gas de alimentación se divide en dos corrientes de la siguiente manera:

- ✓ Una corriente de permeado rica en hidrógeno y baja presión, que se envía al límite de la batería.
- ✓ Una columna de residuos pobre en hidrógeno a alta presión, que se envía al límite de la batería.

Alimentación:

Las Tabla 39 y Tabla 40 muestran las especificaciones y la composición de la corriente de alimentación de la unidad de recuperación.

Tabla 39. Especificaciones de presión y temperatura para la corriente de alimentación del sistema de membranas

	Trabajo	Diseño
Presión [bar (g)]	48,9	53,8/TBD ¹⁾
Temperatura [°C]	35	$80/TBD^{1)}$

1) TBD: To be defined

Tabla 40. Composición de corriente de alimentación del sistema de membranas

	% Molar
Hidrógeno	88,69
Metano	1,59
Etano	1,38
Propano	3,16
i-Butano	1,77
n-Butano	1,75
i-Pentano	0,49
n-Pentano	0,05
m-Hexano	0,19
n-Heptano	0,07
H_2S	0,50
Nitrógeno	0,35

Notas:

- 1. Se supone que el gas de alimentación no contiene espuma ni líquidos.
- 2. Se supone que el gas de alimentación no transporta ningún rastro de aceite.
- 3. El diseño y el rendimiento del sistema se basan en los puntos de rocío calculados a partir de la composición especificada y proporcionados en el balance de materiales adjunto. Puntos de rocío más altos que los enumerados pueden requerir operar las membranas a una temperatura más alta.

Permeado y Residuo:

De acuerdo con la nomenclatura utilizada, el permeado es la corriente rica en hidrógeno y el residuo es la corriente restante. La Tabla 41 muestra las especificaciones de presión y temperatura para cada una de las corrientes mencionadas con anterioridad.

Tabla 41. Especificaciones de presión y temperatura para las corrientes de permeado y residuo del sistema de membranas

	Permeado		Residuo	
	Trabajo Diseño		Trabajo	Diseño
Presión [bar (g)]	23,80	$26,20/TBD^{1)}$	5,88	$53,10/\text{TBD}^{1)}$
Temperatura [°C]	91 ¹⁾	$130/TBD^{1}$	$96^{1)}$ 2)	$130/TBD^{1)}$

1) TBD: To be defined

Notas:

- 1. Si así lo requiere el cliente, la temperatura del permeado y del residuo pueden reducirse mediante la aplicación de enfriadores de agua.
- 2. La temperatura de trabajo puede fluctuar con la velocidad de flujo de alimentación. Las cifras presentadas están relacionadas con el flujo normal.

En la Tabla 42 se presentan las composiciones de las corrientes de alimentación, permeado y residuo.

Tabla 42. Composición de las corrientes de alimentación, residuo y permeado del sistema de membranas

% Molar	Alimentación	Residuo	Permeado
Hidrógeno	88,69	58,59	99,57
Metano	1,59	5,85	0,06
Etano	1,38	5,10	0,03
Propano	3,16	11,72	0,07
i-Butano	1,77	6,55	0,04
n-Butano	1,75	6,50	0,04
i-Pentano	0,49	1,82	0 ppmv
n-Pentano	0,05	0,19	0 ppmv
n-Hexano	0,19	0,72	0 ppmv
n-Heptano	0,07	0,25	0 ppmv
H_2S	0,50	1,46	0,16
Nitrógeno	0,35	1,26	0,02

En la Tabla 43 se presentan los caudales de las corrientes de alimentación, permeado y residuo.

Tabla 43. Caudales de las corrientes de alimentación, residuo y permeado del sistema de membranas

Caudal parcial kmol/h	Alimentación Residuo kmol/h kmol/h		Permeado kmol/h
Hidrógeno	77,6	13,6	64,0
Metano	1,4	1,4	0,0
Etano	1,2	1,2	0,0
Propano	2,8	2,7	0,0
i-Butano	1,5	1,5	0,0
n-Butano	1,5	1,5	0,0
i-Pentano	0,4	0,4	-
n-Pentano	0,0	0,0	-
n-Hexano	0,2	0,2	-
n-Heptano	0,1	0,1	-
H_2S	0,4	0,3	0,1
Nitrógeno	0,3	0,3	0,0
Flujo Total			
kmol/h	1.960	521	1.440
Nm ³ /h	87	23	64
Flujo Másico	594	455	140

En la Tabla 44 se incluyen las especificaciones de las corrientes de alimentación, permeado y residuo.

Tabla 44. Especificaciones de las corrientes de alimentación, residuo y permeado

		Alimentación	Residuo	Permeado
Presión	bar g	48,8	5,9	23,5
Temperatura	°C	90	85	91
Temperatura de Rocío	°C	34,8	23,9	-48,9
Peso Molar	kg/kmol	6,79	19,57	2,17

Principios de control

> Funcionamiento normal de la unidad

La velocidad de flujo de la alimentación a la unidad de recuperación de hidrógeno tiene que ser controlada. Con el fin de garantizar una sequedad y limpieza suficientes del gas de alimentación que entra a las membranas, se prevé la instalación de un filtro coalescente. Las válvulas de control del nivel del filtro asegurarán que el líquido arrastrado y / o separado del gas de alimentación no sea transportado al precalentador y consecuentemente a las membranas.

La temperatura de operación de la alimentación que entra directamente en las membranas se ajusta mediante precalentamiento con vapor de baja presión. El rendimiento de la membrana durante una parada se controla mediante la reducción de la temperatura de la

membrana dentro de ciertas restricciones (sin embargo, debido a la falta de información sobre las condiciones de las posibles paradas, no se considera en esta propuesta).

> Puesta en marcha de la unidad

Para poner en marcha la unidad, las membranas deben calentarse con nitrógeno a baja presión hasta la temperatura de funcionamiento mínima requerida. Una vez que se alcanza esta temperatura, se puede introducir la alimentación a la unidad de recuperación. La introducción de la alimentación se hará gradualmente y de forma controlada. Una vez que se alcanzan todos los parámetros de operación requeridos, las válvulas de la corriente de permeado y de residuos pueden abrirse lentamente y los productos pueden exportarse fuera de la unidad.

> Parada

En caso de parada de emergencia, las válvulas automáticas de la unidad se activan automáticamente y la unidad se lleva a un estado seguro. El sistema está equipado con válvulas de retención que se abrirán cuando se alcance la presión de ruptura para igualar la presión en el permeado y el residuo evitando posibles daños en las membranas.

En caso de ser una parada controlada, además de las acciones automáticas previstas dentro de la unidad de recuperación de hidrógeno, es necesario aislar adecuadamente la unidad mediante el cierre de las válvulas de aislamiento manual. Dependiendo de la duración de la parada, puede ser necesario la despresurización e inertización el sistema con nitrógeno.

Enclavamientos

La unidad puede apagarse automáticamente en caso de que las siguientes condiciones de proceso estén fuera de rango:

- ➤ Alta temperatura a las membranas.
- > Temperatura baja a las membranas.
- Velocidad baja del flujo de gas de alimentación.
- Nivel bajo en el filtro coalescente.
- Nivel alto en el filtro coalescente.

Protección de la unidad

Se asume que la unidad de recuperación de hidrógeno está protegida contra cualquier presión originada en otras unidades de la instalación por medio de dispositivos de seguridad apropiados.

La unidad de recuperación de hidrógeno está equipada con:

- Válvula de alivio que se instalará en la línea de gas de alimentación aguas arriba del filtro coalescente para proteger la unidad en caso de bloqueo del filtro.
- Válvula de alivio para instalar en la línea de vapor para proteger el calentador de vapor en caso de ruptura.
- Válvula de alivio en la entrada de las membranas para proteger la unidad aguas arriba de las membranas en caso de obstrucción de estas.

Prestaciones

Rango de operación y capacidad del proceso

La unidad de recuperación de hidrógeno está diseñada para una capacidad nominal de 2.078 Nm³ / h de gas de alimentación. Actualmente, no se presentan datos para la situación de parada de la unidad.

> Parámetros del producto

El rendimiento esperado, que se detalla en la Tabla 45, se basa en las condiciones de alimentación y la presión del permeado que se detalla en los balances de materia de las Tabla 42 y Tabla 43.

Tabla 45. Rendimiento esperado del sistema de membranas

	Permeado
Pureza H ₂ (% vol.)	99,6
Recuperación H ₂ (%)	82,2

Consumo de utilities

El consumo continuo de *utilities* para el funcionamiento de la unidad se muestra en la Tabla 46.

Tabla 46. Consumo de utilities del sistema de membranas

	Utilities
Electricidad	>1 kW
Aire de Instrumentación	$3,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Vapor de baja presión	80 kg/h

TRABAJO FIN DE GRADO

Además, para la puesta en marcha es necesario un caudal de nitrógeno que aún no está determinado en esta oferta presentada.

Dimensiones y peso

- Las dimensiones estimadas de las instalaciones son 3500 x 4000 x 2000 [mm³] (h x 1 x w).
- Peso estimado total 4,0 toneladas.

Las dimensiones mencionadas anteriormente son preliminares y se optimizarán según la ubicación de los puntos de conexión y el espacio disponible para el mantenimiento.

5.3. SIMULACIÓN DE LAS CONDICIONES ACTUALES DE PLANTA

A continuación, para cada base lubricante, se van a realizar las correspondientes simulaciones que permitan obtener las composiciones y condiciones de las corrientes involucradas en el proceso. La Figura 39 recoge las variables de entrada al simulador y las variables de salida.

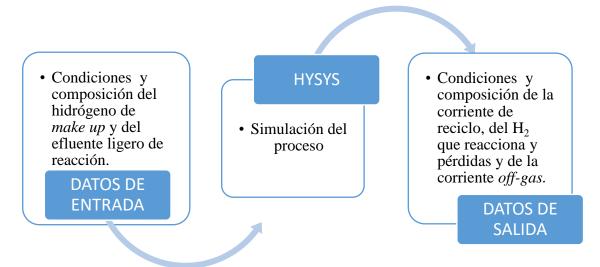


Figura 39. Variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación del proceso

Grado	70N
CDW Capacidad de producción	100,69 %
Fecha	16/08/2017

Se va a realizar un balance de hidrógeno de la situación actual de la planta durante la producción de base lubricante 70N. Para ello, a partir de la composición y propiedades del efluente de productos ligeros de la reacción y la corriente de hidrógeno de *make up* se va a simular la corriente de reciclo. A partir de esta corriente se obtienen las propiedades y composiciones del hidrógeno que se consume en los reactores y del hidrógeno de la corriente de *off-gas* (Figura 40). La Tabla 47 recoge los datos de entrada de la simulación.

Tabla 47. Propiedades de la corriente de *make up* y del efluente de productos ligeros de reacción durante la producción de base lubricante 70N

	Make Up	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	146,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	174,00
Flujo Másico (kg/h)	372,00	-
Flujo Molar (kmol/h)	180,76	-

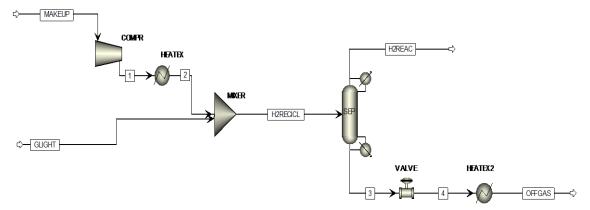


Figura 40. Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base lubricante 70N

A continuación, en la Tabla 48 se muestran las composiciones de las corrientes utilizadas como datos de entrada en la simulación (*make up* y gases ligeros) y las composiciones de las corrientes de salida obtenidas a partir de la simulación (H₂ de reciclo, H₂ que reacciona y *off-gas*). Seguidamente, la Tabla 49 reúne las propiedades relevantes de las corrientes de salida de la simulación.

Tabla 48. Composiciones de las corrientes *make up*, efluente ligero de reacción, H₂ reciclo, H₂ que reacciona y *off-gas* obtenidas en la simulación de la Figura 40

% Molar	ENTRADA		SALIDA		
	Make Up	Gases Ligeros	H ₂ Reciclo	H ₂ Reacción	Off-Gas
Hidrógeno	99,90	0,00	97,03	100,00	80,93
Propano	0,10	22,85	0,75	0,00	4,84
Isobutano	0,00	16,72	0,48	0,00	3,08
n-Butano	0,00	19,43	0,56	0,00	3,58
Etano	0,00	8,33	0,24	0,00	1,54
Isopentano	0,00	9,04	0,26	0,00	1,67
n-Pentano	0,00	12,20	0,35	0,00	2,25
Nitrógeno	0,00	2,91	0,08	0,00	0,54
Metano	0,00	8,52	0,24	0,00	1,57

Tabla 49. Propiedades de la corriente de H₂ de reciclo, H₂ que reacciona y pérdidas y *off-gas* durante la producción de base lubricante 70N

	H ₂ Reciclo	H2 Reacción + Pérdidas	Off-Gas
Temperatura (°C)	146,00	-	20,00
Presión (kg/cm ² (g))	174,00	-	6,00
Flujo Másico (kg/h)	-	207,26	1039,99
Flujo Molar (kmol/h)	-	-	91,78
Poder calorífico (MJ/kg)	-	-	54,70
Peso Molecular (g/mol)	-	-	11,33

Una vez obtenidos el caudal y las propiedades de la corriente de *off-gas* durante la producción de base lubricante 70N hay que determinar el caudal de gas natural que se ha inyectado a esta corriente. Para ello se realiza el siguiente balance de energía:

Energía *Fuel Gas* = Energía *Off-Gas* + Energía Gas Natural

Para determinar el aporte de energía de la corriente de *fuel gas* en cada horno se han recogido los datos de planta sobre el caudal y propiedades de esta corriente requeridos por cada horno el día del estudio, estos datos se recogen en la Tabla 50.

Tabla 50. Propiedades y caudales de la corriente de fuel gas consumida por cada horno durante la producción 70N

Equipo	Nm ³ /h	kmol/ h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía Requerida (kWh/h)
Horno1	1085,51	48,46	629,99		13,00	9322,11
Horno2	404,40	18,05	234,70			3472,91
Horno3	588,65	26,28	341,63	53,27		5055,18
Horno4	370,64	16,55	215,11			3183,03
Total	2449,20	109,34	1421,44			21028,35

Una vez conocidos el aporte de energía necesario para cada horno se ha determinado la proporción de energía aportada por la corriente de *off-gas* generada actualmente en planta a la corriente de *fuel gas*, estos datos se muestran en la Tabla 51.

Tabla 51. Propiedades y caudales de la corriente de off-gas durante la producción de 70N

	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía Aportada (kWh/h)
Off-Gas	2056,00	91,78	1039,99	54,70	11,33	15802,08

A partir de los datos de energía requerida por cada horno y la energía aportada por la corriente de *off-gas*, por diferencia, se determina el aporte de energía necesario por la corriente de gas natural, los datos se indican en la Tabla 52.

Tabla 52. Propiedades, consumo y coste del gas natural aportado a la corriente de *fuel gas* durante la producción 70N

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	5529,27
Consumo (Nm ³ /h)	54875,78
Coste (€ / año)	221.677,26

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

Para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 70N, cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 70N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 53 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 53. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 70N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	372,00 (kg/h)	54875,78 (Nm ³ / h)	-
Coste (€/año)	783.594,34	221.677,26	1.005.271,60

Grado	100N
CDW Capacidad de producción	116,71 %
Fecha	17/10/2017

Se va a proceder del mismo modo para la base lubricante 100N. Se simula la corriente de reciclo mediante la combinación de las corrientes del efluente de productos ligeros de la reacción y la corriente de hidrógeno de *make up*. A partir de esta corriente se obtienen las propiedades y composiciones del hidrógeno que se consume en los reactores y del hidrógeno de la corriente de *off-gas* (Figura 41). La Tabla 54 recoge los datos de entrada de la simulación.

Tabla 54. Propiedades de la corriente de *make up* y del efluente de productos ligeros de reacción durante la producción de base lubricante 100N

	Make Up	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	146,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	177,00
Flujo Másico (kg/h)	353,78	-
Flujo Molar (kmol/h)	171,91	-

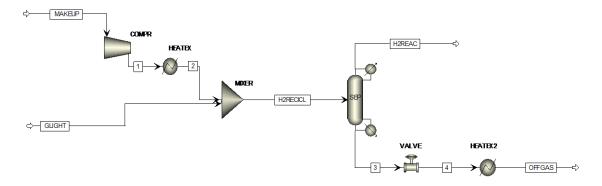


Figura 41. Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base lubricante 100N

Seguidamente, en la Tabla 55 se muestran las composiciones de las corrientes utilizadas como datos de entrada en la simulación (*make up* y gases ligeros) y las composiciones de las corrientes de salida obtenidas a partir de la simulación (H₂ de reciclo, H₂ que reacciona y *off-gas*). La Tabla 56 reúne las propiedades relevantes de las corrientes de salida de la simulación.

Tabla 55. Composiciones de las corrientes *make up*, efluente ligero de reacción, H_2 reciclo, H_2 que reacciona y *off-gas* obtenidas en la simulación de la Figura 41

% Molar	ENTRADA		SALIDA		
	Make Up	Gases Ligeros	H ₂ Reciclo	H ₂ Reacción	Off-Gas
Hidrógeno	99,90	0,00	97,35	100,00	82,70
Propano	0,10	22,68	0,68	0,00	4,42
Isobutano	0,00	16,02	0,41	0,00	2,67
n-Butano	0,00	19,05	0,49	0,00	3,17
Etano	0,00	8,47	0,22	0,00	1,41
Isopentano	0,00	9,45	0,24	0,00	1,57
n-Pentano	0,00	12,02	0,31	0,00	2,00
Nitrógeno	0,00	2,95	0,08	0,00	0,49
Metano	0,00	9,37	0,24	0,00	1,56

Tabla 56. Propiedades de la corriente de H₂ de reciclo, H₂ que reacciona y pérdidas y *off-gas* durante la producción de base lubricante 100N

	H ₂ Reciclo	H2 Reacción+ Pérdidas	Off-Gas
Temperatura (°C)	146,00	-	20,00
Presión (kg/cm² (g))	177,00	-	6,00
Flujo Másico (kg/h)	-	207,26	930,29
Flujo Molar (kmol/h)	-	-	89,46
Poder calorífico (MJ/kg)	-	-	55,50
Peso Molecular (g/mol)	-	-	10,41

Una vez obtenidos el caudal y las propiedades de la corriente de *off-gas* durante la producción de base lubricante 100N hay que determinar el caudal de gas natural que se ha inyectado a esta corriente. Para ello se realiza el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Off-Gas + Energía Gas Natural

Para determinar el aporte de energía de la corriente de *fuel gas* en cada horno se han recogido los datos de planta sobre el caudal y propiedades del *fuel gas* requeridos por cada horno el día del estudio, estos datos se recogen en la Tabla 57.

Tabla 57. Propiedades y caudales de la corriente de *fuel gas* consumida por cada horno durante la producción 100N

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía Requerida (kWh/h)
Horno1	1310,80	58,50	769,60		13,00	11281,06
Horno2	419,00	18,70	246,00			3605,95
Horno3	763,90	34,10	448,50	52,27		6574,27
Horno4	356,80	15,93	209,50			3070,92
Total	2850,60	127,26	1673,60			24532,88

Una vez conocidos el aporte de energía necesario para cada horno se ha determinado la proporción de energía aportada por la corriente de *off-gas* generada actualmente en planta a la corriente de *fuel gas*, estos datos se muestran en la Tabla 58.

Tabla 58. Propiedades y caudales de la corriente de off-gas durante la producción de 100N

	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía Aportada (kWh/h)
Off-Gas	2003,82	89,46	930,29	55,50	10,41	14341,95

A partir de los datos de energía requerida por cada horno y la energía aportada por la corriente de *off-gas*, por diferencia, se determina el aporte de energía necesario por la corriente de gas natural, los datos se indican en la Tabla 59.

Tabla 59. Propiedades, consumo y coste del gas natural aportado a la corriente de *fuel gas* durante la producción 100N

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	10190,93
Consumo (Nm ³ / h)	107004,81
Coste (€ / año)	665.338,20

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

Para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 100N, cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 100N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 53 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 60. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 100N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	353,78 (kg/h)	107004,81(Nm ³ / h)	-
Coste (€/año)	1.129.804,80	665.338,20	1.785.142,99

Grado	150N
CDW Capacidad de producción	99,77 %
Fecha	04/10/2017

Se va a realizar el mismo procedimiento que se ha empleado para las bases lubricantes 70N y 100N. Se simula la corriente de reciclo mediante la combinación de las corrientes del efluente de productos ligeros de la reacción y la corriente de hidrógeno de *make up*. A partir de esta corriente se obtienen las propiedades y composiciones del hidrógeno que se consume en los reactores y del hidrógeno de la corriente de *off-gas* (Figura 42). La Tabla 61 recoge los datos de entrada de la simulación.

Tabla 61. Propiedades de la corriente de *make up* y del efluente de productos ligeros de reacción durante la producción de base lubricante 150N

	Make Up	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	149,60
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	184,76
Flujo Másico (kg/h)	332,65	-
Flujo Molar (kmol/h)	161,69	-

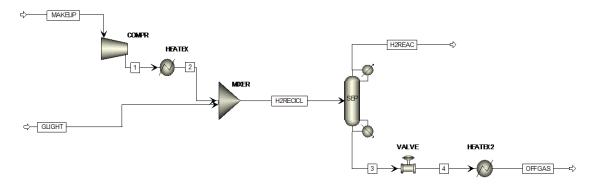


Figura 42. Simulación de las condiciones actuales de planta durante la producción de base lubricante 150N

Consecutivamente, en la Tabla 62 se muestran las composiciones de las corrientes utilizadas como datos de entrada en la simulación (*make up* y gases ligeros) y las composiciones de las corrientes de salida obtenidas a partir de la simulación (H₂ de reciclo, H₂ que reacciona y *off-gas*). La Tabla 63 reúne las propiedades relevantes de las corrientes de salida de la simulación.

Tabla 62. Composiciones de las corrientes *make up*, efluente ligero de reacción, H_2 reciclo, H_2 que reacciona y *off-gas* obtenidas en la simulación de la Figura 42

% Molar	ENTI	RADA	SALIDA		
	Make Up	Gases Ligeros	H ₂ Reciclo	H ₂ Reacción	Off-Gas
Hidrógeno	99,90	0,00	96,90	100,00	80,27
Propano	0,10	24,14	0,82	0,00	5,23
Isobutano	0,00	17,30	0,52	0,00	3,31
n-Butano	0,00	18,95	0,57	0,00	3,62
Etano	0,00	9,11	0,27	0,00	1,74
Isopentano	0,00	8,25	0,25	0,00	1,58
n-Pentano	0,00	10,15	0,30	0,00	1,94
Nitrógeno	0,00	2,08	0,06	0,00	0,40
Metano	0,00	10,02	0,30	0,00	1,92

Tabla 63. Propiedades de la corriente de H_2 de reciclo, H_2 que reacciona y pérdidas y *off-gas* durante la producción de base lubricante 150N

	H ₂ Reciclo	H2 Reacción+ Pérdidas	Off-Gas
Temperatura (°C)	149,60	-	20,00
Presión (kg/cm² (g))	184,76	-	6,00
Flujo Másico (kg/h)	-	207,26	1014,35
Flujo Molar (kmol/h)	-	-	88,71
Poder calorífico (MJ/kg)	-	-	54,71
Peso Molecular (g/mol)	-	- -	11,43

Una vez obtenidos el caudal y las propiedades de la corriente de *off-gas* durante la producción de base lubricante 150N hay que determinar el caudal de gas natural que se ha inyectado a esta corriente. Para ello se realiza el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Off-Gas + Energía Gas Natural

Para determinar el aporte de energía de la corriente de *fuel gas* en cada horno se han recogido los datos de planta sobre el caudal y propiedades del *fuel gas* requeridos por cada horno el día del estudio, estos datos se recogen en la Tabla 64.

Tabla 64. Propiedades y caudales de la corriente de fuel gas consumida por cada horno durante la producción 150N

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía Requerida (kWh/h)
Horno1	1246,71	55,66	761,42			11127,32
Horno2	378,022	16,88	230,87			3373,91
Horno3	700,17	31,26	427,62		13,00	6249,20
Horno4	299,25	13,36	182,76	52,61	13,00	2670,84
Total	2624,15	117,15	1602,68			23421,14

Una vez conocidos el aporte de energía necesario para cada horno se ha determinado la proporción de energía aportada por la corriente de *off-gas* generada actualmente en planta a la corriente de *fuel gas*, estos datos se muestran en la Tabla 65.

Tabla 65. Propiedades y caudales de la corriente de off-gas durante la producción de 150N

	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía Aportada (kWh/h)
Off-Gas	1987,15	88,71	930,29	54,71	10,43	14137,80

A partir de los datos de energía requerida por cada horno y la energía aportada por la corriente de *off-gas*, por diferencia, se determina el aporte de energía necesario por la corriente de gas natural, los datos se indican en la Tabla 66.

Tabla 66. Propiedades, consumo y coste del gas natural aportado a la corriente de *fuel gas* durante la producción 150N

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	9283,34
Consumo (Nm ³ / h)	97475,09
Coste (€ / año)	544.895,05

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

Para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 150N, cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 150N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 67 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 67. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 150N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	332,65 (kg/h)	97475,09 (Nm ³ / h)	-
Coste (€/año)	969.649,27	544.895,05	1.514.544,32

Sin interrupción se muestra la Tabla 68 que aúna un resumen de los costes anuales de *make up* y gas natural para la producción de las diferentes bases lubricantes que se producen en planta cuando la capacidad de producción es del 100%.

Tabla 68. Resumen de los costes anuales del consumo de make up y gas natural

	H ₂ Consumo kg/h	GN Consumo Nm³/h	H ₂ Consumo €/año	GN Consumo €/año	Coste Total €/año
70N	372,00	51053,82	783.594,34	221.677,26	1.005.271,60
100N	353,78	107004,81	1.129.804,80	655.338,20	1.785.142,99
150N	332,65	97475,09	969.649,27	544.895,05	1.514.544,32
Total			2.883.048,41	1.421.910,51	4.304.958,91

¹⁾ GN: gas natural

Una vez realizado el estudio de las condiciones de operación actuales para la producción de las distintas bases lubricantes se determina que el coste del consumo anual de hidrógeno de *make up* y gas natural alcanza los **4.304.958,91** €.

5.4. SIMULACIÓN DE LAS PROPUESTAS TÉCNICAS

Se va a proceder del mismo modo para cada una de las ofertas planteadas. Primero se simularán las condiciones de diseño facilitadas por cada uno de los comerciales de las unidades de recuperación. Una vez obtenidas las condiciones de diseño, se simularán las condiciones de operación de la planta para obtener valores reales del incremento de gas natural necesario y de la reducción del consumo de hidrógeno de *make up*.

Para cada una de las propuestas técnicas que se han presentado se evalúa:

- Las composiciones y propiedades de las corrientes de hidrógeno recuperado y de purga.
- Efecto del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y posible cambio de la composición de la corriente de hidrógeno de reciclo.
- Recuperación de hidrógeno y consecuente reducción de consumo de hidrógeno de make up.
- Aumento de consumo de gas natural debido al incremento de la proporción de gas natural en la corriente de *fuel gas* como resultado de la reducción de la cantidad de hidrógeno en la corriente de purga que se mezcla con el *fuel gas*.

Simulación de las condiciones de diseño

La Figura 43 recoge las variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación de las condiciones de diseño de cada tecnología.

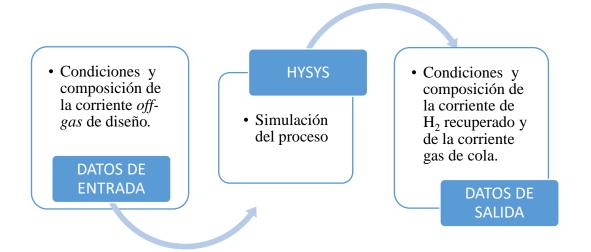


Figura 43. Variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación de las condiciones de diseño

El objetivo es que las composiciones y caudales de cada una de estas corrientes se adapten a las condiciones especificadas de cada oferta, es decir, a las condiciones de diseño.

Simulación de las condiciones de operación

Una vez logradas las condiciones de diseño, únicamente hay que variar la corriente de alimentación de la unidad de recuperación de hidrógeno por la corriente de *off-gas* obtenida en las simulaciones de las condiciones actuales de planta. La Figura 44 recoge las variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación de la unidad de recuperación de hidrógeno.

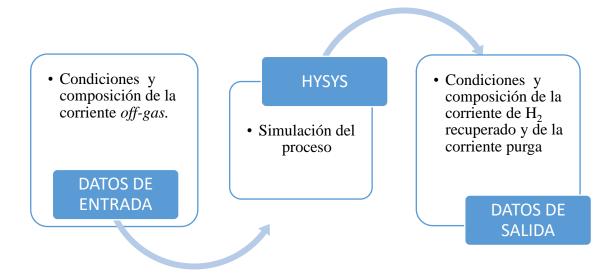


Figura 44. Variables de entrada y salida necesarias para llevar a cabo la simulación de la unidad de recuperación de hidrógeno

Seguidamente se estudia el efecto de la combinación de la corriente de hidrógeno de *make up* e hidrógeno recuperado a la corriente de reciclo. Para ello se vuelve a realizar un balance de hidrógeno y se comprueba si la corriente de gas de reciclo mantiene las especificaciones necesarias para que pueda desarrollarse la actividad normal de la planta sin ninguna dificultad adicional. La Figura 45 recoge las variables de entrada y salida necesarias para estudiar el efecto de la combinación de la corriente de hidrógeno de *make up* e hidrógeno recuperado a la corriente de reciclo.

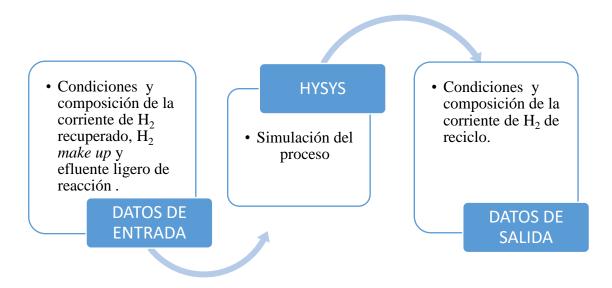


Figura 45. Variables de entrada y salida necesarias para estudiar el efecto de la combinación de la corriente de hidrógeno de *make up* e hidrógeno recuperado a la corriente de reciclo

5.4.1. OFERTA "A"

Simulación de las condiciones de diseño

En la simulación, la unidad PSA tendrá que alcanzar:

- > 99.9% de pureza de hidrógeno.
- ➤ 82.0% de recuperación de hidrógeno.

El objetivo es que las composiciones y caudales de cada una de estas corrientes se adapten a las condiciones especificadas en la oferta "A". La Figura 46 muestra el diagrama de flujo de la simulación de las condiciones de diseño de la tecnología "A".

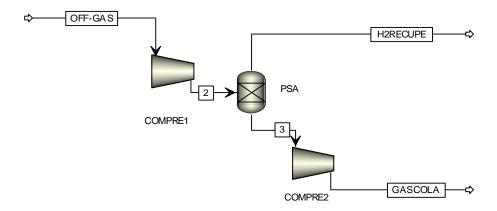


Figura 46. Simulación de las condiciones de diseño de la tecnología "A"

La unidad de PSA puede diseñarse para operar temporalmente con alta presión en el gas de cola. La Tabla 69 muestra el balance de materia de la unidad PSA bajo tales condiciones.

Tabla 69. Balance de materia PSA – Alta presión del gas de cola

% Molar	ENTRADA	SAL	IDA
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	84,46	99,99	69,03
Oxígeno	0,01	0,00	0,02
Nitrógeno	0,33	0,00	0,66
CO	0,01	0,00	0,02
Metano	1,73	0,01	3,45
Etano	1,54	0,00	3,07
Propano	3,84	0,00	7,65
i-Butano	2,42	0,00	4,82
n-Butano	2,51	0,00	5,00
i-Pentano	0,86	0,00	1,71
n-Pentano	0,96	0,00	1,91
n-Hexano	0,83	0,00	1,65
H_2S	0,50	0,00	1,00
Flujo (Nm ³ /h)	4000,00	1993,33	2006,67
Flujo (kmol/h)	178,57	88,99	89,58
Presión (bar(g))	24,52	23,52	4,41
Temperatura (°C)	20,00	25,00	10,00

 $^{^{1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 59 %

Con el gas de cola de la unidad PSA ajustado en $0,34 \text{ kg} / \text{cm}^2$ (g) (baja presión de gas de cola), la recuperación de hidrógeno de la alimentación sería del 82,0%. Esto supone un suministro de un caudal de $2770,36 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ de producto de hidrógeno puro. El producto contendrá más de un 99,9% molar en H_2 puro. La Tabla 70 muestra el balance de materia de la unidad PSA bajo tales condiciones.

Tabla 70. Balance de materia PSA – Baja presión del gas de cola

% Molar	ENTRADA	SALIDA	
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	84,46	99,99	49,45
Oxígeno	0,01	0,00	0,03
Nitrógeno	0,33	0,00	1,07
CO	0,01	0,00	0,03
Metano	1,73	0,01	5,62
Etano	1,54	0,00	5,01
Propano	3,84	0,00	12,49
i-Butano	2,42	0,00	7,87
n-Butano	2,51	0,00	8,16
i-Pentano	0,86	0,00	2,80
n-Pentano	0,96	0,00	3,12
n-Hexano	0,83	0,00	2,70
H_2S	0,50	0,00	1,63
Flujo (Nm ³ /h)	4000,00	2770,36	1229,64
Flujo (kmol/h)	178,57	123,68	54,89
Presión (bar(g))	24,52	23,52	4,41
Temperatura (°C)	20,00	25,00	10,00

 $^{^{1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 82 %

Al comparar los resultados obtenidos en las simulaciones de las condiciones de diseño (Tabla 69 y Tabla 70) con la propuesta técnica "A" (Tabla 33 y Tabla 34) se observa que se ha logrado con bastante precisión la simulación de las condiciones de diseño de esta oferta. A continuación, se va a proceder a simular las condiciones de operación.

Simulación de las condiciones de operación

Una vez logradas las condiciones de diseño, se va a simular las condiciones de operación de la integración de la unidad de recuperación en la planta y el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio de las condiciones de la corriente de reciclo para cada una de las bases lubricantes que se producen.

Grado	70N
CDW Capacidad de producción	100,69 %
Fecha	16/08/2017

Se va a estudiar el caso en el que la unidad PSA opera con alta presión en el gas de cola. La Tabla 71 recoge los datos de la corriente de entrada en la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 70N (Figura 47).

Tabla 71. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la Figura 40

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ/kg)	54,70
Peso Molecular (g/mol)	11,33
Temperatura (°C)	20,00
Presión (kg/cm² (g))	6,00
Flujo Másico (kg/h)	1039,99
Flujo Molar (kmol/h)	91,78

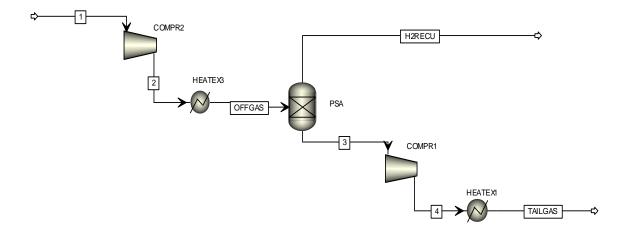


Figura 47. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 70N – Alta presión de gas de cola

La Tabla 72, Tabla 73 y Tabla 74 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 70N.

Tabla 72. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 47

% Molar	ENTRADA	SALIDA	
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	80,93	99,99	63,51
Propano	4,84	0,01	9,25
Isobutano	3,08	0,00	5,90
n-Butano	3,58	0,00	6,86
Etano	1,54	0,00	2,94
Isopentano	1,67	0,00	3,19
n-Pentano	2,25	0,00	4,31
Nitrógeno	0,54	0,00	1,03
Metano	1,57	0,00	3,01

Tabla 73. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 47

Balance de Materia

	Off-Gas kg / h	H ₂ Recuperado kg / h	Gas de Cola kg/h	Off-Gas kmol / h	H ₂ Recuperado kmol / h	Gas de Cola kmol / h
Hidrógeno	149,74	88,35	61,39	74,28	43,83	30,45
Propano	195,82	0,20	195,62	4,44	0,00	4,44
Isobutano	164,52	0,00	164,52	2,83	0,00	2,83
n-Butano	191,19	0,00	191,19	3,29	0,00	3,29
Etano	42,39	0,00	42,39	1,41	0,00	1,41
Isopentano	110,39	0,00	110,39	1,53	0,00	1,53
n-Pentano	149,02	0,00	149,02	2,07	0,00	2,07
Nitrógeno	13,78	0,00	13,78	0,49	0,00	0,49
Metano	23,14	0,00	23,14	1,44	0,00	1,44

 $^{^{1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 59 %

Tabla 74. Propiedades de las corrientes de H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la figura Figura 47

	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Temperatura (°C)	20,00	10,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	4,50
Flujo Másico (kg/h)	88,54	951,45
Flujo Molar (kmol/h)	43,83	47,95
Poder calorífico (MJ/kg)	-	50,02
Peso Molecular (g/mol)	-	19,84

Una vez determinado las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Gas de Cola + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta y la energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 47. La Tabla 75 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 75. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2449,20	109,34	1421,44	53,27	13,00	21028,35
${\bf GasDeCola}$	1074,09	47,95	951,45	50,02	19,84	13219,67

A partir de los datos de energía de la Tabla 75, por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 76 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 76. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	7808,68
Consumo (Nm ³ /h)	81991,10
Coste (€ / año)	331.212,80

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 48). La Tabla 77 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 48.

Tabla 77. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	20,00	146,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	25,00	174,00
Flujo Másico (kg/h)	283,46	88,50	
Flujo Molar (kmol/h)	137,74	43,83	

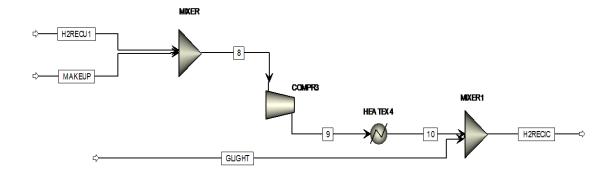


Figura 48. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 78 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 48.

Tabla 78. Balance de materia de la simulación de la Figura 48

% Molar		SALIDA		
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,99	97,06
Propano	22,85	0,10	0,01	0,73
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,48
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,56
Etano	8,33	0,00	0,00	0,24
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,26
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,35
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,08
Metano	8,52	0,00	0,00	0,24

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Finalmente, para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 70N tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno, cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 70N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 53 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 79. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 70N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	283,46 (kg/h)	$81991,10 (Nm^3 / h)$	-
Coste (€/año)	597.090,46	331.212,80	928.303,26

Seguidamente se va a estudiar el caso en el que la unidad PSA opera con baja presión en el gas de cola (Figura 49). La Tabla 71 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 70N.

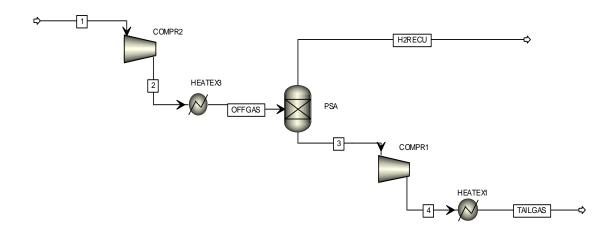


Figura 49. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 70N – Baja presión de gas de cola

La Tabla 80, Tabla 81 y Tabla 82 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 70N.

Tabla 80. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 49

% Molar	ENTRADA	SAL	IDA
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	80,93	99,99	43,32
Propano	4,84	0,01	14,37
Isobutano	3,08	0,00	9,17
n-Butano	3,58	0,00	10,66
Etano	1,54	0,00	4,57
Isopentano	1,67	0,00	4,96
n-Pentano	2,25	0,00	6,69
Nitrógeno	0,54	0,00	1,59
Metano	1,57	0,00	4,67

Tabla 81. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 49

Balance de Materia

	Off-Gas kg / h	H ₂ Recuperado kg / h	Gas de Cola kg/h	Off-Gas kmol / h	H ₂ Recuperado kmol / h	Gas de Cola kmol / h
Hidrógeno	149,74	122,79	26,95	74,28	60,91	13,37
Propano	195,82	0,20	195,62	4,44	0,00	4,44
Isobutano	164,52	0,00	164,52	2,83	0,00	2,83
n-Butano	191,19	0,00	191,19	3,29	0,00	3,29
Etano	42,39	0,00	42,39	1,41	0,00	1,41
Isopentano	110,39	0,00	110,39	1,53	0,00	1,53
n-Pentano	149,02	0,00	149,02	2,07	0,00	2,07
Nitrógeno	13,78	0,00	13,78	0,49	0,00	0,49
Metano	23,14	0,00	23,14	1,44	0,00	1,44

¹⁾ Diseño de recuperación de hidrógeno del 82 %

Tabla 82. Propiedades de las corrientes de H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 49

	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Temperatura (°C)	20,00	10,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	0,35
Flujo Másico (kg/h)	122,98	917,01
Flujo Molar (kmol/h)	60,91	30,87
Poder calorífico (MJ/kg)	-	45,79
Peso Molecular (g/mol)	-	27,87

Una vez determinadas las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Gas de Cola + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta. La energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 49. La Tabla 83 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 83. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2449,20	109,34	1421,44	53,27	13,00	21028,35
Gas De Cola	691,40	30,87	914,01	45,79	27,87	11663,44

A partir de los datos de energía de la Tabla 83, por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 84 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 84. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	9364,91
Consumo (Nm ³ /h)	98331,55
Coste (€ / año)	397.221,99

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 50). La Tabla 85 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 50.

Tabla 85. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H₂ recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	20,00	146,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	25,00	174,00
Flujo Másico (kg/h)	249,02	122,99	
Flujo Molar (kmol/h)	121,00	60,91	

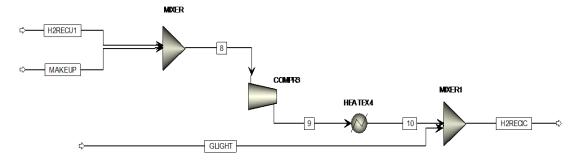


Figura 50. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 86 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 50.

Tabla 86. Balance de materia de la simulación de la Figura 50

% Molar		ENTRADA	A	SALIDA
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,99	97,08
Propano	22,85	0,10	0,01	0,72
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,48
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,56
Etano	8,33	0,00	0,00	0,24
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,26
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,35
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,08
Metano	8,52	0,00	0,00	0,24

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Para finalizar se determina el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 70N tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno, cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%. Se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 70N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 87 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 87. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 70N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	249,02 (kg/h)	98331,55 (Nm ³ / h)	-
Coste (€/año)	524.544,79	397.221,99	921.766,79

Seguidamente, en la Tabla 88 y Tabla 89 se resumen los caudales y el coste del hidrógeno de *make up* y del gas natural requeridos tras la instalación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 70N. En estas tablas se diferencian también los casos en los que se recupera el 59% del hidrógeno (alta presión del gas de cola) y el 82% (baja presión del gas de cola).

Tabla 88. Resumen de los caudales necesario de *make up* y gas natural durante la producción de 70N

	H ₂ Recuperado kg/h	H ₂ Consumo kg/h	GN Consumo Nm³/h
Situación Actual	-	372,00	51053,82
59%	88,54	283,46	81991,10
82%	122,98	249,02	98331,55

¹⁾ GN: gas natural.

Tabla 89. Resumen de los costes de *make up* y gas natural durante la producción de 70N

	H ₂ Consumo €/año	GN Consumo €/año	Gasto Total €/año	Ahorro €/año
Planta Actual	783.594,34	221.677,26	1.005.271,60	-
59%	597.090,46	331.212,80	928.303.26	76.968,33
82%	524.544,79	397.221,99	921.766,79	83.504,81

¹⁾ GN: gas natural.

Grado	100N
CDW Capacidad de producción	116,71 %
Fecha	17/10/2017

Se va a estudiar el caso en el que la unidad PSA opera con alta presión en el gas de cola. La Tabla 90 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 100N (Figura 51).

Tabla 90. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la Figura 41

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ/kg)	55,50
Peso Molecular (g/mol)	10,41
Temperatura (°C)	20,00
Presión (kg/cm ² (g))	6,00
Flujo Másico (kg/h)	930,29
Flujo Molar (kmol/h)	89,46

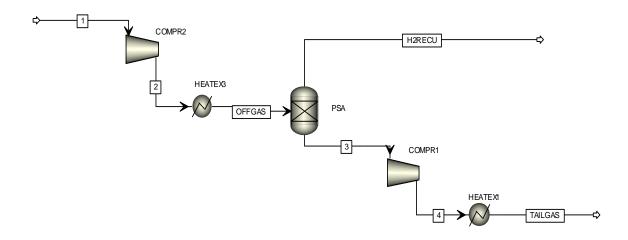


Figura 51. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 100N – Alta presión de gas de cola

Las Tabla 91, Tabla 92 y Tabla 93 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 100N.

Tabla 91. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 51

% Molar	ENTRADA	SALIDA	
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	82,71	99,99	66,23
Propano	4,42	0,01	8,63
Isobutano	2,67	0,00	5,22
n-Butano	3,17	0,00	6,19
Etano	1,41	0,00	2,75
Isopentano	1,57	0,00	3,07
n-Pentano	2,00	0,00	3,91
Nitrógeno	0,49	0,00	0,96
Metano	1,56	0,00	3,05

Tabla 92. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 51

Balance de Materia

	Off-Gas kg / h	H ₂ Recuperado kg / h	Gas de Cola kg/h	Off-Gas kmol / h	H ₂ Recuperado kmol / h	Gas de Cola kmol / h
Hidrógeno	149,16	88,00	61,15	73,99	43,65	30,34
Propano	174,38	0,17	174,21	3,95	0,00	3,95
Isobutano	138,85	0,00	138,85	2,39	0,00	2,39
n-Butano	164,85	0,00	164,85	2,84	0,00	2,84
Etano	37,93	0,00	37,93	1,26	0,00	1,26
Isopentano	101,35	0,00	101,35	1,40	0,00	1,40
n-Pentano	129,10	0,00	129,10	1,79	0,00	1,79
Nitrógeno	12,28	0,00	12,28	0,44	0,00	0,44
Metano	22,39	0,00	22,39	1,40	0,00	1,40

 $^{^{1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 59 %

Tabla 93. Propiedades de las corrientes de H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la figura Figura 51

	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Temperatura (°C)	20,00	10,00
Presión (kg/cm² (g))	25,00	4,50
Flujo Másico (kg/h)	88,18	930,29
Flujo Molar (kmol/h)	43,66	45,80
Poder calorífico (MJ/kg)		50,62
Peso Molecular (g/mol)		18,39

Una vez determinado las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Gas de Cola + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta. La energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 51. La Tabla 94 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 94. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2850,60	127,26	1673,60	52,77	13,00	24532,88
GasDeCola	1025,92	45,80	842,11	50,62	18,39	11842,64

A partir de los datos de energía de la Tabla 94, por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 95 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 95. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	12690,24
Consumo (Nm ³ / h)	133247,54
Coste (€ / año)	816.058,71

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 52). La Tabla 96 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 52.

Tabla 96. Propiedades y caudales de las corrientes de *make up,* H₂ recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	20,00	146,00
Presión (kg/cm² (g))	25,00	25,00	174,00
Flujo Másico (kg/h)	265,60	88,18	-
Flujo Molar (kmol/h)	129,06	43,66	-

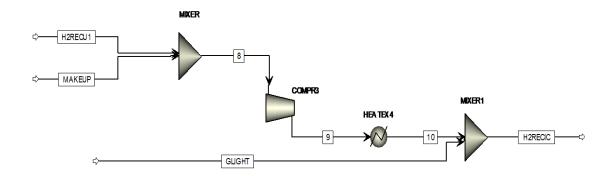


Figura 52. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 97 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 52.

Tabla 97. Balance de materia de la simulación de la Figura 52

% Molar		SALIDA		
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,99	97,39
Propano	22,85	0,10	0,01	0,66
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,42
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,49
Etano	8,33	0,00	0,00	0,21
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,23
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,31
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,07
Metano	8,52	0,00	0,00	0,22

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% en molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Finalmente, para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 100N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 100N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 98 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 98. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 100N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	265,60 (kg/h)	$133247,54(Nm^3/h)$	-
Coste (€/año)	848.199,88	816.058,71	1.664.258,59

Seguidamente se va a estudiar el caso en el que la unidad PSA opera con baja presión en el gas de cola (Figura 53). La Tabla 90 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 100N.

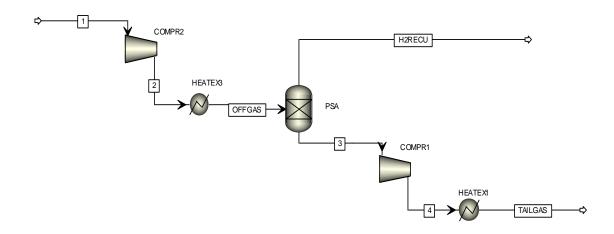


Figura 53. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 100N – Baja presión de gas de cola

Las Tabla 99, Tabla 100 y Tabla 101 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 100N.

Tabla 99. Composiciones de las corrientes de *off-gas,* H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 53

% Molar	ENTRADA	SALIDA		
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola	
Hidrógeno	82,71	99,99	46,27	
Propano	4,42	0,01	13,73	
Isobutano	2,67	0,00	8,30	
n-Butano	3,17	0,00	9,85	
Etano	1,41	0,00	4,38	
Isopentano	1,57	0,00	4,88	
n-Pentano	2,00	0,00	6,22	
Nitrógeno	0,49	0,00	1,52	
Metano	1,56	0,00	4,85	

Tabla 100. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 53

Balance de Materia

	Off-Gas kg / h	H ₂ Recuperado kg / h	Gas de Cola kg/h	Off-Gas kmol / h	H ₂ Recuperado kmol / h	Gas de Cola kmol / h
Hidrógeno	149,16	122,31	26,85	73,99	60,67	13,32
Propano	174,38	0,17	174,21	3,95	0,00	3,95
Isobutano	138,85	0,00	138,85	2,39	0,00	2,39
n-Butano	164,85	0,00	164,85	2,84	0,00	2,84
Etano	37,93	0,00	37,93	1,26	0,00	1,26
Isopentano	101,35	0,00	101,35	1,40	0,00	1,40
n-Pentano	129,10	0,00	129,10	1,79	0,00	1,79
Nitrógeno	12,28	0,00	12,28	0,44	0,00	0,44
Metano	22,39	0,00	22,39	1,40	0,00	1,40

¹⁾ Diseño de recuperación de hidrógeno del 82 %

Tabla 101. Propiedades de las corrientes de H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 53

	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Temperatura (°C)	20,00	10,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	0,35
Flujo Másico (kg/h)	122,98	807,81
Flujo Molar (kmol/h)	60,68	28,78
Poder calorífico (MJ/kg)		48,71
Peso Molecular (g/mol)		28,78

Una vez determinadas las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Gas de Cola + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta; y la energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 53. La Tabla 102 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 102. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2850,60	127,26	1673,60	52,77	13,00	24532,88
GasDeCola	644,75	28,78	807,81	48,71	28,47	10929,07

A partir de los datos de energía de la Tabla 102, por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 103 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 103. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	13603,81
Consumo (Nm ³ / h)	142839,10
Coste (€ / año)	874.806,56

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 54). La Tabla 104 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 54.

Tabla 104. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	20,00	146,00
Presión (kg/cm² (g))	25,00	25,00	177,00
Flujo Másico (kg/h)	231,30	122,53	
Flujo Molar (kmol/h)	112,39	60,67	

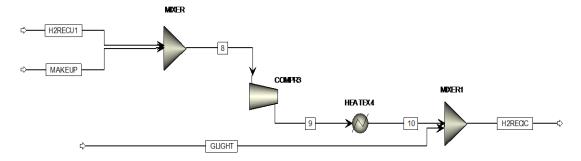


Figura 54. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 105 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 54.

Tabla 105. Balance de materia de la simulación de la Figura 54

% Molar		ENTRADA	1	SALIDA
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,99	97,08
Propano	22,85	0,10	0,01	0,72
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,48
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,56
Etano	8,33	0,00	0,00	0,24
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,26
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,35
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,08
Metano	8,52	0,00	0,00	0,24

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% en molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Para finalizar se determina el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 100N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%. Se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 100N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 106 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 106. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 100N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	231,30 (kg/h)	$142839,10(Nm^3/h)$	-
Coste (€/año)	738.662,02	874.806,56	1.613.468,58

Seguidamente, en las Tabla 107 y Tabla 108 se resumen los caudales y el coste del hidrógeno de *make up* y del gas natural requeridos tras la instalación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 100N. En estas tablas se diferencian también los casos en los que se recupera el 59% del hidrógeno (alta presión del gas de cola) y el 82% (baja presión del gas de cola).

Tabla 107. Resumen de los caudales necesario de *make up* y gas natural durante la producción de 100N

	H ₂ Recuperado kg/h	H ₂ Consumo kg/h	GN Consumo Nm³/h
Situación Actual	-	353,78	107004,81
59%	88,18	265,60	133247,54
82%	122,48	231,30	142839,10

¹⁾ GN: gas natural.

Tabla 108. Resumen de los costes de *make up* y gas natural durante la producción de 100N

	H ₂ Consumo €/año	GN Consumo €/año	Gasto Total €/año	Ahorro €/año
Planta Actual	1.129.804,8	655.338,20	1.785.142,99	-
59%	848.199,88	816.058,71	1.664.258,59	120.884,41
82%	738.662,02	874.806,56	1.613.468,58	171.674,42

¹⁾ GN: gas natural.

Grado	150N
CDW Capacidad de producción	99,77 %
Fecha	04/10/2017

Al igual que se ha hecho con las dos bases lubricantes anteriores, se va a estudiar el caso en el que la unidad PSA opera con alta presión en el gas de cola. La Tabla 109 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 150N (Figura 55).

Tabla 109. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la Figura 55

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ/kg)	54,71
Peso Molecular (g/mol)	11,43
Temperatura (°C)	20,00
Presión (kg/cm ² (g))	6,00
Flujo Másico (kg/h)	1014,35
Flujo Molar (kmol/h)	88,71

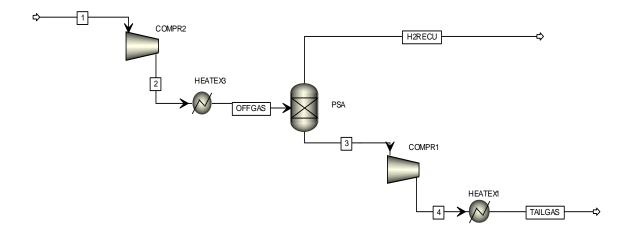


Figura 55. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 150N – Alta presión de gas de cola

La Tabla 110, Tabla 111 y Tabla 112 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 150N.

Tabla 110. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 55

% Molar	ENTRADA	SAL	IDA
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	80,26	99,99	62,51
Propano	5,23	0,01	9,92
Isobutano	3,31	0,00	6,29
n-Butano	3,62	0,00	6,88
Etano	1,74	0,00	3,31
Isopentano	1,58	0,00	3,00
n-Pentano	1,94	0,00	3,69
Nitrógeno	0,40	0,00	0,76
Metano	1,92	0,00	3,65

Tabla 111. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 55

Balance de Materia

	Off-Gas kg / h	H ₂ Recuperado kg / h	Gas de Cola kg/h	Off-Gas kmol / h	H ₂ Recuperado kmol / h	Gas de Cola kmol / h
Hidrógeno	143,53	84,69	58,85	71,20	42,01	29,19
Propano	204,57	0,20	204,37	4,64	0,00	4,63
Isobutano	170,65	0,00	170,65	2,94	0,00	2,94
n-Butano	186,64	0,00	186,64	3,21	0,00	3,21
Etano	46,41	0,00	46,41	1,54	0,00	1,54
Isopentano	101,12	0,00	101,12	1,40	0,00	1,40
n-Pentano	124,16	0,00	124,16	1,72	0,00	1,72
Nitrógeno	9,94	0,00	9,94	0,35	0,00	0,35
Metano	27,32	0,00	27,32	1,70	0,00	1,70

 $^{^{1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 59 %

Tabla 112. Propiedades de las corrientes de H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la figura Figura 55

	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Temperatura (°C)	20,00	10,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	4,50
Flujo Másico (kg/h)	84,89	929,46
Flujo Molar (kmol/h)	42,01	46,70
Poder calorífico (MJ/kg)		50,15
Peso Molecular (g/mol)		19,90

Una vez determinado las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Gas de Cola + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta; y la energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 55. La Tabla 113 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 113. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2624,15	117,15	1602,68	52,61	13,00	23421,14
${\bf GasDeCola}$	1046,04	46,70	929,46	50,15	19,90	12948,74

A partir de los datos de energía de la Tabla 113, por diferencia, se puede obtener el incremente del caudal de gas natural necesario. La Tabla 114 se muestra el coste y el caudal de a corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 114. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	10472,40
Consumo (Nm ³ / h)	109960,23
Coste (€ / año)	614.688,14

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 56). La Tabla 115 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 56.

Tabla 115. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H₂ recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	20,00	149,60
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	25,00	184,76
Flujo Másico (kg/h)	247,76	84,89	
Flujo Molar (kmol/h)	120,39	42,01	

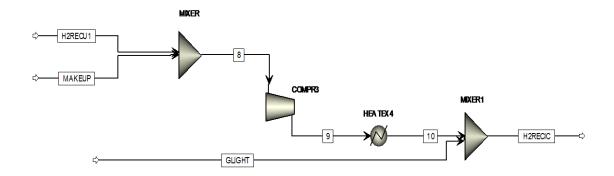


Figura 56. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 116 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 56.

Tabla 116. Balance de materia de la simulación de la Figura 56

% Molar		SALIDA		
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,99	96,94
Propano	24,12	0,10	0,01	0,80
Isobutano	17,32	0,00	0,00	0,52
n-Butano	18,92	0,00	0,00	0,57
Etano	9,11	0,00	0,00	0,27
Isopentano	8,31	0,00	0,00	0,25
n-Pentano	10,11	0,00	0,00	0,30
Nitrógeno	2,10	0,00	0,00	0,06
Metano	10,01	0,00	0,00	0,30

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% en molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Finalmente, para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 150N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 150N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 117 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 117. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 150N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	247,76 (kg/h)	$109960,23(Nm^3/h)$	-
Coste (€/año)	722.201,42	614.688,14	1.336.889,56

Seguidamente se va a estudiar el caso en el que la unidad PSA opera con baja presión en el gas de cola (Figura 57). La Tabla 109 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 150N.

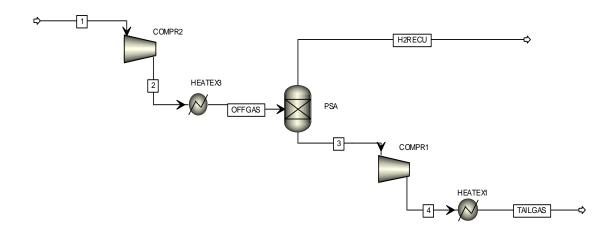


Figura 57. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 150N – Baja presión de gas de cola

Las Tabla 118, Tabla 119 y Tabla 120 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 150N.

Tabla 118. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 57

% Molar	ENTRADA	SALIDA	
	Off-Gas	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Hidrógeno	80,26	99,99	42,27
Propano	5,23	0,01	15,28
Isobutano	3,31	0,00	9,68
n-Butano	3,62	0,00	10,59
Etano	1,74	0,00	5,09
Isopentano	1,58	0,00	4,62
n-Pentano	1,94	0,00	5,68
Nitrógeno	0,40	0,00	1,17
Metano	1,92	0,00	5,62

Tabla 119. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 57

Balance de Materia

	Off-Gas kg / h	H ₂ Recuperado kg / h	Gas de Cola kg/h	Off-Gas kmol / h	H ₂ Recuperado kmol / h	Gas de Cola kmol / h
Hidrógeno	143,53	117,70	25,84	71,20	58,39	12,82
Propano	204,57	0,20	204,37	4,64	0,00	4,63
Isobutano	170,65	0,00	170,65	2,94	0,00	2,94
n-Butano	186,64	0,00	186,64	3,21	0,00	3,21
Etano	46,41	0,00	46,41	1,54	0,00	1,54
Isopentano	101,12	0,00	101,12	1,40	0,00	1,40
n-Pentano	124,16	0,00	124,16	1,72	0,00	1,72
Nitrógeno	9,94	0,00	9,94	0,35	0,00	0,35
Metano	27,32	0,00	27,32	1,70	0,00	1,70

¹⁾ Diseño de recuperación de hidrógeno del 82 %

Tabla 120. Propiedades de las corrientes de H₂ recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la Figura 57

	H ₂ Recuperado	Gas de Cola
Temperatura (°C)	20,00	10,00
Presión (kg/cm² (g))	25,00	0,35
Flujo Másico (kg/h)	117,90	896,45
Flujo Molar (kmol/h)	58,39	30,32
Poder calorífico (MJ/kg)		47,58
Peso Molecular (g/mol)		29,56

Una vez determinado las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Gas de Cola + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta y la energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 57. La Tabla 121 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 121. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y gas de cola

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2624,15	117,15	1602,68	52,61	13,00	23421,14
GasDeCola	679,21	30,32	896,45	47,58	29,56	11849,13

A partir de los datos de energía de la Tabla 121, por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 122 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 122. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	11572,02
Consumo (Nm ³ /h)	121506,19
Coste (€ / año)	679.231,15

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 58). La Tabla 123 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 58.

Tabla 123. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	20,00	149,60
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	25,00	184,76
Flujo Másico (kg/h)	214,75	117,90	
Flujo Molar (kmol/h)	104,35	58,39	

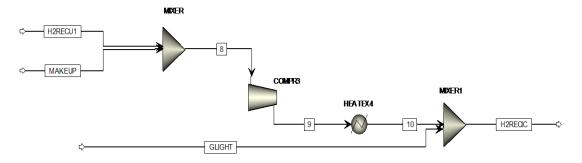


Figura 58. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 124 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 58.

Tabla 124. Balance de materia de la simulación de la Figura 58

% Molar		SALIDA		
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,99	97,75
Propano	24,12	0,10	0,01	0,58
Isobutano	17,32	0,00	0,00	0,38
n-Butano	18,92	0,00	0,00	0,42
Etano	9,11	0,00	0,00	0,20
Isopentano	8,31	0,00	0,00	0,18
n-Pentano	10,11	0,00	0,00	0,22
Nitrógeno	2,10	0,00	0,00	0,05
Metano	10,01	0,00	0,00	0,22

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% en molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Para finalizar se determina el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 150N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%. Se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 150N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 125 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 125. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 100N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	214,75 (kg/h)	$121506,19(Nm^3/h)$	-
Coste (€/año)	625.979,80	679.231,15	

Seguidamente, en las Tabla 126 y Tabla 127 se resumen los caudales y el coste del hidrógeno de *make up* y del gas natural requeridos tras la instalación de la unidad PSA durante la producción de base lubricante 150N. En estas tablas se diferencian también los casos en los que se recupera el 59% del hidrógeno (alta presión del gas de cola) y el 82% (baja presión del gas de cola).

Tabla 126. Resumen de los caudales necesario de make up y gas natural durante la producción de 150N

	H ₂ Recuperado kg/h	H ₂ Consumo kg/h	GN Consumo Nm³/h
Situación Actual	-	332,65	97475,09
59%	84,89	247,76	109960,23
82%	117,90	214,75	142839,10

¹⁾ GN: gas natural.

Tabla 127. Resumen de los costes de make up y gas natural durante la producción de 150N

	H ₂ Consumo €/año	GN Consumo €/año	Gasto Total €/año	Ahorro €/año
Planta Actual	969.649,27	544.895,05	1.514.544,32	-
59%	722.201,43	614.688,14	1.336.889,56	177.654,76
82%	625.979,80	679.231,15	1.305.201,95	209.333,36

¹⁾ GN: gas natural.

Una vez finalizado el estudio del consumo del gas natural para cada base lubricante, se va a estimar de forma general para todas las bases lubricantes el incremento anual del coste de la electricidad, debido a la integración energética que tiene la planta de ILBOC.

En este estudio se va a tener en cuenta las horas de producción anuales y el coste de la electricidad, estos datos están sujetos a acuerdos de confidencialidad por lo que no se podrá revelar la cuantía de los mismos.

La unidad PSA de la oferta "A" requiere dos compresores:

- ➤ Un compresor de alimentación para aumentar la presión de la corriente del *off-gas* de 6 kg / cm² (g) a 25 kg / cm² (g), que es la presión requerida para la obtención de hidrógeno.
- Un compresor de gas de cola para aumentar la presión de este desde 0,35 kg / cm²
 (g) a 4,5 kg / cm² (g).

La Tabla 128 resume el coste eléctrico que supone la integración energética de dos compresores necesarios para la instalación de la unidad PSA. Se asume que el consumo eléctrico aislado de la unidad PSA no es significativo.

Tabla 128. Estimación económica del incremento anual del consumo eléctrico

	Compresor Alimentación	Compresor Gas de Cola
Potencia consumida (kW)	75,00	37,50
Energía consumida (kWh/h)	75,00	37,50
Incremento Coste (€/año)	29.409,82	14.704,91

Para concluir con la oferta "A", la Tabla 129 muestra una media anual de los costes del consumo de hidrógeno de *make up*, gas natural e incremento del consumo eléctrico para todas las campañas.

Tabla 129. Resumen oferta "A"

Consumo (€/año)	Situación Actual	Recuperación 59% Molar	Recuperación 82% Molar
Make Up	2.883.048,41	2.167.491,76	1.889.186,61
Gas Natural	1.421.910,51	1.761.959,65	1.951.259,70
Δ Eléctrico	-	44.114,73	44.114,73
Coste Total	4.304.958,91	3.973.566,14	3.884.561,04
Ahorro	-	331.392,77	420.397,87

5.4.2. OFERTA "B"

Simulación de las condiciones de diseño

En la simulación, el sistema de membranas tendrá que alcanzar:

- > 99,5 % molar de pureza de hidrógeno.
- > 82,2% de recuperación de hidrógeno.

Al igual que para la oferta "A", el objetivo es que las composiciones y caudales de cada una de estas corrientes se adapten a las condiciones especificadas en la oferta "B". La Figura 59 muestra el diagrama de flujo de la simulación de las condiciones de diseño de la tecnología "B".

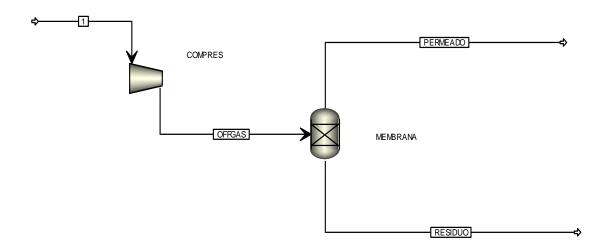


Figura 59. Simulación de las condiciones de diseño de la tecnología "B"

Las Tabla 130 y Tabla 131 muestran la composición, propiedades y el balance de materia del sistema de membranas.

Tabla 130. Composición y propiedades de las corrientes de off-gas, permeado y residuo

% Molar	ENTRADA	SALI	DA
	Off-Gas	Permeado	Residuo
Hidrógeno	88,69	99,50	58,73
Agua	0,00	0,00	0,00
Metano	1,59	0,00	6,02
Etano	1,38	0,50	3,73
Propano	3,16	0,00	11,96
Isobutano	1,77	0,00	6,70
n-Butano	1,75	0,00	6,62
Isopentano	0,49	0,00	1,85
n-Pentano	0,05	0,00	0,19
n-Hexano	0,19	0,00	0,72
n-Heptano	0,07	0,00	0,26
H_2S	0,50	0,00	1,89
Nitrógeno	0,35	0,00	1,32
Temperatura (°C)	90,00	91,00	85,00
Presión (bar)	49,35	23,96	6,02
Flujo Molar (kmol/h)	87,00	64,01	22,99

Tabla 131. Balance de materia del sistema de membranas

Balance de Materia

	Off-Gas kg/h	Permeado kg/h	Residuo kg/h	Off-Gas kmol/h	Permeado kmol/h	Residuo kmol/h
Hidrógeno	155,56	128,33	27,22	77,17	63,66	13,50
Agua	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano	22,19	0,00	22,19	1,38	0,00	1,38
Etano	36,11	10,33	25,78	1,20	0,34	0,86
Propano	121,24	0,00	121,24	2,75	0,00	2,75
Isobutano	89,51	0,00	89,51	1,54	0,00	1,54
n-Butano	88,50	0,00	88,50	1,52	0,00	1,52
Isopentano	30,76	0,00	30,76	0,43	0,00	0,43
n-Pentano	3,14	0,00	3,14	0,04	0,00	0,04
n-Hexano	14,25	0,00	14,25	0,17	0,00	0,17
n-Heptano	6,10	0,00	6,10	0,06	0,00	0,06
H_2S	14,83	0,00	14,83	0,44	0,00	0,44
Nitrógeno	8,53	0,00	8,53	0,30	0,00	0,30

Al comparar los resultados obtenidos en las simulaciones de las condiciones de diseño (Tabla 130 y Tabla 131) con la propuesta técnica "B" (Tabla 33, Tabla 42 y Tabla 43) se observa que se ha logrado con bastante precisión la simulación de las condiciones de diseño de esta oferta. A continuación, se va a proceder a simular las condiciones de operación.

Simulación de las condiciones de operación

Una vez logradas las condiciones de diseño, se va a simular las condiciones de operación de la integración de la unidad de recuperación en la planta y el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio de las condiciones de la corriente de reciclo para cada una de las bases lubricantes que se producen.

Grado	70N
CDW Capacidad de producción	100,69 %
Fecha	16/08/2017

La Tabla 132 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 70N (Figura 47).

Tabla 132. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la Figura 40

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ/kg)	54,70
Peso Molecular (g/mol)	11,33
Temperatura (°C)	20,00
Presión (kg/cm ² (g))	6,00
Flujo Másico (kg/h)	1039,99
Flujo Molar (kmol/h)	91,78

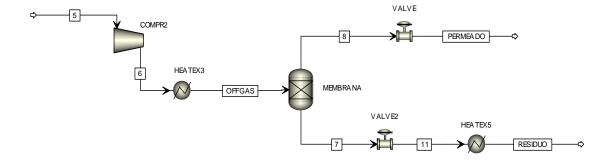


Figura 60. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 70N

La Tabla 133, Tabla 134 y Tabla 135 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación del sistema de membranas durante la producción de base lubricante 70N.

Tabla 133. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, permeado y residuo obtenidos en la simulación de la Figura

% Molar	ENTRADA	SAL	IDA
	Off-Gas	Permeado	Residuo
Hidrógeno	80,93	99,33	43,21
Propano	4,84	0,00	14,76
Isobutano	3,08	0,00	9,41
n-Butano	3,58	0,00	10,93
Etano	1,54	0,00	4,69
Isopentano	1,67	0,00	5,09
n-Pentano	2,25	0,00	6,87
Nitrógeno	0,54	0,00	1,63
Metano	1,57	0,67	3,42

Tabla 134. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 60

Balance de Materia

	Off-Gas	Permeado	Residuo	Off-Gas	Permeado	Residuo
	kg/h	kg / h	kg / h	kmol / h	kmol / h	kmol / h
Hidrógeno	149,74	123,54	26,20	74,28	61,28	13,00
Propano	195,82	0,00	195,82	4,44	0,00	4,44
Isobutano	164,52	0,00	164,52	2,83	0,00	2,83
n-Butano	191,19	0,00	191,19	3,29	0,00	3,29
Etano	42,39	0,00	42,39	1,41	0,00	1,41
Isopentano	110,39	0,00	110,39	1,53	0,00	1,53
n-Pentano	149,02	0,00	149,02	2,07	0,00	2,07
Nitrógeno	13,78	0,00	13,78	0,49	0,00	0,49
Metano	23,14	6,62	16,52	1,44	0,41	1,03

 $^{^{1)}}$ Diseño de recuperación de hidrógeno del 59 %

Tabla 135. Propiedades de las corrientes de permeado y residuo obtenidos en la simulación de la Figura 60

	Permeado	Residuo
Temperatura (°C)	91,00	85,00
Presión (kg/cm ² (g))	23,96	6,02
Flujo Másico (kg/h)	130,15	909,84
Flujo Molar (kmol/h)	61,69	30,09
Poder calorífico (MJ/kg)		47,32
Peso Molecular (g/mol)		30,24

Una vez determinadas las propiedades de la corriente del residuo se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Residuo + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta; y la energía aportada por la corriente del gas de cola se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 60. La Tabla 136 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 136. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y residuo

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2449,20	109,34	1421,44	53,27	13,00	21028,35
Residuo	674,02	30,09	909,84	47,32	30,24	11958,35

A partir de los datos de energía de la Tabla 136, por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 137 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 137. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	9070,23
Consumo (Nm ³ / h)	95237,37
Coste (€ / año)	384.722,68

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado (permeado) al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 61). La Tabla 138 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 61.

Tabla 138. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	91,00	146,00
Presión (kg/cm² (g))	25,00	23,96	174,00
Flujo Másico (kg/h)	241,85	130,15	
Flujo Molar (kmol/h)	117,52	61,69	

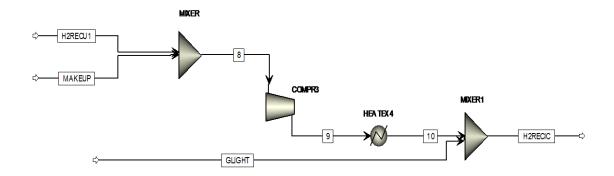


Figura 61. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 139 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 61.

Tabla 139. Balance de materia de la simulación de la Figura 61

% Molar		SALIDA		
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,33	96,81
Propano	22,85	0,10	0,00	0,73
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,48
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,56
Etano	8,33	0,00	0,00	0,24
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,26
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,35
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,08
Metano	8,52	0,00	0,67	0,47

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Finalmente, para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 70N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 70N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 140 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 140. Consumo y coste hidrógeno de *make up* y gas natural durante la producción de 70N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	241,85 (kg/h)	95237,37 (Nm ³ / h)	-
Coste (€/año)	509.441,64	384.722,68	894.164,32

Grado	100N
CDW Capacidad de producción	116,71 %
Fecha	17/10/2017

La Tabla 141 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 100N (Figura 62).

Tabla 141. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la Figura 41

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ/kg)	55,50
Peso Molecular (g/mol)	10,41
Temperatura (°C)	20,00
Presión (kg/cm ² (g))	6,00
Flujo Másico (kg/h)	930,29
Flujo Molar (kmol/h)	89,46

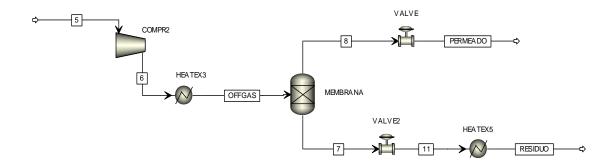


Figura 62. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 100N

La Tabla 142, Tabla 143 y Tabla 144 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación del sistema de membranas durante la producción de base lubricante 100N.

Tabla 142. Composiciones de las corrientes de *off-gas,* permeado y residuo obtenidos en la simulación de la Figura 62

% Molar	ENTRADA	SAL	IDA
	Off-Gas	Permeado	Residuo
Hidrógeno	82,70	99,41	46,13
Propano	4,45	0,00	14,17
Isobutano	2,79	0,00	8,88
n-Butano	3,24	0,00	10,32
Etano	1,39	0,00	4,42
Isopentano	1,51	0,00	4,80
n-Pentano	2,03	0,00	6,48
Nitrógeno	0,48	0,00	1,54
Metano	1,42	0,59	3,23

Tabla 143. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 62

Balance de Materia

	Off-Gas kg/h	Permeado kg/h	Residuo kg / h	Off-Gas kmol / h	Permeado kmol / h	Residuo kmol / h
Hidrógeno	149,13	123,03	26,10	73,98	61,03	12,95
Propano	175,38	0,00	175,38	3,98	0,00	3,98
Isobutano	144,91	0,00	144,91	2,49	0,00	2,49
n-Butano	168,41	0,00	168,41	2,90	0,00	2,90
Etano	37,34	0,00	37,34	1,24	0,00	1,24
Isopentano	97,23	0,00	97,23	1,35	0,00	1,35
n-Pentano	131,26	0,00	131,26	1,82	0,00	1,82
Nitrógeno	12,13	0,00	12,13	0,43	0,00	0,43
Metano	20,38	5,83	14,55	1,27	0,36	0,91

Tabla 144. Propiedades de las corrientes de permeado y residuo obtenidos en la simulación de la Figura 62

	Permeado	Residuo
Temperatura (°C)	91,00	85,00
Presión (kg/cm² (g))	23,96	6,02
Flujo Másico (kg/h)	128,86	807,32
Flujo Molar (kmol/h)	61,63	28,06
Poder calorífico (MJ/kg)		47,58
Peso Molecular (g/mol)		28,77

Una vez determinado las propiedades de la corriente del gas de cola se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Residuo + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de

producción de la planta y la energía aportada por la corriente residuo se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 62. La Tabla 145 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 145. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y residuo

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2850,60	127,26	1673,60	52,77	13,00	24532,88
Residuo	628,60	28,06	807,32	47,58	28,77	13862,10

A partir de los datos de energía de la Tabla 145, por diferencia, se puede obtener el incremente del caudal de gas natural necesario. La Tabla 146 se muestra el coste y el caudal de a corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 146. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	13862,10
Consumo (Nm ³ / h)	145552,01
Coste (€ / año)	891.415,96

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 63). La Tabla 147 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 63.

Tabla 147. Propiedades y caudales de las corrientes de *make up*, H₂ recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	91,00	146,00
Presión (kg/cm ² (g))	25,00	23,96	174,00
Flujo Másico (kg/h)	244,92	128,86	
Flujo Molar (kmol/h)	109,29	61,39	

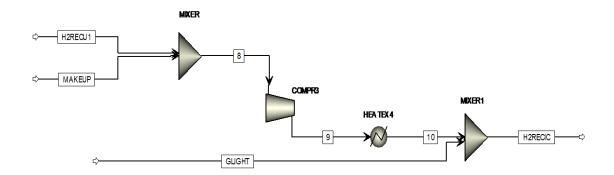


Figura 63. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 148 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 63.

Tabla 148. Balance de materia de la simulación de la Figura 63

% Molar	ENTRADA SALID				
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo	
Hidrógeno	0,00	99,90	99,41	97,16	
Propano	22,85	0,10	0,00	0,65	
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,43	
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,50	
Etano	8,33	0,00	0,00	0,21	
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,23	
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,31	
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,07	
Metano	8,52	0,00	0,59	0,43	

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Finalmente, para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 100N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 100N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 149 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 149. Consumo y coste hidrógeno de *make up* y gas natural durante la producción de 100N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	244,92 (kg/h)	$145552,01(Nm^3/h)$	-
Coste (€/año)	718.287,34	891.415,96	1.609.703,30

Grado	150N
CDW Capacidad de producción	99,77 %
Fecha	04/10/2017

La Tabla 150 recoge los datos de la corriente de entrada de la simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de base lubricante 150N (Figura 55).

Tabla 150. Propiedades y caudal de la corriente off-gas obtenida en la simulación de la Figura 55

	Off-Gas
Poder calorífico (MJ/kg)	54,71
Peso Molecular (g/mol)	11,43
Temperatura (°C)	20,00
Presión (kg/cm ² (g))	6,00
Flujo Másico (kg/h)	1014,35
Flujo Molar (kmol/h)	88,71

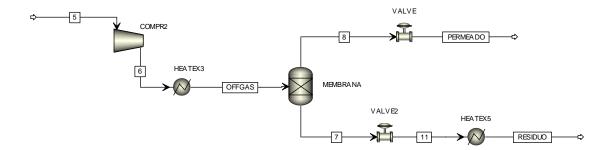


Figura 64. Simulación de las condiciones de operación de la unidad de recuperación de hidrógeno durante la producción de 150N

Las Tabla 151, Tabla 152 y Tabla 153 recogen las composiciones, el balance de materia y propiedades de las corrientes de la simulación de las condiciones de operación del sistema de membranas durante la producción de base lubricante 150N.

Tabla 151. Composiciones de las corrientes de *off-gas*, permeado y residuo obtenidos en la simulación de la Figura 64

% Molar	ENTRADA	SAL	IDA
	Off-Gas	Permeado	Residuo
Hidrógeno	80,27	99,30	42,17
Propano	4,99	0,00	14,97
Isobutano	3,20	0,00	9,59
n-Butano	3,71	0,00	11,15
Etano	1,59	0,00	4,78
Isopentano	1,73	0,00	5,19
n-Pentano	2,33	0,00	7,00
Nitrógeno	0,56	0,00	1,67
Metano	1,63	0,70	3,49

Tabla 152. Balance de materia obtenido en la simulación de la Figura 64

Balance de Materia

	Off-Gas kg/h	Permeado kg / h	Residuo kg/h	Off-Gas kmol / h	Permeado kmol / h	Residuo kmol / h
Hidrógeno	143,55	118,43	25,12	71,21	58,75	12,46
Propano	195,05	0,00	195,05	4,42	0,00	4,42
-	,	,	,	,	,	,
Isobutano	164,78	0,00	164,78	2,84	0,00	2,84
n-Butano	191,50	0,00	191,50	3,29	0,00	3,29
Etano	42,46	0,00	42,46	1,41	0,00	1,41
Isopentano	110,57	0,00	110,57	1,53	0,00	1,53
n-Pentano	149,27	0,00	149,27	2,07	0,00	2,07
Nitrógeno	13,80	0,00	13,80	0,49	0,00	0,49
Metano	23,18	6,63	16,55	1,44	0,41	1,03

Tabla 153. Propiedades de las corrientes de H2 recuperado y gas de cola obtenidos en la simulación de la figura Figura 64

	Permeado	Residuo
Temperatura (°C)	91,00	85,00
Presión (kg/cm² (g))	23,96	6,02
Flujo Másico (kg/h)	125,06	909,09
Flujo Molar (kmol/h)	59,16	29,55
Poder calorífico (MJ/kg)		47,23
Peso Molecular (g/mol)		30,76

Una vez determinado las propiedades de la corriente del residuo se va a estudiar el aumento de la cantidad de gas natural que hay que inyectar en la corriente de *fuel gas*. Este estudio se va a realizar mediante el siguiente balance de energía:

Energía Fuel Gas = Energía Residuo + Energía Gas Natural

La energía requerida por los hornos (energía *fuel gas*) sigue siendo la misma que en el caso de las condiciones actuales de planta ya que no ha aumentado la capacidad de producción de la planta y la energía aportada por la corriente del residuo se obtiene a partir de los datos obtenidos en la simulación de la Figura 64. La Tabla 154 recoge los datos mencionados previamente.

Tabla 154. Caudales y propiedades de las corrientes de fuel gas y residuo

Equipo	Nm ³ /h	kmol/h	kg/h	Poder Calorífico (MJ/kg)	Peso Molecular (g/mol)	Energía (kWh/h)
Fuel Gas	2624,15	117,15	1602,68	52,61	13,00	23421,14
Residuo	661,96	29,55	909,09	47,23	30,76	11925,96

A partir de los datos de energía de la Tabla 154 por diferencia, se puede obtener el incremento del caudal de gas natural necesario. La Tabla 155 muestra el coste y el caudal de la corriente de gas natural necesarios para estas nuevas condiciones de operación.

Tabla 155. Consumo y coste del incremente de la corriente de gas natural

	Gas Natural
Poder Calorífico ¹⁾ (kWh / Nm ³)	10,50
Consumo (kWh / h)	12606,92
Consumo (Nm ³ / h)	132372,70
Coste (€ / año)	739.976,06

¹⁾ El valor del poder calorífico del gas natural se ha recogido de la página web de Enagas.

A continuación, se va a estudiar el efecto de la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up* y el posible cambio en la corriente de reciclo (Figura 65). La Tabla 156 reúne los datos de entrada de la simulación de la Figura 65.

Tabla 156. Propiedades y caudales de las corrientes de make up, H2 recuperado y del efluente ligero de reacción

	H ₂ Make Up	H ₂ Recuperado	Gases Ligeros
Temperatura (°C)	80,00	91,00	149,60
Presión (kg/cm² (g))	25,00	23,96	184,76
Flujo Másico (kg/h)	207,69	125,06	
Flujo Molar (kmol/h)	120,39	59,16	

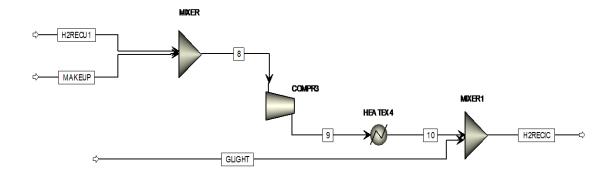


Figura 65. Combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de make up

En la Tabla 157 se muestra el balance de materia de las corrientes de la simulación de la Figura 65.

Tabla 157. Balance de materia de la simulación de la Figura 65

% Molar	ENTRADA			SALIDA
	Gases Ligeros	Make Up	H ₂ Recuperado	H ₂ Reciclo
Hidrógeno	0,00	99,90	99,30	96,66
Propano	22,85	0,10	0,00	0,75
Isobutano	16,72	0,00	0,00	0,51
n-Butano	19,43	0,00	0,00	0,59
Etano	8,33	0,00	0,00	0,25
Isopentano	9,04	0,00	0,00	0,27
n-Pentano	12,20	0,00	0,00	0,37
Nitrógeno	2,91	0,00	0,00	0,09
Metano	8,52	0,00	0,70	0,51

Se comprueba que la concentración de hidrógeno en la corriente de reciclo es superior al 96% molar, por lo que se puede asumir que no hay ningún cambio significativo en esta corriente tras la combinación del hidrógeno recuperado al hidrógeno de *make up*.

Finalmente, para determinar el coste total del consumo de hidrógeno de *make up* y de gas natural durante la producción de 150N, tras la instalación de la unidad de recuperación de hidrógeno cuando la capacidad de producción de la planta está al 100%, se hace uso del promedio de los precios del hidrógeno y gas natural durante el año 2018 y de las horas de producción anuales de la base lubricante 150N durante el año 2017. La cuantía de los precios y las horas de producción están sujetos a acuerdos de confidencialidad.

En la Tabla 158 se cuantifica el coste de la corriente de *make up* y gas natural anual para las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

Tabla 158. Consumo y coste hidrógeno de make up y gas natural durante la producción de 150N

	Make Up	Gas Natural	Total
Consumo	207,59 (kg/h)	132372,71(Nm ³ / h)	-
Coste (€/año)	605.120,79	739.976,06	1.345.096,84

Una vez finalizado el estudio del consumo del gas natural para cada base lubricante, se va a estimar de forma general para todas las bases lubricantes el incremento del coste de la electricidad anual debido a la integración energética que tiene la planta de ILBOC.

En este estudio se va a tener en cuenta las horas de producción anuales y el coste de la electricidad, estos datos están sujetos a acuerdos de confidencialidad por lo que no se podrá revelar la cuantía de los mismos.

El sistema de membranas de la oferta "B" requiere la instalación de un compresor de alimentación para aumentar la presión de la corriente del *off-gas* de 6 kg / cm² (g) a 50 kg / cm² (g), que es la presión requerida para la obtención de hidrógeno.

La Tabla 159 resume el coste eléctrico que supone la integración energética del compresor necesario para la instalación del sistema de membranas. Se asume que el consumo eléctrico del sistema de membranas aisladamente no es significativo.

Tabla 159. Estimación económica del incremento anual del consumo eléctrico

	Compresor Alimentación
Potencia consumida (kW)	150,00
Energía consumida (kWh/h)	150,00
Incremento Coste (€/año)	58.819,63

Para concluir con la oferta "B", la Tabla 160 muestra una media anual de los costes del consumo de hidrógeno de *make up*, gas natural y el incremento del consumo eléctrico para todas las campañas.

Tabla 160. Resumen oferta "B"

Consumo (€/año)	Situación Actual	Recuperación 82,2% Molar
Make Up	2.883.048,41	1.832.849,77
Gas Natural	1.421.910,51	2.016.114,70
Δ Eléctrico	-	58.819,63
Coste Total	4.304.958,91	3.907.784,09
Ahorro	-	397.174,82

5.4.3. COMPARACIÓN DE LAS OFERTAS "A" Y "B"

Como se ha mencionado previamente, el objetivo principal de ILBOC es reducir el consumo del hidrógeno de *make up* requerido en planta actualmente. Para cumplir este objetivo se han propuesto dos alternativas, la instalación de una unidad PSA, tecnología "A", o la instalación de un sistema de membranas, tecnología "B".

Se pretende recuperar la máxima cantidad posible de hidrógeno, con una pureza mínima del 99% molar. Se debe señalar que ambas tecnologías garantizan la obtención de una corriente de producto de hidrógeno que cumple con las especificaciones fijadas por ILBOC. Se asume que la corriente de *off-gas* no contiene espumas ni líquidos, ni transporta ningún rastro de aceite. ILBOC se responsabiliza de dar un pretratamiento a la corriente de *off-gas* previo a la inyección en la unidad de recuperación y purificación de hidrógeno para eliminar la fracción C₅ y C₆.

Respecto a las variaciones de las condiciones de operación, se entiende que los sistemas de recuperación estudiados aisladamente no llevarían asociadas modificaciones relevantes en el consumo de *utilities*. Pero en el plano industrial, tiene impacto negativo en el consumo de algunas *utilities* como gas natural y electricidad debido a la integración energética que tiene la planta de ILBOC.

- ➤ Incremento de la inyección de gas natural. El poder calorífico de la corriente de purga será menor que el poder calorífico de la corriente de *off-gas* (debido a la reducción del contenido de H₂).
- ➤ Incremento de la energía eléctrica consumida por los compresores.

Tiene una importancia significativa los problemas de disponibilidad de superficie en la planta donde se va a instalar la nueva unidad. Por tanto, un elemento clave es la necesidad de instalar compresores en cada propuesta con el objetivo de alcanzar las especificaciones de presión en la corriente de hidrógeno recuperado y purga. En la oferta "A", además de la unidad PSA, es necesario la instalación de dos compresores, un compresor de alimentación y otro para el gas de colar. Por otro lado, en la oferta "B", únicamente es necesario la instalación de un compresor junto con el sistema de membranas.

Otro factor a tener en cuenta a la hora de seleccionar una u otra oferta es la cantidad de hidrógeno que se almacena y que computa a la hora de aplicar las cantidades umbrales de este gas especificadas en el Real Decreto 840/2015, de 21 de septiembre, por el que se aprueban medidas de control de los riesgos inherentes a los accidentes graves en los que

intervengan sustancias peligrosas. La superación de estos umbrales exige una serie de requisitos a los industriales tales como la elaboración de informes de seguridad que contemplen la actuación ante un potencial accidente grave.

Para estudiar la rentabilidad económica del proyecto se va a calcular la tasa interna de retorno para cada uno de los casos de estudio. Hay que señalar que no se ha podido comparar la situación más desfavorable (en caso de parada no programada) debido a la escasez de datos de la propuesta "B".

La tasa interna de retorno (TIR) se define como la tasa de interés o rentabilidad que ofrece una inversión. Es decir, es el porcentaje de beneficio o pérdida que tendrá una inversión para las cantidades que no se han retirado del proyecto.

$$TIR = \sum_{T=0}^{n} \frac{F_n}{(1+i)^n}$$

donde:

Fn: es el flujo efectivo anual.

n: es la vida útil del proyecto.

i: tasa de intereses.

La Tabla 161 y Tabla 162 comparan económicamente las dos propuestas técnicas, unidad PSA y sistema de membranas. A partir de estos datos se extraerán las conclusiones para determinar cuál de las dos tecnologías estudiadas se ajusta mejor al propósito de ILBOC.

Tabla 161. Comparación del consumo de make up, gas natural y electricidad de las tecnologías "A" y "B"

Consumo (€/año)	Situación Actual	PSA	Membrana
Make Up	2.883.048,41	1.889.186,61	1.832.849,77
Gas Natural	1.421.910,51	1.951.259,70	2.016.114,70
∆ Eléctrico	-	44.114,73	58.819,63
Coste Total	4.304.958,91	3.884.561,04	3.907.784,09
Ahorro	-	420.397,87	397.174,82

Tabla 162. Resumen del estudio económico de las tecnologías "A" y "B"

	PSA	Membrana
Ingresos	420.397,87	397.174,82
Costes de Inversión	3.550.000,00 €	2.100.000,00 €
Tasa interna de retorno (TIR)	5,9 %	12,9 %
Periodo de Amortización	11 años	7 años

La Tabla 163 recoge los márgenes económicos anuales entre ambas tecnologías. Se puede destacar que la inversión de la tecnología "A" es significativamente mayor a pesar de que el margen de beneficios anuales obtenidos con esta propuesta es ligeramente superior.

Tabla 163. Márgenes económicos entre las tecnologías "A" y "B"

Diferencia económica en la compra de la unidad de recuperación de H2

Ahorro

Tecnología "A" vs Tecnología "B" 3.550.00 €- 2.100.000 € =1.450.000 €

Diferencia de beneficios anuales

Tecnología "A" vs Tecnología "B"

≈ 23.000 €

6. CONCLUSIONES

Tras la realización de un estudio económico en el que se valora la reducción del consumo de hidrógeno de *make up*, el aumento de consumo de gas natural, el incremento del consumo eléctrico y el coste de instalación de las unidades de recuperación y purificación de hidrógeno, se puede justificar la rentabilidad económica de ambas propuestas ya que en los dos casos el cálculo de la tasa interna de retorno es positiva.

Sin embargo, existen otros factores que hacen destacar las ventajas de la propuesta "B", sistema de membranas, sobre las de la propuesta "A", unidad de PSA. Seguidamente se van a detallar los elementos determinantes para la selección de la oferta "B" como la solución más viable para cumplir los objetivos fijados por la compañía ILBOC.

Desde un punto de vista técnico, el sistema de membranas destaca por:

- Ser un proceso más sencillo, lo que implica menores costes en el mantenimiento de la unidad de membranas.
- ➤ Una menor necesidad de espacio. En la oferta "A", además de la unidad de PSA, es necesario la instalación de dos compresores, un compresor para la corriente de alimentación a la unidad y otro para la corriente de gas de cola. Por otro lado, en la oferta "B", únicamente es necesario la instalación de un compresor junto con el sistema de membranas.

Hay que señalar también que las dimensiones del sistema de recuperación de membranas son considerablemente menores que el de la unidad PSA. Todo esto reduce notablemente la superficie necesaria para llevar a cabo la nueva implementación que se quiere realizar ya que los compresores son equipos cuyas dimensiones son muy elevadas.

No aumentar el volumen de hidrógeno existente en la planta. Las cantidades umbrales de sustancias peligrosas y los requisitos a los que están sujetos los industriales que las sobrepasan vienen legislados en RD 840/2015. En la Tabla 164 se recogen los umbrales inferior y superior para el hidrógeno, así como la cantidad máxima de hidrógeno que puede estar presente en la actualidad en las instalaciones de ILBOC (almacenaje, equipos y retenciones de tuberías).

Tabla 164. Sustancia peligrosa. Sustancias/Preparados peligrosos (parte 2, Anexo I, R.D. 840/2015)

Umbral		Cantidad máxima presente
Inferior (Toneladas)	Superior (Toneladas)	en el establecimiento (Toneladas)
5	50	1,09

En el caso de la instalación de una unidad de PSA, el volumen de hidrógeno existente en planta aumentará, pudiendo llegar a superar el umbral inferior o superior. Esto se debe a que la unidad de PSA se entiende como un dispositivo que almacena hidrógeno. La superación de estos umbrales exige una serie de requisitos a los industriales tales como la elaboración de informes de seguridad que contemplen la actuación ante un potencial accidente grave.

Sin embargo, la instalación de un sistema de membranas no aumentaría el volumen de hidrógeno en planta ya que se entiende como sistema de permeación previo a la inyección de la corriente de purga a la corriente de *fuel gas*.

Desde un punto de vista económico, se puede determinar que el sistema de membranas destaca por los siguientes factores:

- La tasa interna de retorno es proporcional a la rentabilidad del proyecto, cuanto mayor sea el porcentaje, mayor será su rentabilidad. A pesar de que en ambos casos sea rentable realizar la inversión, la oferta "B" tiene una rentabilidad mayor.
- ➤ El coste de la inversión de la oferta "B" es significativamente menor, la diferencia del capital invertido de la oferta "A" respecto a la oferta "B" alcanza el millón y medio de euros. Este valor afecta directamente al periodo de recuperación del capital inicial, ya que, para tasas similares de recuperación de hidrógeno en condiciones normales de operación, aproximadamente del 82%, el periodo de amortización aumenta en 4 años para la oferta "A".

Otro aspecto que motiva este proyecto es la posibilidad futura de un aumento de la capacidad de las condiciones de operación de planta. Para este caso sería necesario aumentar la cantidad de hidrógeno que es inyectada actualmente en el proceso.

En la puesta en marcha de la planta actual, se firmaron acuerdos en los que se limita la cantidad de hidrógeno que Repsol puede suministrar a ILBOC. Haciendo una estimación de las condiciones y del caudal de hidrógeno que se necesitaría en las condiciones futuras, este caudal superaría al valor del acuerdo firmado entre ambas compañías, por lo que es

necesaria la implementación de un sistema de recuperación de hidrógeno en caso de que se quiera aumentar la capacidad de la planta.

Por tanto, en base a los resultados teóricos y simulaciones obtenidas, extrapolando el impacto de la instalación de cada una de las tecnologías en la planta real y tras la realización de un estudio técnico y económico de cada una de las propuestas, se recomienda la instalación preferente del sistema de membranas. La inversión estimada es de unos tres millones de euros.

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1. Ronald Long, Kathy Picioccio and Alan Zagoria UOP LLC, A Honeywell Company, Optimising hydrogen production and use.
- 2. Air Liquide. Available at: https://www.airliquide.com/. (Accessed: 11th May 2018)
- 3. API. Available at: http://www.api.org/. (Accessed: 4th March 2018)
- 4. Repsol, una energética global repsol.energy. *Available at:* https://www.repsol.com/es/index.cshtml. (*Accessed: 11th May 2018*)
- 5. ILBOC. Available at: http://www.ilboc.com/. (Accessed: 11th May 2018)
- 6. Sedigheh Faraji, Rahmat Sotudeh- Gharebagh and Navid Mostoufi, (2005). Hydrogen Recovery from Refinery Off-gases. Journal of Applied Sciences.
- 7. Carlos Grande, (2012). Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. ISRN Chemical Engineering.
- 8. L. Myers and J. M. Prausnitz. (1965). *Thermodynamics of mixed gas adsorption*, *AIChE Journal*.
- 9. Rahimpour, M. R. & Ghaemi, M & Jokar, Seyyed Mohammad & Dehghani, O & Jafari, Mitra & Amiri, Salman & Raeissi, Sona. (2014). *The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant. Chemical Engineering Journal*.
- 10. Seongbin Ga, Hong Jang, Jay H. Lee. (2016). New Performance Indicators for Evaluation of Adsorbents for CO₂ Capture with PSA processes.
- 11. Honeywell UOP. Available at: https://www.uop.com/. (Accessed: 11th May 2018)
- 12. J. St¨ocker, M. Whysall, and G. Q. Miller, (1998). 30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification, UOP LLC, Des Plaines, Ill, USA.
- 13. Bernardo, Paola & Clarizia, Gabriele. (2013). 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation. Chemical Engineering Transactions.

- 14. W. Baker, Richard. (2006). *Membranes for vapor/gas separation. Advanced Membrane Technology and Applications*.
- 15. Matsuura, T & Khulbe, Kailash & Feng, Chaoyang. (2013). Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. Separation and Purification Technology.
- 16. Sudhir S. Kulkarni; Okan Max Ekiner. (2002). *PROCESS FOR MAKING HOLLOW FIBER MIXED MATRIX MEMBRANES*.
- 17. Christophe Castel, Eric Favre. (2018). Membrane separations and energy efficiency.

8. ANEXOS

ANEXO I: Ficha de seguridad del hidrógeno.



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Páginas: 10 Edición revisada(*) Nº:5 Fecha: 7/3/2016 Reemplaza: 28/2/2012

Hidrógeno Industrial / Alphagaz TM 1 Hidrógeno / 067A-1

Alphagaz TM 2 Hidrógeno



2.1 : Gases inflamables

Peligro





SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1. Identificador del producto

Nombre comercial : Hidrógeno Industrial / Alphagaz TM 1 Hidrógeno /

Alphagaz TM 2 Hidrógeno : 067A-1

Número de la Ficha de Datos

de Seguridad

Descripción Química : Hidrógeno

N° CAS: 1333-74-0 N° EC: 215-605-7 N° índice: 001-001-00-9

Número de registro : Figura en la lista del Anexo IV / V de REACH, exento

de solicitud de registro

Fórmula química : H₂

1.2. Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos aplicables identificados : Industrial y profesional. Llevar a cabo evaluación de

riesgo antes de usar.

Gas de ensayo / gas de calibrado. Uso en laboratorio.

Reacción Química / Síntesis. Usar como combustible.

Gas de protección en procesos de soldadura.

Usadlo para la fabricación de componentes electrónicos /

fotovoltaicos. Gas laser

Para mayor información sobre su uso contactar con el

suministrador.

Usos desaconsejados : No inflar globos para fiestas por el riesgo de explosión.

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Identificación de la compañía : AL AIR LIQUIDE ESPAÑA S.A. (*) P° DE LA CASTELLANA, 79

28046 MADRID (ESPAÑA)

Dirección e-mail E-mail: <u>e-business.ALE@airliquide.com</u>

www.airliquide.es

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de emergencias [24h] : +34 91 502 9300

SECCIÓN 2. Identificación de los peligros

2.1. Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clase y categoría de riesgo. Código de Normativa CE 1272/2008(CLP)

: Gases inflamables – Categoría 1 – Peligro – (CLP: Flam. Peligros físicos

Gas 1) - H220

Gases a presión – Gases comprimidos – Atención – (CLP:

Press. Gas Comp.) - H280

2.2. Elementos de la etiqueta

Normativa de Etiquetado CE 1272/2008 (CLP)

Pictogramas de peligro





Código de pictogramas de : GHS02 - GHS04

peligro

Palabra de advertencia : Peligro

Indicación de peligro : H220 - Gas extremadamente inflamable.

H280 – Contiene gas a presión; peligro de explosión en

caso de calentamiento.

Consejos de prudencia

-Prevención : P210 - Mantener alejado del calos, de superficies

calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier

otra fuente de ignición. No fumar.

-Respuesta : P377 – Fuga de gas en llamas: No pagar, salvo si la fuga

puede detenerse sin peligro.

P381 – Eliminar todas las fuentes de ignición si no hay

peligro en hacerlo.

-Almacenamiento : P403 – Almacenar en un lugar bien ventilado.

2.3. Otros peligros

: Ninguno

SECCIÓN 3. Composición/información sobre los componentes

3.1. Sustancia / Mezcla

Hidrógeno 100%

SECCIÓN 4. Primeros auxilios

4.1. Descripción de los primeros auxilios

-Inhalación : Retirar a la víctima a un área no contaminada llevando

colocado el equipo de respiración autónoma. Mantener a la víctima caliente y en reposo. Llamar al doctor. Aplicar la respiración artificial en cado de parada respiratoria.

: No se esperan efectos adversos de este producto. -Contacto con la piel -Contacto con los ojos : No se esperan efectos adversos de este producto.

-Ingestión : La ingestión no está considerada como una vía potencial

de exposición.

4.2. Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

: A elevadas concentraciones puede causar asfixia. Los síntomas pueden incluir pérdidas de la consciencia o de la movilidad. La víctima puede no haberse dado cuenta de la asfixia.

4.3. Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

: Ninguno

SECCIÓN 5. Medidas de lucha contra incendios

5.1. Medios de extinción

-Medios de extinción adecuados : Agua en spray o en nebulizador. Polvo seco.

-Medios de extinción : No usar agua a presión para extinguirlo. Dióxido de

inadecuados carbono.

5.2. Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Peligros específicos : La exposición al fuego puede causar la rotura o

: Ninguno

explosión de los recipientes.

Productos de combustión

peligrosos

5.3. Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Métodos específicos : Desplazar los envases lejos del área del fuego si ello se

puede hacer sin riesgo.

Si es posible, detener la fuga de producto.

Utilizar medidas de control de incendios apropiadas con el incendio circundante. La exposición de los envases de gas al fuego y al calor pueden provocar su ruptura. Enfriar los envases deñados con chorro de agua pulverizada desde una posición protegida. No vaciar el agua contaminada por el fuego en los desagües.

No extinguir una fuga de gas inflamada si no es absolutamente necesario. Se puede producir la reignición espontánea explosiva. Extinguir los otros fuegos.

Usar agua en spray o e nebulizador para disipar humos de incendios.

Equipos de protección especial para extinción de incendios

: En espaciados confinados utilizar equipos de respiración autónoma (ERA) de presión positiva. Vestimenta y equipo de protección estándar (aparato de respiración autónomo) para bomberos.

Norma UNE-EN 469: Vestimenta protectora para bomberos.

Norma UNE-EN 659: Guantes de protección parra bomberos.

Norma UNE-EN 137: Máscara de cara completa que incluya un aparato de respiración autónomo de aire comprimido en circuito abierto

SECCIÓN 6. Medidas en caso de vertido accidental

6.1. Precauciones personales, equipo de protección y procedimiento de emergencia

: Intentar para la fuga.

Evacuar el área.

Utilizar equipos de respiración autónomos cuando entren en el área a menos que esté probado que la atmósfera es

Asegurar la adecuada ventilación de aire.

Téngase en cuenta el riesgo de atmósferas explosivas.

Eliminar las fuentes de ignición.

Actuar de acuerdo con el plan de emergencia local.

Mantenerse en contra del viento.

Precauciones para el personal que no forma parte de los servicios de emergencias

: Evacuar el personal no necesario.

6.2. Precauciones relativas al medio ambiente

: Intentar parar la fuga.

6.3. Métodos y material de contención y de limpieza

: Ventilar la zona.

6.4. Referencias a otras secciones

: Para más información sobre control frente a la exposición, protección personal o consideraciones de eliminación, ver también secciones 8 y 13.

SECCIÓN 7. Manipulación y almacenamiento

7.1. Precauciones para una manipulación segura

Uso seguro del producto

Solo personas experimentadas y debidamente entrenadas deben manejar gases sometidos a presión. La sustancia debe ser manipulada de acuerdo con los procedimientos de buena higiene industrial y seguridad.

Utilizar sólo equipo específicamente apropiado para este producto y para su presión y temperatura de suministro, en caso de duda contacte con su suministrados.

Tomar medidas de precaución contra descargas electrostáticas.

Purgar el aire del sistema antes de introducir el gas.

Mantener lejos de fuentes de ignición, incluyendo descarga estática.

No fumar cuando se manipule el producto.

Tener en cuenta el riesgo de una posible atmósfera susceptible de explotar y la necesidad de disponer de un equipo a prueba de explosión (ATEX).

Considerar el uso de herramientas que no emitan chispas. Comprobar que el conjunto del sistema de gas ha sido, o es con regularidad, revisado antes de usarse respecto a la posibilidad de fugas.

Considerar los instrumentos de reducción de la presión en las instalaciones de gas.

No respirar el gas.

Evitar la eliminación del producto a la atmósfera.

: Solicitar del suministrados las instrucciones de manipulación de los envases.

Debe prevenirse la filtración de agua al interior del recipiente.

No permitir el retroceso hacia el interior del recipiente.

Proteger las botellas, incluso en pequeños recorridos, use una carretilla (mecánica, manual, etc) diseñada para transportar botellas.

Mantener colocada la protección (tulipa) de la válvula hasta que el envase quede fijo contra una pared, un banco o situado en una plataforma, y ya dispuesto para su uso. Si el usuario aprecia cualquier problema en una válvula de una botella en uso, cierre el envase y contacte al suministrador.

Nunca intentar reparar o modificar las válvulas de las botellas o los mecanismos de seguridad.

Las válvulas que están dañadas deben ser inmediatamente comunicadas al suministrados.

Mantener los accesorios de la válvula libres de contaminantes, especialmente aceites y agua.

Reponer la tulipa de la válvula si es facilitada por el suministrados, siempre que el envase esté desconectado del equipo.

Cierre la válvula del envase después de su uso y cuando se quede vacío, incluso si aún está conectado al equipo.

No intentar nunca transvasar gases de una botella/envase a otro.

No utilizar nunca mecanismos con llamas o de calentamiento eléctrico para elevar la presión del envase. No quitar ni desfigurar las etiquetas facilitadas por el suministrados para identificar el contenido de las botellas.

7.2. Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

: Mantener el contenedor por debajo de 50°C, en un lugar bien ventilado.

Separar de los gases oxidantes o de otros materiales oxidantes durante el almacenamiento.

Los envases deben de ser almacenados en posición vertical y debidamente asegurados para evitar su caída. Los envases almacenados deben ser comprobados

Manipulación segura del envase del gas

periódicamente respecto a su estado general y a posibles fugas. Las protecciones de las válvulas y las tulipas deben estar siempre colocadas. Almacenar los envases en un lugar libre de riesgo y lejos de fuentes de calor e ignición. Todos los equipos eléctricos en las áreas de almacenamiento deben ser compatibles con el riesgo de una posible atmósfera explosiva.

Observar todas las regulaciones y los requerimientos locales relativos al almacenamiento de las botellas.

Los envases no deben ser almacenados en condiciones que favorezcan la corrosión.

Mantener alejado de materiales combustibles.

7.3. Usos específicos finales

: Ninguno

SECCIÓN 8. Controles de exposición/protección individual

8.1. Parámetros de control

DNEL: Nivel de efectos no

derivados (trabajadores)

PNEC: Concentración prevista

sin efectos

: Sin datos disponibles: Sin datos disponibles

8.2. Controles de la exposición

8.2.1. Controles técnicos apropiados

: Los sistemas sujetos a presión deben ser regularmente comprobados respecto a fugas.

Los detectores de gases deben ser usados siempre que gases / vapores inflamables puedan ser emitidos.

Proporcionar ventilación adecuada, general y local, a los gases de escape.

Considerar un sistema de permisos de trabajo p.ej para trabajos de mantenimiento.

8.2.2. Equipos de protección personal

: Un análisis de riesgos debe ser realizado y formalizado en cada área de trabajo para evaluar los riesgos relacionados con el uso del producto y para determinar el EPI que corresponde a un riesgo relevante. Estas recomendaciones deben ser tenidas en cuenta.

Sólo los EPI que cumplan los estándares recomendados por las normas EN-UNE/ISO deben seleccionarse.

-Protección para el ojo/cara

: Usar gafas de seguridad con protecciones laterales.

Norma UNE-EN 166: Protección para los ojos.

-Otras

Considerar el uso de prendas de seguridad resistentes a llama antiestática.

Estándar EN ISO 14116: Materiales que limitan la difusión de llamas.

Estándar EN ISO 1149-5. Ropa de protección: Propiedades electrostáticas.

Usar zapatos de seguridad mientras se manejan envases. Norma ISO 20345: Equipos de protección personal, zapatos de seguridad.

-Protección de las vías respiratorias

-Peligros térmicos

-Protección personal

: En caso de ventilación insuficiente, úsese equipo respiratorio adecuado.

: No necesaria













8.2.3. Controles de exposición medioambiental

: No se requieren especificas medidas de gestión distintas de los procedimientos de buena higiene industrial y seguridad

SECCIÓN 9. Propiedades físicas y químicas

9.1. Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

Apariencias

Estado físico a 20°C / 101.3kPa : Gas.

Color : Incoloro.
Olor : Inoloro.
Valor de pH : No aplica.
Masa molecular [g/mol] : 2

Punto de fusión [°C] : -259
Punto de ebullición [°C] : -253
Temperatura crítica [°C] : -240

Punto de inflamación [°C] : No es aplicable a gases ni a mezcla de gases. Velocidad de evaporación : No es aplicable a gases ni a mezcla de gases.

(éter=1)

Rango de inflamabilidad [% de : 4 - 77

volumen en aire]

Presión de vapor [20°C] : No aplica. **Densidad relativa del gas** : 0.07

(aire=1)

Densidad relativa del líquido : 0.07

(agua=1)

Solubilidad en agua [mg/l] : 1.6

Coeficiente de reparto n- : No es aplicable a gases inorgánicos.

octanol/agua [log Kow]

Temperatura de auto- : 560

inflamación [°C]

Viscosidad a 20°C [mPa.s]: No aplica.Propiedades explosivas: No aplica.Propiedades comburentes: Ninguno.

9.2. Información adicional

Otros datos : Se quema con una llama invisible.

SECCIÓN 10. Estabilidad y reactividad

10.1. Reactividad

: Sin riesgo de reactividad salvo lo expresado en la

subsección más adelante.

10.2. Estabilidad química

: Estable en condiciones normales.

10.3. Posibilidad de reacciones peligrosas

: Puede formar mezclas explosivas con el aire.

Puede reaccionar violentamente con materias oxidantes.

10.4. Condiciones que deben evitarse

: Manténgase alejado de fuentes de calor, chispas, llama

abierta o superficies calientes. - No fumar.

10.5 Materiales incompatibles

: Aire, Oxidantes.

Puede reaccionar violentamente con materias oxidantes. Para información complementaria sobre su compatibilidad referirse a la Norma ISO 11114.

10.6. Productos de descomposición peligrosos

: En condiciones normales de almacenamiento y uso no deben producirse productos de descomposición peligrosos.

SECCIÓN 11. Información toxicológica

Toxicidad aguda : No se conocen los efectos toxicológicos de este

producto.

LC50 [ppm/1h] : Sin datos disponibles.

Corrosión o irritación cutánea : Se desconocen los efectos de este producto.

: Se desconocen los efectos de este producto.

Lesiones o irritación ocular

graves

Carcinogénesis

Mutagenicidad

: Se desconocen los efectos de este producto.

Sensibilización respiratoria o

cutánea

: Se desconocen los efectos de este producto.: Se desconocen los efectos de este producto.: Se desconocen los efectos de este producto.

Toxicidad para la reproducción Toxicidad específica en

: Se desconocen los efectos de este producto.

determinados órganos (STOT)

– exposición única

: Se desconocen los efectos de este producto.

Toxicidad específica en determinados órganos (STOT) – exposición repetida

: Se desconocen los efectos de este producto.

Peligro de aspiración

SECCIÓN 12. Información ecológica

12.1. Toxicidad

Evaluación : No se conocen daños ecológicos causados por este

producto.

12.2. Persistencia y degradabilidad

Evaluación : No se conocen daños ecológicos causados por este

producto.

12.3. Potencial de bioacumulación

Evaluación : No se conocen daños ecológicos causados por este

producto.

12.4. Movilidad en el suelo

Evaluación : No se conocen daños ecológicos causados por este

producto.

12.5. Resultados de la valoración PBT y mPmB

: No se clasifica como PBT o vPvB.

12.6. Otros efectos adversos

Efectos sobre la capa de ozono

: Ninguno.

: 6

Factor de calentamiento global

[CO2=1]

Produce

efectos en el : Cuando se descarga en grandes cantidades puede

calentamiento global contribuir al efecto invernadero.

SECCIÓN 13. Consideraciones relativas a la eliminación

13.1. Métodos para el tratamiento de residuos

: No descargar en áreas donde hay riesgo de que se forme

una mezcla explosiva con el aire.

El gas residual debe ser quemado a través de un

quemador adecuado que disponga de

antirretroceso de llama.

No descargar dentro de ningún lugar donde su

acumulación pudiera ser peligrosa.

Consulte el código de prácticas de EIGA Doc 30

"Eliminación de gases", se puede

descargar en http://www.eiga.org, para obtener más

información sobre métodos más

adecuados de eliminación.

Asegurarse de no superar los límites de emisión

establecidos en regulaciones locales.

Lista de residuos peligrosos : 16 05 04: Contenedores de gases a presión (incluidos

halones) que contienen sustancias peligrosas.

13.2. Informaciones complementarias

: Ninguno.

SECCIÓN 14. Información relativa al transporte

14.1. Número ONU

Número ONU : 1049

Etiquetado según ADR, IMDG, IATA



: 2.1: Gases inflamables

14.2. Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

Transporte por carretera / : HIDRÓGENO COMPRIMIDO

ferrocarril (ADR/RID)

Transporte por aire (ICAO-TI : HIDRÓGENO COMPRIMIDO

/ IATA- DGR)

Transporte por mar (IMDG) : HIDRÓGENO COMPRIMIDO

14.3. Clase(s) de peligro para el transporte

Transporte por carretera/ferrocarril (ADR/RID)

Clase :2 Código de clasificación :1 F H.I. nº :23

Restricciones en Túnel : B/D: Paso prohibido por túneles de la categoría B y C

cuando la mercancía es transportada en cisternas. Paso

prohibido por túneles de la categoría D y E.



Transporte por aire (ICAO-TI / IATA-DGR)

Clase/División (Riesgo/s :2.1

Subsidiarios)

Transporte por mar (IMDG)

Clase/División (Riesgo/s : 2.1 Subsidiarios) : F-D

Instrucciones de Emergencia

(EmS) - Incendio. : S-U

Instrucciones de Emergencia

(EmS) - Derrames

14.4. Grupo de embalaje

Transporte por carretera : No aplica.

/ferrocarril (ADR/RID)

Transporte por aire (ICAO-TI: No aplica.

/ IATA- DGR)

Transporte por mar (IMDG) : No aplica.

14.5. Peligros de contaminación

Transporte por carretera : Ninguno.

/ferrocarril (ADR/RID)

Transporte por aire (ICAO-TI : Ninguno.

/ IATA- DGR)

Transporte por mar (IMDG) : Ninguno.

14.6 Precauciones particulares para los usuarios

Packing Instruction(s)

Transporte por carretera: P200

/ferrocarril (ADR/RID)

Transporte por aire (ICAO-TI

/ IATADGR)

Avión de carga y pasajeros : NO CARGAR EN LOS AVIONES DE PASAJEROS.



Avión de carga solo

: Permitido.

Instrucción de embalaje- Avión

: 200

de carga solo

Transporte por mar (IMDG)

: P200

Precauciones particulares para los usuarios

: Evitar el transporte en los vehículos donde el espacio de la carga no esté separado del compartimiento del

conductor.

Asegurar que el conductor está enterado de los riesgos potenciales de la carga y que conoce que hacer en caso de un accidente o de una emergencia.

Antes de transportar las botellas:

-Asegurarse de que los recipientes están bien fijados. -Asegurarse que las válvulas de las botellas están

cerradas y no fugan.

-Asegurarse que el tapón del acoplamiento de la válvula (cuando exista) está adecuadamente apretado.

-Asegurarse que la caperuza de la válvula o la tulipa,

(cuando exista), está adecuadamente apretada. - Asegurar una ventilación adecuada.

14.7. Transporte de granel según anexo II del tratado MARPOL 73/78 y según código IBC

Transporte de granel según anexo II del tratado MARPOL

73/78 y según código IBC

SECCIÓN 15. Información reglamentaria

15.1. Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

: No aplica.

Legislación UE

Restricciones

: Ninguno.

Seveso directiva 96/82/EC

: Figura en la lista.

Legislación Nacional

Legislación Nacional (texto)

: Asegúrese que se cumplen las normativas nacionales y

locales.

15.2. Evaluación de la seguridad química

: Un CSA (Análisis de seguridad química) no tiene que

ser realizado para este producto.

SECCIÓN 16. Otra información

Enumeración de los cambios

: Hoja de datos de seguridad revisada de acuerdo con la

regulación de la Comisión (UE) Nº 2015/830. Cambios

(*)

la

Consejos relativos a

formación

: Asegurarse que los operarios conocen el riesgo de

inflamabilidad.

El riesgo de asfixia es a menudo despreciado y debe ser

recalcado durante la formación de

los operarios.

No respirar los gases.

El riesgo de asfixia es a menudo despreciado y debe ser

recalcado durante la formación de

los operarios.

Los usuarios de los aparatos de respiración deben ser

entrenados.

Información adicional : La presente Ficha de Datos de Seguridad está

establecida de acuerdo con las Directivas

Europeas en vigor.

Cambios por revisión - Ver: *

Producto información : Ver ficha técnica del producto para informaciones más

detalladas.

Fuentes de los datos utilizados

Lista del texto completo de

Frases-R en la sección 3

: Base de datos EIGA.

: R12: Extremadamente inflamable.

Lista de texto completo de declaraciones-H en la sección 3.

Nota

RENUNCIA DE RESPONSABILIDAD : H220 - Gas extremadamente inflamable.

H280 - Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento.

: El contenido y el formato de esta ficha de seguridad se ajustan a los Reglamentos (CE) №453/2010. y (CE) CLP 1278/2008

: Antes de utilizar el producto en un nuevo proceso o experimento, debe llevarse a cabo un estudio completo de seguridad y de compatibilidad de los materiales.

Los detalles dados son ciertos y correctos en el momento de llevarse este documento a impresión. A pesar de que durante la preparación de este documento se ha tomado especial cuidado, no se acepta ninguna responsabilidad por las lesiones o los daños resultantes.

ANEXO II: Pesos moleculares y poderes caloríficos de los compuestos que componen las corrientes de estudio.

	Peso molecular (g/mol)	Poder calorífico (MJ/ kg)
Hidrógeno	2,02	119,91
C5 C6	86,18	45,11
Propano	44,10	46,34
Acetileno	26,04	48,27
Propileno	42,08	45,77
Dióxido de Carbono	44,01	0,00
Ciclopropano	42,08	46,34
Isobutano	58,12	45,57
Etileno	28,05	47,17
Propadieno	40,07	46,30
n-Butano	58,12	45,72
Etano	30,07	47,52
1-Bueteno	56,11	45,29
Iso-Butileno	56,11	44,99
Trans-2-Buteno	56,11	45,10
Cis-2-Buteno	56,11	45,17
1,3-Butadieno	54,09	44,53
Isopentano	72,15	45,72
H_2S	34,08	15,20
n-Pentano	72,15	45,35
Oxígeno	32,00	0,00
Nitrógeno	28,01	0,00
Metano	16,04	50,03
Monóxido de Carbono	28,01	10,10

