



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Simulación e integración energética con Chemcad de una planta de producción de ETBE de 12.000 Tm/año.

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

**Autor:** Agustín Arcas Mouliá  
**Directora:** Mercedes Alacid Cárceles

Cartagena, 17 de Diciembre de 2016



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



## Contenido

1. MEMORIA DESCRIPTIVA.....	5
1.1. ANTECEDENTES .....	6
1.1.1. La gasolina .....	6
1.1.1.1. El número de octano .....	6
1.1.1.2. La composición de la gasolina .....	7
1.1.1.3. La Presión de Vapor Reid.....	7
1.1.1.4. La contaminación producida por la gasolina.....	7
1.1.2. Reformulación de las gasolinas .....	8
1.1.2.1. Uso del ETBE.....	9
1.1.3. Procesos de producción de ETBE a partir del craqueo de nafta. Proceso Hüls. ....	10
1.2. OBJETIVO.....	12
1.3. PROCESO INDUSTRIAL.....	12
1.4. MATERIAS PRIMAS .....	13
1.4.1. Corriente C <sub>4</sub> 's.....	14
1.4.1.1. Propileno .....	14
1.4.1.2. N-Butano .....	14
1.4.1.3. I-Butano.....	14
1.4.1.4. 1-Buteno, Cis-2-Buteno y Trans-2-Buteno .....	15
1.4.1.5. Isobutileno .....	16
1.4.1.6. 1,3-Butadieno.....	16
1.4.1.7. N-Pentano .....	16
1.4.2. Dimetilformamida .....	17
1.4.3. Etanol .....	17
1.5. PRODUCTOS OBTENIDOS .....	18
1.5.1. ETBE.....	18
1.6. DISEÑO DE LOS EQUIPOS DE SEPARACIÓN E INTERCAMBIO DE CALOR.....	19
1.6.1. Destilación y destilación extractiva .....	19
1.6.1.1. Diseño hidrodinámico .....	20
1.6.2. Intercambiadores de calor .....	26
1.6.2.1. Intercambiadores de carcasa y tubos .....	28
1.6.2.2. Diseño de redes de intercambiadores. Método del pinzamiento. ....	37
1.7. HERRAMIENTAS UTILIZADAS.....	39
1.7.1. Aplicación Informática Chemcad v.6.3.1.4168.....	39
1.7.2. Aplicación Informática Capcost 2012.....	40
1.8. MODELO TERMODINÁMICO UNIFAC .....	40
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
2.1. SEPARACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO .....	44

2.1.1.	Destilación extractiva con DMF.....	44
2.1.2.	Conversión de 1,3- butadieno a 1-buteno .....	48
2.2.	NUEVO PROCESO PROPUESTO. DIAGRAMA DE FLUJO. ....	50
2.2.1.	La recuperación de DMF .....	50
2.2.2.	Conversión de isobuteno a ETBE.....	57
2.2.3.	Columna de Separación del ETBE.....	58
2.2.4.	Conversión de 1-butano a isobutileno .....	65
2.2.5.	Intercambiadores de calor .....	66
2.2.5.1.	Diseño de la red de intercambiadores por el Método del Pinzamiento .....	67
2.2.5.2.	Intercambiador de calor E-100.....	71
2.2.5.3.	Intercambiador de calor E-101.....	75
4.	HOJAS DE ESPECIFICACIONES TÉCNICAS.....	79
5.	DIAGRAMAS Y PLANOS.....	85
6.	BALANCE DE MATERÍA .....	87
7.	PRESUPUESTO .....	90
8.	CONCLUSIÓN .....	92
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	95

# **1. MEMORIA DESCRIPTIVA**

## 1.1. ANTECEDENTES

### 1.1.1. La gasolina

La gasolina es una mezcla muy volátil y fácilmente inflamable de hidrocarburos y algunos compuestos aditivos. Se obtiene mediante la destilación fraccionada del petróleo y de procesos catalíticos, y se usa como combustible en los motores de combustión interna de los automóviles. Se obtiene a partir de la nafta, que es la fracción de petróleo con punto de ebullición comprendido entre la temperatura ambiente y los 177°C. La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina ( $T_{eb} < 100^\circ\text{C}$ ), mientras que la nafta pesada ha de ser transformada mediante reformado catalítico. Además de la nafta reformada y la nafta ligera, otros componentes que se usan en la formulación de una gasolina comercial son la nafta de FCC (craqueo catalítico fluidizado), la nafta ligera isomerizada, la gasolina de pirolisis desbencenizada, butano, butenos, MTBE, ETBE, alquilato y etano. Podemos decir que los principales constituyentes de la gasolina típica son las parafinas (50-80% v/v), olefinas (0-15% v/v) y aromáticos (15-40% v/v), principalmente bencenos y naftalenos con muy pocos hidrocarburos poliaromáticos.

#### 1.1.1.1. El número de octano

El octanaje o número de octano, mide la capacidad antidetonante de un combustible cuando se comprime dentro del cilindro de un motor. Es una propiedad esencial en los carburantes utilizados en los motores de encendido por desarrollo de arco voltaico, siguiendo un ciclo termodinámico de Otto o similar. La eficacia del motor aumenta con altos índices de compresión, siempre y cuando el combustible no sufra una combustión prematura debido a ésta. El número de octano da idea de la presión y la temperatura que puede resistir un combustible antes de auto-detonar.

La calidad antidetonante de una gasolina se mide usando una escala arbitraria de número de octano. En esta escala se asignó a los hidrocarburos iso-octano (poco detonante) un octanaje de 100; y al n-heptano (muy detonante), un octanaje de cero. Este comportamiento de los hidrocarburos es genérico: las n-parafinas detonan con facilidad, mientras que i-parafinas (y aromáticos) son refractarias.

El método utilizado para determinar el número de octano de una nafta o gasolina se efectúa de forma similar al de los motores de combustión interna, aumentando la compresión hasta que esta se auto-detone. Posteriormente, y en el mismo cilindro se repite el procedimiento sin variar la compresión anterior, pero esta vez con una mezcla de iso-octano y una cantidad de variable n-heptano. Así, el número de octano u octanaje de la gasolina a analizar, corresponde al porcentaje de iso-octano presente en la mezcla en el momento que esta auto-detonó en las condiciones establecidas.

#### 1.1.1.2. La composición de la gasolina

Para incrementar el octano de la gasolina se altera su composición. Existen diversos procesos que permiten incrementar el octano de la gasolina: reformación, isomerización y alquilación. Otra forma de incrementar el número de octano es mediante la adición de sustancias antidetonantes. En 1921, Midgley descubrió las propiedades del tetraetilo de plomo. Debido a sus características tóxicas y a su efecto dañino en los materiales activos de los dispositivos catalíticos usados para controlar las emisiones, los aditivos de plomo actualmente no se usan. Una práctica más reciente para mejorar el número de octano de los combustibles es usar ciertos compuestos orgánicos que contienen oxígeno, llamados oxigenantes. Los oxigenantes más comúnmente usados son el metil*tert*-butil éter (MTBE), el etil*tert*-butil éter (ETBE) y el *tert*-amilmetil éter (TAME). Las sustancias oxigenantes tienen la peculiaridad de tener un elevado número de octano, por lo que constituyen una valiosa herramienta para satisfacer la creciente demanda de gasolina de mayor octanaje, y limitar el contenido del benceno que es un cancerígeno.

#### 1.1.1.3. La Presión de Vapor Reid

La presión de vapor es la propiedad que más influye en las pérdidas evaporativas, y para determinarla se sigue la técnica empírica Reid.

La presión de vapor es una propiedad ambiental importante que se puede ver afectada por los oxigenantes. Una presión de vapor muy alta propicia la evaporación de la gasolina, lo cual, además de constituir en sí un desperdicio, afectaría desfavorablemente a la atmósfera. Sin embargo, una gasolina de muy baja presión de vapor haría muy difícil el encendido del motor. Por su baja volatilidad, algunos éteres como el etil*tert*-butil éter (ETBE) y el *tert*-amilmetil éter (TAME), son particularmente útiles para reducir la presión de vapor de la gasolina.

#### 1.1.1.4. La contaminación producida por la gasolina

En años recientes, los motores de gasolina (máquinas de ignición de chispa), han causado una gran preocupación debido a sus emisiones contaminantes.

Aparte de las emisiones de CO<sub>2</sub> culpable en buena parte del llamado efecto de invernadero, los principales contaminantes de escape de las máquinas de combustión interna son tres sustancias tóxicas: los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos parcialmente quemados (HC), y otras que además de ser tóxicas tienen carácter cancerígeno potencial: benceno, formaldehído e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Las emisiones automotrices contribuyen a los cambios globales atmosféricos, y posiblemente son peligrosas a todas las formas de vida y alteran el clima de la tierra.

Generalmente se observa que cuando el número de octano de un combustible se incrementa, las emisiones de CO y HC decrecen pero las emisiones de NO<sub>x</sub> se

incrementan. Más aún, conforme la velocidad de la máquina aumenta, las emisiones de CO y NO<sub>x</sub> se incrementan pero decrecen las emisiones de HC.

### 1.1.2. Reformulación de las gasolinas

Muchos países han reducido o eliminado el uso de aditivos de plomo en motores de gasolina. Este hecho intensificó el interés en los aditivos oxigenantes. Alcoholes ligeros tales como el metanol y etanol; que ya existían en el mercado como intermediarios químicos. También se demostró que algunos alquil-éteres ramificados, como MTBE, ETBE, y algunos alquil-fenil éteres tales como el anisol y fenetol tienen características de octano muy interesantes.

**TABLA 1.1. ADITIVOS OXIGENANTES QUE AUMENTAN EL NÚMERO DE OCTANO**

MTBE	Metiltert-butil éter	
ETBE	Etiltert-butil éter	
TAME	Tert-amilmetil éter	
Anisol	Fenilmetil éter	
Fenetol	Feniletil éter	

### 1.1.2.1. Uso del ETBE

La E. P. A. ha aceptado la incorporación de compuestos oxigenados a las gasolinas para mejorar su índice de octano.

Los éteres tertbutílicos son los principales aditivos oxigenados que se utilizan en la reformulación de gasolinas. Los más utilizados son: metiltert-butil éter (MTBE), etiltertbutil éter (ETBE) y éter metiltert-amílico (TAME). Se han detectado problemas ambientales con el MTBE, por eso las nuevas normativas obligan a buscar otros aditivos que lo sustituyan.

**TABLA 1.2. PROPIEDADES DE ALGUNOS ÉTERES Y ALCOHOLES COMPARADOS CON LA GASOLINA**

PROPIEDADES	METANOL	ETANOL	ETBE	MTBE	TAME	GASOLINA
Masa de la unidad de volumen (kg/m <sub>3</sub> )	796	794	750	746	750	735-760
Temperatura de ebullición (°C)	64,7	78,3	72,8	55,3	86,3	30-190
Presión de Vapor (Bar)	5,24	1,54	0,4	0,55	0,1	0,7-0,8
Calor de combustión (KJ/l)	15.870	21.285	26.910	26.260	27.375	32.020
Calor de vaporización (KJ/l)	1100	854	321	337	310	289
Índice de octano	112	110	112	110	107	90

En los últimos años el etil-tertbutil éter (ETBE) se está imponiendo sobre los otros aditivos por ser sus emisiones de hidrocarburo menos tóxicas, debido a que el acetaldehído es mucho menos tóxico que el formaldehído, además de poderse obtener a partir de recursos renovables en lugar del petróleo, como el MTBE.

Ya en el Informe Medioambiental 2000 de Repsol YPF [14] se recogía la decisión de integrar en la actividad de refino y comercialización de productos petrolíferos la utilización de los biocarburantes que se puedan producir en España al amparo de las nuevas políticas energéticas y medioambientales impulsadas por la Unión Europea. En particular, el apoyo a los biocarburantes se incorporó a la legislación española a través del Real Decreto-Ley 6/2000 (23.6.00), el cual establece que el Gobierno promoverá la utilización de los biocarburantes, como el etanol de origen vegetal ("bioetanol"), y los aceites vegetales y sus derivados ("biodiesel"). El apoyo de las Administraciones públicas es esencial para el desarrollo de los biocarburantes ya que sus costes de producción pueden ser del orden de dos a cuatro veces mayores que los de los productos petrolíferos, por lo que necesitan de incentivos económicos para asegurar su viabilidad comercial.

La primera iniciativa de uso de biocarburantes a gran escala por parte de Repsol YPF ha consistido en la incorporación de bioetanol procedente de cereales a las gasolinas a través de su transformación en las refinerías en ETBE (etil-ter-butil-éter. Para ello se puso en marcha en 2000 en Cartagena una primera planta de producción de 100 millones de litros anuales de bioetanol a partir de 300.000 toneladas de cebada y otros cereales, propiedad de la empresa Abengoa. En el segundo semestre de 2002 Abengoa ha puesto en funcionamiento una nueva planta de producción en Curtis (La Coruña), con una producción de 126 millones de litros anuales de bioetanol a partir de 375.000 toneladas de cereal nacional y de importación. Esta planta produce además 120.000 toneladas/año de un compuesto llamado DDGS utilizado para alimentación animal como fuente de proteína. Repsol YPF ha adaptado sus plantas de producción de MTBE (Metil-Ter-Butil-Éter) para producir ETBE a partir del bioetanol suministrado por Abengoa. Este proceso se inició en 2000 con la modificación de las plantas de La Coruña y Puertollano, y ha concluido en 2002 con las dos plantas de la refinería de Tarragona y la de la refinería de Bilbao.

Una vez modificadas las 5 plantas de Repsol YPF existentes en España para producir ETBE, la capacidad potencial de producción del mismo en la compañía era del orden de 450 millones de litros anuales. La inversión realizada en la adecuación de las 5 plantas para producir ETBE fue superior a los 9 millones de euros. Por otra parte, como resultado del acuerdo firmado en 2000 entre Repsol YPF, Abengoa y Ebro-Puleva para investigar la utilización de bioetanol en mezclas directas con gasolinas, estas últimas abrieron otra planta durante el año 2004 en Babilafuente (Salamanca), con una producción de 200 millones de litros anuales de bioetanol.

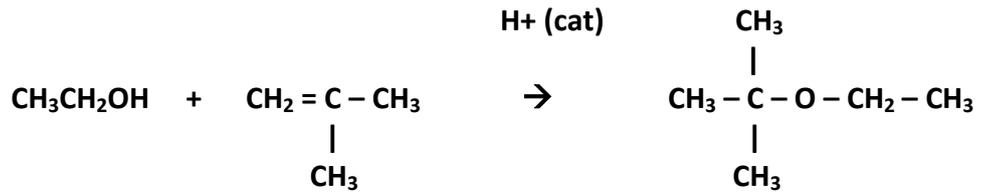
### 1.1.3. Procesos de producción de ETBE a partir del craqueo de nafta. Proceso Hüls.

El craqueo o cracking [13] es un proceso químico por el cual se rompen moléculas de un compuesto produciendo así compuestos más simples.

El procedimiento original, todavía en uso, empleaba calor y presión y se denomina "craqueo térmico" a una temperatura de 850-810 °C. Después se ideó un nuevo método: "craqueo catalítico" a una temperatura de 450-500 °C, que utiliza un catalizador. Los catalizadores usualmente se componen por óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

El craqueo del petróleo permite obtener de un barril de petróleo crudo una cantidad dos veces mayor de fracción ligera (naftas) que la extraída por simple destilación. Actualmente es un procedimiento fundamental para la producción de gasolina de alto octanaje.

El proceso Hüls consiste en la reacción entre el isobutileno contenido en una corriente de C<sub>4</sub>'s y un alcohol metílico o etílico para dar, respectivamente, MTBE o ETBE. En nuestro caso vamos a alimentarlo con alcohol etílico para obtener ETBE.



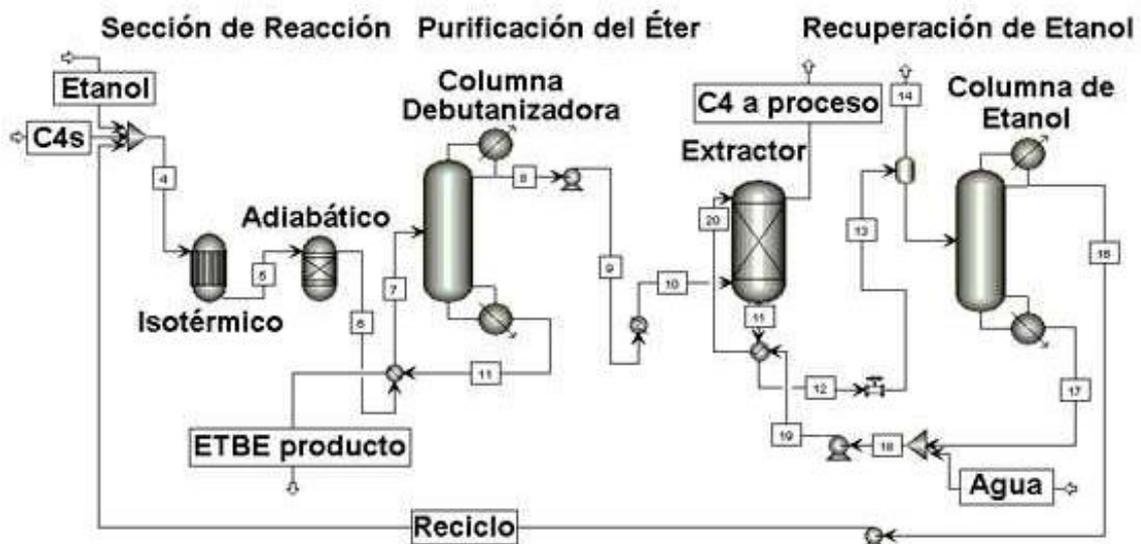
**Etanol**

**Isobutileno**

**Etil-terc-butil éter (ETBE)**

La corriente de C<sub>4</sub>'s son los subproductos de la planta de pirólisis de hidrocarburos para producción de etileno, de la cual se ha separado el producto principal (etileno). El proceso Hüls [1] lo forman tres etapas principales:

- Reacción (dos reactores);
- purificación del éter (destilación);
- recuperación y recirculación del alcohol que no reaccionó.



La etapa de reacción de los procesos de eterificación da mezclas complejas de alcoholes, éteres e hidrocarburos son difíciles de separar debido a la existencia de numerosos azeótropos, como se nos menciona en el trabajo realizado por Jong-Hyeog Oh So-Jin Park[4]. Un conocimiento termodinámico de los compuestos que intervienen en este proceso es esencial para el diseño de las etapas de separación.

La separación de la mezcla etanol/ETBE/C<sub>4</sub>'s[2] comienza con una destilación, llamada debutanización. Por destilado obtendremos la mezcla C<sub>4</sub>/etanol y por los fondos la mezcla ETBE/etanol. El etanol es entonces separado de los hidrocarburos C<sub>4</sub>'s por una columna de extracción, en donde los C<sub>4</sub>'s salen por arriba y una mezcla azeotrópica etanol/agua por los fondos, que una vez que pasa por una columna de



**FIGURA 1.1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE UNA PLANTA DE ETBE**

<b>T-100</b>	<b>R-100</b>	<b>T-101</b>	<b>E-100</b>
Extracción de butadieno con DMF	Conversión de butadieno a 1-buteno	Separación del disolvente DMF	Pre calentamiento alimentación R-101
<b>R-101</b>	<b>T-102</b>	<b>E-101</b>	<b>R-102</b>
Producción ETBE	Purificación de ETBE	Pre calentamiento alimentación de R-102 y recirculación	Conversión de 1-buteno a isobutileno

El 1,3-butadieno se separa primero de otros subproductos mediante el uso de la torre de destilación extractiva T-100 antes de la conversión a 1-buteno en el R-100. En la torre de destilación T-101 se separa la DMF por el fondo. El resto de la mezcla es principalmente 1-buteno e isobutileno, y no hay un método eficiente para separar estos dos componentes. El 1-buteno e isobutileno se introducen en el R-101 para que reaccione con el etanol y obtener ETBE, antes de convertir el 1-buteno a isobutileno en el reactor R-102. El isobutileno producido en el reactor R-102 se recircula al reactor R-101. La razón de que el 1-buteno se convierta a isobutileno más tarde, es porque la presencia de éste en la alimentación disminuye el rendimiento de conversión del 1-buteno a isobutileno.

Como vemos, en este proceso se combinan unidades de reacción con otras de separación. En las unidades de reacción, además de la reacción principal de conversión de isobutileno a ETBE por su reacción con etanol, hay otros dos reactores de conversión de 1,3-butadieno a 1-buteno, y 1-buteno a isobutileno. De esta forma se consigue aprovechar gran parte de la corriente C<sub>4</sub>'s de subproductos del proceso de producción de etileno. El proceso de separación involucra la purificación del producto y la alimentación de cada unidad de reacción.

#### 1.4. MATERIAS PRIMAS

Como materia prima se utiliza la corriente de subproductos del craqueo de la nafta para producir etileno. Una vez separado éste, la composición de esta corriente suele tener unos porcentajes de pesos similares a lo que se muestra en la Tabla 1.3 [3], donde, como podemos ver, los compuestos mayoritarios son los C<sub>4</sub>'s insaturados 1-buteno, isobutileno y 1,3-butadieno.

**TABLA 1.3. COMPONENTE Y COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DEL PROCESO DE CRAQUEO DE NAFTA**

Componente	Porcentaje en peso
Propileno	0,30
N-Butano	5,20

I-Butano	1,30
1-Buteno	16,00
Cis-2-Buteno	5,30
Trans-2-Buteno	6,60
Isobutileno	27,40
1,3-Butadieno	37,00
N-Pentano	0,50

#### 1.4.1. Corriente C<sub>4</sub>'s

##### 1.4.1.1. Propileno

El propileno o propeno ( $H_2C=CH-CH_3$ ) es un hidrocarburo perteneciente a los alquenos, incoloro e inodoro. Es el segundo compuesto más utilizado en la industria química en todo el mundo.

Tiene múltiples aplicaciones como molécula de partida para muchas otras moléculas, entre las que destacan el alcohol isopropílico (2-propanol), alcohol propílico (1-propanol), óxido de propileno, propiléniglicol (1,2-propanodiol), derivados halogenados de hidrocarburos, ácido acético, y, sobre todo, polipropileno ( $-C_3H_6-$ )<sub>n</sub>.

##### 1.4.1.2. N-Butano

El butano, también llamado n-butano, es un hidrocarburo saturado, parafínico o alifático, inflamable, gaseoso que se licúa a presión atmosférica a  $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$ , formado por cuatro átomos de carbono y por diez de hidrógeno, cuya fórmula química es  $C_4H_{10}$ . También puede denominarse con el mismo nombre a un isómero de este gas: el isobutano o metilpropano.

Como es un gas incoloro e inodoro, en su elaboración se le añade un odorizante (generalmente un mercaptano) que le confiere olor desagradable. Esto le permite ser detectado en una fuga, porque es altamente volátil y puede provocar una explosión.

La principal aplicación del gas butano ( $C_4H_{10}$ ) es como combustible en hogares y en los encendedores de gas. No suele consumirse en grandes cantidades debido a sus limitaciones de transporte y almacenaje. Aunque también se emplea como combustible para encendedores de bolsillo.

##### 1.4.1.3. I-Butano

El metilpropano o isobutano es un compuesto orgánico perteneciente a los alcanos de fórmula  $(H_3C)-CHCH_3-CH_3$ , isómero del butano.

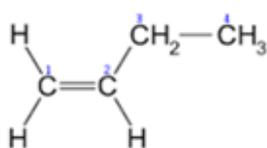
La preocupación reciente por el deterioro de la capa de ozono ha llevado a un incremento del uso del isobutano en sistemas de refrigeración y como propelente, en sustitución de los clorofluorocarbonos. Algunas estufas portátiles para acampar utilizan una mezcla de isobutano con propano, por lo general en una proporción de 80 a 20. El isobutano se utiliza como materia prima en la industria petroquímica, por ejemplo en la síntesis del isooctano.

#### 1.4.1.4. 1-Buteno, Cis-2-Buteno y Trans-2-Buteno

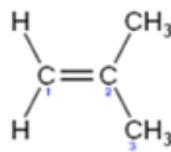
El buteno o butileno es un alqueno. Es el nombre de los isómeros de olefina con la fórmula  $C_4H_8$ . Fue encontrado por primera vez en 1825 por Michael Faraday en el aceite de gas.

Concretamente existen 4 isómeros:

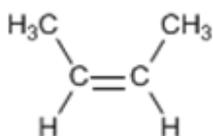
- El 1-buteno  $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ .
- El cis- y el trans-2-buteno  $H_3C-CH=CH-CH_3$  que se diferencian en que en el isómero cis los grupos metilo apuntan en la misma dirección mientras que en el isómero trans apuntan en direcciones opuestas (no olvidemos que los dos átomos del doble enlace y sus 4 sustituyentes están en el mismo plano).
- El iso-buteno o 2-metilpropeno  $H_2C=C(CH_3)_2$ .



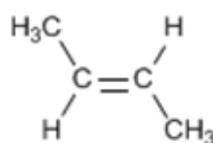
1-Buteno



Isobuteno



cis-2-Buteno



trans-2-Buteno

Los 4 isómeros son gases incoloros e inflamables que queman con llama amarilla y pueden formar mezclas explosivas con el aire. Bajo presión pueden ser licuados.

Reaccionan fácilmente con el bromo elemental o disoluciones ácidas de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). Se obtienen en reacciones de cracking a partir del petróleo.

#### 1.4.1.5. Isobutileno

El Isobutileno (o 2-metilpropeno) es un hidrocarburo de cierta importancia industrial. Es un alqueno (olefina) de estructura ramificada. En las condiciones normales de presión y temperatura es un gas incoloro e inflamable.

Se usa como producto intermedio en la producción de varios productos. Se hace reaccionar con metanol y etanol en la fabricación de los compuestos oxigenados de la gasolina metiltert-butil éter (MTBE) y etiltert-butil éter (ETBE), respectivamente. La alquilación con butano produce isooctano, otro aditivo de combustible.

El isobutileno comercial y su polímero se obtienen típicamente por deshidratación de alcohol butílico terciario o por deshidrogenación catalítica de isobutano.

#### 1.4.1.6. 1,3-Butadieno

El 1,3-butadieno es un alqueno que se produce en la destilación del petróleo. El 1,3-butadieno ocupa el lugar número 36 entre las sustancias químicas de más alta producción en los EE. UU. Es un gas incoloro de olor levemente parecido a la gasolina.

El nombre butadieno también puede hacer referencia a su isómero, 1,2-butadieno, aunque su importancia es casi nula al lado del 1,3-butadieno.

Cerca del 75% del 1,3-butadieno que se manufactura se usa para fabricar caucho sintético. El caucho sintético se utiliza extensamente para automóviles y camiones. También se usa para fabricar plásticos, entre los que se incluyen los acrílicos. La gasolina contiene pequeñas cantidades de 1,3-butadieno.

#### 1.4.1.7. N-Pentano

El pentano es un hidrocarburo saturado o alcano con fórmula química  $C_5H_{12}$ .

A diferencia de los 4 primeros alcanos, que son gaseosos, el pentano se encuentra en forma líquida a temperatura ambiente.

La palabra pentano también puede referirse a sus isómeros estructurales, o a una mezcla de ellos. En la nomenclatura de la IUPAC, sin embargo, pentano es el nombre exclusivo del n-pentano; los otros dos isómeros de cadena reciben los nombres de metilbutano y dimetilpropano

Los pentanos son relativamente baratos y son los alcanos líquidos a temperatura ambiente más volátiles, por lo que se usan en laboratorio como disolventes que se

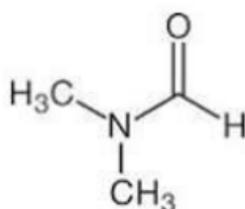
evaporan con facilidad. Sin embargo, debido a su falta de polaridad y ausencia de grupos funcionales, solo pueden disolver sustancias no-polares y compuestos ricos en grupos alquilo.

#### 1.4.2. Dimetilformamida

Comúnmente abreviado como DMF, este líquido incoloro es miscible en agua y la mayoría de componentes orgánicos. La DMF se utiliza como disolvente para reacciones químicas, especialmente como disolvente de polímeros que presentan alta asociación intermolecular por puentes de hidrógeno.

La dimetilformamida pura es inodora, mientras que si está degradada presenta un cierto olor a pescado debido a la impureza de la dimetilamina.

Se produce mediante la reacción catalizada de la dimetilamina con monóxido de carbono a bajas temperaturas y presión.



Dimetilformamida (DMF)

#### 1.4.3. Etanol

El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. También se conoce como alcohol etílico. Sus vapores son más pesados que el aire.

Se obtiene, principalmente, al tratar etileno con ácido sulfúrico concentrado y posterior hidrólisis. Algunas alternativas de síntesis son: hidratación directa de etileno en presencia de ácido fosfórico a temperaturas y presiones altas y por el método Fischer-Tropsch, el cual consiste en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono, también a temperaturas y presiones altas. De manera natural, se obtiene a través de fermentación, por medio de levaduras a partir de frutas, caña de azúcar, maíz, cebada, sorgo, papas y arroz entre otros, generando las variadas bebidas alcohólicas que existen en el mundo. Después de la fermentación puede llevarse a cabo una destilación para obtener un producto con una mayor cantidad de alcohol.

El etanol se utiliza industrialmente para la obtención de acetaldehído, vinagre, butadieno, cloruro de etilo y nitrocelulosa, entre otros. Es muy utilizado como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. También se utiliza en mezclas anticongelantes, como combustible, como antiséptico en

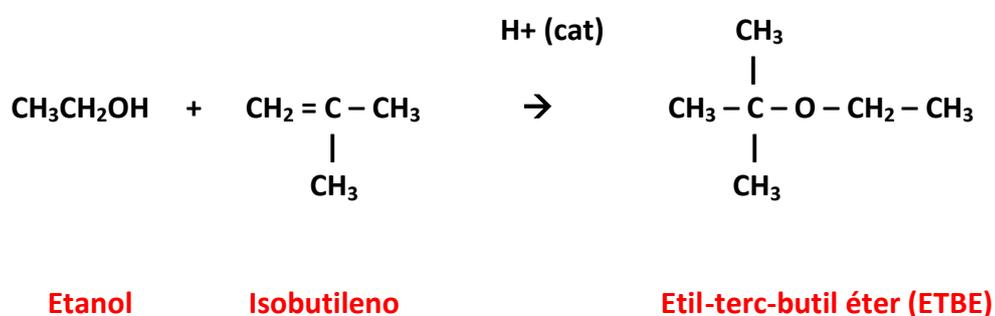
cirugía, como materia prima en síntesis y en la preservación de especímenes fisiológicos y patológicos.

El llamado alcohol desnaturalizado consiste en etanol al que se le agregan sustancias como metanol, isopropanol o, incluso, piridinas y benceno. Estos compuestos desnaturalizantes son altamente tóxicos por lo que, este tipo de etanol no debe de ingerirse.

## 1.5. PRODUCTOS OBTENIDOS

### 1.5.1. ETBE

El ETBE se fabrica mediante la reacción entre el isobutileno y el etanol:



El ETBE es un aditivo antidetonante de petro-aceites, y su producción es respetuosa con el medio ambiente. Es también degradable rápidamente en agua y el suelo.

El ETBE es un aditivo competitivo con el MTBE. Aunque la producción de MTBE es más barata, el ETBE es preferible. Entre sus ventajas destacan:

- Baja solubilidad en el agua, menor que el MTBE.
- Menor contenido de oxígeno (15,7%) que el MTBE (18,2%), por lo que no se necesita modificar el carburador.
- Menor Presión de vapor de Reid (0,27 bar) que el MTBE (0,54 bar) y el etanol (1,22 bar).
- Reducción en la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados.
- Menor poder corrosivo que los alcoholes.
- Mayor poder calorífico.
- Mayor resistencia a la "separación de fase" que el MTBE.
- Mayor rendimiento de fabricación que el MTBE, a partir de isobuteno.

## 1.6. DISEÑO DE LOS EQUIPOS DE SEPARACIÓN E INTERCAMBIO DE CALOR

### 1.6.1. Destilación y destilación extractiva

La destilación es una operación unitaria cuya finalidad es separar dos o más componentes de una mezcla líquida aprovechando las diferencias en sus presiones de vapor. Cuando la mezcla a destilar contiene sólo dos componentes se habla de destilación binaria, y si contiene más recibe el nombre de destilación multicomponente.

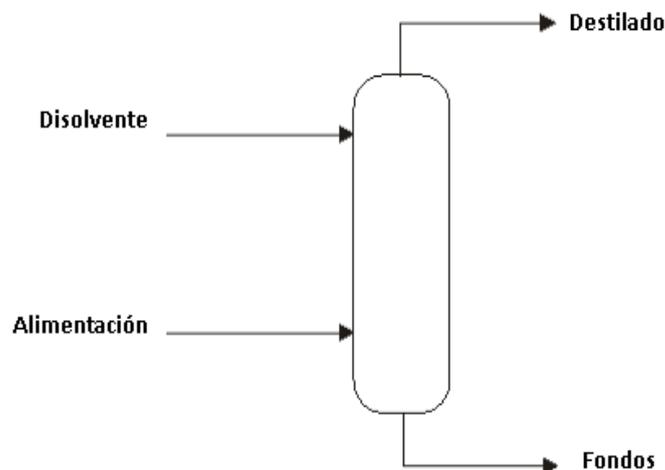
Las corrientes implicadas son:

- Alimentación: disolución cuyos componentes se desean separar.
- Destilado: corriente más ligera que sale por la cabeza.
- Fondos: corriente más pesada que sale por abajo.

Cuando la separación por destilado es ineficaz o muy difícil, la destilación extractiva es una de las alternativas a considerar. A una mezcla binaria que es difícil o imposible de separar por los métodos ordinarios, se le agrega un tercer componente, un agente másico de separación (AMS), conocido como disolvente o entrainer, el cual altera la volatilidad relativa de los componentes originales y permite, de esta forma, la separación. Este disolvente agregado es de baja volatilidad, no evaporándose de modo apreciable durante todo el proceso. La destilación extractiva se usa en la industria petroquímica y química para la separación de sistemas de puntos de ebullición cercanos o azeotrópicos, para los cuales la destilación sencilla con una única alimentación es demasiado cara o imposible.

En la destilación el disolvente modifica, selectivamente, los coeficientes de actividad de los componentes que van a ser separados. Para lograr esto, es necesaria una alta concentración de disolvente.

#### REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN EXTRACTIVA CONVENCIONAL



Las corrientes implicadas son:

- Alimentación: disolución cuyos componentes se desean separar.
- Disolvente: líquido utilizado para separar el componente deseado.
- Destilado: corriente de alimentación ya tratada.
- Fondos: disolución con el soluto recuperado.

Respecto al disolvente:

- Alta selectividad, o habilidad para alterar de tal modo el equilibrio vapor-líquido de la mezcla original que permita su fácil separación.
- Baja volatilidad, con el fin de prevenir la evaporación del disolvente con el producto principal y de mantener una concentración elevada en la fase líquida.
- Separabilidad, el disolvente debe poder separarse con facilidad de la mezcla a la cual se adicionó; en particular, no debe formar azeótropos con las sustancias originales.
- Además es importante considerar el costo, toxicidad, carácter corrosivo, estabilidad química, punto de congelamiento y viscosidad.

Cuestiones tales como rendimiento de recuperación, pureza, etapas ideales, eficacias de las etapas, relación mínima entre las dos corrientes y tamaño del equipo tienen la misma importancia en destilación extractiva como en destilación.

Los equipos más empleados son torres cilíndricas, que pueden ser de relleno o de platos.

#### 1.6.1.1. Diseño hidrodinámico

El diseño hidrodinámico de una columna consiste en la determinación de una serie de parámetros que resultan imprescindibles en el diseño de la misma, como lo son el diámetro, altura, tipo de columna, pérdida de carga y las condiciones de inundación.

- **Tipo de columna**

En la destilación es esencial un adecuado contacto entre las fases vapor y líquido.

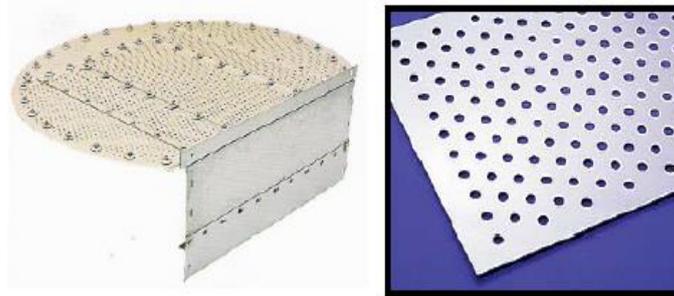
Para ello es necesario disponer de una amplia superficie de contacto. Este contacto será localizado en determinados puntos del equipo (columnas de platos) o en todos los puntos del equipo (columnas de relleno). En nuestro caso, vamos a trabajar con una columna de platos.

- **Tipo de platos**

Los tipos de platos son:

- Platos perforados: se trata simplemente de una plancha perforada por donde asciende el vapor. La velocidad del vapor evita el goteo del líquido. A bajas

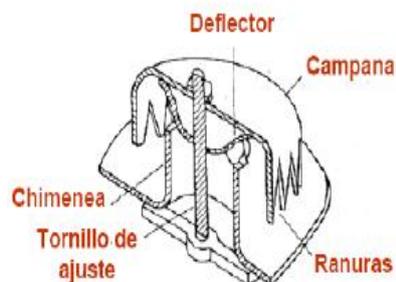
velocidades el líquido gotea por los orificios cortocircuitando la bandeja reduciéndose la eficiencia. Son los más baratos y menos propensos a las incrustaciones.



- Platos de válvulas: las perforaciones están cubiertas por unos dispositivos circulares o rectangulares móviles que se elevan a medida que el caudal de gas aumenta. Presentan buena operabilidad a bajos caudales pues al cerrarse la válvula se reduce el peso. Son más caros que los perforados pero mejoran el rendimiento de retorno y tienen pocas incrustaciones también. Existen válvulas fijas y móviles. Las fijas tienen una ranura en la dirección del movimiento del fluido en el seno del plato.



- Platos de campana: son dispositivos constituidos por un conducto vertical (chimenea) cubierto por un sombrerete ranurado (campana). Fueron los más comunes antes de los años 60 siendo sustituidos posteriormente por los de válvulas y perforados. Sólo se usan para trabajar con bajos caudales de gas.



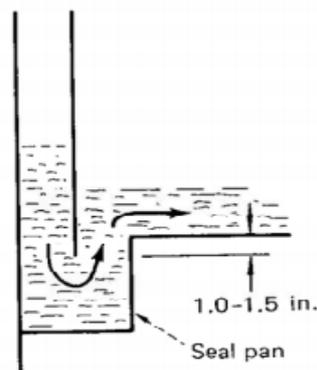
**TABLA 1.4. COMPARATIVA DE TIPOS DE PLATOS**

	Perforados (1)	De válvulas	De válvulas fijas	De campana flotante
<b>Coste (con respecto a (1))</b>	1	1,2	1,1	2-3
<b>Capacidad (<math>\varphi</math> columna/caudal)</b>	No hay grandes diferencias			
<b>Rango de operación</b>	50-120%	Mayor rango que perforados	Algo menor que perforados	El de mayor rango
<b>Eficacia <math>\Delta P</math></b>	No hay grandes diferencias dentro del rango de operación correcto			
	La menor	Intermedia	Intermedia	La mayor

En nuestro caso vamos a trabajar con platos de válvula, ya que tienen unas propiedades intermedias.

- **Vertedero**

Los vertederos son conductos de simetría circular, rectangular, segmental y de tipo cuerda que conducen el líquido desde el plato superior hasta el inferior en la columna de destilación. En nuestro caso, hemos seleccionado un vertedero tipo cuerda que se muestra en la siguiente figura. El vertedero tipo cuerda es de los más usados en las columnas de destilación. Tiene una buena área, además de presentar notables ventajas económicas debido a su simplicidad.



Por otra parte, el extremo del vertedero debe estar lo suficientemente próximo a la superficie del plato inferior como para conseguir que el líquido haga de cierre – sello hidráulico- y así se evite que las burbujas del gas suban por el vertedero en cortocircuito con el plato superior.

En nuestro caso usaremos un sello hidráulico tipo rebosadero, usado para asegurar el sellado del vertedero.

- **Altura de la columna**

La altura total de la columna está dada por la ecuación:

$$H = Z + S + T$$

Dónde “H” es la altura total de la columna en m, “Z” la altura neta (ocupadas por las etapas de contacto) en m, “S” la altura de la base, aproximadamente 1.8 m y “T” la altura de la parte superior, aproximadamente de 0.5 a 1 m.

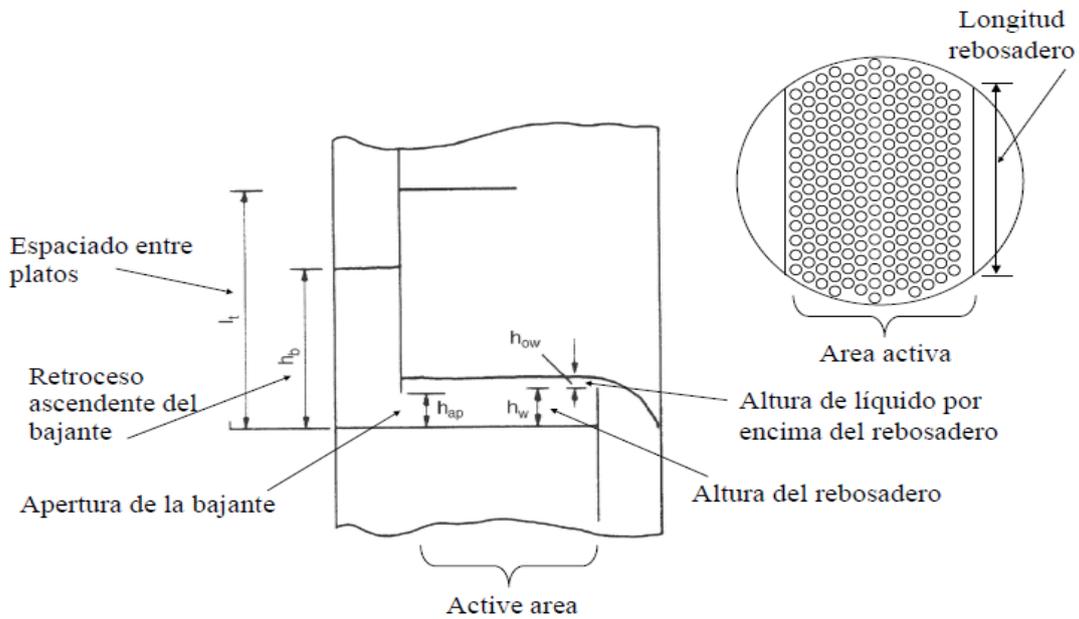
- **Hidráulica de platos**

Los valores recomendados para el diseño hidrodinámico de la columna de destilación se encuentran en la siguiente tabla:

**TABLA 1.5. VALORES RECOMENDADOS PARA EL DISEÑO IDRAÁULICO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN**

Parámetro	Símbolo	Valor recomendado	Opciones
Espaciado entre platos	$t_t$	61 cm	30,5 cm (mínimo práctico) – 122 cm (máximo)
Espesor del plato	$t_d$	2 mm	
Altura de rebosadero	$h_w$	5 cm	1,27 cm (mínimo) – 15 cm (máximo)
Número de pasos	$N_p$	1	1 (mínimo)- 0.377 (AT) <sup>0.5</sup> (máximo)
Factor de inundación	$F_f$	0,82	0.65 (vacío)-0.82 (máximo)

**PARÁMETROS EN EL PLATO**



• **Proceso de diseño de la columna**

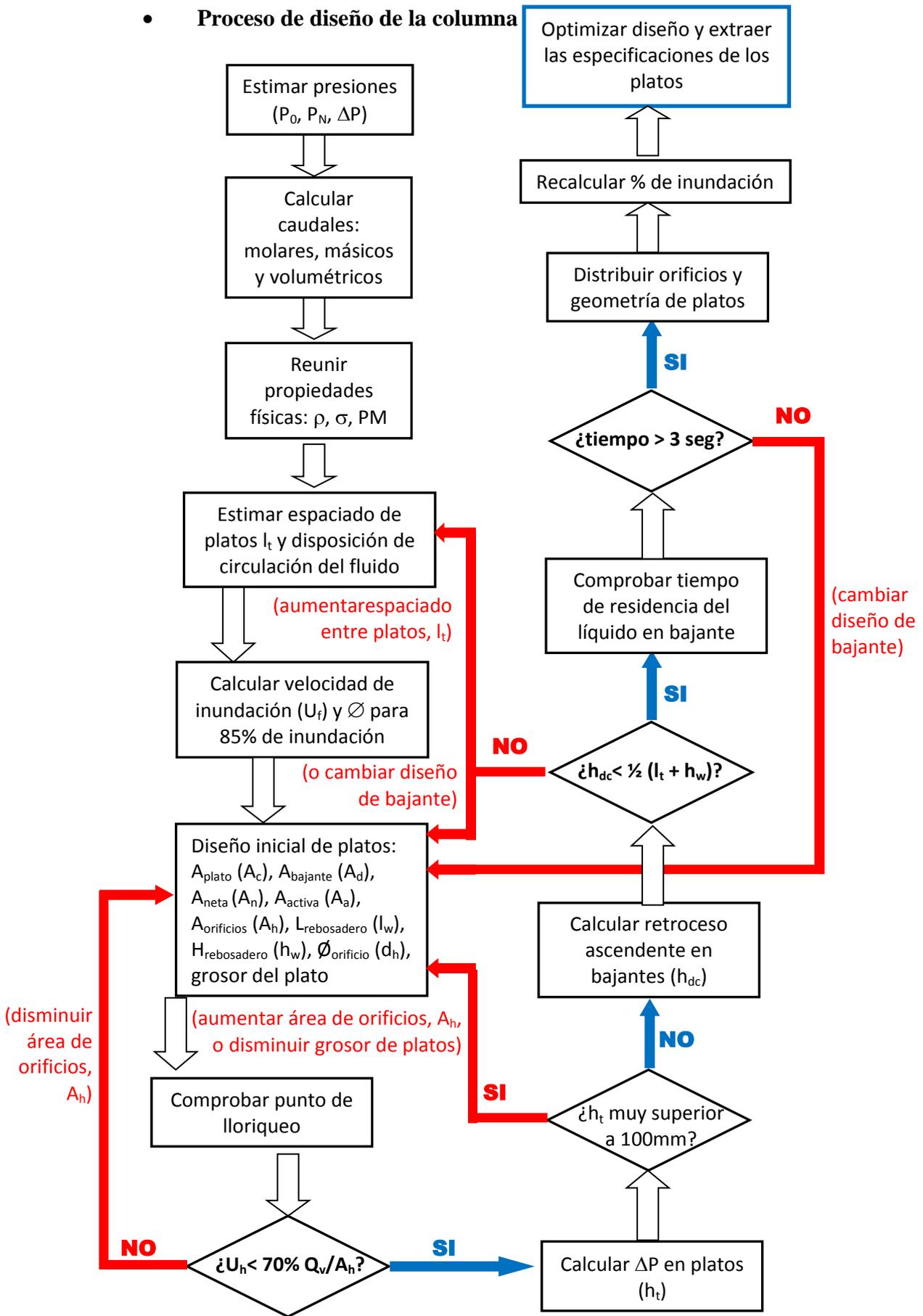
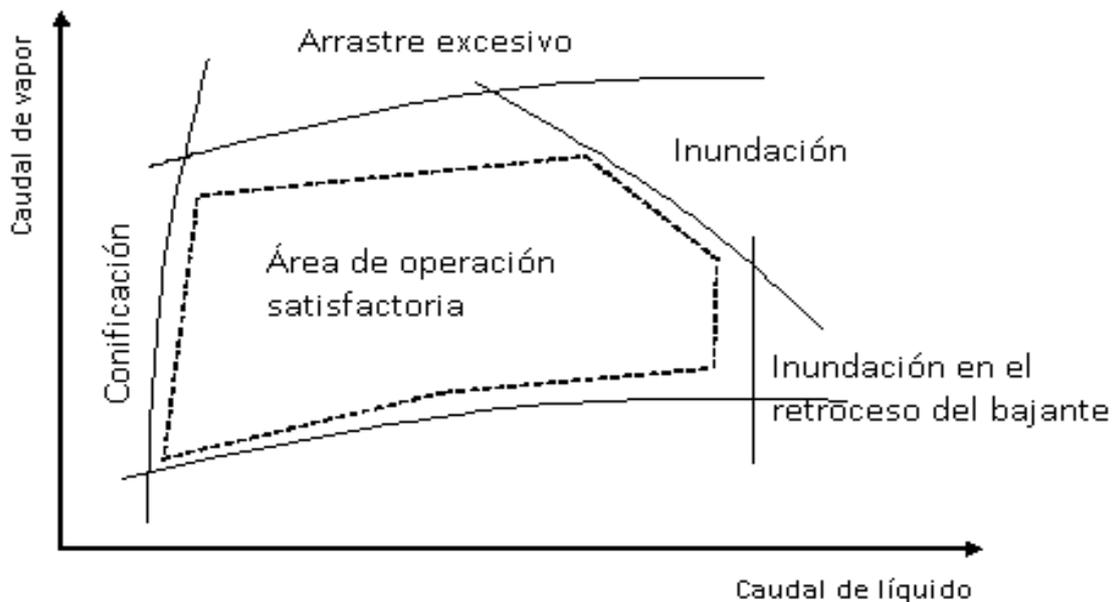


FIGURA 1.2. PROCESO GENERAL DE DISEÑO DE LA COLUMNA

En el proceso de diseño de las columnas de platos en equipos de contacto líquido-gas se ha de conseguir trabajar en un rango de caudales que proporcionen una operación satisfactoria. Esto se consigue eligiendo una sección de columna adecuada para los caudales de líquido y gas que circulan por el interior de la columna.

Con respecto al caudal de gas, si éste es demasiado bajo tendríamos lloriqueo de líquido a través de los orificios, mientras que si es excesivo se produce arrastre excesivo de líquido acompañando al gas que asciende entre los platos.

Con respecto al caudal de líquido, si éste es demasiado bajo en el seno de los platos, circulará en régimen laminar y se produce la conificación (el gas que atraviesa los orificios del plato no forma burbujas, sino que forma un cono de gas que evita el contacto de las dos fases. Para caudales muy altos, el líquido puede inundar las bajantes y provocar contacto entre los líquidos contenidos en platos contiguos (inundación por retroceso en bajantes).



**FIGURA 1.3. GRÁFICA DEL RANGO DE OPERACIÓN CORRECTO EN LOS PLATOS**

En el proceso de diseño de la columna de platos, en primer lugar se ha de estimar la velocidad de inundación (Ecuación de Fair). Este cálculo necesita el uso de los caudales máxicos de gas y líquido, sus densidades, la tensión superficial del líquido y una elección de espaciado entre platos ( $l_t$ ). Una vez estimada la velocidad de inundación, se calcula el diámetro de los platos para asegurar que se trabaja con una velocidad de gas inferior a la velocidad de inundación,  $u_f$ .

Una vez elegida el área de los platos, se decide la disposición y tamaño de los orificios y de la bajante, así como la altura del rebosadero y el espesor de los platos. La correlación de Eduljee predice el caudal mínimo de gas para evitar que se produzca el lloriqueo, que depende de la densidad del gas, el diámetro de los orificios y la altura de

líquido en el plato. Si el caudal de lloriqueo no es suficientemente inferior al caudal de vapor, habrá que disminuir el área de los orificios del plato.

A continuación hay que calcular la caída de la presión del gas que se produce en los platos. Ésta está compuesta de varios términos: uno debido a la altura de líquido a atravesar en el seno del plato ( $h_{ow} + h_w$ ), otro debido a la tensión superficial del líquido ( $h_r$ ) y otro,  $h_d$ , debido a la pérdida de presión en plato seco. Este último depende de la velocidad de paso del gas a través de los orificios, del porcentaje de área perforada, del espesor del plato y de las densidades del líquido y del gas. La pérdida de presión en platos no ha de ser muy superior a la equivalente a 10 cm de líquido. Si es así, habrá que aumentar el área de los orificios o disminuir el espesor de los platos.

Después se ha de calcular el retroceso ascendente en bajantes, es decir, la altura de líquido que quedará en las bajantes, y que no debe sobrepasar la mitad de la altura de separación entre plato y plato. Si ocurriera, se puede, bien aumentar la sección de las bajantes, o bien aumentar la distancia entre platos, lo que aumentaría la altura de la columna y puede ser contraproducente en caso de columnas de muchos platos.

Por último, se calcula el tiempo de residencia del líquido en las bajantes. Éste ha de ser superior a 3 segundos para asegurar un tiempo de contacto entre líquido y gas suficiente para que se produzca suficiente intercambio de materia entre las fases. Una vez diseñada la columna se vuelve a calcular el caudal de inundación para asegurarse de que estamos lejos de esa situación.

En algunos casos, debido grandes cambios de caudales internos en las secciones de agotamiento y de enriquecimiento, se diseñan columnas con dos diámetros diferentes.

El simulador Chemcad puede realizar de forma automática el proceso de diseño de la columna. Una vez decididos el número y tipo de platos y los materiales de fabricación, Chemcad realiza el proceso iterativo hasta obtener el diseño satisfactorio.

### 1.6.2. Intercambiadores de calor

Un intercambiador de calor en un sistema de intercambio de energía en forma de calor entre un fluido caliente y un fluido frío. Es una operación indispensable en la industria química y por término medio, el equipo de intercambio de calor constituye el 10% del coste total de una planta. Sus aplicaciones son muy numerosas:

- Elevar o reducir la temperatura de una corriente de proceso.
- Condensar uno o varios componentes de una mezcla gaseosa. Generalmente se usa para separar el producto de interés en el efluente de un reactor o para generar reflujo líquido en un reactor o en una columna de destilación.
- Vaporizar uno o varios componentes de una mezcla líquida. Se usa para generar reflujo de vapor en una columna de destilación.

- Refrigerar el gas entre las etapas de un compresor.
- Proporcionar fluidos térmicos a la temperatura adecuada requerida por un determinado equipo (calderas, hornos, etc.).
- Recuperar la energía de corrientes residuales con fines económicos y/o medioambientales.

Hay dos herramientas son fundamentales para el análisis del intercambiador de calor:

1- El balance de energía según el cual el calor ganado por el fluido frío es igual al calor cedido por el fluido caliente.

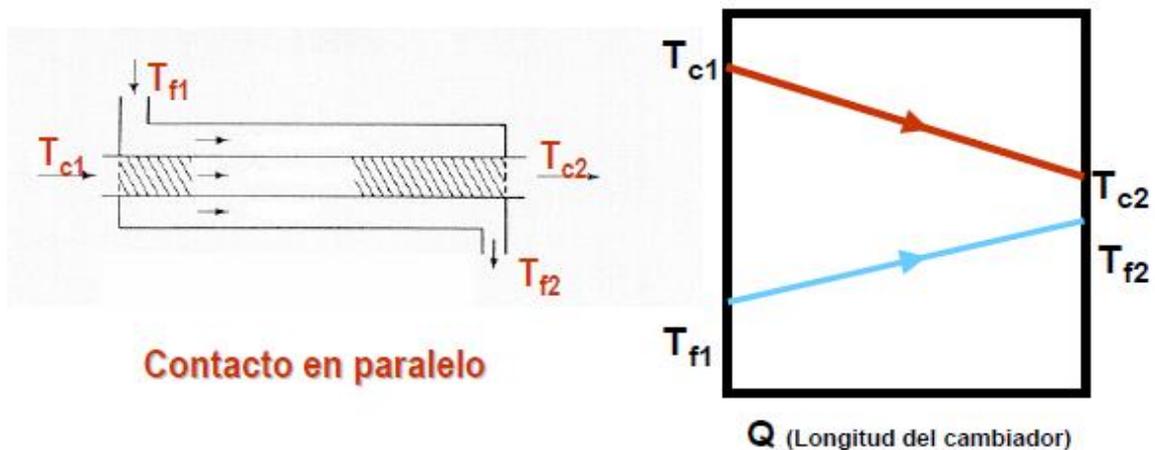
$$dQ = -WC_p dT_c = wc_p dT_f$$

2- La ecuación de la velocidad expresada en términos del coeficiente global de transmisión de calor.

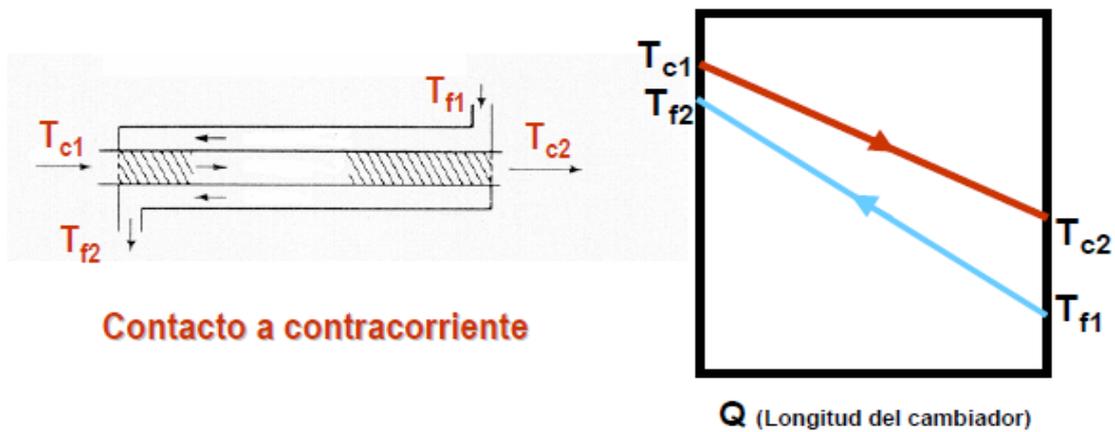
$$dQ = U (T_c - T_f) dA$$

Tenemos dos tipos de contacto:

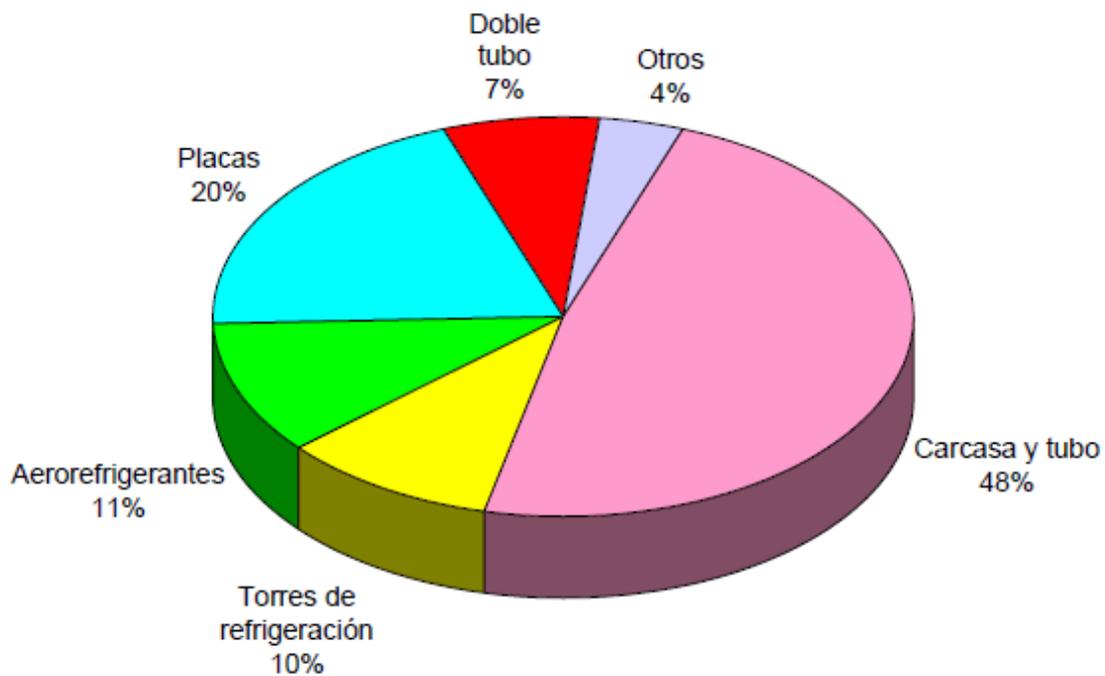
- Contacto en paralelo. En el cual no es posible el cruce de temperaturas (temperatura a la salida del fluido frío mayor que la salida del caliente). Por ello, este contacto se utiliza cuando se desea limitar la temperatura de uno de los fluidos (descomposición térmica, riesgo de solidificación, etc.).



- Contacto en contracorriente. Permite obtener fuerzas impulsoras medias mayores que en el paralelo. Además, posibilita el cruce de temperaturas, por lo que este será el que utilizaremos para nuestro caso.



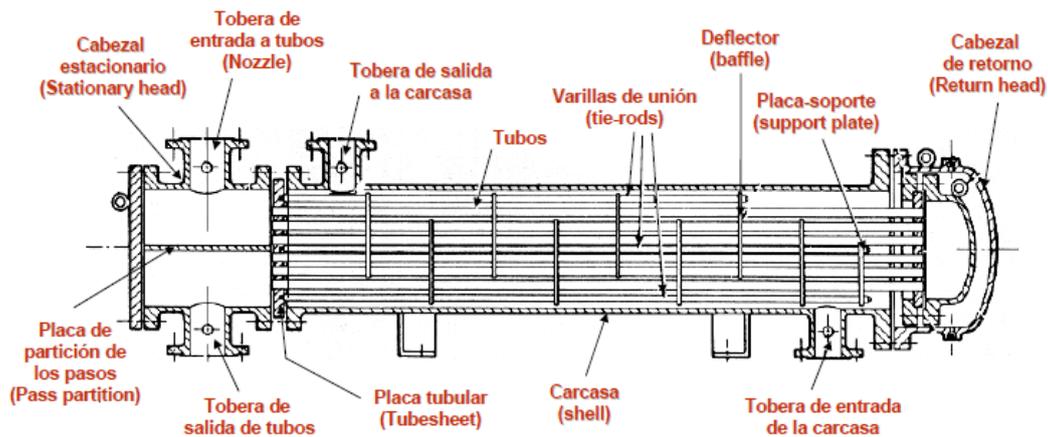
Entre los tipos de intercambiadores destacan los de carcasa y tubos, ya que son los más utilizados en la industria [15], y son los que nosotros usaremos.



**FIGURA 1.4. PORCENTAJE DE USO DE LOS DISTINTOS TIPOS DE INTERCAMBIADORES DE CALOR**

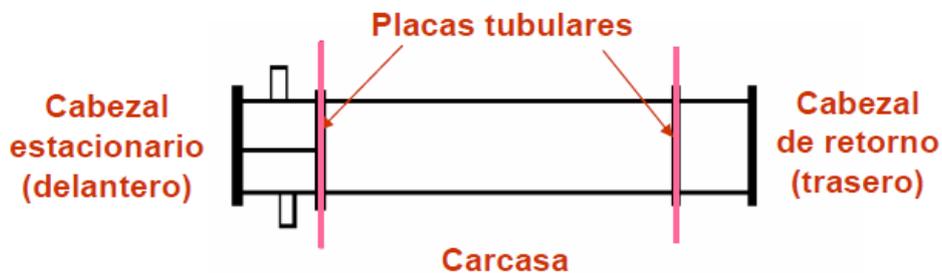
#### 1.6.2.1. Intercambiadores de carcasa y tubos

Los intercambiadores de calor de carcasa y tubos están compuestos por tubos cilíndricos, montados dentro de una carcasa también cilíndrica, con el eje de los tubos paralelos al eje de la carcasa. Un fluido circula por dentro de los tubos, y el otro por el exterior (fluido del lado de la carcasa).



Se usa una amplia variedad de configuraciones en los intercambiadores de calor de carcasa y tubos, dependiendo del desempeño deseado de transferencia de calor, caída de presión y los métodos empleados para reducir los esfuerzos térmicos, prevenir fugas, fácil mantenimiento, soportar las presiones y temperaturas de operación, y la corrosión. Estos intercambiadores se construyen de acuerdo a las normas de la Asociación de Fabricantes de Intercambiadores de Calor Tubulares (TEMA), con algunas modificaciones, dependiendo del país.

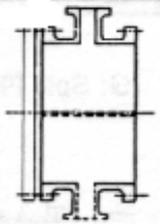
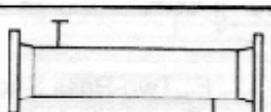
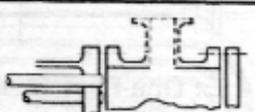
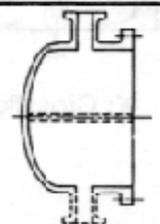
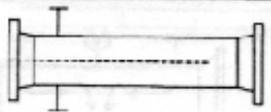
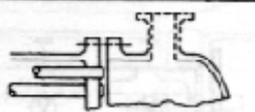
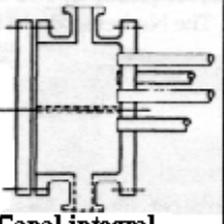
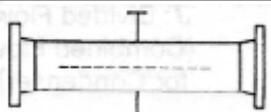
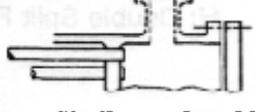
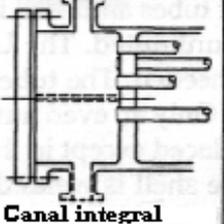
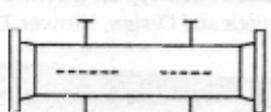
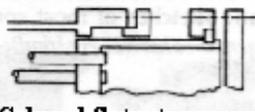
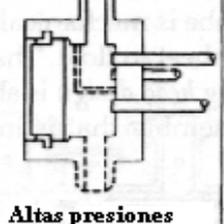
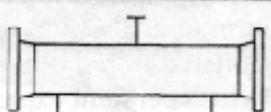
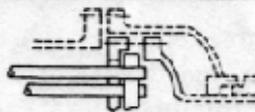
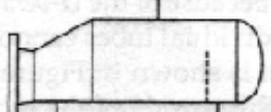
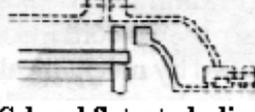
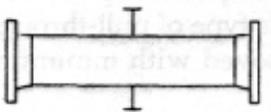
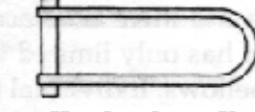
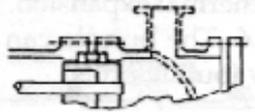
#### CLASIFICACIÓN TEMA



TEMA ha desarrollado una nomenclatura para designar los tipos básicos de intercambiadores de calor de carcasa y tubos. Conforme a dicha normativa, los tipos de intercambiadores pueden identificarse mediante tres letras, el diámetro en pulgadas del casco y la longitud nominal de los tubos en pulgadas.

- La primera letra es la indicativa del tipo del cabezal estacionario. Los tipos A (canal y cubierta desmontable) y B (casquete) son los más comunes.
- La segunda letra es la indicativa del tipo de casco. La más común es la E (casco de un paso) la F de dos pasos es más complicada de mantener. Los tipos G, H y J se utilizan para reducir las pérdidas de presión en el casco. El tipo K es el tipo de reboiler de caldera utilizado en torre de fraccionamiento.

**TABLA 1.6. NOMENCLATURA DE LOS INTERCAMBIADORES DE CARCAZA Y TUBOS SEGÚN TEMA**

Frente Cabezales estacionarios		Tipo de carcaza		Terminal Tipos de cabezal	
<b>A</b>	 Canal y cubierta removible	<b>E</b>	 Un pase de carcaza	<b>L</b>	 Similar a cabezal A
<b>B</b>	 Bonete (cubierta integral)	<b>F</b>	 Dos pases de carcaza con separador horizontal	<b>M</b>	 Similar a cabezal B
<b>C</b>	 Haz de tubo removible Canal integral Cubierta removible	<b>G</b>	 Flujo dividido	<b>N</b>	 Similar a cabezal N
<b>N</b>	 Canal integral Cubierta removible	<b>H</b>	 Doble flujo dividido	<b>P</b>	 Cabezal flotante empacado por el exterior
<b>D</b>	 Altas presiones	<b>J</b>	 Flujo dividido	<b>S</b>	 Cabezal flotante
		<b>K</b>	 Rehervidor	<b>T</b>	 Cabezal flotante deslizante
		<b>X</b>	 Flujo cruzado	<b>U</b>	 Haz de tubo en U
				<b>W</b>	 Sello externo

- La tercera letra nos indica el tipo de cabezal del extremo posterior, los de tipo S, T y U son los más utilizados. El tipo S (cabezal flotante con dispositivo de apoyo) el diámetro del cabezal es mayor que el del casco y hay que desmontarlo para sacarlo. El tipo T (cabezal flotante sin contrabrida) puede sacarse sin desmontar, pero necesita mayor diámetro de casco para la misma superficie de intercambio. El tipo U (haz de tubo en U) es el más económico, pero a la hora de mantenimiento necesita una gran variedad de tubos en stock.

La carcasa es el recipiente contenedor del fluido que circula por el exterior de los tubos que dispone además de las toberas de entrada y salida del fluido. Normalmente es de sección circular, estando su diámetro limitado solamente por la necesidad de extraer el haz de tubos. Por tanto, los de placas tubulares flotantes suelen estar limitados a diámetros de 1.4-1.5 m y longitudes de 6-9 m, mientras que los de placas tubulares fijas pueden tener diámetros de hasta 3 m y longitudes de hasta 12 m.

Las carcasas menores de 24" se fabrican cortando tuberías del tamaño deseado. Las carcasas de más de 24" se obtienen rolando placa de acero de dimensiones adecuadas soldando la unión longitudinal. La redondez de las carcasas es importante para que la tolerancia entre la carcasa y los deflectores sea pequeña.

Los tubos son el componente básico de un cambiador de calor de carcasa y tubos ya que es el que proporciona la superficie de intercambio entre los dos fluidos. Se construyen normalmente en acero inoxidable, acero al carbono. En menor proporción se usan aleaciones Cu-Ni, aluminio o titanio para aplicaciones específicas.

Los tubos de intercambiadores son tubos especiales (no confundir con los tubos para tuberías). Se encuentran disponibles en diámetros  $\frac{3}{8}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{5}{8}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1,  $1\frac{1}{4}$ ,  $1\frac{1}{2}$  y 2 plg de los cuales los de  $\frac{3}{4}$  (19 mm) y 1 (25,4 mm) son los más comunes (sobre todo el  $\frac{3}{4}$ ). Los tubos menores de  $\frac{3}{4}$  plg no deben utilizarse en servicios sucios. Por otro lado, tubos de pequeño diámetro como los de  $\frac{1}{2}$  plg solo son aconsejables en cambiadores de pequeña área de intercambio (20-30 m<sup>2</sup>).

Se pueden obtener en distintos espesor de pared cuyo calibre viene definido por el número BWG (Birmingham Wire Gauze) del tubo. El espesor depende de la temperatura y la presión de operación pudiendo estimarse con precisión como veremos.

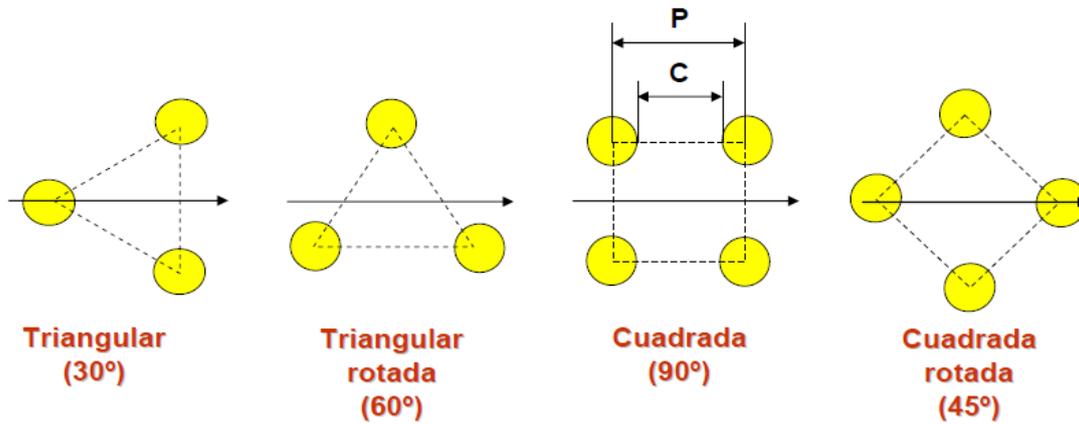
Como regla, para unas condiciones de P y T medias, suele usarse un  $\frac{3}{4}$ " 14 BWG para acero al carbono y aluminio y un  $\frac{3}{4}$ " 16 BWG o 1" 14 BWG para acero inoxidable, cobre o sus aleaciones.

Los tubos pueden ser desnudos o aletados. Las superficies extendidas se usan cuando uno de los fluidos tiene un coeficiente de transferencia de calor mucho menor que el otro fluido. Los tubos doblemente aletados pueden mejorar aún más la eficiencia. Las aletas proveen de dos a cuatro veces el área de transferencia de calor que proporcionaría el tubo desnudo. La cantidad de pasos por los tubos y por la carcasa dependen de la caída de presión disponible. A mayores velocidades, aumentan los coeficientes de transferencia de calor, pero también las pérdidas por fricción y la erosión en los materiales. Por tanto, si la pérdida de presión es aceptable, es recomendable tener menos cantidad de tubos, pero de mayor longitud en un área reducida. Generalmente los pasos por los tubos oscilan entre 1 y 8. Los diseños

estándares tienen uno, dos o cuatro pasos por los tubos. En múltiples diseños se usan números pares de pasos. Los números de pasos impares no son comunes, y resultan en problemas térmicos y mecánicos en la fabricación y en la operación.

La colocación de los tubos en la placa tubular se conoce como “arreglo”. Pueden considerarse cuatro posibilidades que se reducen a dos tipos de distribución: triangular y cuadrada:

### TIPOS DE COLOCACIÓN

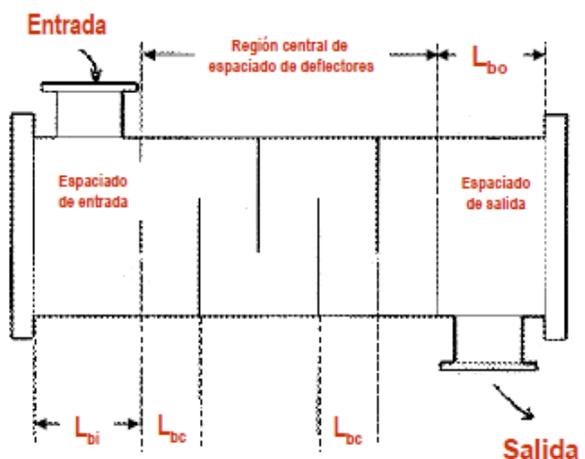
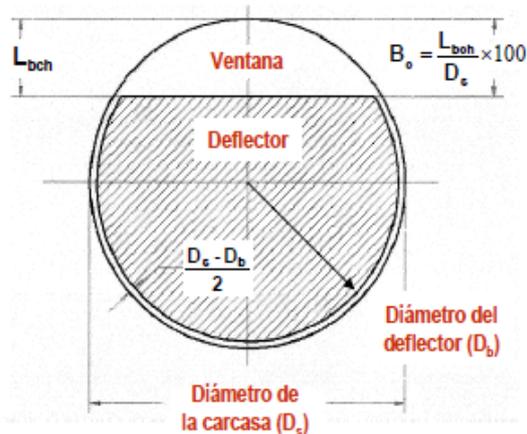


Dónde:

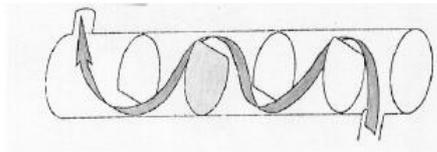
$P$  = espaciado entre tubos

$C$  = claro entre tubos

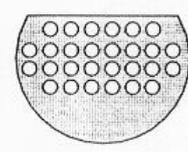
- Los deflectores tienen como función principal el guiar al fluido que circula por la carcasa, aumentando mediante su correcto diseño el coeficiente de transmisión de calor.



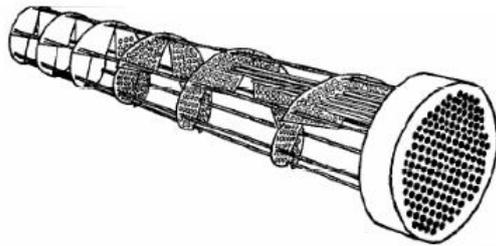
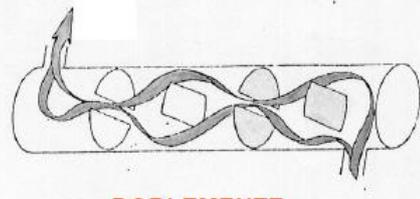
## TIPOS DE DEFLECTORES



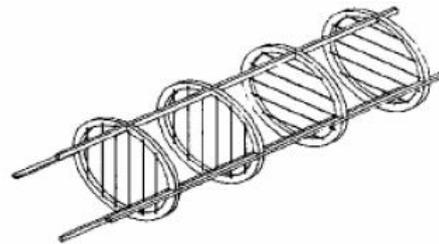
**SEGMENTADOS**



**DOBLEMENTE  
SEGMENTADOS**



**HELICOIDALES**



**DE VARILLAS**

Los dos parámetros fundamentales en relación con los deflectores son el corte del deflector ( $B_c$ ) y el espaciado entre deflectores ( $L_b$ ). El corte del deflector se expresa como un porcentaje respecto del diámetro de la carcasa, que oscila entre el 15 y el 45%. Los cortes demasiado pequeños o demasiado grandes son negativos para la transmisión del calor pues se desvían de la situación ideal.

El diseño de un intercambiador de carcasa y tubos resulta un proceso muy complejo por la gran cantidad de variables geométricas que han de determinarse. Por lo general el proceso supone un proceso iterativo:

- 1- Decidir la distribución de los fluidos.
- 2- Decidir el tipo de cambiador (TEMA).
- 3- Suponer un valor para el diámetro de la carcasa, la longitud de los tubos, su diámetro exterior, su espaciado, el arreglo, el espaciado entre deflectores y el corte de los deflectores.
- 4- Calcular el número de tubos que caben en la carcasa y el área total disponible.
- 5- Calcular el coeficiente de transmisión de calor y la pérdida de presión para la geometría asignada.
- 6- Calcular el área de intercambio que se requiere para el coeficiente  $U$  calculado.
- 7- Evaluar el diseño comparándolo con los criterios de rendimiento. Modificar el diseño convenientemente hasta cumplir todos los criterios.

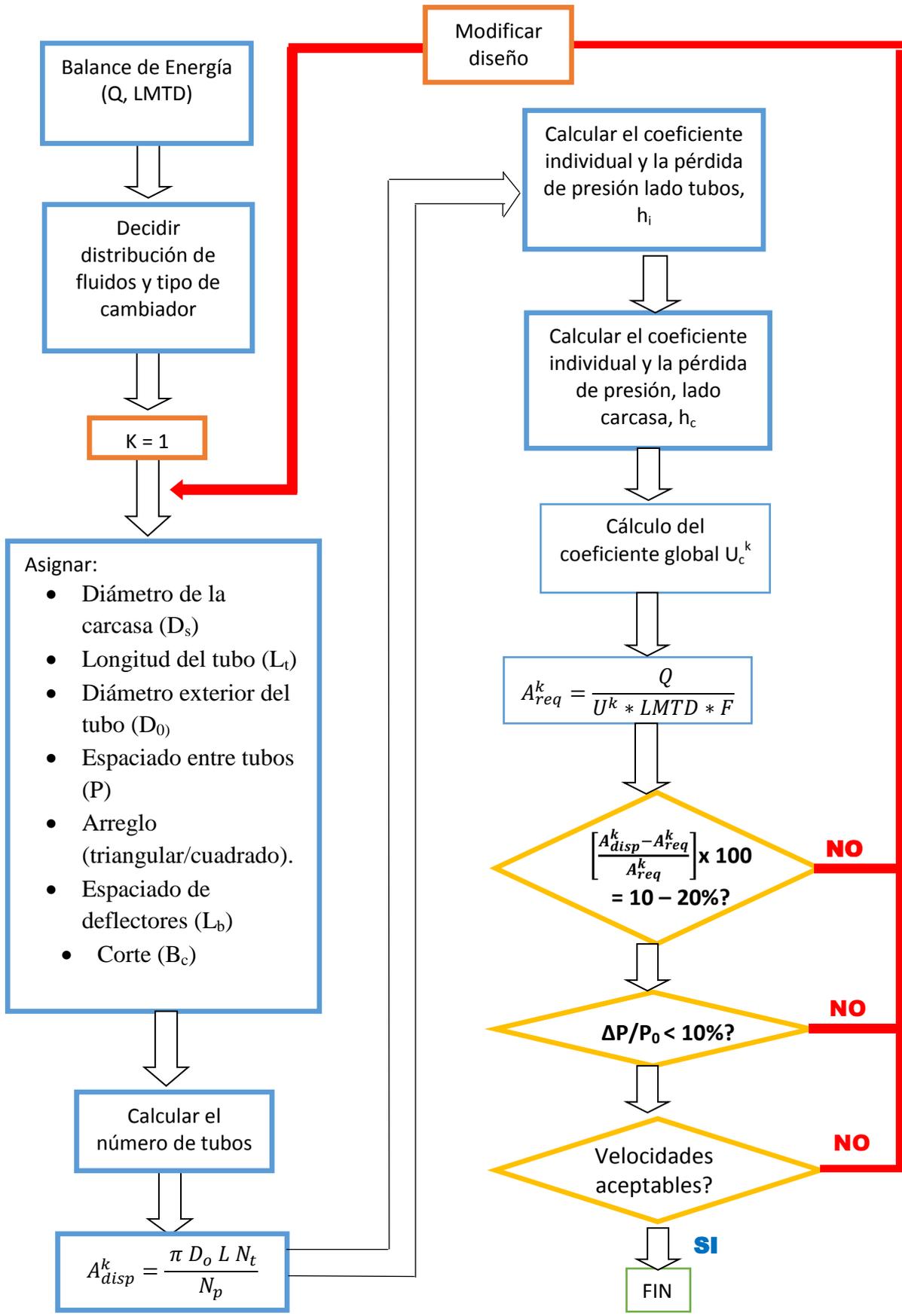


FIGURA 1.5. PROCESO GENERAL DISEÑO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

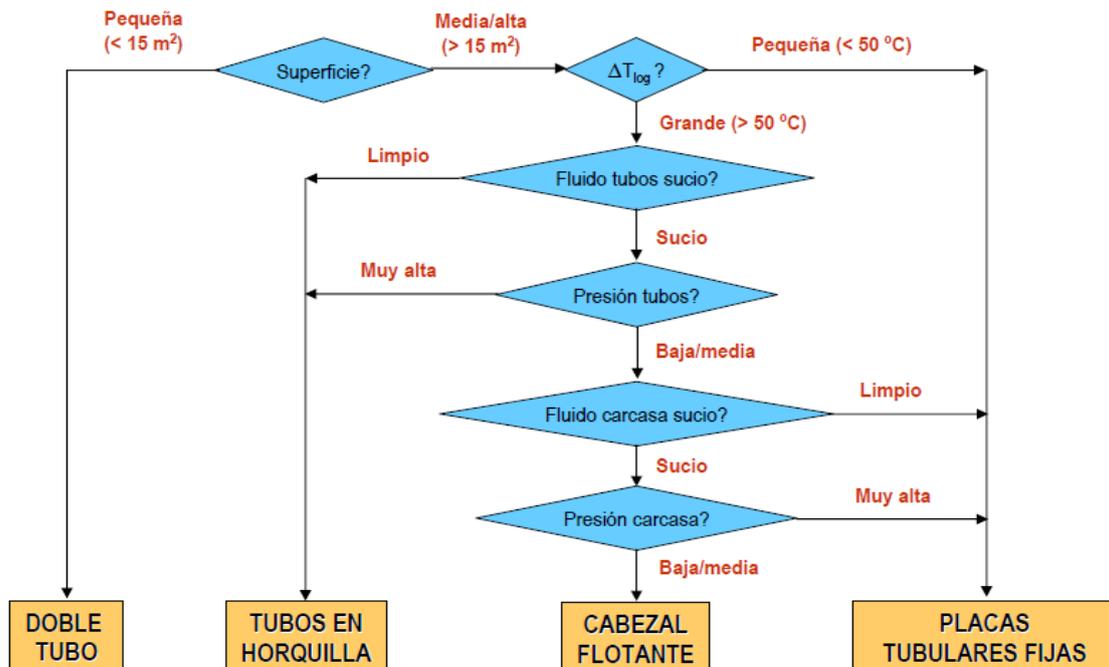
Para determinar que fluido debe estar en la carcasa y cual en los tubos, considérense los siguientes factores:

**TABLA 1.7. DISTRIBUCIÓN DE FLUIDOS: CARCASA O TUBOS DEPENDIENDO DE LAS VARIABLES**

Variable	Localización recomendada	Criterio
Fluido corrosivo	Tubos	Se necesitan menos componentes costosos en los tubos.
Fluido sucio	Tubos	Mejor control de la velocidad y mantenimiento
Alta temperatura	Tubos	Se necesitan menos componentes costosos en los tubos
Alta presión	Tubos	Se necesitan menos componentes costosos en los tubos
Fluido viscoso	Carcasa	Mayor coeficientes de transferencia
Caudal grande	Tubos	Diseño más económico

La tendencia es: siempre que un fluido tenga una característica adversa (corrosión, alta temperatura, alta presión...) es mejor ponerlo en los tubos pues es más barato construir tubos resistentes a este material que construir una carcasa (mucho mayor).

Para determinar el tipo de intercambiador seguimos el siguiente esquema:



**FIGURA 1.6. SELECCIÓN TIPO DE INTERCAMBIADOR**

- **Coefficientes de transferencia de calor**

La ecuación básica de transferencia de calor es:

$$q = U_0 A_0 \text{ MTD}$$

Dónde:

- q = Calor transmitido por unidad de tiempo
- U<sub>0</sub> = Coeficiente global de transmisión de calor
- A<sub>0</sub> = Área de intercambio
- MTD= Diferencia media de temperaturas corregida.

El problema consiste en determinar el valor de U<sub>0</sub>. Este coeficiente depende de la configuración del intercambiador el cual es función del área de intercambio. Por lo tanto el proceso es iterativo.

Se comienza con una estimación preliminar de U<sub>0</sub> basada en reglas generales, con este valor podemos despejar el área de intercambio, con lo que conoceremos el número de tubos y su configuración y finalmente el tamaño del casco del intercambiador. Con las dimensiones se recalcula U<sub>0</sub> y si este valor no concuerda con el previsto se repite el proceso.

El coeficiente global de transmisión de calor combina todas las resistencias al flujo calorífico. Todas deben basarse en el área exterior.

$$\frac{1}{U_0} = r_{io} + r_{dio} + r_{mo} + r_{do} + r_o$$

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{h_{io}} + r_{di} \frac{d_o}{d_i} + \frac{d_o \ln(d_o/d_i)}{2k_m} + r_{do} + \frac{1}{h_o}$$

Dónde:

- r<sub>io</sub> = Resistencia de película interna = 1/h<sub>io</sub>
- r<sub>dio</sub> = Resistencia de suciedad interna
- r<sub>mo</sub> = Resistencia de la pared metálica
- r<sub>do</sub> = Resistencia de suciedad externa
- r<sub>o</sub> = Resistencia de película externa = 1/h<sub>o</sub>
- h = Coeficiente de película de transmisión de calor
- d<sub>i</sub> = Diámetro interno
- d<sub>o</sub> = Diámetro externo
- k<sub>m</sub> = Conductividad térmica del material.

Hay que conocer las resistencias por suciedad y los coeficientes de película. Los coeficientes de resistencias por suciedad están tabulados y dependen de la suciedad del fluido o de su capacidad corrosiva. Los coeficientes de película se pueden obtener de tablas o calcular si conocemos la configuración del intercambiador.

La superficie de intercambio ( $A_o$ ) se obtendrá dividiendo el calor total a transferir en el intercambiador entre  $U_o$  y la diferencia media de temperaturas (MTD).

Si tenemos diferentes condiciones de intercambio, como enfriamiento y condensado, se calcula el área de intercambio necesaria para cada condición siendo el total la suma de ambas. El número de tubos por celda simple será:

$$N_t = A_o / \pi d_o L N_s$$

### 1.6.2.2. Diseño de redes de intercambiadores. Método del pinzamiento.

Cuando se diseña una instalación industrial una de las principales preocupaciones es reducirlos costes: tanto de operación como de inversión de capital en equipos. Sin embargo, en general la experiencia demuestra que cuando se reducen los costes de operación aumentan los costes de inversión, requiriendo por ello técnicas específicas de diseño y optimización.

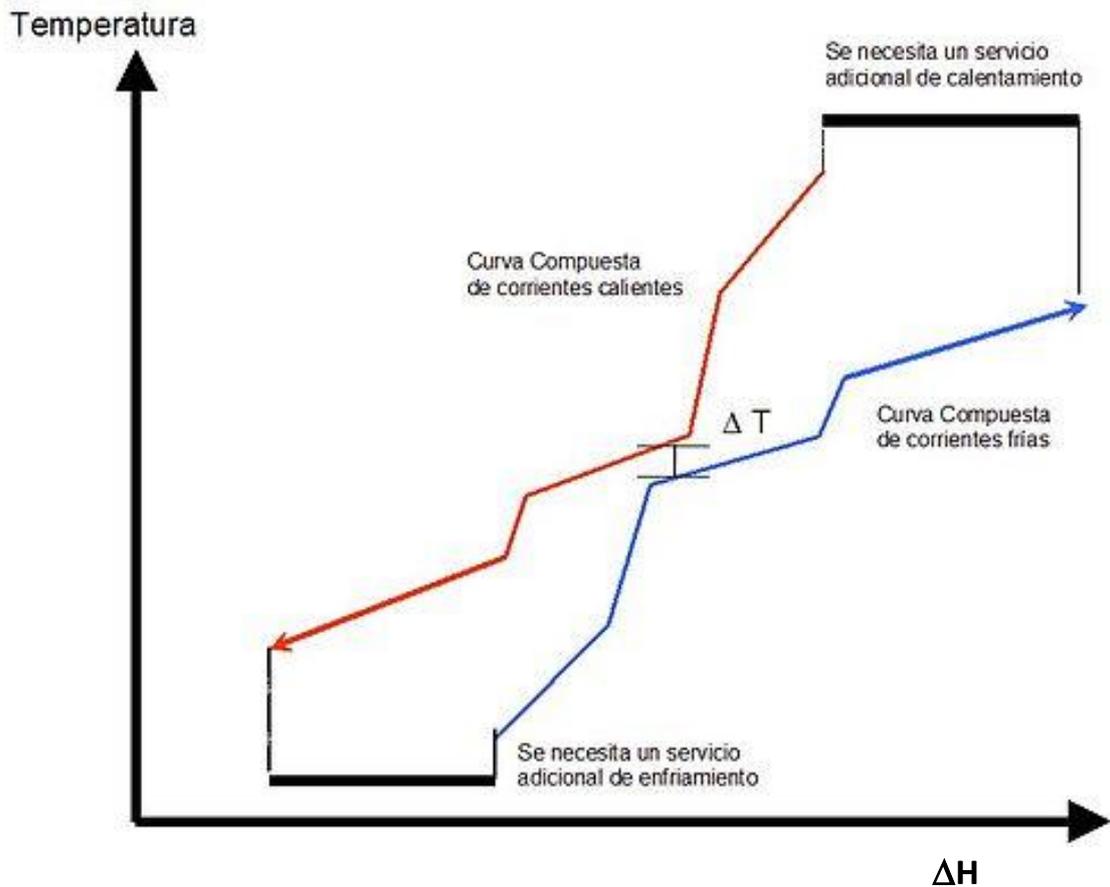
Por ello se han formulado métodos de diseño que parten por minimizar los costes de operación y luego optimizar las unidades de intercambio de calor presentes en el sistema, si es preciso sacrificando en parte la meta del coste de operación mínimo. Es decir, estas técnicas posibilitan reducir el coste de consumo de servicios, tales como vapor y agua de enfriamiento, manteniendo el número de intercambiadores de calor en un mínimo.

El objetivo del diseño es identificar la red de intercambiadores de calor que posibilitará obtener valores mínimos en el consumo de servicios industriales y una inversión de capital lo más baja posible.

La técnica que vamos a utilizar más adelante ha sido desarrollada por Linhoff&Flower[10], Linhoff& Turner [11], Linhoff&Hindmarsh [12] entre muchos otros investigadores y se denomina Método del Pinzamiento.

Las metas establecidas para el diseño son las siguientes:

- Consumo mínimo de servicios.
- Mínimo número de unidades de transferencia de calor.
- Mínima área de intercambio de calor.



**FIGURA 1.7. REPRESENTACIÓN EN EL DIAGRAMA Q-T DE LAS CURVAS COMBINADAS DE CORRIENTES CALIENTES Y CORRIENTES FRÍAS PARA EL MÉTODO DEL PINZAMIENTO**

Se asumen los siguientes supuestos:

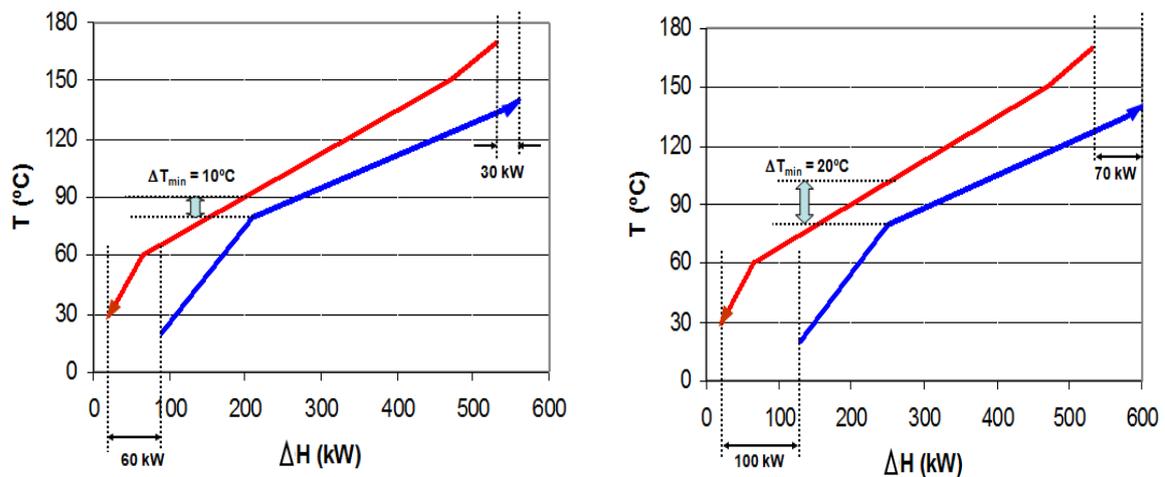
1. El calor específico es constante para cada una de las corrientes.
2. Existe una diferencia mínima de temperaturas entre el lado frío y el lado caliente en los intercambiadores de calor que se selecciona arbitrariamente, pudiendo ser posteriormente refinada esta elección inicial. Esta diferencia mínima de temperatura entre las corrientes frías y las calientes se presenta en el punto de pinzamiento (PP).

Los principios para el diseño de redes de intercambio de calor son los siguientes:

1. El Punto de Pinzamiento (PP) divide el diseño en dos secciones, la caliente y la fría.
2. No es permisible transferir calor a través del PP para obtener el consumo mínimo de servicios. Esto significa que podremos intercambiar calor entre corrientes calientes y frías del proceso siempre y cuando éstas estén en la misma sección con respecto al pinzamiento.
3. No es posible usar servicio de enfriamiento por encima del PP.
4. No es posible usar servicio de calentamiento por debajo del PP.
5. Cada sección se diseña por separado, empezando desde el PP.

Como vemos en la Figura 1.8, si desplazamos la curva combinada fría en horizontal, alejándola de la curva caliente, la diferencia de temperaturas en el punto de pinzamiento aumentará. Esto supone unos intercambiadores de calor con una fuerza impulsora de la transferencia de calor mayor (MTD), y, en consecuencia, menor área de intercambio necesaria, a costa de mayores gastos en servicios auxiliares.

Los pasos para el diseño del proceso los enumeramos más adelante, en el apartado 2.2.5.1.



**FIGURA 1.8. DESPLAZAMIENTO DE LA CURVA COMBINADA FRÍA PARA AUMENTAR  $\Delta T_{\text{MIN}}$  IMPLICA MAYORES GASTOS EN LOS SERVICIOS AUXILIARES.**

## 1.7. HERRAMIENTAS UTILIZADAS

### 1.7.1. Aplicación Informática Chemcad v.6.3.1.4168

Este programa informático es propiedad de Chemstation™, Europe GmbH, es uno de los proveedores internacionales más importantes dedicado a la simulación de procesos en el ámbito de la ingeniería química.

El software Chemcad es un simulador de procesos químicos que permite crear de manera interactiva diagramas de flujo de corrientes, determinar sus propiedades fisicoquímicas, simular todos los equipos que forman parte de los procesos químicos, visualizar una representación gráfica de los resultados, etc.

El programa cuenta con una amplia base de datos de materiales, diversos modelos termodinámicos e interfaces abiertas para MS-Excel y VBA.

La aplicación también permite hacer el dimensionado y la estimación de costes de los diversos equipos que componen un proceso químico-industrial en base a unos valores previos introducidos por el usuario.

### 1.7.2. Aplicación Informática Capcost 2012

Capcost - Capital CostEstimation Software es una aplicación desarrollada para trabajar en Microsoft Office-Excel, a través de una serie de hojas de cálculo habilitadas, el usuario puede definir diferentes equipos industriales por medio de una serie de parámetros, tales como material de construcción, tipo y tamaño, con los que el programa Capcost, estima un coste básico para cada equipo definido.

También permita una aproximación de costes de inversión y de recuperación para el conjunto de una planta de producción industrial, generando diversos gráficos de amortización en función de un período temporal definido.

## 1.8. MODELO TERMODINÁMICO UNIFAC

El modelo termodinámico empleado para llevar a cabo la simulación ha sido UNIFAC. La gran cantidad de compuestos implicados en la simulación y la imposibilidad de disponer de gran parte de los parámetros de interacción binaria en otros modelos hacen imposible la utilización de otros modelos más realistas de los que se dispone en la biblioteca de modelos termodinámicos de Chemcad.

La formulación UNIFAC es muy similar al modelo UNIQUAC, que se basa en asumir que la energía libre de exceso en una mezcla tiene una parte combinatoria ( $G^C$ ) que da cuenta de las características moleculares de forma y tamaño y otra parte residual ( $G^R$ ) que da cuenta de las interacciones moleculares entre pares de moléculas.

$$g = \frac{G^E}{RT}$$

$$g = g^C + g^R$$

Dónde:

- $g^C$  = término combinatorio
- $g^R$  = término residual

Para un sistema multicomponente:

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad \text{Término combinatorial}$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad \text{Término residual}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

Dónde:

- los subíndices “i” identifican especies, y “j” es un índice ficticio.
- $r_i$  es un volumen molecular relativo.
- $q_i$  es un área superficial molecular relativa.

Si a las ecuaciones anteriores se les aplica la definición de coeficientes de actividad para el componente “i” dada por:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

Obtenemos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right)$$

Dónde:

- $J_i$  es el efecto del volumen.
- $L_i$  es el efecto de la superficie.
- $s_i$  es el efecto de la temperatura.

El método UNIFAC para la estimación de coeficientes de actividad depende del concepto de que una mezcla líquida puede ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las que se forman las moléculas, más que una solución de las moléculas mismas. Estas unidades estructurales se denominan subgrupos, agrupados a su vez dentro de grupos principales con características comunes, y se encuentran clasificadas y listadas como unidades estructurales con parámetros definidos. Un número k identifica cada subgrupo, caracterizado por el volumen relativo  $R_k$  y por el área de superficie relativa  $Q_k$ .

La ventaja del método UNIFAC radica en que todos los parámetros de interacción binaria (BIP's) entre grupos son conocidos, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 1.9

**TABLA 1.8. ALGUNOS DE LOS GRUPOS PRINCIPALES Y SECUNDARIOS DEL MODELO UNIFAC, CON SUS VOLÚMENES Y ÁREAS.**

Nº Principal	Nº Secundario	Nombre	Volumen R	Area Q	Ejemplo
1	1	CH <sub>3</sub>	0,9011	0,848	Hexano = 2(1)+4(2)
	2	CH <sub>2</sub>	0,6744	0,540	2-metilpropano = 3(1)+1(3)
	3	CH	0,4469	0,228	Neopentano = 4(1)+1(4)
	4	C	0,2195	0,000	
2	5	CH <sub>2</sub> =CH	1,3454	1,176	2-Hexeno = 2(1)+2(2)+1(6)
	6	CH=CH	1,1167	0,867	2-metil-2-buteno = 3(1)+1(8)
	7	CH <sub>2</sub> =C	1,1173	0,988	2-metil-1-buteno =
	8	CH=C	0,8886	0,676	2(1)+(2)+(7)
	70	C=C	0,6605	0,485	2,3-dimetilbuteno = 4(1)+1(70)
3	9	AromCH	0,5313	0,400	Benceno = 6 (9)
	10	AromC	0,3652	0,120	Estireno = 1(5)+5(9)+1(10)
4	11	AromCCH <sub>3</sub>	1,2663	0,968	Tolueno = 5(9)+1(11)
	12	AromCCH <sub>2</sub>	1,0396	0,660	Etilbenceno =
	13	AromCCH	0,8121	0,348	1(1)+5(9)+1(12)
5	14	OH	1,0000	1,200	Etanol = 1(1)+1(2)+1(14)
6	15	CH <sub>3</sub> OH	1,4311	1,432	Metanol = 1(15)
7	16	H <sub>2</sub> O	0,9200	1,400	Agua = 1(16)
...hasta					
50					

**TABLA 1.9. PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA ENTRE ALGUNOS DE LOS GRUPOS PRINCIPALES DEFINIDOS EN EL MÉTODO UNIFAC**

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	... 50
n = 1	0,0	86,02	61,13	76,50	986,5	697,2	1318	
n = 2	-35,36	0,0	38,81	74,15	524,1	787,6	270,6	
n = 3	-11,12	3,446	0,0	167,0	636,1	637,4	903,8	
n = 4	-69,70	-113,6	-146,8	0,0	803,2	603,3	5695	
n = 5	156,4	457,0	89,60	25,82	0,0	-137,1	353,5	
n = 6	16,51	-12,52	-50,00	-44,50	249,1	0,0	-181,0	
n = 7	300,0	496,1	362,3	377,6	-229,1	289,6	0,0	
... 50								0,0

## **2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Debido a la complejidad de la simulación este trabajo se centra en el establecimiento de un balance de materia global del proceso y en el diseño de las columnas de separación, de los intercambiadores y la integración energética del proceso. En las etapas de reacción que forman parte del proceso se han aplicado las ecuaciones cinéticas en los reactores pero no se ha realizado el dimensionamiento ni optimización de los mismos.

Hemos partido de una corriente de  $C_4$ 's de composición conocida pero desconocíamos la cantidad de materia prima que teníamos que introducir. Por ello, comenzamos introduciendo como base de cálculo un caudal pequeño, 100 kg/hora de  $C_4$ 's, y una vez realizado todo el proceso, a la vista de la cantidad de ETBE obtenida, mediante un escalado calcularemos la cantidad de materia prima necesaria para obtener 12.000 Tm/año de ETBE.

A continuación vamos a describir los equipos de separación que forman parte del proceso, incluyendo una optimización de su diseño, tratando de minimizar los costes de instalación y gasto energético de los mismos, y vamos a realizar una integración energética del proceso por medio del método del pinzamiento para comprobar si podemos cruzar corrientes, reduciendo así los servicios auxiliares de vapor y aguas de enfriamiento. Tanto la optimización como la integración energética se ha realizado para la base de cálculo de 100 kg/hora de  $C_4$ 's.

## 2.1. SEPARACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO

### 2.1.1. Destilación extractiva con DMF

Un método eficiente para separar el 1,3-butadieno del 1-buteno, consiste en la destilación extractiva. Es importante separar el 1-buteno para la conversión del 1,3-butadieno, ya que el exceso de 1-buteno produce productos indeseables. El acetonitrilo (ACN), la n-metil-pirrolidona (NMP) y la dimetilformamida (DMF) se podrían utilizar, porque son los disolventes que tienen mayor afinidad con el 1,3-butadieno en comparación con otros subproductos [3]. El ACN es indeseable debido a que causa complicaciones en la recuperación del disolvente y contaminación ambiental. La NMP tiene una buena solubilidad incluso en agua. La DMF es también compatible sin formar azeótropo con la mezcla de  $C_4$ , por lo tanto, es la elegida sobre la NMP para la simulación debido a su menor coste y a la ausencia de azeótropos.

De acuerdo con la bibliografía [3], la columna de destilación extractiva de partida utiliza 78 etapas, siendo el plato de alimentación de la DMF el 5 y el de los  $C_4$  el plato 39. La relación de reflujo es de 1,6 kg/kg y una fracción de recuperación por fondos de 1,3-butadieno del 90%. El disolvente se alimenta a razón de 7,5 kg/kg de  $C_4$ 's, a una temperatura de 120 °C y a una presión de 25 atm. En el proceso de optimización, los parámetros a optimizar son el número de platos, posición de las corrientes de alimentación, la relación de reflujo y la fracción de recuperación por fondos del 1,3-butadieno para que el gasto de energía sea el menor posible.

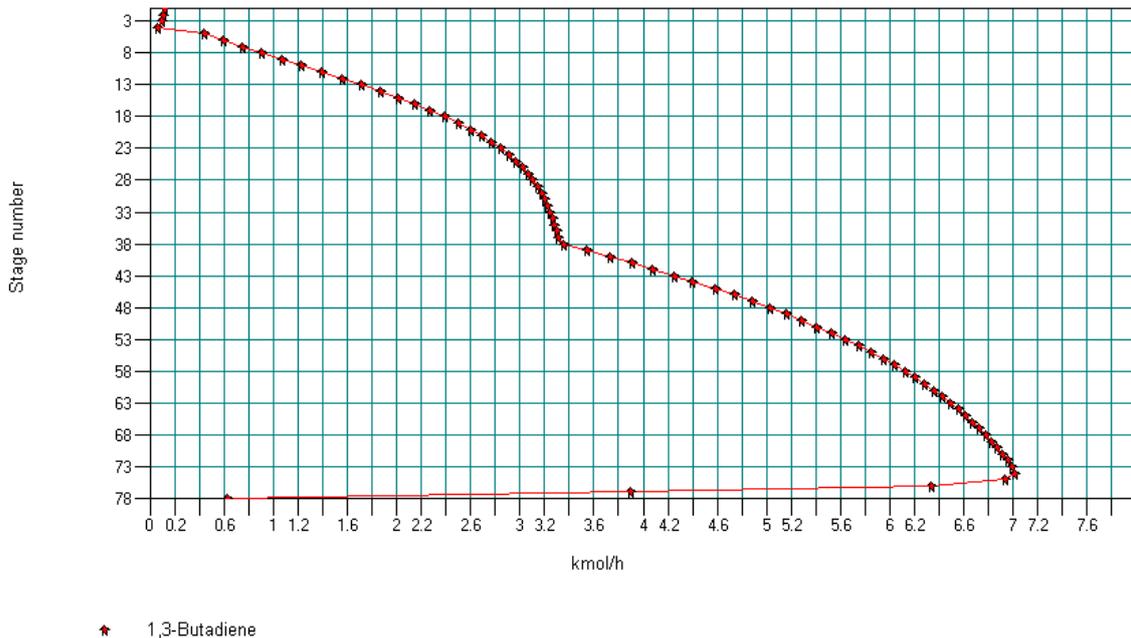
**TABLA 2.1. PARÁMETROS DE OPERACIÓN INICIALES T-100**

Número de platos	78
Plato de alimentación DMF	5
Plato de alimentación de los compuestos	39
Relación de reflujo	1,6
% 1,3 butadieno recuperado por el fondo	90
Energía consumida en el calderín(MJ/h)	253,00
Energía retirada en el condensador (MJ/h)	-35.37

La optimización se realiza para una entrada inicial de 100 Kg/hora de C<sub>4</sub>'s. Vamos a seguir los siguientes dos pasos:

1. Disminuiremos el número de platos y variaremos los platos de alimentación, mediante el análisis del perfil de caudales del 1,3 butadieno en los distintos platos.
2. Comprobaremos cómo afecta esta disminución del número de platos a la energía empleada por el evaporador y el condensador, y para los distintos reflujos.

Observamos el perfil de caudales del 1,3-butadieno en los distintos platos de la columna de destilación extractiva de 78 platos, en kmol/h:

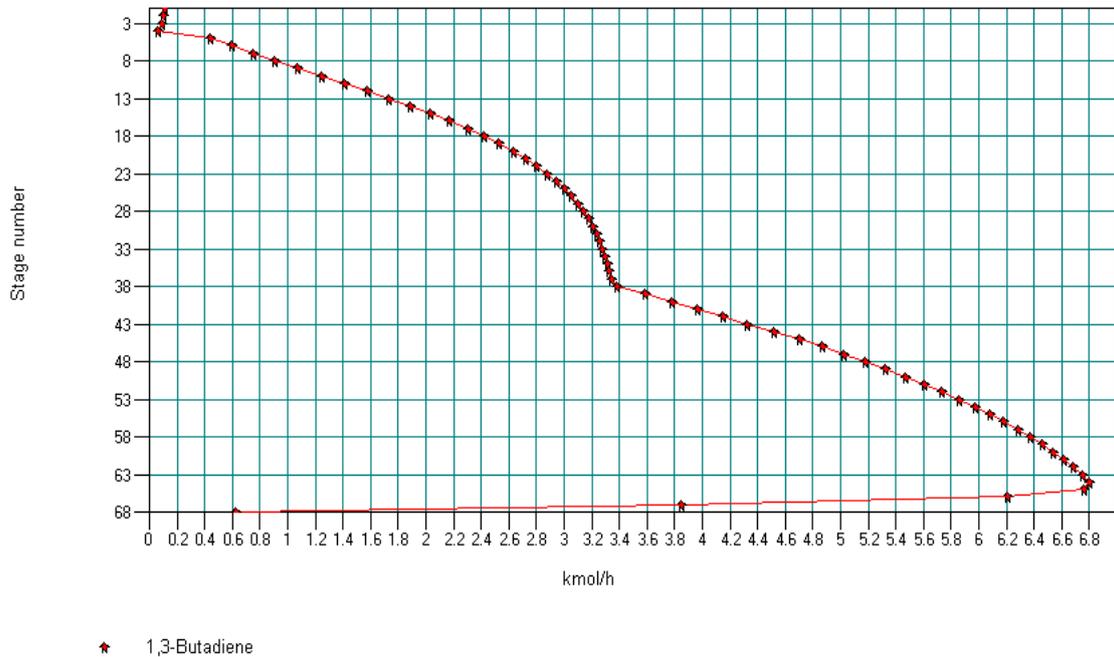


**FIGURA 2.1. CAUDAL MOLAR (KMOL/HORA) DEL 1,3-BUTADIENO EN LOS 78 PLATOS DE LA COLUMNA DE EXTRACCIÓN**

En dicha figura podemos apreciar que el caudal de 1,3-butadieno va aumentando de arriba a abajo, ya que es arrastrado por la DMF, si bien existe poca variación de composición del 1,3 butadieno en los distintos platos, por lo que vamos a seguir bajando el número de platos hasta que obtengamos unas variaciones de

composición adecuadas sin que se disparen las energías necesarias tanto en el evaporador como en el condensador.

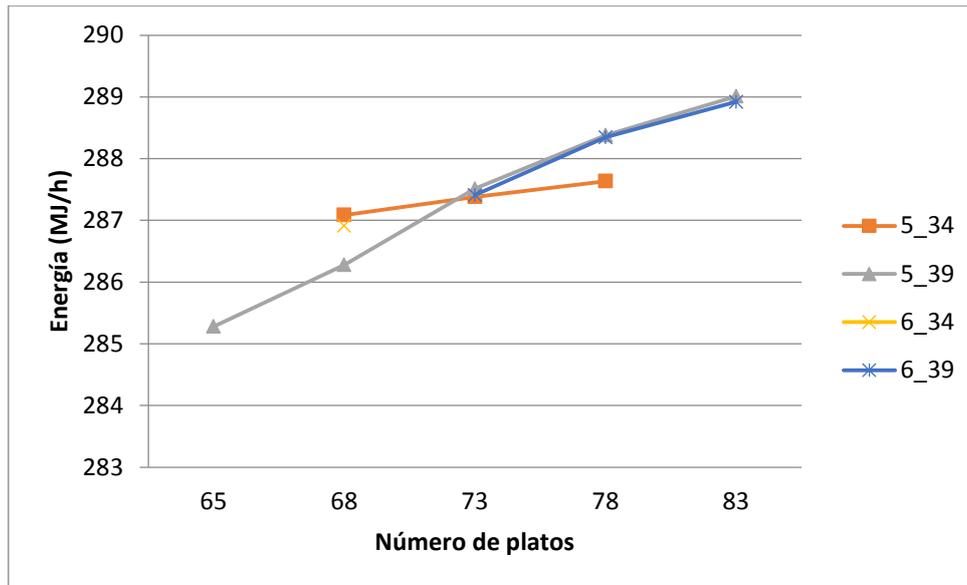
Disminuimos el número de platos a 68:



**FIGURA 2.2. CAUDAL MOLAR (KMOL/HORA) DEL 1,3-BUTADIENO EN LOS 68 PLATOS DE LA COLUMNA DE EXTRACCIÓN**

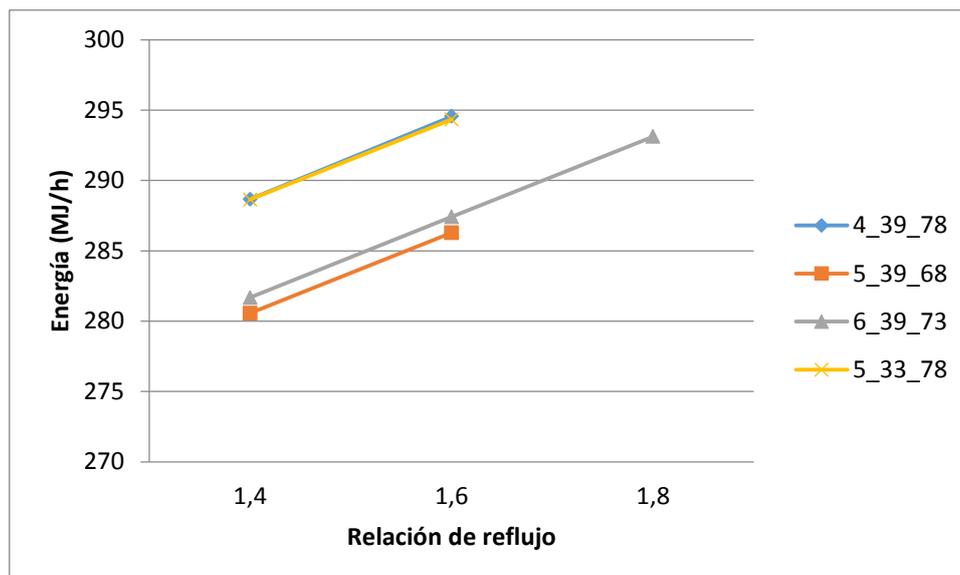
Hemos comprobado que es posible eliminar 10 platos de la torre sin un grave perjuicio en la cantidad de 1,3-butadieno extraída, que ha pasado de 7 kmoles/h a 6,8 kmoles/h en los platos inferiores.

Hemos ampliado el margen de variación del número de platos a emplear entre 65 y 83, variando también el plato de entrada de la alimentación de  $C_4$ 's y del disolvente, realizando nuevas simulaciones y graficando el gasto de servicios auxiliares para las diferentes opciones estudiadas. En la figura siguiente se muestran los resultados, representando en abscisas el número de platos de la torre de destilación extractiva y en ordenadas el gasto de servicios auxiliares. Se observa, por ejemplo, que la curva representada en amarillo, correspondiente a una alimentación de disolvente en el plato 6 y de  $C_4$ 's en el 34 sólo ha convergido para una columna de 68 platos, por lo que se representa un único punto. La curva azul, con alimentación de DMF en el plato 6 y de  $C_4$ 's en el 39, sólo converge a partir de tamaños de torre de 73 platos en adelante. Por tanto, podemos afirmar que se obtienen mejores resultados cuando se introduce de DMF en el plato 5 que en el 6. Se observa, además, que el gasto en servicios auxiliares en los diferentes casos no sufre variaciones muy grandes. En esta figura no aparece explícita la relación de reflujo (R) empleada en cada caso, que sí representamos en la figura 2.4 para algunos casos.



\*El primer número indica el plato de alimentación de DMF y el segundo el de alimentación de los demás compuestos

**FIGURA 2.3. COMPORTAMIENTO DEL EVAPORADOR Y EL CONDENSADOR VARIANDO EL NÚMERO DE PLATOS Y LAS ETAPAS DE ALIMENTACIÓN**



\*El primer número indica el plato de alimentación de DMF y el segundo el de alimentación de los demás compuestos y el tercero el número de platos total de la columna de extracción.

**FIGURA 2.4. RELACIÓN DE REFLUJO PARA DISTINTOS NÚMEROS DE PLATOS Y DISTINTAS ETAPAS DE ALIMENTACIÓN**

A la vista de la Figura 2.4 hemos de señalar que tamaños de columna inferiores a 68 platos requerían relaciones de reflujo superiores a 1,8, por lo que no aparecen graficados. Vemos cómo el gasto de servicios auxiliares guarda una relación lineal con la relación de reflujo, por lo que seleccionamos la columna de menor tamaño que permita la relación de reflujo  $R = 1,4$ .

Por tanto, que la torre de destilación extractiva óptima T-100 será la siguiente:

**TABLA 2.2. PARÁMETROS DE OPERACIÓN FINALES T-100**

Número de platos	68
Plato de alimentación DMF	5
Plato de alimentación de los compuestos	39
Relación de reflujo	1,4
% 1,3 butadieno recuperado por el fondo	90
Energía consumida en el calderín(MJ/h)	248,23
Energía retirada en condensador (MJ/h)	-32,33

### 2.1.2. Conversión de 1,3- butadieno a 1-buteno

La reacción principal que se produce en el reactor R-100 es la siguiente:



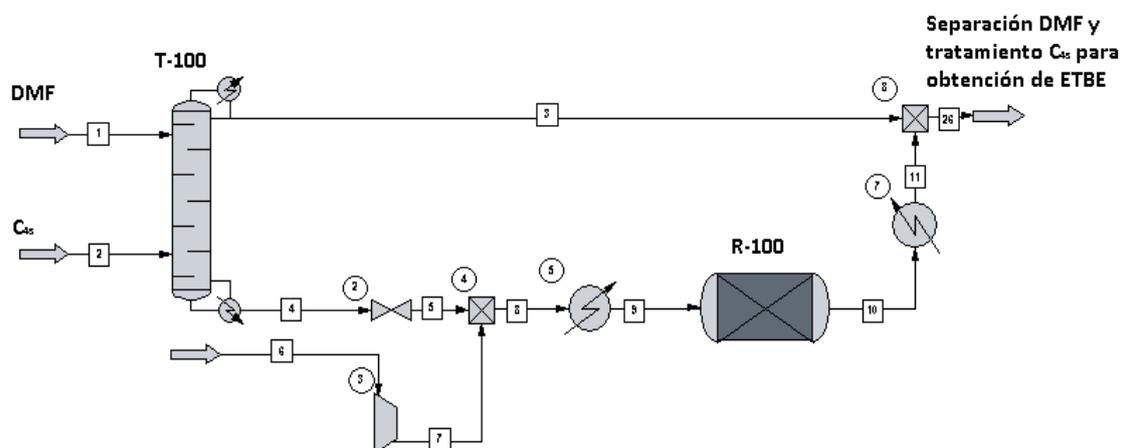
Existen varios tipos de catalizadores que se pueden usar para la conversión de 1,3 butadieno a 1-buteno. La hidrogenación de 1,3-butadieno puede dar varios productos de C<sub>4</sub>'s. Las bases de catalizadores Pt y Pd se utilizan para hidrogenar 1,3 butadieno. El catalizador con base Pt produce una mezcla de isómeros de butano y butenos, mientras que el catalizador con base Pd produce una mayor selectividad hacia los butenos y tiene una buena actividad, estabilidad y selectividad hacia el 1-buteno [5]. Por lo tanto, elegimos el catalizador Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de alta concentración de 1-buteno en la hidrogenación del butadieno da como resultado la conversión del 1-buteno a productos indeseables de C<sub>4</sub>. Por ello, el 1-buteno se debe separar durante la hidrogenación del butadieno. En la siguiente tabla se muestran las posibles reacciones de transformación del butadieno con sus cinéticas, así como las reacciones que tienen lugar con el 1-buteno presente en la mezcla:

**TABLA 2.3. REACCIONES Y EXPRESIONES DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA EL CATALIZADOR Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(VELOCIDADES EN KMOL/S·KG<sub>CAT</sub>)**

Nº	Reacción	Expresión de la velocidad	k <sub>ref,i</sub>	E <sub>a</sub> (J/kmol)
1	Butadieno + H <sub>2</sub> → 1-buteno	r <sub>1</sub> = k <sub>1</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,1</sub> = 1,7361 x 10 <sup>-3</sup>	65,6 x 10 <sup>6</sup>
2	Butadieno + H <sub>2</sub> → trans-2-buteno	r <sub>2</sub> = k <sub>2</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,2</sub> = 3,6176 x 10 <sup>-3</sup>	51,4 x 10 <sup>6</sup>
3	Butadieno + H <sub>2</sub> → cis-2-buteno	r <sub>3</sub> = k <sub>3</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,3</sub> = 6,4830 x 10 <sup>-4</sup>	60,3 x 10 <sup>6</sup>
4	Butadieno + 2H <sub>2</sub> → n.butano	r <sub>4</sub> = k <sub>4</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,4</sub> = 1,7614 x 10 <sup>-3</sup>	48,3 x 10 <sup>6</sup>
5	1-buteno → trans-2-buteno	r <sub>5</sub> = k <sub>5</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,5</sub> = 4,0509 x 10 <sup>-4</sup>	45,9 x 10 <sup>6</sup>
6	1-buteno → cis-2-buteno	r <sub>6</sub> = k <sub>6</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,6</sub> = 4,8130 x 10 <sup>-4</sup>	40,2 x 10 <sup>6</sup>
7	1-buteno + H <sub>2</sub> → n-butano	r <sub>7</sub> = k <sub>7</sub> C <sub>BD</sub> C <sub>H2</sub> <sup>0,5</sup>	k <sub>ref,7</sub> = 4,6865 x 10 <sup>-4</sup>	34,9 x 10 <sup>6</sup>

\*r<sub>1</sub>-r<sub>8</sub> en (mol/s.kg cat) k<sub>1</sub>-k<sub>8</sub> (mol/s. kg cat)(m<sup>3</sup>/kmol)<sup>1,5</sup> k<sub>9</sub> = 41,9 m<sup>3</sup>/kmol, C en kmol/m<sup>3</sup>

El diagrama de flujo que va hasta la corriente de entrada de la columna flash, es el siguiente:



**TABLA 2.4. CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA DE R-100**

Corriente N°	9	10
Descripción	Entrada R-100 (Eq. 6)	Salida R-100 (Eq. 6)
Temperatura °C	250	302,461
Presión, atm	7,093	7
Fracción de vapor	1	1
Entalpía MJ/h	-1638	-1638
Caudal, kmol/h	11,599	10,911
Caudal másico kg/h	786,671	786,671
Composición en kmol/h		
Propileno	0	0
N-Butano	0	0,1133
I-butano	0	0
1-Buteno	0,0019	0,0007
Cis-2-Buteno	0,0204	0,1567
Trans-2-Buteno	0,0017	0,328
Isobutileno	0	0
1,3-Butadieno	0,6181	0,0432
N-pentano	0,0069	0,0069
Dimetilformamida	10,2606	10,26
Hidrogeno	0,69	0,0018
Etanol	0	0
ETBE	0	0

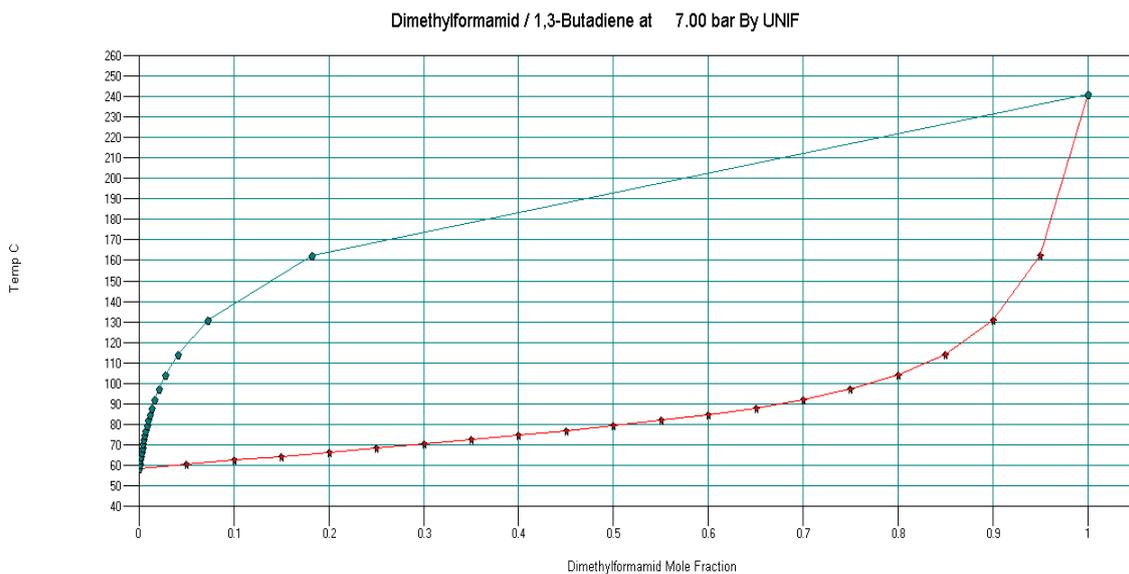
El objetivo del reactor R-100 es convertir el 1,3-butadieno a 1-buteno. Observando el balance de materia de la Tabla 2.4., en la que se compara la composición de la entrada y la salida de este reactor, comprobamos que la presencia



**TABLA 2.5. PARÁMETROS DE OPERACIÓN INICIALES TORRE T-101**

Número de platos	22
Plato de alimentación	7
Relación de reflujo	1
% DMF recuperado por el fondo	99,9
Energía consumida en el calderín (MJ/h)	41,69
Energía retirada en el condensador (MJ/h)	-40,10

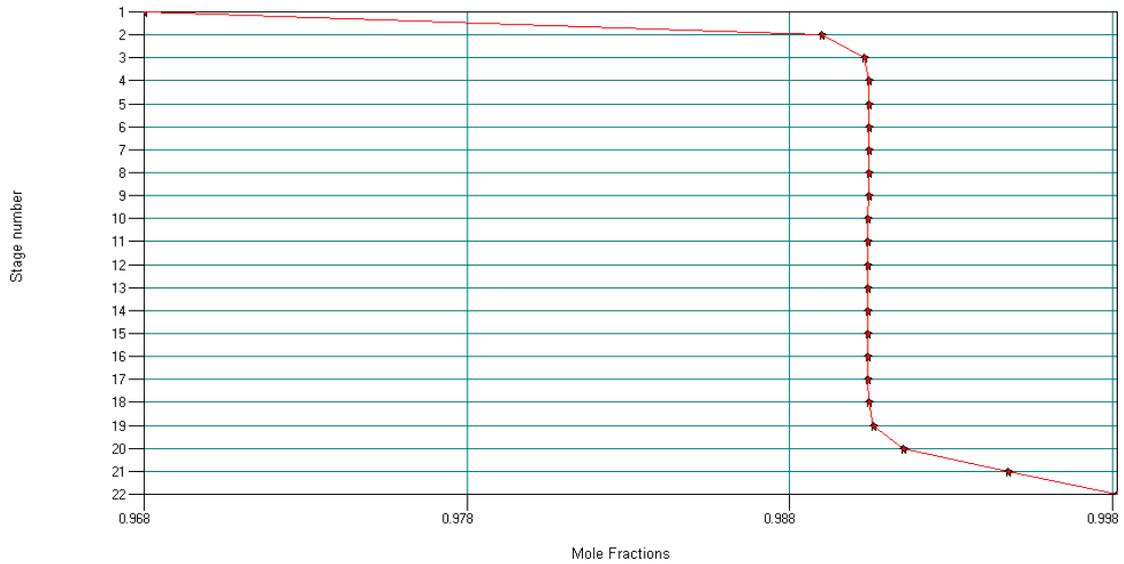
Para diseñar una columna de destilación hemos de asegurarnos, en primer lugar, de que se trabaja a una presión y temperaturas correctas. Para ello hemos de estudiar los diagramas de equilibrio líquido-vapor de los compuestos que se separan. En nuestro caso, podemos considerar como únicos compuestos la DMF y el 1,3-butadieno, ya que la cantidad extraída de los demás compuestos es despreciable. Para una mezcla al 94% en DMF y a una presión de 7 bares, vemos que la temperatura de burbuja es de unos 155°C y la de rocío en torno a 235°C. La alimentación debe estar a una temperatura comprendida entre ambas para un funcionamiento óptimo de la torre.

**FIGURA 2.5. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TEMPERATURA-X,Y DE DMF – 1,3-BUTADIENO**

A partir de aquí, empezamos con el proceso de optimización de la columna:

1. Disminuiremos el número de platos y variaremos el plato de alimentación, mediante el análisis de la gráfica de la fracción molar de DMF en los distintos platos.
2. Comprobaremos cómo afecta esta disminución del número de platos a la energía empleada por el calderín y el condensador y a la fracción de DMF recuperado, y para los distintos reflujo.

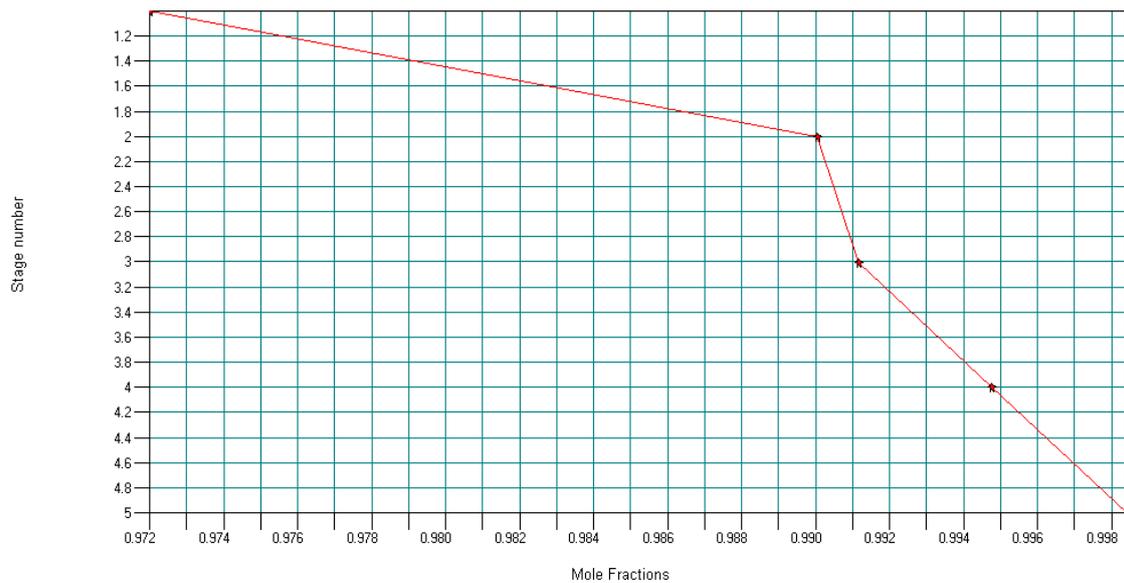
Observamos la fracción molar de DMF en los distintos platos de la columna de destilación:



**FIGURA 2.6. FRACCIÓN MOLAR DE DMF EN LOS 22 PLATOS DE LA COLUMNA DE DESTILACIÓN**

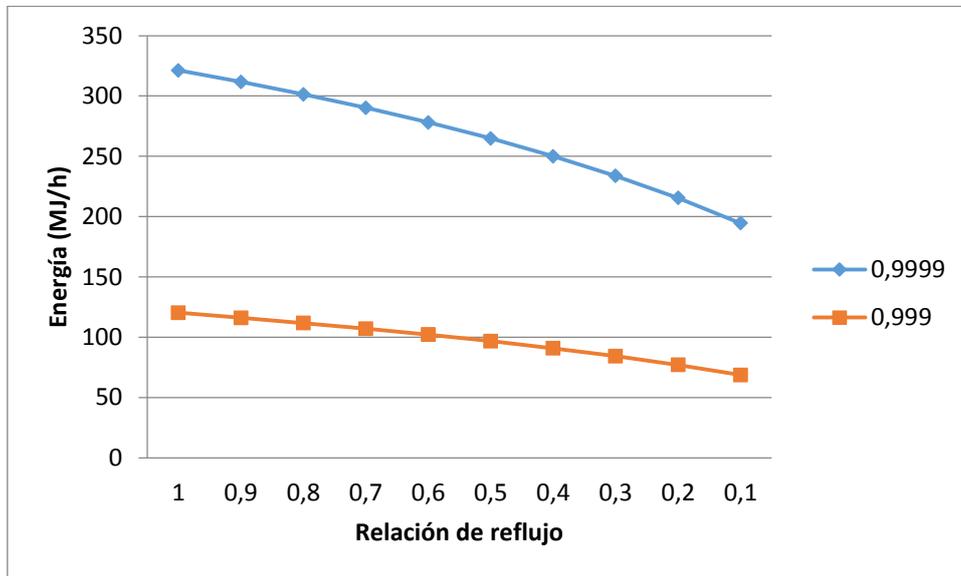
Vemos que podemos bajar el número de platos sensiblemente, ya que, aparentemente, hay muchos platos en los que no se aprecian cambios en la cantidad de DMF que se va separando. Esto es debido a que la DMF es bastante más pesada que el 1,3-butadieno.

Bajando el número de platos hasta 5, con alimentación en el plato 3, se tiene el siguiente perfil de composiciones en los platos de la columna de destilación:

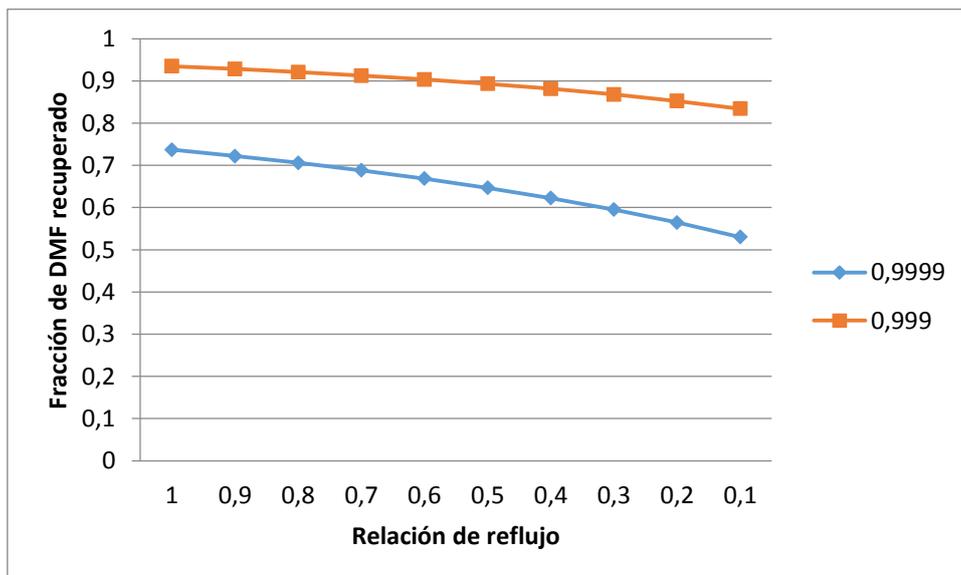


**FIGURA 2.7. FRACCIÓN MOLAR DE DMF EN LOS 5 PLATOS DE LA COLUMNA DE DESTILACIÓN**

Trabajando en ese rango de 3-5 platos y alimentación en los platos 2 o 3 respectivamente, vemos cómo varían los gastos de servicios auxiliares y la fracción de DMF recuperada para distintas relaciones de reflujo y distintas especificaciones de pureza (0,999 y 0,9999) en la corriente de DMF que sale por fondos. Para 3 platos y alimentación en el 2, obtenemos:

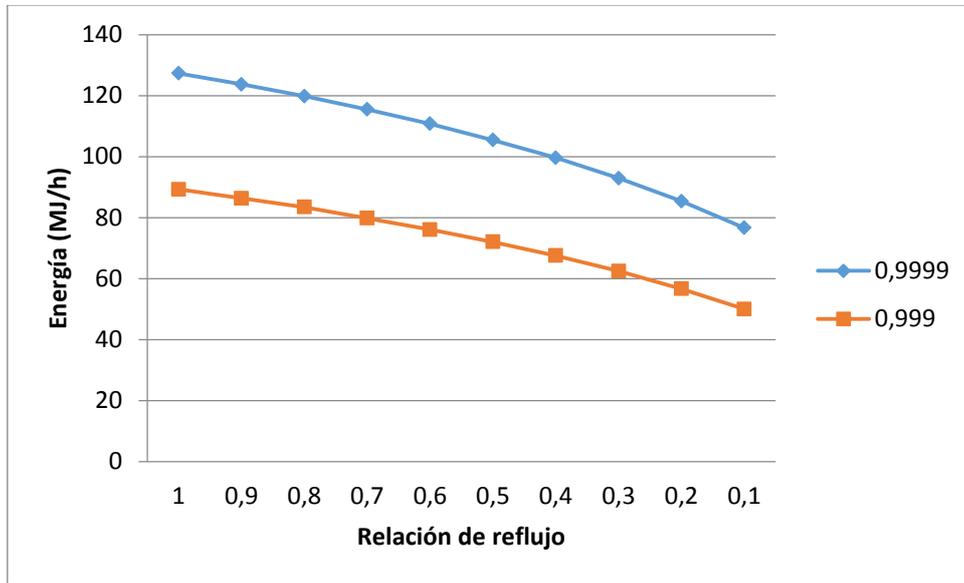


**FIGURA 2.8. GASTOS DE SERVICIOS AUXILIARES PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y COMPOSICIONES DE DMF EN LA CORRIENTE DE FONDOS. TORRE DE 3 PLATOS**

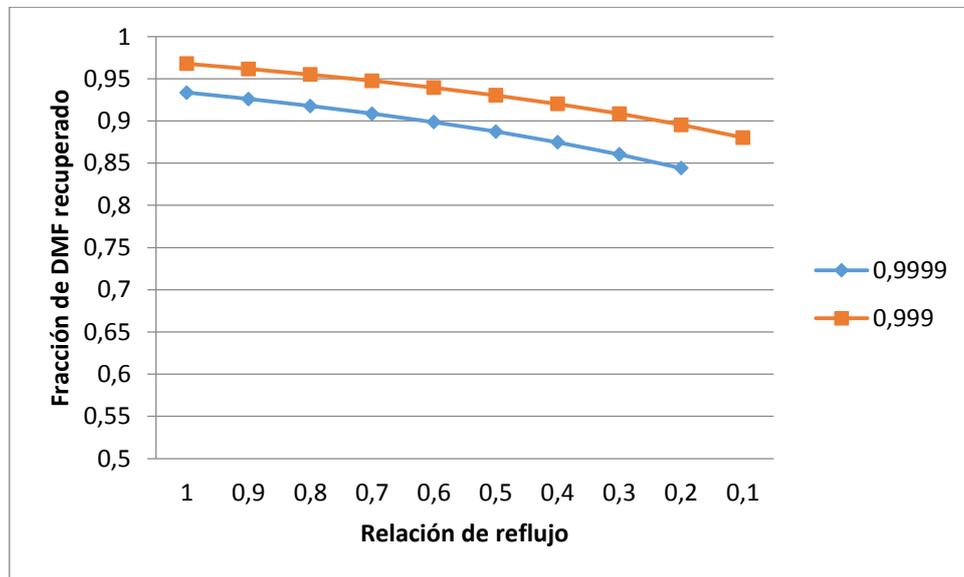


**FIGURA 2.9. FRACCIÓN DE RECUPERACIÓN DE DMF PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y COMPOSICIONES DE DMF EN LA CORRIENTE DE FONDOS. 3 PLATOS**

Mientras que para 5 platos y alimentación en el 3:



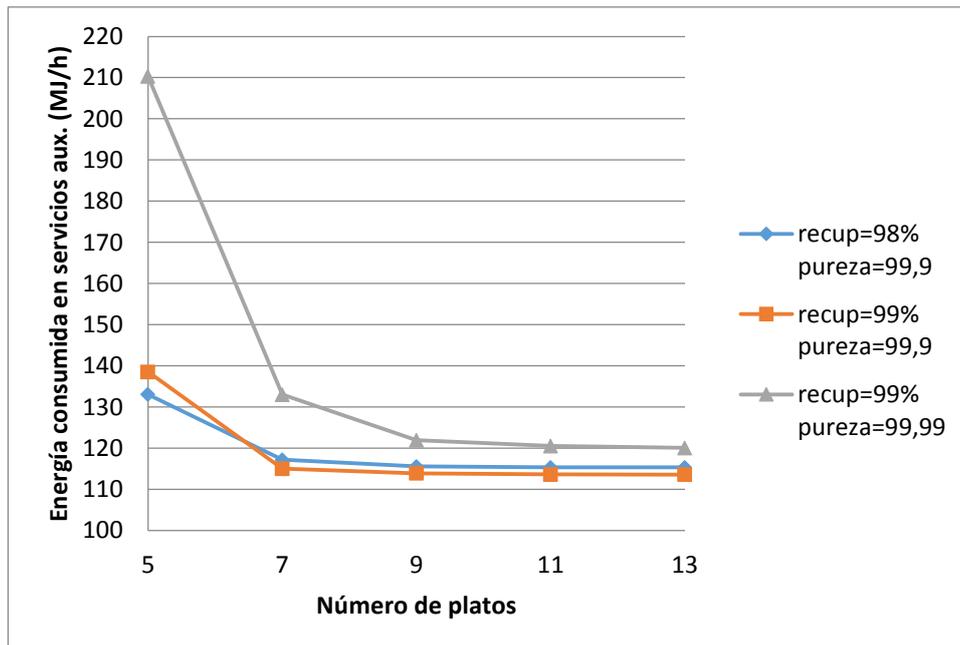
**FIGURA 2.10. GASTOS DE SERVICIOS AUXILIARES PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y COMPOSICIONES DE DMF EN LA CORRIENTE DE FONDOS. TORRE DE 5 PLATOS**



**FIGURA 2.11. FRACCIÓN DE RECUPERACIÓN DE DMF PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y COMPOSICIONES DE DMF EN LA CORRIENTE DE FONDOS. 5 PLATOS**

A la vista de las gráficas se observa que, si bien la separación es posible con una columna de tres platos, ésta se está forzando demasiado, ya que los gastos de servicios auxiliares son mucho más altos que para una torre de 5 platos. Por otro lado, si se pretende recuperar al máximo la dimetilformamida, podríamos intentar subir el número de platos y estudiar cómo evoluciona el gasto de servicios auxiliares forzando una recuperación del 98% o del 99% de la DMF por fondos. Todo esto sin menoscabar la pureza de la corriente de fondos, que podemos exigir que sea del 99,9% o del 99,99% en DMF.

Se ha realizado un estudio en el que variamos el número de platos de la columna desde 5 hasta 13 platos (y, paralelamente, el plato de alimentación) para distintas exigencias de porcentaje de recuperación de DMF y distintas purzas de la corriente de fondos. Los resultados se presentan en la figura 2.12, en donde hemos representado los gastos energéticos conjuntos del calderín y el condensador para distintos tamaños de columna. Hay tres series de experimentos: una primera serie para un 98% de recuperación de DMF por fondos y pureza de la corriente de fondos del 99,9% en DMF, una segunda para recuperación del 99% de DMF y pureza del 99,9 y la última para recuperación del 99% de DMF y pureza de 99,99%. Los resultados detallados se muestran en la tabla 2.6, en donde se aprecia que en cada experimento la relación de flujo externa es diferente, disminuyendo a medida que aumentamos el número de platos.



**FIGURA 2.12. GASTOS ENERGÉTICOS PARA DISTINTOS TAMAÑOS DE COLUMNA Y DISTINTAS ESPECIFICACIONES DE PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE DMF POR FONDOS Y PUREZA DE LA CORRIENTE DE DMF.**

**TABLA 2.6. RELACIONES DE FLUJO Y CONSUMOS ENERGÉTICOS DEL CONDENSADOR Y CALDERÍN PARA LAS SIMULACIONES DE LA FIGURA 2.12.**

<b>98% de recuperación de DFM por fondos; Fracción molar de DMF en fondos: 0,999</b>			
<b>Nº de platos (plato de alimentación)</b>	<b>R (relación de flujo externa)</b>	<b>MJ/h retirados en condensador</b>	<b>MJ/h suministrados en calderín</b>
5(3)	1,75	81,43	51,61
7(4)	1,48	73,54	43,67
9(5)	1,45	72,67	42,85
11(6)	1,45	72,56	42,75
13(7)	1,44	72,55	42,75

<b>99% de recuperación de DFM por fondos; Fracción molar de DMF en fondos: 0,999</b>			
<b>Nº de platos (plato de alimentación)</b>	<b>R (relación de flujo externa)</b>	<b>MJ/h retirados en condensador</b>	<b>MJ/h suministrados en calderín</b>
5(3)	2,61	82,98	55,54
7(4)	2,14	71,03	44,39
9(5)	2,09	70,54	43,32
11(6)	2,09	70,40	43,19
13(7)	2,08	70,39	43,18

<b>99% de recuperación de DFM por fondos; Fracción molar de DMF en fondos: 0,9999</b>			
<b>Nº de platos (plato de alimentación)</b>	<b>R (relación de flujo externa)</b>	<b>MJ/h retirados en condensador</b>	<b>MJ/h suministrados en calderín</b>
5(3)	4,05	116,53	93,81
7(4)	2,39	78,11	55,09
9(5)	2,15	72,34	49,89
11(6)	2,11	71,54	48,97
13(7)	2,10	71,30	48,72

A la vista de la Figura 2.12. se observa que, sorprendentemente, el gasto energético de una torre que recupera el 99% de la DMF por fondos es ligeramente inferior en la mayoría de los casos al gasto que supone recuperar el 98% de ésta. A partir de la columna de 7 platos, la variación de gasto energético al aumentar el número de platos es insignificante. Si deseamos una fracción molar de DMF del 0,9999 en la corriente de fondos, la columna de 7 platos tiene un consumo ligeramente superior, y podría ser conveniente subir a 9 platos. De cara a la reutilización de la DMF en un bucle que entrara de nuevo en la torre de destilación extractiva, elegimos las siguientes características de la columna T-101:

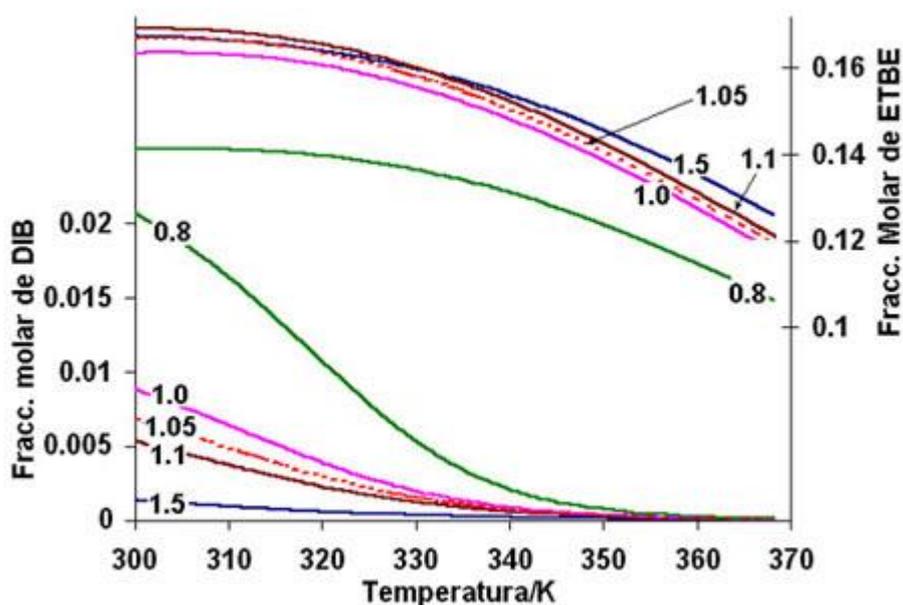
**TABLA 2.7. PARÁMETROS DE OPERACIÓN FINALES T-101**

<b>Número de platos</b>	9
<b>Plato de alimentación</b>	5
<b>Relación de reflujo</b>	2,15
<b>% fracción molar de DMF por el fondo</b>	0,9999
<b>Energía consumida en el calderín (MJ/h)</b>	49,89
<b>Energía retirada en el condensador (MJ/h)</b>	-72,34
<b>Porcentaje de DMF recuperado</b>	99%

### 2.2.2. Conversión de isobuteno a ETBE

Existen numerosos estudios sobre la cinética de la reacción de formación de ETBE [6,7,8]. En ellos se observa que un exceso de alcohol favorece la formación del éter e inhibe las reacciones secundarias. En los centros activos del catalizador se adsorben etanol e isobuteno; a alta concentración de alcohol, este domina la superficie, pero a baja concentración, el isobuteno tiende a adsorberse en centros activos adyacentes, favoreciendo la formación de los diisobutenos (DIB). Fité y col. [9] también estudiaron la formación de ETBE y observaron que un gran exceso de etanol tiene un efecto inhibitorio en la reacción de formación del éter, y por lo tanto, se ha de buscar un valor de la relación molar de alimentación etanol/isobuteno (E/I) que maximiza la selectividad hacia el éter y reduce la concentración de alcohol en los fondos de la columna de destilación.

En la figura 2.13. [1] se muestra el efecto de la temperatura y la relación molar E/I, sobre la concentración de ETBE y DIB en el efluente del reactor. A temperaturas mayores a 310K y valores de la relación molar E/I > 1.10, la fracción molar de DIB se hace despreciable y la conversión del etileno se aproxima al 100%.



**FIGURA 2.13. FRACCIONES MOLARES EN EL EQUILIBRIO DE DIISOBUTILENO (DIB) Y ETBE EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL REACTOR Y DE LA PROPORCIÓN ETANOL/ISOBUTILENO EN LA ALIMENTACIÓN (E/I).**

De acuerdo con el trabajo de PakornTraiprasertpongy ApichitSvang-Ariyaskul [3], se ha de utilizar un reactor de lecho relleno de catalizador Lewatit K2631. La siguiente tabla muestra la cinética de reacción y las condiciones de trabajo requeridas para este catalizador. Al tratarse de una reacción exotérmica, una alimentación al reactor a 70°C produce una salida a 120°C (máxima temperatura permitida por el

catalizador) para una concentración de catalizador de 0,96 kg por kmol/h de corriente de alimentación.

**TABLA 2.8. VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA LA CONVERSIÓN DE ISOBUTILENO A ETBE (VELOCIDAD EN KMOL/S·KG<sub>CAT</sub>)**

$$r'_{ETBE} = \frac{k'_{ETBE} \left( a_{IB} a_{EtOH} - \frac{a_{ETBE}}{K} \right)}{a_{EtOH}^3}$$

$$k'_{ETBE} = 1,305,555,556 \exp \left( - \frac{86,133,040 \text{ J/kmol}}{RT} \right)$$

### 2.2.3. Columna de Separación del ETBE

La purificación del ETBE se simula en la torre de destilación T-102. El ETBE obtenido por el fondo ha de ser del 99% de pureza. La columna de destilación de partida tiene 18 platos, entrando la corriente de alimentación en el plato 13 y con una relación de reflujo de 1. La presión de la corriente de entrada es de 7 bares.

**TABLA 2.9. PARÁMETROS DE OPERACIÓN INICIALES T-101**

Número de platos	18
Plato de alimentación	13
Relación de reflujo	1
% ETBE recuperado por el fondo	99
Energía consumida en el calderín (MJ/h)	106,43
Energía retirada en condensador (MJ/h)	-77,37

Como ya mencionamos en el apartado 1.1.3., la mezcla etanol/ETBE/C<sub>4</sub>'s presenta un azeótropo. Vamos a comprobar en qué región de destilación se encuentra esta mezcla, mediante el estudio de los mapas de residuos de los dos compuestos más pesados como son el ETBE y el etanol, junto con un tercer compuesto que será cada uno de los C<sub>4</sub>'s (figura 2.14.). El n-pentano lo despreciamos por su bajo porcentaje en peso en relación a los demás compuestos. Empleamos el método UNIFAC ya que con los demás modelos termodinámicos, como el UNIQUAC o el NRTL, no disponemos de todas las interacciones binarias y, por lo tanto, no nos permiten representar las curvas de residuos.

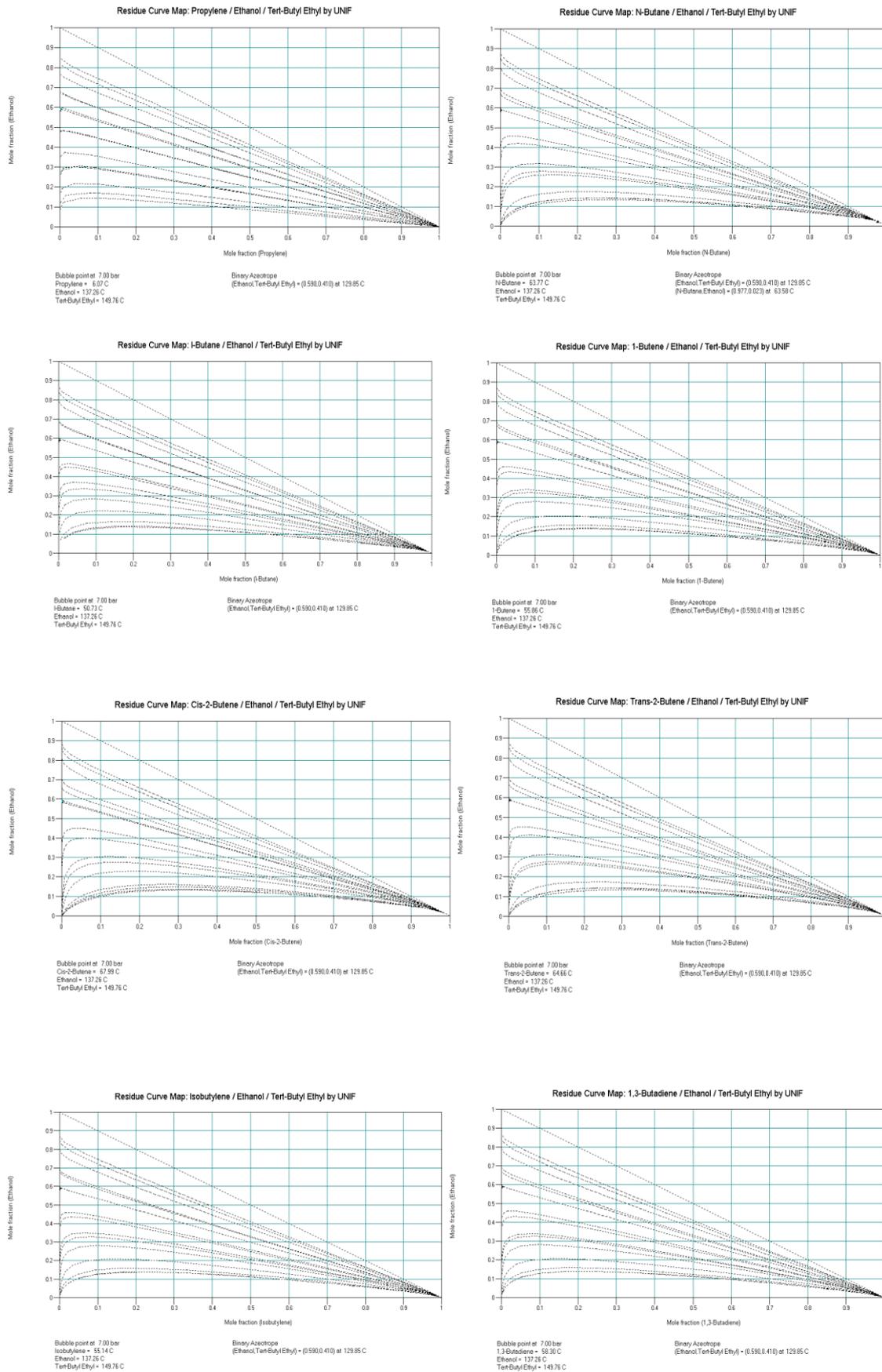
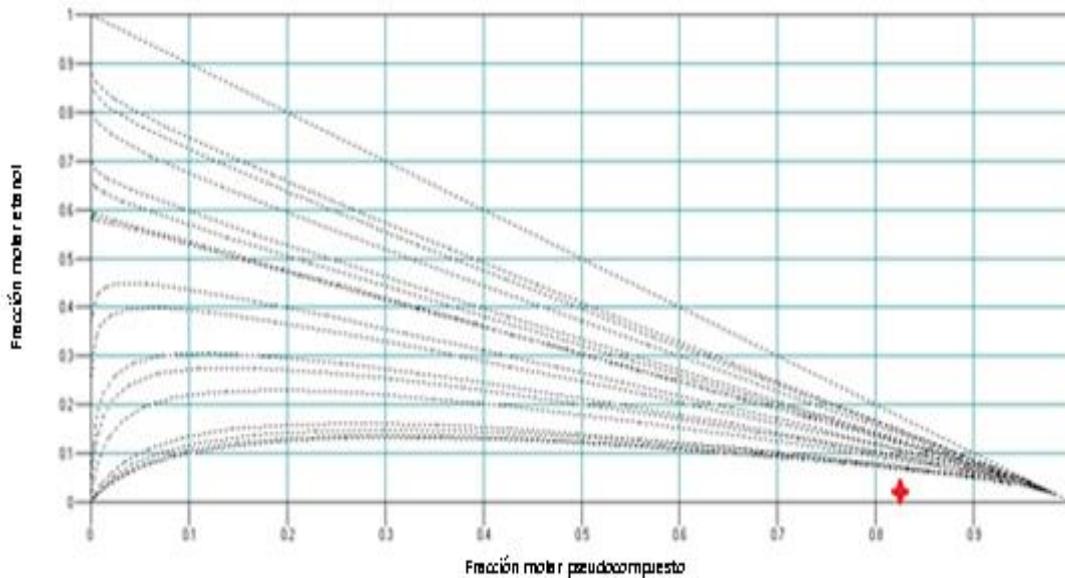


FIGURA 2.14. CURVA DE RESIDUOS DEL ETBE, ETANOL Y LOS C<sub>4</sub>'s

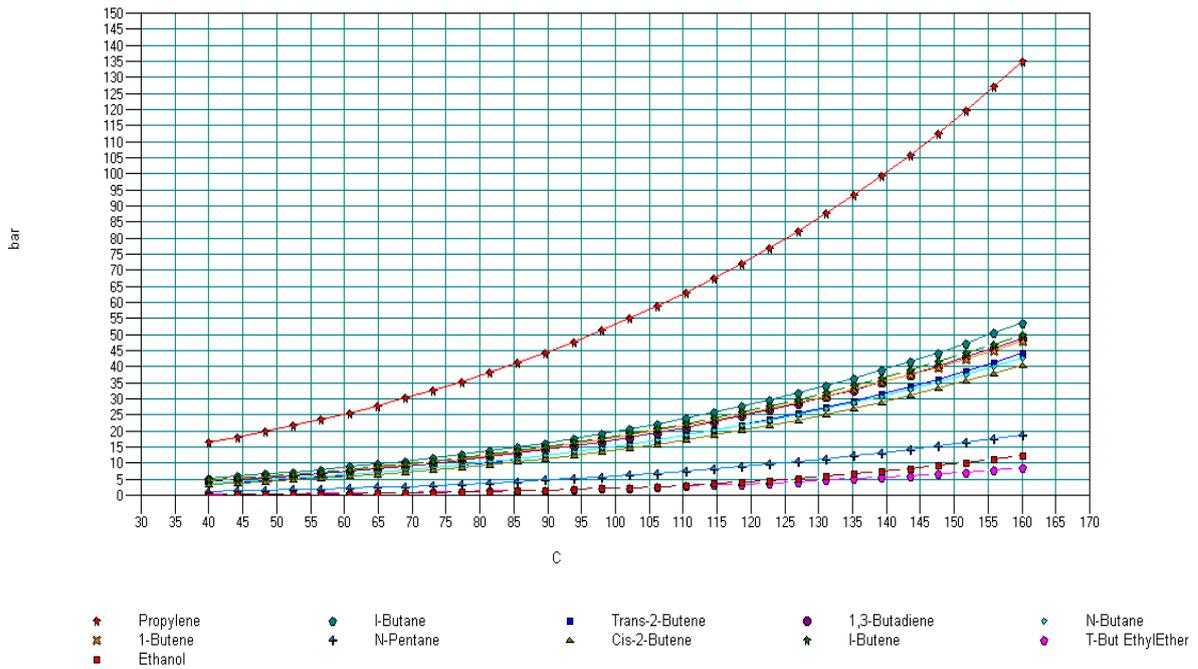
Observando estas 8 gráficas vemos que todas presentan un aspecto muy similar, con un azeótropo con 59% de etanol y 41% de ETBE a una presión de 7 bares y a 129,85°C de temperatura. Gracias a esta similitud, podemos tomar un pseudocompuesto, en el cual englobaremos los C<sub>4</sub>'s, y realizar de nuevo la curva de residuos, esta vez tomando como tercer compuesto dicha mezcla. Además, vamos a situar un punto, que nos representará la composición de la corriente a la entrada de la torre, para comprobar si la separación es factible (16,55% de ETBE, 1,47% de etanol y el resto (81,98%) de la mezcla de los demás componentes) (figura 2.15.).



**FIGURA 2.15. CURVA DE RESIDUOS DEL ETBE, EL ETANOL Y EL PSEUDOCOMPUESTO**

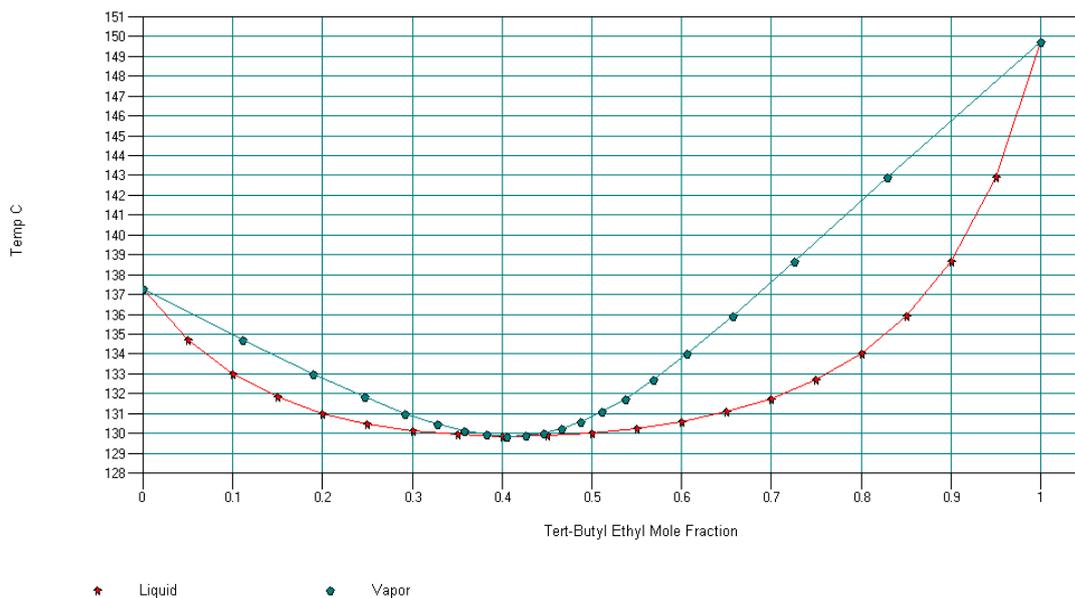
Vemos que nuestro punto de composición molar a la entrada de la torre se encuentra por debajo de la frontera de destilación, por lo que podemos obtener por fondos ETBE puro, ya que este punto se encuentra en la misma región de destilación que la alimentación. Si trazamos una línea recta, el destilado se obtendría sobre dicha recta al otro lado del punto de mezcla.

Para elegir la temperatura de entrada estudiamos el equilibrio líquido vapor entre los componentes clave ligero y clave pesado. A la vista de las gráficas de presión de vapor de los distintos compuestos que forman la mezcla (figura 2.16), vemos que el ETBE es el más pesado de todos (clave pesado), siguiendo en volatilidad el etanol (componente clave ligero).



**FIGURA 2.16. PRESIÓN DE VAPOR DE LOS COMPUESTOS DE T-102 A DISTINTAS TEMPERATURAS**

Representando el equilibrio líquido-vapor para los dos componentes más pesados (ETBE y etanol) a 7 bares vemos que para la composición relativa de éstos (92% en ETBE) las temperaturas de burbuja y rocío están cercanas a 139°C y 146°C respectivamente. La temperatura de entrada deberá estar entre estos dos límites para un funcionamiento óptimo de la torre.



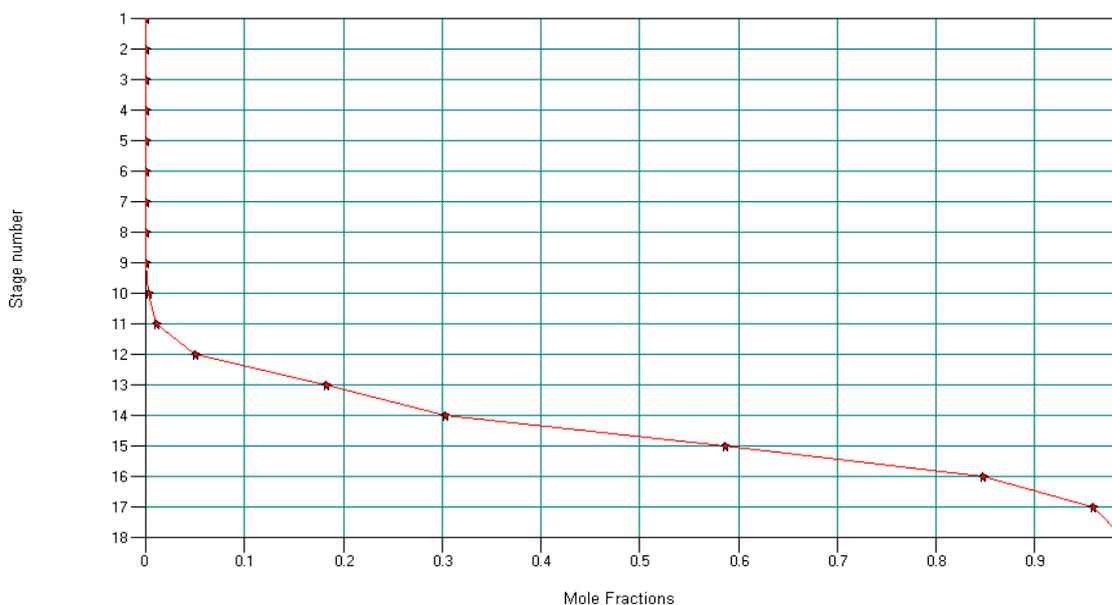
**FIGURA 2.17. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO L-V T-XY DEL PAR ETBE – ETANOL A 7 BARES**

Además, observamos la presencia de un azeótropo a 130°C y con un 0.4 de fracción molar, justificando lo ya mencionado en el apartado 1.1.3.

A partir de aquí, empezamos con el proceso de optimización de la columna:

1. Disminuiremos el número de platos y variaremos los platos de alimentación, mediante el análisis de la gráfica de la fracción molar del ETBE en los distintos platos.
2. Comprobaremos cómo afecta esta disminución del número de platos a los servicios auxiliares consumidos por el evaporador y el condensador y a la fracción de ETBE recuperado, y para los distintos reflujos.

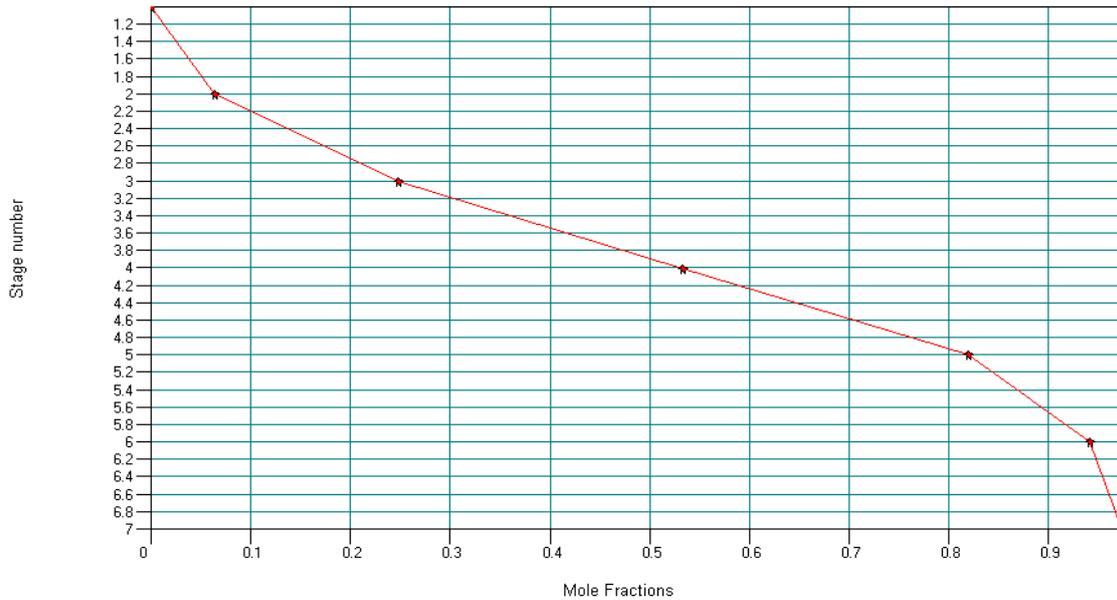
Observamos el perfil de composiciones de ETBE en los distintos platos de la columna de destilación en fracción molar:



**FIGURA 2.18. FRACCIÓN MOLAR DE ETBE EN LOS 18 PLATOS DE LA COLUMNA DE DESTILACIÓN**

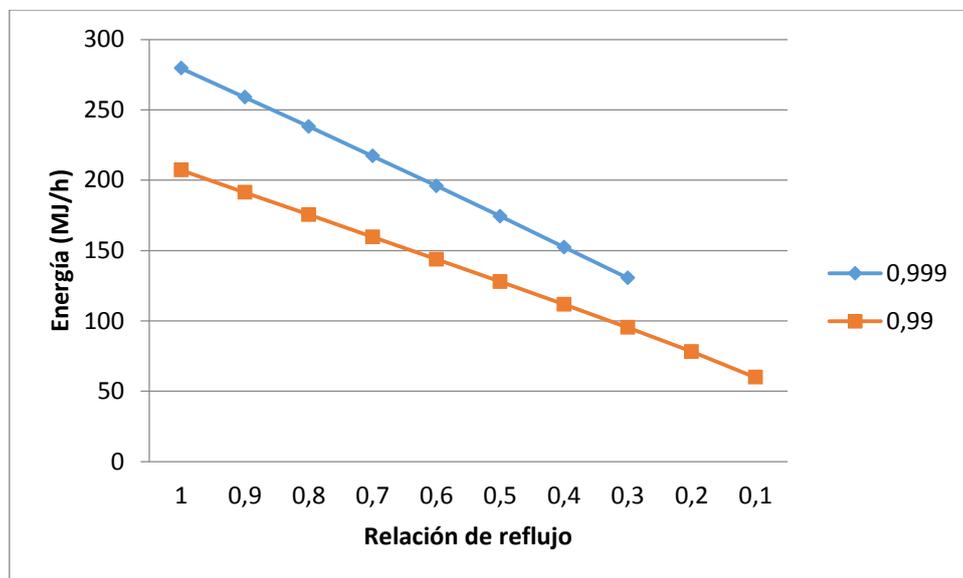
Vemos que podemos bajar el número de platos sensiblemente, ya que los diez primeros platos no provocan cambios en la composición de ETBE.

Bajamos el número de platos hasta 7 y la alimentación al 3, y representamos la composición del ETBE en fracción molar:

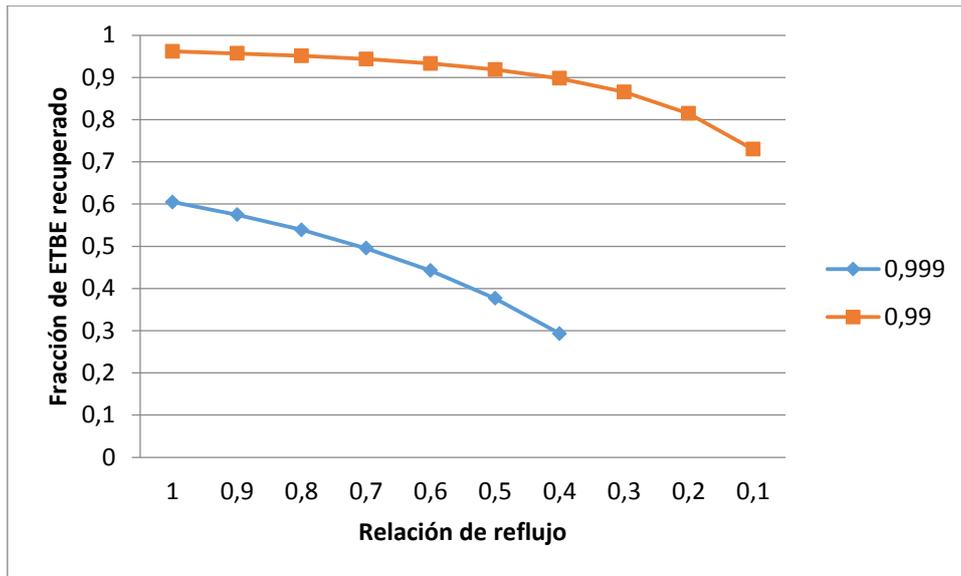


**FIGURA 2.19. FRACCIÓN MOLAR DE ETBE EN LOS 7 PLATOS DE LA COLUMNA DE DESTILACIÓN**

Trabajando en ese rango de 6-7 platos y entrada de la alimentación en los platos 2 o 3 vemos cómo varían los gastos de servicios auxiliares y la fracción de ETBE recuperado, para distintas relaciones de reflujo y para distintas especificaciones de pureza de la corriente de ETBE. Para 6 platos y alimentación en el 2, obtenemos:

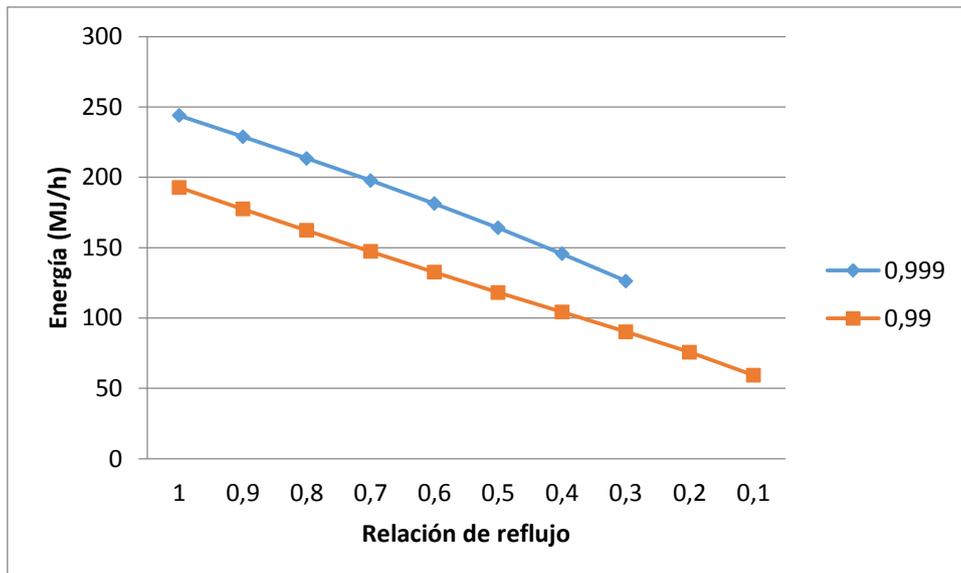


**FIGURA 2.20. GASTO DE SERVICIOS AUXILIARES PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y % DE ETBE EN CORRIENTE DE FONDOS. COLUMNA DE 6 PLATOS**

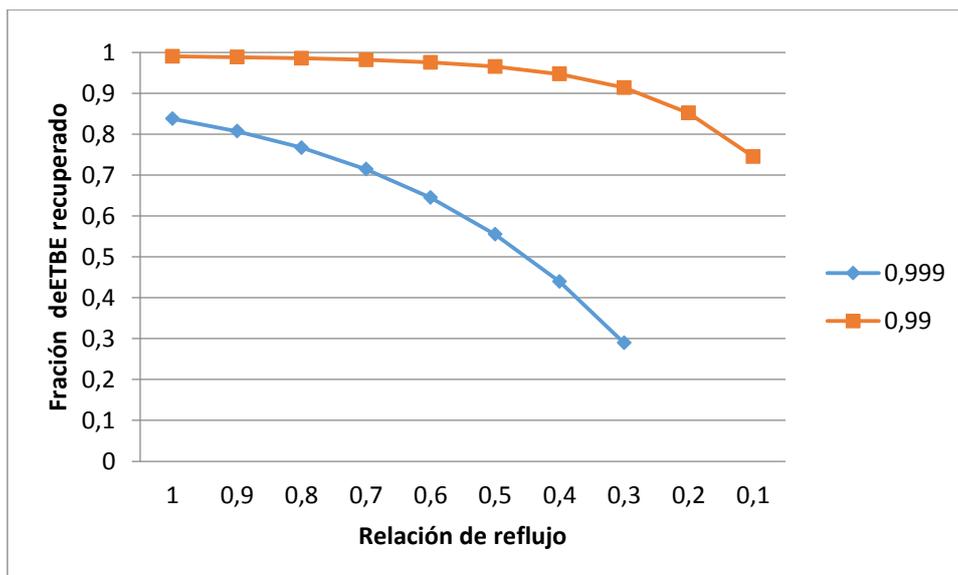


**FIGURA 2.21. FRACCIÓN DE RECUPERACIÓN DE ETBE PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y % DE ETBE RECUPERADO POR LOS FONDOS. 6 PLATOS**

Para 7 platos y alimentación en el 3:



**FIGURA 2.22. GASTO DE SERVICIOS AUXILIARES PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y % DE ETBE EN CORRIENTE DE FONDOS**



**FIGURA 2.23. FRACCIÓN DE RECUPERACIÓN DE ETBE PARA DISTINTAS RELACIONES DE REFLUJO Y % DE ETBE EN CORRIENTE DE FONDOS. 7 PLATOS**

A partir de estos resultados elegimos trabajar con una columna de 7 platos y alimentación en el plato 3 ya que de este modo nos acercamos al 100% de recuperación del ETBE en fondos, si bien, para ello, no somos muy restrictivos con su pureza y lo separamos con una del 99%. Elegimos una relación de reflujo  $R=0,8$  para tener un elevado porcentaje de recuperación del ETBE(98,6%) sin gasto excesivo de servicios auxiliares (162,25 MJ/h).

Por tanto, que la torre de destilación óptima T-102 será la siguiente:

**TABLA 2.10. PARÁMETROS DE OPERACIÓN FINALES T-102**

Número de platos	7
Plato de alimentación	3
Relación de reflujo	0,8
Composición de la corriente de colas (% ETBE)	99
Energía consumida en el calderín(MJ/h)	95,90
Energía retirada EL en condensador (MJ/h)	-66,35
Fracción de ETBE recuperado	0,986

#### 2.2.4. Conversión de 1-butano a isobutileno

El 1-buteno se puede convertir en isobutileno a través de una reacción de isomerización.



De acuerdo con Traiprasertpong y Svang-Ariyaskul [3] el silicato de aluminio es el catalizador para esta reacción aunque produce un bajo rendimiento comparado con la alúmina fluorada. Se asume que la polimerización de isobutileno es despreciable. La velocidad de reacción se puede expresar como mostramos a continuación, en kmol/s.kg.cat.

$$r_B = 6,10 e^{\frac{-8006 \text{ cal/mol.K}}{RT}} \left(p_A - \frac{p_B}{k}\right)^n$$

$$\ln k = -1,4507 + \frac{2018,76}{T}$$

**TABLA 2.11. CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA DE R-102**

Corriente N°	19	20
Descripción	Entrada R-102	Salida R-102
Temperatura °C	435	435
Presión, atm	40,53	40
Fracción de vapor	1	1
Entalpía MJ/h	1.658,32	1.615,36
Caudal, kmol/h	69,14567	69,14567
Caudal másico kg/h	3.860,31	3.860,31
Composición en fracción molar		
Propileno	0,01613	0,01613
N-Butano	0,20233	0,20233
I-butano	0,05061	0,05061
1-Buteno	0,08380	0,00838
Cis-2-Buteno	0,16849	0,16849
Trans-2-Buteno	0,25968	0,25968
Isobutileno	0,00201	0,07743
1,3-Butadieno	0,20116	0,20116
N-pentano	0	0
Dimetilformamida	0	0
Hidrogeno	0	0
Etanol	0,01575	0,01575
ETBE	0	0

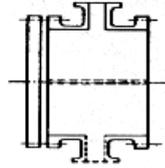
Observando las composiciones de los distintos compuestos a la entrada y salida del reactor, vemos como efectivamente el 1-buteno se ha transformado en isobutileno, por lo que el reactor funciona correctamente.

## 2.2.5. Intercambiadores de calor

Hemos decidido trabajar con contacto a contracorriente, ya que permite obtener fuerzas impulsoras medias mayores que en el paralelo y posibilita el cruce de temperaturas.

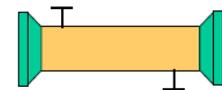
En nuestro caso, nuestro código establecido por la TEMA, para describir el tipo de cabezal estacionario, carcasa y cabezal de retorno escogidos, es "AEL". Veamos lo que significa:

-Cabezal estacionario Tipo A, o tipo carrete. Esta es la configuración estándar para fluidos sucios en el lado de los tubos pues permite limpiar los tubos con facilidad tan solo con desmontar la tapa, no siendo necesario desmontar las conexiones a proceso.



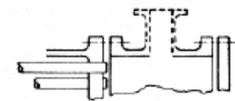
**Tipo A**  
(carrete)

-Carcasa Tipo E es la que utilizamos. Es la más común, una carcasa de un solo paso en donde el fluido entra por un extremo y sale por el otro.



**Tipo E**

-El cabezal de retorno empleado es el Tipo L. Con estos cabezales, el haz de tubos queda fijado por ambos extremos a las placas tubulares por lo que se les llama cambiadores de placas tubulares fijas. Su principal ventaja es su bajo coste debido a la sencillez de sus cabezales.

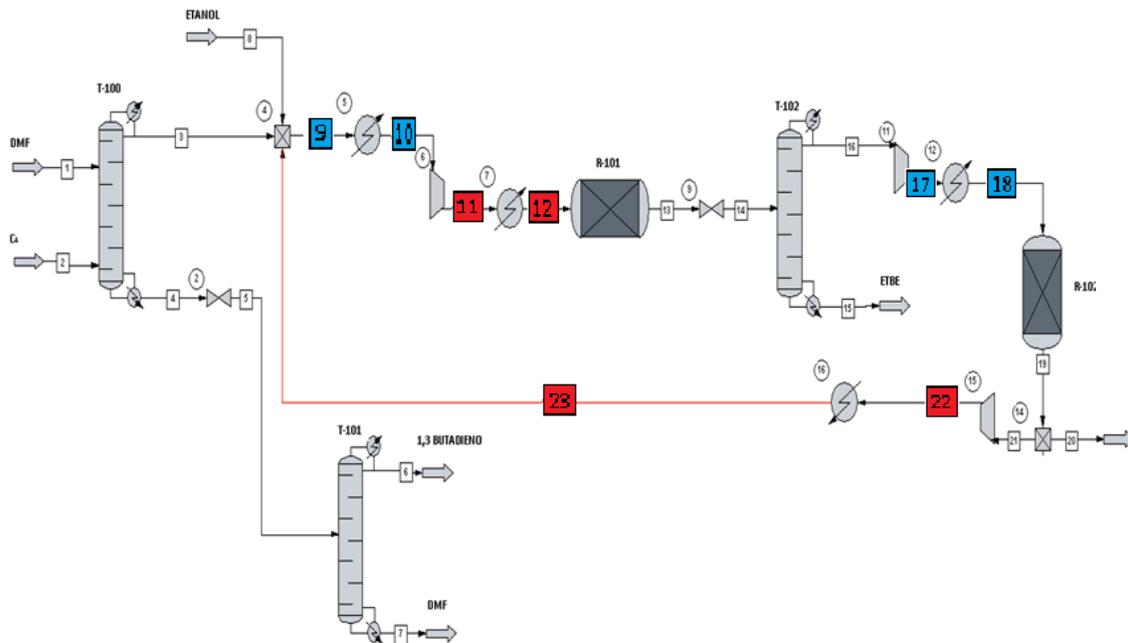


**Tipo L**  
(igual que el A)

En cuanto al arreglo de tubos, hemos escogido el triangular, ya que permite la colocación de un mayor número de tubos que la cuadrada, para una misma carcasa (mayor superficie). El tipo de deflectores es el segmentado, el más común y sencillo.

### 2.2.5.1. Diseño de la red de intercambiadores por el Método del Pinzamiento

Nuestro proceso de producción inicial es el siguiente:



Observamos que tenemos 4 intercambiadores de calor, la mitad de calentamiento y la otra mitad de enfriamiento. Utilizamos el método de la temperatura de pinzamiento para realizar la integración energética del proceso. Para buscar el punto de pinzamiento hemos de decidir cuál es la mínima diferencia de temperaturas entre corrientes calientes y frías que vamos a permitir en los intercambiadores ( $\Delta T_{\min}$ ). Hemos elegido que esta diferencia mínima sea de 20°C.

Comenzamos con los pasos a seguir para realizar el método:

1. Hacemos una tabla donde agrupamos las distintas corrientes con sus temperaturas de entrada y salida de su intercambiador, calores específicos y carga calorífica.

Corrientes	$T_e$ (°C)	$T_s$ (°C)	$\Delta H$ (MJ/h)	$C_p$ (MJ/h*°C)
<b>11-12</b>	<b>158</b>	<b>90</b>	<b>110,7703</b>	<b>1,629</b>
<b>22-23</b>	<b>328</b>	<b>65</b>	<b>113,137</b>	<b>0,430</b>
9-10	64	100	57,686	1,602
17-18	200	435	140,195	0,596

2. Restamos  $\Delta T_{\min}$  a las corrientes calientes, que es igual a 20°C.

Corrientes	$T_e$ (°C)	$T_s$ (°C)	$\Delta H$ (MJ/h)	$C_p$ (MJ/h*°C)
<b>11-12</b>	<b>138</b>	<b>70</b>	<b>110,7703</b>	<b>1,629</b>
<b>22-23</b>	<b>308</b>	<b>45</b>	<b>113,137</b>	<b>0,430</b>
9-10	64	100	57,686	1,602
17-18	200	435	140,195	0,596

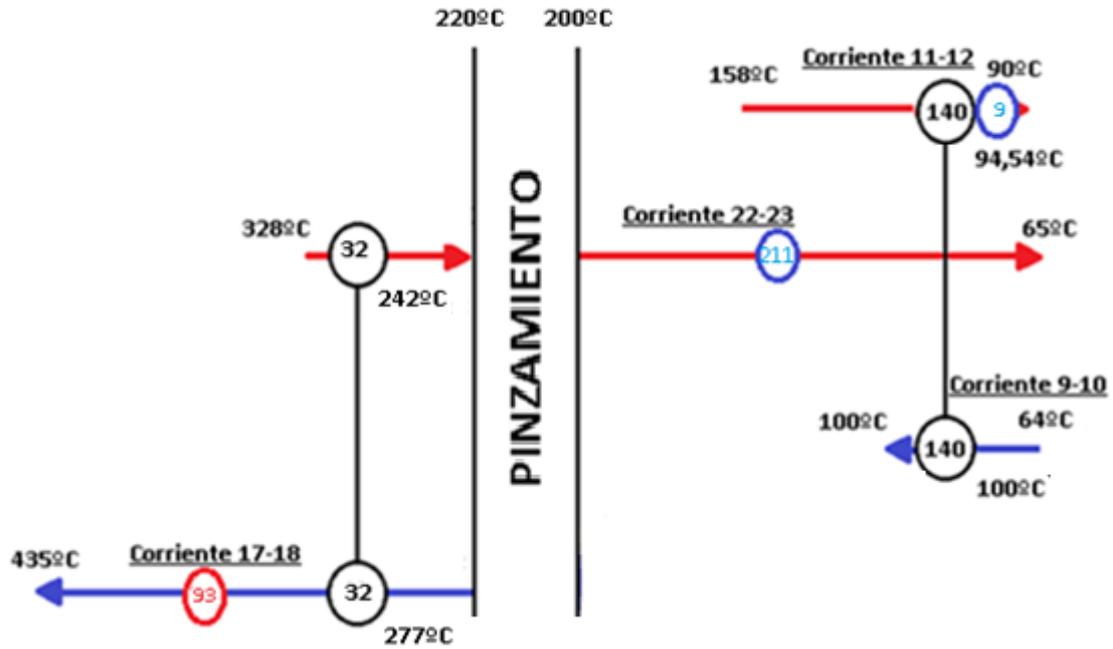
3. Ordenamos todas las temperaturas en orden decreciente.
4. Buscamos las corrientes implicadas en cada intervalo.
5. Sumamos las  $C_p$  de las corrientes calientes menos la  $C_p$  de las corrientes frías para cada intervalo de temperaturas.
6. Calculamos calor neto de cada intervalo ( $\sum C_p \cdot \Delta T$ ).
7. Sumamos los calores acumulados de arriba abajo.
8. Como no se puede acumular calor negativo, sumamos calor a todos los intervalos para que el mínimo valor sea cero.

**TABLA 2.12. MÉTODO DEL PINZAMIENTO**

T (°C)	nº corriente	Cp (MJ/h*°C)	ΔH (MJ/h)	ΣΔH (MJ/h)	
PASO 3	PASO 4	PASO 5	PASO 6	PASO 7	PASO 8
435					93,736
	17-18	-0,597	-75,765	-75,765	17,971
308					
	17-18, 22-23	-0,166	-17,971	-93,736	0,000
200					
	22-23,11-12	2,059	127,668	33,932	127,668
138					
	22-23, 11-12	2,059	78,248	112,180	205,915
100					
	22-23, 11-12, 9-10	0,457	13,703	125,883	219,618
70					
	22-23, 9-10	-1,172	-7,033	118,849	212,585
64					
	22-23	0,430	8,173	127,023	220,758
45					

Si observamos la última columna, hemos tenido que sumar 93,736 MJ/h para que ningún intervalo de temperatura tenga una energía acumulada negativa. Este resultado da cuenta del calor mínimo que habría que aportar al sistema de intercambiadores a partir de servicio auxiliar de vapor. Por otro lado, la energía que aparece en la última fila (220,758 MJ/h) es la cantidad mínima de calor que hay que eliminar del sistema utilizando agua de enfriamiento de servicios auxiliares. La casilla con energía cero nos indica la temperatura de pinzamiento, que se tendría a 220°C para la corriente caliente y 200°C para la corriente fría.

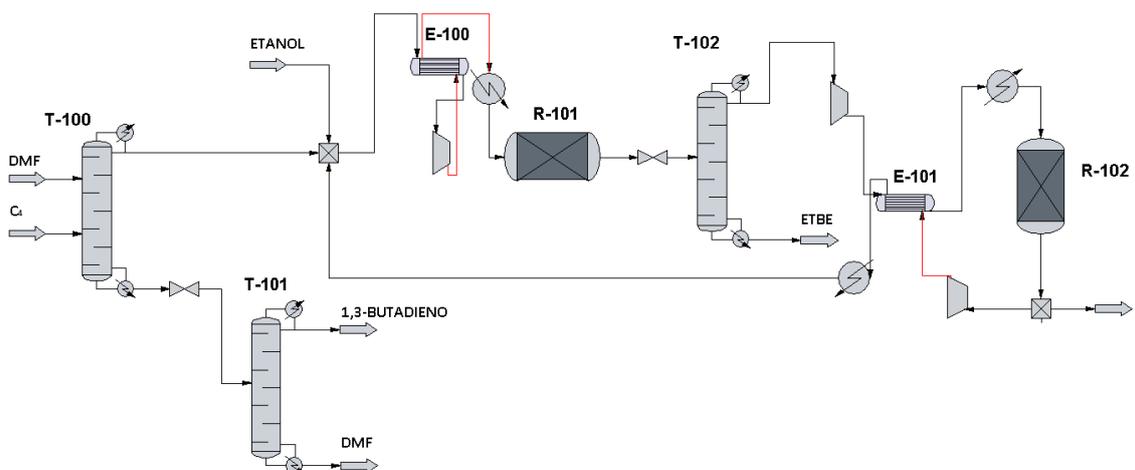
Representamos gráficamente la red de corrientes, dividida por el pinzamiento:



**FIGURA 2.24. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL MÉTODO DEL PINZAMIENTO**

Como podemos observar, podemos cruzar corrientes mediante el uso de dos intercambiadores de calor, y así poder ahorrarnos servicios auxiliares. El E-100 nos cruzará la corriente 9-10 con 11-12 intercambiando 140MJ/h, y el E-101 nos cruzará la corriente 22-23 con la 17-18, intercambiando 32MJ/h. Por lo tanto, con estos dos intercambiadores ahorraremos 172MJ/h. Por otro lado, tenemos que añadir tres intercambiadores: uno de enfriamiento de 9,284MJ/h para pasar de 94,54°C a 90°C en la corriente 12, otro de 93,736 KJ/h para calentar de 277°C a 435°C para la corriente 18, y por último, uno más de 211,474MJ/h para enfriar de 242°C a 65°C para la corriente 23.

Así quedaría nuestro proceso:



Pasamos a dimensionar los intercambiadores en el proceso de producción para 12.000 Tm/año de ETBE directamente.

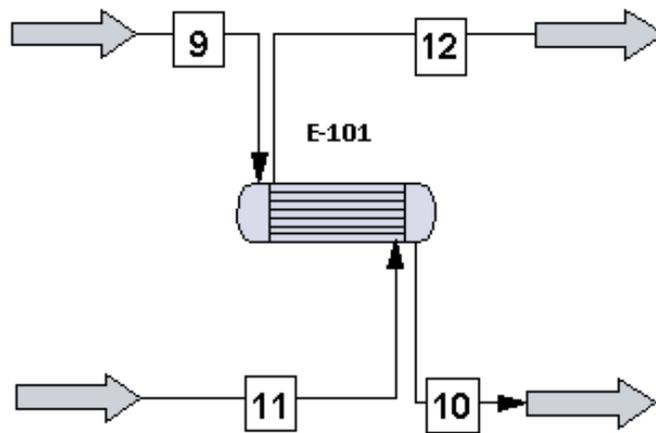
### 2.2.5.2. Intercambiador de calor E-100

En la siguiente tabla vamos a definir las distintas corrientes:

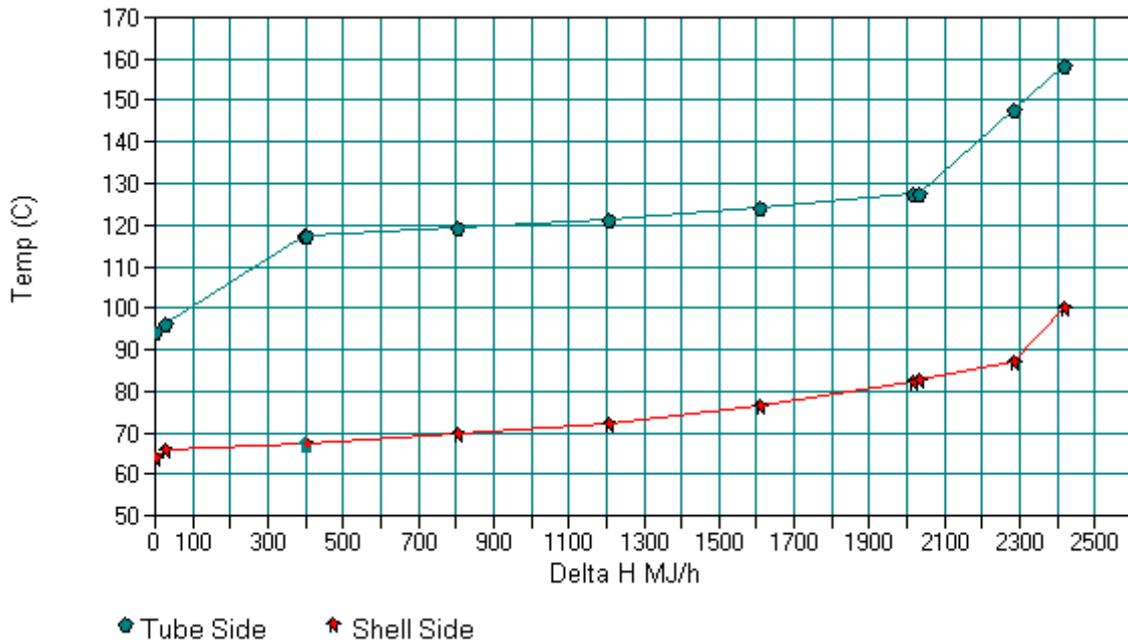
**TABLA 2.13. PARÁMETROS CORRIENTES E-100**

Nº corriente	9	10	11	12
Temperatura (°C)	64,038	100	158,486	96,549
Presión (bar)	7,093	7,093	20,265	20,265
Entalpía (MJ/h)	-6552,65	-4136,533	-3672,757	-6088,875
Fracción de vapor	0	1	1	0
Total flujo (kmol/h)	96,762	96,762	96,762	96,762
Total flujo (kg/h)	5.270,519	5.270,519	5.270,519	5.270,519

Vemos que la temperatura y la presión de la corriente 9-10 es menor que la corriente 11-12, por lo que al tener unas propiedades menos adversas hacemos pasar a esta por la carcasa y a la corriente 11-12 por los tubos.



Ahora vamos a empezar con el proceso general de diseño. Lo primero que haremos será realizar el diagrama temperatura-calor transferido, y fijarnos que las curvas de temperaturas caliente y fría no se cruzan.



**FIGURA 2.26. DIAGRAMA TEMPERATURA-CALOR TRANSFERIDO E-100**

Observamos que las líneas no se cruzan, por lo que dicho intercambiador es viable.

Siguiendo la figura 1.5., todos los cálculos de diseño de los intercambiadores (cuadros azules) nos los realiza Chemcad automáticamente, así que solo tenemos que comprobar que se cumplen las tres condiciones del esquema (Figura 1.5), es decir, que el intercambiador está sobredimensionado entre un 10 y un 20% (condición 1), que la pérdida de presión de los fluidos es inferior al 10% (condición 2) y que las velocidades de los fluidos en tubos y carcasa son inferiores a los valores máximos permitidos en cada caso (Condición 3):

$$1. \quad \frac{A_{disp} - A_{req}}{A_{req}} \times 100 = \frac{32,79 - 28,37}{28,37} \times 100 = 15,29\% \quad \text{¡Se cumple!}$$

2.

$$\text{En la carcasa (corriente 9-10):} \quad \frac{\Delta P}{P} = \frac{0,26}{7,093} \times 100 = 3,66\% \quad \text{¡Se cumple!}$$

$$\text{En los tubos (corriente 11-12):} \quad \frac{\Delta P}{P} = \frac{0,2}{20,265} \times 100 = 0,99\% \quad \text{¡Se cumple!}$$

3. Ahora sacamos las velocidades máximas mediante las siguientes fórmulas:

- La corrientes 9 y 12 son líquidas, por lo tanto procederemos de la siguiente forma:

$$U_{\max} = U_w \left( \frac{\rho_w}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$U_{\max}$  = velocidad máxima (m/s)

$U_w$  = velocidad máxima para el agua

$\rho_w$  = densidad del agua

$\rho_l$  = densidad del fluido

La velocidad máxima para el agua la tomamos de la siguiente tabla:

**TABLA 2.14. VELOCIDAD MÁXIMA DE UN INTERCAMBIADOR DEPENDIENDO DEL MATERIAL**

Material	$U_w$ (m/s)
Acero al carbono	3
Acero inoxidable	4,5
Aluminio	2
Cobre	2
90-10 Cu-Ni	3
70-30 Cu-Ni	4,5
Titanio	15

Y las densidades son las siguientes:

	9	12
Densidad agua (kg/m <sup>3</sup> )	980,450	980,450
Densidad fluido (kg/m <sup>3</sup> )	560,747	508,015

Por lo tanto:

Para la corriente de entrada a la carcasa (9):

$$U_{\max} = U_w \left( \frac{\rho_w}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{2}} = 3,967 \text{ m/s}$$

Para la corriente de salida de los tubos (12):

$$U_{\max} = U_w \left( \frac{\rho_w}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{2}} = 4,168 \text{ m/s}$$

- Las corrientes 10 y 11 son gaseosas: (acero inoxidable):

$$U_{\max} = \frac{548,64}{\sqrt{P * Mm}}$$

$U_{\max}$  = velocidad máxima (m/s)

P = presión (psi)

Mm = masa molecular

La masa molecular del fluido la sacamos de la siguiente tabla:

**TABLA 2.15. MASA MOLECULAR DE LAS CORRIENTES E-100**

	9-10			11-12	
	peso molecular	fracción molar	Mm*%M	fracción molar	Mm*%M
<b>Propileno</b>	40,080	0,01153	0,234	0,01153	0,234
<b>N-buteno</b>	58,120	0,14460	10,346	0,14460	10,346
<b>I-Butano</b>	58,120	0,03617	1,084	0,03617	1,084
<b>1-Buteno</b>	56,110	0,05989	1,362	0,05989	1,362
<b>Cis-2-buteno</b>	56,110	0,12042	9,095	0,12042	9,095
<b>Trans-2-Buteno</b>	56,110	0,18558	20,045	0,18558	20,045
<b>Isobutileno</b>	56,110	0,14343	6,457	0,14343	6,457
<b>1,3-Butadieno</b>	54,090	0,14376	3,811	0,14376	3,811
<b>N-Pentano</b>	72,150	0,00002	0,021	0,00002	0,021
<b>DMF</b>	73,090	0,00001	0,000	0,00001	0,000
<b>Higrógeno</b>	1,000	0	0,000	0	0,000
<b>Etanol</b>	46,070	0,15460	3,136	0,15460	3,136
<b>ETBE</b>	102,180	0,00002	0,000	0,00002	0,000
			54,449		54,449

La presión la sacamos de la tabla de las corrientes, y la pasamos a psi:

	10		11	
	bar	psi	bar	psi
<b>Presión</b>	7,09	102,875	20,265	293,920

Aplicando la fórmula anterior obtenemos:

- Para la salida de la carcasa (10):

$$U_{max} = \frac{548,64}{\sqrt{P * Mm}} = 7,33 \text{ m/s}$$

- Para la entrada a los tubos (11):

$$U_{max} = \frac{548,64}{\sqrt{P * Mm}} = 4,337 \text{ m/s}$$

Comparamos las 4 velocidades máximas con las velocidades en la carcasa y los tubos, y vemos todas son superiores, por lo que se cumple la condición.

	9	10	11	12
<b>Velocidad (m/s)</b>	3,967	2,37	2,41	2,41
<b>Velocidad máxima (m/s)</b>	7,33	7,33	4,337	4,168

Se cumplen las tres condiciones, por lo que el diseño del intercambiador es el correcto.

**TABLA 2.16. PARÁMETRO DE DISEÑO E-100**

TUBOS		CARCASA	
Número	118	Diámetro interior (m)	0,3
Diámetro exterior (m)	0,0191	Carcasa en serie/Paralela	1/1
BWG	14	Tipo de deflector	SSEG
Longitud (m)	4,88	Espaciado (m)	0,1
Espaciado (m)	0,0034	Corte (%diámetro)	17

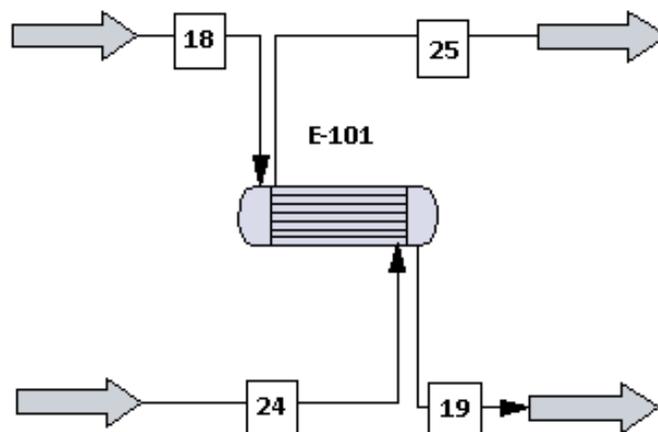
### 2.2.5.3. Intercambiador de calor E-101

En la siguiente tabla vamos a definir las distintas corrientes:

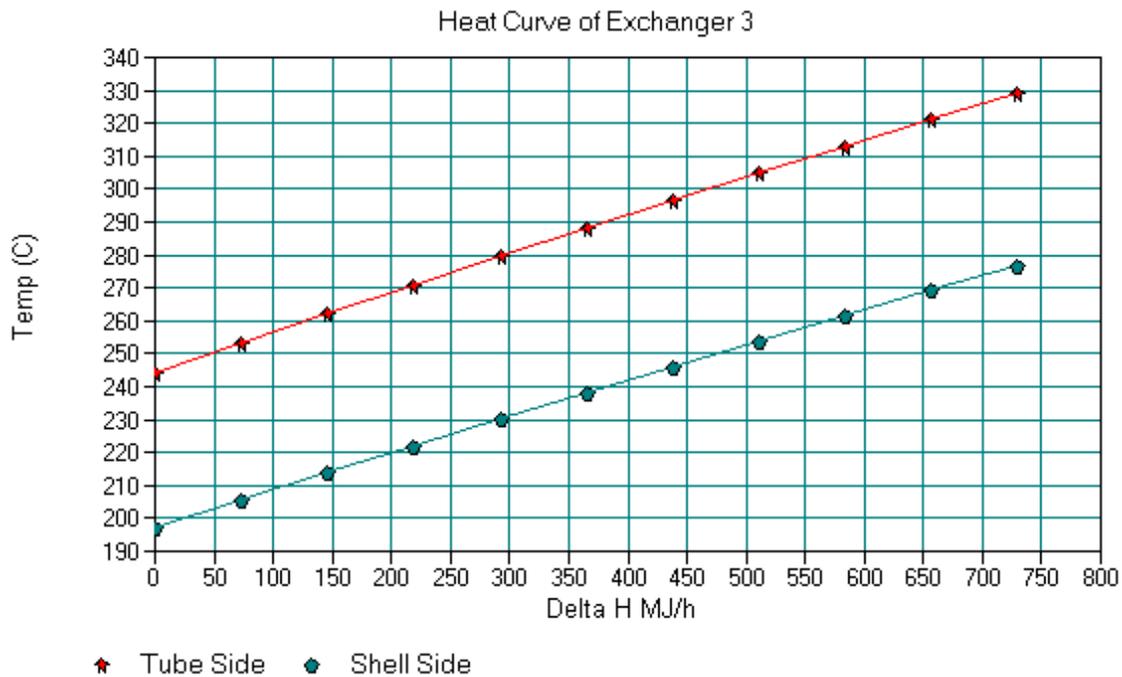
**TABLA 2.17. PARÁMETROS DE LAS CORRIENTES E-101**

Nº corriente	18	19	24	25
Temperatura (°C)	197,1481	277	329,413	244,4881
Presión (bar)	40,53	40,53	7,09275	7,09275
Fracción de vapor	1	1	1	1
Entalpía (MJ/h)	-753,0702	219,4308	988,7145	34,21441
Total flujo (kmol/h)	69,14567	69,14567	60,84818	60,84818
Total flujo (kg/h)	3.860,31	3.860,31	3.397,07	3.397,07

Vemos que la corriente 18-19 presenta una mayor presión y una caudal un poco más grande, pero por otro lado la temperatura es menor que la corriente 24-25. Optamos por que la corriente 18-19 pase por la carcasa y la 24-25 por los tubos, aunque la otra opción también sería válida.



Ahora vamos a empezar con el proceso general de diseño. Lo primero que haremos será realizar el diagrama temperatura-calor transferido, y fijarnos que las líneas no se cruzan.



**FIGURA 2.27. DIAGRAMA TEMPERATURA-CALOR TRANSFERIDO E-101**

Observamos que las líneas no se cruzan, por lo que dicho intercambiador es viable.

Siguiendo la figura 1.5 y una vez que Chemcad ha realizado el diseño del intercambiador automáticamente, comprobamos que se cumplen las tres condiciones del esquema (Figura 1.5), es decir, que el intercambiador está sobredimensionado entre un 10 y un 20% (condición 1), que la pérdida de presión de los fluidos es inferior al 10% (condición 2) y que las velocidades de los fluidos en tubos y carcasa son inferiores a los valores máximos permitidos en cada caso (Condición 3):

$$1. \quad \frac{A_{disp}-A_{req}}{A_{req}} \times 100 = \frac{394,61-324,73}{324,73} \times 100 = 21,52\%$$

Estamos en el límite superior pero lo consideramos correcto.

2.

En la carcasa (corriente 18-19):  $\frac{\Delta P}{p} = \frac{0,01}{40,53} \times 100 = 0,02\%$  ¡Se cumple!

En los tubos (corriente 24-25):  $\frac{\Delta P}{p} = \frac{0,01}{7,0927} \times 100 = 0,14\%$  ¡Se cumple!

3. Ahora sacamos las velocidades máximas mediante las siguientes fórmulas:

- Las corrientes son gaseosas: (acero inoxidable)

$$U_{\max} = \frac{548,64}{\sqrt{P * M_m}}$$

$U_{\max}$  = velocidad máxima (m/s)

P = presión (psi)

$M_m$  = masa molecular

La masa molecular del fluido la sacamos de la siguiente tabla:

**TABLA 2.18. MASA MOLECULAR DE LAS CORRIENTES E-101**

	18-19			24-25	
	peso molecular	fracción molar	$M_m * \%M$	fracción molar	$M_m * \%M$
<b>Propileno</b>	40,080	0,016	0,265	0,01613	0,265
<b>N-buteno</b>	58,120	0,202	11,632	0,20233	11,571
<b>I-Butano</b>	58,120	0,051	1,227	0,05061	1,228
<b>1-Buteno</b>	56,110	0,084	1,542	0,00838	0,015
<b>Cis-2-buteno</b>	56,110	0,168	10,387	0,16849	10,466
<b>Trans-2-Buteno</b>	56,110	0,26	22,724	0,25968	22,759
<b>Isobutileno</b>	56,110	0,002	3,656	0,07743	5,186
<b>1,3-Butadieno</b>	54,090	0	4,261	0,20116	4,220
<b>N-Pentano</b>	72,150	0	0,002	0	0,001
<b>DMF</b>	73,090	0	0,000	0	0,000
<b>Higrógeno</b>	1,000	0	0,000	0	0,000
<b>Etanol</b>	46,070	0,016	0,487	0,01575	0,473
<b>ETBE</b>	102,180	0	0,000	0	0,000
			44,912		55,793

La presión la sacamos de la tabla de las corrientes, y la pasamos a psi:

	18-19		24-25	
	Bar	psi	bar	psi
<b>Presión</b>	40,53	587,838	7,0927	102,875

Aplicando la fórmula anterior obtenemos:

- Para la corriente de la carcasa (18-19):

$$U_{\max} = \frac{548,64}{\sqrt{P * M_m}} = 3,376 \text{ m/s}$$

- Para la corriente de los tubos (24-25) :

$$U_{\max} = \frac{548,64}{\sqrt{P * M_m}} = 7,241 \text{ m/s}$$

Comparamos las 4 velocidades máximas con las velocidades en la carcasa y tubos, y vemos todas son superiores, por lo que se cumple la condición.

	<b>18-19</b>	<b>24-25</b>
<b>Velocidad (m/s)</b>	0,63	0,08
<b>Velocidad máxima (m/s)</b>	3,376	7,241

Se cumplen las tres condiciones, por lo que el diseño del intercambiador es el óptimo.

**TABLA 2.19. PARÁMETRO DE DISEÑO E-101**

<b>TUBOS</b>		<b>CARCASA</b>	
<b>Número</b>	1100	<b>Diámetro interior (m)</b>	1,02
<b>Diámetro exterior (m)</b>	0,0191	<b>Carcasa en serie/Paralela</b>	1/1
<b>BWG</b>	14	<b>Tipo de deflector</b>	SSEG
<b>Longitud (m)</b>	6,1	<b>Espaciado (m)</b>	0,68
<b>Espaciado (m)</b>	0,02	<b>Corte (%diámetro)</b>	32

# 4. HOJAS DE ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

		<b>HOJA DE ESPECIFICACIONES COLUMNA DE DESTILACIÓN EXTRACTIVA</b>		Item N°. T-100	
CLIENTE:				SOLICITUD N°:	
PLANTA:				FECHA:	
SERVICIO DE LA UNIDAD:					
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>					
Posición	Vertical	Relación de reflujo	1,4		
Número de platos	68	Altura (m)	42,98		
Plato alimentación DMF	5	Tª cabeza (°C)	118,94		
Plato alimentación C <sub>4</sub>	39	Tª fondos (°C)	244,59		
Tª entrada DMF (°C)	120	Energía condensador (MJ/h)	-647,277		
Tª entrada C <sub>4</sub> (°C)	120	Energía evaporador (MJ/h)	4757,25		
<b>CONDICIONES DE DISEÑO</b>					
Tipo de válvula	V-1	Medidor espesor de la válvula	12		
Material de la válvula	S.S.	Medidor espesor de la cubierta	14		
		Sección 1 (platos 1-29, 38-43)	Sección 2 (platos 30-37, 43-68)		
Diámetro interno torre (m)		0,76	0,91		
Espaciado entre platos (m)		0,61	0,61		
Ancho bajante (m)		0,235	0,273		
Longitud bajante (m)		0,704	0,837		
Área bajante (m)		0,12	0,165		
Longitud trayectoria flujo (m)		0,292	0,368		
Espesor trayectoria flujo (m)		0,743	0,889		
Área platos (m <sup>2</sup> )		0,456	0,657		
Área activa platos (m <sup>2</sup> )		0,217	0,327		
Inundación (%)		70,572	53,365		
Área agujero (m <sup>2</sup> )		0,041	0,062		
Pérdida presión platos (m)		0,118	0,114		
Pérdida presión platos (bar)		0,006	0,006		
Altura rebosadero (m)		0,244	0,233		
Holgura bajante (m)		0,044	0,044		
Pérdida de carga bajante (m)		0,025	0,019		
Tiempo de residencia del líquido (s)		6,258	8,196		
Velocidad bajante (m/seg)		0,097	0,074		
Almacenamiento del líquido (m <sup>3</sup> )		0,042	0,056		
Presión de diseño (bar)		25,331	25,331		
Eficiencia conjunta		0,85	0,85		
Presión permitida (bar)		944,582	944,582		
Corrosión permitida (m)		0,001	0,001		
Grosor columna (m)		0,013	0,015		
Grosor fondos (m)		0,064	0,054		
<b>MATERIALES CONSTRUCCIÓN</b>					
Material de la columna		Acero al carbono			
Material de los platos		Acero al carbono			
Material de las válvulas		Acero inoxidable			
<b>NOTAS</b>					
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental		Fecha	Nº rev.	Revisado por	Aprobado

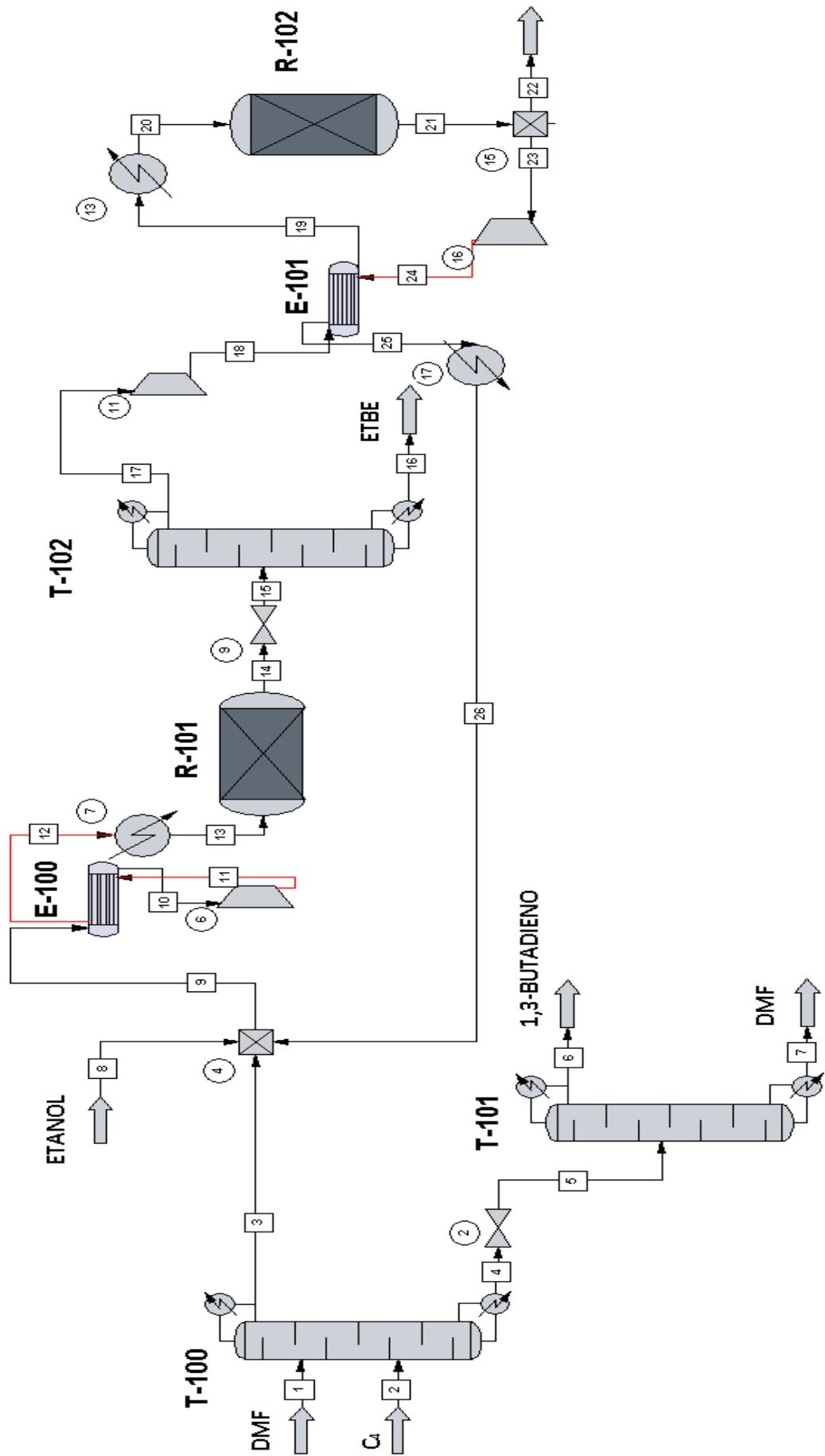
		<b>HOJA DE ESPECIFICACIONES COLUMNA DE DESTILACIÓN</b>		Item Nº. T-101	
CLIENTE:				SOLICITUD Nº:	
PLANTA:				FECHA:	
SERVICIO DE LA UNIDAD:					
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>					
Posición	Vertical	Altura (m)	6,99		
Número de platos	9	Tª cabeza (°C)	220,44		
Plato alimentación	5	Tª fondos (°C)	239,39		
Tª entrada	221,72	Energía condensador (MJ/h)	-1092,87		
Relación de reflujo	2,15	Energía evaporador (MJ/h)	900,025		
<b>CONDICIONES DE DISEÑO</b>					
Tipo de válvula	V-1	Medidor espesor de la válvula	12		
Material de la válvula	S.S.	Medidor espesor de la cubierta	14		
Diámetro interno torre (m)		0,457			
Espaciado entre platos (m)		0,61			
Ancho bajante (m)		0,17			
Longitud bajante (m)		0,442			
Área bajante (m <sup>2</sup> )		0,055			
Longitud trayectoria flujo (m)		0,118			
Espesor trayectoria flujo (m)		0,452			
Área platos (m <sup>2</sup> )		0,164			
Área activa platos (m <sup>2</sup> )		0,157			
Inundación (%)		58,21			
Área agujero (m <sup>2</sup> )		0,01			
Pérdida presión platos (m)		0,091			
Pérdida presión platos (bar)		0,006			
Altura rebosadero (m)		0,188			
Holgura bajante (m)		0,044			
Pérdida de carga bajante (m)		0,014			
Tiempo de residencia del líquido (s)		6,11			
Velocidad bajante (m/seg)		0,1			
Almacenamiento del líquido (m <sup>3</sup> )		0,013			
Presión de diseño (bar)		7,09			
Eficiencia conjunta		0,85			
Presión permitida (bar)		944,58			
Corrosión permitida (m)		0,001			
Grosor columna (m)		0,003			
Grosor fondos (m)		0,004			
<b>MATERIALES CONSTRUCCIÓN</b>					
Material de la columna		Acero al carbono			
Material de los platos		Acero al carbono			
Material de las válvulas		Acero inoxidable			
<b>NOTAS</b>					
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental		Fecha	Nº rev.	Revisado por	Aprobado

		<b>HOJA DE ESPECIFICACIONES COLUMNA DE DESTILACIÓN</b>		Item Nº. T-102	
		CLIENTE:		SOLICITUD Nº:	
PLANTA:		FECHA:			
SERVICIO DE LA UNIDAD:					
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>					
Posición	Vertical	Altura (m)	5,77		
Número de platos	7	Tª cabeza (°C)	61,54		
Plato alimentación	3	Tª fondos (°C)	148,73		
Tª entrada	73,1	Energía condensador (MJ/h)	-1167,73		
Relación de reflujo	0,8	Energía evaporador (MJ/h)	1920,18		
<b>CONDICIONES DE DISEÑO</b>					
Tipo de válvula	V-1	Medidor espesor de la válvula	12		
Material de la válvula	S.S.	Medidor espesor de la cubierta	14		
Diámetro interno torre (m)		0,61			
Espaciado entre platos (m)		0,61			
Ancho bajante (m)		0,102			
Longitud bajante (m)		0,38			
Área bajante (m)		0,027			
Longitud trayectoria flujo (m)		0,254			
Espesor trayectoria flujo (m)		0,432			
Área platos (m <sup>2</sup> )		0,164			
Área activa platos (m <sup>2</sup> )		0,11			
Inundación (%)		69,39			
Área agujero (m <sup>2</sup> )		0,021			
Pérdida presión platos (m)		0,097			
Pérdida presión platos (bar)		0,006			
Altura rebosadero (m)		0,173			
Holgura bajante (m)		0,044			
Pérdida de carga bajante (m)		0,003			
Tiempo de residencia del líquido (s)		7,23			
Velocidad bajante (m/seg)		0,084			
Almacenamiento del líquido (m <sup>3</sup> )		0,009			
Presión de diseño (bar)		7,09			
Eficiencia conjunta		0,85			
Presión permitida (bar)		944,58			
Corrosión permitida (m)		0,001			
Grosor columna (m)		0,003			
Grosor fondos (m)		0,003			
<b>MATERIALES CONSTRUCCIÓN</b>					
Material de la columna		Acero al carbono			
Material de los platos		Acero al carbono			
Material de las válvulas		Acero inoxidable			
<b>NOTAS</b>					
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental		Fecha	Nº rev.	Revisado por	Aprobado

		<b>HOJA DE ESPECIFICACIONES INTERCAMBIADOR DE CALOR</b>		Item N°. E-100	
		CLIENTE:		SOLICITUD N°:	
PLANTA:		FECHA:			
SERVICIO DE LA UNIDAD:					
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>					
		<b>TUBOS</b>		<b>CARCASA</b>	
Fluido circulante		Proceso		Proceso	
Caudal total (kmol/h)		96,7613		96,7613	
Gas (kmol/h)		96,7613		65,3505	
Líquido (kmol/h)		0		31,41	
Incondensables (kmol/h)		0		0	
Temperatura entrada (°C)		158,4858		64,0377	
Temperatura salida (°C)		94,5488		100	
Presión de operación (bar)		20,265		7,023	
Peso molecular (kg/kmol)		54,449		54,449	
Capacidad calorífica (MJ/h K)		2,045		1,722	
<b>DATOS DE DISEÑO</b>					
Calor intercambiado (MJ/h)		2792,68			
LMTD (K)		47,48			
Número de pasos		1		1	
Velocidad (m/s)		2,41		2,37	
Caída de presión (bar)		0,2		0,26	
Coeficiente de transmisión (W/m²°C)		3246,5		2463,71	
Área de intercambio (m²)		32,79			
Área requerida (m²)		28,37			
Clase TEMA		AEL			
<b>TUBOS</b>			<b>CARCASA</b>		
Número	118	Diámetro interior (m)	0,3		
Diámetro exterior (m)	0,0191	Carcasa en serie/Paralela	1/1		
BWG	14	Tipo de deflector	SSEG		
Longitud (m)	4,88	Espaciado (m)	0,1		
Espaciado (m)	0,02	Corte (%diámetro)	17		
<b>MATERIALES CONSTRUCCIÓN</b>					
Carcasa		Acero al carbono			
Tubos		Acero al carbono			
<b>NOTAS</b>					
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental		Fecha	Nº rev.	Revisado por	Aprobado

		<b>HOJA DE ESPECIFICACIONES INTERCAMBIADOR DE CALOR</b>		Item N°. E-101	
CLIENTE:		SOLICITUD N°:			
PLANTA:		FECHA:			
SERVICIO DE LA UNIDAD:					
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>					
		<b>TUBOS</b>		<b>CARCASA</b>	
Fluido circulante		Proceso		Proceso	
Caudal total (kmol/h)		60,8482		69,1457	
Gas (kmol/h)		60,8482		69,1457	
Líquido (kmol/h)		0		0	
Incondensables (kmol/h)		0		0	
Temperatura entrada (°C)		329,413		197,148	
Temperatura salida (°C)		244,488		277,000	
Presión de operación (bar)		7,093		40,53	
Peso molecular (kg/kmol)		55,793		44,912	
Capacidad calorífica (MJ/h K)		0,99		0,596	
<b>DATOS DE DISEÑO</b>					
Calor intercambiado (MJ/h)		729,541			
LMTD (K)		23,9			
Número de pasos		1		1	
Velocidad (m/s)		0,08		0,63	
Caída de presión (bar)		0,01		0	
Coeficiente de transmisión (W/m²C)		58,31		123,47	
Área de intercambio (m²)		394,61			
Área requerida (m²)		324,73			
Clase TEMA		AEL			
<b>TUBOS</b>			<b>CARCASA</b>		
Número	1100	Diámetro interior (m)	1,02		
Diámetro exterior (m)	0,0191	Carcasa en serie/Paralela	1/1		
BWG	14	Tipo de deflector	SSEG		
Longitud (m)	6,1	Espaciado (m)	0,68		
Espaciado (m)	0,02	Corte (%diámetro)	32		
<b>MATERIALES CONSTRUCCIÓN</b>					
Carcasa		Acero al carbono			
Tubos		Acero al carbono			
<b>NOTAS</b>					
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental		Fecha	N° rev.	Revisado por	Aprobado

# **5. DIAGRAMAS Y PLANOS**



## 6. BALANCE DE MATERÍA

Carriente Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Descripción	Aliment. DMF	Aliment. C.'s	Destilación T-100	Fondos T-100	Aliment. T-101	Destilado T- 101	Fondos T-101	Aliment. Etanol	Entrada carcasa E-100	Salida carcasa E-100	Entrada tubos E-100	Salida tubos E-100	Entrada R-101
Temperatura ºC	120	120	138,9446	243,5941	221,7191	187,5185	241,8963	25	64,0378	100	198,4858	94,5488	70
Presión, atm	25,33125	25,33125	25,33125	25,3313	7,09275	7,09275	7,09275	20,265	7,09275	7,09275	20,265	20,265	20,265
Fración de vapor	0	1	0	0	0,1624725	1	0	0	0,6753682	1	1	0	0
Entalpia MJ/h	-42,910	1,090,21	-435,2024	-37,274,62	-37,274,62	340,4284	-37,520,36	3,884,50	-5,322,18	-4,174,36	-3,760,36	-6,088,88	-6,505,19
Caudal, kmol/h	191,8736	33,71121	21,91228	204	203,6725	17,687	185,9852	14	96,7605	96,7605	96,7605	96,7605	96,7605
Caudal másico kg/h	14,025	1,870	1,228,44	14,666,55	14,666,55	1,072,23	13,594,31	644,9661	5,270,48	5,270,48	5,270,48	5,270,48	5,270,48
Composición en fracción molar													
Propileno	0	0,00397	0,00611	0	0	0	0	0	0,01153	0,01153	0,01153	0,01153	0,01153
N-Butano	0	0,04983	0,07666	0	0	0	0	0	0,14460	0,14460	0,14460	0,14460	0,14460
I-butano	0	0,01246	0,01916	0	0	0	0	0	0,03617	0,03617	0,03617	0,03617	0,03617
1-Buteno	0	0,15882	0,24119	0,00034	0,00034	0,06910	0	0	0,05989	0,05989	0,05989	0,05989	0,05989
Cis-2-Buteno	0	0,05261	0,06388	0,00184	0,00184	0,37375	0	0	0,12042	0,12042	0,12042	0,12042	0,12042
Trans-2-Buteno	0	0,06551	0,09841	0,00026	0,00026	0,05228	0	0	0,18558	0,18558	0,18558	0,18558	0,18558
Isobutileno	0	0,27198	0,43835	0,00001	0,00001	0,00184	0	0	0,14343	0,14343	0,14343	0,14343	0,14343
1,3-Butadieno	0	0,38096	0,07619	0,05486	0,05486	1	0,00008	0	0,14376	0,14376	0,14376	0,14376	0,14376
N-pentano	0	0,00386	0,00000	0,00064	0,00064	0,13004	0	0	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002
Dimetilformamida	1	0	0,00005	0,94206	0,94206	5,90217	0,99992	0	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
Hidrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	1	0,15460	0,15460	0,15460	0,15460	0,15460
ETBE	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002

Corriente Nº	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Descripción	Salida 101	R- Aliment. 102	T- Fondos 102	T- Destilado T- 102	Entrada carcasa 101	Salida E- carcasa 101	Entrada 102	R- Salida 102	Purga	Entrada Equipo 16	Entrada tubos 101	Salida tubos E- E-101	Recircula.
Temperatura °C	117,4584	73,10217	148,7335	61,54133	197,1481	277	435	435	435	435	329,413	244,4881	65
Presión, atm	20	7,09275	7,09275	7,09275	40,53	40,53	40,53	40	40	40	7,09275	7,09275	7,09275
Fracción de vapor	0,0867854	0,4768533	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Entalpía MJ/h	-6506,08	-6.506,08	-4.702,25	-1.077,55	-753,0702	219,4308	1.658,32	1.615,36	193,843	1.421,52	988,7145	34,21441	-1002,477
Caudal, kmol/h	83,02402	83,02402	13,87835	69,14567	69,14567	69,14567	69,14567	69,14567	8,29748	60,84818	60,84818	60,84818	60,84818
Caudal másico kg/h	5270,651	5270,651	1.410,34	3.860,31	3.860,31	3.860,31	3.860,31	3.860,31	463,2369	3.397,07	3.397,07	3.397,07	3.397,07
Composición en fracción molar													
Propileno	0,01343	0,01343	0	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613	0,01613
N-Butano	0,16852	0,16852	0	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233	0,20233
I-butano	0,04215	0,04215	0	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061	0,05061
1-Buteno	0,06980	0,06980	0	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380	0,08380
Cis-2-Buteno	0,14035	0,14035	0,00012	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849	0,16849
Trans-2-Buteno	0,21629	0,21629	0,00011	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968	0,25968
Isobutileno	0,00167	0,00167	0	0,00201	0,00201	0,00201	0,00201	0,07743	0,07743	0,07743	0,07743	0,07743	0,07743
1,3-Butadieno	0,16754	0,16754	0	0	0	0	0,20116	0,20116	0,20116	0,20116	0,20116	0,20116	0,20116
N-pentano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dimetilformamida	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Etanol	0,01472	0,01472	0,00956	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575	0,01575
ETBE	0,16551	0,16551	0,99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## 7. PRESUPUESTO

Para la realización de este presupuesto, hemos empleado el software CAPCOST 2012.

Hemos tenido que actualizar el CEPCI (Chemical Plant Cost Index), ya que el valor que nos aparece inicialmente es el referido al 2012. Para ello hemos obtenido de la página web [www.chemengonline.com](http://www.chemengonline.com) el valor de CEPCI de mayo de 2015 [16], y el porcentaje de decrecimiento con relación a mayo de 2016[17]:

- CEPCI mayo de 2015 = 543,879
- % de decrecimiento para mayo de 2016 = 3%

Buscamos obtener el valor del CEPCI para mayo de 2016:

$$- 543,879 - 0,03 \times 543,879 = \underline{527,563}$$

Introducimos este valor en su celda correspondiente, y ya estamos preparados para calcular los costes de los distintos equipos dimensionalizados.

TABLA 7.1. PRESUPUESTO PARA LOS EQUIPOS DIMENSIONALIZADOS

<b>Intercambiadores</b>	<b>Coste Base (€)</b>	<b>Costes Directos e Indirectos (€)</b>
<b>E-100</b>	20.770,06	70.856,22
<b>E-101</b>	51.961,95	185.633,64
<b>Torres de separación</b>		
	<b>Coste Base (€)</b>	<b>Costes Directos e Indirectos (€)</b>
<b>T-100</b>	183.019,38	423.176,50
<b>T-101</b>	20.506,89	45.545,35
<b>T-102</b>	17.422,17	44.908,07

Vamos a desglosar la tabla 7.1.:

- El Coste Base Total es el coste de compra de los equipos (de acero al carbono y a cero bares) que es igual a 293.680,45€.

- Los Costes Directos son los que provienen de recursos directamente imputables a la actividad: coste del equipo, materiales a granel (tuberías, válvulas, instrumentación) y mano de obra para la instalación; mientras que los Costes Indirectos son aquellos del conjunto del proyecto que necesitan alguna clave de reparto para su imputación: flete, seguros, gastos generales, supervisión constante, etc. El total de los Costes Directos e Indirectos es igual a 770.119,78 €, realizado con los materiales reales y a su presión actual.

- El Coste del Módulo de la Planta es referido a la expansión de una planta ya existente. Se obtiene multiplicando los Costes Directos e Indirectos Totales por un coeficiente igual a 1,18 (15% por contingencias y 3% por tasas). Su valor es igual a 908.741,34 €.

## 8. CONCLUSIONES

Nuestro objetivo inicial ha sido la simulación con Chemcad de un proceso de producción de ETBE a partir de etanol y el etileno presente en una corriente de C<sub>4</sub>'s, por la conversión de la mayoría de los subproductos en ETBE. En este trabajo se ha intentado simular una mejora del proceso Hüls consistente en un mayor aprovechamiento de la corriente de C<sub>4</sub>'s, debido a la transformación de ciertos butenos presentes en esta mezcla a isobutileno, precursor del ETBE.

En primer lugar, se ha separado el 1,3-butadieno de la mezcla de C<sub>4</sub>'s con la intención de transformarlo en 1-buteno, que posteriormente se transformaría en isobutileno. Las conclusiones de estas etapas han sido:

1. Se ha procedido a la optimización de la columna de destilación extractiva para separar el 1,3-butadieno de la corriente de C<sub>4</sub>'s mediante el empleo de dimetilformamida, DMF. La columna optimizada consta de 68 platos, con alimentación de DMF en el plato 5 y de corriente de C<sub>4</sub>'s en el 39, empleando una relación de reflujo  $R = 1,4$ . El gasto de servicios auxiliares en condensador y calderín se ha minimizado y se consigue separar el 90% del butadieno de la corriente de C<sub>4</sub>'s.

2. Tras la separación del butadieno se pretende hidrogenarlo parcialmente para transformarlo en 1-buteno, que posteriormente se transformará en isobutileno, precursor del ETBE. Este proceso presenta la dificultad de que existen reacciones secundarias que transforman el 1-buteno a cis- y trans-2-buteno, subproductos indeseables. Además también se obtiene la hidrogenación total hasta butano. La corriente de salida del reactor no ha conseguido aumentar la cantidad de 1-buteno con respecto a la entrada, por lo que se ha decidido prescindir del reactor y separar el butadieno de la DMF y estudiar su gestión como corriente de subproducto, recirculando la DMF purificada a la columna inicial de destilación extractiva.

3. La gran diferencia de volatilidades entre la dimetilformamida y el 1,3-butadieno permite separarlos con una columna de destilación de 3 platos, si bien el gasto energético y el grado de separación no son los idóneos. Utilizando una columna de 9 platos se consigue una gran pureza de la corriente de DMF por fondos (99,99%) y separación del 99% del disolvente que entra en la columna. Se observa que un aumento en el número de platos de la torre no supone un descenso apreciable en el consumo de servicios auxiliares. La relación de reflujo externa ha sido  $R = 2,15$ .

La segunda parte del proceso consiste en la reacción entre el etanol y el isobutileno de la corriente de C<sub>4</sub>'s, seguido de la separación del ETBE producido. Posteriormente se convierte el 1-buteno presente en la corriente de hidrocarburos en isobutileno, y se recircula al reactor de producción de ETBE. Esta transformación se ha llevado a cabo después de convertir el isobuteno a ETBE ya que la presencia de éste inhibe la reacción. Las conclusiones de estas etapas han sido:

4. Para la reacción de formación del ETBE se ha utilizado un reactor de lecho relleno de catalizador Lewatit K2631. La proporción óptima de reactivos contiene

ligero exceso de etanol para evitar la dimerización del isobuteno y temperatura entre 70 y 100°C. En estas condiciones se consigue una conversión del 99%.

5. La separación del ETBE presenta la dificultad de la presencia de un azeótropo entre los componentes clave pesado y ligero, ETBE y etanol respectivamente. Un análisis de los mapas de residuos muestra que la separación es posible ya que el punto correspondiente al ETBE puro se encuentra en la misma región de destilación que la mezcla inicial, ya que la proporción ETBE/etanol es 92/8. La separación se puede llevar a cabo en una columna de 7 platos, obteniendo una corriente de ETBE por fondos con un 99% de pureza y recuperándose el 98,6% del ETBE alimentado a la columna. La relación de reflujo externa utilizada ha sido  $R = 0,8$ .

6. Tras la conversión del 1-buteno a isobuteno en el reactor R-102, la corriente de salida se recircula para producir más ETBE. Es necesario introducir una corriente de purga para alcanzar el régimen estacionario, que se consigue purgando el 12% de la corriente de salida del reactor R-102.

7. Para optimizar la red de intercambiadores se ha aplicado el método del pinzamiento al conjunto de 4 intercambiadores del proceso, dos de enfriamiento y dos de calentamiento. Se ha impuesto una diferencia mínima de cruce de temperaturas de 20°C y se ha encontrado el punto de pinzamiento a 200°C para las corrientes frías y 220°C para las calientes. Se han dimensionado dos intercambiadores cruzando corrientes propias del proceso, con un intercambio de calor de 2.792,68 y 792,54 MJ/h. Esto permite ahorrar 3.585,22 MJ/h tanto en vapor de calefacción como en agua de enfriamiento. Se han necesitado tres intercambiadores adicionales para terminar de acondicionar las corrientes, dos de enfriamiento con una carga calorífica de 72,85 y 4.438,73 MJ/h, que pueden utilizar agua de red a 20°C y uno de calentamiento de 1.036,57 MJ/h que necesita vapor a alta presión.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.A. Dávila e I. Ortiz, "Simulación del Proceso de Producción del Éter Etil Tert-Butílico(etbe). Influencia de la Relación Etanol/Isobuteno". *Información Tecnológica*, 15, 3-6 (2004).
- [2] C. Streicher, L. Asselineau y A. Forestière, "Separación de la mezcla alcohol/éter/hidrocarburos en la industria del proceso de eterificación para la producción de gasolina". *Pure & App. Chem.*, Vol. 67, No. 6, pp. 985-992(1995).
- [3] Pakorn Traiprasertpong y Apichit Svang-Ariyaskul, "Proceso de producción de ETBE mediante el craqueo de nafta". *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* Vol:6, No:4(2012).
- [4] Jong-Hyeog Oh So-Jin Park, "Equilibrio vapor-líquido isotérmicos para sistemas binarios y ternarios que contienen acetato de terc-butyl éter, etanol, benceno y tolueno a 313,15 K". *J. Chem. Eng. Data*, 43 (6), pp 1009–1013 (1998).
- [5] Vigné, F. et al, "Highly selective hydrogenation of butadiene on Pt/Sn Alloy elucidated by First-Principles Calculations". *Journal of Catalysis*, 275, 129-139 (2010).
- [6] Jensen, K.L. y R. Datta, Ethers from Ethanol 1. "Equilibrium Thermodynamic Analysis of the Liquid Phase Ethyl tert-Butyl Ether Reaction". *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 392-399 (1995).
- [7] Schwarzer, S., C. Horst, U. Kunz y U. Hoffmann, "Revision of macrokinetic approaches to the liquid-phase synthesis of ethyl tert-butyl ether (ETBE)". *Chem. Eng. & Tech.* 23, 417-421 (2000).
- [8] Zhang, T., Jensen. K.L., Kitchaiya, P, Phillips, C. y Datta, R."Liquid-Phase synthesis of ethanol-derived mixed tertiary alkyl ethyl ethers in an isothermal integral packed-bed reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4586-4594 (1997).
- [9] Fité, C., M. Iborra, J. Tejero, J.F. Izquierdo, y F. Cunill, "Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether." *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 581-591 (1994).
- [10] Linhoff & Flower, "Synthesis of heat Exchanger Networks", *AIChE Journal*, Vol.24 (4), p. 633 (1978).
- [11] Linhoff & Hindmarsh, "The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks", *Chemical Engineering Science*, Vol 38 (5), p. 745 (1983).
- [12] Linhoff & Turner, "Heat-recovery Networks: New Insights Yield Big Savings. *Chemical Engineering*", November 2, (1981).
- [13] Louis F. Fieser, Mary Fieser, "Basic Organic Chemistry" Editorial Reverte, S. A. (1985).

Páginas de interés:

- [14] [https://www.repsol.com/es\\_es/corporacion/responsabilidad-corporativa/como-lo-hacemos/casos-exito/buscador-casos-exito/sustitucion-mtbe-etbe-refinerias-espanolas.aspx](https://www.repsol.com/es_es/corporacion/responsabilidad-corporativa/como-lo-hacemos/casos-exito/buscador-casos-exito/sustitucion-mtbe-etbe-refinerias-espanolas.aspx)
- [15] <https://prezi.com/f9ufassnjwy-/presentacion-etbe/>
- [16] <https://es.scribd.com/doc/277921333/CEPCI-2015>
- [17] <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-33/>