

Producción de alquilbencenos lineales: análisis económico y del impacto ambiental

Juliana Moitinho Meira

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2017 - 2018

Facultad de Ciencias



Universidad
Rey Juan Carlos



MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA
Curso Académico 2016-17
Trabajo Fin de Máster

PRODUCCIÓN DE ALQUILBENCENOS LINEALES:
ANÁLISIS ECONÓMICO Y DEL IMPACTO AMBIENTAL

Autor: Juliana Moitinho Meira
Director: Victor Ferro Fernandez

Julio 2018

ÍNDICE GENERAL

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. OBJETIVOS	6
3.1. OBJETIVOS GENERALES	6
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
4. ESTADO DEL ARTE	6
4.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL LAB	6
4.1.1. PRE-FRACCIONAMIENTO E HIDROTRATAMIENTO	7
4.1.2. SEPARACIÓN DE LAS PARAFINAS NORMALES: MOLEX™	7
4.1.3. DESHIDROGENACIÓN DE N-PARAFINAS: PACOL™	8
4.1.4. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE DIOLEFINAS: DEFINE™	9
4.1.5. ALQUILACIÓN.....	10
4.1.5.1. ALQUILACIÓN CON HF	11
4.1.5.2. ALQUILACIÓN CON CATALIZADOR SÓLIDO: DETAL™	12
4.1.6. TRANSALQUILACIÓN	13
4.2. LA VARIABLE AMBIENTAL EN LA SÍNTESIS Y EL ANÁLISIS DE PROCESOS	14
5. METODOLOGÍA Y HERRAMIENTAS DE CÁLCULO	15
5.1. ALCANCE DEL PROYECTO	15
5.1.1. ALCANCE DE LA EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	16
5.1.2. ALCANCE DE LA EVALUACIÓN DE IMPACTOS MEDIOAMBIENTALES	17
5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y DIAGRAMAS DE FLUJO ADAPTADOS AL ESTUDIO	18
5.2.1. UNIDAD Nº100 - PROCESO PACOL™	19
5.2.2. UNIDAD Nº200 - PROCESO DEFINE™	20
5.2.3. UNIDAD Nº300 - ALQUILACIÓN	20
5.2.4. UNIDAD Nº400 - OPERACIONES DE SEPARACIÓN	22
5.2.5. UNIDAD Nº500 - TRANSALQUILACIÓN	23
5.3. CAPACIDAD DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE LAB SIMULADA	24
5.4. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN HYSYS	24
5.4.1. DATOS DE PROCESO.....	24
5.4.2. SIMPLIFICACIONES Y CRITERIOS ADOPTADOS.....	25

5.4.3.	ARQUITECTURA DE LA SIMULACIÓN Y PRINCIPALES EQUIPOS.....	25
5.4.4.	EVALUACIÓN ECONÓMICA EN ASPEN HYSYS.....	26
6.	RESULTADOS	27
6.1.	BALANCE DE MASA	27
6.2.	EVALUACIÓN ECONÓMICA	28
6.2.1.	COSTES DE EQUIPOS Y COSTES OPERACIONALES.....	28
6.2.2.	COSTES TOTAL DE INVERSIÓN	29
6.2.3.	COSTES DE MATERIAS PRIMAS Y CATALIZADORES	30
6.2.4.	INGRESOS POR VENTAS.....	30
6.2.5.	FLUJO DE CAJA	31
6.2.6.	ÍNDICES DE RENTABILIDAD	31
6.3.	EVALUACIÓN DE IMPACTOS MEDIOAMBIENTALES	32
6.3.1.	ECONOMÍA ATÓMICA	32
6.3.2.	EFICIENCIA MÁSICA DE REACCIÓN	32
6.3.3.	FACTOR MEDIOAMBIENTAL	33
6.3.4.	COCIENTE AMBIENTAL.....	34
6.3.5.	EMISIONES DE CO ₂	34
7.	CONCLUSIONES	35
8.	BIBLIOGRAFÍA	37
9.	ANEXO 1	40
10.	ANEXO 2	41
11.	ANEXO 3	42
12.	ANEXO 4	43
13.	ANEXO 5	43
14.	ANEXO 6	46

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL LAB.	3
FIGURA 2: REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL DAB.....	3
FIGURA 3: REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL DPA.....	3
FIGURA 4: REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL LAB POR TRANSALQUILACIÓN DEL DAB.....	5
FIGURA 5: SECUENCIA DE PRODUCCIÓN DEL LAB SEGÚN LAS TECNOLOGÍAS LICENCIADAS POR UOP/CEPSA (UOP, 2018). ADAPTADO POR JULIANA MOITINHO MEIRA.	7
FIGURA 6: PRETRATAMIENTO, UNIONFINING™ Y MOLEX™ (HONEYWELL INTERNATIONAL INC, 2018).	8

FIGURA 7: DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PRODUCCIÓN DEL LAB A PARTIR DE PARAFINAS LINEALES (DETRICK, HIMES, MEISTER, NOWAK, & BOZZANO, 2004).....	10
FIGURA 8: SERIE HISTÓRICA DE PRODUCCIÓN DE LAB SEGÚN LA TECNOLOGÍA EMPLEADA (ELÍAS, 2014).	11
FIGURA 9: DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE LA UNIDAD DE ALQUILACIÓN CON HF (PUJADÓ, 2004).	12
FIGURA 10: <i>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE LA UNIDAD DETAL™</i> (DETRICK, HIMES, MEISTER, NOWAK, & BOZZANO, 2004).....	13
FIGURA 11: DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA PRODUCCIÓN DEL LAB CONSIDERADO EN ESTE PROYECTO.....	16
FIGURA 12: DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA LA UNIDAD DE DESHIDROGENACIÓN PACOL™.....	19
FIGURA 13: DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA LA UNIDAD DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DEFINE™.	20
FIGURA 14: DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA LA UNIDAD DE ALQUILACIÓN CON TECNOLOGÍA HF.	21
FIGURA 15: <i>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE LA UNIDAD DE SEPARACIÓN CON TECNOLOGÍA HF</i>	22
FIGURA 16: <i>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO ADAPTADA PARA DE LA UNIDAD DE TRANSALQUILACIÓN</i>	24
FIGURA 17: <i>ARQUITECTURA DE SUBDIAGRAMAS DE FLUJO PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL LAB</i>	25
FIGURA 18: <i>SUBDIAGRAMA DE FLUJO DE LA UNIDAD Nº100, PACOL™</i>	26

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: ESCENARIOS CONSIDERADOS PARA LA EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	16
TABLA 2: INDICADORES DE LA QUÍMICA VERDE CONSIDERADOS PARA LA EVALUACIÓN DE IMPACTOS MEDIOAMBIENTALES.	17
TABLA 3: UNIDADES DE PROCESO Y SUS RESPECTIVOS CÓDIGOS NUMÉRICOS.....	18
TABLA 4: EQUIPOS DE PROCESO Y SUS CÓDIGOS NUMÉRICOS.	18
TABLA 5: EQUIPOS PRINCIPALES DE LA SIMULACIÓN Y SUS RESPECTIVAS CANTIDADES.	26
TABLA 6: DESCRIPCIÓN DE LOS COSTES ESTIMADOS POR ASPEN HYSYS.....	27
TABLA 7: RESUMEN DE COSTES DE LOS PRINCIPALES EQUIPOS E INSTALACIÓN POR SUBDIAGRAMAS DE PROCESO Y TECNOLOGÍA.....	28
TABLA 8: RESUMEN DE COSTES DE SERVICIO Y OPERACIÓN POR TECNOLOGÍA.	29
TABLA 9: COSTES DE INVERSIÓN POR ESCENARIO.	29
TABLA 10: RESUMEN DE COSTES DE MATERIAS PRIMAS PARA PROCESO CON CATALIZADOR HF CON Y SIN TRANSALQUILACIÓN.	30
TABLA 11: RESUMEN DE COSTES DE MATERIAS PRIMAS PARA PROCESO DETAL™ CON Y SIN TRANSALQUILACIÓN.	30
TABLA 12: INGRESOS ANUALES POR LA VENTA DEL LAB.	31
TABLA 13: INDICADORES DE RENTABILIDAD.	31
TABLA 14: ECONOMÍA ATÓMICA DE LA REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DEL LAB.	32
TABLA 15: EFICIENCIA MÁSCICA DE REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DEL LAB.....	33
TABLA 16: FACTOR MEDIOAMBIENTAL E DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL LAB.....	33
TABLA 17: COCIENTE MEDIOAMBIENTAL Q _E ESTIMADO PARA EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL LAB.....	34
TABLA 18: EMISIONES DE CO ₂ PARA LOS EQUIPOS PRINCIPALES DIFERENTES RUTAS DE PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL LAB.....	35

1. RESUMEN

En la actualidad, el desarrollo de nuevos procesos industriales o la mejora de procesos ya existentes debe tener en cuenta simultáneamente criterios tecnológicos, económicos y medioambientales. Esto constituye un reto para el diseño de procesos asistido por ordenador que está obligado a operar con modelos de proceso que permitan realizar balances de materia y energía, diseño de equipos, análisis energéticos, de seguridad y económicos y, a la vez, evaluar los impactos medioambientales del proceso en los términos en que se ha propuesto hasta el momento. En este trabajo se presenta un procedimiento para conseguir lo anterior, soportado por el simulador de procesos Aspen HYSYS. La evaluación económica se realizó en los términos convencionales de costes de capital y operativos. Además, se calcularon indicadores de rentabilidad (VAN, TIR y *Payback*) independientemente. Para la evaluación de los impactos ambientales se tuvieron en cuenta las emisiones de CO₂ y diferentes descriptores propuestos en la bibliografía con este fin: Economía Atómica (EA), Eficiencia de Masa (EM), Factor Ambiental (Factor E) y el Cociente Ambiental (QE).

Para desarrollar y validar el procedimiento de trabajo de interés, se escogió como soporte el proceso de producción de alquilbencenos lineales, un producto de notable impacto económico, que en los últimos años ha recibido una especial atención como materia prima para la producción de detergentes biodegradables. La producción de alquilbencenos lineales (LAB) ha experimentado, en relativamente poco tiempo, importantes transformaciones tecnológicas incluidos el cambio de catalizador y el desarrollo de una modificación orientada a la valorización del subproducto principal del proceso (ALP). El análisis de las diferentes alternativas de producción de alquilbencenos lineales ofrece una excelente oportunidad para desarrollar el algoritmo de trabajo y validarlo. Las alternativas consideradas fueron las siguientes: i) alquilación con catálisis por ácido fluorhídrico, ii) alquilación con catálisis por ácido fluorhídrico con unidad de transalquilación instalada, iii) alquilación por catálisis heterogénea (DetalTM) y, iv) alquilación por catálisis heterogénea con unidad de transalquilación instalada (Detal-PlusTM).

Desde el punto de vista práctico, los mayores esfuerzos de este TFM se concentraron en la creación de un modelo simplificado del proceso en Aspen HYSYS, que fuera suficientemente robusto como para reflejar los detalles tecnológicos, económicos y medioambientales que caracterizan básicamente esta producción. Detalles que deben discriminar entre las alternativas valoradas a través de la metodología propuesta.

El estudio económico desarrollado, basado en los equipos principales del proceso, refleja correctamente las diferencias entre las alternativas de proceso consideradas. El proceso de alquilación con catálisis por HF, por ejemplo, presentó los menores índices de rentabilidad. Esto se debe a sus altos costes de inmovilizado al operar con un catalizador de carácter corrosivo, lo que exige la construcción de equipos con materiales resistentes a tal. Además, no hay valorización del subproducto ALP, por lo que presenta menores márgenes de beneficios. Por otro lado, el proceso Detal-Plus™ presentó los mejores índices de rentabilidad, un reflejo de sus menores costes fijos y beneficios superiores por la valorización del subproducto.

Mientras tanto, el estudio de los impactos medioambientales refleja la importancia que la variable ambiental viene adquiriendo en las rutas tecnológicas más recientes. Por ejemplo, las emisiones de CO₂ y la generación de residuos del proceso Detal-Plus™ se reducen un 28% y un 87% respectivamente cuando son comparados a la alquilación con HF sin valorización del subproducto.

2. INTRODUCCIÓN

El alquilbenceno lineal, LAB, es un producto resultante de la evolución de décadas en la fabricación de agentes de limpieza. Durante mucho tiempo, los jabones naturales fueron los únicos productos tensioactivos utilizados. Estos formaban sales insolubles de calcio y magnesio en presencia de aguas duras, debido a las materias primas utilizadas para producir estos jabones: aceites y grasas animales, disminuyendo la eficacia del proceso de limpieza (Kocal, Vora, & Imai, 2001).

Los primeros sulfonatos de alquilbenceno fueron obtenidos por la alquilación de Friedel-Crafts para el benceno, en la cual se emplea un catalizador ácido, por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF). El principal precursor del LAB fue el dodecilbenceno, DDB, un alquilbenceno ramificado, producido por la alquilación del benceno con el tetrámero de propileno. El producto detergente, a su vez, es producido por la sulfonación del DDB con trióxido de azufre (SO₃) y posterior neutralización con hidróxido de sodio. Sin embargo, a pesar de ser un detergente efectivo, presentaba una baja tasa de biodegradación, contribuyendo al aumento de la polución en los lagos. Es por ello, que se hizo necesaria la sustitución de éste por un producto que solucionara ese problema ambiental (Kocal, Vora, & Imai, 2001).

El LAB fue el producto sustituyente que solucionó la problemática resultante de la contaminación de las aguas, siendo biodegradable. Su derivado sulfonato de alquilbenceno lineal,

LABSA, también biodegradable, es empleado en diversos tipos de formulaciones de detergentes para lavado de ropa y productos de limpieza industriales (Deten Química S.A., 2018). La reacción principal para la producción del LAB es la alquilación catalítica del benceno por una monolefina en presencia de un catalizador ácido, y se muestra en la Figura 1:

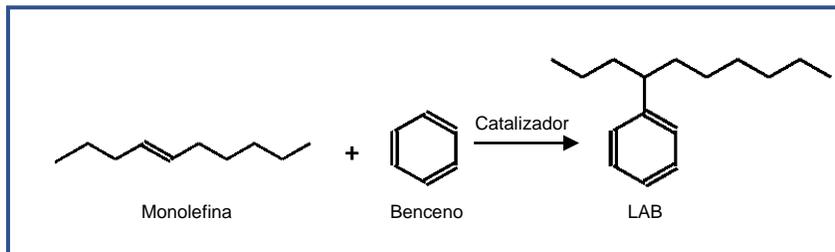


Figura 1: Reacción de formación del LAB.

Sin embargo, durante la reacción de alquilación, ocurre la generación de un subproducto, el alquilato pesado, ALP, formado por compuestos como los dialquilbencenos, DAB, y los difenilalcanos, DPA. Estos compuestos presentan menor valor añadido cuando comparados al LAB, de forma que representan una pérdida económica para el proceso. Dos de las reacciones secundarias por las que se genera el alquilato pesado se presentan en las Figura 2 y Figura 3 a continuación.

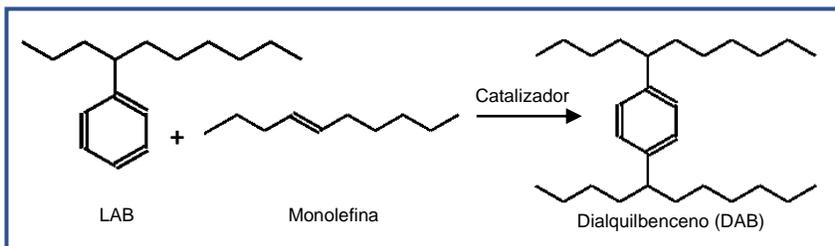


Figura 2: Reacción de formación del DAB.

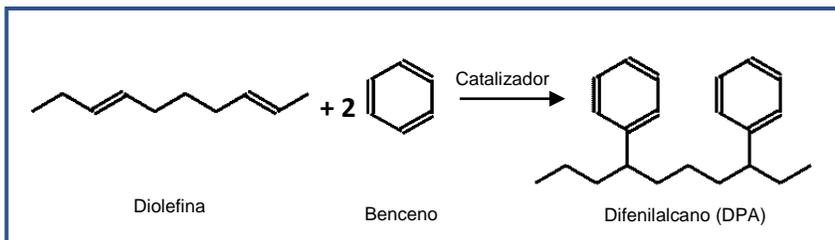


Figura 3: Reacción de formación del DPA.

Como se puede verificar en la reacción secundaria mostrada en la Figura 2, cuando se forma una molécula de DAB, una molécula de LAB reacciona con una de monoolefina. La materia prima consumida en esta reacción no formará el producto principal. Por otro lado, en la Figura 3 aparece una reacción secundaria que es minimizada por el proceso DeFine™, siendo este caracterizado por la hidrogenación selectiva de las diolefinas a monoolefinas antes de la reacción de alquilación (Honeywell International Inc, 2018).

La Compañía Española de Petróleos S.A.U (Cepsa), multinacional del sector energético, es líder mundial en la producción de LAB. Esta empresa tiene una capacidad global de 600.000 toneladas al año, lo que representa el 15% de todo el LAB suministrado mundialmente. La planta productora de LAB existente en la ciudad de Camaçari en Brasil, Deten Química S.A, tiene como accionista mayoritario el Grupo Cepsa y presenta una capacidad anual de 260.000 toneladas, la mayor capacidad instalada en todo el grupo. La planta tiene dos subunidades de producción independientes de 130.000 toneladas anuales cada una (ver Anexo 1), lo que supone el 55% del suministro de Latinoamérica. Cepsa también dispone de plantas productoras de LAB en España y Canadá, que presentan una capacidad de 220.000 y 120.000 toneladas anuales respectivamente (Cepsa, 2018).

Las plantas productoras de alquilbencenos lineales instaladas en Brasil y en España emplean la catálisis homogénea con ácido fluorhídrico en la reacción de alquilación. Una de las principales desventajas de los catalizadores ácidos es que tienden a ser fuentes de contaminación, corrosión, riesgos industriales y generación de residuos. Es por ello por lo que, a lo largo de los años, surgió la necesidad de realizarse nuevas investigaciones dirigidas a encontrar catalizadores sólidos con características ácidas, no corrosivas y que mitigasen los impactos al medio ambiente (Almeida, Dufaux, Taarit, & Naccache, 1994).

En 1995, la empresa *Universal Oil Products* (UOP) junto con Cepsa, empezaron a comercializar la tecnología UOP/Cepsa Detal™, un proceso novedoso que utiliza un catalizador sólido para catalizar la reacción de alquilación, en detrimento del ácido fluorhídrico. Con este proceso, se mitigan los problemas derivados de la utilización de este catalizador homogéneo y se optimizan los costes fijos y operacionales de la planta (Peterson, 2011). UOP es una empresa del grupo Honeywell, líder global en tecnologías del sector petroquímico, tanto que más del 90% del LAB producido en el mundo hace uso de sus tecnologías (Peterson, 2011).

Actualmente, la única planta de LAB del grupo Cepsa que tiene implantada la tecnología Detal™ es la de Becancour en Canadá (Cepsa, 2017). Asimismo, Cepsa informó recientemente

en una nota de prensa que va a realizar cambios tecnológicos en la planta española de Puente Mayorga, además de ampliar la capacidad de producción de 220.000 a 250.000 toneladas anuales de LAB. En esta planta será instalada la tecnología Detal-Plus™ que supone mejoras en materia de calidad de producto, en optimización energética y de procesos y en seguridad (Cepsa, 2018).

Detal-Plus™ empezó a ser comercializada por UOP y Cepsa en 2009, e incorpora una unidad de transalquilación al proceso Detal™. En este proceso, además de llevarse a cabo la alquilación en reactor de lecho catalítico sólido, también se instala un reactor que va a convertir el alquilato pesado (ALP) en el producto deseado LAB. La transalquilación aumenta la producción de LAB en hasta un 5% más, sin haber incremento en la carga de parafinas normales, materia prima para la producción de las monoolefinas, alimentadas al proceso (Peterson, 2011). La reacción de transalquilación puede ser visualizada a continuación en la Figura 4:

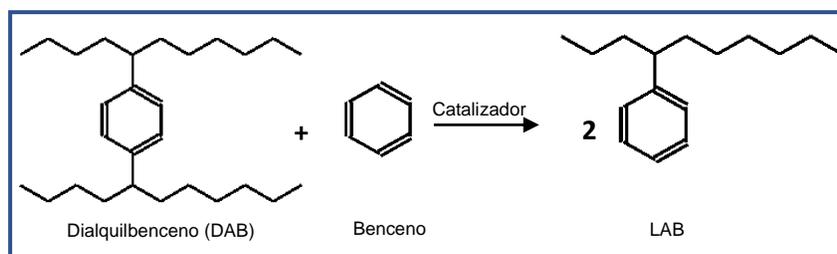


Figura 4: Reacción de formación del LAB por transalquilación del DAB.

Por todo lo anterior, se puede afirmar que la variable ambiental juega un rol cada vez más importante a la hora de diseñarse un nuevo proceso, una nueva tecnología. En el proceso de producción del alquilbenzeno lineal se pudo observar el incremento de la fuerza del aspecto medioambiental a lo largo de los años. Las nuevas tecnologías buscan conciliar mayores rendimientos de producción, mejoras en la eficiencia energética y menor generación de residuos, con procesos cada vez más respetuosos y eficientes. Esta nueva forma de diseño, desarrollo e implementación de procesos químicos se denomina Química Verde, que viene de su término en inglés *Green Chemistry*.

En este contexto se inserta el presente proyecto, que va a evaluar económica y medioambientalmente las principales rutas tecnológicas para la producción del LAB. Se realizará una comparativa entre los procesos que emplean el ácido fluorhídrico como catalizador de la reacción de alquilación y el proceso Detal™, que emplea un catalizador sólido con las ventajas

definidas anteriormente. Asimismo, se presentarán los resultados comparativos de estas dos tecnologías con y sin la incorporación de una unidad de transalquilación al proceso.

A continuación, se definen los objetivos de este trabajo, seguido del estado del arte de los procesos de producción del LAB. Una vez mostrado todo lo anterior, se introduce la metodología empleada para lograr los objetivos propuestos y los resultados alcanzados. Por último, se exponen las conclusiones derivadas de los resultados, una vez finalizado el proyecto.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GENERALES

El presente proyecto tiene por finalidad desarrollar un procedimiento de trabajo que integre sistemáticamente el estudio económico y la evaluación de los impactos ambientales de diferentes alternativas al desarrollo de procesos asistido por ordenador. El procedimiento propuesto se aplicará, con el objeto de su validación, al análisis de las tecnologías disponibles para la producción de los alquilbencenos lineales.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un modelo simplificado del proceso de producción de alquilbencenos lineales, capaz de reflejar adecuadamente las consecuencias económicas y medioambientales de las diferentes alternativas ensayadas en los últimos años.
- Integrar convenientemente al modelo del proceso, la evaluación de los impactos económicos y medioambientales de los procesos a través de metodologías de cálculo desarrolladas independientemente.
- Aplicar el procedimiento de cálculo desarrollado a la evaluación de los impactos económicos y medioambientales de diferentes alternativas del proceso de producción de alquilbencenos lineales.

4. ESTADO DEL ARTE

4.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL LAB

El proceso de producción del LAB puede ser dividido en tres etapas. La primera es la obtención de la materia prima, las parafinas normales (n-parafinas), a partir del queroseno. La segunda es la transformación de las n-parafinas en olefinas. La tercera es la alquilación del benceno por las monolefinas para la obtención del LAB.

El diagrama de bloques del proceso licenciado por UOP, y en algunos casos por UOP y Cepsa, es mostrado simplificado en la Figura 5, y cada una de las subetapas es explicada a continuación.

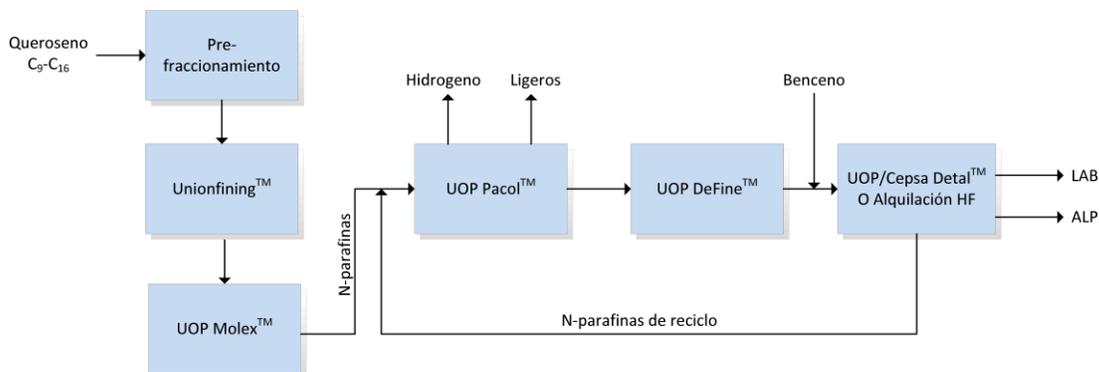


Figura 5: Secuencia de producción del LAB según las tecnologías licenciadas por UOP/Cepsa (UOP, 2018). Adaptado por Juliana Moitinho Meira.

4.1.1. PRE-FRACCIONAMIENTO E HIDROTRATAMIENTO

La fracción de queroseno en el rango C_9 - C_{16} es enviado a un pre-faccionamiento de donde se obtiene la fracción deseada de rango C_{10} - C_{13} . Esta fracción es alimentada a la siguiente etapa, la unidad de hidrotreatmento, o Unionfining™, una tecnología perteneciente a UOP.

En Unionfining™ se eliminan selectivamente compuestos indeseados de las corrientes fraccionadas del petróleo como son el azufre, nitrógeno, metales, olefinas y compuestos aromáticos por medio de una reacción con hidrógeno a altas temperaturas en un lecho catalítico. La separación de estas impurezas es de gran importancia para el mantenimiento de la vida de los catalizadores usados en las distintas unidades del proceso, que pueden sufrir envenenamiento y ser desactivados. En algunos casos, estos compuestos pueden producir corrosión en los equipos de la planta.

4.1.2. SEPARACIÓN DE LAS PARAFINAS NORMALES: MOLEX™

MOLEX™ es la unidad donde las n-parafinas de la corriente de queroseno tratado son separadas mediante adsorción por tamiz molecular. Para ello, se emplean las zeolitas sintéticas con diámetro de poro tal que impida que las parafinas ramificadas, naftenos y aromáticos pasen por el tamiz (Johnson, 2004).

Este proceso consta de cuatro etapas: la etapa de adsorción, de purificación o lavado (donde se eliminan las impurezas que haya podido quedar en la superficie del tamiz), de

desorción y de separación (Johnson, 2004). Tras esto, se obtiene la corriente *normal paraffin* indicada en la Figura 6.

El diagrama de proceso simplificado para las unidades de pre-fraccionamiento, hidrotratamiento y adsorción de n-parafinas C₁₀-C₁₃ se muestra en la Figura 6, donde cada unidad se encuentra representada en un color distinto.

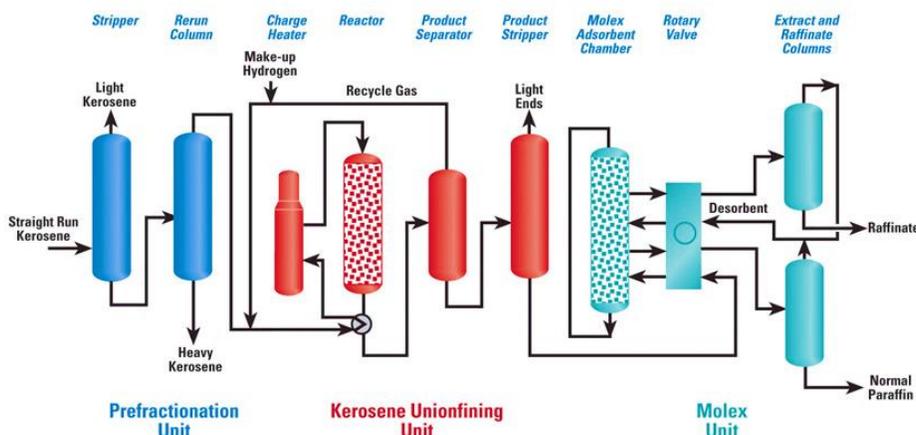


Figura 6: Pretratamiento, Unionfining™ y MOLEX™ (Honeywell International Inc, 2018).

Una vez obtenida la fracción de n-parafinas C₁₀-C₁₃ para la producción del alquilbenceno lineal, empieza la segunda etapa del proceso de producción del LAB que es la transformación de la materia prima en olefinas.

4.1.3. DESHIDROGENACIÓN DE N-PARAFINAS: PACOL™

Las primeras unidades de esta tecnología para la deshidrogenación de n-parafinas fueron comercializadas a finales de 1968. A lo largo de los años, se han desarrollado mejoras que proporcionaron la optimización de la economía y la calidad del producto final. Hoy existen más de 40 unidades de producción de LAB en el mundo con la tecnología Pacol™ instalada (Honeywell International Inc, 2018).

En esta etapa, ocurre la conversión de n-parafinas en monoolefinas en un reactor de lecho fijo de deshidrogenación, siendo esta una reacción endotérmica. El proceso se lleva a cabo cuando una corriente de n-parafinas C₁₀-C₁₃ se mezcla con una corriente de hidrógeno (minimiza la coquización y mejora la estabilidad del catalizador). La corriente resultante entra en un horno industrial, donde alcanza la fase gas y la temperatura de la reacción de deshidrogenación que está en un rango de 400 a 500°C (Deten Química S.A., 2018). El reactor opera a una presión

entre 2 y 3 bares (Chauvel & Lefebvre, 1989). Posteriormente, en la Figura 7, se presentará el diagrama de flujo simplificado de Pacol™.

La conversión en el reactor de deshidrogenación es limitada a 12-14% para minimizar la formación de las diolefinas, compuestos no deseados que serán convertidos en monoolefinas en la unidad de hidrogenación selectiva DeFine™. La selectividad a monoolefinas es del 90% en Pacol™ y el catalizador empleado es de platino en alúmina (Chauvel & Lefebvre, 1989).

4.1.4. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE DIOLEFINAS: DEFINE™

La instalación de una unidad DeFine™ después de la unidad de deshidrogenación va a resultar en un incremento del 5% en el rendimiento de la producción de LAB. Esto se debe a la hidrogenación selectiva de las diolefinas producidas anteriormente en Pacol™. Estas, mediante una reacción secundaria, formarían dialquibencenos, conforme visto anteriormente en la Figura 3 de la Introducción de este proyecto. Esta tecnología empezó a ser comercializada en 1986 y existen actualmente más de 35 unidades licenciadas instaladas mundialmente (Honeywell International Inc, 2018).

Una vez finalizada la reacción de deshidrogenación, el efluente del reactor Pacol™ pasa por un separador gas-liquido, se precalienta, se mezcla con hidrógeno en cantidad casi estequiométrica y entra en el reactor DeFine™. La reacción de hidrogenación selectiva se lleva a cabo a temperaturas de 120 a 180°C y presión mayor que aquella de la reacción de deshidrogenación. Esta reacción presenta alta conversión a las monoolefinas y aumenta tanto el rendimiento del proceso cuanto la calidad del producto final (Pujadó, 2004).

El efluente del reactor DeFine™, compuesto por n-parafinas no reaccionadas y monoolefinas, pasa por una stripper para remover los hidrocarburos ligeros disueltos. La mezcla líquida separada es lo que va a alimentar la unidad de alquilación junto con el benceno (Pujadó, 2004).

La Figura 7 muestra el diagrama de flujo simplificado de la producción del LAB que incluye las unidades Pacol™, DeFine™ y alquilación. Esta tercera y última etapa del proceso de producción del LAB será estudiada detalladamente a continuación.

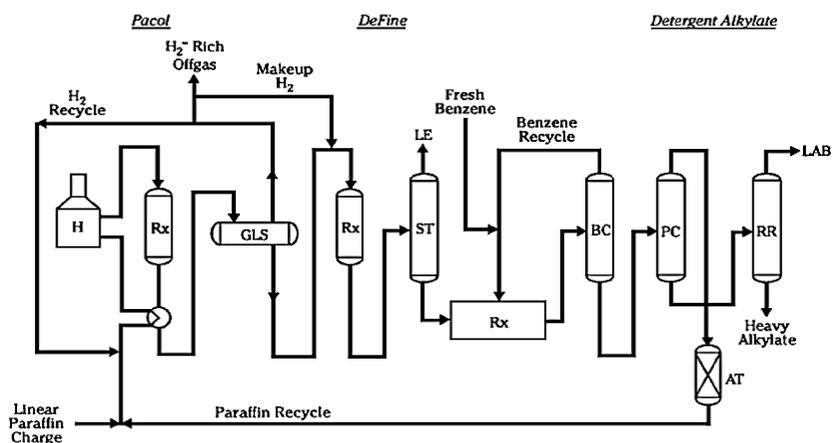


Figura 7: Diagrama de flujo de la producción del LAB a partir de parafinas lineales (Detrick, Himes, Meister, Nowak, & Bozzano, 2004).

4.1.5. ALQUILACIÓN

El alquilbenceno lineal es ampliamente utilizado como materia prima para la producción de detergentes, y se obtiene a través de la reacción de alquilación del benceno con olefinas de rango C₁₀-C₁₃. El mecanismo generalmente aceptado para la alquilación implica la interacción de la olefina con un catalizador ácido. Las rutas tecnológicas comercializadas durante muchos años utilizaban como catalizador el cloruro de aluminio (AlCl₃) o el ácido fluorhídrico (HF) (Detrick, Himes, Meister, Nowak, & Bozzano, 2004).

La alquilación con AlCl₃ presenta el inconveniente de la gran cantidad de subproductos generados en comparación con los que se obtienen mediante la alquilación con HF o DetaTM. Además, se obtiene menor rendimiento en la producción de alquilbenceno lineal, producto de interés, y es por lo que actualmente se prefieren otras tecnologías, quedando ésta en desuso (Detrick, Himes, Meister, Nowak, & Bozzano, 2004).

La alquilación con catalizadores ácidos, como el ácido fluorhídrico, exige cuidados en su manejo, en las operaciones unitarias de separación y en su almacenamiento. Esto se debe a que sea un compuesto corrosivo, tóxico para el medioambiente y para la salud humana. Asimismo, presenta altos costes fijos y operacionales. Los costes de equipos para trabajos con productos corrosivos y la presencia de instalaciones para la neutralización de residuos ácidos del proceso justifican los altos costes de inversión y operación de tal proceso (Detrick, Himes, Meister, Nowak, & Bozzano, 2004).

Sin embargo, debido a los riesgos que conllevaba el uso de los ácidos en la alquilación por catálisis homogénea, fue imprescindible realizar nuevos estudios dirigidos a encontrar

catalizadores sólidos con características ácidas, no corrosivas y que mitigasen los impactos al medio ambiente (Almeida, Dufaux, Taarit, & Naccache, 1994).

En 1995, llega al mercado una nueva tecnología, UOP/Cepsa Detal™ que vendría a mitigar los problemas relacionados al uso del ácido fluorhídrico en la alquilación. El proceso Detal™ emplea un catalizador sólido, no corrosivo, y, por lo tanto, optimiza los costes fijos y operacionales de la planta (Peterson, 2011).

En la Figura 8 se compara la serie histórica de la producción del LAB obtenido por las diferentes rutas tecnológicas a lo largo de los años. Se puede observar en ella el crecimiento considerable de la producción por alquilación con HF, así como la disminución de la producción a través de la tecnología que utiliza el catalizador homogéneo $AlCl_3$. También, se observa que la tecnología Detal™ está creciendo debido a sus ventajas frente a las demás.

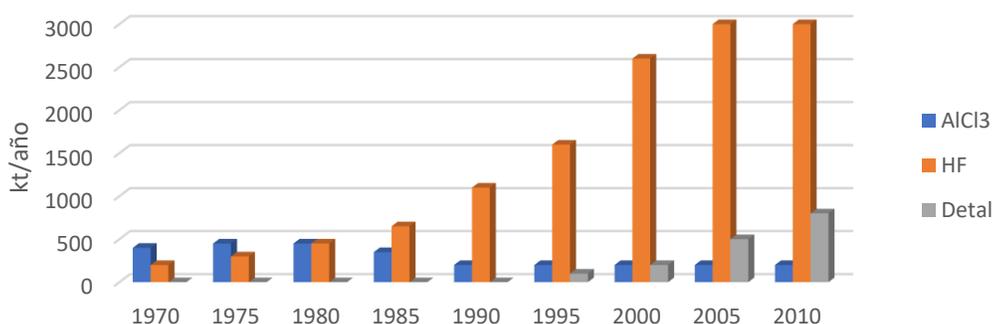


Figura 8: Serie histórica de producción de LAB según la tecnología empleada (Elías, 2014).

4.1.5.1. ALQUILACIÓN CON HF

Después de pasar por la deshidrogenación e hidrogenación selectiva, la corriente de n-parafinas no reaccionadas y monolefinas sigue hacia la unidad de alquilación, donde se produce la alquilación del benceno por las monolefinas en presencia del ácido fluorhídrico.

La mezcla es enfriada hasta alcanzar una temperatura de 50°C a 60°C para finalmente ser mezclada a otras corrientes de reciclaje provenientes de la unidad de separación. Estas corrientes son: reciclaje de benceno y HF. También se hace necesaria la incorporación de una corriente de HF fresco para compensar las pérdidas de ácido en los procesos de separación y neutralización inherentes al proceso (Engineers, 2013).

La mezcla final es cargada al reactor de alquilación, que opera a una presión de 4 a 8 bares en fase líquida y se lleva a cabo la formación del producto LAB y también del subproducto alquilato pesado. La conversión de monolefinas en el reactor de alquilación es del 90%

reactor de lecho fijo. La reacción ocurre en la fase líquida a una temperatura de aproximadamente 140°C y 20 bares de presión (Aslam, Siddiqui, Jermy, & Aitani, 2014).

Las etapas anteriores a la reacción de alquilación son exactamente las mismas que para el proceso que utiliza HF como catalizador homogéneo. A la salida del reactor es cuando aparecen las principales diferencias del proceso Detal™ y la alquilación con HF. Primero, no hay necesidad de un vaso separador de fases ya que el catalizador es sólido y está en un reactor de lecho fijo. Segundo, el tren de columnas de destilación es muy similar al enseñado en la Figura 9, con la diferencia de no haber columnas para la separación del HF. Por último, como no hay residuos ácidos en el proceso, no hace falta una unidad de neutralización. Es por ello, que Detal™ es una gran optimización en los ámbitos económico y ambiental, además de la mejoría en la calidad del LAB y consecuentemente del sulfonato de alquilbenceno lineal, LABSA. En la Figura 10 se muestra el diagrama de flujo de proceso de la unidad Detal™.

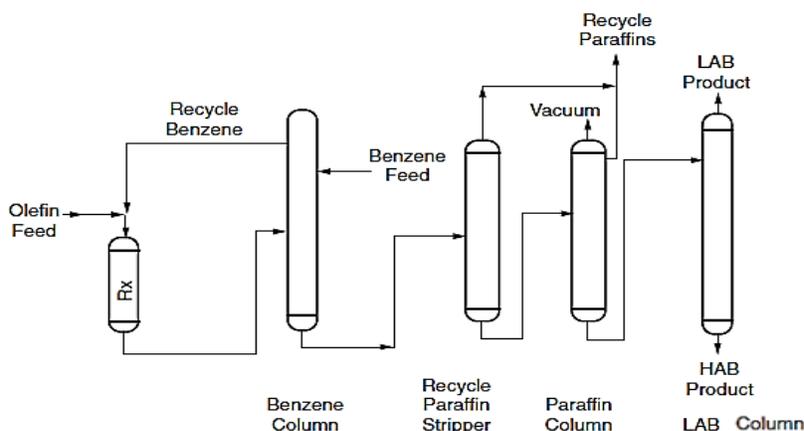


Figura 10: Diagrama de flujo de proceso de la unidad Detal™ (Detrick, Himes, Meister, Nowak, & Bozzano, 2004).

4.1.6. TRANSALQUILACIÓN

La transalquilación es un proceso muy utilizado cuando se desea convertir productos de bajo valor añadido en productos de mayor valor añadido. Por ejemplo, la transalquilación del tolueno por trimetilbenceno, usada para producir xileno, materia prima para la fabricación de fibras sintéticas, resinas y plásticos. Las tecnologías para llevar a cabo este tipo de reacción fueron desarrolladas por empresas como UOP y ExxonMobil.

La reacción de transalquilación del benceno por compuestos aromáticos de rango mayor que C₉ surgió como una reacción importante para aplicaciones comerciales, y su investigación es muy estudiada, principalmente por consumir benceno, conocido por ser un agente cancerígeno.

En el proceso de fabricación del LAB, la transalquilación aumenta la producción de este producto en hasta un 5% más, convirtiendo un producto de bajo valor añadido como el ALP, en un producto económicamente más viable como el LAB (Peterson, 2011). Esta reacción ocurre a una temperatura de aproximadamente 200°C y 35 bares de presión (Ramos, 2017).

4.2. LA VARIABLE AMBIENTAL EN LA SÍNTESIS Y EL ANÁLISIS DE PROCESOS

Los 12 principios de la química verde (Anastas & Warner, 1998) son citados en la página de la Sociedad Americana de Química, ACS, por sus siglas del inglés, y establecen los conceptos que un proceso o producto deben de tener para ser más ambientalmente amigables. El segundo de los doce principios listados es la economía atómica, del inglés *atom economy*. Este propone la evaluación de la cantidad de residuos generados por procesos alternativos para la producción de un mismo producto (Sheldon, 2000). Se trata de una fórmula que relaciona el peso molecular (PM) del producto deseado y la suma de los pesos moleculares de los reactivos en la ecuación estequiométrica en estudio (Dicks & Hent, 2015). La ecuación 1 estima la cantidad de reactivos que se va a incorporar en el producto final deseado para una reacción del tipo $A + B \rightarrow C$ (Tobiszewski, Marć, Gałuszka, & Namieśnik, 2015).

$$\%Economía Atómica (AE) = \frac{PM\ de\ C}{PM\ de\ A + PM\ de\ B} * 100 \quad (1)$$

Sin embargo, como el concepto de la economía atómica viene de una construcción teórica, sin necesidad de realizar trabajos experimentales, no lleva en consideración la masa de reactivos en el proceso o el rendimiento de producto logrado, pudiendo llevar a percepciones que no reflejen la eficiencia de la reacción (Dicks, 2018).

En este contexto, se introdujo un nuevo parámetro llamado eficiencia másica de reacción (RME) que considera el balance de masa de una reacción dada, los reactivos en exceso, corrientes de reciclaje y el rendimiento del producto deseado (Dicks, 2018). La ecuación 2 presenta la definición del parámetro RME.

$$\%RME = \frac{Masa\ de\ producto\ deseado}{Masa\ de\ reactivos\ alimentados} * 100 \quad (2)$$

No obstante, la eficiencia másica de reacción no tiene en cuenta los residuos producidos en las etapas de separación, purificación y el posible uso de solventes en estas fases. La reacción de formación del producto es llevada en consideración, pero el proceso de producción global no es analizado (Dicks, 2018).

Según (Anastas & Warner, 1998) referenciados en la página de ACS, el primer principio de la química verde es la prevención de la generación de los residuos en lugar de preocuparse solamente con su tratamiento una vez que es generado. Lo mismo es dicho en la Ley 22/2011 española de residuos y suelos contaminados, para la minimización en la producción de residuos y mitigación de los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente. En este contexto, gana importancia el factor medioambiental E, propuesto a finales de la década de 1980 por Roger A. Sheldon, y que vendría a cuantificar la cantidad de residuos generados en un proceso. Asimismo, también enfoca la atención en los costes relacionados a su tratamiento (Sheldon, 2017) . La ecuación 3 presenta la definición del factor E.

$$Factor E = \frac{Masa\ de\ residuo}{Masa\ de\ producto\ deseado} \quad (3)$$

Para evaluar el impacto ambiental producido por las diferentes rutas, es importante también asignar importancia a la naturaleza del residuo. Para ello, se puede introducir un cociente Q al factor E, que dependerá del tipo de residuo generado en los diferentes procesos. Esta clasificación puede ser con relación a la toxicidad, facilidad de separación, etc., y al nuevo parámetro se denomina cociente ambiental (EQ), por sus siglas del inglés (Sheldon, 2000).

Sheldon (2000) en su publicación sugiere la incorporación de un factor que pudiera tener en cuenta el consumo energético en un proceso para diferentes rutas tecnológicas, ya que para ello se producen residuos, principalmente emisiones de CO₂. Este tema será discutido a través del ejemplo del proceso de producción del alquilbencenos lineales en los apartados de metodología y resultados.

5. METODOLOGÍA Y HERRAMIENTAS DE CÁLCULO

5.1. ALCANCE DEL PROYECTO

En este trabajo se ha elegido el modelo de proceso de fabricación del LAB presente en la empresa DETEN Química S.A. que empezó su operación en el año de 1981 en Brasil. Su proceso de producción empieza con la deshidrogenación de las n-parafinas en la unidad Pacol™. O sea, la etapa de obtención de las parafinas lineales (pretratamiento, Unionfining™ y MOLEX™) no

forma parte del estudio económico ni tampoco del estudio de impactos ambientales aquí presentados.

Esto no es una decisión totalmente arbitraria si se tiene en cuenta que, en la fábrica productora de LAB de Puente Mayorga, las materias primas (queroseno C₁₀-C₁₃, hidrógeno y benceno) son recibidas por línea directamente desde la refinería de Gibraltar de Cepsa, donde están ubicadas las unidades de hidrot ratamiento y adsorción. Una vez obtenidas las n-parafinas (NPF), se devuelve a la refinería el queroseno hidrogenado sin las n-parafinas y este es vendido como combustible de aviación. Asimismo, las n-parafinas producidas en Puente Mayorga también son requeridas en otras plantas. Las fábricas de LAB de Brasil y Canadá, pertenecientes al grupo Cepsa, reciben las parafinas lineales importadas desde España (Cámara de Comercio de El Campo de Gibraltar, 2018).

En la Figura 11 se muestra el diagrama de bloques con las etapas del proceso de producción de LAB que corresponden al alcance de este trabajo.



Figura 11: Diagrama de bloques de la producción del LAB considerado en este proyecto.

5.1.1. ALCANCE DE LA EVALUACIÓN ECONÓMICA

El estudio económico llevado a cabo en este trabajo evaluó cuatro escenarios distintos que serán presentados en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1: Escenarios considerados para la evaluación económica.

Proceso de producción del LAB según tecnología	Con unidad de transalquilación	Sin unidad de transalquilación
Alquilación con HF	Escenario 1	Escenario 2
Alquilación con catalizador sólido (Detal™)	Escenario 3	Escenario 4

Para cada escenario de la Tabla 1 fueron calculados los costes de los equipos principales, servicios (*utilities*) de agua, vapor, aceite térmico y electricidad. Estos costes fueron calculados con la herramienta *Economic Evaluation* en Aspen HYSYS. Asimismo, los costes de materias primas (benceno y n-parafinas), catalizadores y precios de mercado de los productos LAB y ALP fueron estimados con base en referencias bibliográficas sobre el tema.

5.1.2. ALCANCE DE LA EVALUACIÓN DE IMPACTOS MEDIOAMBIENTALES

Para cada uno de los escenarios propuestos fueron calculados los indicadores de la química verde presentados en la Tabla 2, junto con las consideraciones llevadas en cuenta a la hora de calcularlos.

Tabla 2: Indicadores de la química verde considerados para la evaluación de impactos medioambientales.

Indicador Medioambiental	Ecuación	Consideraciones
Economía Atómica (AE)	$\%AE = \frac{PM \text{ de LAB}}{PM \text{ de NPF} + PM \text{ de Bz}} * 100$	El peso molecular del LAB es igual al peso medio ponderado de las moléculas de LAB producidas a partir de las NPF de rango C ₁₀ -C ₁₃ . $PM_{LAB} = 240 \text{ g/gmol}$
Eficiencia Másica de Reacción (RME)	$\%RME = \frac{Mass \text{ de LAB}}{Masa \text{ de NPF} + Masa \text{ de Bz}} * 100$	Las monolefinas producidas en Pacol™ se derivan de las NPF alimentadas al proceso. Para este cálculo será considerada la masa total de NPF en el proceso.
Factor Medioambiental (E)	$Factor \ E = \frac{Masa \text{ de residuo}}{Masa \text{ de LAB}}$	Para los Escenarios 1 y 2, el residuo de la neutralización de la mezcla ácida de hidrocarburos con HF es el de mayor interés para este proyecto. Asimismo, como los Escenarios 3 y 4 no generan este tipo de residuo se ha decidido contabilizar también el subproducto generado (ALP) para tener un residuo común a los cuatro escenarios estudiados.
Cociente Ambiental (QE)	$QE = \frac{Masa \text{ de residuo}}{Masa \text{ de LAB}} * Q$	El cociente Q permite ponderar el grado de peligrosidad de un residuo a partir de un valor de Q arbitrario. En este estudio, se va a considerar un valor de $Q = 100$ para el residuo de neutralización de HF, por generar sales tóxicas. Para el subproducto de la reacción, el alquilato pesado, se va a estimar un $Q = 1$
Emisiones de CO₂	$Emisiones \ de \ CO_2 = \frac{Masa \ de \ CO_2 \ emitido}{Masa \ de \ LAB \ producido}$	Las emisiones de CO ₂ fueron calculadas a partir de la herramienta <i>Process Utility Manager</i> en el simulador Aspen HYSYS.

5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y DIAGRAMAS DE FLUJO ADAPTADOS AL ESTUDIO

La realización del estudio sobre los procesos de fabricación del LAB fue una de las etapas más importantes del proyecto para lograr las fases siguientes. La preparación de los diagramas de flujo de proceso simplificados basados en los encontrados en la bibliografía consultada fue una de ellas. Los diagramas de flujo de proceso fueron preparados usando el software Microsoft Visio 2010, con la licencia de la Universidad Rey Juan Carlos para estudiantes.

Para cada una de las unidades presentadas en el diagrama de bloques de la Figura 11, se preparó un diagrama de flujo de proceso con los principales equipos de la planta. Asimismo, cada etapa fue denominada con un código numérico específico, conforme se puede ver en la Tabla 3.

Tabla 3: Unidades de proceso y sus respectivos códigos numéricos.

Unidad del Proceso	Código numérico
Deshidrogenación catalítica - Pacol™	Unidad nº100
Hidrogenación catalítica selectiva - DeFine™	Unidad nº200
Alquilación - con HF o Detal™	Unidad nº300
Operaciones Unitarias de Separación	Unidad nº400
Transalquilación	Unidad nº500

De la misma manera, los equipos fueron clasificados acordes a sus unidades de proceso, utilizando la nomenclatura de Aspen HYSYS. En la Tabla 4 se ejemplifica los códigos de cada equipo.

Tabla 4: Equipos de proceso y sus códigos numéricos.

Unidad del Proceso	Equipos y códigos
Deshidrogenación catalítica - Pacol™	Bombas: P-100, P-101, etc. Válvulas: VLV-100, VLV-101, VLV-102, etc.
Hidrogenación catalítica selectiva - DeFine™	Compresores: C-200, C-201, C-202, etc. Vasos de separación: V-200, V-201, etc.
Alquilación - con HF o Detal™	Intercambiadores de calor: E-300, E-301, etc. Reactor: R-300.
Operaciones Unitarias de Separación	Columnas de destilación: V-400, V-401, V-402, etc.
Transalquilación	Bombas: P-500, P-501, P-502, etc. Reactor: R-500.

5.2.1. UNIDAD Nº100 - PROCESO PACOL™

La Figura 12 muestra el flujograma de la Unidad nº100. Los datos de conversión, temperatura y presión aquí presentados fueron referenciados anteriormente en el apartado 4, Estado del Arte.

Una corriente de make-up de n-parafinas C₁₀-C₁₃ almacenadas en el tanque V-100, es bombeada a la unidad Pacol™. Pasa primeramente por el intercambiador de calor E-100, donde es precalentada y posteriormente mezclada con la corriente de n-parafinas (NPF) de reciclo proveniente de la columna T-403. La corriente de n-parafinas se mezcla con una corriente de hidrógeno de reciclo (minimiza la coquización y mejora la estabilidad del catalizador) y pasa por el intercambiador de calor E-101, recuperando el calor de la carga que sale del reactor Pacol™, R-100. Entra en el horno de la unidad E-102, donde se vaporiza y alcanza la temperatura de la reacción de deshidrogenación de 400 a 500°C. La corriente se alimenta al reactor R-100 que opera a una presión entre 2 y 3 bares.

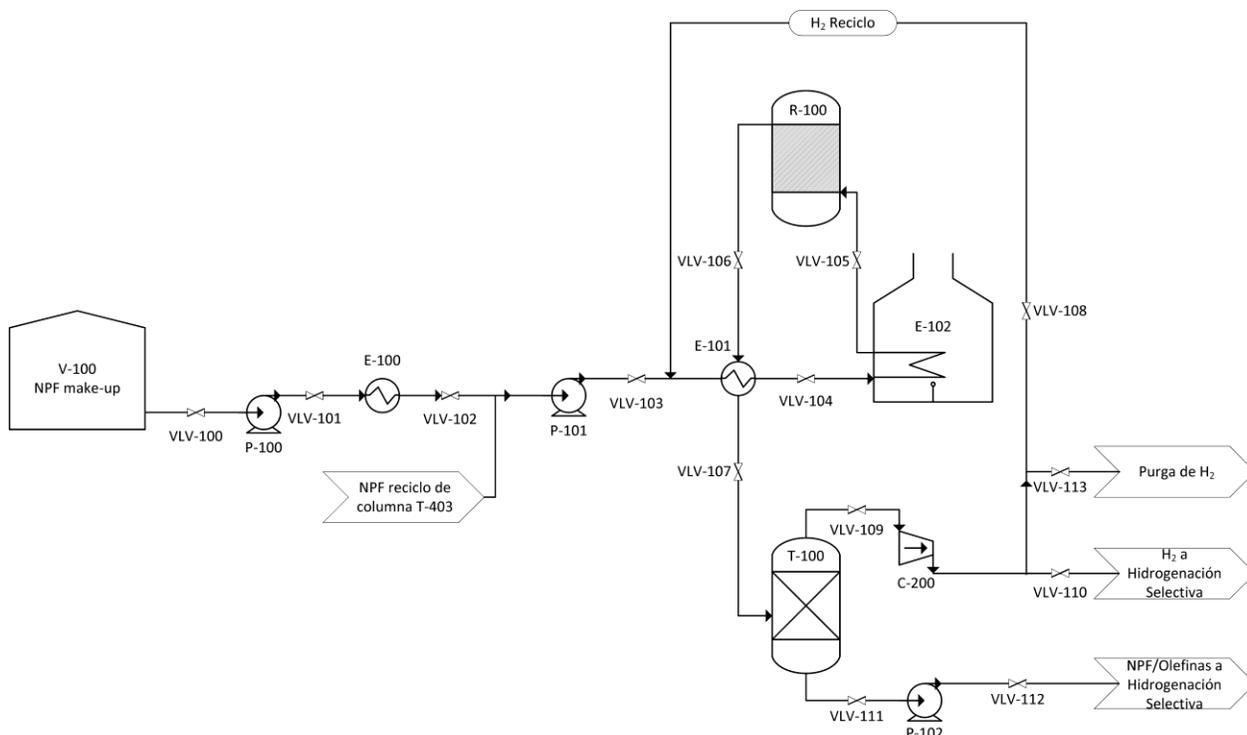


Figura 12: Diagrama de flujo de proceso para la unidad de deshidrogenación Pacol™.

Una vez finalizada la reacción en el reactor R-100, la mezcla efluente de la deshidrogenación, compuesta por n-parafinas no reaccionadas, olefinas (diolefinas y monoolefinas), hidrógeno e hidrocarburos ligeros, es enfriada al intercambiar calor con la corriente

entrante del horno E-102. Sigue a una columna *stripper*, T-100, donde la fase gaseosa se separa de la fase líquida. La mayor parte del hidrogeno se recircula a la unidad Pacol™. Otra parte es purgada, debido a que en el reactor se forman hidrocarburos ligeros, y se necesita mantener la pureza de H₂ en proporciones altas. Una tercera fracción de H₂ es enviada a la unidad n°200. La fracción líquida también se manda a esta unidad, bombeada por la bomba P-102.

5.2.2. UNIDAD N°200 - PROCESO DEFINE™

La fracción de H₂ que se envía a esta unidad es enfriada en el intercambiador E-200 y pasa por dos compresores, C-200 y C-201 hasta alcanzar la presión de operación de la reacción, superior a la presión del reactor Pacol™.

La fracción líquida, formada por las n-parafinas no reaccionadas, diolefinas y monoolefinas, es precalentada en el intercambiador E-202, y se mezcla con hidrógeno en cantidad casi estequiométrica. Alcanza la temperatura de la reacción de 120 a 180°C en el intercambiador E-203 y entran el reactor DeFine™, R-200. La reacción de hidrogenación selectiva presenta alta conversión, y para este proyecto fue considerada la conversión total. En la Figura 13 se muestra de forma simplificada el diagrama de flujo de proceso de la unidad de hidrogenación diseñada en este trabajo y clasificada como unidad n°200.

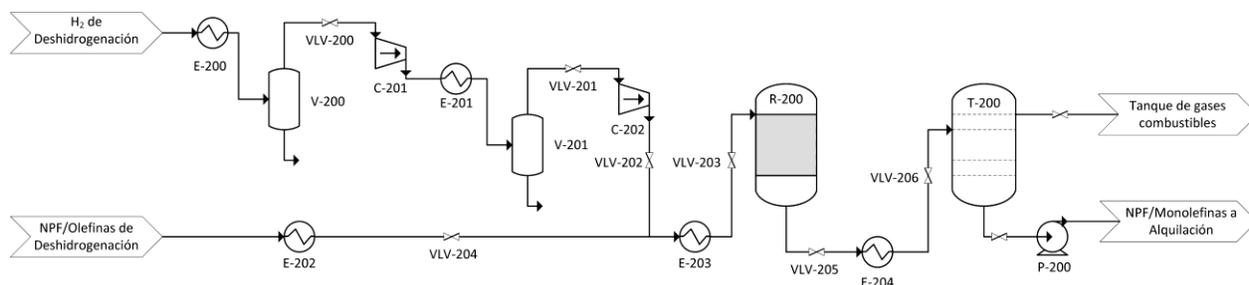


Figura 13: Diagrama de flujo de proceso para la unidad de hidrogenación selectiva DeFine™.

El efluente del reactor DeFine™, compuesto por n-parafinas no reaccionadas y monoolefinas, se envía a la *stripper* T-200 para remover los hidrocarburos ligeros disueltos y alguna pequeña fracción de H₂. Estos gases combustibles pueden ser usados para quema en hornos, como por ejemplo el E-102 de Pacol™. La mezcla líquida que sale por la cola es lo que va a alimentar la unidad de alquilación.

5.2.3. UNIDAD N°300 - ALQUILACIÓN

El diagrama de flujo de proceso propuesto representa la unidad de alquilación con catálisis homogénea por ácido fluorhídrico. Posteriormente, serán explicadas las diferencias de este flujograma para el de la alquilación en lecho catalítico sólido, Deta™.

5.2.4. UNIDAD Nº400 - OPERACIONES DE SEPARACIÓN

La fase orgánica del V-301 es enviada al tren de separación que empieza por la columna T-401. Esta columna tiene por objetivo separar todo el HF disuelto en la mezcla por la cabeza. Para ello, una fracción considerable de benceno también es separado por la cabeza para garantizar la eliminación total del HF. La corriente compuesta mayoritariamente por benceno, n-parafinas, LAB y ALP es separada por la cola.

La corriente de HF que sale por la cabeza de la columna T-400 y la corriente de benceno y HF que sale por la cabeza de la columna T-401 se mezclan y esto hace con que la concentración del HF sea más baja en la corriente resultante, evitando a su vez problemas de corrosión más acentuados. La corriente resultante es recirculada para el reactor R-300.

En la columna T-402, se separa el benceno por la cabeza, y esta corriente también es reciclada y alimentada al reactor R-300. Por la cola salen las n-parafinas, LAB y ALP. La columna T-403 es la responsable de separar la corriente de n-parafinas (NPF) que vuelve a la unidad de deshidrogenación Pacol™. Por la cola, salen el LAB y el ALP que son bombeados a la última columna, T-404. En esta columna se lleva a cabo la separación del LAB por la cabeza, que es almacenado en el tanque V-400, en cuanto que el subproducto ALP es separado por la cola.

En diagrama de flujo mostrado en la Figura 15 se encuentra la unidad de separación del proceso de alquilación con tecnología HF diseñada en este trabajo y clasificada como unidad nº400.

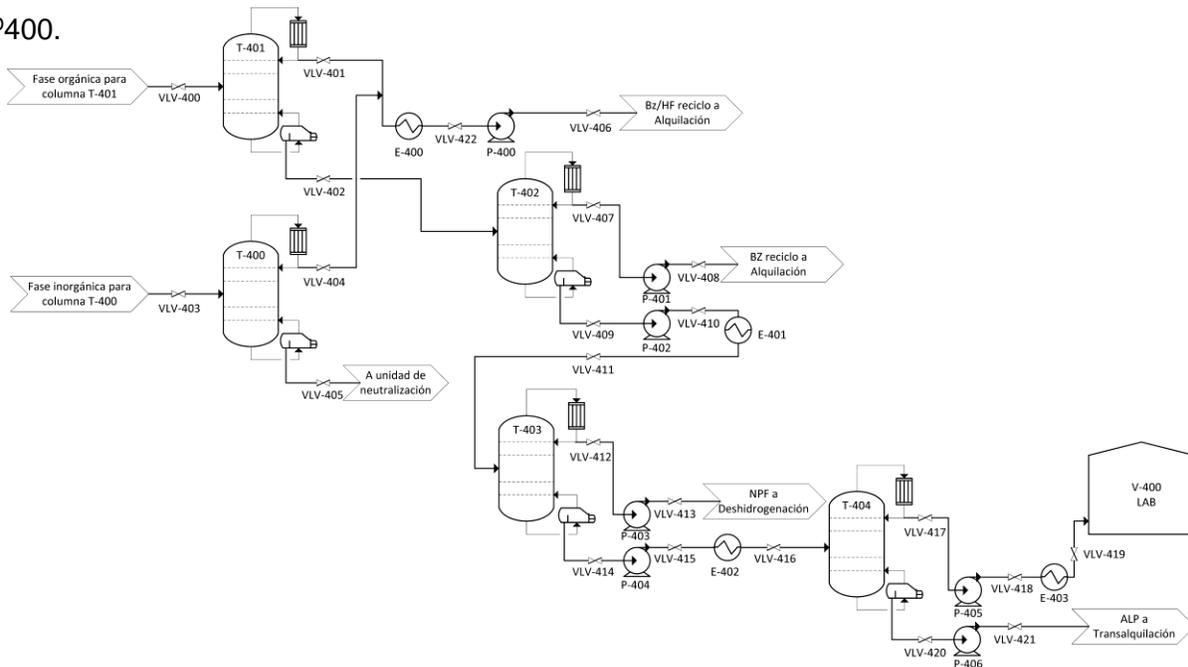


Figura 15: Diagrama de flujo de proceso de la unidad de separación con tecnología HF.

➤ DIFERENCIAS ENTRE ALQUILACIÓN CON HF Y PROCESO DETAL™

Para el proceso Detal™, algunos de los equipos usados en la catálisis homogénea son prescindibles. El separador V-301 a la salida del reactor se suprime, ya que el catalizador es sólido y está en un reactor de lecho fijo. El tren de columnas de destilación es muy similar al mostrado en la Figura 15, con la diferencia de que no hay columnas para la separación y recuperación del HF (T-400 y T-401). Asimismo, tal y como se dijo anteriormente, tampoco hay una unidad de neutralización de corrientes ácidas del proceso.

5.2.5. UNIDAD Nº500 - TRANSALQUILACIÓN

Una vez que el ALP es obtenido por la cola de la columna T-404, podrá seguir por dos rutas alternativas distintas:

➤ RUTA 1:

Esta es la ruta presente en las plantas de LAB que no presentan una unidad de transalquilación instalada. Tras la separación, el subproducto es enviado a un tanque, donde será almacenado y vendido principalmente como aceite lubricante, fluido térmico o aceite de transformadores (Deten Química S.A., 2018).

➤ RUTA 2:

Esta es la ruta de las plantas que presentan una unidad de transalquilación en su proceso, donde será convertido en LAB, un producto de alto valor añadido. Este proceso es muy utilizado cuando se desea convertir productos de bajo valor añadido en productos de alto valor añadido, y fue desarrollada por empresas como UOP y la ExxonMobil (Ali & et. al., 2005).

Por lo tanto, para el caso en que la Ruta 2 sea la seleccionada, el ALP separado por la cola de la columna T-404 sigue a la unidad de transalquilación, donde es bombeado por la P-406 y alcanza la presión de reacción de aproximadamente 35 bares. Una corriente de benceno de make-up es bombeada por la P-500 y mezclada con la corriente de reciclo de benceno en exceso del reactor de transalquilación R-500. La corriente de benceno finalmente se mezcla con la corriente de ALP, componiendo la carga del reactor. Esta corriente pasa por el intercambiador de calor E-500, donde alcanza la temperatura de reacción de aproximadamente 200°C.

El efluente del reactor entra en la columna T-500 que va a separar el benceno en exceso por la cabeza. Esta corriente se recircula a la entrada de la unidad nº500. El LAB generado y el ALP no reaccionado salen por la cola de la T-500 y son bombeados y alimentados a la columna T-404 de la unidad nº400, donde se va a separar el producto LAB por la cabeza y subproducto

ALP por la cola. La conversión de la reacción de transalquilación es de aproximadamente 90% con alta selectividad hacia el producto LAB.

En el diagrama de proceso de la *Figura 16* se encuentra la unidad de transalquilación diseñada en este trabajo y clasificada como área nº500, basada en la unidad de transalquilación del proceso Detal-Plus™.

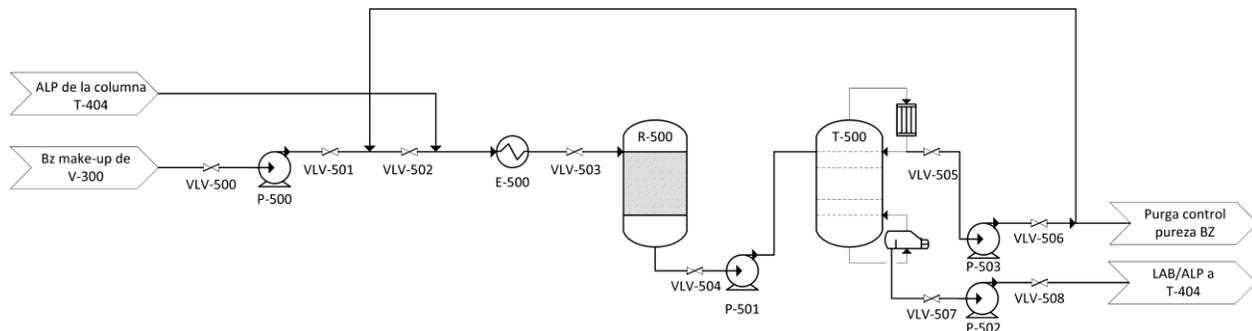


Figura 16: Diagrama de flujo de proceso adaptada para la unidad de transalquilación.

5.3. CAPACIDAD DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE LAB SIMULADA

En el apartado de Alcance del Proyecto se explicó que el proceso productivo había sido el de la empresa DETEN Química S.A. Por lo tanto, la capacidad de la planta simulada y evaluada también tuvo como base la capacidad de una de las subunidades de producción de la empresa, o sea, 130.000 toneladas anuales de LAB.

5.4. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN HYSYS

5.4.1. DATOS DE PROCESO

La revisión bibliográfica sobre el tema fue imprescindible a la hora de dar inicio a la simulación de proceso en Aspen HYSYS. Para la realización del balance másico, fueron tenidas en cuenta referencias bibliográficas para la obtención de datos como conversión, selectividad, razón molar, másica o volumétrica entre compuestos. Otros datos no pudieron ser divulgados en este trabajo porque son confidenciales y son de derecho de la empresa Deten Química S.A.

Las principales variables de proceso para poder llevar a cabo el balance de masa y, consecuentemente, la simulación del proceso, están recogidos en el Anexo 2.

5.4.2. SIMPLIFICACIONES Y CRITERIOS ADOPTADOS

Algunas simplificaciones fueron llevadas a cabo en la simulación del proceso en Aspen HYSYS. Son las siguientes:

- La generación de hidrocarburos ligeros en los procesos de deshidrogenación catalítica fue desestimada.
- Pérdidas de cargas en intercambiadores de calor y columnas de destilación fueron desestimadas.
- Dado que el objetivo principal del trabajo no era realizar una simulación rigurosa, la mayoría de los equipos fueron simulados usando un modelo simplificado (reactores tipo conversión, CRV, e intercambiadores de calor tipo *heater* y *cooler*). Las columnas, no obstante, fueron simuladas con el modelo riguroso.
- Aceite térmico (*hot oil*) en reboilers para corrientes a temperaturas mayores que 250°C.
- Vapor de baja, media y alta presión para intercambio de calor con corrientes a temperaturas menores que 100, 150 y 200°C respectivamente.
- Agua fría (*cooling water*) para los trabajos de enfriamiento en resfriadores y condensadores de las columnas de destilación.
- Las bombas y compresores de las cinco unidades son alimentados por corriente eléctrica.

5.4.3. ARQUITECTURA DE LA SIMULACIÓN Y PRINCIPALES EQUIPOS

En la simulación se utilizó una arquitectura de subdiagramas de flujos, para mantener el flujo de corrientes ordenado y fácilmente manejable. Los subdiagramas fueron llamados de Unidad nº100 Deshidrogenación, nº 200 Hidrogenación Selectiva, nº 300 Alquilación, nº 400 Separación y nº 500 Transalquilación, conforme se muestra en la Figura 7.

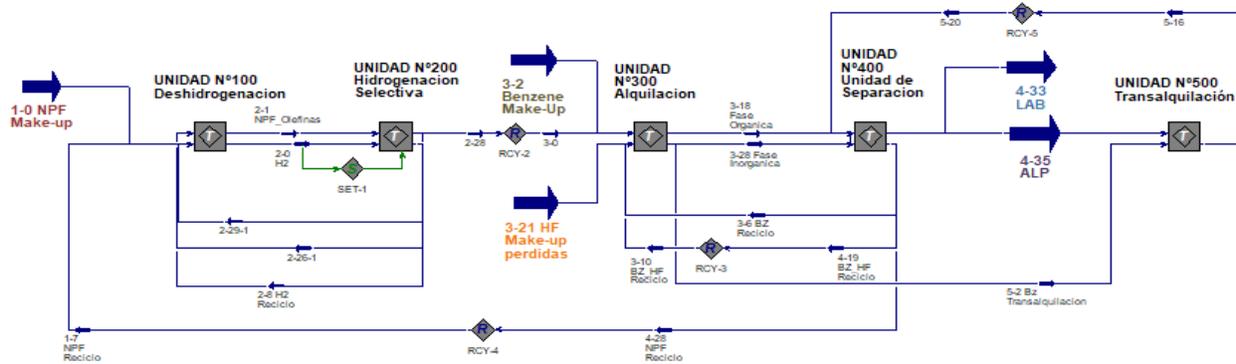


Figura 17: Arquitectura de subdiagramas de flujo para la simulación del proceso de producción del LAB.

Dentro del subdiagrama de la Unidad nº100, ejemplo en la *Figura 18* están los equipos simulados para el proceso de deshidrogenación, según el diagrama de flujo de proceso construido con el programa Microsoft Visio.

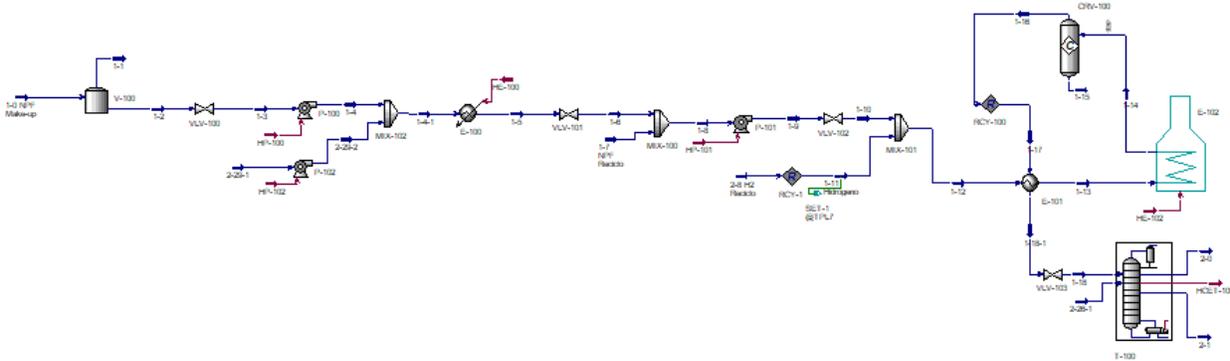


Figura 18: Subdiagrama de flujo de la Unidad nº100, PacoI™.

La cantidad de equipos principales, corrientes de materia y energía, y componentes trabajados en la simulación del presente proyecto encontrase listada en la Tabla 5 y totalizan 293 objetos simulados, incluyéndose los componentes de la base de datos del programa y otros que no existían y fueron añadidos como componentes hipotéticos.

Tabla 5: Equipos principales de la simulación y sus respectivas cantidades.

Tipo de equipo	Cantidad	Tipo de equipo	Cantidad
Bombas	19	Columna de Destilación	8
Compresores	3	Reactor	4
Intercambiadores de calor	19	Corrientes de masa	129
Tanque	3	Corrientes de energía	55
Horno	1	Componentes	52

5.4.4. EVALUACIÓN ECONÓMICA EN ASPEN HYSYS

El análisis económico desarrollado en este proyecto hizo uso del simulador de procesos Aspen HYSYS versión 9.0. haciendo uso de la licencia de la Universidad Autónoma de Madrid para estudiantes. Este programa presenta una herramienta llamada Economics, de donde se pueden obtener datos como el capital de inversión total (*Total Capital Cost*) y coste total de operaciones (*Total Operating Cost*). Cada uno de estos será detallado en la *Tabla 6* siguiente.

Tabla 6: Descripción de los costes estimados por Aspen HYSYS.

Costes	Descripción
Coste total de inversión <i>Total Capital Cost</i>	En <i>Aspen Economics</i> el coste total de inversión incluye los costes directos e indirectos. Dentro de los costes directos están los costes de equipos, instalación, tuberías, sistemas de instrumentación y control, pintura, aislamiento, cimentación, etc. Los costes indirectos incluyen los costes de ingeniería, construcción, puesta en marcha, contingencias, etc. Gracias al método de modelado volumétrico (<i>Volumetric Modeling</i>) utilizado para dimensionar y evaluar económicamente los equipos simulados, es posible realizar análisis más completos y con mayor precisión en las estimativas de costes de inversión de una planta.
Coste total de operaciones <i>Total Operating Cost</i>	En los costes de operación están comprendidos los costes de personal de operación y supervisión, servicios auxiliares (vapor, aceite térmico, aire comprimido, agua de enfriamiento, electricidad, etc.).

Los costes de materia prima fueron calculados por separado, teniendo en cuenta datos de mercado actualizados. Los costes de catalizadores fueron estimados según información de UOP en la página web de Oil & Gas Journal (Oil & Gas Journal, 2005). Con la densidad aparente de lecho, se llevó a cabo la estimación de masa de catalizador necesaria para cada reactor de lecho fijo (R-100, R-200, R-300 y R-500).

6. RESULTADOS

6.1. BALANCE DE MASA

En el Anexo 3 se puede encontrar los diagramas de bloques de los balances de masa. El primer diagrama muestra el de una unidad de producción de alquilbenceno lineal con catalizador homogéneo, HF. Estos datos fueron utilizados para la simulación en Aspen HYSYS. Para este, no fue considerada la unidad de transalquilación como parte del proceso. El balance para la tecnología DetaTM es el mismo que para la anterior, sin el compuesto HF.

Por otro lado, el segundo diagrama del citado anexo representa el balance másico de la unidad de producción con la unidad de transalquilación. A esta, se aplica la misma consideración mencionada en el párrafo anterior.

6.2. EVALUACIÓN ECONÓMICA

6.2.1. COSTES DE EQUIPOS Y COSTES OPERACIONALES

La evaluación económica del proceso estudiado se llevó a cabo considerando cuatro escenarios distintos que se diferencian por la ruta tecnológica. El primero y el segundo se corresponden con el proceso de producción de LAB usando como catalizador el HF. Son listadas cada una de las subunidades de proceso y, al final, el sumatorio de costes para cada una de las dos opciones: con o sin la unidad de transalquilación (U-500) instalada. De igual manera, se presentan los resultados para la tecnología Detal™. En la Tabla 7 se muestran los costes totales de equipos principales e instalación para cada caso.

Tabla 7: Resumen de costes de los principales equipos e instalación por subdiagramas de proceso y tecnología.

Unidad	Designación	Coste (USD)	
		Alquilación HF	Detal™
		Equipos + Instalación	Equipos + Instalación
U-100	Pacol	9,73	9,74
U-200	DeFine	45,32	45,32
U-300	Alquilación	7,31	3,50
U-400	Separación	29,06	25,73
U-500	Transalquilación	2,89	2,89
Coste con Transalquilación		94,31	87,18
Coste sin Transalquilación		91,42	84,29

En la unidad Pacol™ el equipo principal de mayor coste estimado fue el horno industrial. Este equipo corresponde al 28% del importe estimado para esta subunidad. La unidad de mayor valor económico es DeFine™. Allí están los tres compresores centrífugos de la planta.

Las dos unidades comentadas hasta ahora tienen el mismo coste para ambas rutas de producción. Lo que las diferencia es el proceso de alquilación y algunas columnas de destilación de la unidad de separación. Detal opera con un reactor de lecho fijo y presenta una reducción del 52% en los costes directos, cuando es comparado a la tecnología anterior.

Otro beneficio de eliminar el HF del proceso es con respecto al material de construcción de la unidad de alquilación. Se hace necesario el empleo de monel, una aleación muy resistente a la corrosión. Sin embargo, presenta un factor de coste de material cuatro veces mayor que el

del acero carbono. La tabla de factores de costes de distintos materiales puede ser consultada en el Anexo 4.

En la unidad de separación del proceso Detal™, las columnas de separación de HF son eliminadas. Esto se traduce en menores costes de operación total, que abarcan los servicios auxiliares, como se puede ver en la Tabla 8. Los resultados corresponden a 7884 horas de operación al año.

Tabla 8: Resumen de costes de servicio y operación por tecnología.

Coste (millones de USD/año)			
Alquilación HF			
Con transalquilación		Sin transalquilación	
Servicios	Operación	Servicios	Operación
7,87	13,77	7,82	11,79
Detal™			
Con transalquilación		Sin transalquilación	
Servicios	Operación	Servicios	Operación
7,34	12,84	7,28	10,97

6.2.2. COSTES TOTAL DE INVERSIÓN

En este apartado se presentan los costes de inversión mencionados en el capítulo de Metodología para cada uno de los escenarios planteados. Estos se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9: Costes de inversión por escenario.

Coste (millones de USD)	
Alquilación HF	
Con transalquilación	Sin transalquilación
372,45	363,64
Detal™	
Con transalquilación	Sin transalquilación
347,37	338,56

Estos Costes de Inversión total, se pueden desglosar en un Capital Fijo de Inversión Total y un Capital Circulante (*Working Capital*), de forma que este segundo es, aproximadamente un 18% del primero (KLM Technology Group, 2014).

A la vista de la tabla anterior, se deduce, que la tecnología Detal tiene menores costes de inversión que la previa tecnología con HF para cada uno de sus escenarios.

6.2.3. COSTES DE MATERIAS PRIMAS Y CATALIZADORES

En este apartado se enseñan los costes de materias primas para los cuatro casos estudiados. En la Tabla 10, se encuentran listadas las materias primas y sus costes para el proceso de alquilación que emplea el ácido fluorhídrico. Por supuesto que, para estos casos, no se está llevando en cuenta catalizador sólido en la alquilación. Solamente las masas de catalizador para los procesos de deshidrogenación, hidrogenación y transalquilación (cuando forma parte del proceso). En la Tabla 11 se muestran los costes para el proceso DetaI™.

Tabla 10: Resumen de costes de materias primas para proceso con catalizador HF con y sin transalquilación.

Alquilación con HF		Con Transalquilación		Sin Transalquilación	
Materia Prima	Coste unitario (USD/t)	Cantidad anual (t)	Coste (MM USD/año)	Cantidad anual (t)	Coste (MM USD/año)
n-Parafinas	700,00	92.873,5	65,01	92.873,5	65,01
Benceno	1,100.00	44.137,8	48,55	43.264,2	47,59
HF	122,00	233,4	0,03	233,4	0,03
Catalizadores	50.000,00	37,3	1,86	36,8	1,84
		Total	115,45	Total	114,47

Tabla 11: Resumen de costes de materias primas para proceso DetaI™ con y sin transalquilación.

DetaI™		Con Transalquilación		Sin Transalquilación	
Materia Prima	Coste unitario (USD/t)	Cantidad anual (t)	Coste (MM USD/año)	Cantidad anual (t)	Coste (MM USD/año)
n-Parafinas	700.00	92.873,5	65,01	92.873,5	65,01
Benceno	1,100.00	44.137,8	48,55	43.264,2	47,59
Catalizadores	50,000.00	62,89	3,14	62,37	3,12
		Total	116,70	Total	115,72

6.2.4. INGRESOS POR VENTAS

Para el cálculo de ingresos se ha supuesto un precio de venta del LAB de 1.950 USD/tonelada. Además, cabe recordar que en los escenarios con transalquilación se aumenta la producción de LAB en un 4,1%. Teniendo todo esto en cuenta, en Tabla 12 se presentan los ingresos por ventas anuales de LAB:

Tabla 12: Ingresos anuales por la venta del LAB.

Ingresos (millones de USD/año)	
Escenario 1	Escenario 2
263,98	253,50
Escenario 3	Escenario 4
263,98	253,50

6.2.5. FLUJO DE CAJA

Para el cálculo del flujo de caja simplificado, se han usado los valores de ingresos y gastos detallados anteriormente. En el Anexo 5 se recogen las tablas completas por cada escenario y periodo de tiempo. Se distinguen tres periodos de tiempo: una primera etapa de tres años de construcción en la que la planta no está produciendo, una segunda de 15 años en la que se ha tenido en cuenta la depreciación del coste de inversión inicial, y una última etapa, hasta completar los 25 años de funcionamiento teórico de la planta, en los que ya no se ha considerado el valor de la depreciación, por lo que los beneficios aumentan.

6.2.6. ÍNDICES DE RENTABILIDAD

A continuación, se presentan los tres índices de rentabilidad calculados a partir de los costes e ingresos detallados anteriormente.

El primero, el VAN (Valor Actual Neto), representa los ingresos generados por encima de la rentabilidad mínima exigida. La TIR (Tasa Interna de Rentabilidad) es aquella a la que el dinero remanente en un proyecto crece. Matemáticamente se define como la rentabilidad interna que hace que el VAN sea cero. Por último, el *Payback* (o tiempo de retorno) es el tiempo requerido para recuperar la inversión inicial. La Tabla 13 recoge los valores de estos indicadores para cada escenario.

Tabla 13: Indicadores de rentabilidad.

Escenario 1		Escenario 2	
VAN (MM USD)	115,60	VAN (MM USD)	97,50
TIR (%)	23,21	TIR (%)	22,14
Payback (años)	4,12	Payback (años)	4,29
Escenario 3		Escenario 4	
VAN (MM USD)	138,96	VAN (MM USD)	120,45
TIR (%)	25,47	TIR (%)	24,36
Payback (años)	3,80	Payback (años)	3,95

Cabe destacar que los escenarios en los que se usa la tecnología DetaI™ superan a los otros en los que no, y como la transquilación hace más eficiente cualquiera de los dos procesos.

6.3. EVALUACIÓN DE IMPACTOS MEDIOAMBIENTALES

En el apartado 5.3.1, Alcance de la evaluación de los impactos medioambientales, fueron presentados los indicadores medioambientales de los cuales se hablará en este estudio.

6.3.1. ECONOMÍA ATÓMICA

El resultado del indicador de economía atómica (AE) no va a diferenciar la tecnología empleada en el proceso. Mide la cantidad de reactivos que se incorporan al LAB, nuestro producto de interés, en la reacción a partir de los pesos moleculares de las materias primas y productos. Por lo tanto, la AE será el mismo valor tanto para el proceso de alquilación empleando HF como para DetalTM, como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14: Economía atómica de la reacción para la producción del LAB.

Pesos Moleculares		%AE
N-parafinas C ₁₀ -C ₁₃	164,00	99,1%
Benceno	78,11	
LAB	240,00	

El resultado de este indicador nos indica que el 99,1% de los reactivos son incorporados al producto deseado. La pequeña diferencia se da porque en la etapa de deshidrogenación, se forman las monoolefinas y se produce hidrogeno. Las monoolefinas son las que alquilan el benceno.

La eficiencia atómica es un parámetro derivado de la economía atómica, con la diferencia de que considera el rendimiento (ϵ) de la reacción y por eso es más realista. En otras palabras, es el resultado de la multiplicación de la economía atómica por el rendimiento de la reacción. La ecuación 4 es la que define el rendimiento calculado.

$$\epsilon = \frac{\text{Cantidad de producto obtenido}}{\text{Cantidad máxima obtenible}} = \frac{16489,1 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ de LAB obtenido}}{132665,0 \frac{\text{t}}{\text{h}} \text{ LAB obtenible}} = 0,124 \quad (4)$$

Por lo tanto, la eficiencia atómica correspondería a un 12,3%, cambiando de manera considerable nuestra percepción con respecto al proceso.

6.3.2. EFICIENCIA MÁSCA DE REACCIÓN

La eficiencia másica de reacción (RME) se va a diferenciar acorde a la tecnología de proceso empleada. Mide la masa de producto deseado formado a partir de la masa de reactivos alimentados. Para ello, se está teniendo en cuenta el exceso de benceno y también el rendimiento de la reacción con respecto al reactivo limitante, las n-parafinas. Los resultados pueden ser vistos en la Tabla 15.

Tabla 15: Eficiencia másica de reacción para la producción del LAB.

Sin unidad de transalquilación instalada (Escenarios 2 y 4)		
Masa en kg/h de reactivos y productos		%RME
N-parafinas C ₁₀ -C ₁₃	90618,9	10,8%
Benceno	62342,3	
LAB	16489,1	
Con unidad de transalquilación instalada (Escenarios 1 y 3)		
Masa en kg/h de reactivos y productos		%RME
N-parafinas C ₁₀ -C ₁₃	90618,9	11,1%
Benceno	63610,6	
LAB	17170,7	

La eficiencia másica de reacción nos permite obtener importantes conclusiones con respecto al proceso. La unidad de transalquilación demanda un 2% más de benceno de lo que correspondería al proceso sin esta. Pero, este pequeño incremento se traduce en un 4% más de LAB, producido a partir de la conversión del 90% del subproducto ALP alimentado al reactor de esta unidad.

6.3.3. FACTOR MEDIOAMBIENTAL

El factor medioambiental, conocido como factor E nos va a dar la percepción de la cantidad de residuos producidos en un proceso por cantidad de producto deseado obtenido. Conforme lo establecido en el apartado de alcances de la evaluación ambiental, además de los residuos derivados de la neutralización por pérdidas de HF en el proceso, también se va a tener en cuenta la producción del subproducto ALP. Esta decisión permitirá realizar una comparación (Tabla 16) de los cuatro escenarios, ya que en el proceso DetaTM no se produce residuo de neutralización y tampoco lo hace la unidad de transalquilación.

Tabla 16: Factor medioambiental E del proceso de producción del LAB.

Escenario 1			Escenario 3		
Masa en t/año de producto y residuos		Factor E	Masa en t/año de producto y residuos		Factor E
LAB	135373,9	0,015	LAB	135373,9	0,006
ALP	874,1		ALP	874,1	
Residuo de neutralización	1103,3*		Residuo de neutralización	0,0	
Escenario 2			Escenario 4		
Masa en t/año de producto y residuos		Factor E	Masa en t/año de producto y residuos		Factor E
LAB	130000,0	0,047	LAB	130000,0	0,038
ALP	5000,0		ALP	5000,0	
Residuo de neutralización	1103,3*		Residuo de neutralización	0,0	

*El caudal de n-parafinas en la fracción inorgánica (HF) fue estimada en un 0,15% del caudal total de n-parafinas en el proceso. A este valor se suma el caudal de efluentes de la neutralización del HF perdido en el proceso, mediante uso de hidróxido de potasio, que son el fluoruro de potasio (KF) y agua. Las pérdidas de HF corresponden a un 0,003% de todo HF alimentado al proceso.

6.3.4. COCIENTE AMBIENTAL

La evaluación del ALP como residuo en este proyecto se lleva a cabo para poder valorar las ventajas de la presencia o no de una unidad de transalquilación en el proceso. De este modo, no hay necesidad de remarcar ninguna característica tóxica, o cualquiera que no sea ambientalmente amigable.

Sin embargo, el residuo de neutralización no presenta ningún tipo de valor añadido para este proceso. Además, el fluoruro de potasio, sal producido en la neutralización, por ejemplo, es tóxico a la salud humana y también es un contaminante para los organismos acuáticos (ver Anexo 6). Es por ello por lo que, se adopta un cociente Q arbitrario para diferenciar la intensidad del impacto medioambiental de los residuos valorados aquí. Los resultados para el cociente medioambiental son exhibidos en la Tabla 17.

Tabla 17: Cociente medioambiental QE estimado para el proceso de producción del LAB.

	Factor E	Q	QE
Escenario 1	0,015	100	1,461
Escenario 2	0,047	100	4,695
Escenario 3	0,006	1	0,006
Escenario 4	0,038	1	0,038

6.3.5. EMISIONES DE CO₂

Las emisiones de dióxido de carbono tratadas en este apartado son aquellas originadas a partir de los servicios auxiliares. Son las emisiones generadas para producir la electricidad que alimenta las bombas y compresores, el vapor y aceite térmico alimentados a reboilers e intercambiadores de calor a la temperatura de proceso, el enfriamiento del agua para que pueda recircular en el proceso, etc.

Sus valores fueron estimados en Aspen HYSYS para los distintos escenarios. Para ello, se habilita una función en Process Utility Manager, llamada Green House Gas Emissions para calcular las emisiones de CO₂ generadas por los servicios en el proceso. Fueron adoptados los factores de emisión de CO₂ de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, US-EPA Rule E9-5711, creados para el seguimiento y la notificación de las emisiones de gases de efecto invernadero (EPA, 2009). En la Tabla 18 se exponen las emisiones de CO₂ en toneladas por hora de operación y también las toneladas de CO₂ por tonelada de LAB producido.

Tabla 18: Emisiones de CO₂ para los equipos principales diferentes rutas de proceso de producción del LAB.

Tipo de Servicio	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3	Escenario 4
Emisiones de CO ₂ por <i>hot utility</i> * (t/h)	11,74	11,67	7,75	7,69
Emisiones de CO ₂ por <i>cold utility</i> * (t/h)	10,37	10,32	8,73	8,69
ton CO ₂ <i>hot utility</i> / ton LAB	0,68	0,71	0,45	0,47
ton CO ₂ <i>cold utility</i> / ton LAB	0,60	0,63	0,51	0,53

* En *hot utility* se incluyen los servicios de vapor de baja, media y alta presión, aceite térmico, y electricidad. En *cold utility* se incluye el servicio de agua de enfriamiento.

Las emisiones de CO₂ por *hot utility* presentan valores superiores para ambos escenarios de alquiler con HF. Esto se debe principalmente al mayor número de operaciones unitarias cuando comparados a los dos escenarios del proceso Detal™. Conforme mencionado en la descripción del proceso simulado, la alquiler con HF exige la instalación del vaso separador de fases V-301 y dos columnas de destilación para la separación del HF, y esto hace con que el coste de servicios sea superior al de la segunda tecnología.

Los resultados de las emisiones de CO₂ por tonelada de LAB producido nos enseñan otra gran desventaja del proceso de alquiler por HF. Para ambos servicios, esta ruta tecnológica presenta valores superiores a los de la tecnología que utiliza catalizador sólido. Asimismo, la transalquilación aumenta el rendimiento global del proceso y esto determina la disminución de los cocientes resultantes.

7. CONCLUSIONES

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo del presente proyecto es crear un procedimiento para analizar y valorar las diferentes rutas tecnológicas de un proceso de forma conjunta y con las herramientas de diseño asistido por ordenador, desde una perspectiva económica y medioambiental. Durante el desarrollo de este, se han presentado cuatro escenarios diferentes, uno para cada una de las rutas tecnológicas del proceso de fabricación del LAB.

Económicamente hablando, se ha comprobado cómo, en cada uno de los indicadores de rentabilidad propuestos, el proceso Detal™ es más eficiente que el tradicional de HF. Además, la presencia de la unidad de transalquilación también mejora la eficiencia económica del proceso. En concreto, atendiendo al VAN, se observa que el proceso de fabricación con HF de LAB con unidad de transalquilación (escenario 1) es un 18,6% superior respecto al mismo sin dicha unidad (escenario 2). Además, usando el proceso Detal™ (escenario 4) y Detal-Plus™ (escenario 3) dicho indicador de rentabilidad aumenta un 23,5% y un 42,5%, respectivamente. Unas

conclusiones similares pueden extraerse mirando cualquiera los otros dos indicadores económicos.

En cuanto a sus impactos ambientales, se puede inferir que cuando hay una unidad de transalquilación en el proceso, existe una reducción del 83% en la generación de residuos, en este caso del subproducto ALP. Sin embargo, los residuos de neutralización permanecen constantes. Por otro lado, cuando se comparan los factores E del proceso de alquilación con HF y DetalTM, se observa como disminuye un 18% para el proceso DetalTM sin unidad de transalquilación, y un 56% para este mismo proceso con la unidad de transalquilación, comparados a los respectivos factores medioambientales del proceso de producción del LAB que emplea la catálisis homogénea. Asimismo, las emisiones de CO₂ y la generación de residuos del proceso Detal-PlusTM se reducen un 28% y un 87% respectivamente cuando son comparados a la alquilación con HF sin valorización del subproducto.

Por tanto, como conclusión final cabe destacar que la metodología utilizada en el presente proyecto se ha demostrado como válida para discriminar entre las diferentes alternativas de un proceso dado. Es decir, se ha conseguido un procedimiento que integra los estudios de los aspectos económicos y medioambientales de distintas rutas tecnológicas para, finalmente, seleccionar la más viable de las diferentes opciones evaluadas.

8. BIBLIOGRAFÍA

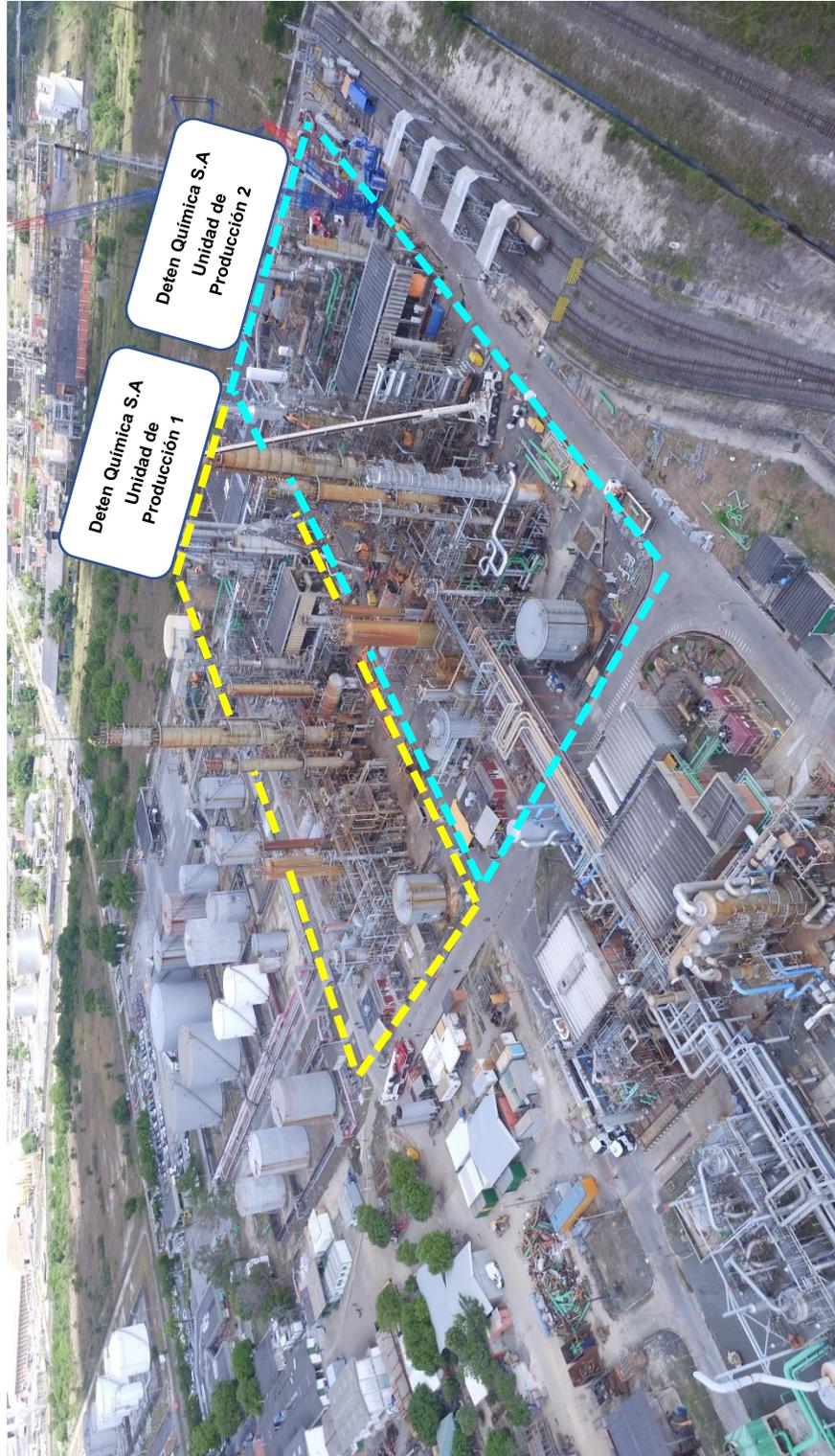
- Ali, A. M., & et. al. (2005). Transalkylation of heavy aromatics for enhanced xylene production: effect of metal type and concentration of the C9 conversion and xylene selectivity. *Proceedings of 15th Saudi-Japan Joint Symposium*. Arabia Saudita.
- Almeida, J. L., Dufaux, M., Taarit, B. Y., & Naccache, C. (1994). Linear alkylbenzene. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, págs. 675-694.
- American Chemical Society, A. (2018). *12 Principles of Green Chemistry*. Obtenido de ACS Chemistry for Life: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-engineering.html>
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.
- Aslam, W., Siddiqui, M. B., Jermy, B., & Aitani, A. (2014). Selective synthesis of linear alkylbenzene by alkylation of benzene with 1-dodecene over desilicated zeolites. *Catalysis Today*, 187–197.
- Cahn, A. (1993). *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives*. Montreux: Champaign, Ill. : AOCS Press.
- Cámara de Comercio de El Campo de Gibraltar. (2018). *CEPSA Química Puente Mayorga*. Obtenido de Catálogo Industrial de la Bahía de Algeciras: <http://www.industrialalgecirasbay.com/es/recurso/cepsa-quimica-puente-mayorga>
- Cepsa. (2018). *Cepsa instalará la tecnología Detal en su planta química de San Roque y aumentará un 25% su capacidad*. Obtenido de Cepsa: https://www.cepsa.com/stfls/corporativo/FICHEROS/NOTAS_DE_PRENSA/NP%20Reva mping%20Puente%20Mayorga27.pdf
- Cepsa. (2018). *Productos y servicios*. Obtenido de Cepsa: <https://www.cepsa.es/es/empresa/productos%E2%80%93quimicos/plantas%E2%80%93de%E2%80%93produccion>
- Chauvel, A., & Lefebvre, G. (1989). *Petrochemical Processes. Technical and Economic Characteristics*. Paris: Editions Technip.
- Deten Química S.A. (2018). *Ficha de Informações de segurança de produto químico: Alquilado Pesado*. Obtenido de Deten Química S.A.: <http://www.deten.com.br/info/detalp-360>

-
- Deten Química S.A. (2018). *Producto DETLAS 320*. Obtenido de Deten Química S.A.: <http://www.deten.com.br/info/detlas-320>
- Detrick, K. A., Himes, J. F., Meister, J. M., Nowak, F.-M., & Bozzano, A. (2004). UOP HF Alkylation Technology and Linear Alkylbenzene (LAB) Manufacture. En *Handbook of petroleum refining processes* (págs. 37-71). Estados Unidos: McGraw-Hill.
- Dicks, A. P. (2018). Teaching reaction efficiency through the lens of green chemistry: Should students focus on the yield, or the process? *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 27–31.
- Dicks, A. P., & Hent, A. (2015). Atom Economy and Reaction Mass Efficiency. En A. P. Dicks, & A. Hent, *Green Chemistry Metrics* (págs. 17-39). Springer International Publishing.
- Elías, S. G. (2014). *Estudio comparativo de la formación de subproductos pesados en la obtención de lineal alquilbenceno en catálisis heterogénea*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Engineers, N. (2013). *The Complete Technology Book on Detergents, 2a edición revisada*. Delhi: Niir Project Consultancy Services.
- EPA, E. (2009). *Mandatory Reporting of Greenhouse Gases; Proposed Rules*. Obtenido de Government Publishing Office: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2009-04-10/pdf/E9-5711.pdf>
- Honeywell International Inc. (2018). *Detergents*. Obtenido de Honeywell UOP: <https://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/detergents/#nolefin-production>
- Honeywell International Inc. (2018). *UOP Molex™ Process for n-Paraffin Production*. Obtenido de Honeywell UOP: <https://www.uop.com/nparraffin-molex/>
- Johnson, J. A. (2004). UOP Sorbex family of technologies. En *Handbook of petroleum refining processes* (págs. 531-537). Estados Unidos: McGraw-Hill.
- KLM Technology Group. (Junio de 2014). *KLM Technology Group*. Obtenido de General Process Plant Estimating (Engineering Desing Guideline): www.klmtechgroup.com
- Kocal, J. A., Vora, B. V., & Imai, T. (2001). Production of linear alkylbenzenes. *Applied Catalysis A: General* 221, págs. 295–301.
- Oil & Gas Journal. (2005). *Catalyst prices, demand on the rise*. Obtenido de Oil & Gas Journal: <https://www.ogj.com/articles/print/volume-103/issue-39/special-report/catalyst-prices-demand-on-the-rise.html>
-

- Peterson, G. A. (2011). *New UOP/CEPSA Detal-Plus™ Process Technology for the Production of Linear Alkylbenzene (LAB)*. Obtenido de Honeywell UOP: <https://www.uop.com/new-uopcepsa-detal-plus-process-technology-for-the-production-of-linear-alkylbenzene-lab/>
- Pujadó, P. R. (2004). UOP PACOL dehydrogenation process. En *Handbook of petroleum refining processes* (págs. 295-303). Des Plaines: McGraw-Hill.
- Ramos, C. C. (2017). *Diseño y control de un proceso de producción de cumeno*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Sheldon, R. A. (2000). Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure and Applied Chemistry*, 1233–1246.
- Sheldon, R. A. (2017). The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability. *The Royal Society of Chemistry*, 18-43.
- Tobiszewski, M., Marć, M., Gałuszka, A., & Namieśnik, J. (2015). Green Chemistry Metrics with Special Reference to Green Analytical Chemistry. *Molecules*, 10928-10946.
- UOP. (2018). *Energy Efficient Plant Designs*. Obtenido de Honeywell UOP: https://www.uop.com/wp-content/uploads/2014/02/Linear_Alkylbenzene_6035-1-high.pdf

9. ANEXO 1

- Fotografía de la planta de producción de LAB de Deten Química en Camaçari, Brasil.



10. ANEXO 2

- Datos necesarios para llevar a cabo la simulación del proceso de producción del LAB.

Dato de referencia bibliográfica	Valor
Capacidad de la planta	130.000 t/año
Horas de operación/año	$Horas\ de\ operación\ anuales = 365 * 24 * 0,9 = 7884\ horas/año$
Días de operación/año	$Días\ de\ operación\ anuales = \frac{7884}{24} = 328,5\ días/año$
Producción tonelada LAB/día	$\frac{toneladas\ LAB}{día} = \frac{130000}{328,5} = 395,7\ t\ LAB/día$
Producción tonelada LAB/hora	$\frac{toneladas\ LAB}{hora} = \frac{395,7}{24} = 16,5\ t\ LAB/h$
Composición en masa de las n-parafinas ¹	n-C ₉ = 1% n-C ₁₀ = 15% n-C ₁₁ = 30% n-C ₁₂ = 30% n-C ₁₃ = 20% n-C ₁₄ = 4%
Composición en masa del LAB ²	n-Nonyl-BZ = 1% n-Decyl-BZ = 15% n-Undecyl-BZ = 31% n-Dodecyl-BZ = 32% n-Tridecyl-BZ = 21%
Composición en masa del ALP ³	1,4-Dinonylbenzene* = 1% 1,4-Didecylbenzene* = 15% 1,2-Diundecylbenzene* = 31% 1,4-Didodecylbenzene* = 32% 1,2-Ditridecylbenzene* = 21%
Paquete termodinámico	Peng-Robinson para trabajo general con hidrocarburos General NRTL-Ideal para trabajo con HF
Condiciones de operación Pacol™	Temperatura = 400 a 500°C Presión = 2 a 3 bares
Conversión en Pacol™	12-14% (selectividad a monolefinas del 90%)
Condiciones de operación DeFine™	Temperatura = 120 a 180°C Presión > 3 bares
Conversión en DeFine™	Total - 100%
Condiciones de operación Alquilación HF	Temperatura = 50°C a 60°C Presión < 30 bares
Conversión en Alquilación HF	90%
HF/Hidrocarburos (volumen)	1:1
Benceno/Olefina (molar)	10:1
Condiciones de operación DetaI™	Temperatura = 140°C Presión = 20 bares
Conversión en DetaI™	>90%
Condiciones de operación Transalquilación	Temperatura = 200°C Presión = 35 bares
Conversión en Transalquilación	90%
Benceno/ALP (masa)	2:1

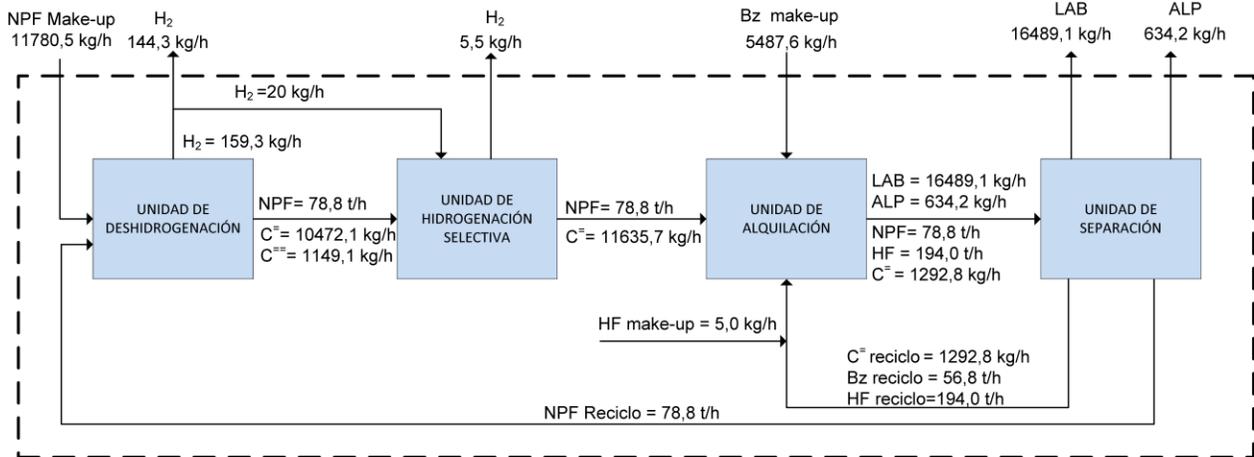
¹Composición media estimada con base en datos de una planta real.

²Composición del LAB a la salida de la unidad n°400 (Operaciones de separación).

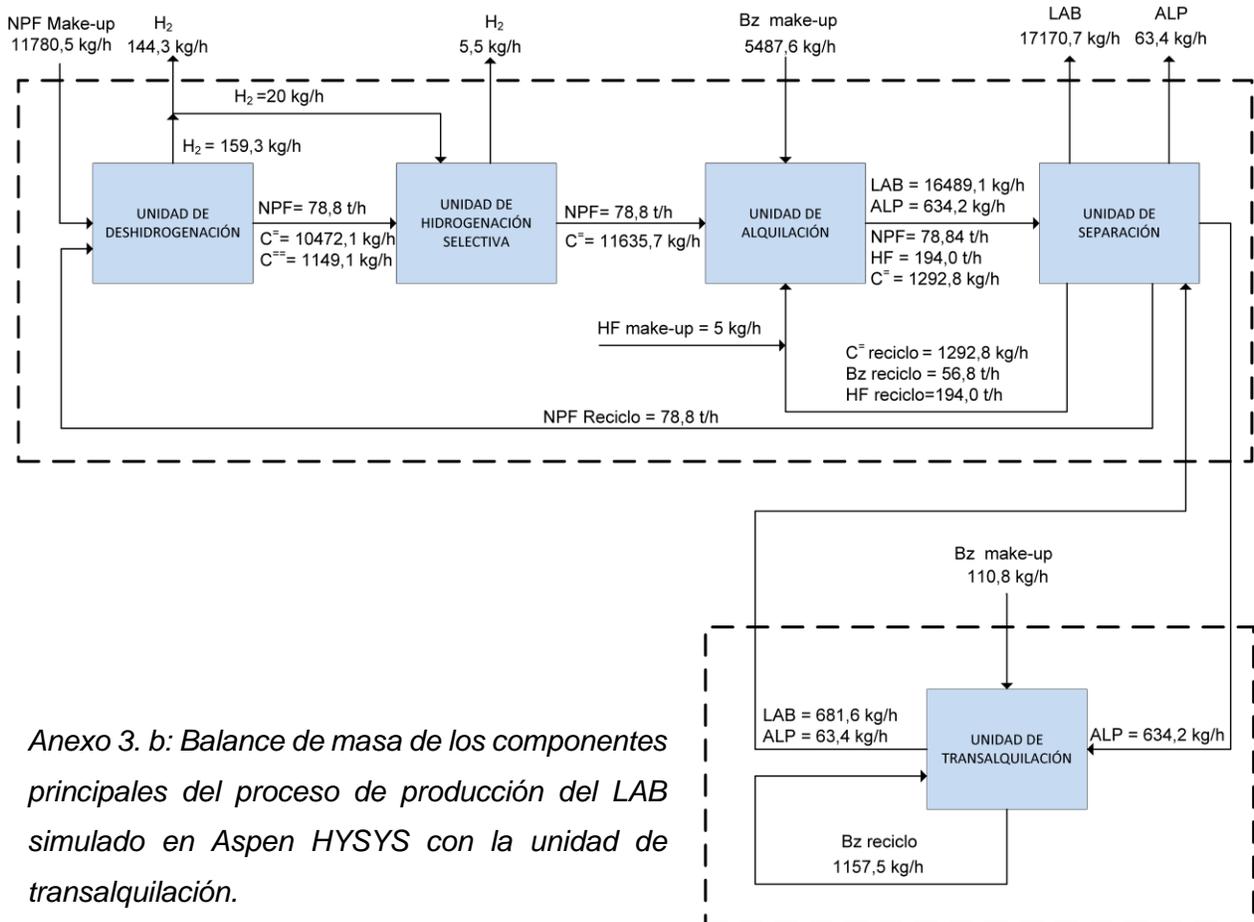
³Composición del ALP a la salida de la unidad n°400 (Operaciones de separación).

*Compuestos creados hipotéticamente con base en PubChem (Open Chemistry Database).

11. ANEXO 3



Anexo 3. a: Balance de masa de los componentes principales del proceso de producción del LAB simulado en Aspen HYSYS sin unidad de transalquilación.



Anexo 3. b: Balance de masa de los componentes principales del proceso de producción del LAB simulado en Aspen HYSYS con la unidad de transalquilación.

12. ANEXO 4

- Factores típicos de corrección de costes de capital para materiales en la construcción de equipos obtenidos del libro Chemical Process Design Integration (Smith, 2005).

Material	Factor de corrección (F _M)
Acero Carbono	1,0
Aluminio	1,3
Acero Inoxidable (bajas temperaturas)	2,4
Acero Inoxidable (altas temperaturas)	3,4
Hastelloy C	3,6
Monel	4,1
Níquel y Inconel	4,4
Titanio	5,8

13. ANEXO 5

- Flujo de caja para el **Escenario 1** del estudio económico.

Variable	Relación	Valor (US\$)
Capital Fijo de Inversión (CFI)	IT / 1.18	\$ 316,979,578.13
Capital Circulante (CC)	18% del CFI	\$ 55,471,426.17
Inversión Total (IT)	CFI + CC	\$ 372,451,004.30
Depreciación (15 años)	IT/15	\$ 24,830,066.95

Flujo de Caixa			
Item	Años -2 al 0	Años 1 al 15 (USD)	A partir del año 16 (USD)
Ventas	\$ -	\$ 263,978,908	\$ 263,978,908
Costes de producción	-	\$ 129,227,643	\$ 129,227,643
Beneficio Bruto		\$ 134,751,264	\$ 134,751,264
Depreciación	-	\$ 24,830,067	\$ -
Beneficio neto antes de impuestos (BNAI)		\$ 109,921,197	\$ 134,751,264
Impuestos	-	\$ 32,976,359	\$ 40,425,379
Beneficio Neto Después de Impuestos (BNDI)		\$ 76,944,838	\$ 94,325,885
Inversión Total	\$ 372,451,004.30	\$ -	\$ -
Flujo de Caixa	-\$ 316,979,578.13	\$ 76,944,838	\$ 94,325,885

Indicadores de Rentabilidad	
VAN (USD)	\$115,604,667.05
TIR (%)	23.21%
Payback (años)	4.12

➤ Flujo de caja para el **Escenario 2** del estudio económico.

Variable	Relación	Valor (US\$)
Capital Fijo de Inversión (CFI)	IT / 1.18	\$ 309,478,128.75
Capital Circulante (CC)	18% del CFI	\$ 54,158,672.53
Inversión Total (IT)	CFI + CC	\$ 363,636,801.28
Depreciación (15 años)	IT/15	\$ 24,242,453.42

Flujo de Caixa			
Ítem	Años -2 al 0	Años 1 al 15 (USD)	A partir del año 16 (USD)
Ventas	\$ -	\$ 253,500,000	\$ 253,500,000
Costes de producción	-	\$ 126,254,843	\$ 126,254,843
Beneficio Bruto		\$ 127,245,157	\$ 127,245,157
Depreciación	-	\$ 24,242,453	\$ -
Beneficio neto antes de impuestos (BNAI)		\$ 103,002,704	\$ 127,245,157
Impuestos	-	\$ 30,900,811	\$ 38,173,547
Beneficio Neto Después de Impuestos (BNDI)	-	\$ 72,101,893	\$ 89,071,610
Inversión Total	\$ 363,636,801.28	\$ -	\$ -
Flujo de Caixa	-\$ 309,478,128.75	\$ 72,101,893	\$ 89,071,610

Cálculos de Rentabilidad	
VAN (USD)	\$97,502,888.80
TIR (%)	22.14%
Payback (años)	4.29

➤ Flujo de caja para el **Escenario 3** del estudio económico.

Variable	Relación	Valor (US\$)
Capital Fijo de Inversión (CFI)	IT / 1.18	\$ 295,634,902.50
Capital Circulante (CC)	18% del CFI	\$ 51,736,107.94
Inversión Total (IT)	CFI + CC	\$ 347,371,010.44
Depreciación (15 años)	IT/15	\$ 23,158,067.36

Flujo de Caixa			
Ítem	Años -2 al 0	Años 1 al 15 (USD)	A partir del año 16 (USD)
Ventas	\$ -	\$ 263,978,908	\$ 263,978,908
Costes de producción	-	\$ 129,551,453	\$ 129,551,453
Beneficio Bruto		\$ 134,427,455	\$ 134,427,455
Depreciación	-	\$ 23,158,067	\$ -
Beneficio neto antes de impuestos (BNAI)		\$ 111,269,387	\$ 134,427,455
Impuestos	-	\$ 33,380,816	\$ 40,328,236
Beneficio Neto Después de Impuestos (BNDI)	-	\$ 77,888,571	\$ 94,099,218
Inversión Total	\$ 347,371,010.44	\$ -	\$ -
Flujo de Caixa	-\$ 295,634,902.50	\$ 77,888,571	\$ 94,099,218

Cálculos de Rentabilidad	
VAN (USD)	\$138,963,825.90
TIR (%)	25.47%
Payback (años)	3.80

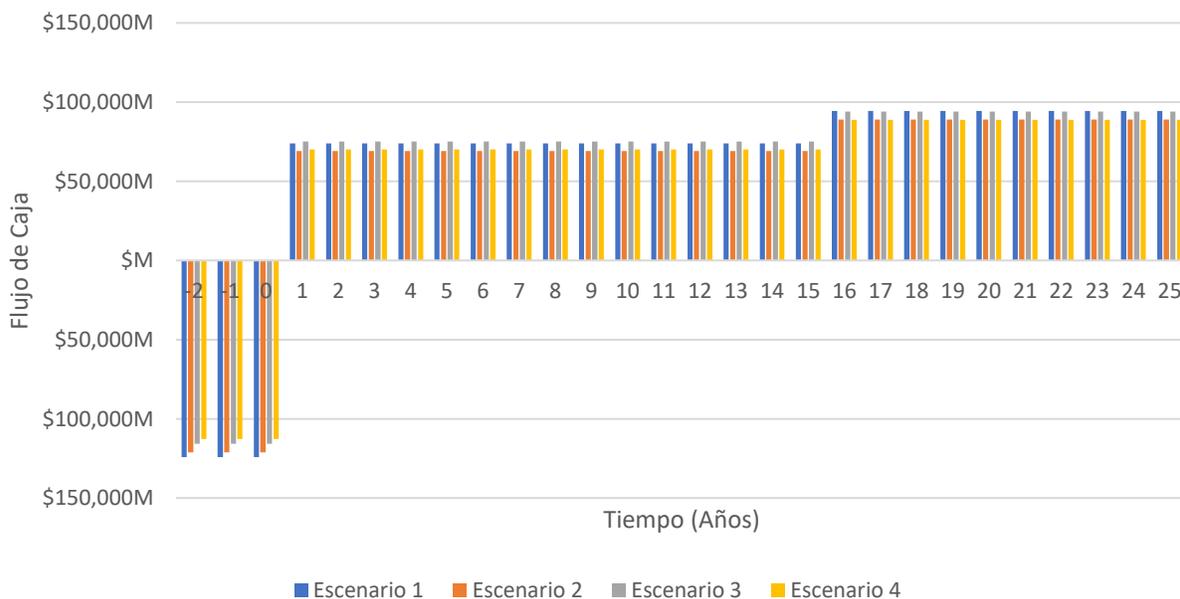
➤ Flujo de caja para el **Escenario 4** del estudio económico.

Variable	Relación	Valor (US\$)
Capital Fijo de Inversión (CFI)	IT / 1.18	\$ 288,133,453.13
Capital Circulante (CC)	18% del CFI	\$ 50,423,354.30
Inversión Total (IT)	CFI + CC	\$ 338,556,807.42
Depreciación (15 años)	IT/15	\$ 22,570,453.83

Flujo de Caixa			
Item	Años -2 al 0	Años 1 al 15 (USD)	A partir del año 16 (USD)
Ventas	\$ -	\$ 253,500,000	\$ 253,500,000
Costes de producción	-	\$ 126,693,128	\$ 126,693,128
Beneficio Bruto		\$ 126,806,872	\$ 126,806,872
Depreciación	-	\$ 22,570,454	\$ -
Beneficio neto antes de impuestos (BNAI)		\$ 104,236,418	\$ 126,806,872
Impuestos	-	\$ 31,270,925	\$ 38,042,061
Beneficio Neto Después de Impuestos (BNDI)	-	\$ 72,965,492	\$ 88,764,810
Inversión Total	\$ 338,556,807.42	\$ -	\$ -
Flujo de Caixa	-\$ 288,133,453.13	\$ 72,965,492	\$ 88,764,810

Cálculos de Rentabilidad	
VAN (USD)	\$120,454,596.19
TIR (%)	24.36%
Payback (años)	3.95

➤ Comparación gráfica de los flujos de caja de los cuatro escenarios estudiados.



14. ANEXO 6

- Ficha de datos de seguridad del fluoruro de potasio.

ficha de datos de seguridad

conforme al Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH) modificado por 453/2010/UE



Potasio fluoruro ≥99 %, p.a.

número de artículo: CN83

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado según el Reglamento (CE) no 1272/2008 (CLP)

Palabra de advertencia Peligro

Pictogramas



Indicaciones de peligro

H301+H311+H331 Tóxico en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación.
 H318 Provoca lesiones oculares graves.

ficha de datos de seguridad

conforme al Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH) modificado por 453/2010/UE



Potasio fluoruro ≥99 %, p.a.

número de artículo: CN83

DNEL/DMEL/PNEC pertinentes y otros niveles umbrales

• valores relativos a la salud humana

Efecto	Niveles umbrales	Objetivo de protección, vía de exposición	Utilizado en	Tiempo de exposición
DNEL	0,36 mg/kg	humana, cutánea	trabajadore (industriale)	agudo - efectos sistémicos
DNEL	2,5 mg/m ³	humana, por inhalación	trabajadore (industriale)	agudo - efectos sistémicos
DNEL	2,5 mg/m ³	humana, por inhalación	trabajadore (industriale)	crónico - efectos locales
DNEL	0,36 mg/kg	humana, cutánea	trabajadore (industriale)	crónico - efectos sistémicos

• valores medioambientales

Efecto	Niveles umbrales	Compartimiento ambiental	Tiempo de exposición
PNEC	0,88 mg/l	agua dulce	corto plazo (ocasión única)
PNEC	51 mg/l	depuradora de aguas residuales (STP)	corto plazo (ocasión única)
PNEC	12 mg/kg	suelo	corto plazo (ocasión única)