



# PRODUCCIÓN DE CAPROLACTAMA



**UAB**  
Universitat Autònoma  
de Barcelona

**e** escola  
d'enginyeria

Laura Molina Gallego  
Pilar Ribatallada Ruiz  
Lara Ruiz Massanet  
Miren Saez Fernández de Gaceo  
Edu Valle Pérez  
2013

# INDICE

12. AMPLIACIONES Y MEJORAS .....	1
12.1. Ampliaciones energéticas.....	1
12.1.1. Cogeneración.....	2
12.1.2. Cogeneración con turbina de gas.....	5
12.2. Ampliaciones en el proceso.....	8
12.2.1. Purificación de la Caprolactama.....	8
12.2.2. Obtención de la Ciclohexanona.....	9
12.2.3. Formación de óxidos nítricos .....	10

## 12. AMPLIACIONES Y MEJORAS

En este apartado se pretende dar a conocer los aspectos a estudiar para dotar a la planta de una serie de mejoras que la hagan más competitiva, más segura y más ecológica.

Durante la realización del proyecto para la implantación de una planta de caprolactama se han contemplado diferentes alternativas de proceso y diferentes maneras de funcionamiento de la planta que, o por falta de tiempo o por falta de medios, no se han podido diseñar y ponerlos a la práctica. Cabe destacar que estas mejoras pueden ser la diferencia entre que la planta sea rentable y efectiva o no. Esta serie de mejoras permitirían que la planta SIMIO sea una empresa puntera y referente dentro de su campo. En la parcela donde se construirá la planta ya se tiene en cuenta un zona donde tendrían cabida estas ampliaciones.

Las ampliaciones están dirigidas en dos direcciones, uno la del ahorro de energía y sostenibilidad medioambiental y otro la de mejoramiento del proceso productivo.

### 12.1. Ampliaciones energéticas

Como se puede ver la producción de caprolactama es un proceso el cual trabaja a temperaturas medias y altas, por eso es necesaria la utilización de 9 torres de refrigeración y de 4 calderas de vapor.

Se ha diseñado de manera que la generación de vapor en un intercambiador se recircula hacia el evaporador de triple efecto, y otra corriente de vapor generada se redirige hacia el secador, todo y esto se cree que es necesario un estudio a fondo de este aspecto ya que puede suponer un ahorro en costos importante.

La solución aportada sería el estudio detallado de la instalación de una planta de cogeneración, trigeneración o tetrageneración.

La cogeneración es el procedimiento mediante el cual se obtiene simultáneamente energía eléctrica y energía térmica útil, si además se produce frío (hielo, agua fría, aire frío...) se llama trigeneración. Otra modalidad es la denominada Tetrageneración, en la que además de las tres formas de energía anteriores se genera simultáneamente energía mecánica aprovechable por ejemplo, para generar aire comprimido. En España hay pocos ejemplos de tetrageneración, salvo casos como la factoría *FORD* en Almusafes.

De estas alternativas la elección sería la cogeneración debido a que la tetrageneración es todavía un proceso en desarrollo y la trigeneración supone un gasto extra que no resulta necesario para nuestro proceso.

### 12.1.1. Cogeneración

La cogeneración consiste en el aprovechamiento conjunto de energía térmica y mecánica (electricidad).

Los ciclos de producción de energía mecánica mediante maquinas térmicas se basan en la expansión de un fluido a alta temperatura y presión hasta un nivel inferior de temperatura y presión. La diferencia entre la energía inicial y la final queda transformada, más o menos eficientemente, en energía mecánica.

Un equipo de cogeneración se puede considerar como un sistema al cual se aporta un flujo de aire y de gas y que permite extraer un caudal de energía térmica junto con una producción de electricidad.

Las siguientes ecuaciones permiten definir las eficiencias de los equipos de cogeneración:

$$\text{Eficiencia eléctrica: } \eta_e = E/G \quad (\text{Ec. 12.1.1})$$

$$\text{Eficiencia térmica: } \eta_c = C/G \quad (\text{Ec. 12.1.2})$$

$$\text{Eficiencia total: } \eta_t = (E + C)/G \quad (\text{Ec. 12.1.3})$$

Donde E es la producción de electricidad, C es la producción de calor útil y G es el consumo de gas. Los valores habituales de las eficiencias se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla 12.1.1** Eficiencias en los diferentes tipos de cogeneración.

	TURBINA	MOTOR
$\eta_e$ (%)	25-35	30-40
$\eta_c$ (%)	50-55	45-55
$\eta_t$ (%)	80-85	85-90

En general, los motores presentan mejores prestaciones que las turbinas, pero presentan el inconveniente que el calor aprovechable se encuentra en dos niveles de temperatura: una gran parte se encuentra como agua caliente a 80°C-85°C y el resto como gases de escape a 500°C-600°C. Esto limita las posibilidades de aprovechamiento de calor debido a que se trabaja con vapor. Las turbinas, a pesar de su inferior rendimiento, aportan toda el calor en forma de corriente de gases a alta temperatura (450°C-550°C) y con un elevado contenido de oxígeno (16%-18%) que permite su uso como aire de combustión pre-calentado en un sistema de post-combustión, pudiéndose conseguir temperaturas de hasta 1000°C.

**Ventajas de la cogeneración:** Las ventajas de la cogeneración son, de una banda, de tipo energético, ya que hay una reducción de las pérdidas de energía asociadas a la generación de electricidad (mejor aprovechamiento de la energía primaria consumida). En una central

convencional, el aprovechamiento del combustible esta entorno al 40% mientras que en una cogeneración se aprovecha entre un 80% y un 90% de la energía.

La segunda ventaja es de tipo económico ya que la cogeneración permite obtener energía eléctrica en una relación de 3-4 unidades térmicas por cada unidad eléctrica, mientras que el coste de la electricidad es de 6 a 7 veces más elevado que el correspondiente al gas. Si además se tiene presente que cada unidad de combustible permite todavía obtener 0.5 unidades de calor útil, queda claro que la cogeneración permite llegar a importantes ahorros en la factura económica de la industria.

La tercera ventaja es de tipo estratégico, ya que mediante la cogeneración la electricidad se obtiene en el mismo punto de consumo, y se evitan así, las elevadas pérdidas en distribución (del orden del 10%). Finalmente, gracias a la cogeneración, la planta SIMIO puede disfrutar de una cierta autonomía y seguridad en cuanto al aprovisionamiento de electricidad.

#### **Gama de equipos:**

- **Motores:** Los motores de gas utilizados en instalaciones de cogeneración son motores derivados de los campos de propulsión terrestre y naval, y cubren una gama de potencias que va desde los 15 kWe hasta los 6 MWe. A pesar de esta amplia gama, habitualmente las instalaciones con motores no suelen utilizar equipos mayores de 500 kWe. Las potencias más elevadas se obtienen mediante la unión en paralelo de diversos modulos.
- **Turbinas:** Los equipos con turbina de gas tienen origen parcialmente en la propulsión aérea y en parte corresponden a diseños de accionamientos mecánicos industriales. La gama apta para la cogeneración comienza en 1MWe y se pueden encontrar turbinas de hasta más de 200 MWe. No obstante, la gama habitual no supera los 15 MWe en grandes instalaciones industriales.

**Aspectos legales:** Por tal de dimensionar correctamente las instalaciones de cogeneración, se ha limitado la gradaría máxima de la instalación a aquella que permita un uso el máximo de eficiente del combustible utilizado.

Por ese motivo, se publico en el BOE del 17/7/82 una Orden Ministerial donde se especifica que las instalaciones de cogeneración han de llegar a un nivel máximo de ahorro de energía primaria del país. Este mínimo se fijo en un 45%. En la misma O. M. se establecen los rendimientos de referencia de las centrales convencionales de gas natural en 2500 kcal PCS/kWhe.

Si se tiene presente que las pérdidas de distribución admitidas son del 10.2%, es fácil ver como el consumo específico de referencia en un sistema de gas convencional es de 2,926 kWh/kWhe i, por tanto, la condición de autogenerador se obtendrá si la planta de cogeneración presenta consumos específicos asociado a la generación de electricidad inferiores a 1,609 kWh/kWhe

A continuación se muestran una serie de tablas las cuales nos permitirán decantarnos por el tipo de cogeneración más adecuado para nuestra industria.

**Tabla 12.1.2.** Ahorros estándares de energía primaria con los diferentes tipos de cogeneración

Tecnología	Tipo de energía producida	Energía producida (kWh)	COGENERACIÓN		CONVENCIONAL		Ahorro de energía primaria (%)
			Eficiencia (%)	Consumo de energía primaria (kWh)	Eficiencia (%)	Consumo de energía primaria (kWh)	
Turbinas de gas	Electricidad	26,5	81	100	0,33	80,3	28
	Calor	54,4			0,93	58,5	
	Total	<b>80,9</b>				<b>138,8</b>	
Turbinas de gas con postcombustión	Electricidad	17	87	100	0,33	51,5	21
	Calor	69,7			0,93	74,9	
	Total	<b>86,7</b>				<b>126,4</b>	
Turbinas de vapor	Electricidad	15	90	100	0,33	45,5	21
	Calor	75			0,93	80,6	
	Total	<b>90</b>				<b>126,1</b>	
Motores alternativos	Electricidad	36	70	100	0,33	109	31
	Calor	34			0,93	36,6	
	Total	<b>70</b>				<b>145,6</b>	

**Tabla 12.1.3.** Ventajas y desventajas de los diferentes sistemas de cogeneración

	VENTAJAS	DESVENTAJAS
TURBINAS DE GAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amplio abanico de aplicaciones</li> <li>• Alta fiabilidad</li> <li>• Alta temperatura de energía térmica</li> <li>• Gases con alto contenido de oxígeno</li> <li>• Alta eficiencia global</li> <li>• Alta seguridad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ratio electricidad/calor baja</li> <li>• No se puede llegar a potencias eléctricas altas</li> </ul>
TURBINAS DE VAPOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pueden utilizarse todo tipo de combustibles</li> <li>• Amplio rango de potencias</li> <li>• Ratio electricidad/calor alto</li> <li>• Eficiencia eléctrica elevada</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste</li> <li>• Puesta en marcha lenta</li> <li>• Coste de mantenimiento alto</li> <li>• Energía térmica abaja temperatura</li> </ul>
MOTORES ALTERNATIVOS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo coste</li> <li>• Larga vida de trabajo</li> <li>• Buena adaptación a las variaciones de la demanda</li> </ul>	

Gracias a las dos tablas anteriores nuestra decisión es la de la muy posible implantación de una turbina de gas.

### 12.1.2. Cogeneración con turbina de gas

Con este sistema, el combustible se quema en una cámara de combustión. Los gases que se producen son introducidos en una turbina, donde esta energía se convierte en energía mecánica. La energía residual, obtenida en forma de flujo de gases calientes (en torno a los 500°C), puede ser utilizada para cubrir, totalmente o parcialmente, la demanda térmica del proceso.

Los principales elementos que componen una turbina de gas son el compresor, la cámara de combustión, y la turbina misma.

El aire se aspira de la atmósfera, se comprime en el compresor y se introduce en la cámara de combustión, donde se mezcla con el combustible y se produce la ignición. Los gases calientes obtenidos en la combustión se hacen circular por la turbina, y al expandirse, permiten accionar, a más del compresor mismo, un alternador u otra máquina.



**Figura 12.1.1** Esquema de una turbina de gas

Las turbinas de gas funcionan con un exceso de aire muy elevado con el objetivo de evitar que la temperatura de los productos de combustión sea muy alta y pueda afectar las características mecánicas de los aleps. El exceso de aire que se suele producir en estas maquinas se encuentra entre el 275 y el 500%.

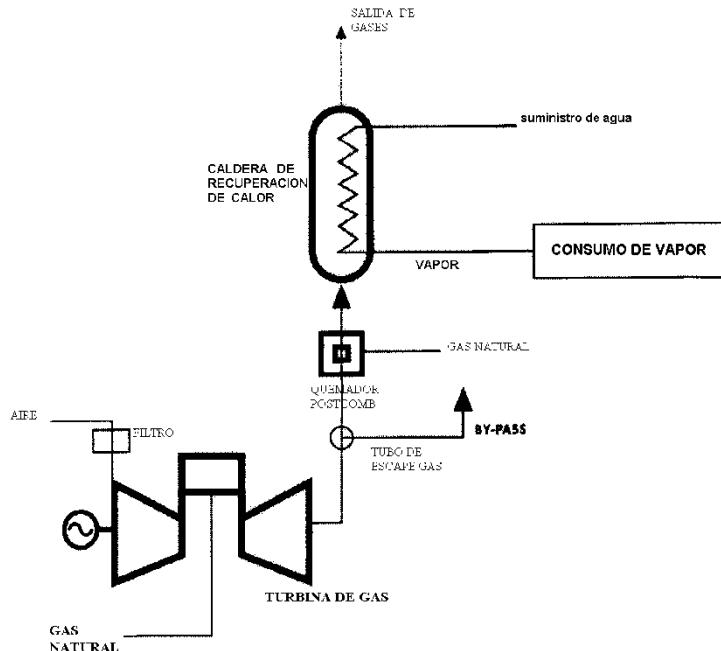
Los combustibles que se utilizan en una turbina de gas pueden ser gases (gas natural, gases licuados del petróleo, gas manufacturado, gas de refinería o gas de un proceso) o líquidos (gas-oil, gasolinas o fuel-oil), pero siempre libres de partículas sólidas e impurezas.

Las aplicaciones más típicas de las turbinas de gas son:

- Cogeneración en ciclo simple con generador de vapor por recuperación
- Utilización directa de los gases
- Inyección de vapor

### Ciclo simple con generador de vapor por recuperación:

Una instalación de cogeneración en ciclo simple la forman un grupo turbina de gas-alternador e un generador que produce vapor a partir de la recuperación del calor de los gases de escape de la turbina. Los generadores de vapor utilizados en este tipo de instalaciones reciben el nombre de generadores de vapor por recuperación y están concebidos bajo un diseño especial para permitir el paso de un gran volumen de gases. De manera similar a los generadores de vapor convencionales, pueden ser de tubos de agua (aquotubulares) o de tubos de humos (pirotubulares).



**Figura 12.1.2.** Ciclo simple con generador de vapor por recuperación

### Utilización directa de los gases:

La utilización directa de los gases de combustión procedentes de las turbinas de gas permite prescindir de fluidos intermedios y hace posible un aprovechamiento energético de los humos más bueno. Esto significa, en principio, que es en estas instalaciones donde se pueden obtener los mejores rendimientos en el aprovechamiento del combustible y frecuentemente hace falta hacer una inversión inferior que la necesaria en caso de ciclos simples (ya que se ahorran un equipo de recuperación costoso como es el caso del generador de vapor). La utilización de este método se realiza en plantas en continuo, con pocas paradas al año, teniendo precauciones que determinados productos o procesos no permiten el contacto directo con los gases procedentes de una combustión y que la utilización del uso directo de los gases es compleja.

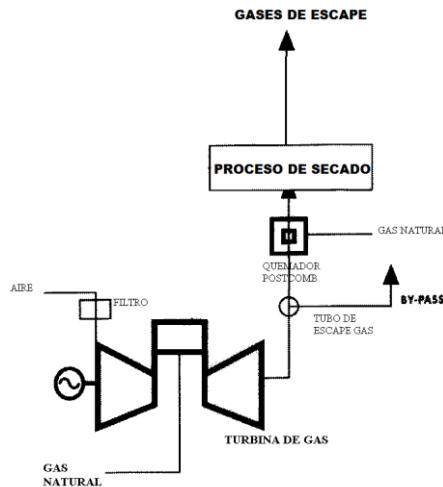


Figura 12.1.3. Ciclo simple con generador de vapor por recuperación

#### Inyección de vapor en turbinas de gas:

Esta es una evolución del ciclo simple, en este caso el vapor se recalienta y se inyecta en la cámara de combustión junto con el aire, y produce un trabajo adicional gracias al incremento del caudal de gases que circulan por la turbina. La energía de los gases calientes de combustión i del vapor recirculado se aprovecha en el generador por recuperación, de esta manera, se incrementa la generación de energía eléctrica en un 50% y el rendimiento eléctrico del ciclo en un 40%.

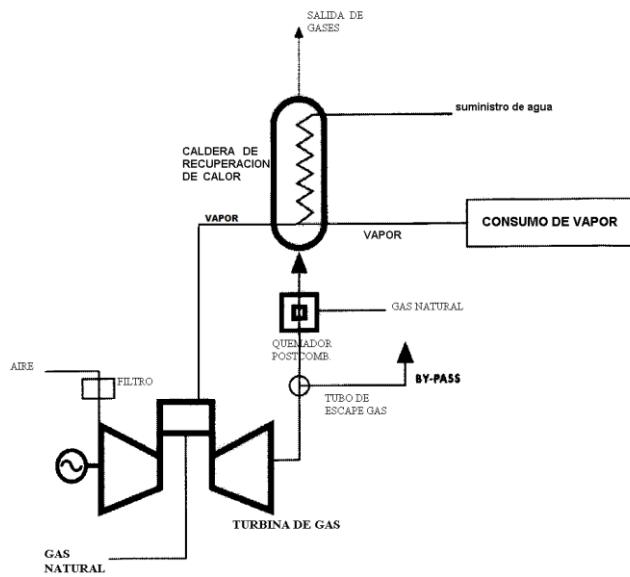


Figura 12.1.4. Inyección de vapor en turbinas de gas

Se puede concluir que el equipo elegido por nuestra parte para llevar a cabo esta mejora seria una turbina de gas con inyección de vapor.

## 12.2. Ampliaciones en el proceso

En este punto se describen las posibles mejoras a tener en cuenta de carácter funcional del proceso, estas mejoras se podrán realizar antes de la construcción de la planta o como ampliación de esta.

### 12.2.1. Purificación de la Caprolactama

Dentro de la zona de purificación de la Caprolactama es necesario estudiar una etapa para la hidrogenación de la mezcla agua-Caprolactama que contiene trazas de compuestos insaturados. Esto ocurre porque durante la transformación de Beckmann la reacción no es selectiva al 100% hacia la  $\epsilon$ -Caprolactama y se forman otros tipos de lactamas.

La presencia de estos compuestos es desventajosa debido a que los mismos pueden empeorar las propiedades físico-mecánicas del Nilon-6 fabricado por polimerización de la  $\epsilon$ -Caprolactama. Los compuestos saturados formados por hidrogenación no influyen desfavorablemente en estas propiedades físico-mecánicas del Nilon-6 y además se separan fácilmente, por ejemplo, una etapa de destilación a continuación de la etapa de deshidrogenación.

La cantidad de hidrógeno alimentada al reactor es relativamente grande comparado con la cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción. La cantidad residual de hidrógeno se incinera o se recircula a la reacción de hidrogenación. En el último caso el hidrógeno se hace pasar a través de un compresor para asegurar que el mismo tenga la presión correcta cuando se hace volver al reactor. Un inconveniente de este procedimiento es que tienen que tratarse grandes cantidades de hidrógeno, lo que dará como resultado mayores medidas de seguridad, debido a la naturaleza de hidrógeno. Además necesitará un compresor de gran tamaño debido al caudal.

De todas formas, planta Simio ya está dotada de un parque de tanques en el que se almacena el hidrógeno necesario para la producción de hidroxilamina y por tanto no sería necesario añadir tantas infraestructuras ni habría que realizar tantas gestiones.

En cambio, las ventajas son muy importantes puesto que se obtendría un producto mucho más puro y los clientes recibirían más calidad, lo que conlleva mayores ganancias para la empresa.

Por tanto, este es un punto muy importante a discutir en cuanto a las mejoras de la planta, y sería necesario realizar un balance económico y muchos estudios de mercado para decidir sobre

los equipos que se comprarán. Por supuesto no se dejará de lado el equipo de I+D que será el encargado de mantenerse a al día sobre las diferentes actualizaciones que sufre esta parte del proceso, y así para que la empresa Simio sea líder en mejoras dentro del proceso de obtención de Caprolactama.

### 12.2.2. Obtención de la Ciclohexanona

La mayoría de las industrias productoras de ciclohexanona parten de fenol, mediante hidrogenación, o ciclohexano, mediante oxidación.

La hidrogenación del fenol a ciclohexanona es la ruta más eficiente. La hidrogenación del fenol puede darse tanto en fase vapor como en fase líquida. Ambos procesos utilizan un catalizador basado en el paladio, pero con diferentes bases y activadores. Entre los dos procesos el de la fase líquida es más selectivo y requiere mucho menos catalizador.

El fenol reacciona en fase gas a 140-170°C y 1-2 bar usando un catalizador de Pd que contenga óxidos alcalinos, por ejemplo, Pd – CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La selectividad hacia la ciclohexanona es mayor del 95%.

La oxidación del ciclohexano en fase vapor es comercialmente posible pero es preferible la ruta en fase líquida. Además, en la fase vapor la conversión es muy baja y se crea una mezcla de ciclohexanona-ciclohexanol que es necesario separar mediante destilación. Después de la destilación la fracción del diclohexanol es deshidrogenada catalíticamente a 400-450 °C y presión atmosférica sobre catalizadores de Zn o Cu. El ciclohexanol tiene una conversión de un 90%, con una selectividad hacia la ciclohexanona del 95%.

A continuación, en la tabla 12.2.1 extraída del libro “*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*” se muestran las producciones anuales de ciclohexanona en estados unidos:

**Tabla 12.2.1.** Producción anual de ciclohexanona en Estados Unidos.

Producer	Location	Annual capacity, <sup>a</sup> 10 <sup>3</sup> t
Allied Signal, Fibers Division	Hopewell, Virginia	330
BASF Corp., Chemicals Division	Freeport, Texas	180
DSM Chemicals North America, Inc.	Augusta, Georgia	155

<sup>a</sup> 1992.

Como se puede observar la empresa de DSM de Estados Unidos, en la que se ha basado el proceso de oximación de la planta Simio produce la ciclohexanona necesaria para el proceso de obtención de Caprolactama.

Según el documento medioambiental practicado a la dicha empresa la ciclohexanona es producida a partir de ciclohexano y aire. Para ello se hace burbujejar el aire dentro del reactor de oxidación que contiene el ciclohexano.

Por tanto, de todo esto se deduce que es posible y viable añadir una zona de producción de ciclohexanona. De esta forma, aunque haya que añadir más equipos al proceso la materia prima será más barata y sería posible vender más subproductos.

Será necesario realizar un balance económico para elegir el tipo de proceso y la compra de equipos, sobre todo en cuanto a la hidrogenación del fenol o la oxidación del ciclohexano, puesto que son los procesos más extendidos.

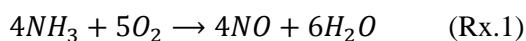
Se estudiara las ventajas económicas y operacionales que ello supondría a la planta SIMIO.

### 12.2.3. Formación de óxidos nítricos

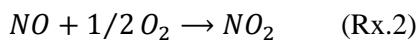
Tal como se explica en el apartado de especificaciones del proyecto (Apartado 1) en el proceso DSM-HPO para la producción de la sal de hidroxilamina es necesario realizar la hidrogenación de los óxidos nítricos. Debido a cuestiones de tiempo esta parte del proceso no se ha diseñado. Por lo tanto una ampliación de la planta de producción de caprolactama sería formar óxido nítrico a partir de la oxidación de amoníaco.

Las reacciones a realizar serían las siguientes:

- Oxidación catalítica de amoníaco por aire para formar óxido nítrico:



- Oxidación posterior del óxido nítrico para formar dióxido de nitrógeno, entre otros óxidos de nitrógeno:



- Absorción reactiva del dióxido de nitrógeno en una solución de ácido fosfórico acuosa tamponada para formar iones nitrato:



En la Figura 12.2.2 se muestra representado el diagrama de producción de hidroxilamina con la previa formación de óxido nítrico.

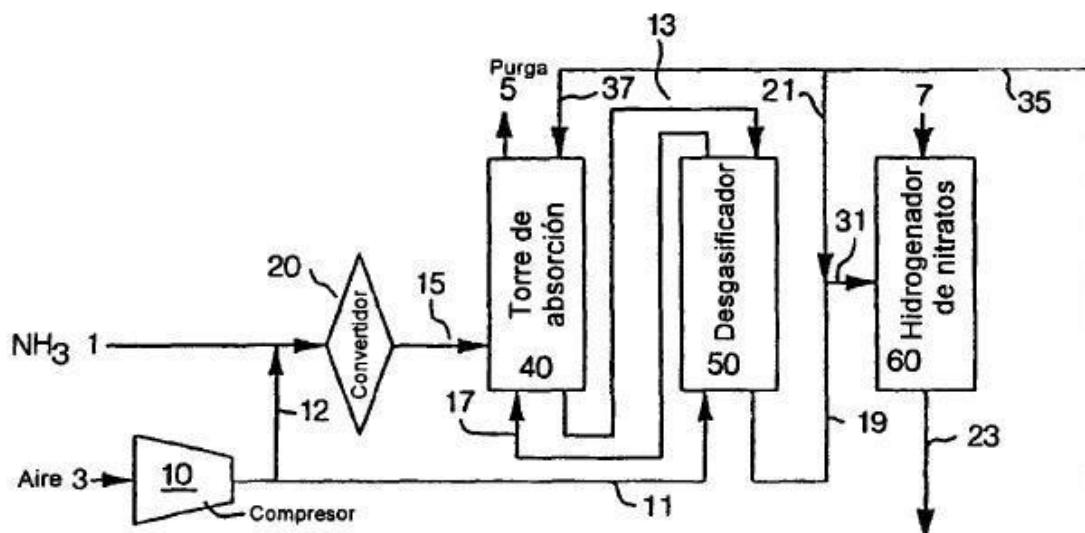


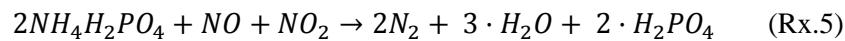
Figura 12.2.1 Diagrama formación óxido nítrico.

Como se muestra en la Figura, la corriente de aire (3) se comprime y se mezcla con una corriente de amoníaco gas (1). Esta mezcla se alimenta a un convertidor catalítico de amoníaco. La reacción que se produce en esta unidad es la reacción (Rx.1). Típicamente, en esa reacción se consigue una conversión de amoníaco de 100% y una selectividad por el NO de 95%.

Al salir del convertidor, parte del NO se oxida más a NO<sub>2</sub> para formar una corriente de gas de trabajo rica en óxidos nítricos NO<sub>x</sub> (Rx.2). Parte del NO<sub>2</sub> de esta corriente se dimeriza para formar N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Esta corriente de gas (15) se pone en contacto en contracorriente con una corriente ácida inorgánica acuosa (37) en una torre de absorción de bandejas. Esta corriente 37 es la corriente IPL que se recircula continuamente desde la parte de oximación.

Al partir de amoníaco no sería necesaria la unidad de recuperación de IPL debido a que el exceso de iones amonio formados en la solución buffer serían eliminados con óxidos nitrosos que provienen de la combustión del amoníaco, según la reacción Rx. 5.



El nitrógeno gas formado es ventilado reutilizado para el proceso y los óxidos nitrosos en exceso son recirculados para la síntesis de hidroxilamina. (ULLMAN PAG. 9)

La corriente líquida rica en nitrato que sale de la torre de absorción se conduce hacia el desgasificador. Se añade una corriente de aire en cantidades de 5 a 20% en volumen del flujo de aire total. La corriente de aire se carga con óxido nítrico y la corriente de aire resultante cargada con óxido nítricos se añade a la base de la torre de absorción (17). De la torre de adsorción se purga una corriente de gas que contiene NOx (5). Este gas de purga se debe regular adecuadamente para minimizar la emisión de NOx. Un aumento en la producción de fosfato de hidroxilamina da lugar a un aumento correspondiente en la emisión de NOx en el gas de purga. En la torre de adsorción los óxidos nítricos que se encuentran en la corriente gas (15) se absorben reactivamente en la solución de ácido fosfórico para formar los iones nitrato. Esta reacción corresponde a la reacción Rx.3 y Rx.4.

La corriente líquida (13) rica en nitrato que sale de la torre de absorción se hace pasar a través del desgasificador, donde se pone en contacto en contracorriente con el aire que entra al desgasificador. El aire elimina los óxidos nítricos sin reaccionar de la corriente líquida rica en nitrato. La corriente de aire que contiene óxido nítrico que sale del desgasificador se conduce hacia la torre de absorción.

La corriente que abandona el desgasificador ya es la corriente líquida rica en nitrato que se combina con la corriente ácida inorgánica acuosa para alimentar en el reactor hidrogenador de nitratos para la producción de hidroxilamina fosfato.

Esta mejora sería la primera a implantar en el proceso productivo debido a que mejora diversos puntos del proceso. Para empezar se parte de una materia prima más barata como es el caso del amoníaco por el nítrico, también se eliminarían tanques de almacenaje. Otro punto es la optimización en la purificación de la IPL y por lo tanto la mejora medioambiental.