

PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO

Trabajo final de grado
Grado en Ingeniería Química



Paula Lafuente Simó
Joan Ramón Pájaro Crespo
Anabel Rodríguez Rengel
Carlos Salgado Espinosa
Ferriol Viñas Francisco
Veronica Fernanda Zaldivar Sánchez

Tutor: Marc Perís

Año académico: 2019 - 2020

CAPÍTULO XII



Ampliaciones y mejoras

ÍNDICE

12. Ampliaciones y mejoras	2
12.1 Introducción	2
12.2 Mejoras, Alternativas	2
12.2.1 Uso de inhibidores en la reacción para evitar la oxidación total del etileno.....	2
12.2.2 Uso de catalizadores alternativos	3
12.2.3 Sistemas alternativos para la obtención del nitrógeno	4
12.2.4 Medidas para evitar o reducir la formación de etilenglicol	7
12.2.5 Métodos alternativos en la absorción del dióxido de carbono	9
12.2.6 Venta del dióxido de carbono (CO ₂).....	10
12.2.7 Uso de energías renovables	11
12.2.8 Reducción del capital inmovilizado	12
12.2.9 Aprovechamiento de la energía eléctrica generada por los turboexpansores.....	12
12.3 Ampliaciones	13
12.3.1 Almacenamiento extra de materias primas.....	13
12.3.2 Producción de Etilenglicol	14
12.3.3 Instalación de placas solares	14
12.4 Bibliografía	15

12. Ampliaciones y mejoras

12.1 Introducción

Una vez se ha finalizado el diseño e implementación de la planta ETHOXID para la producción de óxido de etileno, se proponen, a continuación, diversas mejoras y ampliaciones que ayudarían a mejorar la eficiencia de la planta, haciéndola más rentable y competitiva en el mercado actual.

12.2 Mejoras, Alternativas

En este primer apartado, se han propuesto diversos cambios tanto en la instalación como en la implementación del proceso productivo de la planta. Dichos cambios tienen la finalidad de generar diferentes mejoras en aspectos como la producción del óxido de etileno, el rendimiento energético o la gestión de los subproductos.

12.2.1 Uso de inhibidores en la reacción

En todos los procesos de reacción para la obtención de óxido de etileno, a partir de la oxidación de etileno, no se ha tenido en cuenta el uso de ciertas sustancias que funcionarían como inhibidores para evitar y prevenir una oxidación total de etileno.

Una de las posibles mejoras del proceso serían el uso de dichas sustancias, en este caso, se usaría 1,2-dicloroetano. Este se añadiría a la mezcla de reacción en unas cantidades ínfimas del orden de ppm. Básicamente se busca reducir la formación de la reacción secundaria que da lugar a la producción de Agua (H_2O) y Dióxido de Carbono (CO_2). Esto se consigue mediante el cloro atómico, proveniente de la oxidación del HCl de la deshidrocloración del 1,2-dicloroetano, impidiendo así la disociación atómica del oxígeno, impidiendo así la reacción de combustión en CO_2 y H_2O .

12.2.2 Uso de catalizadores alternativos

Uno de los principales problemas que existe en la economía de la producción de óxido de etileno, es el elevado coste del precio del etileno en el mercado. De hecho, la oxidación total aproximada del 30% del etileno convertido, suele ocupar un 70-80% de los costes anuales, hecho que se comprueba en el **Capítulo 7: Evaluación Económica**.

Es por ello por lo que serían necesarios algunos perfeccionamientos en la selectividad de los catalizadores, para compensar así los elevados costes de la materia prima del etileno.

Por esta razón, las investigaciones y desarrollos de nuevos catalizadores han pasado a tener un papel muy importante ya que, aparte de mejorar el rendimiento de producción del óxido de etileno, disminuyendo la oxidación total del etileno y, a la vez, la formación de gran cantidad de calor, serían capaces de elevar sin ningún tipo de peligro, la conversión del etileno desencadenando así una mayor producción de la planta.

Algunas de las posibles mejoras serían, por ejemplo, el uso alternativo de un nuevo catalizador de plata llamado **Clustersilver [5]**. Este catalizador, desarrollado por D. Bryce-Smith y colaboradores, se caracteriza por disponer de un tipo de ordenación cristalográfica entre enlaces metal-metal.

Este catalizador se obtiene por descomposición térmica de cetenuro de plata, obtenido y proveniente de la reacción entre el acetato de plata y el anhídrido acético. Mediante su uso se conseguiría una conversión del etileno de hasta el 60% provocando un aumento de la selectividad del óxido de etileno por encima del 80%. No obstante, dicho catalizador aún no se ha podido implementar al 100% en el mundo de la industria así que aún sería solo un proyecto y una posible mejora a largo plazo.

El segundo ejemplo como alternativa de catalizador y posible mejora, se trata del que desarrollaron en la Universidad de Zaragoza un grupo de investigadores. Dicho catalizador basado en nanoestructuras de plata embebidas en óxido de cobre presentaría una mayor actividad, con rendimientos significativos a partir de los 100°C, a pesar de no usar promotores, a diferencia del convencional usado de plata con una base de alumina que necesita una gran variedad de promotores metálicos como el cesio, tungsteno o cromo. Así mismo, sería capaz de operar de forma estable sin necesidad de tener que ir añadiendo el 1,2-dicloroetano constantemente para evitar la oxidación total.

12.2.3 Sistemas alternativos para la obtención del nitrógeno

En el caso de la planta ETHOXID, se obtiene el nitrógeno necesario para el proceso mediante una empresa externa, *Air Liquide*, que facilita dicho compuesto en forma líquida semanalmente, alquila los tanques de almacenamiento de dicho compuesto en forma líquida y nos instala un sistema de vaporización atmosférica para obtener el nitrógeno gas.

No obstante, una posible mejora para la planta ETHOXID y para así evitar estar comprando dicho compuesto a empresas externas, sería la implementación de procesos alternativos de obtención de nitrógeno que facilitarían su producción, evitando así el transporte semanal.

Una posible primera mejora sería la siguiente:

- Destilación fraccionada del aire líquido:

En este proceso los gases puros (nitrógeno y oxígeno) se podrían separar del aire refrigerándolos hasta que se convirtieran en líquido (destilación criogénica), para después destilarlos de manera selectiva a sus diferentes temperaturas de ebullición.

El proceso podría producir gases de alta pureza (99,999%) pero requeriría una gran cantidad de energía, por lo que haría falta estudiar si sale a cuenta su uso en comparación al sistema actual de la planta.

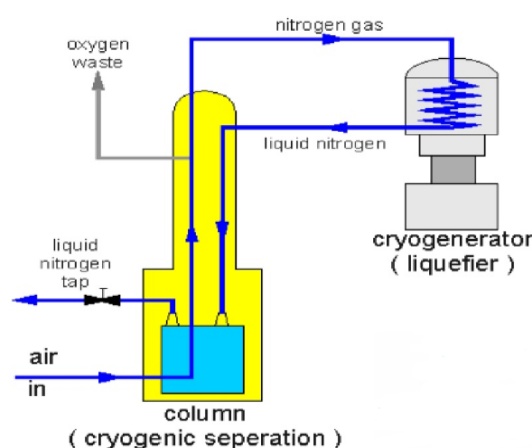


Figura 12.1. Columna de destilación criogénica para la separación del nitrógeno del aire.

En el caso de que se usaran medios mecánicos que utilizan aire gaseoso, se podrían llegar a usar los siguientes sistemas:

- Membranas poliméricas:

La tecnología de membranas representaría una alternativa de menor energía para la separación del aire. Se utilizaría una fibra permeable que separa selectivamente las moléculas de los componentes del aire en función de la velocidad de cada una de estas.

Este proceso requeriría que se acondicionara el aire a la entrada del sistema, ya que los espacios libres en la fibra podrían bloquearse por impurezas en el aire. La pureza del nitrógeno que se obtendría utilizando este método sería de 90 a 99,9%.

Para el acondicionamiento del aire de entrada a las membranas se dispondrían los siguientes componentes:

- **Filtros coalescentes de entrada:** Sistemas de filtración que protegen la membrana de nitrógeno de daños y aumentan su eficiencia. Suelen colocarse dos filtros coalescentes a la entrada del sistema que eliminan la humedad del aire hasta 0,01 micras.
- **Calentador de inmersión:** Un calentador de inmersión es un componente esencial debido a los líquidos que pueden haber atravesado los filtros coalescentes. Este calentador proporciona aproximadamente 10°C de sobrecalentamiento al aire, asegurando así la eliminación de líquidos a la entrada de las membranas.
- **Filtro de carbón activo:** Una vez calentado el aire, este pasa a través de un lecho o filtro de carbón activado para eliminar los vapores de hidrocarburos adicionales antes de entrar a las membranas.
- **Filtro de partículas:** Después de los filtros de carbón activado, el aire pasa a través de un filtro de partículas para eliminar pequeñas partículas sólidas que se pueden desprender de los filtros de carbono antes de entrar en las membranas.

Estos elementos se presentan en la **Figura 12.2** donde se aprecia como sería la instalación de producción de nitrógeno por membrana además de otros elementos que compondrían la instalación, como válvulas que analizan la pureza del nitrógeno y controladores.

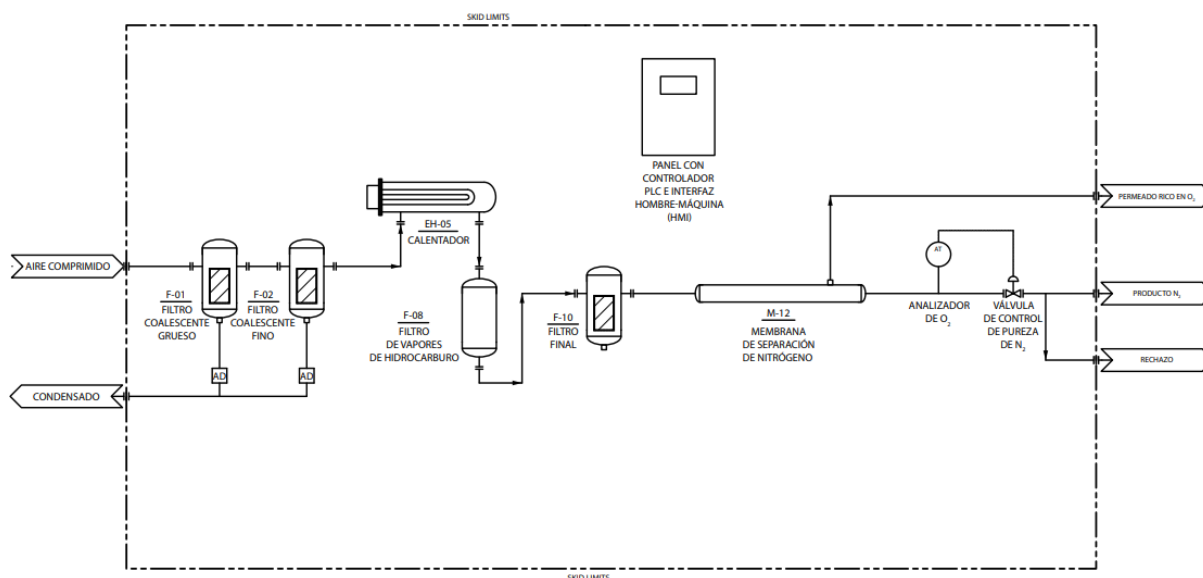


Figura 12.2. Representación esquemática del sistema de obtención de nitrógeno mediante membranas poliméricas.[3]

En este caso sería posible tener un control de la pureza del nitrógeno generado mediante el uso de analizadores de oxígeno, y se utilizarían válvulas de pureza controladas por dichos analizadores para mantener el nivel de pureza deseado. Posteriormente, una válvula de selección dirigiría el nitrógeno a la parte del proceso donde sea necesario su uso.

Una última posible mejora para analizar sería la de usar el siguiente método:

- Adsorción por oscilación de Presión o generadores de Nitrógeno PSA

Es una tecnología utilizada para separar algunas especies de gas de una mezcla de gases a presión de acuerdo con las características moleculares de las especies y la afinidad por un material adsorbente. Se operaría a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y se utilizarían materiales adsorbentes específicos, por ejemplo zeolitas o carbón activado como una 'trampa', la cual tiene preferencia para adsorber un componente específico del gas a alta presión. Para este tipo de producción suelen utilizarse generadores de dos torres que extraerían el nitrógeno disponible del aire del ambiente aplicando la tecnología Pressure Swing Adsorption (PSA).

Durante el PSA, en una primera torre el aire del ambiente limpio y comprimido se conduciría a un tamiz de carbón molecular, que permitiría pasar el caudal de nitrógeno a través de él y absorbería los demás gases (como el O_2).

Este proceso se mantendría en el tiempo hasta que se saturara la capacidad del carbón molecular del recipiente, entonces, la válvula de salida se cerraría y la presión del lecho

volvería a la presión ambiente. Seguidamente, el lecho se purgaría con nitrógeno antes de que entrara aire fresco comprimido para un nuevo ciclo de producción, este nitrógeno proviene de una segunda torre en la que se llevaría a cabo el mismo proceso que en la primera.

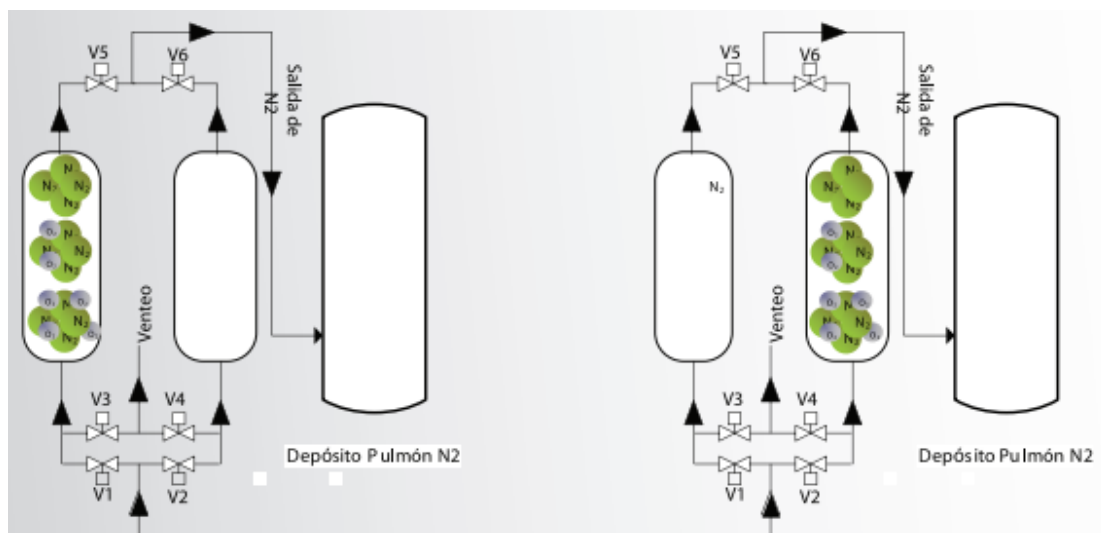


Figura 12.3. Sistema de adsorción por oscilación de presión o PSA.

La eficiencia de los procesos descritos anteriormente sería la cantidad de nitrógeno producido vs. la cantidad de aire de alimentación suministrado y se controlaría ajustando diferentes variables del proceso como:

- La temperatura del aire de alimentación; a temperaturas mayores se produce más nitrógeno.
- La presión del aire de alimentación; a mayor presión mayor sería la producción.
- Contenido de oxígeno del producto; más eficiente a mayor contenido de oxígeno.

Una vez descritas las tres posibles mejoras, sería necesario comparar su coste con el coste que se dispone del alquiler de tanques y compra de nitrógeno líquido a la empresa *Air Liquide* para comprobar si saldría a cuenta su instalación.

12.2.4 Medidas para evitar o reducir la formación de Etilenglicol

Uno de los problemas más comunes en las plantas de producción de óxido de etileno, incluida la diseñada en este trabajo ETHOXID, es la posible formación de etilenglicol. Dicha reacción de formación de etilenglicol tiene lugar en la columna de reabsorción dónde, las moléculas de agua (H_2O) reaccionan con el óxido de etileno recuperado de las columnas de destilación formando etilenglicol como producto secundario.

Así mismo, la formación de etilenglicol puede llegar a obstruir la producción de óxido de etileno con elevada pureza en un alto rendimiento. Es por esta razón que sería recomendable poder tener algún sistema para eliminar o disminuir la producción de etilenglicol como subproducto del proceso.

Algunas de las posibles contramedidas para su eliminación serían: la descarga de dicho subproducto al exterior de la planta o poder vender el etilenglicol a plantas de producción de éste. No obstante, dichas contramedidas no solucionarían el problema principal: la disminución del rendimiento de producción del óxido de etileno. Así mismo, dichas contramedidas tendrían dos inconvenientes a nivel industrial: la gran cantidad de vapor necesario para poder concentrar el etilenglicol y la gran cantidad de agua necesaria para poderlo descargar al exterior de la planta.

Por lo que, después de varios estudios realizados [1], se ha descubierto que la mejora más eficiente a dicha problemática sería la de operar en condiciones inferiores de presión en el proceso de la reabsorción del óxido de etileno, concretamente, se intentaría trabajar a presiones entre 3 y 50 kPa.

No obstante, también se podría reducir la presión de trabajo de la columna de destilación (etapa previa a la reabsorción del óxido de etileno), disminuir la temperatura de trabajo de la misma columna de destilación o bien, disminuir la temperatura del líquido absorbente, en este caso agua.

Cabe especificar que, en nuestro proceso diseñado, no se ha tenido en cuenta la formación de etilenglicol en el balance de materia, no porque no existiera sino porque las cantidades de dicho subproducto eran ínfimas comparadas con los demás fluidos del proceso. Por lo que, si se hubiera diseñado una columna de reabsorción en las condiciones de presión especificadas anteriormente, se hubiera acabado de eliminar del todo dicho subproducto, aumentando aún más si cabe la pureza de producción del óxido de etileno obtenido: 99,96%.

12.2.5 Métodos alternativos en la absorción del Dióxido de Carbono

En el proceso de absorción química de CO₂ de la planta ETHOXID se ha usado la monoetanolamina (MEA) como absorbente. De las aminas primarias, la monoetanolamina (MEA) es la más destacada. Se considera la más barata de las alcanolaminas comerciales y presenta diferentes ventajas, como la alta reactividad, menor peso molecular, y una estabilidad térmica y grado de degradación razonables. Su energía de regeneración es aproximadamente 1.950 kJ/kg CO₂ y es una de sus desventajas principales: su elevado consumo energético en la regeneración de la amina. Es por esta razón que, aunque se trate de uno de los métodos más eficientes, en los últimos años se ha tratado de reducir dicho consumo desarrollando alternativas a la absorción con aminas [4].

Además, la corrosión es el problema más importante que se puede encontrar en el proceso de absorción química con aminas. Las diversas causas de la corrosión pueden ser debidas a: el tipo de amina utilizada, la presencia de contaminantes, el índice de absorción del gas ácido o las temperaturas y presiones en las diferentes partes del proceso del área A-500.

Es por esa razón que existen otros métodos para la absorción del CO₂ que podrían mejorar a nivel energético y evitar la corrosión producida por la absorción usada mediante aminas. Dichos métodos usan solventes que absorben de forma física CO₂ o incluso H₂S. Su capacidad de captura y separación de CO₂ crece proporcionalmente si se aumenta la presión parcial de los compuestos, aumentando así la capacidad de carga y reduciendo el consumo energético en la regeneración de la amina. Dichas ventajas producen un abaratamiento del proceso y evitan la degradación del disolvente al no producirse ninguna reacción química.

No obstante, algunas de las mejoras que se podrían aplicar para evitar o reducir la corrosión si se quisiera seguir usando la absorción con MEA serían:

- Mantener la temperatura en los hervidores lo más baja posible.
- Utilizar aleaciones especiales en las partes más afectadas.
- Eliminar los sólidos en suspensión (mediante filtración) y los productos de la amina degradada (destilación de una parte de la corriente).
- Controlar la carga de gas ácido en el absorbedor y la destilación y regular las condiciones de operación, utilizando inhibidores de la corrosión.

12.2.6 Venta del Dióxido de Carbono (CO₂)

En la planta ETHOXID se ha decidido vender el dióxido de carbono al 99,66% obtenido y tratado en el área A-500 en forma gas a una empresa cercana por tubería. No obstante, el modo más común de vender el dióxido de carbono, y de la manera más usada en las industrias, es en forma licuada.

Es por esta razón por la que una posible mejora sería el uso de un sistema para licuar el dióxido de carbono gas obtenido en la destilación parcial C-501 y así poder venderlo ya en forma líquida. Otra posible mejora sería usar una destilación con condensador total en vez de parcial y, así, obtener directamente dióxido de carbono líquido sin tener que usar ningún sistema de licuado.

No obstante, en el caso de venderlo en estado gas, una mejora que sería necesaria implementar sería la instalación de un tanque pulmón para controlar las condiciones a las que se vende el dióxido de carbono gas por tubería.

12.2.7 Uso de energías renovables

Otra posible mejora sería el uso de diferentes energías renovables para la generación de electricidad y, consecuentemente, esto conlleva a una importante reducción en las emisiones de CO₂ asociadas a la fabricación de productos químicos, por lo que contribuiría a la mejora de la calidad del aire.

En el compromiso por reducir la huella de carbono de la actividad industrial, se podría usar, por ejemplo, energía solar. La energía solar es aquella que se obtiene directamente del sol y que usa dispositivos ópticos como las placas solares fotovoltaicas.

Los dispositivos fotovoltaicos convierten la luz del sol en energía eléctrica. Por eso, la energía radiante del sol es recibida en una celda compuesta de un material semiconductor que permite el paso de electrones que se convierten en energía eléctrica. Las celdas se arreglan en módulos y los módulos están dispuestos en arreglos fotovoltaicos. Estos arreglos permiten producir corriente eléctrica continua (DC) que se convierte mediante un inversor a corriente alterna (AC).

Aunque no se obtendría una cantidad de electricidad muy grande, ayudaría a la reducción del consumo energético y, por tanto, a una reducción del coste de servicios. Esto es importante ya que solo en electricidad se dispone de un coste de unos 9M €, teniendo en cuenta la electricidad generada por la turbina de vapor.

12.2.8 Reducción del capital inmovilizado

Una de las posibles mejoras sería intentar, de diferentes maneras, reducir tanto como se pueda el capital inmovilizado y, por tanto, la inversión inicial de la planta. Consecuentemente, una reducción de la inversión inicial aumentaría la rentabilidad de la planta.

Para poder reducir el capital inmovilizado se pueden tomar las siguientes medidas:

En primer lugar, realizar un estudio de mercado más exhaustivo para encontrar precio de compra del etileno más barato debido a que el etileno es la materia prima más cara y el que mayor impacto tiene en el capital inmovilizado. Actualmente es de unos 950€ la tonelada.

En segundo lugar, realizar un estudio de mercado más exhaustivo para encontrar precio de venta del óxido de etileno más alto. Es decir, buscar diferentes clientes a nivel internacional y evaluar diferentes opciones para aumentar los beneficios por ventas anuales. Actualmente el precio de venta se ha encontrado de 1.300€ la tonelada.

Por último, encontrar diferentes distribuidores que proporcionen equipos como bombas, compresores o intercambiadores de calor más baratos a los actuales, reduciendo así el coste de los equipos. Así mismo, intentar reducir al máximo costes de materiales para reducir los costes de la construcción.

12.2.9 Aprovechamiento de la energía eléctrica generada por los turboexpansores

Una posible mejora del proceso sería el aprovechamiento de la energía eléctrica que generan los turboexpansores para así reducir el consumo de electricidad de la planta y, consecuentemente, reducir el coste en servicios.

12.3 Ampliaciones

En primer lugar, cabe especificar que el área que se ha podido reservar para unas posibles ampliaciones de la planta no es demasiado extensa, debido a la difícil distribución de la planta ETHOXID en la parcela indicada en la siguiente figura:

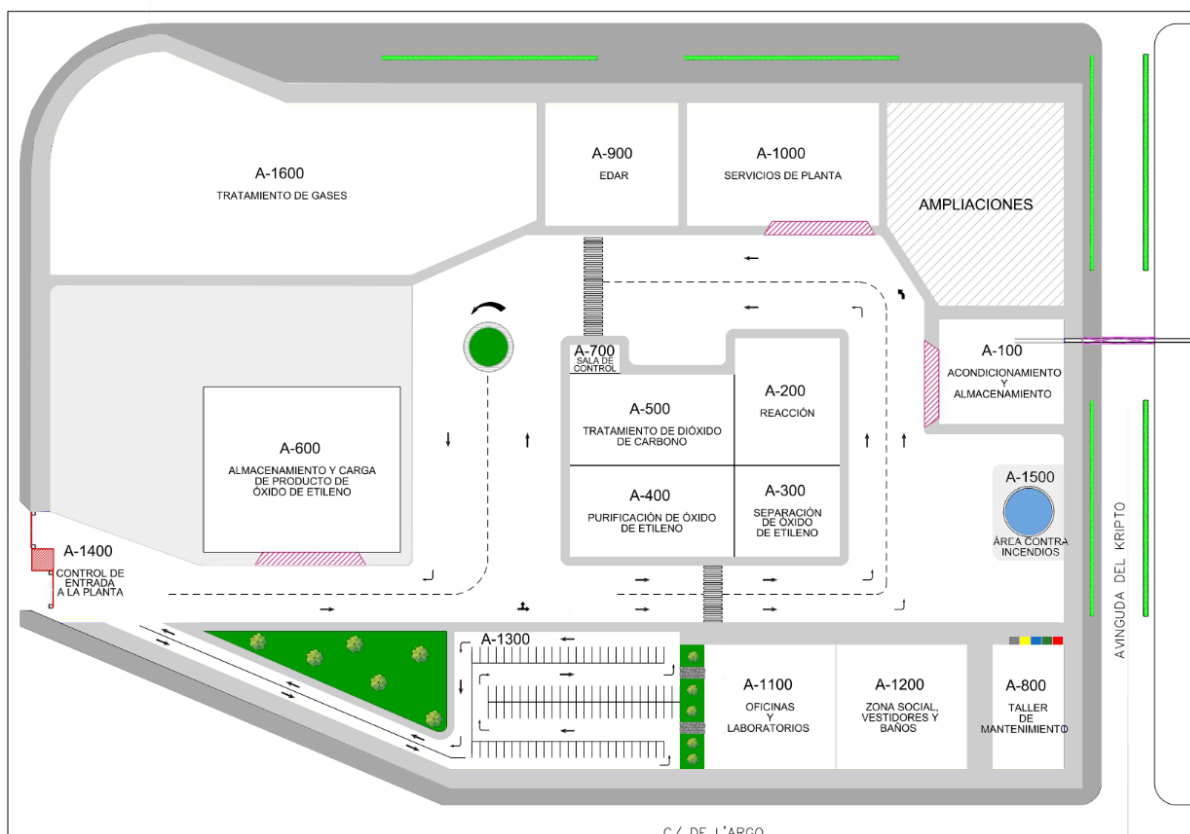


Figura 12.4. Distribución de las áreas de la planta y el área reservada a las ampliaciones.

Tal y como se puede observar en la **Figura 12.4**, el área reservada para las ampliaciones no daría pie a demasiadas alternativas.

12.3.1 Almacenamiento extra de materias primas

En primer lugar, una de las opciones más factibles y, debido a que se ha situado el área de ampliaciones al lado del área de acondicionamiento y almacenamiento de materias primas A-100, podría ser el almacenamiento extra de materias primas, es decir, instalación de tanques de almacenamiento de oxígeno y etileno para, en caso de emergencia, evitar una posible parada del proceso por falta de dichas sustancias.

Así mismo, otra de las posibles soluciones sería la instalación de más tanques criogénicos de nitrógeno líquido, necesario tanto para tareas de servicios como para el proceso, por lo que su situación en la parcela de la planta es adecuada para poder proveer a cualquier de las áreas 100 o 1000 (área de acondicionamiento y almacenamiento de materias primas y área de servicios).

12.3.2 Producción de Etilenglicol

De los diversos productos secundarios que son derivados del óxido de etileno, el más importante y eficiente de vender es el etilenglicol. Es un líquido soluble en agua en todas proporciones. La producción mundial de etilenglicol suele ser de unas 13.600.000 toneladas. Así mismo, dicho compuesto se obtiene por adición de agua al óxido de etileno.

Es por esto por lo que sería posible usar el área de ampliaciones para una posible producción de etilenglicol para aumentar los ingresos anuales por ventas. El precio de dicho compuesto está sobre los 1000\$ la tonelada.

En dicho proceso industrial de fabricación se hace reaccionar el óxido de etileno con agua en exceso para así poder evitar la formación de polímeros como subproductos. Suele ser 10 veces en exceso molar.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de ácido sulfúrico como un catalizador a presión atmosférica (1 atm) y a 50-70°C, o bien sin catalizador a 200°C y de 20 a 40 atm. La selectividad es sólo del 90% y el rendimiento del 96%. La fabricación de etilenglicol se realiza casi exclusivamente en un reactor acoplado al de obtención de óxido de etileno por oxidación de etileno. La disolución resultante se concentra por evaporación hasta el 70 %. El producto generado se purifica por destilación fraccionada.

12.3.3 Instalación de placas solares

Otra posible opción para ocupar el área de ampliaciones sería la instalación de las placas solares en el caso de que se usará energía solar para la producción de energía eléctrica. La disposición del área de ampliaciones es idónea debido a que se encuentra justo al lado de la de servicios.



Figura 12.5. Instalación de placas solares en el área de ampliaciones.

12.4 Bibliografía

- [1] A. W. Kanagawua, T. T. Kanagawua, N. M. Kanagawua; “**Method for producing ethylene oxide patent**”, US 9,518,036 B2; última consulta: 10/04/2020;
<https://patentimages.storage.googleapis.com/db/61/a9/9518d824e9be23/US9518036.pdf>
- [2] Carlos Pérez. "Aplicaciones del Nitrógeno.". Generadores de Nitrógeno PSA. 2017. Omega Air. 2/5/2019 <https://www.omega-air.es/noticias/noticias/aplicaciones-del-nitrogeno>.
- [3] IFS. "¿Cómo se produce Nitrógeno (N2) con fines industriales? " ifsolutions. 2017. Integrated Flow Solutions, Inc. 1/5/2019 <https://ifsolutions.com/como-se-produce-nitrogeno-n2-con-fines-industriales/?lang=es>.
- [4] L. M. Romeo, I. Bolea, “**Captura de CO₂ en procesos de postcombustión**”, CIRCE, Universidad de Zaragoza, última consulta: 07/06/2020;
http://www.gecarbon.org/boletines/articulos/BoletinGEC_035_art2.pdf
- [5] Universidad de Zaragoza: Unidad de Cultura Científica, “Diseño de un nuevo catalizador más eficaz y económico para la industria”, última consulta: 25/05/2020;
<https://ucc.unizar.es/noticias/disenan-un-nuevo-catalizador-mas-eficaz-y-economico-para-la-industria>