

PLANTA DE PRODUCCIÓ D'ÀCID OXÀLIC EN FORMA DE DIHIDRAT A PARTIR D'ETILENGLICOL

Grau en Enginyeria Química



Marc Jurkiewicz Cortada
Miguel López Olid
Carla Gil Solano
Álvaro Grau Cuellas
Tania Marin Sánchez
Anna Ortiz Fort
Rafael Palacios Bosch (Tutor)

PLANTA DE PRODUCCIÓ D'ÀCID OXÀLIC EN FORMA DE DIHIDRAT A PARTIR D'ETILENGLICOL

CAPÍTOL 12: AMPLIACIONS I MILLORES



Marc Jurkiewicz Cortada
Miguel López Olid
Carla Gil Solano
Álvaro Grau Cuellas
Tania Marin Sánchez
Anna Ortiz Fort
Rafael Palacios Bosch (Tutor)



Índex

12. Ampliacions i millores	6
12.1. Recuperació de l'àcid nítric al 70%.....	6
12.2. Generació d'oxigen en planta	9
12.3. Aprofitament dels llots.....	12
12.4. Instal·lació de plaques solars	14
12.5. Recirculació de l'oxigen de sortida de l'absorbidor	15
12.6. Bibliografia	16

12. Ampliacions i millores

Aquest capítol té l'objectiu de recollir les possibles ampliacions i millores que es podrien aplicar en OXALIN, S.L. al llarg del seu funcionament. Aquestes seran primerament plantejades i explicades, i a continuació, avaluades segons el funcionament de la planta actual.

Els objectius de les ampliacions i millores de la planta han de consistir en un augment de la producció, en una reducció dels costos o en una millora, ja sigui en l'àmbit mediambiental, energètic, o del funcionament global de la planta.

En aquest projecte es reuneixen 5 ampliacions i millores PRINCIPALS, que s'explicaran al llarg d'aquest capítol.

12.1. Recuperació de l'àcid nítric al 70%

A la planta s'utilitza àcid nítric al 70% per al procés de producció d'àcid oxàlic. Existeix una etapa de recuperació de nítric directament de la formació de NO_2 ; aquest, quan surt dels reactors juntament amb l'oxigen no reaccionat és absorbit en aigua mitjançant un absorbidor, que converteix el NO_2 en àcid nítric i nitrogen, i aquest nitrogen reacciona amb l'oxigen formant un altre cop NO_2 .

Per tant, a la sortida de l'absorbidor es té un corrent d'àcid nítric i aigua, on l'àcid nítric es troba molt diluït en l'aigua. A continuació, aquest corrent és destinat a una torre de rectificació, on es concentra l'àcid nítric fins a un 63%, ja que al 68% en massa forma un azeòtrop, que complica la concentració de nítric fins el 70% desitjat, per tornar-ho a utilitzar. Per tant, aquest àcid s'envia a una empresa externa que el retorna concentrat al 70%.

El procés de concentrar l'àcid nítric en una empresa externa suposa obtenir-ho amb un 60% del preu de compra inicial, per tant la recuperació d'aquest àcid no es una opció dolenta, però OXALIN, S.L. vol plantejar el sistema de concentració d'àcid nítric a la pròpia planta, com una ampliació.

Per explicar el procés d'ampliació, cal parlar primer de com solucionar el problema de l'azeòtrop del 65% en pes de l'àcid nítric i l'aigua.

Un azeòtrop és una mescla de composicions definides entre les diferents substàncies d'aquesta que és capaç de canviar d'estat com si es tractés d'una única substància, compartint les mateixes composicions en estat líquid o vapor. Es per aquest punt azeotròpic del 68% en massa d'àcid nítric que amb els equips actuals no es pot arribar al 70% en massa.

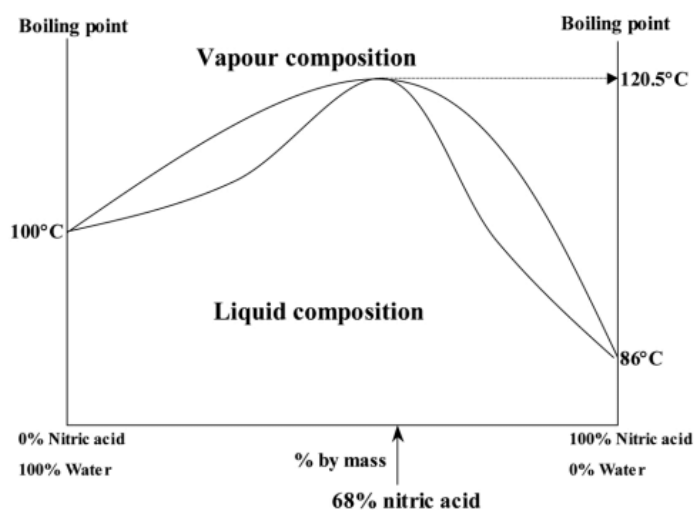


Figura 1: Equilibri de composició-temperatura de la mescla d'aigua-àcid nítric

La solució per aquest problema en la majoria dels cassos consta d'afegir una altre espècie a la mescla per desplaçar el punt azeotròpic, de tal manera que es pugui concentrar la mescla al percentatge desitjat i posteriorment, extraient la espècie que desplaça l'azeòtrop. Una empresa que proposa una bona solució a aquest problema és De Dietrich®: el procés QVF® N.A.C.¹

Aquest procés consta de cinc etapes principals: preconcentració, augment de concentració, blanqueig, absorció de NO_x i recuperació de l'àcid sulfúric.

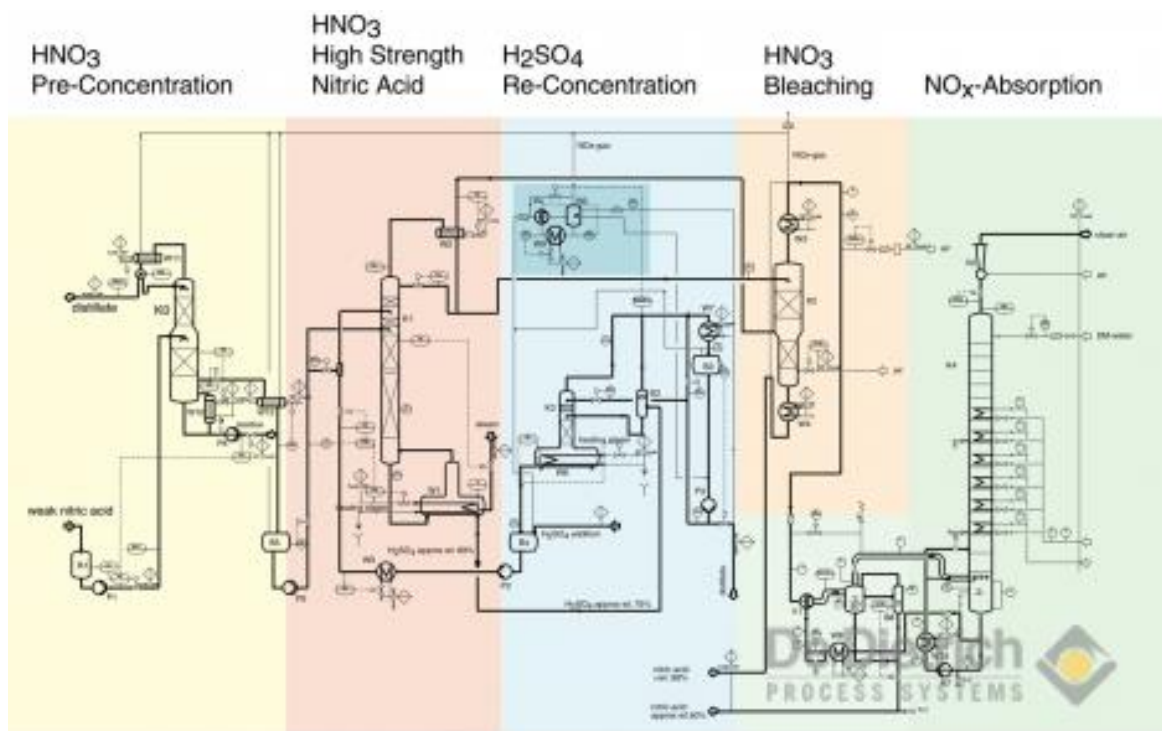


Figura 2: Procés QVF® N.A.C. de De Dietrich®

Primerament s'ha de preconcentrar l'àcid nítric de baixa concentració fins a prop del 68% en massa mitjançant una rectificació (això requeriria un canvi en la columna de la planta que concentra fins al 63% o afegir una altre columna que arribi fins a prop del 68%). A llavors, aquest àcid preconcentrat es sotmet a una concentració per rectificació extractiva amb àcid sulfúric. És aquest el pas important per realitzar la concentració del nítric. L'àcid sulfúric desplaça l'equilibri cap a l'esquerra, tal i com es pot observar a continuació:

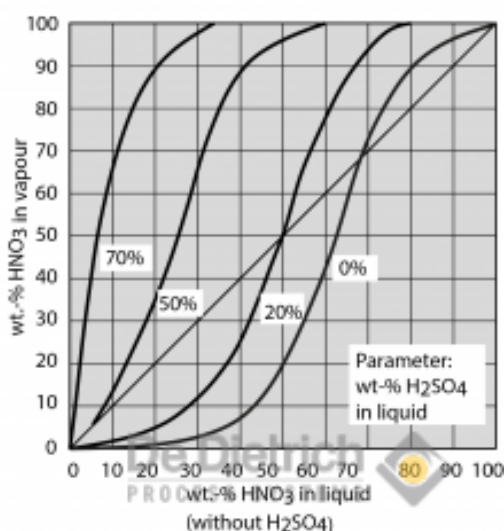


Figura 3: Variació de l'equilibri d'aigua-àcid nítric amb l'addició d'àcid sulfúric

En presència d'àcid sulfúric en la mescla, l'equilibri es desplaça i per tant acaba desapareixent el punt azeotròpic, donant a lloc la concentració de nítric per sobre del 68% en massa, NO_x i àcid sulfúric diluït. Aquest àcid sulfúric es reconcentra per tal de tornar-ho a reutilitzar. L'àcid nítric concentrat amb NO_x es processa amb aire en una columna de blanqueig, obtenint així l'àcid nítric purificat amb una concentració de fins el 99,8% en massa. Els gasos de NO_x extrets s'envien a una absorció per convertir-los en àcid nítric de baixa concentració, arribant un altre cop a la primera etapa (de manera anàloga a l'absorbidor de la planta).

Per tant, es pot observar que la millora o ajust seria d'afegir el circuit de sulfúric i la columna de blanqueig, i modificar o replantejar l'absorbidor i la columna de preconcentració.

Encara que es requeriria d'una inversió inicial important (ja que s'haurien de modificar o ampliar dos equips, i s'haurien d'afegir la columna de blanqueig i la reconcentració d'àcid sulfúric), s'obtindria àcid nítric al 70% sense necessitat de concentrar-lo externament.

Cal tenir en compte per tant el cabal de nítric que es pot generar d'aquesta manera, que equival a 0,137 kg/s d'àcid nítric (sense tenir en compte l'aigua), o 3812,55 tones/any.

Si a més a més es té en compte que el cabal que surt dels tancs d'emmagatzematge al procés inicial equival a 0,365 kg/s d'àcid nítric (sense tenir en compte l'aigua), o 10102,58 tones/any, es pot observar que la relació d'àcid nítric que s'estalvia de comprar seria del 37,74%, és a dir, tenint en compte que el preu d'àcid nítric al 70% és de 225,4 €/tona, i que per tant si el cost d'àcid nítric per any és de 3.253.030,50€, s'estalviaria 1.227.693,71€, el que suposa una gran quantitat i probablement, faci merèixer la pena a la inversió en el sistema de recuperació d'àcid nítric al 70%.

12.2. Generació d'oxigen en planta

La compra d'oxigen suposa un cost constant a la planta; tenint en compte que a l'any es consumeixen 26.542,08 tones d'oxigen, el cost anual resulta de 3.105.423,36 €. Si l'objectiu de la planta es que aquesta tingui una durada de 20 anys, suposaria el cost de 62.108.467,2 €. Per tant, generar l'oxigen a la pròpia planta, ja sigui totalment o parcialment, seria una alternativa viable ja que el marge econòmic per que aquesta millora sigui rentable es bastant elevat.

L'oxigen es pot obtenir de tres maneres diferents:

- Descomposició tèrmica d'òxids (de metalls poc reactius, peròxids, biòxids i algunes oxisals). En el cas de la planta els únics òxids formats són els NO_x , que s'aprofiten per la obtenció de nítric.
- Electròlisi de l'aigua. És un mètode eficaç però consumiria moltíssima aigua i generaria molt hidrogen que no s'aprofitaria a la planta. Per tant, no es una opció estimable.
- Destil·lació fraccionada de l'aire. Com que l'aire és en la seva majoria nitrogen (78 %) i oxigen (21 %), s'opta per liquar l'aire i després separar en una columna, on per caps surt el nitrogen gasós (el component volàtil) i per cues s'obtindria l'oxigen en forma de líquid. Després aquest oxigen es configuraria a la temperatura i pressió desitjada, i s'utilitzaria en el procés.

Per tant, s'opta per la tercera opció, la destil·lació de l'aire en forma de líquid. Aquest procés es pot basar en el cicle de Linde ²; les tres etapes d'aquest cicle són la compressió, l'intercanvi de calor i la expansió isentàlpica.

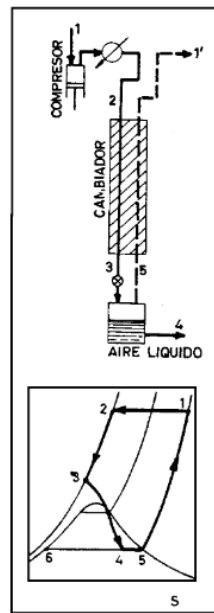


Figura 4: Cicle de Linde

Primerament l'aire es comprimeix fins elevades pressions de manera isoterma (de 1 a 2). Un cop comprimit, l'aire es refreda mitjançant un intercanviador de calor (de 2 a 3). Després mitjançant una vàlvula s'expandeix de manera isentàlpica fins obtenir una mescla de líquid-gas (de 3 a 4). Aquesta mescla es tracta a la columna i finalment es separa la fase líquida (oxigen) de la fase gas (nitrogen). S'aprofita les baixes temperatures dels corrents de sortida per refredar la entrada d'aire a l'intercanviador de calor.

El cicle de Linde, a nivell industrial, té la següent configuració:

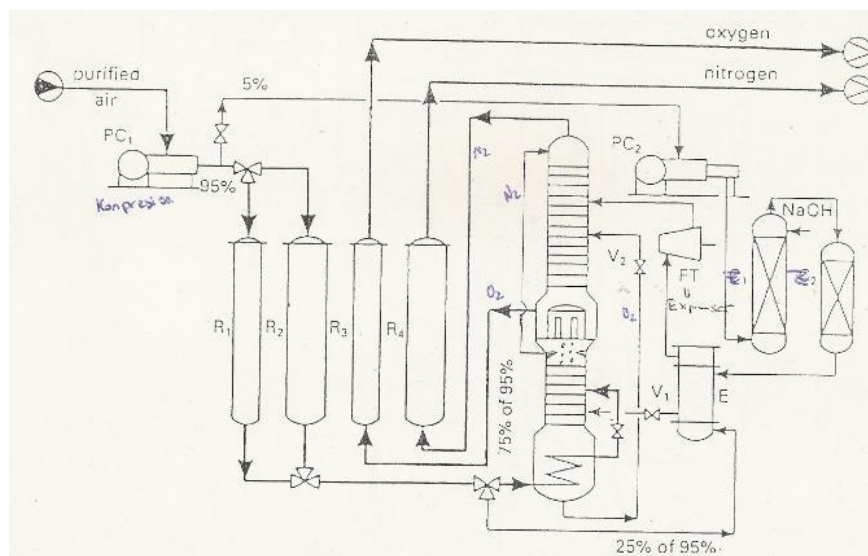


Figura 5: Procés d'obtenció d'oxigen a partir de la destil·lació d'aire líquid

Per tal de minimitzar el consum elèctric (que suposa un 50% del cost total d'aquesta instal·lació), es combinen les diferents operacions esmentades.

Com es pot observar, una vegada que l'aire s'ha filtrat i comprimit, es divideix en dos corrents: un que passa pels regeneradors de Fränkl (equival a un 95% del cabal total), i el 5% restant es torna a comprimir a una pressió major.

Els regeneradors de Fränkl ³ componen un sistema d'emmagatzematge en fred utilitzat en aquest procés per refredar prèviament l'aire comprimit entrant. En una columna passa aire comprimit a majors temperatures, mentre que en una altre passa el nitrogen expandit però no líquid, a baixa temperatura de sortida.



Figura 6: Rebliment dels regeneradors de Fränkl

Al final de cada cicle, les columnes s'inverteixen, canviant les entrades simultàniament (on entrava aire ara entrarà nitrogen i viceversa). Això és degut que el pas de gas fred ha refredat l'intercanviador, i per tant aquest refredarà l'aire. D'aquesta manera, el CO₂ i la humitat es solidifiquen en l'intercanviador de calor al pas de l'aire, i per tant, no fan falta operacions de purificació prèvia, i s'arrossegueu pel corrent de nitrogen del següent cicle. Per tant, el nitrogen obtingut no es pur i s'utilitza principalment com agent refredant, ja que l'oxigen és el producte d'interès en aquest cas.

Del corrent que passa pels regeneradors, el 75% passaria a la alimentació de la columna, mentre que el 25% restant s'utilitzarà com a refrigerant. El corrent que passa pel segon compressor (el del 5%) ha de ser purificat i per això s'utilitzen dues columnes, la d'assecat (per retirar la humitat) i la que retira CO₂.

En aquest cas la operació es dona en dues columnes; una columna es troba a sobre de l'altre. La de sota treballa a major pressió (al voltant de 5 atm). L'aire alimentat en aquesta columna es troba fred, utilitzant el líquid que es troba en la part inferior de la columna. Aquest aire s'expandeix i s'introdueix a la columna.

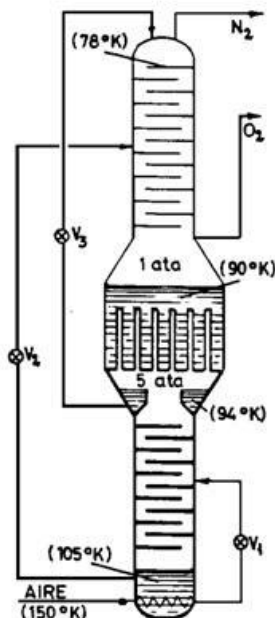


Figura 7: Columna de destil·lació doble

En aquest moment el vapor ascendeix per la columna, enriquint-se en nitrogen mentre que el líquid s'enriqueix en oxigen. El vapor que surt per caps es pràcticament nitrogen però per obtenir nitrogen pur fa falta un reflux, mentre que per l'altre sortida només surt oxigen.

Encara que no s'han obtingut valor econòmics del cost que suposaria l'aplicació d'aquesta instal·lació en la planta, podria ser una situació d'estudi, ja que podria aportar l'oxigen necessari a la planta o inclús oxigen que es podria vendre externament. Caldria afegir a tot el procés els tancs pulmó pertinents i el càlcul de la potència elèctrica necessària.

12.3. Aprofitament dels llots

Un dels objectius principals d'una planta química ha de ser tendir a la producció circular (és a dir, a l'aprofitament de tots els residus fins no desprendre'n). En el cas d'OXALIN, S.L., part dels residus generats i que no s'aprofiten a la planta són els llots restant del tractament de les aigües.

Aquests llots són enviats a tractament i disposició externa, on una altre empresa s'encarrega d'inactivar-los o aprofitar-los. Però aquests llots poden ser utilitzats en la planta amb l'ajut de reactors de digestió anaeròbia, generant biogàs que s'utilitzarà per donar energia a la planta.

Els digestors anaerobis són equips on, mitjançant la presència de microorganismes es degrada matèria biodegradable en absència d'oxigen. Aquests processos generen principalment CO_2 i metà (CH_4), sent aquest segon (i d'altres que es poden generar segons les matèries d'entrada) els més interessants pel seu ús com a combustible.

Per a que es doni correctament la digestió anaeròbia cal tenir en compte els cabals d'entrada i les composicions, el pH i la temperatura, entre d'altres. Les quatre etapes generals de la digestió anaeròbia consten de la hidròlisi (degradació de proteïnes i altres molècules de cadena llarga), acidogènesi (on es generen àcids volàtils de cadena curta), la acetogènesi (on es genera acetat a partir dels àcids generats i de molècules restants de la hidròlisi) i la metanogènesi (on finalment es genera metà i diòxid de carboni).

Un cop donades les quatre etapes, els digestors tenen dos corrents de sortida: el de gasos, on surten el metà i el diòxid de carboni, que serien energia en potència, i el de sòlids, on queda la resta de matèria que no s'ha pogut degradar, que es poden assecar i enviar a disposició (havent aprofitat més els llots que amb el funcionament actual de la planta) o es poden cremar i obtenir energia d'aquests (però cal estudiar les composicions dels llots restants), desprenent a més a més cendres i aigua que caldria tractar. Aquesta segona alternativa seria més interessant ja que tendeix molt millor a la economia circular. Aquesta alternativa figura en la següent figura:

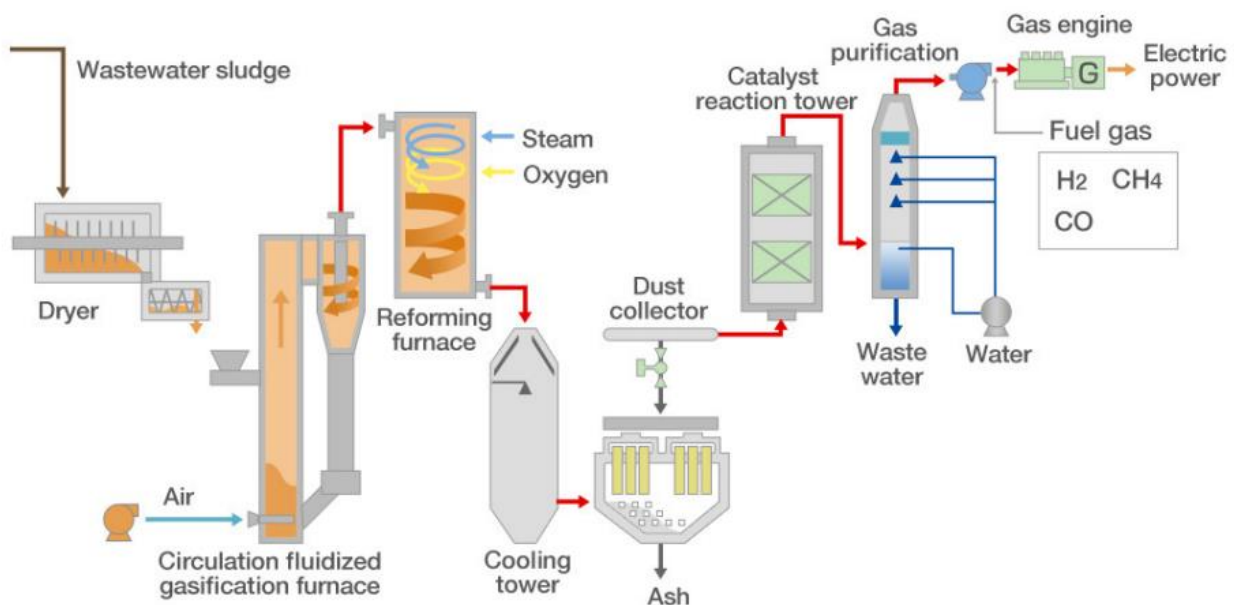


Figura 8: Procés d'aprofitament de llots

Per tant, l'aprofitament d'aquests llots requeriria un estudi previ de la seva utilitat per a la producció de combustible. És cert que a la actualitat en el projecte, el fet de generar llots equival a un cost (el de tractament i disposició per empreses externes), però caldria estimar el seu valor energètic, el cost d'inversió d'aquesta secció de tractament de sòlids. Però el factor realment important seria el d'aprofitar els residus al màxim, fent un ús responsable de la planta per reduir els residus generats en aquesta.

12.4. Instal·lació de plaques solars

Una altra alternativa destinada a l'estalvi econòmic i a l'aprofitament d'energies netes és l'ús i la implementació de plaques solars als sostres de les oficines, magatzem de producte i de les àrees d'assecat i empaquetat del producte.



Figura 9: Plaques solars al sostre d'una edificació

Com que es situen en les zones altes no molesten ni ocupen superfície útil per altres usos, suposa una bona alternativa al consum d'energia de la planta.

Tenint en compte que les àrees esmentades ocupen en total 7875 m², i que el metre quadrat de placa dona prop de 0,2 kWh, el càlcul seria de 1575 kWh, el que suposa una gran contribució energètica, que suposant un cost "alt" arrodonit al de 0,065 € kWh de consum de llum, que suposaria l'estalvi de 102,38 €/hr, que equival (suposant 14 hores de Sol diàries) a 1433 € al dia, 523.045 € al any i 10.460.900 € als 20 anys de projecte.

El preu general de les plaques ronda els 800 € per metre quadrat, el que donaria una inversió inicial de 6.300.000 €, que suposaria un 60,22 % del total estalviat amb la instal·lació de les plaques solars durant els 20 anys de funcionament de la planta.

S'ha de tenir en compte que el funcionament d'aquestes plaques depèn de la llum solar, i per tant els dies on no hi hagi molta llum el funcionament no serà correcte, però com que suposa un estalvi es una bona alternativa a tenir en compte.

També cal tenir en compte que les àrees d'ampliació poden tenir plaques solars en cas de validar-se, i que per tant suposarien un augment del cost però al llarg del temps suposarà un estalvi creixent.

12.5. Recirculació de l'oxigen de sortida de l'absorbidor

A la sortida de l'absorbidor hi ha un corrent d'oxigen que s'allibera a l'atmosfera, mentre que cal anar comprant oxigen per al procés. El corrent alliberat, equivalent a 0,297 kg/s, suposa un 30,97 % del que es necessita en el procés, per tant és interessant possibilitar l'estudi d'una recirculació de l'oxigen fins els tancs d'emmagatzematge d'aquest.

El fet d'estalviar la compra d'aquest oxigen suposa l'estalvi anual de 960.740,35 €, que en 20 anys suposa fins un estalviat de 19.214.807,04 €. Per tant, el rang d'estalviat es bastant gran per aportar les solucions adients per aquesta millora.

El primer que faria falta seria estudiar les conduccions d'aire adients, semblant a les que hi ha a l'àrea 500, per tant el disseny seria el mateix. Després, caldria disposar d'un compressor que s'encarregui de donar la pressió necessària al corrent per arribar al tanc d'emmagatzematge a la pressió indicada, i finalment caldria estimar la possibilitat d'afegir un o més tancs pulmó per emmagatzemar l'oxigen, ja que l'àrea 100 té l'espai suficient per permetre aquest canvi. Finalment caldria fer un sistema de control de temperatura i pressió per garantir el correcte

A més a més, aquesta millora causa un gran estalvi a canvi d'una inversió inicial de compra de les conduccions, el compressor i els tancs, pel que probablement serà una millora més que assequible i realitzable.



12.6. Bibliografia

¹De Dietrich. *Alta concentración de ácido nítrico*. Recuperat el 20/06/2021. [Alta concentración de ácido nítrico | De Dietrich Process Systems](#)

²Ingenieriaquímica.net. *Producción de oxígeno: proceso Linde*. Recuperat el 20/06/2021. [Producción de oxígeno y nitrógeno. Proceso Linde - Ingeniería Química \(ingenieriaquimica.net\)](#)

³Kripkit. *Regenerador Fränkl*. Recuperat el 20/06/2021. [Regenerador Frankl | KripKit](#)