

Trabajo Fin de Grado

Ingeniería Química

Planta de producción integrada de gamma-
Butirolactona, Alcohol Furfurílico y 2-Metilfurano.

Autor: María de los Ángeles Valdera Ortiz

Tutor: Pedro Antonio Ollero de Castro

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022



Trabajo Fin de Grado

Ingeniería Química

Planta de producción integrada de gamma- Butirolactona, Alcohol Furfurílico y 2-Metilfurano

Autor:

María de los Ángeles Valdera Ortiz

Tutor:

Pedro Antonio Ollero de Castro

Catedrático de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Proyecto Fin de Carrera: Planta de producción integrada de gamma-Butirolactona, Alcohol Furfurílico y 2-Metilfurano

Autor: María de los Ángeles Valdera Ortiz

Tutor: Pedro Antonio Ollero de Castro

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2022

El secretario del Tribunal

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco la labor de Pedro como tutor, siempre atento y paciente, y por la gran aportación a mi formación durante la ejecución del proyecto.

Agradecer de corazón a mi familia todo su apoyo durante esta etapa, especialmente a mis padres por todo el esfuerzo ya que sin ellos no hubiera llegado hasta aquí. Gracias a Carlos por toda la confianza, cariño y motivación que me ha transmitido. Un beso a mis dos abuelas, Pepi y Dolores que siempre han confiado en mí.

Resumen

Se realiza el diseño conceptual de una planta integrada de producción de Alcohol furfúrico, 2-metilfurano y gamma-butirolactona. En un reactor adiabático se acopla la reacción endotérmica de deshidrogenación de 1,4-butanodiol y la reacción exotérmica de hidrogenación de furfural con la finalidad de obtener un equilibrio térmico y la transferencia de hidrógeno entre ambas reacciones.

Se analizan las rutas químicas de obtención de los productos principales en procesos individuales y las ventajas que proporciona la integración de los procesos individuales en una única planta. Se lleva a cabo el diseño básico del reactor integrado y el análisis del proceso global para determinar entre qué límites es posible variar el ratio de producción de 2-metilfurano y alcohol furfúrico. Se establecen los principales parámetros de operación, temperatura, presión, caudales de entrada, etc.

Se realiza una simulación de la planta en Engineering Equation Solver para analizar el funcionamiento y comprobación de los parámetros establecidos.

Abstract

The conceptual design of an integrated plant to produce furfuryl alcohol, 2-methylfuran and gamma-butyrolactone is carried out. In an adiabatic reactor, the endothermic reaction of 1,4-butanediol dehydrogenation and the exothermic reaction of furfural hydrogenation are coupled to obtain a thermal equilibrium and hydrogen transfer between both reactions.

The chemical routes to obtain the main products in individual processes and the advantages of integrating the individual processes in a single plant are analysed. The basic design of the integrated reactor and the analysis of the overall process are carried out to determine between which limits it is possible to vary the production ratio of 2-methylfuran and furfuryl alcohol. The main operating parameters, temperature, pressure, inlet flow rates, etc. are established.

A simulation of the plant is carried out in Engineering Equation Solver to analyse the operation and check the established parameters.

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	x
Índice	xi
Índice de Tablas	xiii
Índice de Figuras	xiv
Notación	xvi
1. Objetivos y alcance	1
2. Introducción	2
2.1. <i>Propiedades, usos y mercado de los productos</i>	2
2.1.1. γ -butirolactona	2
2.1.2. Alcohol furfurílico	5
2.1.3. 2-Metilfurano	8
2.2. <i>Rutas químicas de obtención de los productos</i>	10
2.2.1. Rutas químicas de obtención de γ -butirolactona	10
2.2.2. Proceso de obtención de alcohol furfurílico y 2-metilfurano	13
2.3. <i>Concepto de planta integrada</i>	17
2.4. <i>Tipos de sistemas de reacción y de acoplamiento en plantas integradas</i>	19
3. Memoria descriptiva	22
3.1. <i>Selección del tipo de sistema de reacción o acoplamiento</i>	23
3.2. <i>Selección del catalizador y condiciones de reacción</i>	23
3.3. <i>Sistema de separación de reactivos no convertidos y productos</i>	24
3.4. <i>Acoplamiento térmico sin puntos calientes ni necesidades de aporte o extracción de calor</i>	25
3.5. <i>Descripción de la planta y diagrama de flujos del proceso</i>	25
4. Memoria de cálculo	29
4.1. <i>Bases de partida</i>	29
4.2. <i>Cálculo de caudales de alimentación de FAL y BDO y producción de GBL</i>	29
4.3. <i>Dimensionamiento del reactor</i>	31
4.3.1. Ecuaciones cinéticas	31

4.3.2.	Modelo de reactor adiabático	32
4.3.3.	Análisis y dimensionamiento del reactor	34
4.3.4.	Comprobación del perfil de temperatura	37
4.4.	<i>Flexibilidad de operación de la planta</i>	38
4.4.1.	Balance de materia de la planta completa	39
Referencias		44
ÁPENDICE		47
	<i>APÉNDICE I. CINÉTICA REACCIÓN. Proceso de producción γ-butirolactona</i>	47
	<i>APENDICE II. CINÉTICA DE REACCIÓN. Proceso producción alcohol furfurílico y 2-metilfurano</i>	48
	<i>APÉNDICE III. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN Y DESHIDROGENACIÓN EN UN MISMO REACTOR</i>	52
	<i>APÉNDICE IV. CORRELACIONES para el cálculo de las entalpías de formación en fase gas</i>	54
	<i>APENDICE V. CÓDIGO EES</i>	62

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Propiedades físicas γ-butirolactona.</i>	2
<i>Tabla 2. Propiedades físicas del alcohol furfurílico.</i>	5
<i>Tabla 3. Propiedades físicas del 2-Metilfurano.</i>	8
<i>Tabla 4. Puntos de ebullición de los compuestos.</i>	24
<i>Tabla 5. Leyenda equipos diagrama de flujo del proceso.</i>	28
<i>Tabla 6. Variación carga columnas en función de recirculación de FOL.</i>	38
<i>Tabla 7. Balance de materia I.</i>	41
<i>Tabla 8. Balance de materia II.</i>	42
<i>Tabla 9. Entalpías BDO respecto a T.</i>	54

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Molécula de γ-butirolactona</i>	2
<i>Figura 2. Cuota de mercado de ingresos γ-butirolactona 2016-2028 por aplicación.</i>	4
<i>Figura 3. Cuota de mercado de ingresos γ-butirolactona 2016-2028 por región.</i>	4
Figura 4. Molécula de alcohol furfurílico.	5
Figura 5. (%) Uso final del alcohol furfurílico. (Cuota de mercado mundial)	6
<i>Figura 6. % Mercado alcohol furfurílico por región.</i>	7
Figura 7. Molécula de 2-Metilfurano.	8
Figura 8. Reacciones de deshidrogenación de 1,4-butanodiol.	10
Figura 9. Diagrama de producción de γ -butirolactona a partir de 1,4-butanodiol.	11
Figura 10. Hidrogenación de anhídrido maleico. ($\Delta H = -211$ kJ/mol)	12
Figura 11. Hidrogenación de ésteres maleicos.	13
Figura 12. Esquema planta de producción de alcohol furfurílico por hidrogenación	14
Figura 13. Diagrama de proceso de una unidad de producción de alcohol furfurílico en fase vapor.	16
<i>Figura 14. Reactor adiabático de acoplamiento directo simultáneo.</i>	19
<i>Figura 15. Configuración conceptual de las dos etapas del reactor acoplado regenerativo.</i>	20
<i>Figura 16. Diagrama esquemático del reactor acoplado recuperativo en contracorriente e isocorriente.</i>	20
<i>Figura 17. Diagrama de bloques del proceso.</i>	22
Figura 18. Diagrama de flujo del proceso. (Creación a partir de [14])	27
<i>Figura 19. Análisis EES caso A diseño reactor.</i>	34
<i>Figura 20. Análisis EES caso A diseño reactor.</i>	35
<i>Figura 21. Análisis EES caso B diseño reactor.</i>	35
<i>Figura 22. Análisis EES caso B diseño reactor.</i>	36
<i>Figura 23. Perfil de temperatura en el reactor caso base.</i>	37
<i>Figura 24. Perfil temperatura casos extremos en EES.</i>	39
<i>Figura 25. Presiones parciales de reactivo y productos de la reacción del furfural.</i>	50

<i>Figura 26. Presiones parciales de reactivo y productos de la reacción del alcohol furfurílico.</i>	50
<i>Figura 27. Influencia de la temperatura en la hidrogenación de furfural.</i>	52
<i>Figura 28. Influencia de la temperatura en la deshidrogenación de 1,4-butanodiol.</i>	52
<i>Figura 29. Influencia de la temperatura en las reacciones acopladas.</i>	53
<i>Figura 30. Entalpía vs Temperatura BDO en Aspen Plus.</i>	54
<i>Figura 31. Gráfica de ajuste en Excel H vs T.</i>	55

Notación

γ	Gamma
H	Hidrógeno
W	Agua
FAL	Furfural
FOL	Alcohol furfurílico
BDO	1,4-Butanodiol
GBL	γ -butirolactona
2-MF	2-Metilfurano
NMP	N-metil-2-pirrolidona
C_{FAL}	Concentración de FAL adsorbido
C_{FOL}	Concentración de FOL adsorbido
C_{MF}	Concentración de 2-MF adsorbido
P_{FAL}	Presión parcial de FAL
P_{FOL}	Presión parcial de FOL
P_{MF}	Presión parcial de 2-MF
P_H	Presión parcial de Hidrógeno
Ct	Concentración total

K_{FAL}	Constante cinética de FAL
K_{FOL}	Constante cinética de FOL
K_{MF}	Constante cinética de 2-MF
k_1	Constante cinética directa reacción 1
k_{-1}	Constante cinética inversa reacción 1
K_{eq}	Constante de equilibrio
R_1	Velocidad de reacción (Reacción 1)
R_{2_1}	Velocidad de reacción (Reacción 2. Etapa 1)
R_{2_2}	Velocidad de reacción (Reacción 2. Etapa 2)

1. OBJETIVOS Y ALCANCE

En este proyecto se aborda la Ingeniería Conceptual de una planta integrada para la producción de γ -butirolactona, alcohol furfurílico y 2-metilfurano. Normalmente estos productos se obtienen en plantas independientes. La GBL se obtiene mediante la deshidrogenación de BDO mientras que el FOL y el 2-MF se obtienen en un mismo reactor de hidrogenación de FAL.

La deshidrogenación de BDO es fuertemente endotérmica, mientras que la hidrogenación de FAL es fuertemente exotérmica. La idea de integrar estas reacciones en un mismo sistema de reacción adiabático se basa en aprovechar el calor generado por la hidrogenación para aportar calor a la deshidrogenación al mismo tiempo que el hidrógeno que requiere la primera lo proporciona la segunda. Se trata, por tanto, de una integración térmica y de material.

En este trabajo se analiza la posibilidad de integración y se esboza la ingeniería conceptual de una planta integrada completa que, además del sistema adiabático de reacción, incluye el sistema de separación y de recirculación de reactivos no convertidos o en exceso.

Como base para abordar el diseño se ha establecido una producción de 5000 tn/a de FOL y 2800 tn/a de 2-MF. No obstante, la planta permitirá variar dentro de ciertos límites la relación de producción de FOL/2-MF. La producción de GBL se determinará en base a la integración térmica de las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Propiedades, usos y mercado de los productos

2.1.1. γ -butirolactona

Propiedades

La γ -butirolactona ($C_4H_6O_2$) comenzó a producirse industrialmente a partir de la década de 1940. Es una sustancia incolora, con olor débil y ligeramente higroscópica. Es uno de los principales productos intermedios para la fabricación de derivados de la pirrolidina y es utilizada como disolvente para polímeros y productos agroquímicos. [1]

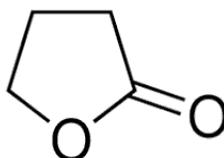


Figura 1. Molécula de γ -butirolactona.[2]

Es una sustancia miscible en todas las proporciones con agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos. En cambio, tiene una miscibilidad reducida con los hidrocarburos alifáticos lineales y cíclicos. Por otro lado, tiene buenas propiedades como disolvente para numerosos polímeros. A continuación, se muestra una tabla con los valores de las principales propiedades físicas de la γ -butirolactona.

Tabla 1. Propiedades físicas γ -butirolactona.[2]

Densidad a 20 ° C	1.13 g/cm ³
Temperatura crítica	436.5 ° C
Presión crítica	3.35 MPa
Calor de vaporización a 206 ° C	535 kJ/kg
Flash Point	100 – 101 ° C
Viscosidad a 20 ° C	1.90 mPa s

Usos principales

La γ -butirolactona se utiliza principalmente como producto intermedio en diferentes reacciones, entre las que destacan las de síntesis de NMP y de pirrolidina, entre otras. Por otro lado, es una sustancia química esencial en el sector de la agroquímica principalmente para la producción de herbicidas y reguladores del crecimiento.

Otro de sus usos más comunes es la fabricación de tintas de impresión (por ejemplo, para el chorro de tinta), como extractante de la industria del petróleo, estabilizador de hidrocarburos clorados y plaguicidas en base de fosforo.

Por otro lado, se utiliza como disolvente para polímeros y como catalizador de polimerización en lociones solares, productos para el cabello y productos farmacéuticos.

Las últimas aplicaciones de la γ -butirolactona han sido en el campo de la electrónica debido a que posee propiedades como el bajo punto de congelación y alto punto de ebullición que la convierten en una materia prima interesante para la industria electrónica, por ejemplo, como codisolvente para condensadores electrolíticos y como codisolvente para fotoprotectores. [2][1]

Mercado y producción mundial

La industria agrícola es el principal consumidor de γ -butirolactona y se espera que se mantenga a la cabeza. Según la Organización Mundial de la Salud, se espera que la población mundial supere los 8.200 millones para 2026, lo que aumentará la demanda de alimentos a nivel mundial, y por ello también el sector agrícola. El consumo de herbicidas superó los 1,2 millones de toneladas en 2018, incrementando la demanda industrial de γ -butirolactona. [3]

Estados Unidos produce más de un tercio del mercado mundial de herbicidas, lo que lo convierte en un país con gran perspectiva de mercado para la γ -butirolactona. La producción y el comercio internacional de la γ -butirolactona es como mínimo del orden de cientos de miles de toneladas métricas. Estados Unidos por sí solos producen del orden de 185.000 toneladas métricas de γ -butirolactona.[3]

En la industria tecnológica existe una creciente demanda de γ -butirolactona debido a su uso en la fabricación de pequeños condensadores, cada vez más presentes en el mercado.

De la misma forma, también se ha visto incrementado el uso de condensadores en la industria del automóvil motivado por la creciente fabricación de coches eléctricos a expensas de los de gasolina y diesel. Este hecho provoca otro gran incremento de producción mundial de γ -butirolactona.

Sin embargo, aunque se espera que aumente su uso en la industria farmacéutica y de teñido, la disponibilidad de sustitutos en casi todas las industrias y los usos abusivos del GBL como droga ha provocado que numerosos países regulen su flujo en el mercado. Por tanto, esto puede restringir el mercado global de γ -butirolactona en un futuro próximo. En gran cantidad de países ya está prohibido su uso con fines médicos.

En la figura 2 se muestra la cuota de mercado de ingresos de γ -butirolactona en función de su uso. En el análisis [4] se ha segmentado el mercado de γ -butirolactona en función de varios factores y todos los segmentos se han analizado y diagnosticado en función de los ingresos y volumen desde 2016 hasta 2028.

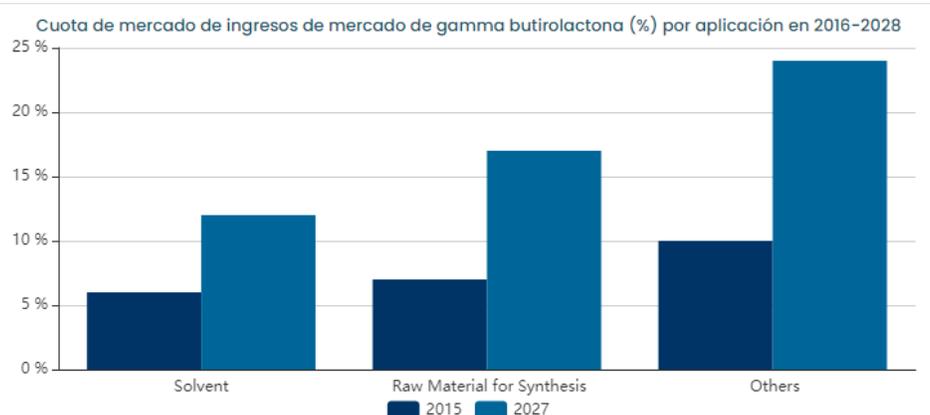


Figura 2. Cuota de mercado de ingresos γ -butirolactona 2016-2028 por aplicación. [4]

En la figura 3, se observa como EE. UU. se mantiene como el principal productor de γ -butirolactona. Para el análisis en función de la región se han considerado factores como el precio del producto, capacidad, producción, oferta, demanda, ganancia y tasa de crecimiento del mercado, entre otros, de las regiones claves.

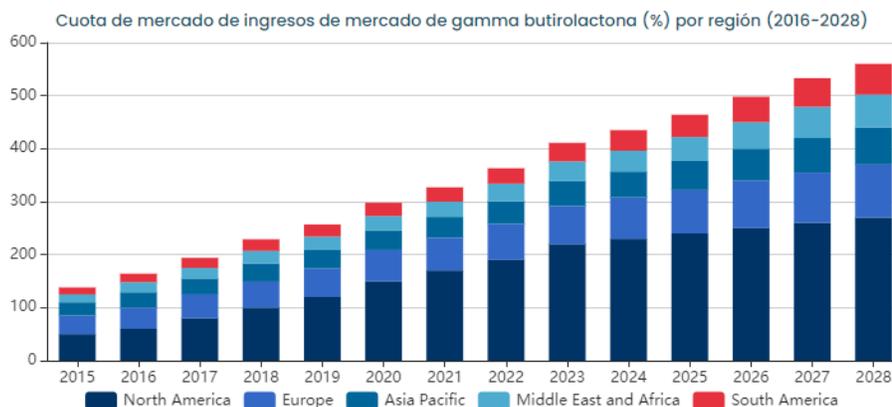


Figura 3. Cuota de mercado de ingresos γ -butirolactona 2016-2028 por región. [4]

Las principales empresas involucradas en el mercado de la γ -butirolactona a nivel mundial: Realsun Chemical, Lutianhua Group, Boai NKY, BASF, Ashland, entre otros.

2.1.2. Alcohol furfurílico

Propiedades

El alcohol furfurílico (comúnmente conocido como FOL) es un compuesto orgánico con fórmula molecular $C_5H_6O_2$. Es un líquido móvil incoloro en el que se puede apreciar un color ámbar en muestras más envejecidas. Posee un olor suave, pero a la vez característico y un sabor amargo. Es una sustancia miscible en agua, pero inestable. Por otro lado, es soluble en compuestos orgánicos comunes.

El alcohol furfurílico puede derivatizarse, es decir, transformarse en otro compuesto de estructura química similar, pero con propiedades diferentes mediante reacciones de alquilación, cicloadición, (trans)esterificación, eterificación, hidrogenación e hidrogenólisis, oxidación y halogenación.[5]

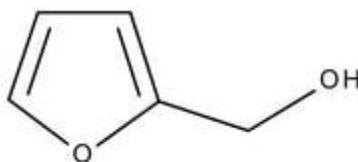


Figura 4. Molécula de alcohol furfurílico. [6]

A continuación, se muestra una tabla con las propiedades físicas más destacables del compuesto:

Tabla 2. Propiedades físicas del alcohol furfurílico.[5]

Densidad a 20 ° C	1.1285 g/cm ³
Temperatura crítica	359 ° C
Presión crítica	3.4 MPa
Calor de vaporización	50.1 kJ/kg
Flash Point	65 ° C
Viscosidad a 25 ° C	4.62 mPa s

Usos principales

El alcohol furfurílico posee una amplia y diversa variedad de usos siendo el más destacado su presencia en la industria de la fundición, uso final para el que se destina aproximadamente el 80% del alcohol furfurílico producido. En los últimos años ha destacado su utilidad en la producción de ligantes de arena de fundición, habiendo sido esencial para producir núcleos de alta calidad y moldes para metales.

En concreto, el alcohol furfurílico es el principal aglutinante de fundición de furano. Definiendo furano como un término genérico para aglutinantes que contienen alcohol furfurílico y urea o fenol-formaldehído o mezcla de ambos. [5]



Figura 5. (%) Uso final del alcohol furfurílico. (Cuota de mercado mundial)[7]

Por otro lado, existen distintos usos menos comunes del alcohol furfurílico:

- Como disolvente para éteres, ésteres de celulosa, goma de éster, tintes, resinas naturales, resinas fenólicas y resinas termoendurecibles de color oscuro.
- Aplicación en adhesivos resistentes a la corrosión, plásticos reforzados con fibra, cementos y en protección de la madera.
- Materia química prima para alcohol tetrahidrofurfurílico y 3,4-dihidro-2H-pirano.
- Como disolvente, fabricación de humectantes y resinas.
- Disolvente en estampación textil y reductor de viscosidad para resinas epoxi viscosas.
- Como decapante y para limpieza. El alcohol furfurílico se usa solo o en combinación con otros solventes para diversas operaciones de limpieza y pintura.
- Como reactivo químico para la síntesis de fármacos (ranitidina).

Mercado y producción mundial

En el periodo de 2017-2022 el alcohol furfurílico registró una tasa anual de incremento del 5,8 %. Se prevee que la demanda aumente a una tasa anual compuesta del 5,9% de 2022-2028 [8]. El tamaño de mercado estimado para 2022 es de 1,05 mil millones de dólares.

El aumento de la producción en el sector de la fundición de metales está conduciendo a la expansión de esta industria. Por ello, se espera un crecimiento del mercado debido al uso de alcohol furfurílico en la producción de resinas de furano, utilizadas como materiales resistentes a la corrosión y al calor en la industria de la fundición. En su aplicación como resinas de fundición se prevee que las ventas representen un 88,7% de la cuota total de mercado en 2022 [8].

Por otro lado, su aplicación en moldes de fabricación está impulsando el mercado de alcohol furfurílico en India, China, Japón y Brasil debido a la creciente urbanización.

La producción mundial de alcohol furfurílico aumentó significativamente desde mediados de la década de 1980 debido a la gran expansión de la capacidad de producción en China. Actualmente, China es el principal productor y exportador de alcohol furfurílico. El aumento de la industria de automoción junto con la fácil disponibilidad de materias primas, han contribuido al aumento del mercado.

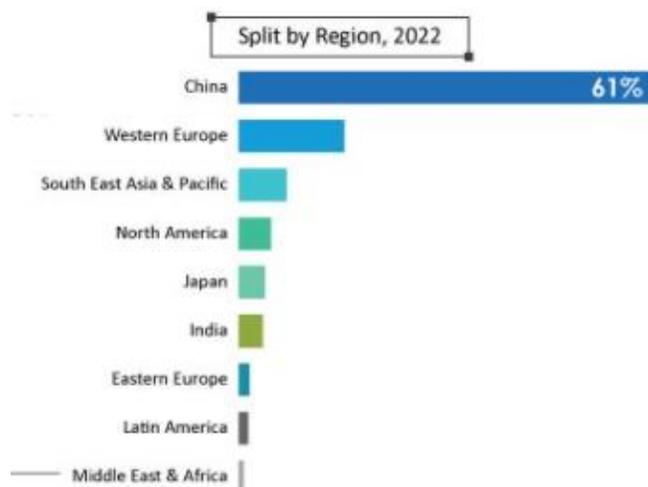


Figura 6. % Mercado alcohol furfurílico por región.[8]

Sin embargo, la mayor planta de producción de alcohol furfurílico se encuentra en Bélgica. Tailandia y el sur de África también son productores importantes de alcohol furfurílico, aunque a menor escala. En cuanto a EE. UU. la producción se quintuplicó desde 1990.

2.1.3. 2-Metilfurano

Propiedades

El 2-metilfurano es un compuesto químico cuya fórmula molecular es C_5H_6O , anteriormente conocido como "sylvane". Es un líquido altamente inflamable, con un alto poder disolvente, insoluble en agua, con un olor similar al chocolate, que se encuentra naturalmente en el mirto y en la lavanda holandesa [9].

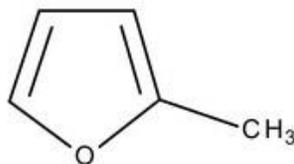


Figura 7. Molécula de 2-Metilfurano. [10]

Se utiliza como sustancia aromatizante con potencial para su uso en combustibles alternativos. A continuación, se muestra en la siguiente tabla las principales propiedades físicas del 2-Metilfurano:

Tabla 3. Propiedades físicas del 2-Metilfurano.[10]

Densidad a 20 ° C	0,91 g/cm ³
Punto de ebullición	63 - 66 ° C
Presión de vapor a 20 ° C	139 mm Hg
Punto de fusión	-88,7 ° C
Solubilidad en agua 20 ° C	0,3 g / 100 mL
Viscosidad a 25 °C	4 mPa s

Usos principales

El 2-metilfurano es ampliamente utilizado como producto intermedio para la síntesis de distintos químicos. Destaca su presencia en la industria farmacéutica. Entre sus utilidades se encuentran: [5]

- Compuesto intermedio para la síntesis de pesticidas, sabores o fragancias.
- Materia prima para la producción de fármacos antipalúdicos (cloroquina).
- En fabricación de medicamentos como atropina, acetato de sodio, furadantina, anisodamina y tiamina furano.
- Herramienta para la detección del cáncer de pulmón.
- Síntesis de isómeros de pentanol, una alternativa para la sustitución de la gasolina.
- Disolvente y materia prima para la producción de heterociclos de metilfurfural, nitrógeno, azufre y alifáticos funcionales sustituidos compuestos.

Mercado y producción mundial

El 2-Metilfurano es utilizado mayormente en la industria farmacéutica, donde se espera que aumente una tasa compuesta anual de un 4-5 %.

El sector agrícola se estima creciente debido al aumento de la población provocando un incremento en la demanda de plaguicidas, y por tanto de 2-metilfurano debido a su uso como materia prima para dichos compuestos.

Sin embargo, hay dos factores que afectan negativamente a su mercado. Por un lado, el 2-metilfurano es un compuesto altamente inflamable provocando severos problemas para su transporte. Por otro lado, debido a sus efectos tóxicos están siendo impuestas regulaciones ambientales. Ambos factores limitan su utilidad en la industria.

Se estima América del Norte como la región en la que será predominante el mercado de 2-metilfurano. [11]

2.2. Rutas químicas de obtención de los productos

En este apartado se describen las principales rutas químicas para la síntesis independiente o individual de GBL, FOL y 2-MF.

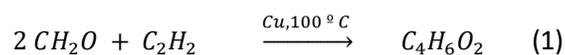
2.2.1. Rutas químicas de obtención de γ -butirolactona

Existen distintos procesos de producción de γ -butirolactona, sin embargo, el proceso más utilizado es la deshidrogenación de 1, 4-butanodiol, reacción objeto de estudio para el presente proyecto.

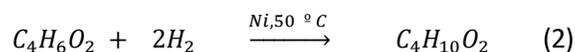
Además de esta ruta, los principales procesos de producción son: la hidrogenación de anhídrido maleico, la hidrogenación de ésteres maleicos y las rutas de base biológica. Existen otros procesos menos utilizados como son los procesos a través de tetrahidrofurano, dihidrofurano, acetileno, butinodiol, olefinas, butadieno, o por carbonización, siendo todos ellos industrialmente irrelevantes.

Deshidrogenación de 1,4-butanodiol.

En primer lugar, se muestra el proceso a través del cual es producido el reactivo BDO. El 1,4-butanodiol se sintetiza a partir de la hidrogenación del 1,4-butanodiol, obtenido de la reacción catalítica de formaldehído y acetileno [12]. Las reacciones químicas que tienen lugar son:



Formaldeído Acetileno 1, 4 – Butinodiol



1, 4 – Butinodiol Hidrógeno 1, 4 – Butanodiol

Para la fabricación de γ -butirolactona es necesaria la deshidrogenación endotérmica catalítica de 1,4-butanodiol a través de γ -hidroxibutiraldehído y 2-hidroxitetrahidrofurano en fase gaseosa. Es el proceso principal por el cual se obtiene γ -butirolactona.

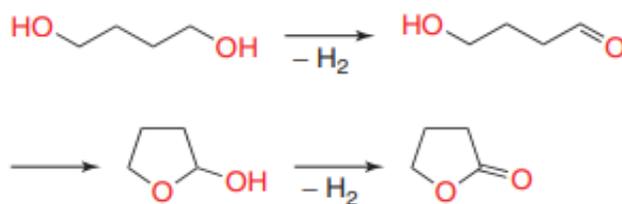


Figura 8. Reacciones de deshidrogenación de 1,4-butanodiol. [2]

La corriente de 1,4-butanodiol se precalienta y se mezcla con una corriente de hidrógeno en una columna de relleno. La corriente mezcla de hidrógeno saturada de BDO pasa por un intercambiador que termina de ajustar su temperatura hasta conseguir la necesaria para la operación. A continuación, atraviesa un lecho de catalizador de cobre en condiciones de presión atmosférica y temperaturas entre 180 y 300 ° C donde tendrá lugar la reacción. Un fluido calefactor mantiene la temperatura dentro del reactor. El rendimiento de γ -butirolactona que se obtiene es aproximadamente del 95%. [12]

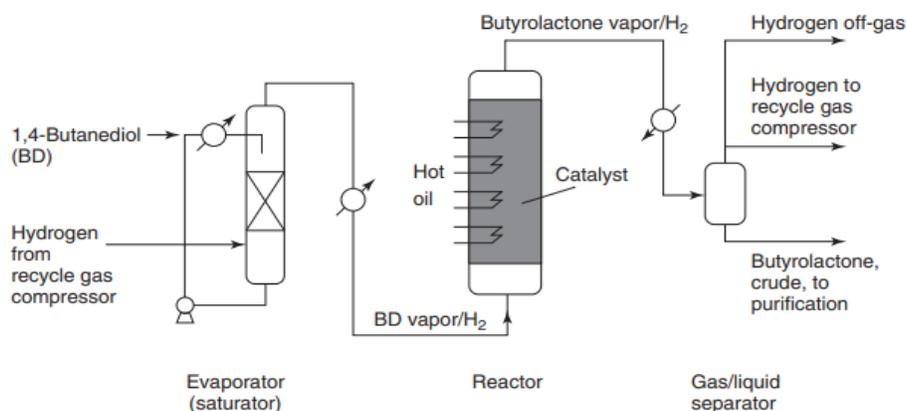


Figura 9. Diagrama de producción de γ -butirolactona a partir de 1,4-butanodiol.[2]

El hidrógeno producido necesita purificarse para poder ser utilizado, por ejemplo, como reactivo para otras reacciones de la planta o ser vendido. Por otro lado, la butirolactona cruda que es separada de la corriente contiene pequeñas cantidades de subproductos, que incluyen 1,4-butanodiol, ácido butírico y productos de alto punto de ebullición. Para poder separarla de dichos compuestos es sometida a un proceso de destilación.

La butirolactona en sí no es corrosiva y puede manipularse en aparatos de acero al carbono. Sin embargo, como puede contener algo de ácido butírico corrosivo, algunos equipos de la planta deben construirse de acero inoxidable.[2]

Se ha realizado un estudio sobre la cinética de reacción del proceso que se resume en el Apéndice 1.

Otras rutas químicas de producción de GBL

- **Hidrogenación de anhídrido maleico**

La hidrogenación de anhídrido maleico es una reacción exotérmica. En este proceso el anhídrido maleico fundido es inyectado en una corriente circulante de hidrógeno previamente calentada y se somete a una presión de 6-12 MPa y una temperatura entre 160-280 °C sobre un catalizador de níquel.

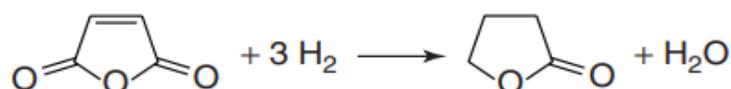


Figura 10. Hidrogenación de anhídrido maleico. ($\Delta H = -211$ kJ/mol)[2]

El exceso de hidrógeno es lavado con agua y se recircula para la síntesis. Los subproductos contenidos en la γ -butirolactona producida son propanol, butanol, ácido propiónico y butírico ácido. Estos subproductos se separan del gas circulante mediante un tren de destilación.

Debido a los ácidos presentes, tanto el reactor de síntesis como los equipos de destilación deben estar fabricados de acero inoxidable.[2]

La principal empresa que realiza este método de producción de γ -butirolactona es Mitsubishi Chemical Corporation.

- **Hidrogenación de ésteres maleicos**

En un proceso desarrollado por Kvaerner Process Technology (ahora Johnson Matthey Davy Technologies) [15]. El maleato de dimetilo se produce en un primer paso a partir de anhídrido maleico y metanol.

El maleato de dimetilo resultante se hidrogena en fase gaseosa con un catalizador que contiene Cu en un reactor que opera a 2–8 MPa de presión y entre 150–250 °C de temperatura, para dar una mezcla de 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano, butirolactona, una pequeña cantidad del succinato de dimetilo intermedio y, como principal subproducto, n-butanol.

La butirolactona y el succinato de dimetilo pueden recuperarse y reciclarse para la etapa de hidrogenación con el objetivo de obtener una conversión alta de 1,4-butanodiol y tetrahidrofurano. [2]

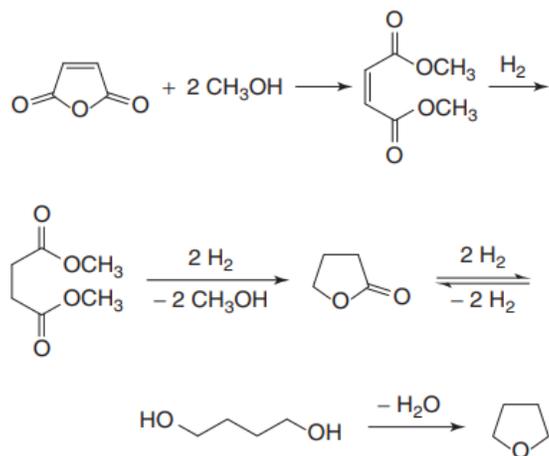


Figura 11. Hidrogenación de ésteres maleicos.[2]

Es uno de los procesos principales a través de los cuales se produce γ -butirolactona. Teniendo en cuenta las condiciones citadas, el rendimiento que suele obtenerse oscila entre el 5-50%. Es importante observar que la cantidad de butirolactona a obtener depende de la presión y temperatura en la hidrogenación, ya que influyen en el equilibrio entre 1,4-butanodiol y butirolactona.

- **Rutas de base biológica**

Se destaca una ruta metabólica, un método desarrollado por Metabolix para convertir azúcares en polibutirolactona a través de un proceso fermentativo. Se despolimeriza a butirolactona en presencia de un catalizador a temperaturas superiores a 200°C . Los mejores resultados se obtienen con hidróxido de calcio como catalizador[16].

2.2.2. Proceso de obtención de alcohol furfurílico y 2-metilfurano

La hidrogenación de furfural para dar alcohol furfurílico se realiza también con un catalizador en base de cobre (Cu). La composición del catalizador es importante para que tenga lugar la reacción sin formación de productos secundarios o coque y sin la desactivación rápida del catalizador.

El alcohol furfurílico se puede obtener a partir de furfural por dos procesos: reacción en fase vapor o por reacción en fase líquida. Ambas rutas son económicamente viables, aunque la reacción en fase vapor es actualmente la más empleada en la industria.

Las reacciones en fase vapor normalmente se llevan a cabo en condiciones de presión atmosférica; por lo tanto, la inversión del reactor es menor comparada con la del equipo de alta presión necesario para la hidrogenación en fase líquida.

Por otro lado, la hidrogenación en fase de vapor utiliza altas relaciones molares $\text{H}_2/\text{furfural}$ para favorecer la conversión de furfural y moderar el incremento de temperatura debido a la fuerte exotermicidad de la reacción. Por lo que se necesitan grandes caudales de H_2 en recirculación en torno al reactor.

Producción en fase líquida

En el proceso de producción en fase líquida el control de la presión y la temperatura es complejo limitando su uso a productores de alcohol furfurílico a pequeña escala. Las reacciones se llevan a cabo en un tanque agitado.

En 1928 se registró por primera vez en el libro de patentes el método de hidrogenación en fase líquida, se utilizó un catalizador de MgO con Ni precipitado. En dicha ocasión, fue esencial el desarrollo de un proceso de control de forma que se evitara la formación de alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA).

La formación de THFA es perjudicial para el proceso y es necesario evitarla. Para ello se utiliza un catalizador de cromita de Cu precipitado, se imponen temperaturas entre 100 y 160 °C y presiones parciales de hidrógeno de entre 10-20 MPa. De esta forma se logran obtener grandes cantidades de producto obteniendo un rendimiento del alcohol furfurílico aproximado del 95-98%.

La selectividad del catalizador de Cu-cromita en la hidrogenación se puede incrementar aún más mediante la adición de CaO a la mezcla de reacción. Esto es debido a que tras añadir CaO es posible aumentar la temperatura hasta 180 °C sin obtener pérdidas de rendimiento del alcohol furfurílico.

A esta temperatura, una presión parcial de H₂ de 3 MPa es suficiente para la hidrogenación; con una conversión de furfural y una selectividad del alcohol furfurílico de 99,9 y 99,6 % respectivamente.[5]

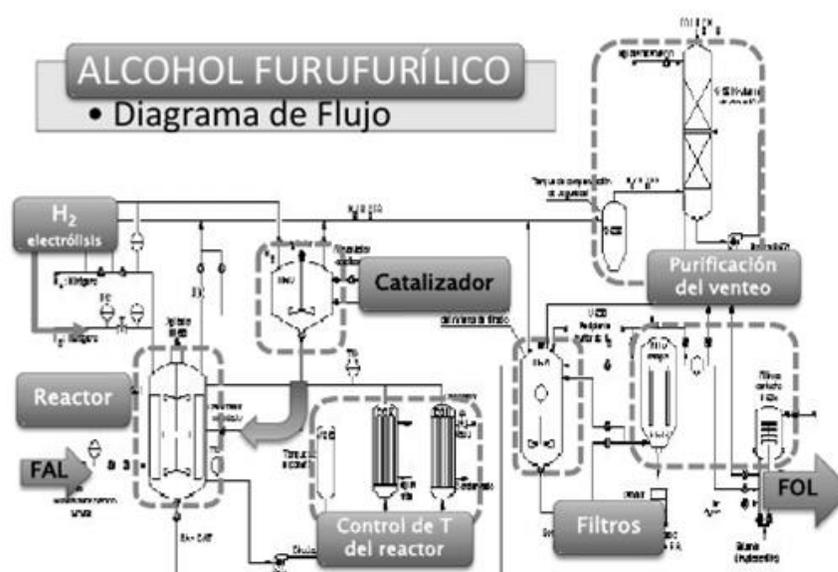


Figura 12. Esquema planta de producción de alcohol furfurílico por hidrogenación de furfural en fase líquida.[18]

En el proceso de hidrogenación en fase líquida operan dos reactores discontinuos a 60 bares y 120 °C. La corriente de alimentación de furfural se introduce en un tanque junto con el catalizador de cobre. Esta corriente se alimenta de forma continua a un precalentador.

Posteriormente, se introduce en el reactor junto con el hidrógeno que es inyectado al sistema mediante un compresor. El hidrógeno se produce previamente a través de un proceso de electrólisis. El hidrógeno que sale del reactor se enfría y se recircula una vez que se ha separado una purga al venteo para evitar la acumulación de impurezas.

Finalmente, para poder separar las partículas de catalizador de la fase líquida es necesario centrifugar la suspensión[18].

En el proceso es fundamental el control de la temperatura ya que para temperaturas de reacción superiores a 175 °C se pueden formar grandes cantidades de metilfurano y productos de resinas.

El catalizador original en base de sales de cromo no solo era costoso, sino que también generaba problemas ambientales. Por ello se han desarrollado catalizadores libres de cromo, como son los de CuFe soportados sobre Al_2O_3 y los de Cu sobre ZnO o MgO, los cuales han demostrado ser catalizadores eficaces para el proceso.

El calor de reacción para la hidrogenación de furfural es de -63 kJ/mol. En el caso de utilizar un reactor continuo de lecho fijo es necesario tener especial cuidado para disipar el calor. Para que se pueda lograr, las posibles medidas son diluir el lecho de catalizador con cerámica no reactiva o diluir la alimentación de furfural con alcohol furfurílico [20].

Producción en fase vapor

En todas las plantas de producción de alcohol furfurílico a gran escala, el furfural se hidrogena mediante el proceso de fase vapor. En 1927 se registró la primera hidrogenación de furfural en fase gaseosa con un catalizador de cobre soportado a 140 °C.

El 2-metilfurano se produce a través del uso de un catalizador de cobre-cromita. Esto es debido a que durante la producción (aproximadamente a 120 °C) se acumula coque en la superficie del catalizador siendo necesario proceder a su regeneración. Para eliminar el coque que desactiva el catalizador se incrementa la temperatura gradualmente hasta 150-160 °C. Al elevar la temperatura de reacción el 2-metilfurano se obtiene como subproducto. [5]

En ciertos casos el 2-metilfurano puede ser un subproducto indeseado y por ello para evitarlo se utiliza un catalizador de $Na_2O \times SiO_2$. El silicato de sodio reduce el 2-metilfurano producido y provoca un rendimiento del 99% para el alcohol furfurílico en un rango de temperaturas entre 132 y 177 °C.

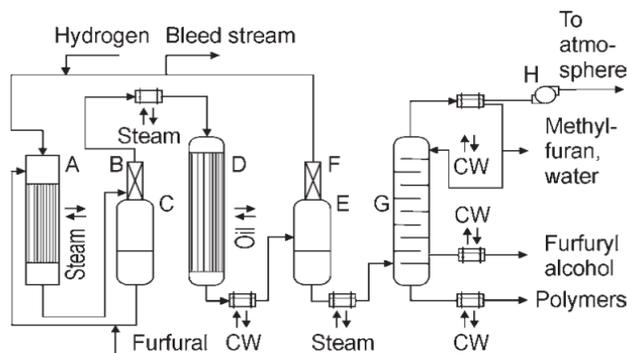


Figura 13. Diagrama de proceso de una unidad de producción de alcohol furfúrico en fase vapor.[5]

En la figura 13 se muestra el diagrama de flujo del proceso de producción en fase vapor. El furfural es vaporizado y se mezcla con una corriente de hidrógeno en un vaporizador tubular que opera a 120 °C (A). A continuación, pasa por el desnebulizador (B) para retener las gotas de furfural líquido que arrastra la corriente de hidrógeno saturada de vapores de furfural. Esta corriente pasa por un cambiador de calor en el que es sobrecalentada antes de entrar en el reactor tubular (D).

El tanque (C) sirve para recuperar el furfural líquido que se ha quedado en el separador de nieblas del equipo (B).

En el reactor se obtiene una conversión de furfural mayor del 99%. A la salida del reactor el alcohol furfúrico crudo se condensa tras pasar por un cambiador de calor y es recogido en el tanque (E). La corriente de hidrógeno pasa por otro desnebulizador (F) y es reciclada de nuevo al vaporizador (A). Para evitar acumulación de impurezas parte del hidrógeno se purga continuamente.

El alcohol furfúrico crudo del tanque (E) es previamente calentado e introducido en la columna de destilación a vacío (G) en la cual se obtiene finalmente un producto de alcohol furfúrico con una pureza superior al 99 %.

A partir de la columna de vacío se obtienen diferentes fracciones. Por la parte inferior oligómeros de alto punto de ebullición y por la parte superior metilfurano y el agua.

Debido a la progresiva desactivación del catalizador la conversión de furfural cae. Para evitarlo se aumenta gradualmente la temperatura del reactor catalítico hasta 160-170 °C, unos 40 °C por encima de la temperatura a la que tiene lugar el proceso con el catalizador fresco. Este incremento de la temperatura produce un aumento de la selectividad a 2-MF.

Finalmente, para la regeneración "in situ" del catalizador se aumenta la temperatura hasta 220 °C. Los residuos de coque obtenidos son eliminados a través de reacciones de oxidación.

Se ha realizado un estudio sobre la cinética de reacción del proceso que se resume en el Apéndice 2.

Debido a las ventajas que presenta la producción en fase vapor frente a la producción en fase líquida, se ha establecido como proceso de producción en el diseño de la planta integrada objeto del presente proyecto.

2.3. Concepto de planta integrada

Para obtener un producto químico determinado se diseña un proceso y a partir de uno o varios reactivos en una o mas reacciones químicas se obtiene el producto deseado. Estas reacciones pueden poseer diferentes características; pueden requerir o no la presencia de un catalizador, pueden ser endotérmicas o exotérmicas, pueden estar o no limitadas por el equilibrio químico, puede darse en una o mas etapas, ect. En las reacciones suelen producirse tanto co-productos, si ocurre en la reacción principal, como subproductos en reacciones secundarias. Estos productos normalmente se someten a operaciones de separación para así diferenciarlos del producto deseado y en algunos casos pueden ser utilizados para otros fines, como por ejemplo ser vendido o utilizado como materia prima para otro proceso.

Tanto las reacciones fuertemente endotérmicas como exotérmicas ocasionan elevados costes de inversión y operación.

Las reacciones endotérmicas necesitan de un aporte de calor al reactor, para ello es necesario invertir en un equipo, normalmente un horno de proceso o un reactor multitubular, que presentan una complejidad alta y un coste muy elevado. Por otro lado, presentan un coste de operación alto debido a la necesidad de consumo de servicios calientes, como pueden ser aceites térmicos o vapor.

En las reacciones exotérmicas, el reactor requerirá disipación del calor generado y para ello utilizan equipos de refrigeración como puede ser un reactor multitubular con refrigeración en carcasa. Equipos que conllevan también un elevado coste de inversión y operación.

Puede ocurrir que el co-producto de una reacción sea el reactivo para otra. Esto ocurre con las reacciones de hidratación y deshidratación, con las de hidrogenación y deshidrogenación y con las de oxidación y reducción. Por ello, surge la idea de combinar dichas reacciones para así poder reducir los gastos de materia prima.

Por otro lado, en el caso de las reacciones reversibles, el acomplamiento puede servir para superar las limitaciones de equilibrio. Además, en el caso de combinar reacciones exotérmicas y endotérmicas se eliminarían los gastos asociados a los servicios térmicos disminuyendo el coste de operación del proceso.

El proceso integrado final requerirá un menor tamaño, menos necesidad de aporte o de extracción de calor y de materia prima para las reacciones. En principio, podría ser mas simple y económico que los procesos individuales de reacción.

Los inconvenientes de un sistema de reacción integrado están asociados a posibles limitaciones en la conversión por paso de los reactivos y a la presencia de numerosos componentes en la corriente de salida del sistema de reacción. Esto puede hacer necesario un sistema de separación de productos y reactivos no convertidos excesivamente complejo y, por consiguiente, de elevado coste de inversión y operación.

Para la implantación de un sistema acoplado frente a los individuales, será necesario que las ventajas asociadas al sistema de reacción superen las dificultades presentadas por el sistema de separación y recirculación.

En relación con la planta integrada que se considera en este trabajo, ya se ha comentado que la reacción de hidrogenación en fase vapor del furfural es fuertemente exotérmica ($\Delta H = -169,3$ kJ/mol), lo que conlleva a un difícil control de la temperatura y la existencia de puntos calientes que puede provocar una reducción del rendimiento de los productos deseados al favorecer reacciones secundarias no deseadas.

Por otro lado, la reacción de hidrogenación de furfural requiere una alimentación permanente de hidrógeno a la planta que obviamente repercute en el coste de la producción.

Por otro lado, la reacción de deshidrogenación de 1,4-butanodiol es un proceso endotérmico ($\Delta H = +52,05$ kJ/mol) y por tanto requiere un importante aporte de calor al reactor. Además, el hidrógeno que se coproduce en el proceso independiente no puede ser utilizado de manera efectiva.

Por tanto, se plantea la posibilidad de diseñar una planta integrada para la producción simultánea de FOL, 2-MF y GBL de forma que pudiera existir una retroalimentación entre las reacciones, tanto a nivel de calor como de materia al usar el hidrógeno generado en la producción de GBL como reactivo para la síntesis de FOL y 2-MF.

Para que la planta integrada sea posible es necesario que el sistema de reacción permita una fácil y efectiva transferencia de calor y de materia (hidrógeno) entre las dos reacciones.

Sin embargo, como ya se ha comentado, el acoplamiento térmico y material presenta algunas limitaciones, como son: los límites impuestos por el alcance de las condiciones de equilibrio a la temperatura predominante del sistema, el ajuste adecuado de las corrientes de entrada para equilibrar y sincronizar correctamente las cantidades de calor que se producen, transfieren y absorben en el interior del reactor y la obtención de condiciones de trabajo capaces de evitar o reducir la aparición de reacciones secundarias no deseadas. [25]

En el siguiente apartado se describen diversos tipos de sistemas de reacción con diferentes formas de llevar a cabo el acoplamiento térmico y material que se persigue.

2.4. Tipos de sistemas de reacción y de acoplamiento en plantas integradas

Como ya se ha comentado, el acoplamiento de reacciones endotérmicas y exotérmicas surge de la idea de poder crear un sistema energéticamente suficiente de forma que el calor generado en las reacciones exotérmicas sea suministrado a las reacciones endotérmicas.

Según la clasificación proporcionada por *A. Javaid et al* [28] se pueden considerar tres tipos de acoplamiento térmico: directo, regenerativo y recuperativo.

- Acoplamiento directo

En el acoplamiento directo se producen dos o mas reacciones de manera simultánea en el mismo reactor, la energía y el material se intercambian directamente en la zona de reacción. Ambas reacciones tienen lugar en el mismo lecho catalítico y por tanto, los catalizadores de ambas reacciones están a la misma presión y temperatura. El sistema de reacción puede consistir en un simple y barato reactor adiabático de lecho fijo. Este hecho no es ningún inconveniente para las dos reacciones del presente proyecto debido a que como se demuestra en un estudio por *M.R. Rahimpour et al* [27], ambas pueden tener lugar sobre el mismo catalizador y en condiciones similares de presión y temperatura por lo que ambas reacciones se ven favorecidas.

Por otro lado, como los reactivos no convertidos, los productos y sub-productos de todas las reacciones salen mezclados es preciso que se pueda diseñar un sistema eficaz y económico de separación y recirculación de productos y reactivos no convertidos, lo cual no siempre es posible. En el caso de la γ -butirolactona, 2-metilfurano y alcohol furfurílico la separación es muy fácil ya que poseen puntos de ebullición muy distantes unos de otros provocando una sencilla separación a través de columnas de destilación.

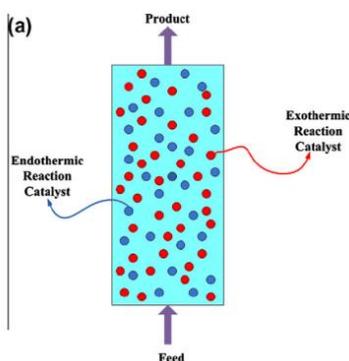


Figura 14. Reactor adiabático de acoplamiento directo simultáneo.[27]

- Acoplamiento regenerativo

En el acoplamiento regenerativo que se lleva a cabo en reactores de flujo inverso, las reacciones se producen también en el mismo reactor pero no al mismo tiempo, sino de manera alterna a través de ciclos de almacenamiento y descarga de calor. En primer lugar, se produce la reacción exotérmica la cual calienta el lecho catalítico y a continuación ocurre la reacción endotérmica. De esta forma se produce el intercambio de energía.

Una de las principales ventajas de este método es el suministro directo de calor sin pérdidas significativas de energía conllevando también al complejo control de la temperatura y la tendencia a la formación de puntos calientes, los cuales pueden dañar el catalizador y las paredes del reactor.

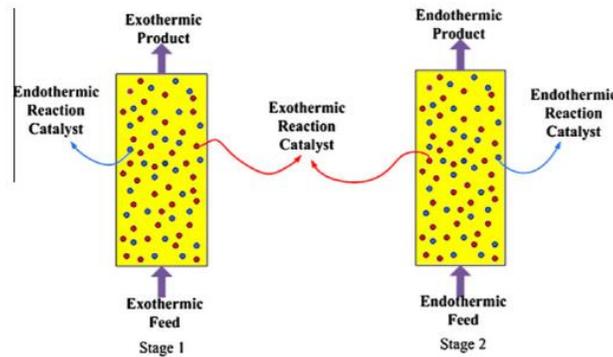


Figura 15. Configuración conceptual de las dos etapas del reactor acoplado regenerativo.[27]

- Acoplamiento recuperativo

En este caso, las reacciones tienen lugar al mismo tiempo, pero en cámaras adyacentes del reactor separadas por una pared semipermeable o membrana. El calor se transfiere de la reacción exotérmica a la endotérmica por conducción a través de la pared semipermeable. La transferencia de materia se produce por permeación a través de la membrana.

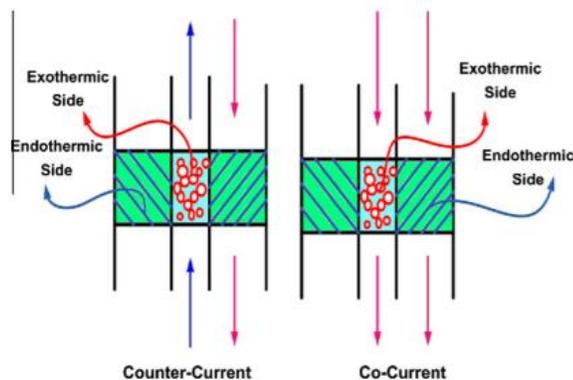


Figura 16. Diagrama esquemático del reactor acoplado recuperativo en contracorriente e isocorriente.[27]

Ambas reacciones están ocurriendo simultáneamente, pero en cámaras diferentes y con el catalizador apropiado para cada una de ellas. Los reactores recuperativos operan continuamente y los flujos de las mezclas reaccionantes pueden disponerse en isocorriente y en contracorriente.

Los reactores regenerativos presentan ventajas importantes:

- Las corrientes de salida con los reactivos no convertidos y los productos generados en una y otra reacción no se mezclan por lo que pueden procesarse en sistemas de separación y recirculación diferentes más fáciles de operar y diseñar.
- La selección de los catalizadores se puede hacer independientemente para cada reacción.
- La presión y la temperatura de operación en cada cámara pueden establecerse hasta cierto punto de forma independiente lo que permite que ambos catalizadores operen en sus condiciones óptimas de presión y temperatura.

Sin embargo, estos reactores suelen ser mucho más complejos y caros que los que se basan en un acoplamiento directo que, como se ha dicho antes, pueden consistir en un simple reactor adiabático de lecho fijo.

Teniendo en cuenta las ventajas e inconvenientes de los distintos acoplamientos, para el diseño de la planta que acopla las reacciones de deshidrogenación del 1,4-butanodiol y de hidrogenación de furfural se ha elegido un acoplamiento de tipo directo. Esto es debido a que los inconvenientes inherentes a este tipo de reactor no son significativos en este caso concreto para el que sí se mantienen sus importantes ventajas.

3. MEMORIA DESCRIPTIVA

En este apartado se describe la planta integrada para la producción de GBL, FOL y 2-MF después de justificar el sistema de acoplamiento a utilizar en el proceso. Se detalla el diagrama de flujo del proceso, que permite modificar el ratio de producción de FOL y 2-MF. La Figura 17 muestra el diagrama de bloques de la planta integrada.

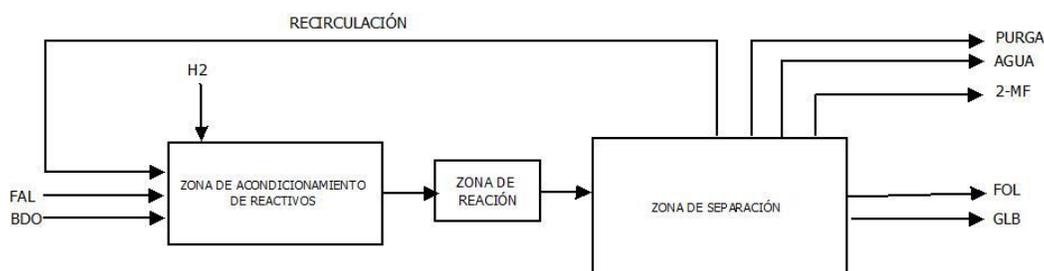


Figura 17. Diagrama de bloques del proceso.

Se pueden observar tres zonas principales diferenciadas, la zona de acondicionamiento de reactivos donde son tratados para conseguir las condiciones necesarias para la reacción, la zona de reacción y la zona de separación, de gran importancia ya que estará compuesta por un tren de columnas de destilación cuyo objetivo es separar los productos de la planta de los reactivos y productos intermedios que se recirculan.

Es importante destacar que la alimentación de hidrógeno que aparece en la zona de acondicionamiento de reactivos únicamente es utilizada para el arranque de la planta debido a que en el proceso existe un exceso de producción de H_2 .

3.1. Selección del tipo de sistema de reacción o acoplamiento

Como ya se ha comentado, el sistema de reacción más fácil de diseñar y operar, y al mismo tiempo, el más barato es el de acoplamiento directo. Sin embargo, para poder usarlo se deben dar las siguientes condiciones:

- Que los catalizadores de hidrogenación de FAL y deshidrogenación de BDO puedan operar con eficacia (alta actividad) a la misma presión y temperatura.
- Que sea factible un sistema de separación de componentes (reactivos no convertidos y productos) a la salida del reactor económico y fácil de operar.
- Que el acoplamiento térmico entre las reacciones permita que el reactor opere adiabáticamente sin puntos calientes y, por tanto, sin necesidad de aportar o extraer calor de este.

3.2. Selección del catalizador y condiciones de reacción

Existe un estudio experimental por Y. L. Zhu *et al* [22] que soporta la idea de utilizar el acoplamiento directo (se describe con detalle en el Apéndice 3). Para un mismo catalizador Cu-Zn se han analizado por separado y conjuntamente las dos reacciones, la hidrogenación de FAL y la deshidrogenación de BDO. En él se estudian los rendimientos de los productos a diferentes temperaturas.

En la reacción de hidrogenación de furfural se observa una conversión casi completa de furfural, sin embargo, el rendimiento de 2-metilfurano varía significativamente con la temperatura. Para la reacción de deshidrogenación de 1,4-butanodiol se obtiene un rendimiento alto, siendo aproximadamente del 98% para las temperaturas elevadas.

Finalmente, en el sistema acoplado, se observan experimentalmente estas ventajas:

- El rendimiento de 2-metilfurano se ve incrementado en la reacción acoplada con respecto a la reacción simple.
- Las reacciones acopladas pueden llevarse a cabo a una temperatura menor, aproximadamente 15 °C por debajo de la temperatura a la que tenían lugar las reacciones de manera individual.
- Se puede utilizar un menor exceso de hidrógeno manteniendo el rendimiento de la operación.
- Se mantiene una alta conversión de BDO y aumenta la conversión de FAL respecto a las reacciones individuales.

El estudio citado concluye que el sistema de acoplamiento directo basado en el uso de un catalizador de Cu-Zn (en este caso, el mismo para ambas reacciones) permite operar con eficacia a 250 °C y 1,5 bar.

3.3. Sistema de separación de reactivos no convertidos y productos

Como se ha dicho antes, el sistema de reacción de acoplamiento directo es apropiado si los reactivos no convertidos y los productos de las dos reacciones son fáciles de separar. El método de separación más usado es la destilación simple ya que habitualmente es el más económico y fácil de operar. Pero para que la destilación simple sea posible es necesario que haya diferencias importantes de puntos de ebullición (o volatilidades relativas elevadas) y que no haya azeótropos entre componentes que haya que separar. En la tabla 4, se muestran las temperaturas de ebullición de los componentes presentes en la corriente de salida del sistema de reacción. Por otro lado, el H₂O y el 2-MF son completamente inmiscibles en fase líquida y podrían separarse por simple decantación. Además, como se ha visto en los resultados del estudio cinético es sencillo alcanzar una conversión de BDO de prácticamente el 100% lo que haría innecesaria su separación para recircularlo

Tabla 4. Puntos de ebullición de los compuestos.[10][17][23][24][30]

Temperaturas de ebullición a 101,3 KPa	
γ-butirolactona	204 °C
Alcohol furfurílico[26]	170 – 171 °C
2-metilfurano	63 – 66 °C
Furfural	161,7 °C
1,4-Butanediol	228 °C

Como puede observarse, los puntos de ebullición de los componentes que potencialmente habría que separar son bastante distantes entre sí, lo que implica un sistema de separación sencillo y económico. Esta característica determina que la planta integrada pueda tener unos costes de inversión y operación muy atractivos y que por tanto tenga mucho interés desde el punto de vista de su ejecución a nivel industrial.

3.4. Acoplamiento térmico sin puntos calientes ni necesidades de aporte o extracción de calor

En el reactor adiabático de lecho fijo de acoplamiento directo se pueden conseguir las condiciones señaladas haciendo que el calor que requiere la reacción endotérmica sea similar al que genera la exotérmica. Ello se consigue estableciendo los caudales y las conversiones por paso adecuadas de BDO y FAL de forma que los moles convertidos de uno y otro por sus respectivos calores de reacción sean similares. Por otro lado, para que no haya puntos calientes o fríos muy acusados es preciso que también sean parecidas las velocidades de generación y absorción de calor que, obviamente están directamente relacionadas con las velocidades de reacción. En la Memoria de Cálculo se comprobará, mediante una simulación rigurosa del reactor, que el perfil de temperatura a lo largo del mismo no presenta puntos calientes o fríos significativos.

Debido a las ventajas que presenta el sistema de acoplamiento directo y al cumplimiento de las condiciones necesarias para poder ser utilizado, se establece como sistema de operación en el reactor de la planta.

3.5. Descripción de la planta y diagrama de flujos del proceso

En la figura 18 se muestra el diagrama de flujos del proceso en el que se combinan la reacción de deshidrogenación de 1,4-butanodiol para producir γ -butirolactona y la hidrogenación de furfural para dar lugar a alcohol furfurílico y 2-metilfurano, todo ello en un mismo reactor adiabático.

En primer lugar, los reactivos FAL y BDO son introducidos en mezclador (M-1) donde también se inyecta la corriente de entrada de hidrógeno que proviene del segundo mezclador (M-2) donde se encuentra una parte del hidrógeno del proceso que ha sido recirculado; al mezclador (M-2) también llega una alimentación fresca de hidrógeno que es únicamente necesaria para arrancar la planta debido a la excedente de hidrógeno que se obtiene durante la producción.

A continuación, la corriente se hace pasar por el intercambiador de calor (E-1) para llevarla a la temperatura de reacción 250 °C.

Una vez conseguidas las características requeridas para la reacción, la corriente se introduce en el reactor adiabático (R-1), en el que se espera conseguir una alta conversión de los reactivos FAL y BDO.

La corriente de salida del reactor es enfriada a 5°C en un intercambiador (E-2) donde se produce la condensación de los componentes condensables (GBL, FAL; FOL, 2-MF y H₂O). Esta condensación parcial se lleva a cabo a una temperatura de 5°C con el objetivo de que el hidrógeno, que estará saturado de GBL, FAL, FOL, H₂O y 2-MF, arrastre poca cantidad de estos componentes a la purga. El hidrógeno gas que sale del separador de fases (tanque T-1) se lleva a un divisor de corrientes donde parte de él se recircula a la alimentación del reactor y la otra parte se purga al exterior para dar salida al hidrógeno que de forma neta se produce en la planta ya que, como se determinará posteriormente, la reacción de deshidrogenación producirá más hidrógeno que el que consume la de hidrogenación al imponer la

condición de acoplamiento térmico. La mezcla líquida que sale del separador de fases T-1 compuesta por FAL no convertido, GBL, H₂O y 2-MF tendrá algo de hidrógeno disuelto que deberá ser purgado también posteriormente.

A continuación, la mezcla líquida orgánica pasa a través de una serie de columnas para conseguir su separación. En primer lugar, la mezcla se introduce en la primera columna de destilación (T-2) donde se separan por la cabeza de la torre los compuestos más volátiles, como son el 2-metilfurano y el agua que posteriormente se separan en un decantador ya que son inmiscibles entre sí, obteniendo así sus corrientes de productos finales. La columna T-2 tiene un venteo para extraer el hidrógeno disuelto que entran con la alimentación a la misma. A continuación, la corriente de fondo de la columna de destilación T-2 es introducida en la siguiente columna (T-3). En esta columna se separa la GBL como producto de fondo, saliendo como destilado el resto de los compuestos. Finalmente, dicho destilado es alimentado a la siguiente columna de destilación (T-4) de la cual se obtiene el FOL como producto de fondo y como destilado una corriente compuesta por FOL y FAL además de una pequeña parte de agua. Esta corriente es recirculada al reactor para lograr una conversión prácticamente completa de FAL en FOL y 2-MF. Para variar la proporción en la que se producen FOL y 2-MF, parte del FOL que es producto de fondo de T-4 se mezcla con la corriente de destilado de T-4 para recircularlo al reactor. Cuanto más FOL se recircule mayor será la producción de 2-MF y menor la de FOL. De esta forma se consigue variar la proporción de producción de FOL y 2-MF, demostrando que la planta está concebida para ello.

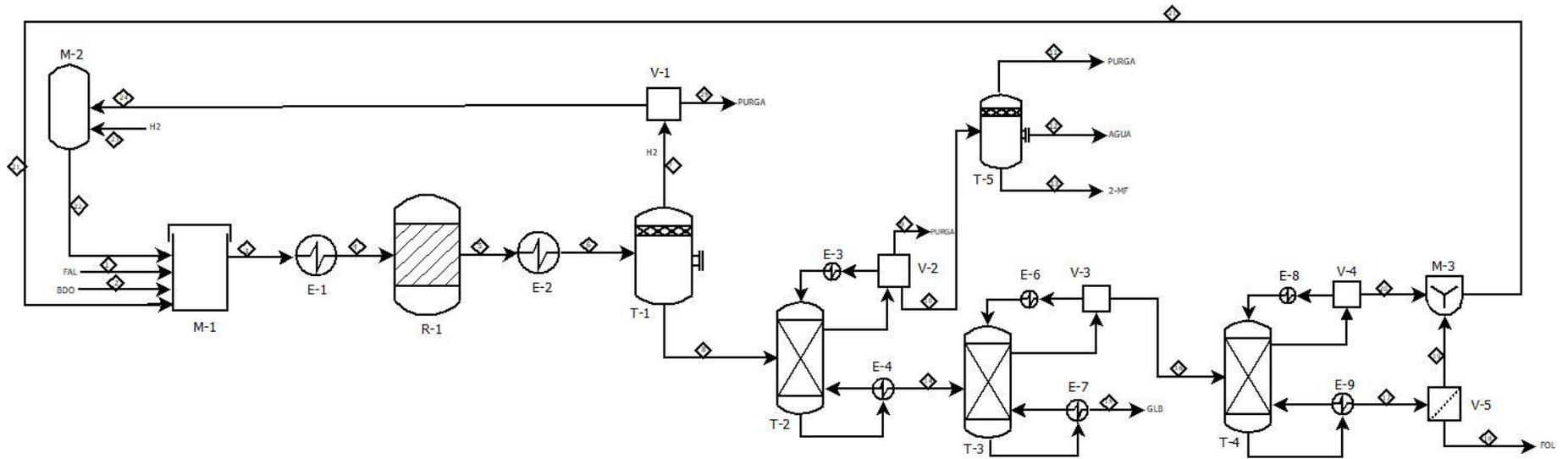


Figura 18. Diagrama de flujo del proceso. (Creación a partir de [14])

Tabla 5. Leyenda equipos diagrama de flujo del proceso.

M-1	M-2	E-1	T-2
Mezclador	Mezclador	Intercambiador de calor	Columna de destilación
T-3	T-4	R-1	E-2
Columna de destilación	Columna de destilación	Reactor adiabático	Intercambiador de calor
V-5	M-3	T-5	T-1
Vasija	Mezclador	Columna de separación	Torre separación liquido-vapor

4. MEMORIA DE CÁLCULO

En este apartado se realizan los cálculos necesarios para completar el diseño conceptual mostrado en el diagrama de flujos de la planta integrada de producción de GBL, FOL y 2-MF a partir de BDO y FAL. (Figura 18)

4.1. Bases de partida

La base para el diseño es la producción de 5000 tn/a de FOL y 2800 tn/a de 2-MF. La producción de GBL se determina en base a conseguir balancear térmicamente las necesidades de calor de la producción de GBL con la generación de calor en la producción de esas cantidades de FOL y 2-MF. Es decir, se requiere balancear en lo posible la generación de calor de las reacciones de hidrogenación con el consumo de calor de la reacción de deshidrogenación. Además, se requiere que las velocidades de generación y consumo de calor sean similares para que el perfil de temperatura en el reactor sea lo más plano posible, sin puntos calientes o fríos acusados.

El diagrama de flujos propuesto (Figura 18) no contempla la separación y recirculación de BDO por lo que otra condición que debe cumplir el diseño del reactor es que la conversión por paso de BDO sea prácticamente completa. No es necesario que la conversión por paso de FAL sea completa ya que el diseño conceptual del tren de separación permite la recirculación de FAL no convertido.

Para establecer el exceso de H_2 en recirculación no sólo debe tenerse en cuenta su efecto sobre las velocidades de reacción y sobre la variación de temperatura a lo largo del reactor, sino también que hay que respetar las condiciones experimentales en las que se han obtenido las ecuaciones cinéticas. Lo mismo cabe decir sobre las condiciones de presión y de temperatura a las que debe operar el sistema de reacción.

4.2. Cálculo de caudales de alimentación de FAL y BDO y producción de GBL

En este apartado se determinan los caudales molares de alimentación de FAL y BDO necesarios para obtener la producción deseada de FOL y 2-MF, y que proporcionen el equilibrio térmico entre las reacciones endotérmicas y exotérmicas. Además, en este apartado se determinará la producción de GBL y H_2 .

Para su obtención se establecen dos premisas iniciales:

- Se suponen separaciones perfectas a lo largo de la planta.
- Las conversiones globales de BDO y FAL son completas, por tanto, sin pérdidas de reactivos ni productos.

En primer lugar, se determinan los caudales molares de FOL y 2-MF a partir de los caudales masicos (tn/año) establecidos en las bases de partida como producción deseada, P_{FOL} y P_{2-MF} . Para el cálculo se utiliza el peso molar de cada compuesto, y se establecen 8.000 h/año de funcionamiento de la planta.

$$PM_{FOL} = \frac{P_{FOL}}{t_{funcionamiento} \cdot PMOLAR_{FOL}} \left[\frac{kmol}{h} \right] \quad (3)$$

$$PM_{2MF} = \frac{P_{2MF}}{t_{funcionamiento} \cdot PMOLAR_{2MF}} \left[\frac{kmol}{h} \right] \quad (4)$$

Se obtiene como resultado 6,38 y 4,27 kmol/h de FOL y 2-MF respectivamente.

Debido a las premisas establecidas; conversión total de los reactivos, pérdidas nulas de productos y separaciones perfectas, se puede obtener el caudal de alimentación de FAL como la suma de los productos finales de FOL y 2-MF. El resultado de la ecuación (5) que se muestra a continuación es 10,65 kmol/h de alimentación de FAL.

$$F_{FAL} = PM_{FOL} + PM_{2MF} \left[\frac{kmol}{h} \right] \quad (5)$$

La reacción de hidrogenación de FAL es fuertemente exotérmica, de forma que en la producción de FOL son liberados 62,02 kJ/kmol, mientras que para la producción de 2-MF son producidos 169,27 kJ/kmol debido a que tiene lugar en la segunda etapa de la reacción, sumando, por tanto, el calor producido en la primera y segunda etapa de reacción. Por otro lado, en la reacción de deshidrogenación de BDO, son consumidos 52,05 kJ/kmol para producir GBL.

Conocidos los calores de reacción y caudales molares de producción de FOL y 2-MF, se establece un equilibrio térmico igualando el calor liberado por una reacción y consumido por otra, para así determinar el caudal molar de producción de GBL necesario.

$$PM_{FOL} \cdot \Delta H_{FOL} + PM_{2MF} \cdot \Delta H_{2MF} = PM_{GBL} \cdot \Delta H_{GBL} \quad [kJ/h] \quad (6)$$

Se obtiene como resultado 21,48 kmol/h de GBL.

Finalmente, teniendo en cuenta las premisas iniciales, una conversión de BDO completa y pérdidas nulas de GBL, es posible obtener el caudal de alimentación de BDO igualando al caudal molar de GBL producido (Ecuación 7). Resultando el caudal de alimentación de BDO igual a 21,48 kmol/h.

$$F_{BDO} = PM_{GBL} \left[\frac{kmol}{h} \right] \quad (7)$$

Para establecer el caudal de hidrógeno, se determina la cantidad que se produce en la reacción de BDO y la que se consume en la reacción de FAL, resultando 42,82 y -14,91 kmol/h respectivamente, dando como resultado una producción neta de H₂ de 27,91 kmol/h (446,6 tn/a). Sin embargo, es necesario operar en un exceso de hidrógeno para poder aplicar las ecuaciones cinéticas, por ello se establece el caudal de alimentación en 150 kmol/h, siendo únicamente necesario para arrancar la planta ya que durante el proceso se recirculará al reactor.

4.3. Dimensionamiento del reactor

En este apartado se calcula el volumen del reactor adiabático determinando los kilogramos de catalizador que va a contener. Para ello, se han obtenido las ecuaciones cinéticas y se ha desarrollado un modelo de reactor adiabático que permite calcular las conversiones de reactivos y los rendimientos de los productos en función de las condiciones de operación (presión y temperatura de entrada al reactor) y del tamaño del reactor. Además, el modelo implementado en un programa EES permite también calcular el perfil de temperatura para comprobar si hay puntos calientes o fríos.

4.3.1. Ecuaciones cinéticas

Deshidrogenación de 1,4-butanodiol

Para la reacción de deshidrogenación de 1,4-butanodiol a gama-butirolactona se empleará la ecuación cinética obtenida en [14]:

$$r_1 = 468 \exp\left(\frac{11525 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}}{RT}\right) C_{BDO} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad (8)$$

Donde:

- r_1 es la velocidad de reacción de deshidrogenación de BDO a GBL.
- C_{BDO} es la concentración molar de BDO [kmol/m^3].
- R la constante de gases ideales, y T la temperatura en K.

Hidrogenación de furfural

Las ecuaciones cinéticas que se muestran a continuación para las reacciones de hidrogenación de FAL y FOL se han obtenido a partir de datos experimentales usando un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. En el Apéndice 2 se describe el trabajo experimental y se expone el mecanismo cinético en el que se basa el modelo L-H.

En la ecuación 9 se muestra la ecuación de velocidad de la reacción de hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico, mientras que en la ecuación 10 se muestra la ecuación de velocidad de la reacción de hidrogenación de alcohol furfurílico a 2-metilfurano.

$$r_{2_1} = \frac{k_{2_1} C_T P_{FAL} \left[P_{H_2} - \frac{P_{FOL}}{K_{eq} P_{FAL}} \right]}{P_{FAL} + P_{FOL} \frac{k_{FOL}}{k_{FAL}} + \frac{k_{MF}}{k_{FAL}} P_{MF}} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad (9)$$

$$r_{2_2} = \frac{k_{2_2} P_{FOL}}{P_{FOL} + \frac{k_{FAL}}{k_{FOL}} P_{FAL} + \frac{k_{MF}}{k_{FOL}} P_{MF}} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad (10)$$

Donde:

$$k_{2_1} = 4.395 \cdot 10^{-6} \exp\left(-4049 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{543}\right)\right) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}\right] \quad (11)$$

$$k_{2_2} = 1.448 \cdot 10^{-7} \exp\left(-4255 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{543}\right)\right) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}\right] \quad (12)$$

$$c_T = c_V + c_{\text{FOL}} + c_{\text{FAL}} + c_{\text{MF}} \quad (13)$$

$$k_{eq} = 8.12 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}; \quad \frac{k_{\text{FOL}}}{k_{\text{FAL}}} = 0.744; \quad \frac{k_{\text{MF}}}{k_{\text{FAL}}} = 2.28$$

Siendo:

- $r_{2,1}$ es la velocidad de reacción de la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico.
- $r_{2,2}$ es la velocidad de reacción de la hidrogenación de alcohol furfurílico a 2-metilfurano.
- k_{2_1} es la constante cinética de reacción de la primera etapa.
- k_{2_2} es la constante cinética de reacción de la segunda etapa.
- C_T es la concentración total de centros activos.
- p_{H_2} , p_{FOL} , p_{FAL} y p_{MF} son las presiones parciales de los productos en [Pa].

4.3.2. Modelo de reactor adiabático

El modelo del reactor esta constituido por las ecuaciones de conservación de materia para cada una de las especies involucradas en el proceso (reactivos y productos) y por la ecuación del balance de energía. El modelo ha sido implementado en un programa EES que se adjunta en el apéndice 5. A partir del tamaño del reactor, presión y temperatura de operación se calculan las conversiones de los reactivos.

Ecuaciones de conservación de materia

Las ecuaciones genéricas de balance de materia para el cálculo del caudal molar de una corriente para un volumen diferencial del reactor se muestran a continuación:

$$\frac{dF_i}{dW} = \sum_{j=1}^{nr} r_{i,j} \quad (14)$$

Siendo:

- F_i el caudal molar de la especie i en kmol/h.
- W la masa de catalizador en kg.
- $r_{i,j}$ la velocidad de generación de i en la reacción j en $\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}}$.

A continuación, se muestran las ecuaciones de conservación de masa para cada uno de los compuestos:

$$\frac{dF_{FOL}}{dW} = r_{2_1} - r_{2_2} \quad (15)$$

$$\frac{dF_{BDO}}{dW} = -r_1 \quad (16)$$

$$\frac{dF_{GBL}}{dW} = r_1 \quad (17)$$

$$\frac{dF_{2MF}}{dW} = r_{2_2} \quad (18)$$

$$\frac{dF_W}{dW} = r_{2_2} \quad (19)$$

$$\frac{dF_{FAL}}{dW} = -r_{2_1} \quad (20)$$

$$\frac{dF_{FOL}}{dW} = 2 \cdot r_1 - r_{2_1} - r_{2_2} \quad (21)$$

Ecuación balance de energía

La ecuación de balance de energía de un reactor adiabático establece que la entalpía de formación de la mezcla reaccionante en cualquier punto del reactor es la misma que la de la alimentación. Por tanto, a partir de esta ecuación es posible calcular la temperatura en cualquier punto del reactor y así obtener el perfil de temperatura dentro del mismo.

$$\frac{dH}{dW} = 0 \quad (22)$$

Los términos de la ecuación son:

$$H(T) = \sum F_i H_{fi}(T) \quad (23)$$

Donde:

- H_{fi} representa la entalpía de formación para un compuesto i a la temperatura T en kJ/kmol.
- $H(T)$ es el flujo de entalpía de formación de la mezcla a T en kJ/h.
- T es la temperatura de la mezcla.

4.3.3. Análisis y dimensionamiento del reactor

A través del modelo de reactor implementado en un programa EES se procede a la simulación de dos casos diferentes para así realizar un análisis y poder establecer el tamaño de reactor y la temperatura de entrada al reactor.

Caso A

En este caso no hay recirculación de FOL y FAL no reaccionados, y los caudales de alimentación de FAL y BDO al reactor son los que se alimentan a la planta para obtener las producciones de FOL y 2-MF deseadas, es decir, 10,65 y 21,48 kmol/h respectivamente. Se obtienen las conversiones de reactivos y las producciones de FOL y 2-MF en función del tamaño del reactor (WR) y a dos temperaturas diferentes, 260 y 270 °C. Estas temperaturas se han seleccionado dentro de un rango [230-270 °C] debido a que es el intervalo para el que son válidas las ecuaciones cinéticas obtenidas a partir de ensayos experimentales.

	WR	x_{BDO}	z_{FOL}^5	z_{MF}^5	T4
Run 1	4000	0,9845	8,859	1,733	260
Run 2	4316	0,9885	8,744	1,864	260
Run 3	4632	0,9915	8,626	1,993	260
Run 4	4947	0,9938	8,507	2,12	260
Run 5	5263	0,9955	8,386	2,246	260
Run 6	5579	0,9967	8,266	2,371	260
Run 7	5895	0,9977	8,145	2,495	260
Run 8	6211	0,9983	8,025	2,618	260
Run 9	6526	0,9988	7,905	2,739	260
Run 10	6842	0,9992	7,786	2,86	260
Run 11	7158	0,9995	7,668	2,98	260
Run 12	7474	0,9996	7,55	3,099	260
Run 13	7789	0,9997	7,433	3,217	260
Run 14	8105	0,9998	7,317	3,335	260
Run 15	8421	0,9999	7,202	3,451	260
Run 16	8737	0,9999	7,088	3,567	260
Run 17	9053	1	6,974	3,681	260
Run 18	9368	1	6,861	3,795	260
Run 19	9684	1	6,75	3,908	260
Run 20	10000	1	6,639	4,02	260

Figura 19. Análisis EES caso A diseño reactor.

La tabla mostrada en la Figura 19 contiene los resultados obtenidos a 260°C. En ella se observa que a partir de unos 7000 kg de catalizador se consigue una conversión de BDO suficientemente elevada como para poder asumir conversión completa.

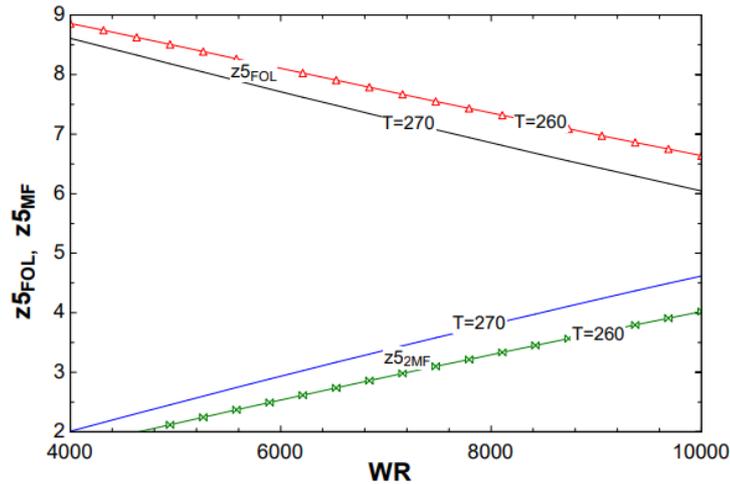


Figura 20. Análisis EES caso A diseño reactor.

La figura 20, contiene los caudales molares de salida del reactor de 2-MF y FOL para dos temperaturas 260 y 270°C y tamaños de reactor en el rango de 4000 a 10000 kg. Se puede observar que, en ese rango de tamaño, al aumentar el tamaño del reactor disminuye la producción de FOL a costa de un aumento en la producción de 2-MF. Ello es debido a que la reacción de producción de 2-MF está en serie respecto de la de producción de FOL.

El aumento de temperatura de 260 a 270°C conlleva un aumento de la producción de 2-MF a expensas de la producción de FOL lo cual es debido a que la reacción de producción de 2-MF tiene una energía de activación mayor.

Caso B

En este caso se considera la recirculación de FAL no convertido y se impone la recirculación de FOL necesaria para conseguir las producciones del caso base que son 6,378 y 4,268 kmol/h de FOL y 2-MF respectivamente. En primer lugar, se determina la conversión de BDO en función del tamaño del reactor a la temperatura de entrada de 270°C. La Figura 21 recoge la tabla de resultados de las simulaciones en la que se observa que la conversión de BDO es de prácticamente el 100% para una masa de catalizador de 7000 kg.

	WR	z^4_{FOL}	z^5_{FAL}	x_{BDO}	T4
Run 1	5000	45,73	2,597	0,9992	270
Run 2	5263	37	1,605	0,9995	270
Run 3	5526	29,86	0,9519	0,9996	270
Run 4	5789	23,93	0,5337	0,9997	270
Run 5	6053	19,01	0,2824	0,9998	270
Run 6	6316	15	0,1438	0,9999	270
Run 7	6579	11,79	0,07374	0,9999	270
Run 8	6842	9,261	0,04028	0,9999	270
Run 9	7105	7,264	0,02457	1	270
Run 10	7368	5,669	0,01698	1	270
Run 11	7632	4,374	0,01307	1	270
Run 12	7895	3,306	0,01083	1	270
Run 13	8158	2,41	0,009404	1	270
Run 14	8421	1,649	0,00839	1	270
Run 15	8684	0,9952	0,007607	1	270
Run 16	8947	0,4267	0,006969	1	270
Run 17	9211				

Figura 21. Análisis EES caso B diseño reactor.

Posteriormente se ha analizado como varían las recirculaciones de FOL y FAL con el tamaño del reactor a dos temperaturas de entrada al reactor diferentes, 260 y 270 °C. En la Figura 22 se puede observar como al aumentar el tamaño del reactor disminuyen las recirculaciones de FOL y FAL. Este hecho implica que, cuanto mayor sea el tamaño del reactor menor será la carga al sistema de separación y recirculación, una menor carga a las columnas de separación de la planta. También se puede observar que a 270°C las recirculaciones de FAL y FOL son menores que a 260°C. A la vista de la Figura 22 se puede concluir que, si el tamaño del reactor se establece en 8000 kg de catalizador y la temperatura de entrada se especifica igual a 270°C, la carga al sistema de separación será baja y, por tanto, más económico. Por otro lado, con ese tamaño de reactor y esa temperatura de entrada se tendrá margen para elevar la producción de 2-MF por encima de la del caso base recirculando más FOL. Este margen sería mucho menor si se estableciese un tamaño de reactor menor y una temperatura más baja.

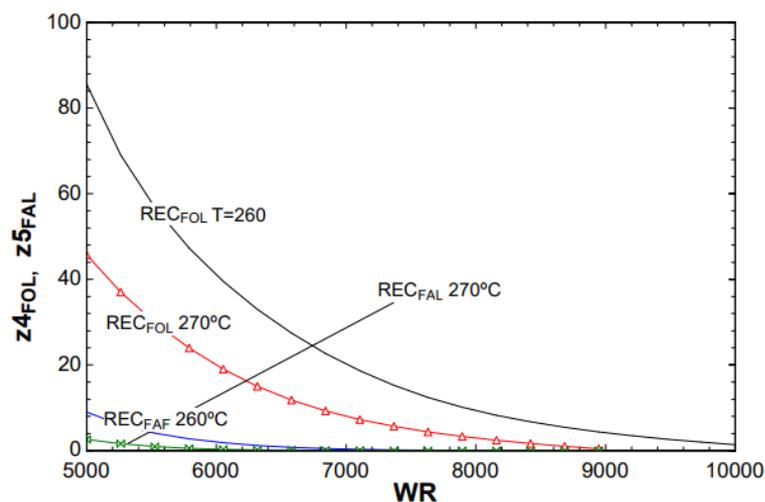


Figura 22. Análisis EES caso B diseño reactor.

Cálculo del diámetro y de la longitud del reactor

Asumiendo una densidad aparente del catalizador de 2000 kg/m³, el volumen del reactor será $VR = 8000/2000 = 4 \text{ m}^3$. Para el cálculo de diámetro y longitud de reactor se establece una velocidad de gas típica para un reactor de adiabático de lecho fijo:

$$v_g = 1 \left[\frac{m}{s} \right] \quad (24)$$

Se determina el caudal de gas volumétrico suponiendo una mezcla de gases perfectos y junto con la velocidad de gas establecida, se determina la sección transversal, siendo posible calcular el diámetro y a partir de él la longitud del reactor.

$$Q_g = \frac{Q_{molar} \cdot R \cdot T}{P} \left[\frac{m^3}{s} \right] \quad (25)$$

$$v_g = \frac{Q_g}{S} \left[\frac{m}{s} \right] \quad (26)$$

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4} [m^2] \quad (27)$$

$$L = \frac{WR}{S \cdot \rho_{Bcat}} [m] \quad (28)$$

Donde:

- Q_g es el caudal volumétrico del gas.
- R la constante de gases ideales, T la temperatura [K] y P la presión del reactor [kPa].
- v_g la velocidad superficial del gas.
- S la sección transversal de paso del caudal de gas.
- WR la masa de catalizador [kg].
- $\rho_{B_{cat}}$ la densidad aparente del catalizador [kg/m³].
- D diámetro del reactor y L longitud del reactor, en [m].

Obteniendo como resultado a partir de estas ecuaciones, unas dimensiones del reactor de 1,42 m de diámetro y 2,32 m de longitud.

4.3.4. Comprobación del perfil de temperatura

Una vez que se ha especificado el tamaño del reactor ($WR=8000$ kg) y las condiciones de operación ($P=1,5$ bar y $T=270^\circ\text{C}$) es necesario comprobar que el perfil de temperatura en el reactor no muestra puntos calientes que pudieran dañar el catalizador. La Figura 23 muestra el perfil de temperatura para el caso base que requiere las recirculaciones calculadas en el análisis precedente (caso B). Se observa que el perfil de temperatura es bastante isoterma y que hay un ligero punto frío en el que se alcanza una temperatura de 218°C . Posteriormente la temperatura se eleva a la salida del reactor hasta los $247,8^\circ\text{C}$ lo que significa que la variación de temperatura entre la entrada y la salida es de sólo $22,2^\circ\text{C}$

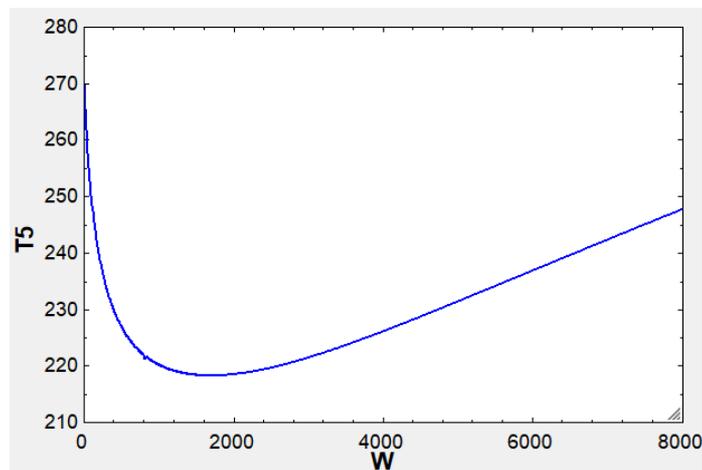


Figura 23. Perfil de temperatura en el reactor caso base.

4.4. Flexibilidad de operación de la planta

La ratio de producción FOL/2-MF se puede variar modificando la cantidad de FOL que se recircula respecto de la que requiere el caso base con el tamaño de reactor y las condiciones de operación fijadas. Si se disminuye la recirculación de FOL disminuye la producción de 2-MF en favor de la de FOL y si aumenta ocurre lo contrario. Pero esta variación puede tener dos efectos importantes. Por una parte, afecta al equilibrio térmico ya que dejará de cumplirse que el calor generado por las reacciones de hidrogenación sea igual al absorbido por la reacción de deshidrogenación de BDO y será necesario comprobar de nuevo el perfil de temperatura. Por otro lado, al variar la recirculación de FOL también varía la carga al sistema de separación, particularmente a la de la última columna del tren de separación, la que procesa la mezcla de FAL y FOL. Obviamente, una columna de destilación no puede operar correctamente si la alimentación a la misma varía mucho respecto de las condiciones nominales con las que fue diseñada. Si la carga es demasiado baja los platos sufrirán lagrimeo y si es demasiado alta la columna se inundará. El diseño de las columnas y el cálculo de su rango de operación está fuera del alcance de este trabajo por lo que se ha asumido que éste es de $\pm 25\%$ en torno al nominal correspondiente al caso base.

Con la ayuda del modelo del reactor y la suposición de separaciones perfectas se ha calculado como varía la carga a las columnas en función del caudal de FOL que se recircula. La tabla 6 muestra los resultados obtenidos

Tabla 6. Variación carga columnas en función de recirculación de FOL.

	Recirculación FOL (kmol/h)	Variación carga a C-1 (%)	Variación carga a C-2 (%)	Variación carga a C-3 (%)	Producción FOL (kmol/h y tn/a)	Producción 2-MF (kmol/h y tn/a)
Límite superior	5,688	+7,97	+7,74	+25,55	5,995	4,663
Caso Base	2,929	0	0	0	6,378	4,282
Límite inferior	0,185	-8,09	-7,47	-25	6,824	3,839

El efecto que tiene variar la ratio de producción FOL/2-MF sobre el perfil de temperatura en el reactor adiabático se muestra en la figura 24. Se observa como, a pesar de que ya no se balancean exactamente los calores de reacción, el perfil de temperatura no difiere en demasía del perfil del caso base.

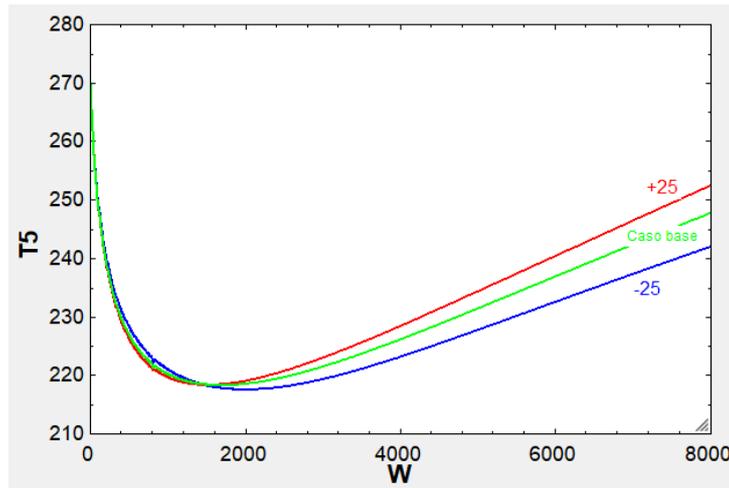


Figura 24. Perfil temperatura casos extremos en EES.

4.4.1. Balance de materia de la planta completa

En todos los cálculos realizados hasta este momento se ha supuesto que las separaciones involucradas en el proceso eran perfectas y que por ello las pérdidas de reactivos y productos eran nulas. En este apartado se rehace el caso base calculando el caudal y la composición de todas las corrientes considerando separaciones no perfectas. En el separador de fases (T-1), la corriente de gas compuesta mayoritariamente por H_2 está saturada de FAL, FOL, W, 2-MF y GBL a la temperatura y presión de operación de este equipo ($T=5\text{ }^\circ\text{C}$ y $P=1,5\text{ bar}$) por lo que la corriente de purga y la de recirculación de H_2 al reactor también lo estarán. Lo que sale de esos reactivos y productos con la purga son pérdidas que hay que considerar en el balance global de la planta. También puede haber ciertas pérdidas que acompañan como impurezas a las corrientes de producto de la planta como son las de GBL, FOL y 2-MF. Sin embargo, estas pérdidas serán pequeñas comparadas con las que se producen con la purga.

Estimación de las pérdidas en la purga

En el reactor se produce un exceso de hidrógeno, debido a que en la reacción de BDO se genera más del que se consume en la reacción de FAL. Se calcula el excedente y se establece como caudal de purga de hidrógeno, de forma que el resto se recircule al reactor.

Para estimar las pérdidas de productos se supone que los componentes FAL, FOL y GBL tienen una presión de vapor muy baja a 5°C , de manera que salen del tanque flash con la corriente líquida, mientras que el 2-MF y W se distribuyen entre la fase líquida y la fase vapor debido a que son los compuestos más volátiles, y que, por tanto, la corriente de H_2 que sale del separador está saturada de 2-MF y W.

Las cantidades de 2-MF y W que se pierden a través de la purga se calculan determinando primero la fracción molar de cada compuesto en la corriente de gas. Para ello se asume que en el separador de fases se alcanza el equilibrio de fases y que la mezcla líquida es ideal, es decir se aplicará la ley de Raoult una vez que se determine la presión de vapor de 2-MF y W a la temperatura de salida de la corriente ($T=5^\circ\text{C}$). Las ecuaciones de balance de materia de cada componente en el separador permitirán determinar la fracción molar de los compuestos en la fase líquida.

$$y_{MF} = \frac{P_{MF}^{\circ}(T)}{P} x_{MF} \quad (29)$$

$$y_W = \frac{P_W^{\circ}(T)}{P} x_W \quad (30)$$

Donde:

- y_{MF}, y_W , las fracciones molares de gas de 2-MF y W respectivamente.
- x_{MF}, x_W , las fracciones molares de líquido de 2-MF y W respectivamente.
- $P_{MF}^{\circ}(T), P_W^{\circ}(T)$, las presiones de vapor de 2-MF y W respectivamente, en función de T en [kPa].
- P la presión total del sistema en [kPa].

La presión de vapor de W se ha obtenido directamente a través del programa EES, mientras que para determinar la presión de vapor de 2-MF se ha realizado un ajuste lineal de diferentes valores de presión de vapor a ciertas temperaturas obtenidas a través del programa Aspen Plus. La expresión resultante (31) en función de la temperatura se integra en el programa EES y permite determinar la presión de vapor de 2-MF.

$$P_{MF}^{\circ}(T) = 0,5189 \cdot T + 6,5475 \quad (31)$$

Establecido el caudal de hidrógeno que sale por la corriente de purga y las fracciones de 2-MF y W de la corriente gaseosa, se determinan las pérdidas de productos, resultando 0,147 kmol/h de 2-MF y 0,017 kmol/h de W, se comprueba así que no son pérdidas significativas.

Del mismo modo, es posible determinar la cantidad de 2-MF y W que contiene la corriente de hidrogeno que es recirculada al reactor. Siendo por tanto no nula la alimentación al reactor de ambos compuestos. Sin embargo, al incluir estos caudales de entrada de 2-MF y W en el código de EES e intentar resolver la planta completa es imposible obtener resultados debido a problemas de convergencia. Por ello, y debido a que las cantidades que se recirculan de ambos compuestos son bajas, 0,79 y 0,09 kmol/h de 2-MF y W respectivamente, no se tendrán en cuenta en la simulación, ya que se asume una mínima variación respecto al resultado final.

A continuación, se muestran las tablas del balance de materia, en las que aparece la temperatura, presión, caudal molar total y por componente para las principales corrientes del proceso. Se han obtenido a través de la integración completa de la planta en EES.

Tabla 7. Balance de materia I.

Corrientes	1	2	3	4	5	6	8	10
Temperatura [°C]	25	25	25	270	247,4	5	-	-
Presión [bar]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-
Caudal molar [kmol/h]	10,66	21,48	1845,96	1845,96	217,35	217,35	39,18	8,37
H2	0	0	150	150	178	178	0	0
H2O	0	0	0,09	0,09	4,27	4,27	4,25	4,25
FAL	10,66	0	10,66	10,66	0,01	0,01	0,01	0
FOL	0	0	2,942	2,942	9,32	9,32	9,32	0
2-MF	0	0	0,78	0,78	4,27	4,27	4,12	4,12
BDO	0	21,48	21,48	21,48	0,00024	0,00024	0,00024	0
GBL	0	0	0	0	21,48	21,48	21,48	0

Tabla 8. Balance de materia II.

Corrientes	12	13	14	15	16	18	21	22	24
Temperatura [°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Presión [bar]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caudal molar [kmol/h]	4,25	34,12	30,81	21,48	9,33	6,38	2,95	150,88	150,88
H2	0	0	0	0	0	0	0	150	150
H2O	4,25	0	0	0	0	0	0	0,09	0,09
FAL	0	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0
FOL	0	0	9,32	0	9,32	6,38	2,94	0	0
2-MF	0	4,12	0	0	0	0	0	0,79	0,79
BDO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GBL	0	0	21,48	21,48	0	0	0	0	0

Referencias

- [1] "Gamma Butyrolactone (GBL) Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking - Global Review 2021 to 2031." <https://www.factmr.com/report/3792/gamma-butyrolactone-gbl-market> (accessed Nov. 29, 2021).
- [2] W. Schwarz, J. Schossig, R. Rossbacher, and H. Höke, "Butyrolactone," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Jun. 2000, doi: 10.1002/14356007.A04_495.
- [3] "Global Gamma-Butyrolactone (GBL) Market Outlook to 2026." <https://www.researchandmarkets.com/reports/5412059/global-gamma-butyrolactone-gbl-market-outlook> (accessed Nov. 29, 2021).
- [4] "Informe de mercado global Gamma butirolactona 2022, tamaño del mercado, crecimiento, CAGR, pronóstico, ingresos." <https://www.cognitivemarketresearch.com/gamma-butyrolactone-market-report> (accessed Jan. 17, 2022).
- [5] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, and P. A. Jacobs, "Furfural and Derivatives," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Apr. 2007, doi: 10.1002/14356007.A12_119.PUB2.
- [6] "Alcohol furfúrico, 98 % Thermo Scientific™: Productos químicos Ver productos | Fisher Scientific." <https://www.fishersci.es/shop/products/furfuryl-alcohol-98-thermo-scientific/p-3736523> (accessed Jan. 18, 2022).
- [7] "1,4 Butanodiol Tamaño del mercado, participación | 1,4 Informe de la industria BDO 2018-2025." <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/1-4-butanediol-market> (accessed Nov. 29, 2021).
- [8] "Mercado de alcohol furfúrico." <https://www.futuremarketinsights.com/reports/furfuryl-alcohol-market> (accessed Jan. 18, 2022).
- [9] K. Barbalace, *Chemical Database - 2-Methylfuran. EnvironmentalChemistry.com. 1995 - 2008. Accedido en línea: 8/26/2008.* .
- [10] "2-Metilfurano CAS #: 534-22-5 -ChemWhat | Base de datos de productos químicos y biológicos." <https://www.chemwhat.es/2-methylfuran-cas-534-22-5/> (accessed Jan. 18, 2022).
- [11] "Mercado de 2-metilfurano: análisis, tamaño y pronóstico de la industria global, 2016 a 2026." <https://www.futuremarketinsights.com/reports/2-methylfuran-market> (accessed Jan. 18, 2022).
- [12] "TFG Fernando Jose Rodriguez Piñon | PDF | Hidrógeno | Hidrogenación." <https://es.scribd.com/document/475005640/TFG-Fernando-Jose-Rodriguez-Pinon> (accessed Nov. 29, 2021).

- [13] "OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS ESPAÑA."
- [14] A. Javaid and C. S. Bildea, "Design and Control of an Integrated 1,4-Butanediol Dehydrogenation and Furfural Hydrogenation Plant," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 37, no. 9, pp. 1515–1524, Sep. 2014, doi: 10.1002/CEAT.201400210.
- [15] M. W. M. . W. M. A. . R. C. . and E. P. H. E. Tuck, "Butane to Butanediol: The Emergence of a New Process Route. AIChE Spring International Meeting."
- [16] E. A. J. L. K. A. S. W. R. F. C. M. J. A. B. A. D. F. A. S. T. M. R. M. S. S. (J. Van Walsem, "Metabolix Inc., (2010) WO2011/100601 A1."
- [17] https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1020&p_version=1&p_lang=es (accessed Jan. 18, 2022).
- [18] "Universidad Nacional del Litoral Facultad de Ingeniería Química. Tesis." <https://1library.co/document/qoo6227q-universidad-nacional-del-litoral-facultad-de-ingenieria-quimica-tesis.html> (accessed Nov. 29, 2021).
- [19] A. Fuente-Hernández, R. Lee, N. Béland, I. Zamboni, and J. M. Lavoie, "Reduction of Furfural to Furfuryl Alcohol in Liquid Phase over a Biochar-Supported Platinum Catalyst," *Energies 2017, Vol. 10, Page 286*, vol. 10, no. 3, p. 286, Feb. 2017, doi: 10.3390/EN10030286.
- [20] "United States Patent (19) Preobrazhenskaya et al. (54) METHOD FOR PREPARING FURFURYL ALCOHOL."
- [21] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, and D. E. Resasco, "Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 277, no. 1, pp. 1–13, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.JCAT.2010.10.005.
- [22] Y. L. Zhu *et al.*, "A new strategy for the efficient synthesis of 2-methylfuran and γ -butyrolactone," *New J. Chem.*, vol. 27, no. 2, pp. 208–210, Feb. 2003, doi: 10.1039/B208849P.
- [23] "Alcohol furfurílico CAS 98-00-0 | 804015." https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Furfuryl-alcohol,MDA_CHEM-804015 (accessed Nov. 29, 2021).
- [24] "ICSC1020gamma-BUTIROLACTONA."
- [25] S. Vaccaro and L. Malangone, "Catalytic Combustion for Supplying Energy for Endothermic Reaction," *J. Adv. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, 2016, doi: 10.4172/2090-4568.1000107.
- [26] P. Altimari and C. S. Bildea, "Coupling exothermic and endothermic reactions in plug-flow reactor-separation-recycle systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 17, pp. 6685–6697, Sep. 2008, doi: 10.1021/IE071367G.
- [27] M. R. Rahimpour, M. R. Dehnavi, F. Allahgholipour, D. Iranshahi, and S. M. Jokar, "Assessment and

comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review,” *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 496–512, 2012, doi: 10.1016/J.APENERGY.2012.04.003.

[28] A. Javaid and C. S. Bildea, “Design and Control of an Integrated Toluene-Aniline Production Plant a Preliminary Study,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 8, no. 4, pp. 267–271, Aug. 2017, doi: 10.18178/IJCEA.2017.8.4.668.

[29] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and K. Inui, “Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 212, pp. 197–203, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.028.

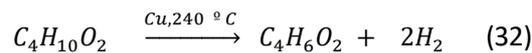
[30] <https://www.quimica.es/enciclopedia/Furfural.html>

APÉNDICE I. CINÉTICA REACCIÓN. Proceso de producción γ -butirolactona

El proceso para producir γ -butirolactona consiste en la deshidrogenación endotérmica del 1,4-butanodiol. Dicho proceso tiene lugar en dos pasos; primero se deshidrogena el 1,4-butanodiol a 2-hidroxitrtrahidrofurano y posteriormente en el segundo paso es deshidrogenado hasta obtener el producto deseado.

La reacción global de deshidrogenación de 1,4-butanol es prácticamente irreversible y endotérmica. La conversión del 1,4-butanodiol y la selectividad a γ -butirolactona dependen de la temperatura y presión de operación, del catalizador y de la relación H_2/BDO de la corriente de entrada al reactor, la conversión de 1,4-butanodiol es aproximadamente del 93%, Si la alimentación de 1,4-butanodiol fuera pura, habría un decremento adiabático de temperatura de 380 °C y por tanto sería necesario aportar calor en el propio reactor. Como norma general, la temperatura óptima se sitúa entre los 190 °C y 250 °C, la presión óptima entre 0,3 y 10 bar, y la relación óptima de hidrógeno/1,4-butanodiol entre 100 y 150 mol/mol.

La reacción química global es:



1,4 – Butanodiol γ – butirolactona Hidrogeno

El primer paso de la reacción limita la velocidad y el producto que se obtiene es inestable y muy reactivo. El segundo paso se produce a una velocidad alta, lo que provoca una selectividad mayor al 99 % para la γ -butirolactona.

Un aspecto importante es la elección del catalizador que contiene óxido de cobre como principal componente catalíticamente activo. Este óxido de cobre se aplica a un soporte que debe tener un número pequeño de centros ácidos. La cantidad de óxido de cobre suele oscilar de 10-65% y el soporte de 35-90% en peso. Se prefieren contenidos bajos de óxido de cobre debido a la ventaja en costos que se logra de esa manera. [13]

Para la ecuación de velocidad de la reacción se utiliza la bibliografía A. Javaid et al [14], en la que a través de datos experimentales se obtienen los parámetros cinéticos. Los datos se obtienen a través de ensayos variando la relación molar H_2/BDO a diferentes temperaturas en un rango de 200-300°C, se utiliza como catalizador de la reacción $CuO/Al_2O_3 \cdot ZnO \cdot ZrO_2$.

$$r_1 = 468 \exp\left(\frac{11525 \frac{kcal}{kmol}}{RT}\right) C_{BDO} \left[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot s}\right] \quad (33)$$

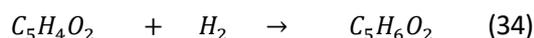
Donde:

- r_1 es la velocidad de reacción de deshidrogenación de BDO a GBL.
- C_{BDO} es la concentración de BDO [$kmol/m^3$].
- R la constante de gases ideales, y T la temperatura en K.

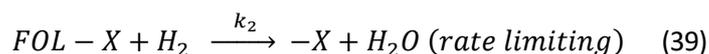
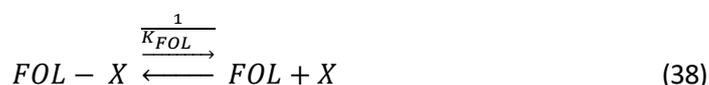
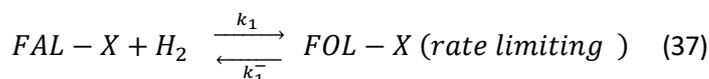
APENDICE II. CINÉTICA DE REACCIÓN. Proceso producción alcohol furfurílico y 2-metilfurano

Las ecuaciones cinéticas para la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico y 2-Metilfurano han sido obtenidas en unos ensayos de laboratorio llevados a cabo con un catalizador de Cu/SiO₂ en un microreactor tubular [21] en unas condiciones tales que no había resistencia a la transferencia de masa externa e interna. El reactor de laboratorio se alimentaba de forma continua con 0,5 ml/h de furfural líquido que se vaporizaba en una corriente de 60 ml/min de hidrógeno. Los ensayos se llevaron a cabo a tres temperaturas: 230 °C, 270 °C y 290 °C.

La reacción química global es:



Para establecer las ecuaciones cinéticas correspondiente a ambas reacciones se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción de Langmuir-Hinselwood:



Donde:

- K_{FAL} es la constante de equilibrio de adsorción de FAL.
- k_1 y k_1^- son la constante directa e inversa respectivamente de la reacción de hidrogenación de FAL adsorbido.
- $\frac{1}{K_{FOL}}$ es la constante de equilibrio de desorción de FOL.
- k_2 es la constante directa de la reacción de hidrogenación irreversible de FOL adsorbido.
- $\frac{1}{K_{MF}}$ es la constante de equilibrio de desorción de MF.

Como se puede observar el mecanismo contempla un solo centro activo X y las etapas limitantes son la hidrogenación reversible de FAL adsorbido (ecuación 37) y la hidrogenación irreversible de FOL adsorbido (ecuación 39). La adsorción de FAL, la desorción de FOL y de MF (ecuaciones 36, 38 y 40 respectivamente) se consideran en equilibrio. La concentración de centros activos libres se asume despreciable, así como la adsorción de hidrógeno. Como el exceso de H₂ es muy elevado se asume que su concentración no varía y por ello su efecto se incluye en las constantes cinéticas. Debido a ello el uso de las ecuaciones obtenidas es cuestionable si presencia de hidrógeno es baja. Por otro lado, se asume que las constantes de equilibrio son independientes a la temperatura.

A partir de los datos de laboratorio a diferentes temperaturas A. Javaid *et al* [14] han ajustado los parámetros de las dos ecuaciones cinéticas basadas en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

$$r_{2_1} = \frac{k_{2_1} P_{FAL} \left(1 - \frac{P_{FOL} P_{H_2}}{k_{eq} P_{FAL}}\right)}{P_{FAL} + \frac{k_{FOL}}{k_{FAL}} P_{FOL} + \frac{k_{MF}}{k_{FAL}} P_{MF}} \quad (41)$$

$$r_{2_2} = \frac{k_{2_2} P_{FOL}}{P_{FOL} + \frac{k_{FAL}}{k_{FOL}} P_{FAL} + \frac{k_{MF}}{k_{FOL}} P_{MF}} \quad (42)$$

$$k_{eq} = \frac{k_{FAL}}{k_{FOL}} \frac{k_{2_1}}{k_{2_1-}} \quad (43)$$

Las constante cinéticas y de equilibrio involucradas en estas ecuaciones se han obtenido ajustando los resultados experimentales obtenidos con un catalizador de Cu/Si a tres temperaturas (230,250 y 270 °C) y un amplio rango de velocidades espaciales. Estas constante cinéticas y de equilibrio son:

$$k_1^* = 4.395 \cdot 10^{-6} \exp\left(-4049 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{543}\right)\right) \text{ kmol kg}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (44)$$

$$k_2^* = 1.448 \cdot 10^{-7} \exp\left(-4255 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{543}\right)\right) \text{ kmol kg}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (45)$$

$$k_{eq} = 8.12 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}; \quad \frac{k_{FOL}}{k_{FAL}} = 0.744; \quad \frac{k_{MF}}{k_{FAL}} = 2.28 \quad (46)$$

A continuación, se muestran en las figuras 25 y 26 los resultados del ajuste de las concentraciones de furfural, alcohol furfurílico y 2-metilfurano en función del tiempo espacial (W/F). Es importante destacar que la hidrogenación de alcohol furfurílico es un proceso altamente exotérmico como lo demuestra el hecho de que para una relación H₂/FAL = 10:1 el incremento de temperatura adiabático es de 104 °C para la hidrogenación parcial de alcohol furfurílico y de 287 °C para la hidrogenación completa a través de la que se produce el 2-metilfurano. La temperatura hasta la que puede llevarse a cabo el proceso con seguridad es 290 °C.

En la figura 25, se representan las presiones parciales de reactivos y productos de la reacción de furfural sobre el catalizador de Cu / SiO₂ al 10% en peso a: (a) 230 ° C, (b) 270 ° C y (c) 290 ° C. En la figura 26 se representan las presiones parciales de reactivos y productos de la reacción de alcohol furfurílico sobre el catalizador de Cu / SiO₂ al 10% en peso a: (a) 270 ° C y (b) 290 ° C.

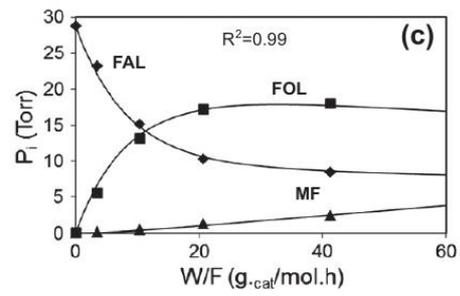
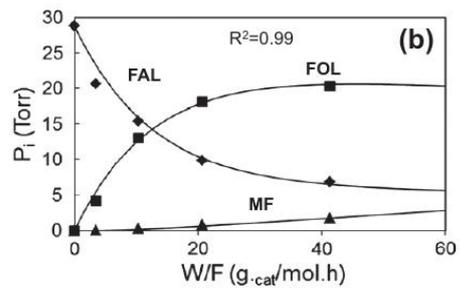
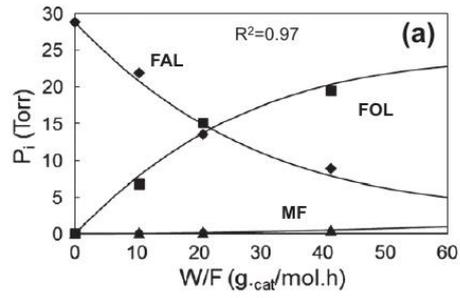


Figura 25. Presiones parciales de reactivo y productos de la reacción del furfural.[21]

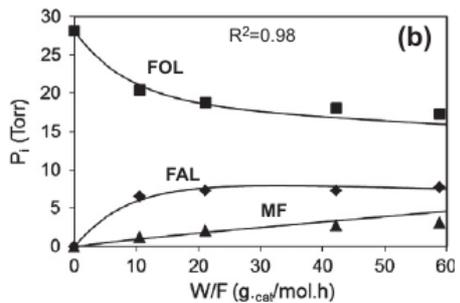
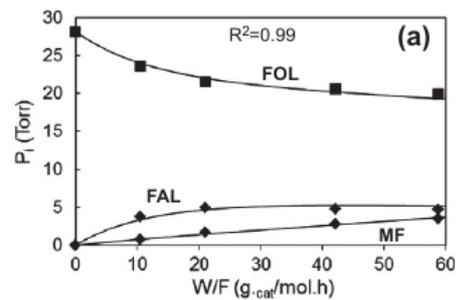


Figura 26. Presiones parciales de reactivo y productos de la reacción del alcohol furfurílico.[21]

Tras su análisis a través del programa Engineering Equation Solver se observó que con las ecuaciones cinéticas mostradas no se obtenían resultados lógicos. Por ejemplo, al aumentar la concentración de hidrógeno, según las expresiones anteriores disminuiría la velocidad de reacción $r_{2,1}$, lo cual no tiene sentido ya que debería ocurrir exactamente lo contrario.

Debido a ello, fue necesario realizar una nueva deducción de las expresiones de velocidad basadas en el mecanismo de reacción propuesto para poder subsanar los errores correspondientes.

A continuación, se detalla dicho procedimiento. La velocidad de hidrogenación de FOL es

$$r_{2,1} = k_1 c_{FAL} p_{H_2} - k_{-1} c_{FOL} \quad (47)$$

donde:

- $r_{2,1}$ es la velocidad de reacción de la etapa limitante en el mecanismo de producción de FOL.
- k_1 es la constante cinética de la reacción directa.
- c_{FAL} es la concentración de FAL adsorbido.
- p_{H_2} es la presión parcial de H_2 .
- k_{-1} es la constante cinética de la reacción inversa.
- c_{FOL} es la concentración de FOL.

Como las etapas de adsorción de FAL, FOL y 2-MF se consideran de equilibrio se puede escribir:

$$K_{FAL} = \frac{c_{FAL}}{c_V p_{FAL}} ; K_{FOL} = \frac{c_{FOL}}{c_V p_{FOL}} ; K_{MF} = \frac{c_{MF}}{c_V p_{MF}} \quad (48)$$

Por otro lado, la ecuación de balance de centros activos es:

$$c_T = c_V + c_{FAL} + c_{FOL} + c_{MF} \quad (49)$$

Donde c_T es la concentración total de centros activos y c_V es la concentración de centros activos vacantes que se asume despreciable.

Eliminado las concentraciones de especies adsorbidas resulta:

$$r_{2,1} = \frac{k_1 c_T p_{FAL} \left[p_{H_2} - \frac{p_{FOL}}{K_{eq} p_{FAL}} \right]}{p_{FAL} + p_{FOL} \frac{K_{FOL}}{K_{FAL}} + \frac{K_{MF}}{K_{FAL}} p_{MF}} \quad (50)$$

Siendo finalmente las ecuaciones (42) y (50) las utilizadas como ecuaciones de velocidad de las dos etapas de reacción de hidrogenación de furfural para simular a través del programa EES el reactor integrado.

APÉNDICE III. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN Y DESHIDROGENACIÓN EN UN MISMO REACTOR

El acoplamiento catalítico de las dos reacciones en un mismo reactor adiabático se ha estudiado experimentalmente en un microreactor de laboratorio. [22]

En dicho estudio la reacción de hidrogenación de furfural se centra en la producción de 2-metilfurano, al igual que en el presente proyecto, por tanto, resulta altamente ilustrativo para calibrar las ventajas que se producen al acoplar las reacciones.

En la figura 27, se muestra la reacción de hidrogenación de furfural a diferentes temperaturas. Es posible observar cómo se puede obtener una conversión casi completa de furfural; sin embargo, el rendimiento de 2-metilfurano varía de manera significativa con la temperatura de funcionamiento, siendo a 212 °C la temperatura a la que se obtiene un rendimiento mayor de aproximadamente un 88.6 %.

Además, en un reactor multitubular industrial el perfil de temperatura no-uniforme provoca una disminución del rendimiento del producto deseado obteniendo resultados incluso menores a los de la figura 27 (obtenidos en un microreactor de laboratorio).

$T/^\circ\text{C}$	% Furfural conv.	% Yield					
		2-MF	Pon ^b	Pol ^c	MTF ^d	FOL ^e	Other
190	99.8	75.2	0.9	1.5	8.5	13.6	0.3
200	100	81.5	4.5	4.6	6.7	2.2	0.5
212	100	88.6	2.7	4.8	3.3	–	0.6
225	100	85.2	2.5	8.7	3.1	–	0.5
235	100	82.7	2.1	11.8	2.7	–	0.7

^a Reaction conditions: atmosphere, LHSV = 0.1 h⁻¹, H₂:furfural = 15:1 (molar ratio, recycling hydrogen), residence time = 9.6 s.
^b Pon = 2-pentanone. ^c Pol = 2-pentanol. ^d MTF = 2-methyl tetrahydrofuran. ^e FOL = furfuryl alcohol.

Figura 27. Influencia de la temperatura en la hidrogenación de furfural.[22]

Por otro lado, en la figura 28, se presentan los resultados obtenidos de la reacción de deshidrogenación de 1,4-butanodiol a distintas temperaturas.

En este caso también se observa una conversión del reactivo casi completa. En este caso el rendimiento de la reacción para la producción de γ -butirolactona es bastante más alto siendo aproximadamente del 98% para todas las temperaturas evaluadas.

$T/^\circ\text{C}$	% BDO conv.	% Yield		
		γ -BL	BuOH ^b	Other
190	99.7	98.8	0.8	0.4
200	99.9	98.7	0.9	0.4
210	100	98.6	0.9	0.5
230	100	98.3	1.2	0.5
240	100	98.1	1.3	0.6

^a Reaction conditions: atmosphere, LHSV = 0.2 h⁻¹, H₂:BDO = 15:1 (molar ratio, recycling hydrogen), residence time = 4.5 s. ^b n-Butanol.

Figura 28. Influencia de la temperatura en la deshidrogenación de 1,4-butanodiol.[22]

Finalmente, se llevó a cabo el acoplamiento de las dos reacciones. Para este caso se utilizaron las mismas condiciones de reacción. Las velocidades horarias de líquido utilizadas fueron $0,1 \text{ h}^{-1}$ en ambas reacciones para aproximarse a la estequiometría 1:1 de las reacciones conjuntas.

En la figura 29, se puede observar como se obtiene una conversión completa, tanto para el furfural como para el 1,4-butanodiol. El rendimiento de 2-metilfurano se ve incrementado en la reacción acoplada con respecto a la reacción simple, a $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ el aumento del rendimiento es aproximadamente del 8%, siendo más pronunciado a $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ donde aumenta aproximadamente un 16%. A la temperatura de $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, el rendimiento de γ -butirolactona aumenta un 1%.

$T/^{\circ}\text{C}$	% Conversion		% Yield	
	% Furfural	% BDO	2-MF ^b	γ -BL ^c
190	100	99.8	90.8	99.7
200	100	100	93.4	99.6
210	100	100	96.5	99.4
220	100	100	95.4	99.3
230	100	100	92.8	99.4
240	100	100	90.9	98.8

^a Reaction conditions: atmosphere, LHSV (furfural + BDO) = 0.2 h^{-1} , H_2 :(BDO + furfural) = 15:1 (molar ratio, recycling hydrogen), BDO:furfural = 1:1 (molar ratio), residence time = 4.7 s. ^b 2-MF yield = (moles of 2-MF produced) \times 100/(moles of converted furfural). ^c γ -BL yield = (moles of γ -BL produced) \times 100/(moles of converted BDO).

Figura 29. Influencia de la temperatura en las reacciones acopladas.[22]

Las reacciones acopladas pueden llevarse a cabo a una temperatura menor, aproximadamente $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura a la que tenían lugar las reacciones de manera individual y utilizando un menor exceso de hidrógeno manteniendo el rendimiento de la operación.

APÉNDICE IV. CORRELACIONES para el cálculo de las entalpías de formación en fase gas

A través del programa Aspen Plus se han determinado las entalpías de formación en fase gas de cada compuesto en un rango de temperaturas de 200-300 °C. Se han seleccionado diez valores de temperatura (los mismos para todos los compuestos) y a través de un ajuste de regresión lineal realizado en Excel se han obtenido los valores de las entalpías en función de la temperatura. El objetivo es poder incluirlos en el código de programación para así poder determinar los resultados correctos.

A modo de ilustración, se describe el proceso realizado para el BDO, siendo el mismo para el resto de los compuestos.

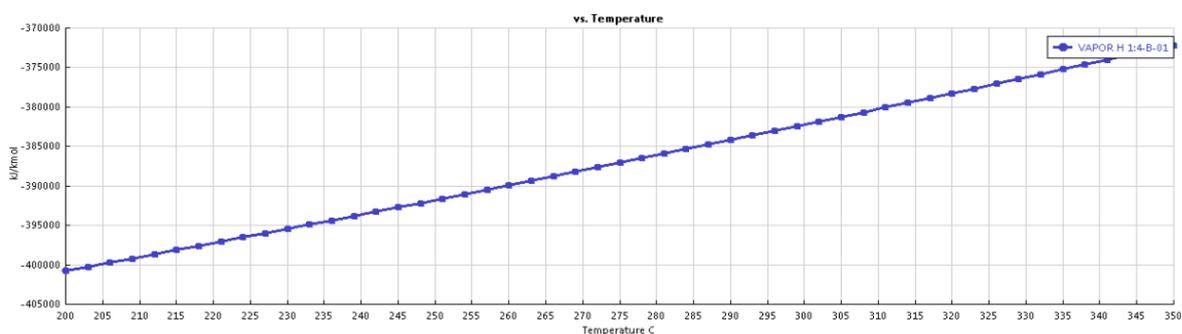


Figura 30. Entalpía vs Temperatura BDO en Aspen Plus.

Con los datos obtenidos en aspen plus, se han seleccionado los siguientes valores de temperatura para obtener su ecuación.

Tabla 9. Entalpías BDO respecto a T.

Temperatura [°C]	Entalpía [kJ/kmol]
200	-400761
215	-398137
230	-395457
245	-392720
251	-391610
275	-387088
299	-382436
317	-378867
332	-375843
350	-372155

A continuación, se muestra la recta de regresión lineal obtenida en Excel a través de los valores anteriores y su ecuación correspondiente, siendo el eje x los valores de temperatura en °C y el eje y los valores de las entalpías en kJ/kmol.

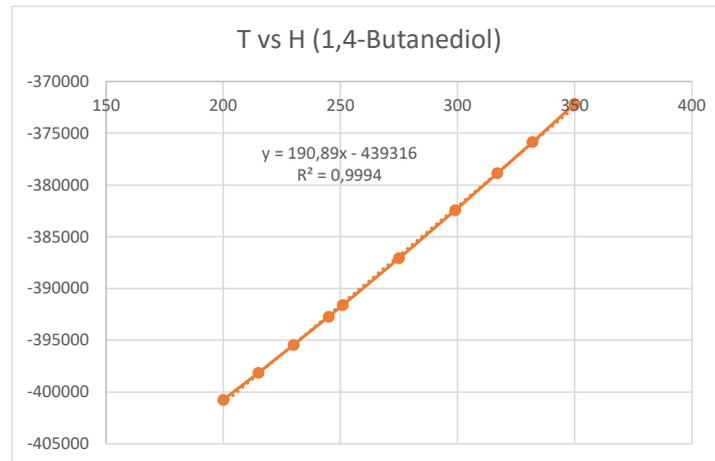


Figura 31. Gráfica de ajuste en Excel H vs T.

Las correlaciones obtenidas como resultado para el resto de los componentes se muestran a continuación:

$$H_{FAL} = 155,84 \cdot T - 161288 \quad (51)$$

$$H_W = 35,725 \cdot T - 242995 \quad (52)$$

$$H_H = 29,316 \cdot T - 766,56 \quad (53)$$

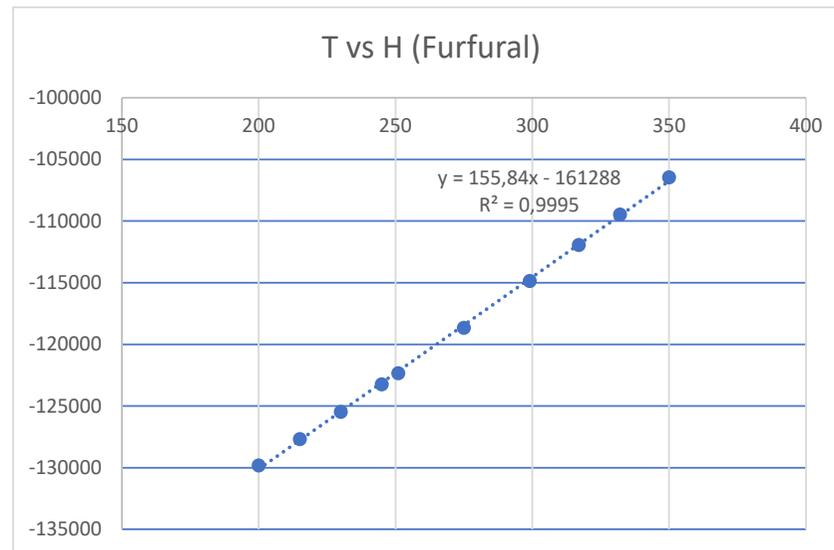
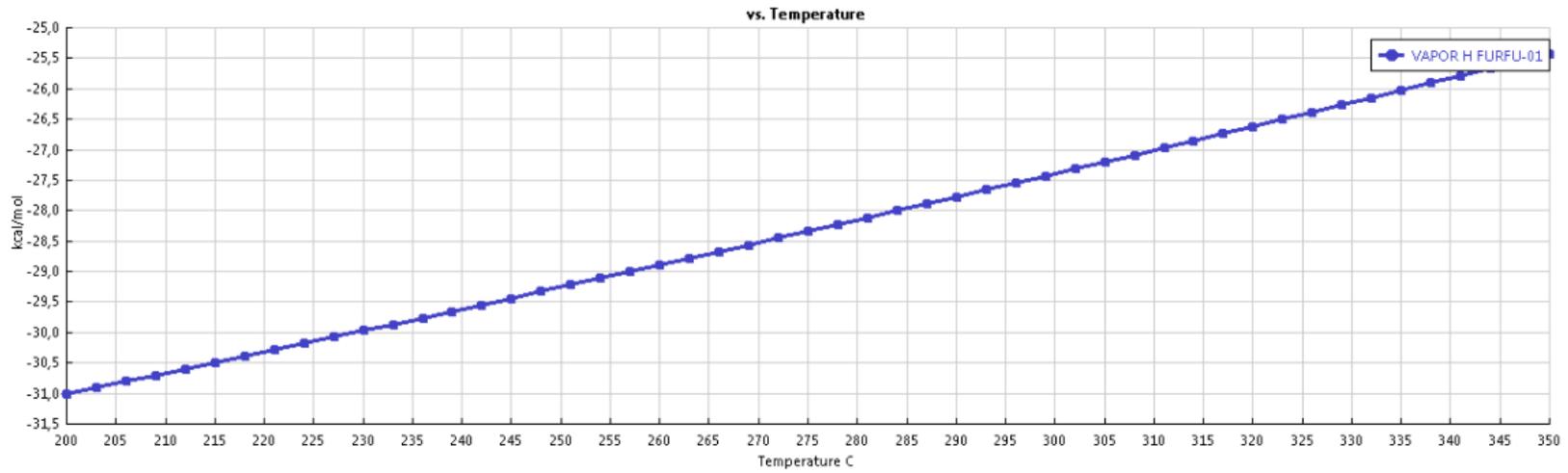
$$H_{GBL} = 148,44 \cdot T - 377433 \quad (54)$$

$$H_{FOL} = 180,59 \cdot T - 222923 \quad (55)$$

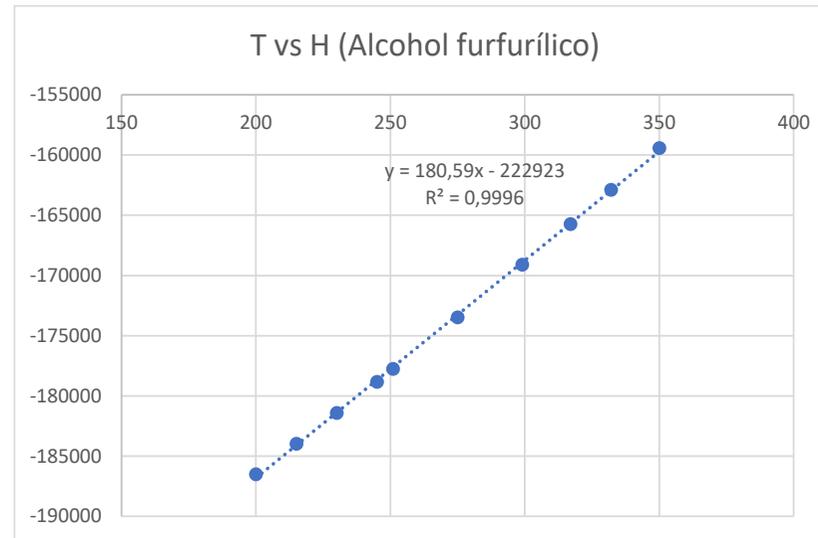
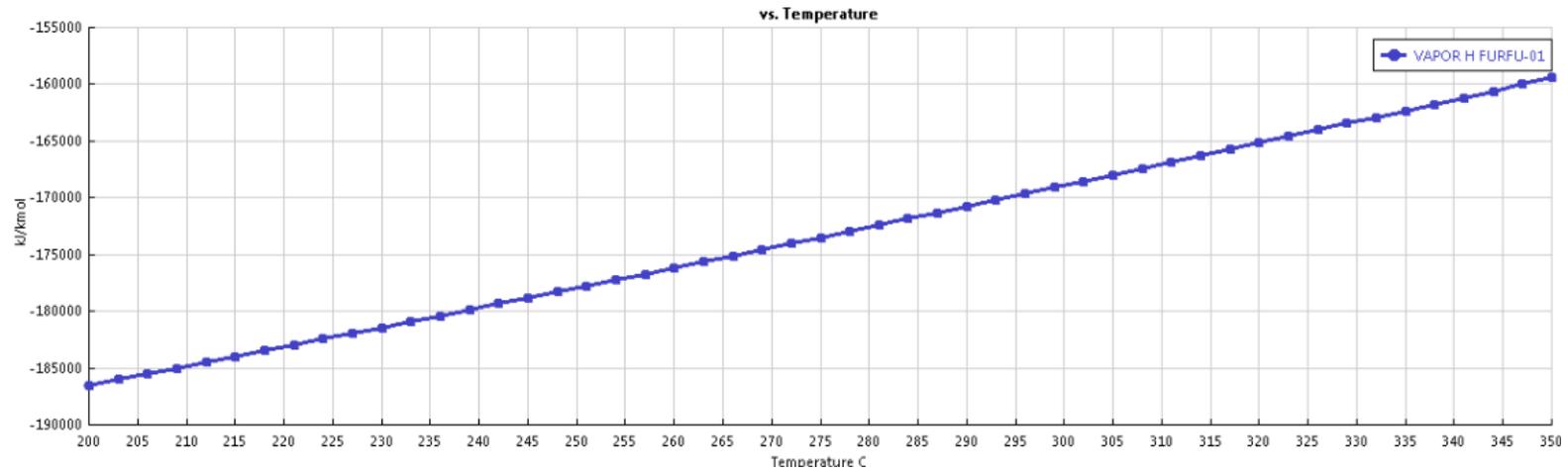
$$H_{MF} = 151,59 \cdot T - 87767 \quad (56)$$

A continuación, se adjuntan las gráficas entalpía vs temperatura de Aspen Plus y el ajuste lineal de datos en Excel para obtener las correlaciones del resto de los compuestos.

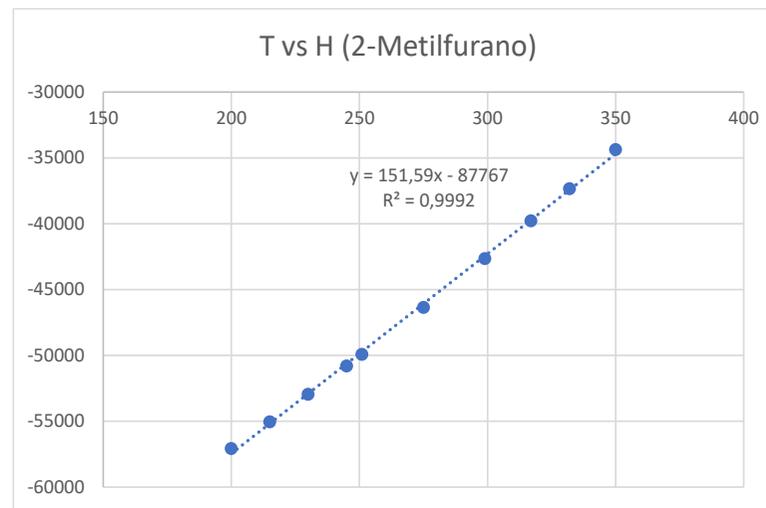
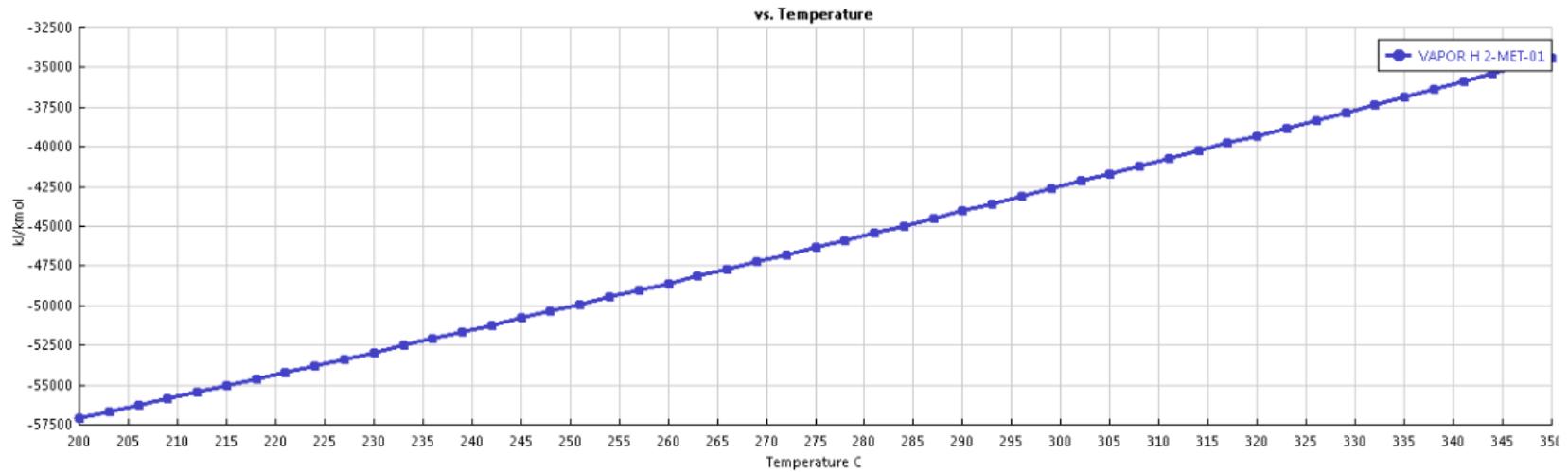
FURFURAL



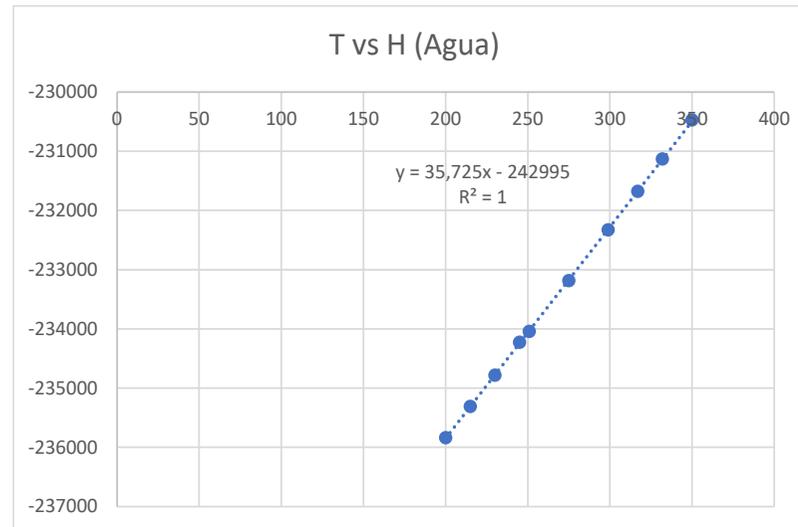
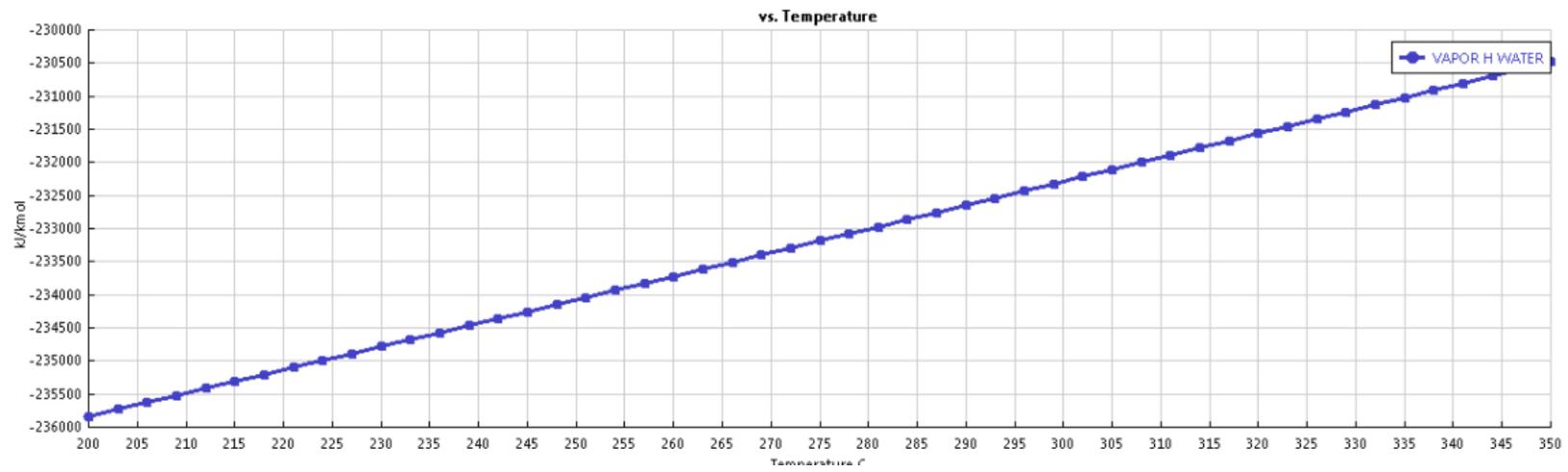
ALCOHOL FURFURÍLICO



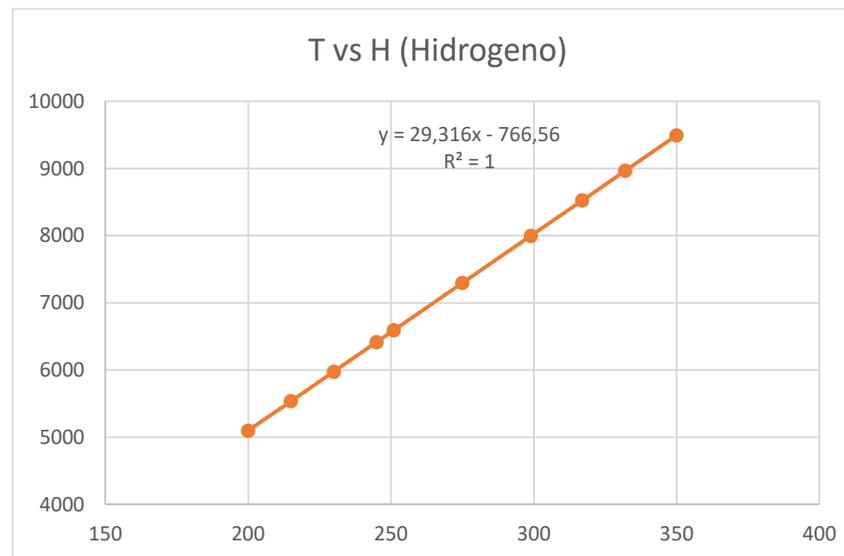
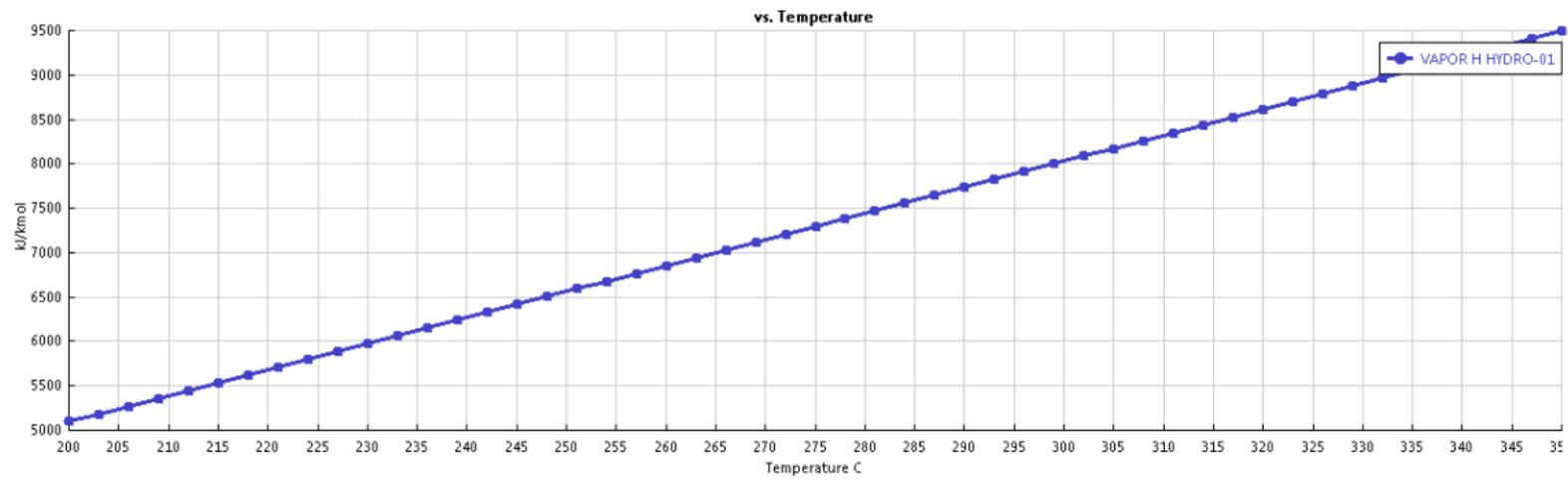
2-METILFURANO



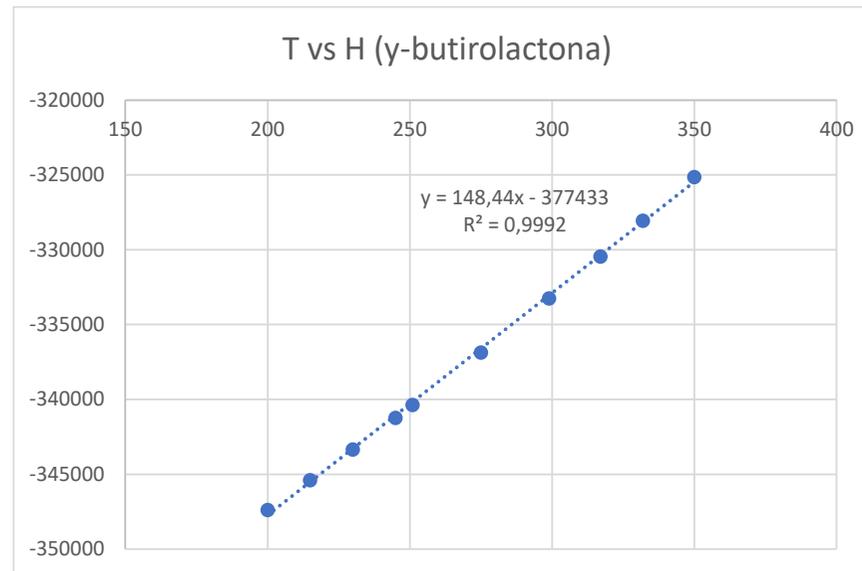
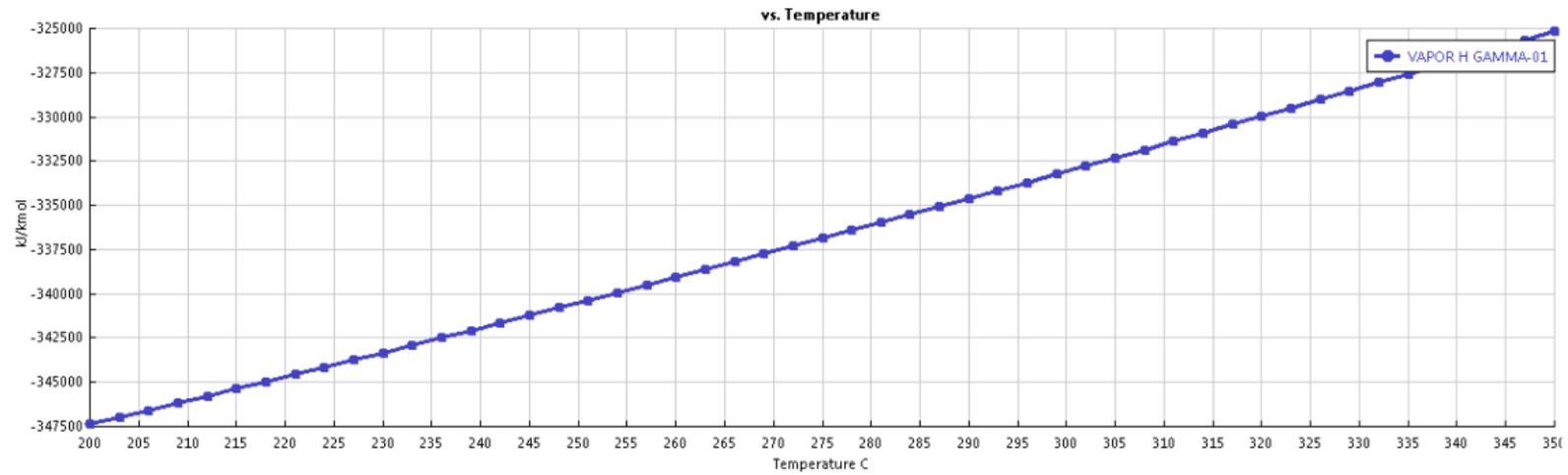
AGUA



HIDRÓGENO



Y-BUTIROLACTONA



APENDICE V. CÓDIGO EES

"Reacción 1: Deshidrogenación de DBO"

"C4H10O2 === C4H6O2 + 2H2 GBL"

"Reacción 2: Hidrogenación de FAL"

"R2_1 C5H4O2 + H2 === C5H6O2 FOL"

"R2_2 C5H6O2 + H2 === C5H6O + H2O 2-MF"

SubprogramaReactor(P;T4;WR;z4_H;z4_BDO;z4_GBL;z4_FAL;z4_MF;z4_FOL;z4_W;z5_H;z5_BDO;z5_GBL;z5_FAL;z5_MF;z5_FOL;z5_W;T5;Z5_TOTAL)

"z4 caudal molar entrada al reactor y z5 caudal molar salida reactor"

"Ec. conservación de masa para un volumen diferencial del reactor en función de los kg de catalizador"

$z5_BDO = z4_BDO + \int (-r1; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

$z5_GBL = z4_GBL + \int (r1; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

$z5_FOL = z4_FOL + \int (r2_1 - r2_2; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

$z5_MF = z4_MF + \int (r2_2; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

$z5_W = z4_W + \int (r2_2; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

$z5_H = z4_H + \int (2*r1 - r2_1 - r2_2; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

$z5_FAL = z4_FAL + \int (-r2_1; W; 0; WR) \text{ "kmol/h"}$

"Comprobación balance de hidrógeno"

$z5_H_consu = \int (-r2_1 - r2_2; W; 0; WR) \text{ "Hidrógeno que se consume en las reacciones de hidrogenación"}$

$z5_H_prod = \int (2*r1; W; 0; WR) \text{ "Hidrógeno que se produce en la reacción de deshidrogenación"}$

"Presiones parciales"

$P_BDO = (z5_BDO / z5_TOTAL) * P \text{ "kPa"}$

$P_FAL = (z5_FAL / z5_TOTAL) * P \text{ "kPa"}$

$P_FOL = (z5_FOL / z5_TOTAL) * P \text{ "kPa"}$

$P_H = (z5_H / z5_TOTAL) * P \text{ "kPa"}$

$P_MF = (z5_MF / z5_TOTAL) * P \text{ "kPa"}$

"Concentraciones"

$$C_{BDO} = P_{BDO} / (R * (T5 + 273)) \text{ "kmol/ m3 "}$$

$$C_{FAL} = P_{FAL} / (R * (T5 + 273)) \text{ "kmol/ m3 "}$$

$$C_{FOL} = P_{FOL} / (R * (T5 + 273)) \text{ "kmol/ m3 "}$$

$$C_H = P_H / (R * (T5 + 273)) \text{ "kmol/ m3 "}$$

"Constante de gases ideales"

$$R = 8,314472 \text{ "kPa m3/ kmol K"}$$

"Caudal molar total de salida del reactor"

$$z5_{TOTAL} = z5_{BDO} + z5_{GBL} + z5_{FAL} + z5_{FOL} + z5_{MF} + z5_W + z5_H$$

"ECUACIONES CINÉTICAS" "La temperatura esta en °C"

"Velocidad de la reacción 1"

$$r1 = 0,5 * 468 * 3600 * \exp(-5799,61 / (T5 + 273)) * C_{BDO} \text{ "kmol/kg cat h"}$$

"Velocidad de reacción 2_1"

$$r2_1 = 0,5 * 0,03 * (k2_1 * P_{FAL} * (P_H - (1/Keq)) * ((P_{FOL}) / P_{FAL})) / \text{den2_1} \text{ "kmol/kgcat h"}$$

"Constante cinética reacción 2_1"

$$k2_1 = 4,395 * (10^{(-6)}) * 3600 * \exp(-4049 * ((1 / (T5 + 273)) - (1 / 543))) \text{ "kmol/kgcat h"}$$

"Denominador R_2_1"

$$\text{den2_1} = (P_{FAL} + (0,744 * P_{FOL}) + 2,28 * P_{MF})$$

"Constante de equilibrio"

$$Keq = 8,12 \text{ "kPa}^{-1}\text{"}$$

"Velocidad de reacción 2_2"

$$r2_2 = 0,5 * 6,5 * (k2_2 * P_{FOL}) / \text{den2_2} \text{ "kmol/kgcat h"}$$

"Constante cinética reacción 2_1"

$$k2_2 = 1,488 * (10^{(-7)}) * 3600 * \exp(-4255 * ((1 / (T5 + 273)) - (1 / 543))) \text{ "kmol/kgcat h"}$$

"Denominador R_2_2"

$$\text{den2_2} = (P_{FAL} * 1,344 + P_{FOL} + 3,064 * P_{MF})$$

" Balance de energía en reactor adiabático"

$$h5_TOTAL=h4_TOTAL$$

"Entalpía total corriente entrada al reactor"

$$h4_TOTAL=z4_BDO*h_BDO+z4_GBL*h_GBL+z4_FAL*h_FAL+z4_FOL*h_FOL+z4_W*h_W+z4_H*h_H+z4_MF*h_MF \text{ "kJ"}$$

"Entalpía compuestos a T de entrada al reactor"

$$h_FAL=(155,84*T4)-161288 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_W=(35,725*T4)-242995 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_FOL=(180,59*T4)-222923 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_MF=(151,59*T4)-87767 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_GBL=(148,44*T4)-377433 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_BDO=(190,9*T4)-439316 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_H=(29,316*T4)-766,56 \text{ "kJ/kmol"}$$

"Entalpía total corriente salida del reactor"

$$h5_TOTAL=(z5_BDO*h_BDO_f+z5_GBL*h_GBL_f+z5_FAL*h_FAL_f+z5_FOL*h_FOL_f+z5_W*h_W_f+z5_H*h_H_f+z5_MF*h_MF_f) \text{ "kJ"}$$

"Entalpía compuestos a T de salida del reactor"

$$h_FAL_f=(155,84*T5)-161288 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_W_f=(35,725*T5)-242995 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_FOL_f=(180,59*T5)-222923 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_MF_f=(151,59*T5)-87767 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_GBL_f=(148,44*T5)-377433 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_BDO_f=(190,9*T5)-439317 \text{ "kJ/kmol"}$$

$$h_H_f=(29,316*T5)-766,56 \text{ "kJ/kmol"}$$

"Fracción molar compuestos corriente salida del reactor"

$$xm_FAL=z5_FAL/z5_TOTAL$$

$$xm_FOL=z5_FOL/z5_TOTAL$$

$$xm_MF=z5_MF/z5_TOTAL$$

$$xm_W=z5_W/z5_TOTAL$$

$xm_H = z5_H / z5_TOTAL$

$xm_BDO = z5_BDO / z5_TOTAL$

$xm_GBL = z5_GBL / z5_TOTAL$

\$IntegralTable W;T5;r1;r2_1;r2_2;z5_BDO;z5_GBL;z5_FAL;z5_FOL;z5_MF;z5_H;xm_FAL;xm_BDO

END Reactor

*****PROGRAMA PRINCIPAL*****

"Producción de FOL de la planta"

P_FOL=5000 "tn/año"

"Producción de MF de la planta"

P_2MF=2800 "tn/año"

PM_FOL=P_FOL/(8*98) " Producción molar FOL kmol/h"

PM_2MF=P_2MF/(8*82) " Producción molar MF kmol/h"

F_FAL= PM_FOL+PM_2MF " Alimentación molar kmol/h de FAL asumiendo que se convierte todo y que no hay pérdidas"

PM_FOL*62,02+PM_2MF*169,27=PM_GBL*52,05 "Calcula producción de GBL para equilibrio térmico"

x=0

PMM_FOL= (1+x)*PM_FOL "Esto permite variar el ratio FOL/2MF respecto del nominal o caso base. x=0 es el caso base y x=0,1 aumentar la producción de FOL a costa del 2MF"

F_BDO=PM_GBL

z4_BDO=F_BDO

z4_GBL=0

z4_FAL=F_FAL+z5_FAL "Aquí se asume que no hay pérdidas de FAL y que todo el FAL que sale se recircula al reactor"

z4_FOL=z5_FOL- PMM_FOL "Aquí se calcula el FOL que se recircula que es el que sale del reactor menos el que se debe producir produce"

z4_MF=0

z4_W=0

z4_H=150

"Caudal molar total entrada al reactor "

$$z4_TOTAL=z4_BDO+z4_FAL+z4_FOL+z4_H$$

"Temperatura y presión entrada al reactor"

$$P4=1,5*101,325 \text{ "kPa"}$$

$$T4=270 \text{ "°C"}$$

WRv=4 "volumen de catalizador en m3"

$$WR=8000 \text{ "kg de cat"}$$

CallReactor(P4;T4;WR;z4_H;z4_BDO;z4_GBL;z4_FAL;z4_MF;z4_FOL;z4_W;z5_H;z5_BDO;z5_GBL;z5_FAL;z5_MF;z5_FOL;z5_W;T5;Z5_TOTAL)

"Conversión BDO"

$$x_BDO=(z4_BDO-z5_BDO)/z4_BDO$$

"Conversión de FAL"

$$x_FAL=(z4_FAL-z5_FAL)/z4_FAL$$

"Constante de gases ideales"

$$R=8,314472 \text{ "kPa m}^3/\text{ kmol K"}$$

"Caudal volumétrico de gas salida del reactor"

$$QG=(z5_TOTAL*R*(T5+273))/P4 \text{ "m}^3/\text{h"}$$

"Tiempo de residencia en s"

$$\text{teta}=3600*(WRv/QG)$$

"TANQUE FLASH"

"z5 caudal molar entrada al tanque flash

z7 caudal molar corriente superior gaseosa

z8 caudal molar corriente inferior líquida"

"Ecuaciones B.M global"

$$Z5_TOTAL=Z7_TOTAL+Z8_TOTAL$$

"Ecuaciones B.M por componentes"

$z5_W=Z7_TOTAL*y_w+Z8_TOTAL*x_w$ "y_w fracción molar vapor de agua y x_w fracción molar líquida de agua"

$z5_MF=Z7_TOTAL*y_mf+Z8_TOTAL*x_mf$ "y_mf fracción molar vapor de MF y x_mf fracción molar líquida de MF"

$$Z5_H=Z7_TOTAL*(1-y_w-y_mf)$$

$$y_w=((P_sat(Water;T=5))/P4)*x_w$$

$$y_mf=((0,5189*5+6,5475)/P4)*x_mf$$

"Caudal de purga de hidrógeno al exterior. Es igual al excedente de hidrógeno en el proceso"

$$z_PURGA_H=z5_H-z4_H \text{ kmol/h}$$

"Caudal de purga total"

$$z_purga_TOTAL=(Z_PURGA_H)/(1-y_w-y_mf) \text{ "kmol/h"}$$

"Pérdidas de W y MF. Cálculo de caudal de los compuestos en la corriente de purga"

$$z_purga_w=Z_PURGA_TOTAL*y_w \text{ "kmol/h"}$$

$$z_purga_mf=Z_PURGA_TOTAL*y_mf \text{ "kmol/h"}$$

"Balance de materia. Planta Integrada"

"z8 caudal molar (kmol/h) entrada primera columna de destilación (T-2)"

$$z8_H=0$$

$$z8_W=z5_W- z_purga_w$$

$$z8_FAL=z5_FAL$$

$$z8_FOL=z5_FOL$$

$$z8_MF=z5_MF- z_purga_mf$$

$$z8_BDO=z5_BDO$$

$$z8_GBL=z5_GBL$$

"z10 caudal molar (kmol/h) entrada torre de separación (T-5)"

$$z10_H=0$$

$$z10_W=z8_W$$

$z_{10_FAL}=0$

$z_{10_FOL}=0$

$z_{10_MF}=z_{8_MF}$

$z_{10_BDO}=0$

$z_{10_GBL}=0$

“ z_{12} caudal molar (kmol/h) salida de agua de torre de separación (T-5)”

$z_{12_H}=0$

$z_{12_W}=z_{10_W}$

$z_{12_FAL}=0$

$z_{12_FOL}=0$

$z_{12_MF}=0$

$z_{12_BDO}=0$

$z_{12_GBL}=0$

“ z_{13} caudal molar (kmol/h) salida de 2-MF de torre de separación (T-5)”

$z_{13_H}=0$

$z_{13_W}=0$

$z_{13_FAL}=0$

$z_{13_FOL}=0$

$z_{13_MF}=z_{10_MF}$

$z_{13_BDO}=0$

$z_{13_GBL}=0$

“ z_{14} caudal molar (kmol/h) entrada columna de destilación (T-3)”

$z_{14_H}=0$

$z_{14_W}=0$

$z_{14_FAL}=z_{8_FAL}$

$z_{14_FOL}=z_{8_FOL}$

$z_{14_MF}=0$

$z_{14_BDO}=0$

$z_{14_GBL}=z_{8_GBL}$

“z15 caudal molar (kmol/h) salida GBL”

$z15_H=0$

$z15_W=0$

$z15_FAL=0$

$z15_FOL=0$

$z15_MF=0$

$z15_BDO=0$

$z15_GBL=z14_GBL$

“z16 caudal molar (kmol/h) entrada columna de destilación (T-4)”

$z16_H=0$

$z16_W=0$

$z16_FAL=z14_FAL$

$z16_FOL=z14_FOL$

$z16_MF=0$

$z16_BDO=0$

$z16_GBL=0$

“z18 caudal molar (kmol/h) salida FOL”

$z18_H=0$

$z18_W=0$

$z18_FAL=0$

$z18_FOL=PM_FOL$

$z18_MF=0$

$z18_BDO=0$

$z18_GBL=0$

“z21 caudal molar (kmol/h) recirculación reactor (FOL y FAL)”

$z21_H=0$

$z21_W=0$

$z21_FAL=z16_FAL$

z21_FOL=z4_FOL

z21_MF=0

z21_BDO=0

z21_GBL=0

“z22 caudal molar (kmol/h) entrada al mezclador (M-1)”

z22_H=z24_H

z22_W=z24_W

z22_FAL=0

z22_FOL=0

z22_MF=z24_MF

z22_BDO=0

z22_GBL=0

“z24 caudal molar (kmol/h) entrada al mezclador (M-2). Recirculación de Hidrógeno”

z24_TOTAL=(z4_H)/(1-y_w-y_mf) "kmol/h"

z24_W=z24_TOTAL*y_w "kmol/h"

z24_MF=z24_TOTAL*y_mf "kmol/h"

z24_H=z4_H

z24_FAL=0

z24_FOL=0

z24_BDO=0

z24_GBL=0

{SST\$OFF}

