



Proyecto Fin de Carrera
Grado Ingeniería Química

Simulación del proceso de producción n-butanol por
la vía Oxosíntesis

Autor: Carlos Bosch Jimenez

Tutor: Ángel L Villanueva Perales

Dep. Química y mediambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Proyecto Fin de Carrera
Grado ingeniería química

Simulación del proceso de producción n-butanol por la vía Oxosíntesis

Autor:
Carlos Bosch

Tutor:
Ángel L Villanueva Perales

Dep.
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2019

Agradecimientos

A este parto sin epidural que ha sido mi carrera.

A todo profesor que aún siéndolo, quiere seguir siéndolo.

A la paciencia infinita , total dedicación y humor de mi tutor , Angel Villanueva Perales.

A todo el que ayudó, aportó o aparto.

Resumen

En este proyecto se ha estudiado el proceso Oxo o hidroformilación para obtener butanol, en sus dos variedades isómeras más comercializadas, n-butanol e iso-butanol, a partir de propileno y gas de síntesis.

En primer lugar se abordó un estudio y comparativa de las diversas rutas y tecnologías de producción de n-butanol, desde la petroquímica hasta la biogeneración. . Posteriormente se realizó una simulación del proceso de Oxosíntesis con Aspen Plus para el cálculo de rendimientos y consumos energéticos del proceso.

ÍNDICE

Agradecimientos	1
Resumen	2
Índice	1
Índice de Tablas	3
Índice de Figuras	5
1 Alcance	9
2 Introducción	11
2.1. <i>Introducción</i>	11
2.1.1 Propiedades físicas del n-butanol e iso-butanol	11
2.1.2 Mercado de NBO e IBO	12
2.1.3 Aplicaciones del butanol	12
2.1.4 Mercados mundiales	13
2.2 <i>Vías de producción de butanol</i>	15
2.2.1 Hidroformilación e hidrogenación	15
2.2.2 Biogeneración	15
2.2.3 Ruta de carbonalización	16
2.2.4 Reacción Guerbert.	16
2.3 Catalizadores.	17
2.3.1 Catalizadores para hidroformilación	17
3 Tecnologías de producción	20
3.1 <i>Petroquímica</i>	20
3.1.1 Características de los procesos LPO	22
3.1.2 Procesos HP	28
3.2 <i>Biogeneración</i>	31
3.2.1 Fermentación	31
3.2.2 Síntesis catalítica a partir de etanol	33
4 Memoria descriptiva	34
4.1 <i>Descripción del proceso.</i>	34
4.2 <i>Especificaciones de equipos</i>	38
4.2.1 Alimentación	38
4.2.2 Catalizador	38
4.2.3 Reactores	38
4.2.4 Flash	40
4.2.5 Columna de destilación	40
4.2.6 Equipos auxiliares.	41
5 Memoria de cálculo	45
5.1 Sección 1: Hidroformilación del propileno	45
5.1.1 Reactor de hidroformilación	45

5.1.2	Flash S1	46
5.1.3	Capturador de niebla SR1	46
5.2	Sección 2: Hidrogenación de n-butanal a n-butanol	47
5.2.1	Reactor de hidrogenación R2	47
5.2.2	Flash S3	47
5.2.3	Columna de destilación D1	47
5.3	Equipos auxiliares	50
5.3.1	Intercambiadores de calor	50
5.3.2	Compresores	50
5.3.3	Bomba	51
5.3.4	Válvula	51
5.4	Convergencia de la planta	51
6	Resultados	52
6.1	Alimentación al proceso y al reactor R1	57
6.2	Resultados en reactores R1 y R2	57
6.3	Columna de destilación	58
6.4	Intercambiadores de calor	59
6.5	Compresores y bomba	59
6.6	Pérdidas de reactivo	59
6.7	Consumo de servicios	61
7	Conclusiones	64
	Referencias	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 características fisico-químicas butanol	11
Tabla 2 Tabla comparativa combustibles: gasolina, diésel, metanol, etanol y butanol. [WAG16]	13
Tabla 3 Consumo de butanol 2010 [ULL13]	14
Tabla 4 Capacidad mundial de butanol 2010 [ULL13]	14
Tabla 5 Diferentes procesos de oxo producción [AAPXX]	18
Tabla 6 Condiciones de reacción en el proceso LPO de UCC con reciclo gaseoso[AAPXX]	25
Tabla 7 Condiciones y composición de proceso RCH-RP hidrosoluble [CHR01]	27
Tabla 8 Condiciones de reacción en ambos reactores, para una alimentación 96,5% PL y gas de síntesis 50,23% hidrogeno. [CHI92]	28
Tabla 9 Condiciones al utilizar diferentes catalizadores y métodos	30
Tabla 10 Resumen de equipos presentes en figura 25	35
Tabla 11 Resumen equipos presentes figura 26	37
Tabla 12 Composición compuesto catalítico en % peso.	38
Tabla 13 Especificaciones de reactor de hidroformilación [RAP05]	39
Tabla 14 Especificaciones corriente entrada del reactor de hidroformilación.	39
Tabla 15 Especificación de reactor de hidrogenación [JER99]	40
Tabla 16 Temperaturas de ebullición a 1,013 bar.	40
Tabla 17 Especificaciones reactor R1	46
Tabla 18 Especificaciones equipo flash S1	46
Tabla 19 Resultados simulación R2	47
Tabla 20 Especificaciones Flash S3.	47
Tabla 21 Especificaciones de la columna destilación RadFrac D1	48
Tabla 22 Resumen de condiciones de trabajo de intercambiadores del proceso, dónde: I1, I2 e I3 pertenecen a la sección 1 y I4 e I5 a la sección 2.	50
Tabla 23 Especificaciones de diseño de compresores C1, C2, C3, C4 y C5. De C1 a C4 compresores del tren de acondicionamiento inicial y C5 de las etapas de recirculación.	50
Tabla 24 Especificaciones de diseño bomba B1	51
Tabla 25 Especificaciones válvula V1.	51
Tabla 26 Valores para entrada de reactor R1	51
Tabla 27 Tabla de corrientes de la sección presente en figura 31	53
Tabla 28 Tabla de corrientes sección representada en figura 32	54
Tabla 29 Tabla de corrientes de la sección presente en figura 33	55

Tabla 30 Resultados de la corriente de entrada al reactor dónde: H23 y CO3 son caudal molar de hidrogeno y monóxido en la corriente 3 respectivamente y PL1 caudal molar de propileno en corriente 1.	57
Tabla 31 Resultados balance de materia reactor R1	57
Tabla 32 Resultados reactor R1	57
Tabla 33 Resultado balance de materia R2	58
Tabla 34 Resultado reactor R2	58
Tabla 35 Resultados columna destilación D1	58
Tabla 36 Resultados intercambiadores: I1 intercambiador previo flash S2; I2 e I3, tren de acondicionamiento a la entrada del proceso; I4 intercambiador previo R2; I5 intercambiador previo S3	59
Tabla 37 Resultado compresores y bomba; C1, C2, C3, C4 tren de compresión entrada proceso; C5 compresor de recirculación; B1 bomba compresora para R2	59
Tabla 38 Balance de pérdidas totales en el proceso.	60
Tabla 39 Resultado total balance materia del proceso.	61
Tabla 40 Análisis térmico de la planta TEFC y TEF, temperatura de entrada fluido frío y temperatura entrada fluido caliente respectivamente y TSFC y TSFF, temperatura de salida fluido caliente y temperatura de salida fluido frío.	62
Tabla 41 Análisis consumo eléctrico planta por cada kg de NBO producido.	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Isómeros del butanol	11
Figura 2 Principales usos de Butanol en EEUU [DOW13]	12
Figura 3 Evolución uso Butanol combustible, capacidad, producción y consumo mundiales en miles toneladas/año [DOW13]	13
Figura 4 Formas isoméricas del butanol	15
Figura 5 Proceso Reppe [CEL16]	16
Figura 6 Etapas de condensación aldólica e hidrogenación [CEL16]	17
Figura 7 Estructura catalítica típica [ANN99]	17
Figura 8 Reactividad de diferentes estructuras catalíticas [ANN99]	17
Figura 9 Evolución usos de catalizador Rh-Co para oxo-producción [AAPXX]	18
Figura 10 Evolución precio de troy oz de Rh 1965-2005 [TUD17]	19
Figura 11 Evolución precio de Rodio 2000-2012. Dato descargado de http://heraeus-edelmetallhandel.de .	19
Figura 12 Reacción hidroformilación en PL [ULLXX]	20
Figura 13 Proceso de separación final del proceso, donde HE:high ends, LE: lights ends. Secciones C-columnas de destilación, secciones D-decantadores [RIC11]	22
Figura 14 Flowsheet LPO reciclo gaseoso UCC.[DAV06]	23
Figura 15 Flowsheet reciclo liquido UCC 1-reactor, 2-reomposición catalizador, 3- separador ligeros, 4-separador de pesados, 5-purificador [DAV06]	23
Figura 16 Flowsheet tecnología de la UCC con reciclo gaseoso [AAPXX]	24
Figura 17 Flowsheet tecnología de la UCC con reciclo líquido [AAPXX]	25
Figura 18 Flowsheet proceso RCH-RP catalizador hidrosoluble.[CHR01]	26
Figura 19 Flowsheet con doble reactor, tecnología Mitsubishi [CHI92]	28
Figura 20 Papel del catalizador de cobalto en la reacción Oxo de hidroformilación de etileno[HER70]	29
Figura 21 Flowsheet general biobutanol [WAG16]	31
Figura 22 Resumen de pasos para la producción de Bio-butanol a partir de carbohidratos y bacteria de familia Cloronoseque [CEL16]	32
Figura 23 Rutas de producción de biobutanol [CEL16]	32
Figura 24 Mecanismo de reacción para la producción de NBO a partir de etanol en fase líquida [NDA15]	33
Figura 25 Flowsheet sección 1 , hidroformilación y separaciones flash.	35
Figura 26 Flowsheet sección 2, hidrogenación y destilación alcoholes	37
Figura 27 Proceso de destilación IBO y NBO. [L15]	41
Figura 28 Diagrama Txy n-butanol frente i-butanol. P = 3 bares	48

Figura 29 Evolución de separación NBO, IBO, NBA, IBA y H2 en la columna de destilación conforme avanzan las etapas de esta.	49
Figura 30 Analisis de sensibilidad variando caudal de destilado entre 1,5 y 4,5 en D1.	49
Figura 31 Flowsheet sección acondicionamiento gases para entrada a proceso	53
Figura 32 Flowsheet sección de hidroformilación y recirculación	54
Figura 33 Flowsheet de la sección de hidrogenación y destilación.	55

1 ALCANCE

Este proyecto abarca un estudio tecnológico y económico de la producción de butanol a partir del proceso Oxo o hidroformilación, contemplando los distintos procesos y tecnologías con sus características principales y realizando una simulación en *ASPEN PLUS* con su consecuente análisis económico.

- Revisión del estado del arte de la producción de butanol
- Estudio de mercado y vías de producción del butanol.
- Diseño y simulación por *ASPEN PLUS* del proceso de hidroformilación de propileno para obtener n-butanol e iso-butanol.

2 INTRODUCCIÓN

2.1. Introducción

2.1.1 Propiedades físicas del n-butanol e iso-butanol

El butanol es uno de los alifáticos saturados más demandados. Con una fórmula molecular C_4H_9OH y un peso molecular de 74,14 g/mol, es incoloro y presenta un olor muy particular que dificulta su almacenaje. Es totalmente miscible con solventes orgánicos excepto con el agua, debido a su estructura. Tiene un gran rango de utilización, incluso aplicaciones recientes como combustible de reemplazo de la gasolina o aditivo combustible. El butanol tiene cuatro estructuras isómeras representadas en la figura 1 n-butanol (NBO), sec-butanol, iso-butanol (IBO) y tert-butanol, en las que destaca el uso del NBO e IBO, siendo sus principales propiedades resumidas en la tabla 1.

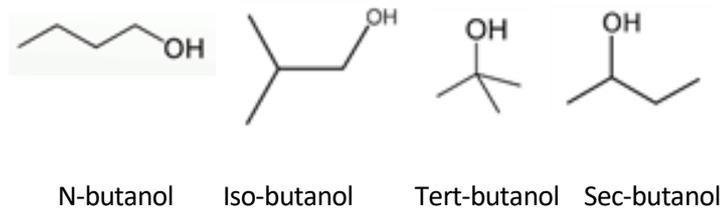


Figura 1 Isómeros del butanol

Compuesto	n-Butanol	iso-Butanol
Formula molecular	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀
Peso Molecular [g/mol]	74,12	74,12
Punto de fusión [°C]	-89,5	-108
Punto de ebullición [°C]	117,6	107,2
P.vapor [kPa] a 20°C	0,56	1,2
Densidad [g/cm ³]	0,8098	0,8027
Temperatura inflamación [°C]	37	37
Temperatura auto ignición [°C]	343	415
Solubilidad en agua [g/L] 20°C	7,7	8,5
Calor de combustión [kJ/kg]	36,111	35,981
Calor de vaporización [kJ/kg]	592	578,83
Calor de fusión [kJ/kg]	125	125
Calor Especifico [J/gK]	2,437	2,526
Viscosidad a 20°C , mPa·s	3,00	4,00

Tabla 1 características fisico-químicas butanol

En cuanto a la estabilidad, el butanol no presenta ningún riesgo de polimerización, pero puede descomponerse formando monóxido y dióxido de carbono a altas temperaturas. Es altamente inflamable y volátil, creando nubes gaseosas explosivas en reacción con un oxidante como el aire. [DOR08]

2.1.2 Mercado de NBO e IBO

La mayoría del butanol se produce mundialmente por la vía oxo o hidroformilación, desarrollada por *Davy Process Technology* en conjunto con *Dow Chemical*. En particular, más del 70% de la producción global es mediante el proceso LP (low pressure) Oxo Technology usando propileno (PL) y gas de síntesis como materia prima.[ICI13]

Los productores principales de cada región industrial principal son:

- Europeos: BASF SE, OXEA Ltd. , OxoChimie, Perstop OXO AB, Grupa Azoty
- Asiáticos: China National Petroleum Corporation (CNPC), Sinopec Ltd, Yancon Cathay Coal and Chemicals
- EEUU: The Dow Chemicals, Eastman Chemical Company

Dow Chemicals produce entorno al 8,3% de la producción mundial de alcoholes plastificantes como el NBO. [ICI13]

2.1.3 Aplicaciones del butanol

El butanol tiene dos ramas comerciales en función de su estructura normal o iso.

- N-butanol: utilizado como disolvente, fluido hidráulico y elaboración de detergentes. También participa en la desnaturalización del alcohol etílico. Como disolvente es ampliamente utilizado con pinturas, lacas, barnices, resinas naturales y sintéticas, gomas, aceites vegetales, tintes y alcaloides. Pese a todos los usos posibles el más demandado es como producto intermedio para la fabricación de solventes y saborizantes [JAR16]. Aproximadamente del 70% al 85 % de las pinturas empleadas en la construcción están basadas en el butanol. (Dependiendo si son exteriores o interiores) [NICxx]
- Iso-butanol: utilizado como disolvente, diluyente de pintura, componente de fluidos hidráulicos y frenos, y gran producto intermedio para la producción de plastificantes, pesticidas, saborizantes alimenticios o productos farmacológicos. También es capaz de ser usado como agente extractor para fosfatos de amoniaco [JEB72]. El IBO básicamente es un producto derivado de la formación de NBO, pues su producción esta compartida en todos los métodos desarrollados para la obtención de este.

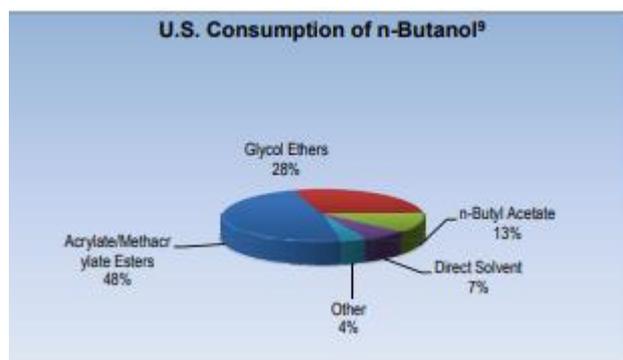


Figura 2 Principales usos de Butanol en EEUU [DOW13]

Actualmente el butanol está adquiriendo importancia como bio-combustible alternativo al bio-etanol, bio-metanol y combustibles fósiles, pues presenta muchas ventajas con respecto a estos en cuanto a las tecnologías de combustión interna, observando su progresión de uso en Tabla 2. Este también presenta la capacidad de combinarse con diésel, lo que provocaría la ausencia de necesidad de modificación de los

mecanismos de combustión y bajada de formación de NOx en la combustión. La mayor desventaja hoy por hoy en la producción de bio-butanol es la escasa factibilidad a nivel industrial, donde su producción, comparada con la de bio-etanol, es entre 10 y 30 veces inferior. Con el uso de bio-butanol también surgen inconvenientes como el mayor requerimiento de combustible, debido al inferior calor de combustión, el menor número de octanos que el etanol o la propia limitación de algunos motores para aceptar mezclas de combustibles. [WAG16]

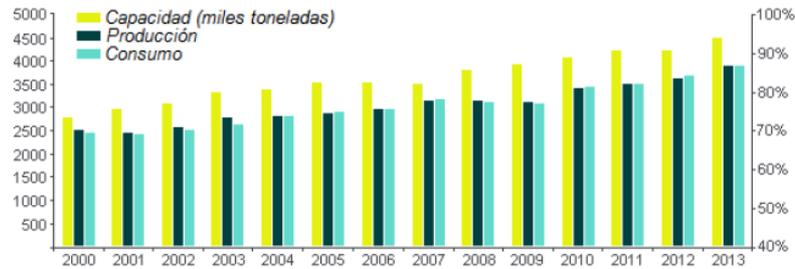


Figura 3 Evolución uso Butanol combustible, capacidad, producción y consumo mundiales en miles toneladas/año [DOW13]

	Gasoline	Diesel	Methanol	Ethanol	n-Butanol
Molecular formula	C ₄ – C ₁₂	C ₁₂ – C ₂₅	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Molecular weight	111.19	198.4	32.04	46.06	74.11
Cetane number	0–10	40–55	3	8	25
Octane number	80–99	20–30	111	108	96
RON	88–98	0	109	109	98
MON	80–88	0	89	90	85
Oxygen content (% weight)	–	–	50	34.8	21.6
Density (g/mL) at 20 °C	0.72–0.78	0.82–0.86	0.796	0.79	0.808
Autoignition temperature (°C)	300	210	470	434	385
Flash point (°C) at closed cup	–45 to –38	65–88	12	8	35
Lower heating value (MJ/kg)	42.7	42.5	19.9	26.8	33.1
Boiling point (°C)	25–215	180–370	64.5	78.4	117.7
Stoichiometric ratio	14.7	14.3	6.49	9.02	11.21
Latent heating (kJ/kg) at 25 °C	380–500	270	1109	904	582
Flammability limits (%vol.)	0.6–8	1.5–7.6	6.0–36.5	4.3–19	1.4–11.2
Saturation pressure (kPa) at 38 °C	31.01	1.86	31.69	13.8	2.27
Viscosity (mm ² /s) at 40 °C (20 °C)	0.4–0.8	1.9–4.1	0.59	1.08	2.63
Energy density (MJ/L)	32	35.86	16	19.6	29.2

Tabla 2 Tabla comparativa combustibles: gasolina, diésel, metanol, etanol y butanol. [WAG16]

2.1.4 Mercados mundiales

La producción de oxo-aldehidos y oxo-alcoholes en 2009 se situó en $12 \cdot 10^6$ t/a, y la producción de oxo-alcoholes en concreto, en $6,1 \cdot 10^6$ t/a [MAA15]. El mercado mundial del NBO ascendió a $3,7 \cdot 10^6$ t/a en 2012, moviendo un total de más de 6400 millones USD, con una tendencia ascendente que se prevé incremente hasta un 30% su demanda mundial [JAR16]

Tras esta progresión se espera llegar en 2018 a un total de $4,980 \cdot 10^6$ toneladas, ofertándose un 45,7% del total por la industria asiática. Por el contrario, el mercado estadounidense experimentará una bajada en la producción, del 26,7% hasta un 24,6% para finales de 2018. El mercado europeo también sigue la tendencia de bajada para finales de 2018 de un 17,5% de la producción hasta un 15,8% [MIC2015A] [MIC2015E] [MIC2015U].

En las siguientes tablas se pueden observar datos de consumo y producción representativos del 2010 [ULL13]

	1-Butanol, %	2-Butanol, %
Solvents	15	60
Butyl acetate	25	18
Butyl acrylate	30	
Glycol ethers and esters	10	7
Miscellaneous (plasticizers, resins)	20	15

Tabla 3 Consumo de butanol 2010 [ULL13]

	1-Butanol, 1 000 t	2-Butanol, 1 000 t
Africa	183	15
America	1149	106
United States	1109	82
Asia	1365	216
China	417	57
Japan	253	52
Central/Eastern Europe	216	123
Western Europe	650	94
Germany	390	60
Middle East	5	6

Plant utilization was approx. 83% for n-butanol and 92% for isobutanol in 2010.

Tabla 4 Capacidad mundial de butanol 2010 [ULL13]

2.2 Vías de producción de butanol

2.2.1 Hidroformilación e hidrogenación

El proceso general de la oxo reacción o hidroformilación se basa en la combinación de una olefina con gas de síntesis en presencia de catalizadores homogéneos para formar aldehídos que contengan un carbón más que la olefina de partida. La posterior hidrogenación de dicho aldehído da lugar al oxo-alcohol. El campo más significativo en el proceso oxo comprende compuestos de C3 a C19, con un predominante 73% para butanal, cuya fórmula química y posible estructuras, normal e isomérica, viene representado en la figura 4:

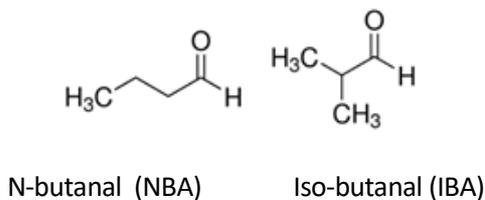
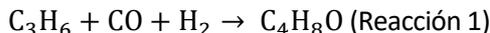


Figura 4 Formas isoméricas del butanal

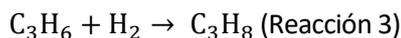
La reacción oxo también puede derivar en la producción de otros grupos estructurales, como la creación de ácidos carboxílicos a partir de aldehídos mediante el uso de oxidantes suaves como aire. Estos ácidos carboxílicos pueden llegar a ser transformados en ésteres en su mayoría, a través de la aldolización y condensación de los oxo-aldehídos.

Para la producción de butanal, las reacciones principales son:



1. Formación de n-iso butanal a partir de PL, monóxido de carbono e hidrogeno (hidroformilación)
2. Formación de n-iso butanol a partir de n-iso butanal e hidrogeno (hidrogenación)

Cabe destacar una reacción paralela no deseada en la hidroformilación del PL, la formación de PA por medio de la hidrogenación del PL, reacción (3):



Una vez producida la hidroformilación de la olefina se procede a la hidrogenación catalítica del aldehído (reacción 2), En la hidrogenación se distinguen dos procesos catalíticos posibles, la catálisis heterogénea y la catálisis homogénea. Los catalizadores típicos utilizados en la hidrogenación del aldehído pueden estar basados en platino, paladio, níquel, rutenio, Raney cobalto o Raney níquel. Los catalizadores porosos de cobalto y catalizador Raney, son perfectos para la hidrogenación. [RIC11]

La hidrogenación, reacción (2), se lleva a cabo generalmente bajo condiciones de carga de entre el 2 y 20 % en peso del catalizador en la alimentación. Se debe contener una cantidad máxima de agua del 6% en peso de la disolución total .El tiempo de residencia con el que se debe trabajar en la hidrogenación comprende entre 10 y 120 minutos. [RIC11]

2.2.2 Biogeneración

El butanol puede producirse a partir de materias primas renovables. Durante el siglo XIX hasta 1980 el butanol se produjo a partir de la fermentación ABE (acetona-butanol-etanol) usando como materia prima los azúcares de los granos de cereales y melazas. Esta forma de producción se vio desbancada por la ruta petroquímica, más competitiva económicamente, pero ahora se retoma su investigación debido a la importancia del

biobutanol como combustible alternativo al biofuel y bioetanol. [RUD13]

Pese a la importancia de buscar un método sostenible para su producción aún queda muy alejado económicamente del proceso petroquímico. Los continuos esfuerzos para la búsqueda de sustratos para la fermentación y producción están basados en el empleo de sustancias baratas o desperdicios orgánicos. [JAR16]

Las vías más atractivas para la generación del biobutanol se basan en el empleo de azúcar, glicerol y lignocelulosa como materias primas y con la intervención de microorganismos de la familia de Clostridiaceae [BND15]. El bio-butanol se sitúa un 15% más caro que el butanol obtenido vía petrolífera, debido a las materias primas, el 80% del coste proviene de las materias primas. [ERN00]

2.2.3 Ruta de carbonalización

La carbonalización o proceso Reppe es la obtención de alcohol mediante una reacción catalítica del PL. Fue un proceso desarrollado en 1942 basado en la reacción de la olefina, agua y monóxido en presencia de catalizador a 100°C y entre 5 -20 bares, formándose directamente el alcohol a partir de la olefina. [CEL16]

En este proceso se obtiene directamente NBO e IBO en proporciones aproximadas de 86:14 n/i. Las diferencias principales con proceso oxo residen en el empleo de catalizadores menos efectivos, que producen un menor ratio n/i y las condiciones algo más suaves de la hidroformilación, que abaratan costes de proceso. [MAA15]

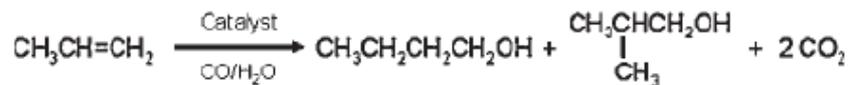


Figura 5 Proceso Reppe [CEL16]

2.2.4 Reacción Guerbert.

Se basa en la producción de un alcohol de mayor peso molecular (alcohol de Guerbert) a partir de otro de menor peso molecular. Para el caso de producción de NBO a partir de etanol, la primera reacción es la deshidrogenación del etanol a acetaldehído, su posterior condensación aldónica a acetaldol, la deshidratación del acetaldol a crotonaldehído y posterior hidrogenación de este a NBO, todo ello en presencia de catalizadores alcalinos. La reacción global es dos moléculas de etanol se convierten a una de butanol y otra de agua. Antiguamente el proceso de separación del agua se daba por medio de la acidificación con ácido acético o fosfórico y posterior destilación. Los catalizadores empleados son homogéneos básicos dopados con cobre, con un alto rendimiento. [KYO69]

Este proceso cuenta con conversiones medias del 60% en la aldolización, siendo un 95% la selectividad a acetaldol. Sus perspectivas económicas futuras dependen del desarrollo de los precios de las materias primas, que crean una brecha clara decantándose por el proceso Oxo. [ULL13]. Actualmente hay una gran investigación en catalizadores homogéneos y heterogéneos para la conversión del etanol en butanol. [AHM15][DRI15]

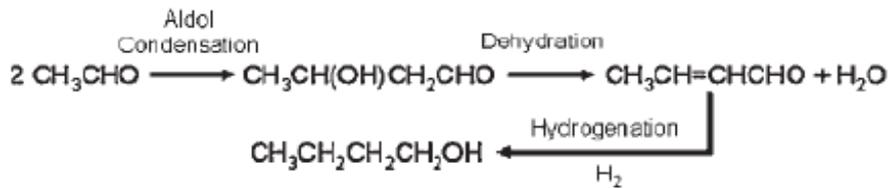


Figura 6 Etapas de condensación aldólica e hidrogenación [CEL16]

2.3 Catalizadores

2.3.1 Catalizadores para hidroformilación

La hidroformilación es un proceso catalítico donde el precursor, basado en cobalto, ha ido siendo reemplazado en busca de una mayor actividad y selectividad por catalizadores organometálicos de rodio modificados con diversos ligandos de fósforo, compuestos por metales de transición [M] y ligandos [L] dando lugar a la siguiente estructura general:

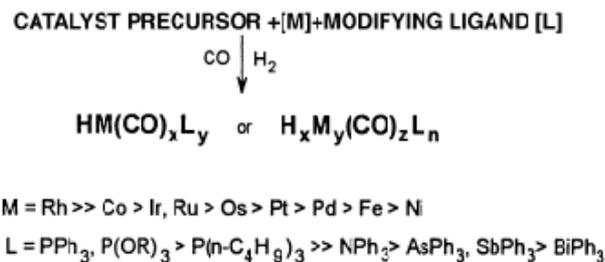


Figura 7 Estructura catalítica típica [ANN99]

A actividad del catalizador de rodio se basa en los diferentes ligandos de fósforo y la estructura de los sustratos insaturados, ya sean enlaces simples o dobles. Estos catalizadores consiguen conversiones de 35-70 % por paso y selectividades de un 95-99% a aldehídos. Las estructuras más reactivas para la hidroformilación son: [ANN99]

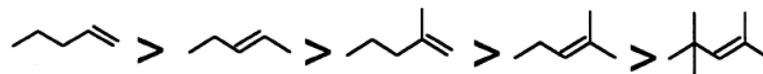


Figura 8 Reactividad de diferentes estructuras catalíticas [ANN99]

Como ya ha sido mencionado previamente se han realizado avances significativos en el ámbito catalítico para mejorar la viabilidad y producción. El compuesto de cobalto principal para este proceso era $\text{HCo}(\text{CO})_4$, o compuesto $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$. Sin embargo, el proceso Ruhrchemie/Rhone-Poulenc usa un catalizador hidrosoluble, basado en el complejo Rh/TPPTS (tris sodium salt of meta trisulfonated triphenylphospine, que presenta una clara ventaja al abaratar el coste del catalizador al facilitar el reciclaje y su separación. Esto ha impulsado el cambio progresivo en la industria del catalizador de cobalto a rodio, como se puede observar en la Figura 9 [AAPXX]

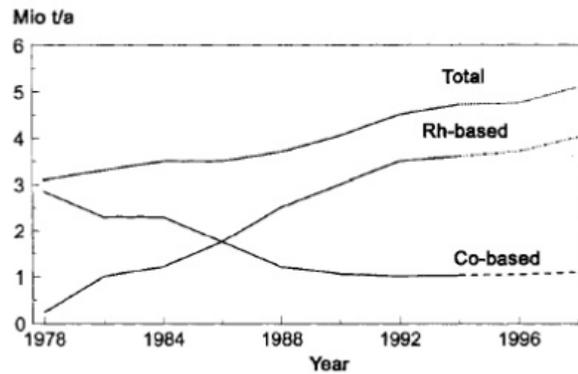


Figura 9 Evolución usos de catalizador Rh-Co para oxo-producción [AAPXX]

También son utilizados otros tipos de catalizadores capaces de hidroformilar la olefina a un aldehído lineal en un solo paso, como los complejos rodio-fosfato o de carbono-cobalto. Otro tipo de catalizador en desarrollo es el catalizador cobalto bifásico, Co/TPPTS, consiguiendo rendimientos y selectividades parecidas a los de Rh-P. [MAT98]

Más desarrollos para economizar el proceso son los avances a la hora de separar el catalizador, principalmente los llevados a cabo por la UCC (Union Carbide) basados en el tipo de reciclo, que transforman el proceso de un “reciclo gaseoso” a un “reciclo líquido” y eleva la vida media del catalizador. Las conclusiones arrojadas por los diferentes estudios pueden resumirse en las siguientes afirmaciones ([ANN99] [AKI96]):

- Los catalizadores en base Rodio son más activos y selectivos, llegando hasta un n:i de 35:1
- Los catalizadores no modificados dan ratios más bajos en el factor n/i y su aplicación industrial requiere mayor empleo de energía.
- Los sistemas solubles en agua obtienen mejores resultados en el factor n/i.

En la siguiente tabla se pueden observar las diferencias en las condiciones de proceso más importante dependiendo del catalizador y tecnología empleada (que será explicada más adelante en el apartado 4)

Industrial oxo processes^a

Company	Precursor and active form of catalyst	Modifying ligand L	T (°C) = p (bar)	n/iso
BASF, Ruhrchemie	Co ₂ (CO) ₈ , HCo(CO) ₄	None	150–180°C, 200–300 bar	2–4
Shell	Co ₂ (CO) ₈ , HCo(CO) ₃ L	Phosphines	160–200°C, 50–150 bar	7
Ruhrchemie	Rh ₄ (CO) ₁₂ , HRh(CO) ₄	None	100–140°C, 200–300 bar	ca. 1
Union Carbide, Davy Powergass, Johnson–Matthey, LPO	(acac)Rh(CO) ₂ , (acac)Rh(CO)PPh ₃ , HRh(CO)(PPh ₃) ₃	PPh ₃	60–120°C, 10–50 bar	ca. 11.5
Ruhrchemie, Rhone Poulenc	[RhCl(1,3-cod)] ₂ , HRh(CO)(TPPTS) ₃	TPPTS	110–130°C, 40–60 bar	≥ 19

Tabla 5 Diferentes procesos de oxo producción [AAPXX]

Actualmente en la catálisis homogénea de la hidroformilación se desarrolla la utilización de ligandos P, en forma de fosfinas o fosfitos. Uno de las investigaciones principales de estos catalizadores es el carácter olefílico o hidrofílico del que dota a la molécula con que se combina, pues mejora el manejo de esta dependiendo de lo requerido en el proceso. Por otra parte, la hidrogenación del aldehído para la obtención

del alcohol puede emplear gran cantidad de catalizadores diferentes, desde catalizadores reducidos o parcialmente reducidos de níquel-molibdeno con diferentes bases metálicas oxidadas basadas en titanio, aluminio, silicio, magnesio...[RAM04]

La tecnología catalítica está en continua mejora. Hoy por hoy el tipo de catalizador más usado se basa en el poli-organofosfato, reemplazando el TPP. Gracias a sus grandes resultados, como elevar el ratio n:i a un 30:1, es el catalizador más utilizado industrialmente (70%) para la oxo-producción de n-butaldehído a nivel mundial. [TUD17]

En términos económicos el Rh, desde sus inicios en la industria de la hidroformilación hasta la actualidad ha aumentado su valor en 25 veces, (rondando los 10000 \$ per troy oz en 2008 y actualmente en 3000\$ per troy oz) que representa que el aumento de precio está directamente relacionado con su mayor utilización en la hidroformilación. Se puede observar la evolución del precio en las figuras 10 y 11 [TUD17]

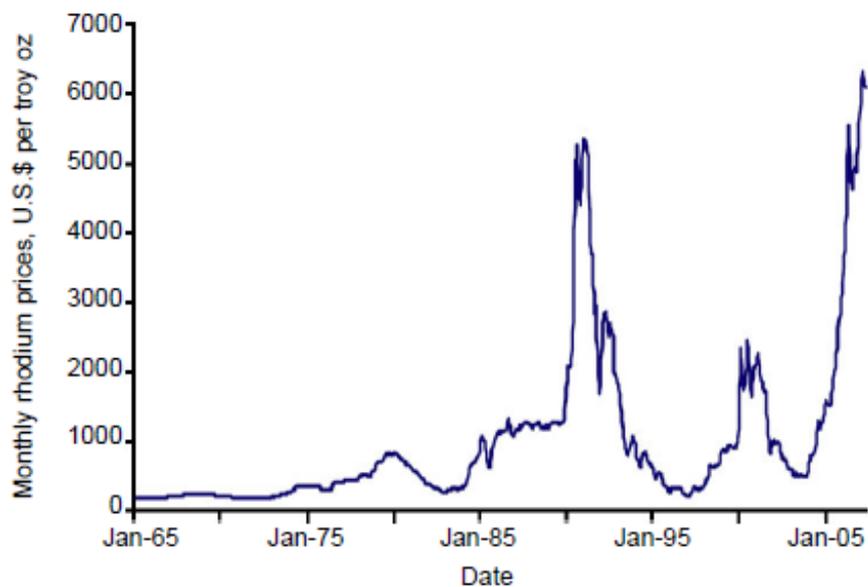


Figura 10 Evolución precio de troy oz de Rh 1965-2005 [TUD17]

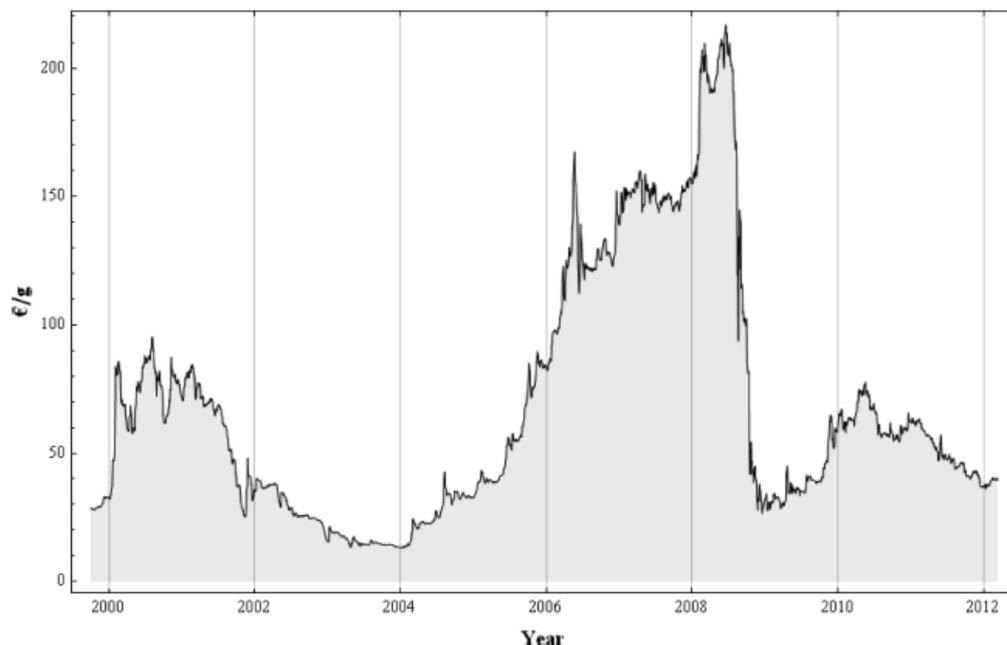


Figura 11 Evolución precio de Rodio 2000-2012. Dato descargado de <http://heraeus-edelmetallhandel.de>.

3 TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN

3.1 Petroquímica

La producción petroquímica del alcohol se basa en un primer paso en transformar una olefina en un aldehído, con un carbono más que la olefina, empleando como materias primas gas de síntesis y posteriormente producir el alcohol a partir del aldehído por medio de hidrogenación.

Las principales vías de producción en dicho proceso, vienen caracterizadas por los métodos y catalizadores escogidos para ello, en líneas generales se trata de una hidroformilación, hidrogenación y refinado. En este caso, ya que se trata de PL, su hidroformilación dará lugar a IBA y NBA, y estas a su vez mediante hidrogenación a IBO y NBO. Cabe decir que la hidroformilación del butanal también se emplea para la producción de 2-etilhexanol, obtenido a través de una aldolización, la cual es una ruta paralela a la hidroformilación que se explica en este proyecto [ULLXX] [DOWXX]

Las etapas del proceso general de producción de oxo-alcoholes son: [EVE81]

- Purificación de la olefina.
- Reactor de hidroformilación.
- Sección de separación y recirculación del catalizador.
- Destilación del aldehído.
- Reactor de hidrogenación del aldehído.
- Destilación del alcohol.

La primera etapa, la purificación de la olefina, se realiza si es necesaria, pues la riqueza de la olefina debe rondar entre el 95% y 99,5% molar

De la hidroformilación de las olefinas, que es el primer paso para la obtención de los oxo-alcoholes, se obtienen los aldehídos que posteriormente se hidrogenarán. El monóxido del gas de síntesis interactúa con el catalizador para introducirse en la olefina a través de su doble enlace carbono-carbono. El hidrógeno del gas de síntesis hidrogena el doble enlace carbono-carbono resultante figura 12. Esta reacción da lugar a un ratio n:i de entre 80:20 y 30:1 dependiendo de las condiciones de reacción y tipo de catalizador. [ASCXX] [DOWXX]

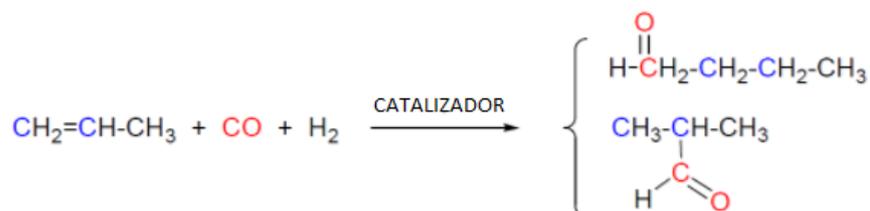


Figura 12 Reacción hidroformilación en PL [ULLXX]

La gran diferencia es que con los catalizadores de Rodio se basa en la posibilidad de operar a unas condiciones de reacción menos severas (procesos LP, Low Pressure), y proporcionan mayores índices n: i. Los catalizadores de cobalto se emplean principalmente en la hidroformilación de olefinas de media y larga longitud, que

implica condiciones más severas (procesos HP, high pressure). [ANN99], [TUD07]

Tras la reacción de hidroformilación, es necesario separar el catalizador de los productos y recircularlo. Para el catalizador en base cobalto las formas de separación en la industria son: [AAPXX]

- Recuperación del catalizador $HCo(CO)_4$ después de la etapa de hidroformilación mediante un tratamiento hidrotermal (proceso Ruhrchemie) o mediante una oxigenación en medio ácido (proceso BASF).
- Separando $Co(CO)_4$ formado con una solución caustica y convirtiéndolo de nuevo a su forma activa $HCo(CO)_4$ con una acidificación (procesos Kuhlmann o Exxon)
- Creando una modificación en el ligando y estabilizándolo a carbonil de cobalto, separarlo mediante destilación y reciclo de la fase catalítica(Shell)

Los catalizadores de Rh poseen mayor estabilidad térmica al estar formado por complejos fosfóricos. Para mejorar la separación de las fases catalíticas y producto una vez se ha producido la reacción, es necesario:

- Un solvente de alta temperatura de ebullición para el catalizador y sus ligandos – solucionado a partir del uso de aldehídos pesados surgidos de la condensación del butanal, inertes como benceno , tolueno e incluso agua en determinadas ocasiones
- Gas suficiente para atravesar el reactor captando aldehídos – Esto implica una mayor complicación para mantener el nivel de líquido en el reactor y a su vez gran requerimiento de energía.

La clave para el uso de estos catalizadores es mantenerlos disueltos en soluciones de mayor punto de ebullición con respecto a los demás componentes (aldehídos, alcoholes, olefinas) y así conseguir una mayor facilidad para la separación.

La hidrogenación del aldehído se lleva a cabo a baja temperatura para formar NBO o IBO. Según la DOW Chemical puede llevarse a cabo mediante dos métodos igualmente válidos, en fase líquida y con catalizador en condiciones de temperatura y presión en torno a 160°C y 30 bara, o en fase vapor con catalizador y condiciones en torno a 170°C y 6 bara. [DOWXX]

Una vez se ha completado la hidroformilación y la hidrogenación, se debe proceder a la separación de los productos. La corriente con el producto es purificada en columnas de destilación en presencia de entre 0,01 y 6% de agua (en peso de alimentación) y condiciones de presión atmosférica. El mismo agua también debe actuar como refrigerante y disolvente de productos pesados. Esta separación alberga el problema de la formación de azeótropos heterogéneos entre el agua y el butanol. La forma de separar este azeótropo y dar un producto de alta pureza es introducir un decantador. Una vez producido el alcohol se envía a la columna de destilación, que producirá un vapor azeotrópico, debiendo ser condensado para producir una fase líquida binaria. La fase de agua rica se recircula a la columna mientras que la fase de butanol rica se envía a la segunda columna de destilación. El vapor de esta columna es condensado y enviado al decantador donde se separa el butanol y la mezcla de butanol y agua para recircularse, todo el proceso puede verse en la figura 13 [RIC11] .En las condiciones de operación habituales se buscan purezas entorno al 99,5% en peso de NBO. [JER99]

El mayor problema de la separación de los productos finales de la hidrogenación reside en los azeótropos formados por los productos, co-productos y agua. Por ejemplo, el di-n-butileter (DBE) que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de 142°C cambia en presencia de agua adquiriendo un punto de ebullición de 117,6°C, diferencia muy escasa con el punto de ebullición del NBO que es 117,2°C. En cambio gracias al agua se forma un azeótropo ternario a 90,6°C. También se forma conocidos “heavy ends” fácilmente separables al tener alto punto de ebullición. También para evitar el exceso de producción del DBE se ha comprobado que el uso de catalizadores de Raney Co es más eficiente que los catalizadores Raney Ni. [JER99]

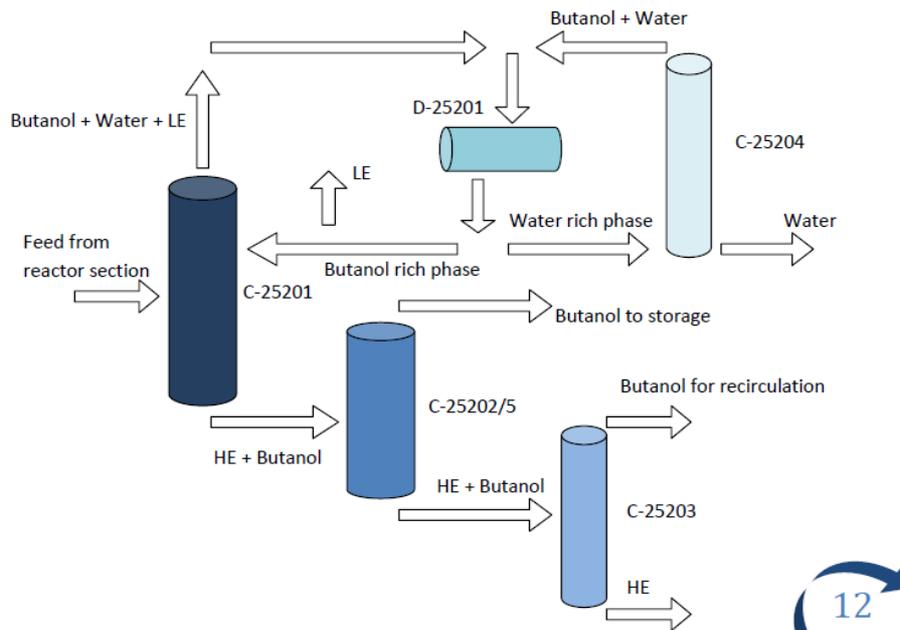


Figura 13 Proceso de separación final del proceso, donde HE:high ends, LE: lights ends. Secciones C-columnas de destilación, secciones D-decantadores [RIC11]

3.1.1 Características de los procesos LPO

Es el proceso utilizado a escala industrial para la hidroformilación de olefinas cortas. La reacción toma lugar en un tanque agitado. Todos los reactantes y componentes de la reacción son alimentados al reactor, el reactor puede ya contener el catalizador o ser mezclado con los reactantes previamente. El reactor debe ser refrigerado continuamente para eliminar la excesiva producción de calor. La conversión por paso suele ser de una baja, en torno 30-60%, siendo necesaria la separación y recirculación de los reactivos en la corriente de salida.

El catalizador en este proceso, al tratarse de Rh y conllevar un alto coste, es crucial y debe perderse el mínimo por desactivación o purga. Para el tratamiento y recirculación del catalizador, se utilizarán solventes neutros donde el catalizador pueda disolverse, la propia olefina, aldehídos producidos o co-productos de mayor punto de ebullición y hasta compuestos como hexanos, toluenos e incluso agua. [AKI95]

Principalmente se contemplará dos métodos de reciclo y reactivación del catalizador:

- Reciclo gaseoso (figura 14): se borbotean desde el fondo del reactor los reactantes gaseosos y estos atraviesan la disolución catalítica presente en el mismo. Una vez atravesada la disolución y producida la reacción, el propio gas de sorbe los productos y co-productos, separándolos de la solución catalítica, saliendo por la cabeza del reactor en una disolución gas/vapor. El arrastre de catalizador con el gas se reduce prácticamente a cero al estar disuelto el catalizador en una solución de alto peso molecular y mediante el control de la temperatura en un pequeño rango, a su vez con un sistema de reciclo en cola el catalizador es continuamente reactivado y renovado. [TUD07]

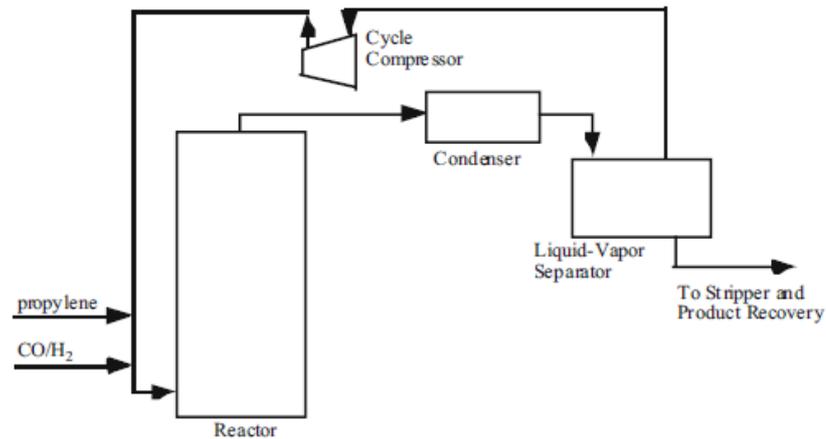


Figura 14 Flowsheet LPO reciclo gaseoso UCC.[DAV06]

- Reciclo líquido (figura 15) : este tipo de reciclo se instaura en la década de los 80 investigado por la *Union Carbide Corporation* y *Davy Process Technology* debido al alto nivel de desactivación del catalizador en el reciclo gaseoso. En el reciclo líquido la separación del catalizador y la disolución de productos se lleva a cabo externamente en vaporizadores diseñados para ello. Desacoplando la separación de las disoluciones, catalítica y de productos, se consigue menor desactivación del catalizador al no verse obligado a mantener las condiciones de stripping necesarias en la separación in situ. También consigue reducir el volumen necesario en el reactor, puesto que en el reciclo gaseoso debe ser suficientemente grande para aguantar la expansión de la fase líquida al paso de las burbujas de arrastre de la corriente gaseosa. [TUD11]

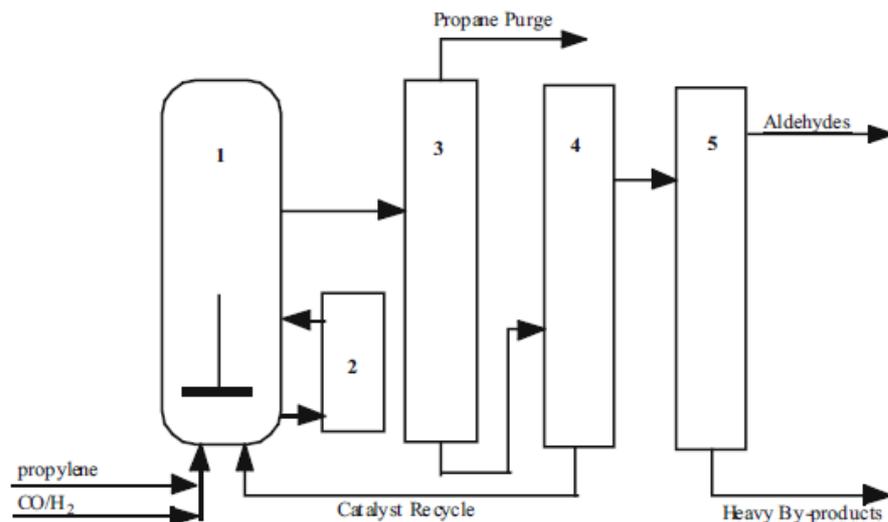


Figura 15 Flowsheet reciclo liquido UCC 1-reactor, 2-reomposición catalizador, 3- separador ligeros, 4- separador de pesados, 5-purificador [DAV06]

Por lo tanto, las ventajas presentadas por el reciclo líquido son [TUD11]

- Bajo nivel de desactivación en comparación con el reciclo gaseoso.
- Menor volumen requerido por parte del reactor.

El proceso empieza introduciendo reactantes por la base del reactor (1) , estos se mezclan con la disolución catalítica que reaccionan y dan paso al primer separador (3) que purga el PA y parte del PL e hidrogeno. Posteriormente los productos pasan al separador del catalizador (4) que básicamente es un separador de

gases, recirculando al reactor la solución catalítica por cola y continuando el proceso por cabeza los gases producto hasta el estabilizador (5) se purifica el producto. [DAV06]

Una vez finalizado el proceso de hidroformilación los aldehídos generados pasan a la hidrogenación.

Existe un método combinado de LP y el HP (High pressure). Este es un método que presenta diversas desventajas y viene de las transformaciones de las plantas de HP a LP, sus mayores desventajas residen en la necesidad de compresiones de las olefinas, aumentando exponencialmente el coste de la planta. [DIN85]

3.1.1.1 LPO UCC

La UCC (Union Carbide Corporation) junto con otras compañías como Davy Powergas o Johnson Matthey & C. fueron los principales desarrolladores de la catálisis en base rodio. La UCC desarrolló más concretamente las dos vías de reciclo en el reactor, en forma de gas figura 16 o en forma líquida figura 17. En los diagramas se puede observar las diferencias estructurales principales de una producción que sea con un reciclo gaseoso y un reciclo líquido.

En la figura 16, el equipo (4) es un separador de gota, que reintroduce la poca solución catalizadora arrastrada por la corriente gaseosa. En cambio en la figura 17 se puede observar la posición del separador de catalizador, situado en el equipo (6) siendo este un equipo flash separando por cola la solución catalítica.

Las condiciones en la hidroformilación del proceso de reciclo gas son entre 90-105°C temperatura y presión entre 15 y 18 bares. La solución catalítica se compone de un 35% peso de aldehídos pesados formados en la propia reacción, que hacen de solventes de alto peso molecular. En cuanto a las características de la producción se obtiene una selectividad de 93% hacia aldehídos y una reposición del gas de reciclo de 4,5 Nm³/kg de aldehído generado. [AAPXX]

Para el proceso de reciclo líquido, la corriente extraída del reactor contiene los aldehídos y la solución catalítica. La solución catalítica es separada de los aldehídos y demás componentes no deseados mediante sucesivas separaciones flash y recirculada al reactor. Tal separación contribuye a una durabilidad del catalizador, que actualmente puede llegar a un año de vida media. [TUD17]. En la Tabla 6 se pueden apreciar los valores de trabajo típicos de este método. [AAPXX]

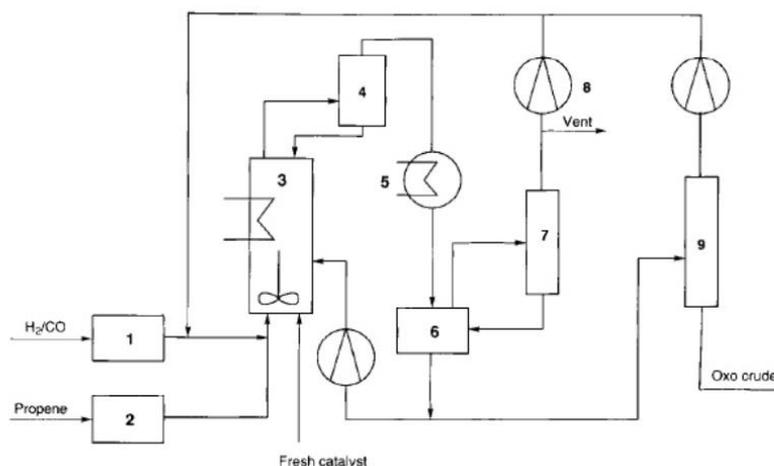


Figura 16 Flowsheet tecnología de la UCC con reciclo gaseoso [AAPXX]

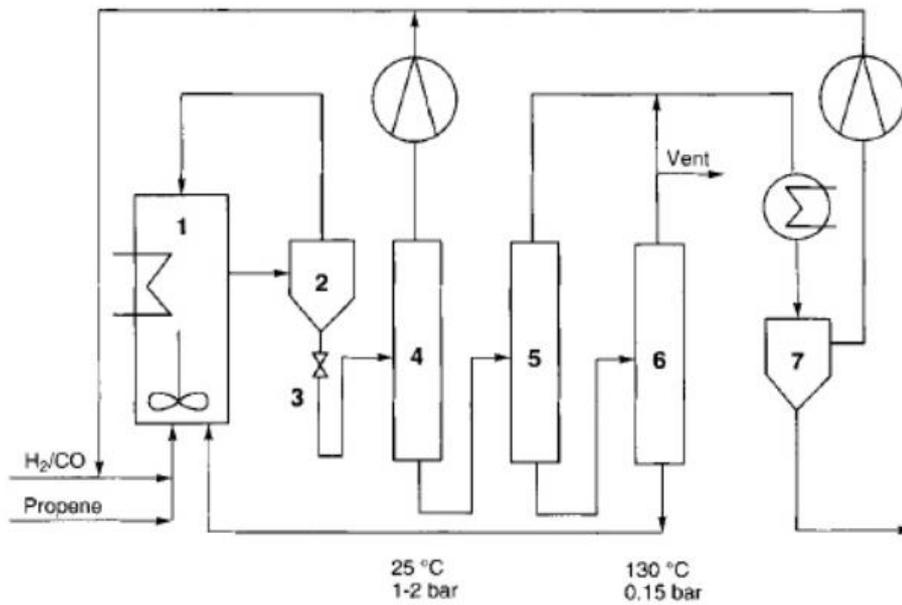


Figura 17 Flowsheet tecnología de la UCC con reciclo líquido [AAPXX]

Parameter	Unit	Range
Temperature	[°C]	85–90
Pressure	[MPa]	1.8
Rhodium concentration	[ppm]	240–270
TPP	[wt. %]	11–12
CO/H ₂ ratio		1:1.07
Propene conversion	[%]	85–89
Productivity	[mol/L · h]	1.5–2.0

Tabla 6 Condiciones de reacción en el proceso LPO de UCC con reciclo gaseoso [AAPXX]

3.1.1.2 Proceso Ruhrchemie-Rhone-Poulenc (RCH-RP)

La compañía encargada de comercializarlo fue Ruhrchemie AG , que en tan solo dos años de comercialización escaló hasta una producción de 600000 t/a, aproximadamente el 10% de la producción mundial [APPXX]

Es un proceso a baja presión para la hidroformilación usando un catalizador soluble en agua de base Rodio. La gran importancia reside en la insolubilidad del catalizador en fluidos orgánicos, esto simplifica el proceso de separación y abarata su coste, pues pasa de ser un catalizador homogéneo a heterogéneo, convirtiendo la pérdida por separación y recirculación en insignificante. Este proceso también tiene una necesidad obvia de extracción, reactivación y recirculación del catalizador para mantener su actividad.

El gas de síntesis, antes de introducirse en el reactor, se hace pasar parte por el separador final para captar las pérdidas de ligeros no reaccionados previamente, PL y gas de síntesis, y así recircularlos figura 18. Como se puede observar en la tabla 7 la reacción se lleva a cabo a temperaturas más elevadas que en la hidroformilación típica y esto se puede emplear para su aprovechamiento energético generando vapor.

El proceso RCH-RP se puede combinar con el proceso de alta presión con cobalto para ayudar con la olefina

residual. [ULLXX]

En cuanto a la facilidad para separar el catalizador se debe a que se encuentra disuelto en agua, al ser los reactantes orgánicos y relativamente no polares se puede llevar a cabo una buena separación de la solución catalítica y los productos. [CHR01] Para obtener catalizadores solubles en agua se emplean ligandos TPPTS o PDSPP que contienen azufre neutralizado, mejorando la vida media del catalizador, su solubilidad en agua y el ratio n:i.[CHR01] [ANN99]

Los beneficios en el proceso RCH-RP se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Una gran selectividad lineal n:i >98%
- Simplificación en términos de equipos y operaciones de proceso
- Simplicidad del proceso y facilidad en el reciclaje del catalizador gracias al uso de agua como “soporte móvil” del catalizador
- Mejora económica por la utilización de catalizadores homogéneos y la reducción de pérdidas catalíticas
- Baja necesidad de purificación de reactivos.

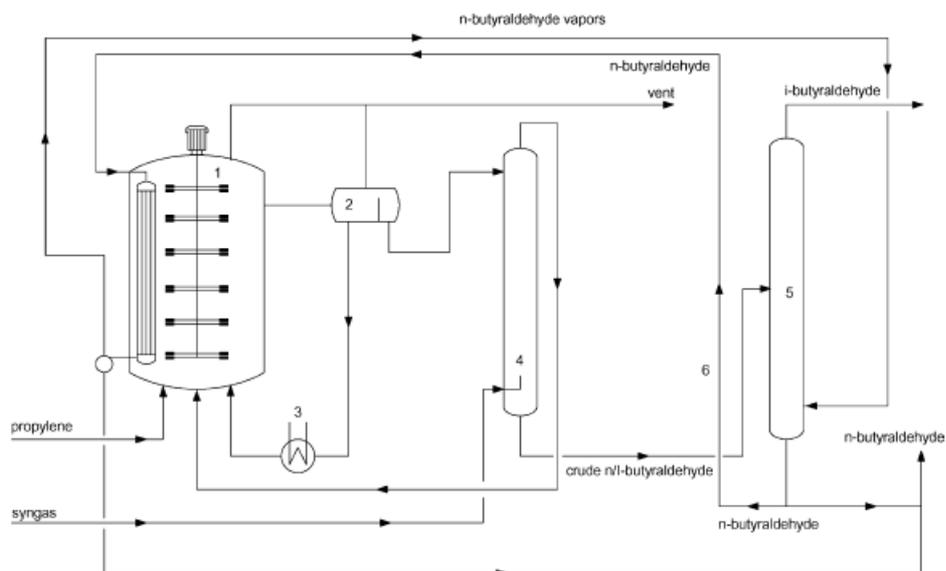


Figura 18 Flowsheet proceso RCH-RP catalizador hidrosoluble.[CHR01]

Conditions and results: 15 year average of RCH/RPs process

	Unit	Typical value	Variance
<i>n</i> -Butyraldehyde	(%)	94.5	92–97
<i>iso</i> -Butyraldehyde	(%)	4.5	3–8
<i>n</i> -Butyralcohol	(%)	0.5	0.5
<i>iso</i> -Butyralcohol	(%)	<0.1	<0.1
Butyl formates	(%)	Traces	Traces
Heavy ends	(%)	0.4	0.2–0.8
<i>n/iso</i> ratio	–	21	11–32
Selectivity toward C ₄ products	(%)	>99.5	>99
Selectivity toward C ₄ aldehydes	(%)	99	99
Temperature	(°C)	120	110–130
Total pressure	(MPa)	50	30–60
CO/H ₂ ratio	–	1.01	0.98–1.03
Aqueous/organic phase ratio	–	6	4–9
Heat recovery ^a	(%)	>99	>99
Conversion	(%)	95	85–99
Propylene quality	(% propene)	95	85–99.9

^a Minus losses by radiation.

Tabla 7 Condiciones y composición de proceso RCH-RP hidrosoluble [CHR01]

3.1.1.3 LPO proceso BASF

El proceso BASF está especialmente pensado para tratar olefinas de entre 12 y 100 átomos de carbono, en presencia de catalizadores de cobalto carbónicos a presiones comprendidas entre 100 y 400 bar y temperaturas de entre 100 y 200 °C. El cobalto se presenta en forma de acetato o sal soluble en medios acuosos para facilitar su separación.

La separación se puede conseguir por medio de diferentes métodos como tratando la corriente de productos oxo con oxígeno molecular en presencia de solución acuosa, oxidando el Co de -1 a +2, pudiéndose separar con la solución acuosa por decantación, en separación por fase etc. [FLO07]. También puede emplearse una descomposición térmica, para ello la presión parcial del CO debe bajarse despresurizando e introduciendo vapor sobrecalentado, que conlleva una precipitación del hidróxido de cobalto [FOR01]

3.1.1.4 LPO Mitsubishi

La característica diferencial de esta tecnología de hidroformilación desarrollada por Mitsubishi es la existencia de dos reactores en serie y un circuito de catalizador continuo para ambos. En la figura 19 se puede observar el flowsheet donde (3) y (12) son el primer y segundo reactor respectivamente. El primer reactor se comporta como reactor de mezcla perfecta y el segundo reactor un flujo pistón. El proceso hace reaccionar la olefina en el primer reactor y posteriormente separa el producto aldehído y lo circula por (18) para procesar y separar los isómeros. Por otra parte la olefina no reaccionada se recircula al primer reactor, mientras otra corriente se circula al segundo reactor. El recorrido del catalizador, que es introducido por (1) al segundo reactor recorrerá (14), (16) y (21) hasta volver a ser recirculado en el reactor, por otra parte a parte del catalizador contenido en el primer reactor, se le recircula cierta cantidad para reponer el catalizador desactivado vía (6). Ambos reactores cuentan con condiciones de operación diferentes que pueden verse en la tabla 8. [CHI92]

Como se puede observar la tecnología de LP se mantiene en ciertos elementos, como los venteos para evitar la acumulación de inertes o productos no deseados y las separaciones catalíticas, que siempre deberá ir disuelto en soluciones pesadas adecuadas. [CHI92]

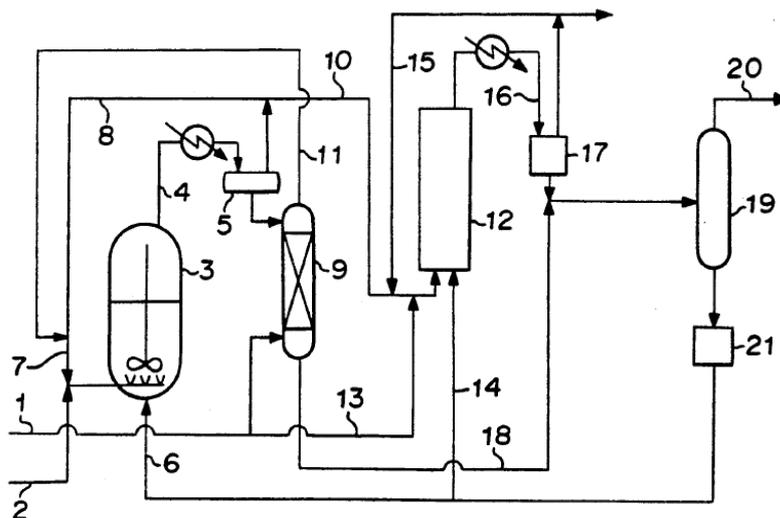


Figura 19 Flowsheet con doble reactor, tecnología Mitsubishi [CHI92]; **1**: corriente entrada PL; **2**: corriente entrada gas de síntesis y PL ; **3 y 4**: Reactores de hidroformilación, reactor 3 con inyección de gases a través de la solución catalítica con no reaccionantes de reactor 12 y reactivos entrada, y reactor 12 flujo pistón. **19**: Separador de productos (20) y no reaccionantes (6)

<u>First stage reactor system:</u>	
Reaction temperature	100° C.
Total pressure	18 kg/cm ² G
H ₂ /CO	1.5
Liquid residence time (Empty column base)	About 3.0 hours
<u>Second stage reactor system:</u>	
Reaction temperature	90° C.
Total pressure	16 kg/cm ² G
H ₂ /CO	2.0
Liquid residence time (Empty column base)	About 2.0 hours
<u>Feeding amounts:</u>	
Raw material propylene	4 mol/hr
Raw material oxo gas	7.8 mol/hr

Tabla 8 Condiciones de reacción en ambos reactores, para una alimentación 96,5% PL y gas de síntesis 50,23% hidrogeno. [CHI92]

3.1.2 Procesos HP

3.1.2.1 Catalizadores sin modificar

El catalizador de cobalto, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, puede introducirse en el reactor forma de sal, metal, hidróxido... disuelto en olefinas pesadas o agua, siendo su concentración entre el 0,2 y 1 % en peso. En la Figura 20 se muestra a modo de ejemplo el papel que tiene en las reacciones de hidroformilación de etileno.

Las condiciones de reacción con catalizadores de cobalto son de alta presión, 250-300 bares. La reacción de hidroformilación libera un calor de 28-35 kcal /mol de olefina. La importancia del proceso reside en la presión parcial del CO, que determina el ratio de formación de n-butil e iso-butil cobalto tetracarbonil y la velocidad de reacción que siempre debe ser suficientemente alta para evitar la descomposición de los carbonilos de cobalto

Debido a la alta volatilidad del catalizador necesita de separadores específicos denominados

Catalyst metal:	Cobalt		Rhodium		
	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	
Ligand:	None	Phosphines	None	Phosphines	
Process ^{a)} :	1	2	3	4	5
Active catalyst species	HCo(CO) ₄	HCo(CO) ₃ L	HRh(CO) ₄	HRh(CO)L ₃	HRh(CO)L ₃
Temperature (°C)	150–180	160–200	100–140	60–120	110–130
Pressure (MPa)	20–30	5–15	20–30	1–5	4–6
Catalyst concn. rel. to olefin (%)	0.1–1	0.6	10 ⁻⁴ –0.01	0.01–0.1	0.001–1
LHSV ^{c)}	0.5–2	0.1–0.2	0.3–0.6	0.1–0.2	> 0.2
Products	Aldehydes	Alcohols	Aldehydes	Aldehydes	Aldehydes
Amount of byproducts	High	High	Low	Low	Low
<i>n/i</i> ratio	80:20 ^{b)}	88:12	50:50	92:8	> 95:< 5
Sensitivity to poisons	No	No	No	Yes	No

^{a)} Key: 1 = (e. g.) BASF, Ruhrchemie; 2 = Shell; 3 = Ruhrchemie; 4 = Union Carbide (LPO); 5 = Ruhrchemie/Rhône-Poulenc.

^{b)} 65:35 at an early stage of development.

^{c)} LHSV = Liquid Hourly Space Velocity.

Tabla 9 Condiciones al utilizar diferentes catalizadores y métodos

3.2 Biogeneración

3.2.1 Fermentación

La producción de bio-butanol es mediante la fermentación ABE (sección 2.2.2) y depende del tipo de materia prima que se utiliza en el proceso. Esta diferenciación comprende el bio-butanol de primera, segunda y tercera generación. Para el butanol de primera generación se usa como materia prima biomasa amilácea (cereales) y azucarada (ej. caña azúcar) que compite con el consumo alimentario humano. En cambio, para bio-butanol de segunda generación se usa biomasa lignocelulósica así como residuos orgánicos. La materia prima utilizada para el bio-butanol de tercera generación se encuentra en vías de desarrollo, incluyendo algas y demás que no tengan un uso comprometido. [BND15]

El proceso de producción biológica del butanol está basado en las bacterias de la familia *Clostridiaceae*, tratándose de una transformación anaeróbica de los carbohidratos de la materia prima empleada. Existen dos familias principales, *Clostridium Acetobutylicum*, usada en para producciones a partir de azúcares, o *Clostridium Cellulotycium* utilizando biomasa celulósica.

El procedimiento general se resume en los siguientes pasos:

- La biomasa lignocelulosa es previamente tratada con sustancias como ácido sulfúrico, peróxido, vapor y otras que habilitan su uso para la fermentación.
- Posteriormente se destoxificara para eliminar los inhibidores de la reacción de fermentación, se hará más exhaustivamente o no dependiendo de la materia prima que se trate.
- La fermentación y sus diferentes mecanismos dependen del tipo de materia prima utilizada.
- Para finalizar el producto se recupera y purifica, separando acetonas, etanol y butanol gracias a sus diferentes puntos de ebullición

La figura 21 representa un flowsheet simplificado del proceso de fermentación: [WAG16]

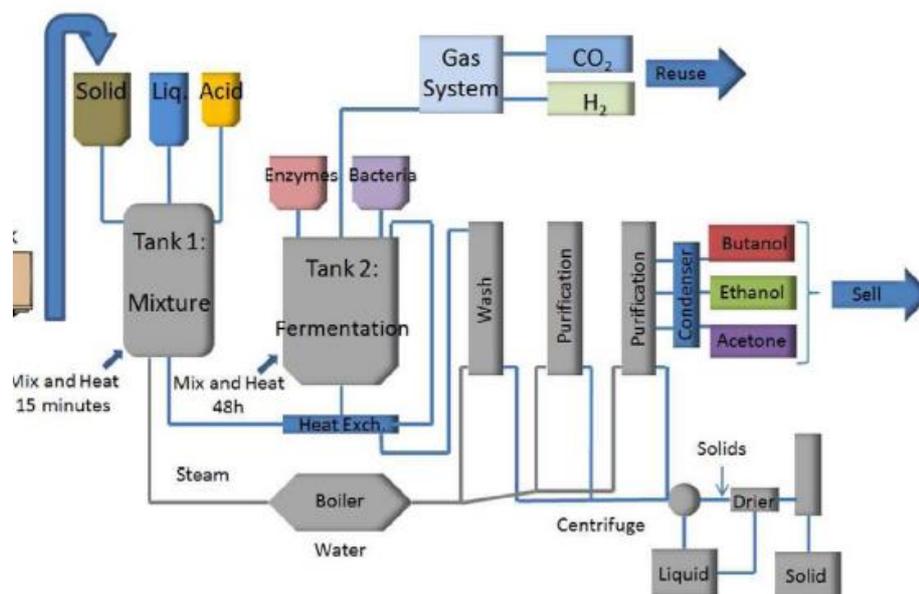


Figura 21 Flowsheet general biobutanol [WAG16]

La producción fermentativa del bio-butanol se compone de una serie de pasos enzimáticos complejos. Estos vienen resumidos en la figura 22

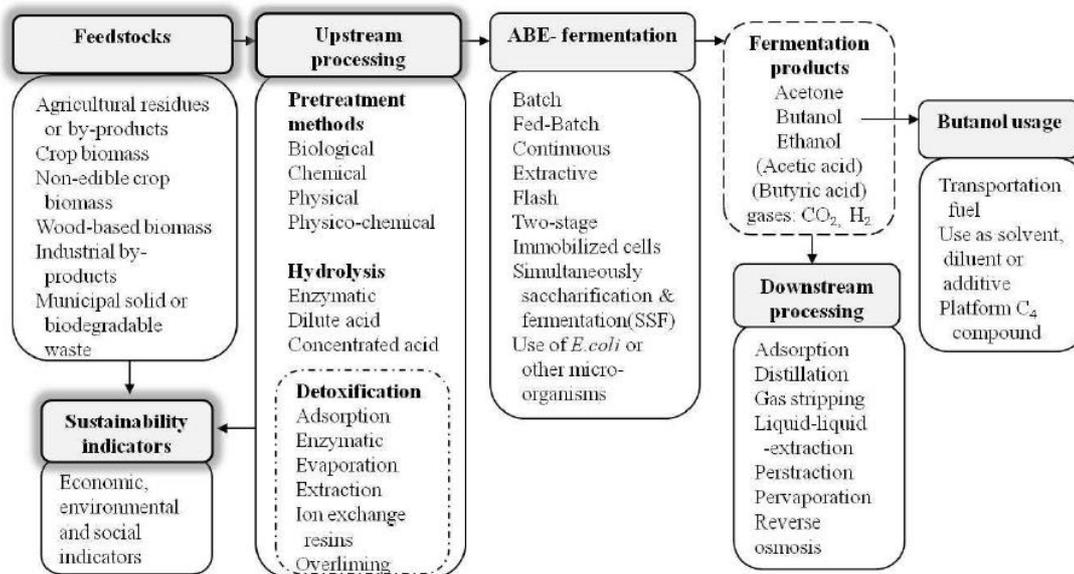


Figura 22 Resumen de pasos para la producción de Bio-butanol a partir de carbohidratos y bacteria de familia Cloronoseque [CEL16]

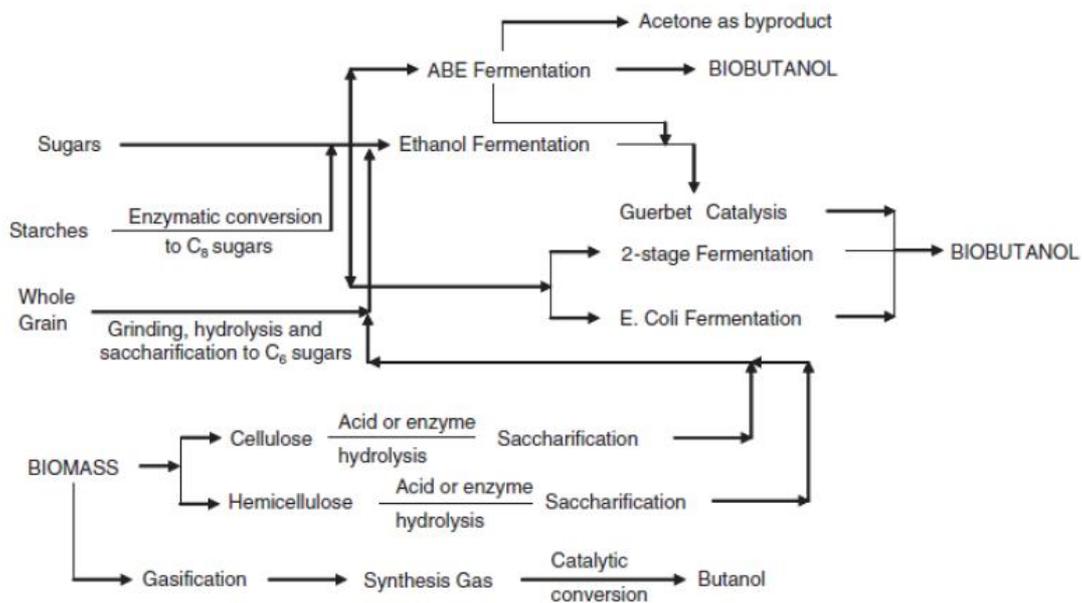


Figura 23 Rutas de producción de biobutanol [CEL16]

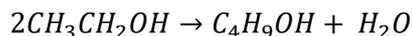
Como se puede observar de la generación fermentativa del bio-butanol se extrapolan diversas dificultades y encarecimientos basados en la gran complejidad del proceso. Los principales inconvenientes que se producen dificultando la inclinación de la balanza para esta ruta son: [MAA15]

- Bajas concentraciones finales de butanol, causadas por la inhibición de la fermentación
- Baja selectividad a butanol
- Gran coste de recuperación de butanol debido a su baja selectividad.

3.2.2 Síntesis catalítica a partir de etanol

Debido a los intereses crecientes de la producción del butanol, la ruta de obtención a partir del etanol da unas conversiones y costes de NBO altamente favorables. Como principal ventaja es su reducido número de etapas.

Este proceso se basa en la obtención de alcoholes superiores al etanol por medio de la reacción de condensación Guerbet, reacción que crea alcoholes más pesados que el etanol con la ayuda de catalizadores. El problema de esta reacción es que produce gran cantidad de agua y debe ser eliminada continuamente. Para el caso del etanol la reacción global sería:



Y ocurre según las siguientes reacciones en serie figura 24:

1. Deshidrogenación del etanol a acetaldehído
2. Condensación Aldólica del acetaldehído a Beta-hidroxialdehído (acetaldol) y posterior deshidratación a crotonaldehído
3. Hidrogenación del crotonaldehído a NBO. Se produce una secuencia de doble hidrogenación catalítica para hidrogenar el doble enlace del crotonaldehído y el convertir el aldehído a alcohol. [BND15]

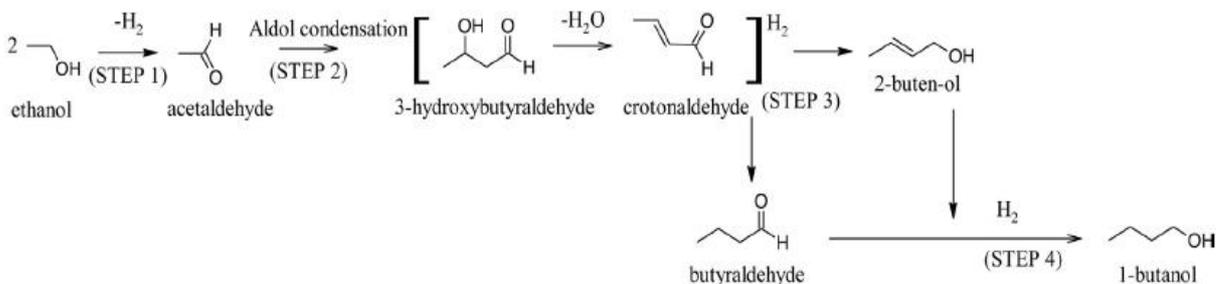


Figura 24 Mecanismo de reacción para la producción de NBO a partir de etanol en fase líquida [NDA15]

Para llevar a cabo la reacción se requiere la compresión de los reactivos, etanol, hidrogeno, agua y e introducirlos en un reactor a temperaturas de entre 50°C y 450°C y presión de 10 a 200 bar para generar la corriente de producto comprimida de NBO. Dicha reacción tiene una selectividad de entre 65-95% y una conversión en etanol del 10 al 35%. [JUA15]

4 MEMORIA DESCRIPTIVA

Este apartado se estudiará la descripción completa del proceso de hidroformilación de PL, condiciones iniciales y especificaciones de equipos.

4.1 Descripción del proceso.

El proceso estudiado se basa en la combinación de varias tecnologías de la hidroformilación de PL, en concreto de *Davy Process Technology* y *UCC*. Como criterio de diseño se ha elegido una capacidad de producción de la planta representativa de una planta industrial, 19.770 t/año de n-butanol de una pureza del 99,5% basado en el estudio de las patentes y artículos [TUD07]. Un diagrama del proceso se muestra en la figura 25 (sección hidroformilación) y 26 (sección hidrogenación aldehídos).

La primera parte del proceso (figura 25) comienza en el reactor de hidroformilación, este es alimentado por la corriente 3, compuesta por las corrientes 1, 2 y 8. Las corrientes 1 y 2 son las entradas de la olefina y el gas de síntesis respectivamente, estas son presurizadas hasta la presión de hidroformilación y la corriente 8 se trata del reciclo del proceso. Una vez mezcladas las tres corrientes son introducidas por el fondo del reactor R1 burbujeando y reaccionando a través de la solución catalítica, dando lugar a los aldehídos buscados, n-butaldehído e iso-butaldehído. El catalizador elegido para el proceso está basado en Rh con enlaces TTP [2.3.1].

Los productos de la reacción salen por cabeza en forma de vapor hasta SR1, este equipo se trata de un eliminador de nieblas, que atrapa el posible catalizador arrastrado por la corriente gaseosa y lo recircula al reactor R1 por las corrientes CA2 y CA1, dichas corrientes componen el circuito de regeneración del catalizador. La corriente de producto se precalienta en I1 para ser conducida al flash S1, en dicho flash son separados los incondensables por cabeza junto con la mayor parte de no reaccionante y recirculado, previa recompresión en C5, hasta el reactor R1. La corriente de producto, que sale por fondo del flash S1, continúa hasta un estabilizador que termina de separar completamente el n-butaldehído e iso-butaldehído del resto de componentes, los aldehídos continúan hasta la hidrogenación a través de la corriente 9. Mientras el resto de no deseados son completamente purgados por 10 para así evitar acumulaciones de inertes, en este caso propano. Esta primera parte del proceso consta de 2 purgas, la ya mencionada corriente 10 de la cabeza del flash S2, y la situada antes del compresor C5 del reciclo, corriente 11.

La segunda parte del proceso (figura 26) comienza con la corriente de cola del estabilizador S2, corriente 9. Esta corriente es comprimida y calentada hasta alcanzar las condiciones necesarias para la hidrogenación en R2. En dicho reactor se introducen en condiciones estequiométricas la corriente 13, aldehídos, y la corriente 15, de H₂ puro. Estos reaccionan en presencia del catalizador Raney Co para obtener n-butanol e iso-butanol. La corriente de salida del reactor, corriente 14, contiene pequeñas cantidades de aldehído e hidrógeno no reaccionado y el n-butanol e iso-butanol. Esta corriente es conducida hasta el flash S3 para una primera separación, donde el n-butanol e iso-butanol salen por cola del flash, corriente 17, hasta la válvula V1 que descomprime la corriente y aclimata para la destilación en D1. La columna de destilación obtiene el n-butanol con la pureza buscada por cola, corriente 21, y el resto de componentes salen por cabeza.

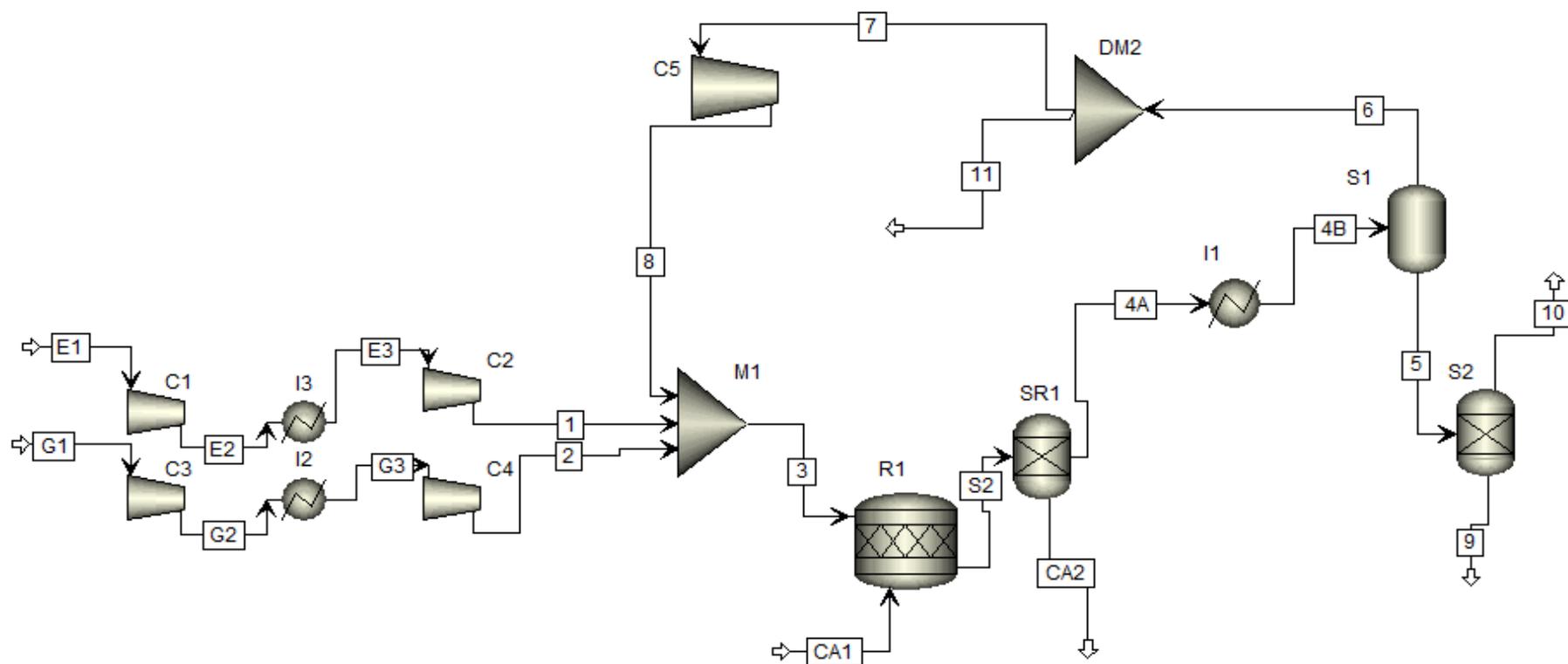


Figura 25 Flowsheet sección 1 , hidroformilación y separaciones flash.

Equipo	C1 – C2	C3 - C4	M1	R1	SR1	I3	I2
Descrip.	Compresores acondicionamiento olefina	Compresores acondicionamiento gas síntesis	Mezclador de alimentación y recirculación	Reactor de hidroformilación	Separador de gota	Intercooler tren compresión olefina	Intercooler tren compresión gas síntesis
Equipo	I1	S1	S2	DM2	C5		
Descrip.	Enfriador/Condensador	Flash de separación primario	Flash separación perfecta	Divisor de corrientes	Compresor circuito de recirculación.		

Tabla 10 Resumen de equipos presentes en figura 25

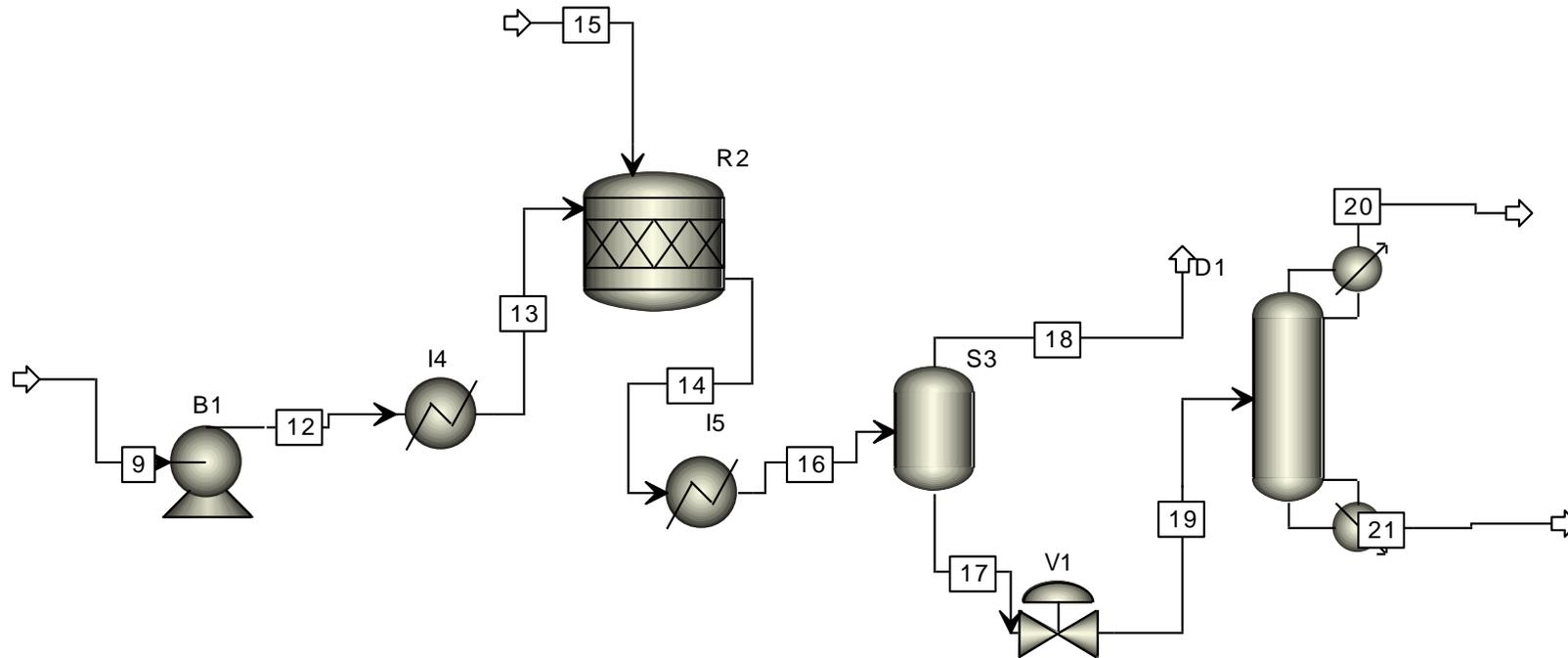


Figura 26 Flowsheet sección 2, hidrogenación y destilación alcoholes

Equipo	B1	I4	R2	I5	S3	V1	D1
Descrip.	Bomba compresora	Pre calentador para reactor de hidrogenación	Reactor de hidrogenación	Enfriador para Flash S3	Flash de separación alcoholes	Válvula de descompresión	Columna destilación.

Tabla 11 Resumen equipos presentes figura 26

4.2 Especificaciones de equipos

4.2.1 Alimentación

La corriente de PL se compondrá de un 97% en peso de PL como mínimo, dónde el resto son impurezas con menos de 500 ppb de sulfuro, nitrógeno o cloro y un máximo de 5% PA [EVE81]. En este caso se introducirá una corriente de 99% en peso de PL, punto intermedio entre PL químico (95%) y polimérico (99,5%) y un 1% de PA. [NOR81]

La segunda alimentación que recibe el proceso es la corriente de gas de síntesis, corriente 2, corriente compuesta por H₂ y CO. Esta corriente entra al proceso por G1 siendo aclimatada desde almacenamientos de gas de síntesis a 3 bares y 60 °C para ser mezclada en M1y formar la corriente 3 junto a 1 y 8.

La corriente de gas de síntesis al reactor debe ser levemente más rica en H₂ debido a la reacción secundaria de hidrogenación de propileno a propano, por tanto el gas de síntesis requerido deberá cumplir que la concentración del H₂ en la mezcla sea superior al 50% molar.

4.2.2 Catalizador

De acuerdo con la patente US7935850 , el catalizador utilizado en el proceso es una base de rodio con ligandos TPP disuelto en tetraetileno glicol dimetil éter (tetraglyme), las proporciones de la solución vienen dadas en la tabla 12.

El rodio es en el reactor R1 como lecho por el que atravesarán burbujeando los reactivos. El catalizador tiene un circuito cerrado de reactivación y recuperación saliendo por la cola del reactor y volviéndose a reintroducir una vez haya sido tratado y activado de nuevo. Debido a su sensibilidad por desactivación intrínseca este circuito debe controlar con precisión la actividad del catalizador. El sistema también debe contar con una leve purga de catalizador desactivado para mantener su capacidad óptima. La recuperación de catalizador no será estudiado en dicho proyecto dado su complicación. La relación TPP:Rh utilizada debe rondar 375:1 en solución de tetraglyme.

Compuesto	Concentración
TPP	9,40%
Rh	0,0024%
Tetraglyme	90,5976%

Tabla 12 Composición compuesto catalítico en % peso.

4.2.3 Reactores

4.2.3.1 Reactor de hidroformilación

El reactor, que es un tanque agitado, opera a condiciones poco severas (tabla 13). Se introducen todos los reactivos por fondo en forma gaseosa y borbotean, reaccionando en la solución catalítica hasta salir por cabeza. La reacción es exotérmica, por tanto, el reactor contará con una camisa refrigeradora para mantener la temperatura estable.

- $C_3H_6 + CO + H_2 \rightarrow C_4H_8O$ (Reacción hidroformilación)
- $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$ (Reacción hidrogenación propileno a propano)

El rango de composiciones para la entrada al reactor la tabla 13 y tabla 14 basados en las patentes US 4287369 , US7935850.

	Temperatura [°C]	Presión [Bar]	n:i	Conversión global %	Selectividad
Rango	90 - 150	0,5 - 25	9:1 - 31:1	35-95	90-99
Valores utilizados	138	20	25:1	90	98

Tabla 13 Especificaciones de reactor de hidroformilación [RAP05]

Ratio	Valores
Ratio 1 (H2 / CO)	1,05 : 1,00
Ratio 2 (H2 + CO) / PL	1,90 : 2,15
Concentración inertes	<10% molar

Tabla 14 Especificaciones corriente entrada del reactor de hidroformilación.

4.2.3.2 Reactor de hidrogenación.

Este último paso el reactor R2 recibe las corrientes 17 y 18 (figura 26), una corriente de aldehído y otra corriente de hidrogeno puro, en proporciones estequiométricas. El aldehído se hidrogena sobre el catalizador, abandonando el alcohol producto el reactor por la corriente 19 en dirección a la etapa de purificación. Las conversiones por paso en el reactor son muy altas, situadas entre un 90-100%

- $C_4H_8O + H_2 \rightarrow C_4H_9OH$ (Reacción hidrogenación)

La hidrogenación se lleva a cabo con un catalizador de Raney Cobalto. Este proceso es preferible realizarla con Cobalto en vez de Níquel por la reducción de DBE, di-n-butileter. La cantidad de catalizador es de un 8-10% peso del líquido de mezcla. La entalpía de reacción es -70,137 kJ/mol, este calor producido será eliminado del reactor para mantener las condiciones isoterma por medio de una camisa refrigeradora. La temperatura para la hidrogenación varía entre 90-155 °C, en este caso se tomara una temperatura controlada entre 135-138 °C .y una presión tiene en un rango optimo entre 0,1 y 5 MPa, en este caso se tomará una presión parcial del hidrogeno de 28 bar. La hidrogenación se toma como una reacción simple, sin reacciones paralelas y con un ratio molar de 1:1, hidrógeno - aldehído. La corriente de entrada al reactor de hidrogenación debe ser aclimatada para alcanzar la presión de trabajo, y posteriormente para volver a presiones atmosféricas a las que se destilarán los alcoholes.

	Presión H2 [bar]	Temperatura [°C]	Conversión
Rango	1 - 50	90 – 155	95%
Valores utilizados	28	135 – 138	

Tabla 15 Especificación de reactor de hidrogenación [JER99]

4.2.4 Flash

El proceso cuenta con dos equipos de separación flash que se encargan de separar los compuestos no reaccionantes e inertes del aldehído producido. El primer flash S1, situado a la salida del reactor de hidroformilación, opera a 120°C y 10 bares, separa por cabeza la corriente 6, compuesta por PL, PA, H2, CO y pequeñas cantidades de NBA e IBA. Ésta corriente de cabeza es recirculada pasando por un compresor C5 y es parcialmente purgada. La corriente 5, de fondo, contiene la mayor parte de aldehído y pequeñas cantidades de olefina y gas de síntesis, pasa por el segundo flash S2 donde se asume separación perfecta para eliminar todos los no deseados del producto. La corriente de cola de S2 es conducida hasta la hidrogenación, mientras que la corriente de cabeza es purgada para evitar la acumulación de PA, que actúa como inerte y la separación del PL no es viable.

4.2.5 Columna de destilación

El proceso cuenta con una columna de destilación, D1, situada a la salida del reactor de hidrogenación. Esta se encarga de la separación final del NBO e IBO. En la tabla 16 se pueden observar las temperaturas de ebullición de los componentes implicados.

Compuesto	Punto de ebullición
N-Butanol	117,7 °C
Iso-butanol	108 °C
N-Butaldehído	74,8 °C
Iso-Butaldehído	63 °C

Tabla 16 Temperaturas de ebullición a 1,013 bar.

El mayor problema que se puede encontrar en la destilación es la presencia de los azeótropos formados por el butanol como se menciona en el apartado (3.1). Esto está simplificado en el omitiendo reacciones secundarias en la hidrogenación. La columna de destilación recibe la alimentación compuesta por la mezcla de alcohol, NBO e IBO, también contiene una mínima parte de H2, NBA e IBA no separado en el flash previo, S3.

El proceso de separación de los alcoholes se basa en un proceso simple donde se obtendrán los alcoholes con una pureza en torno al 99% -100 % molar. Se toma como base el proceso representado por el flowsheet de la figura 27, que implica una recuperación de calor. La columna contiene una etapa de precalentamiento donde

se llevará la mezcla binaria hasta una temperatura intermedia de ambos puntos de ebullición, en torno a 114 °C.

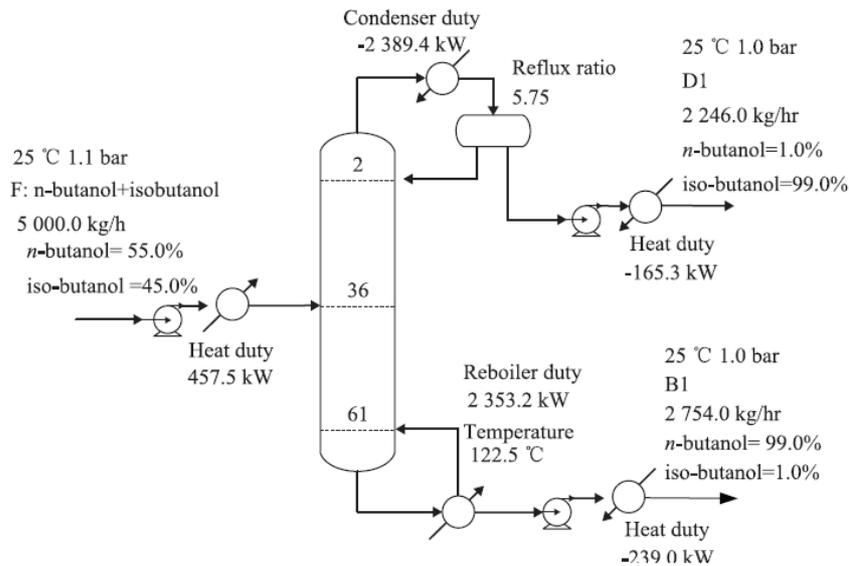


Figura 27 Proceso de destilación IBO y NBO. [LI15]

4.2.6 Equipos auxiliares.

4.2.6.1 Intercambiadores de calor

La sección 1 del proceso, zona de hidroformilación, cuenta con 3 intercambiadores de calor, I2 e I3 que acondicionan la olefina y el gas de síntesis para la alimentación al reactor e I1 encargado del precalentamiento de la mezcla para la entrada del flash.

En la sección 2 se encuentran dos intercambiadores de calor, I4 actúa como precalentador a la entrada del reactor R2, e I5 como enfriador y acondicionador para el flash S3.

4.2.6.2 Compresores.

Los compresores empleados en la sección 1 son C1, C2, C3, C4 y C5 donde los 4 primeros son empleados en el tren de compresión de la olefina y gas de síntesis, y C5 situado en el circuito de recirculación para recomprimir los reactantes e introducirlos de nuevo al reactor de hidroformilación.

4.2.6.3 Válvula.

Situada a la entrada de la columna de destilación, descomprime la mezcla hasta alcanzar la presión de destilación.

5 MEMORIA DE CÁLCULO

Esta sección está compuesta por las especificaciones necesarias para la simulación del proceso en Aspen v8.8, así como el razonamiento de métodos termodinámicos escogidos.

Para la simulación se ha optado por la combinación de métodos en las diferentes partes del proceso, el método principal utilizado es el Peng Robinson. Por tanto el método que debe ser usado en la simulación, a excepción de la columna de destilación D1, es Peng Robinson. En cuanto a la columna de destilación se ha empleado el método NRTL dado que las condiciones de operación a bajas presiones posibilitan un uso adecuado de dicho método.

1. Sección 1: Alimentación de materias primas, reactor de hidroformilación y posterior separación de olefinas y aldehidos.
2. Sección 2: Hidrogenación de aldehidos y separación de isómeros por columna de destilación
3. Sección 3: Intercambiadores de calor, compresores, turbinas, bombas y servicios.

5.1 Sección 1: Hidroformilación del propileno

5.1.1 Reactor de hidroformilación

El modelo de reactor escogido para la hidroformilación es "RStoic", basado en el ajuste estequiométrico de las reacciones producidas ya explicadas en el apartado 2.2.1.

La corriente 3 es la corriente de entrada al reactor, los productos salen por corriente S2 al fondo del atrapador de gota. La corriente CA2 es la encargada de conducir el catalizador al proceso de recuperación y renovación. El reactor se ha modelado con una caída de presión de 0,8 bares.

En la tabla 17 se observan las especificaciones del reactor para simular la hidroformilación y las conversiones para cada una de las siguientes reacciones .

- $C_3H_6 + CO + H_2 \rightarrow C_4H_8O$ (Reacción 1 , hidroformilación propileno a n-butaldehido)
- $C_3H_6 + CO + H_2 \rightarrow C_4H_8O$ (Reacción 2, hidroformilación propileno a iso-butaldehido)
- $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$ (Reacción 3, hidrogenación propileno a propano)

En las conversiones del reactor se ha unido la conversión por paso, selectividad y proporción de producción n/i para especificar las conversiones del reactor.

- Reacción 1 = Selectividad * n:i * X
- Reacción 2 = Selectividad * i:n * X
- Reacción 3 = (1- Selectividad) * X

Dónde la selectividad es 98%, n: i = 25/26 y X es 75% [NOR81] [JER97]

Parámetro	Valor
T salida [°C]	138
P salida [Bar]	19,2
Conversión Reacción 1	0,707
Conversión Reacción 2	0,278
Conversión Reacción 3	0,015

Tabla 17 Especificaciones reactor R1

5.1.2 Flash S1

El equipo flash posterior al reactor de hidroformilación se ha configurado de modo que realice la mejor separación posible del componente aldehído. Para estimar las condiciones adecuadas de trabajo del equipo flash se ha realizado un análisis de sensibilidad por *Aspen* en los rangos de temperatura y presión comprendidos entre 90 – 120 °C y 10 - 20 Bares, el rango utilizado para el uso de flash viene de [RAP05]

Por lo tanto los valores tomados para la configuración del flash vienen en la tabla 18, configurado en la simulación como un V-DRUM1 con una entrada y dos salidas.

Parámetro	Valor
T salida [°C]	100
P salida [Bar]	11,4

Tabla 18 Especificaciones equipo flash S1

5.1.3 Capturador de niebla SR1

El separador de gota posterior al reactor, se ha modelado de forma muy simple siendo un Flash de separación perfecta dónde se separa el agua y catalizadores entrantes al reactor para conducirlo hasta una ficticia etapa de recuperación y reciclo, teóricamente el catalizador que retiene este flash son las gotas arrastradas por los gases reaccionantes y producidos en el reactor R1.

5.2 Sección 2: Hidrogenación de n-butanal a n-butanol

5.2.1 Reactor de hidrogenación R2

El modelo de reactor empleado en la simulación es un “RStoic”, dónde solo está presente la reacción directa de hidrogenación del aldehído, eliminando así gran parte de las dificultades a la hora de destilar azeótropos y necesidad de una mínima cantidad de agua a la hora de la reacción como está explicado en la sección 2.2.1. El caudal de entrada de H₂ a la planta es estequiométrico al caudal de butaldehído entrante.

A continuación se pueden observar las reacciones del reactor y en la tabla 19 las especificaciones.



Parámetro	Valor
T [°C]	138
Presión [Bar]	55
Conversión paso [%]	95
Caudal H ₂ entrada [kmol/h]	Estequiométrico respecto a n e iso butaldehído.

Tabla 19 Resultados simulación R2

5.2.2 Flash S3

Este equipo se emplea como separador del exceso de H₂ y parte de los aldehídos que no han reaccionado., trabaja a los valores indicados en la tabla 20 y su corriente de cabeza es purgada completamente. La corriente de cola se dirige a la columna de destilación D1 este flash tiene como objetivo paralelo despresurizar parcialmente la mezcla antes de la destilación.

Parámetro	Valor
Temperatura [°C]	114,5
Presión [Bar]	20

Tabla 20 Especificaciones Flash S3.

5.2.3 Columna de destilación D1

La columna de destilación está configurada de una forma simple debido a la ausencia de azeótropos .El método termodinámico acorde a las condiciones de operación de la columna es NRTL. Una vez escogido el método termodinámico se realizaron dos simulaciones fijando distintos valores al número de platos y reflujo en una columna DSTW, tomando de base los datos provenientes de [XIA14] y extrapolar los resultados de dichas simulaciones a una columna Radfrac, en este caso utilizando la relación de reflujo y caudal de destilado como input principal de la columna.

La columna RadFrac opera con un condensador parcial en cabeza. Las especificaciones con las que se ha

configurado la columna se observan en la tabla 21.

Parámetro	Valor
Caudal de destilado [kmol/h]	3,3
Presión condensador [Bar]	1,5
Número etapas	36
Relación de reflujo	60
Etapas de alimentación	22
Condensador	Parcial
Hervidor	Kettle

Tabla 21 Especificaciones de la columna destilación RadFrac D1

Como se puede observar el alto reflujo necesario para la separación del NBO se debe al pequeño caudal de destilado, tratándose de un flujo 10 veces inferior al producto de cola. La baja diferencia de puntos de ebullición entre ambos componentes se puede apreciar en la figura 28. En la figura 29 está representada la separación conforme avanzan etapas en la columna y la cantidad necesaria de estos por la escasa pendiente de ambas curvas a partir del plato 13.

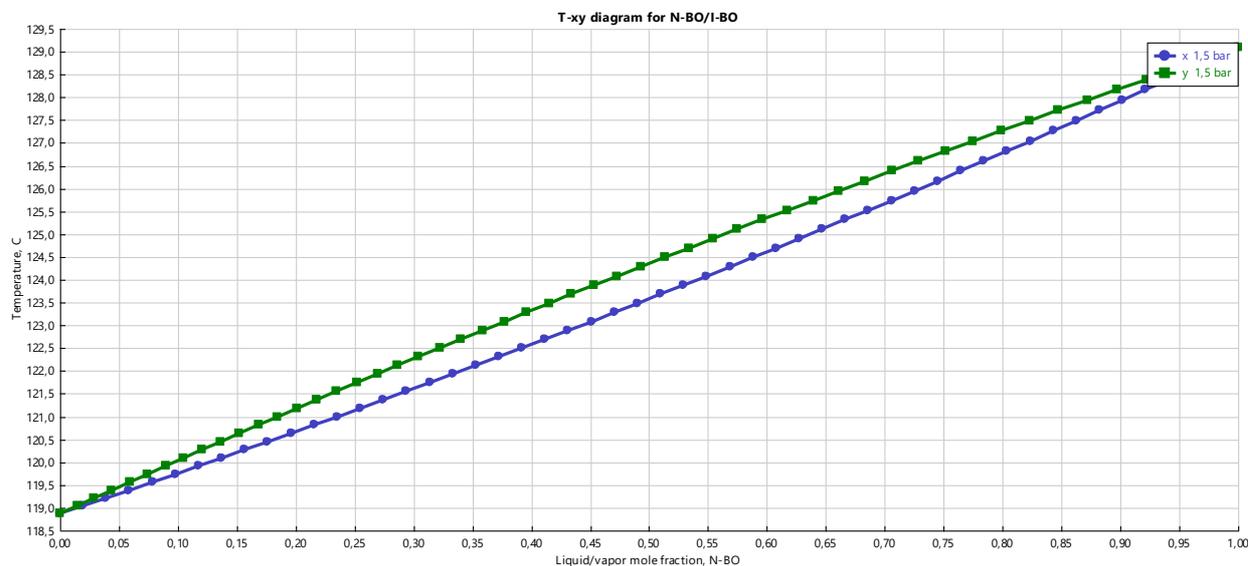


Figura 28 Diagrama Txy n-butanol frente i-butanol. P = 3 bares

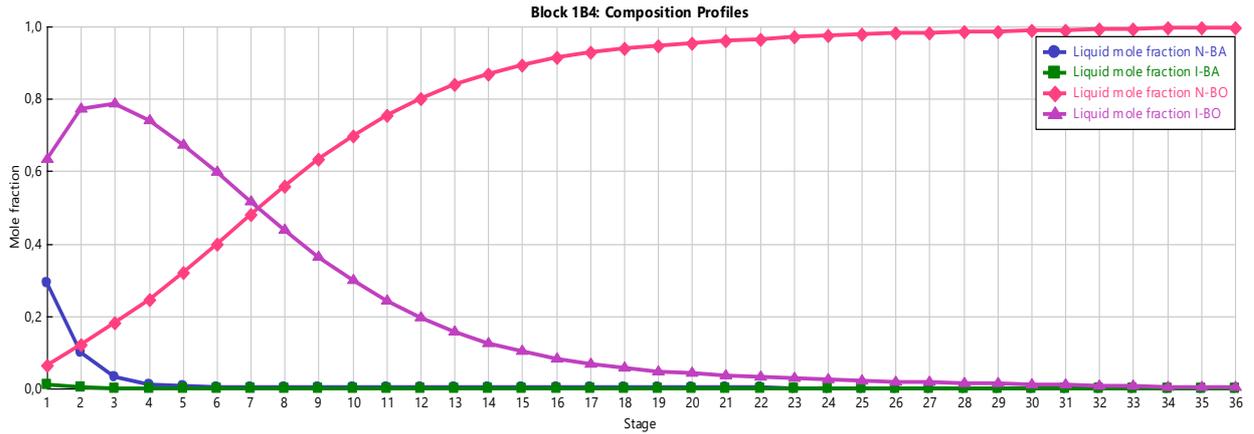


Figura 29 Evolución de separación NBO, IBO, NBA, IBA y H2 en la columna de destilación conforme avanzan las etapas de esta.

El parámetro que más se ha calibrado para la configuración de la columna de destilación ha sido el caudal de destilado, este se ha alternado por medio de un análisis de sensibilidad entre 1,5 y 4,5 para conseguir obtener la pureza 99,5% de n-butanol en la corriente de cola, este análisis viene representado en la figura 30

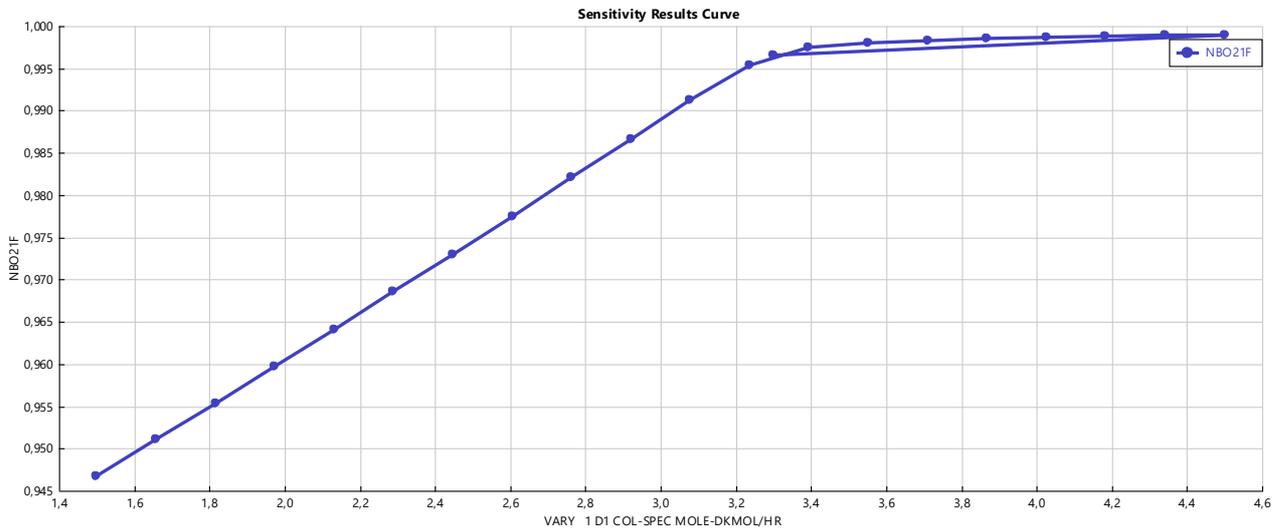


Figura 30 Análisis de sensibilidad variando caudal de destilado entre 1,5 y 4,5 en D1.

5.3 Equipos auxiliares

5.3.1 Intercambiadores de calor

Los intercambiadores en el proceso se han configurado con el modelo "Heater", sin caída de presión, y fijando la temperatura de salida. Las especificaciones referentes a los intercambiadores de calor se pueden observar en la tabla 22.

Equipo	Temp. Salida [°C]	Descripción
I1	120	Pre calentador de equipo flash S1
I2	90	Enfriador tren de compresión gas síntesis de entrada
I3	120	Enfriador tren de compresión olefina de entrada
I4	138	Pre calentador reactor de hidroformilación R1
I5	114,5	Enfriador previo a flash S3

Tabla 22 Resumen de condiciones de trabajo de intercambiadores del proceso, dónde: I1, I2 e I3 pertenecen a la sección 1 y I4 e I5 a la sección 2.

5.3.2 Compresores

A continuación en la tabla 23 se hace un resumen de las especificaciones de los compresores presentes en el proceso:

Equipo	P.Salida [bar]	Rend. Isen [%]	Rend. Mec. [%]	Descripción
C1	12	0,92	0,95	Tren compresión olefina
C2	20	0,92	0,95	Tren de compresión olefina
C3	15	0,92	0,95	Tren de compression gas síntesis
C4	20	0,92	0,95	Tren de compression gas síntesis
C5	20	0,98	0,95	Recirculación de no reaccionantes

Tabla 23 Especificaciones de diseño de compresores C1, C2, C3, C4 y C5. De C1 a C4 compresores del tren de acondicionamiento inicial y C5 de las etapas de recirculación.

5.3.3 Bomba

El proceso cuenta con una única bomba, B1, situada en la sección 2 para incrementar la presión de la corriente hasta la necesaria para las condiciones de operación en el reactor R2.

Equipo	Salto presión [bar]	Eficiencia [%]	Rend. Mec. [%]	Corrientes
B1	46	0,85	0,9	Acondicionamiento corriente de entrada reactor de hidrogenación

Tabla 24 Especificaciones de diseño bomba B1

5.3.4 Válvula

La válvula V1 se encarga de la descompresión de la corriente proveniente del flash S3 para aclimatarlo a la destilación, la válvula actúa de forma adiabática.

Equipo	Salto presión [bar]	Corrientes
V1	18,5	Despresurización corriente para entrada a columna destilación D1

Tabla 25 Especificaciones válvula V1.

5.4 Convergencia de la planta

La convergencia de la planta se ha logrado teniendo en cuenta los siguientes inputs:

- Fracción de separación en Separador DM1: Esta purga ha sido colocada forzosamente para conseguir la convergencia de la simulación debiendo ser alterada entre un 1% y 5%. . Otra razón del bajo valor que se ha utilizado para el parámetro es evitar el exceso de purga y pérdida de productos o compuestos sin reaccionar.
- Caudal de entrada y proporción H₂/CO en corriente G1 (alimentación gas síntesis): La proporción de los componentes del gas de síntesis han debido ser manipulados hasta conseguir las proporciones aceptables en la entrada del reactor de hidroformilación , estos requisitos a la entrada se pueden observar en la tabla 26 en la entrada del reactor (*Apa 4.3.2.1, tabla 14*)

(H ₂ / CO)	1,05 : 1,00
(H ₂ + CO) / PL	1,90 : 2,15

Tabla 26 Valores para entrada de reactor R1

- Temperatura y presión del flash S2: A la hora de configurar este parámetro y encontrar las condiciones idóneas para facilitar la separación del butaldehído y los demás componentes sin tener un exceso de pérdida de este por cabeza. Se han realizado análisis de sensibilidad teniendo en cuenta la conversión total en la sección de hidroformilación y el % de n-butaldehído recuperado por la cola del flash.

6 RESULTADOS

Esta sección se compone del flowsheet de la planta junto con el balance de materia, presentación de todos los resultados dados en la simulación y un pequeño análisis de los servicios empleadas

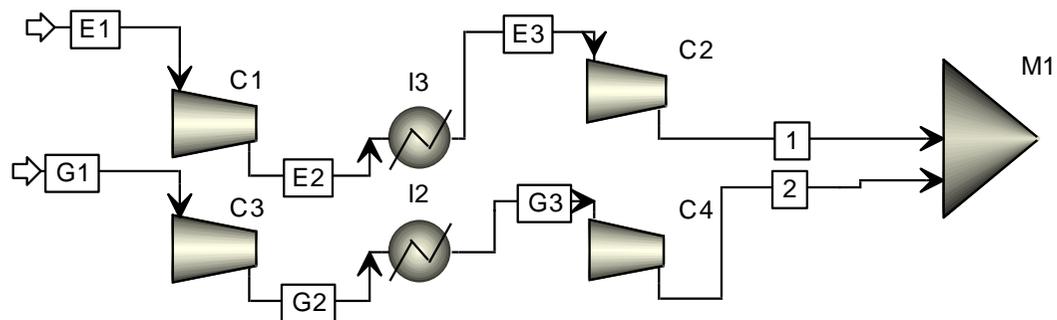


Figura 31 Flowsheet sección acondicionamiento gases para entrada a proceso

Caudal [kmol/h]	E1	E2	E3	G1	G2	G3	S2	1	2
PL	40	40	40	0	0	0	12,551	40	0
PA	0,404	0,404	0,404	0	0	0	5,544	0,404	0
H2O	0	0	0	0	0	0	5	0	0
CO	0	0	0	37,3	37,3	37,3	12,913	0	37,300
RH	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TETRAGLY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-BA	0	0	0	0	0	0	44,938	0	0
I-BA	0	0	0	0	0	0	1,901	0	0
N-BO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
I-BO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	37,990	37,990	37,990	13,172	0	37,990
Caudal Tot.[kmol/h]	40,404	40,404	40,404	75,290	75,290	75,290	96,019	40,404	75,290
Temperatura [° C]	60	124,3431	120	60	104,4729	90	138	134,9546	123,7273
Presión [bar]	3	12	15	10	15	15	19,2	20	20
Vapor Frac	1	1	1	1	1	1	0,6693484	1	1

Tabla 27 Tabla de corrientes de la sección presente en figura 31

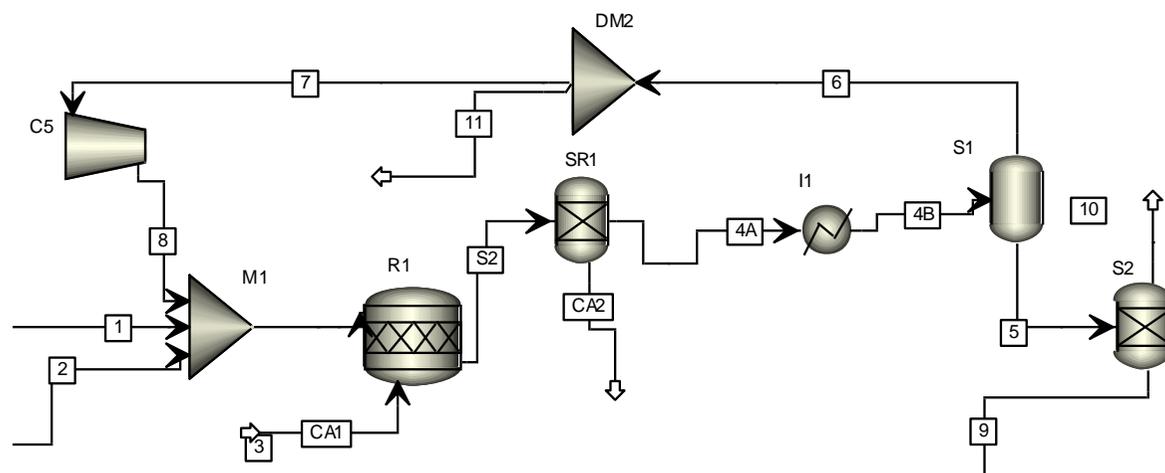


Figura 32 Flowsheet sección de hidroformilación y recirculación

Caudal [kmol/h]	3	8	4A	4B	5	6	7	9	10	11
PL	50,084	10,084	12,551	12,551	2,155	10,396	10,084	0	2,155	0,312
PA	4,793	4,389	5,544	5,544	1,020	4,524	4,388	0	1,020	0,136
H2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	49,695	12,395	12,913	12,913	0,136	12,777	12,394	0	0,136	0,383
RH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TETRAGLY	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-BA	9,544	9,544	44,938	44,938	35,100	9,838	9,543	35,100	0	0,295
I-BA	0,514	0,514	1,901	1,901	1,371	0,530	0,514	1,371	0	0,016
N-BO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
I-BO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	50,705	12,715	13,172	13,172	0,064	13,107	12,714	0	0,064	0,393
Caudal Tot.[kmol/h]	165,334	49,640	91,019	91,019	39,846	51,173	49,638	36,471	3,374	1,535
Temperatura [° C]	130,8653	140,5724	138	100	100	100	98,78868	100	100	98,78868
Presión [bar]	20	20	19,2	19,2	11,42	11,42	9,42	11,42	11,42	9,42
Vapor Frac	1	1	0,67	0,47	0	1	1	0	1	1

Tabla 28 Tabla de corrientes sección representada en figura 32

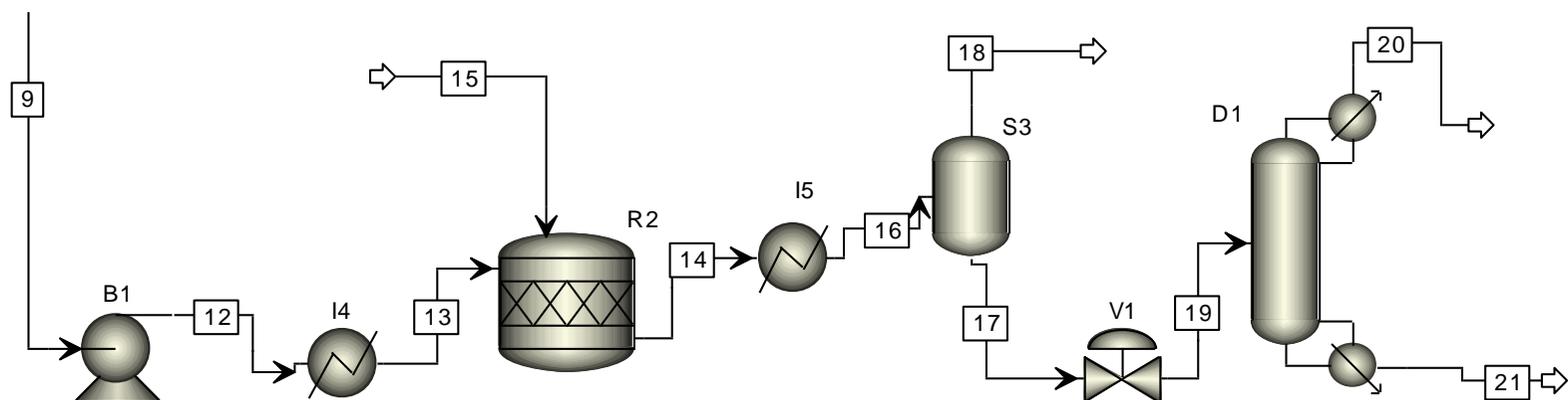


Figura 33 Flowsheet de la sección de hidrogenación y destilación.

Caudal [kmol/h]	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
PL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TETRAGLY	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-BA	35,100	35,100	1,755	0	1,755	1,742	0,013	1,742	1,742	0
I-BA	1,371	1,371	0,069	0	0,069	0,068	0,001	0,068	0,068	0
N-BO	0	0	33,345	0	33,345	33,268	0,077	33,268	0,055	33,213
I-BO	0	0	1,303	0	1,303	1,299	0,004	1,299	1,192	0,107
H2	0	0	1,822	36,47	1,822	0,244	1,579	0,244	0,244	0,000
Caudal Tot.[kmol/h]	36,471	36,471	38,294	36,47	38,294	36,620	1,673	36,620	3,300	33,320
Temperatura [° C]	102,0404	138	138	60	114,5	114,5	114,5	112,6755	100,4727	129,2645
Presión [bar]	56	5,42	55	50	55	20	20	1,5	1,5	1,5
Vapor Frac	0	1	0,03	1	0,03	0	1	0,02	1	0

Tabla 29 Tabla de corrientes de la sección presente en figura 33

6.1 Alimentación al proceso y al reactor R1

Las proporciones en los componentes a la entrada del reactor son representadas en la tabla 30. En dicha tabla se observan los siguientes ratios, ratio 1 es la relación del gas de síntesis con respecto al propileno, el ratio 2 es la proporción hidrogeno, monóxido del gas de síntesis en la corriente de entrada al reactor y los inertes es la fracción molar de inertes a la entrada del reactor.

La configuración de gas de síntesis a la entrada del proceso, corriente G1, es de un 49,5 % de CO frente al 50,5% de H2.

Parámetro	Formula	Valores
Ratio 1	$(H2_3 + CO_3) / PL_1$	2,00
Ratio 2	$H2_3 / CO_3$	1,02
Inertes entrada [%]	Concentración PA entrada	2,9%

Tabla 30 Resultados de la corriente de entrada al reactor dónde: $H2_3$ y CO_3 son caudal molar de hidrogeno y monóxido en la corriente 3 respectivamente y PL_1 caudal molar de propileno en corriente 1.

6.2 Resultados en reactores R1 y R2

Reactor R1: El resultado del balance de materia del reactor R1 representado en la tabla 31, y energético, tabla 32.

R1	PL	PA	CO	H2	NBA	IBA	Total molar
Caudal entrada [kmol/h]	50,08	4,79	49,69	50,71	9,54	0,51	165,33
Caudal salida [kmol/h]	12,55	5,54	12,91	13,17	44,94	1,90	96,02

Tabla 31 Resultados balance de materia reactor R1

Variable	Resultado
Calor [kW]	-638,42
Vapor Frac	0,67

Tabla 32 Resultados reactor R1

Reactor R2: Reactor encargado de la hidrogenación, en dicho reactor la reacción es exotérmica. Los resultados de la simulación del reactor están contenidos en la tabla 33 y 34, balance de materia y calor generado.

R2	NBA	IBA	H2	NBO	IBO	Total molar
Caudal entrada [kmol/h]	35,1	1,37	36,47	0	0	165,33
Caudal salida [kmol/h]	1,75	0,07	1,82	33,345	1,30	96,02

Tabla 33 Resultado balance de materia R2

Variable	Resultado
Calor [kW]	-749,16
Vapor Frac	0,028

Tabla 34 Resultado reactor R2

6.3 Columna de destilación

En los resultados obtenidos en la simulación de la torre de destilación, tabla 35, se puede observar la pureza de la n-butanol en la corriente 21, fondo, siendo del 99,6%. Dada esta pureza se cumple los requisitos de la columna de obtener una pureza n-butanol > 99,5%.

Caudal Molar [kmol/h]	19	20	21
N-BA	1,75	1,75	0,00
I-BA	0,07	0,07	0,00
N-BO	33,30	0,06	33,21
I-BO	1,30	1,2	0,11
H2	0,24	0,24	0,00
Caudal Total [kmol/h]	36,62	3,30	33,32
Mole Frac [%]			
N-BA	0,048	0,53	0
I-BA	0,002	0,02	0
N-BO	0,91	0,02	0,996
I-BO	0,03	0,36	0,003
H2	0,001	0,07	
Temperatura [°C]	112,7	100,5	129,3
Calor Hervidor[kW]	-2186,85		
Calor Condensador[kW]	2225,78		

Tabla 35 Resultados columna destilación D1

6.4 Intercambiadores de calor

Los intercambiadores del proceso se han empleado en su mayoría para refrigerar los fluidos como puede observarse en la tabla 36 (calor <0).

Intercambiador	Calor [kW]
I1	-220,16
I2	-8,90
I3	-6,56
I4	62,62
I5	-51,3

Tabla 36 Resultados intercambiadores: I1 intercambiador previo flash S2; I2 e I3, tren de acondicionamiento a la entrada del proceso; I4 intercambiador previo R2; I5 intercambiador previo S3

6.5 Compresores y bomba

El consumo eléctrico de los compresores viene representado en al tabla 37.

Compresor	Potencia [kW]
C1	50,75
C2	10,9
C3	28,62
C4	21,81
C5	34,86
B1	5,84

Tabla 37 Resultado compresores y bomba; C1, C2, C3, C4 tren de compresión entrada proceso; C5 compresor de recirculación; B1 bomba compresora para R2

6.6 Pérdidas de reactivo

Las pérdidas de reactivo se dividirán en pérdidas del PL y del NBA, estas a su vez son divididas para el PL en pérdidas por purga, por reacciones paralelas (formación propano) y por reacción a iso-butanol. En el caso del NBA solo serán especificadas las pérdidas por purga del mismo.

Respecto al PL

- Pérdidas Purga :

$$\frac{PL_{10} + PL_{11}}{PL_1} \times 100$$

- Pérdidas reacciones paralelas :

$$\frac{PA_{generado}}{PL_1} \times 100$$

$$PA_{generado} = PA_{11} + PA_{10} - PA_1$$

- Pérdidas por reacción a IBA :

$$\frac{IBA_{generado}}{PL_1} \times 100$$

$$IBA_{generado} = IBA_9 + IBA_{11}$$

Respecto al N-Butaldehido

- Perdidas en purga :

$$\frac{NBA_{18} - NBA_{20} - NBA_{21}}{NBA_9} \times 100$$

Respecto al n-butanol

- Butanol no recuperado en la destilación :

$$\frac{NBO_{21} - NBO_{18}}{NBO_{14}} \times 100$$

Pérdidas Propileno	
Pérdidas purga	2,47 [kmol/h]
Pérdidas R.Paralelas	0,75 [kmol/h]
Pérdidas Gen. IBA	1,39 [kmol/h]
Pérdidas totales PL	4,61 [kmol/h]
Perdidas N-butaldehido	
Pérdidas Purga	2,04 [kmol/h]
Pérdidas totales NBA	2,04 [kmol/h]
Pérdidas N-butanol	
Pérdidas cabeza D1	0,055 [kmol/h]
Pérdidas totales NBO	0,055 [kmol/h]

Tabla 38 Balance de pérdidas totales en el proceso.

Por ultimo para el cálculo del balance total de materia de la planta serán comparados por dos vías diferentes: la eficiencia de la planta , que representa el cociente entre todas las pérdidas de propileno y la entrada inicial , y por otra parte el directo cálculo de conversión global comparando lo que entra con lo que sale.

- Propileno perdido (PL perdido) :

Perdidas totales PL + Perdidas totales NBA + Perdidas totales NBO

- Conversión global:

$$\frac{NBO_{21}}{PL_1} \times 100$$

- Eficiencia global del proceso:

$$1 - \frac{\text{Propileno perdido}}{PL_1} \times 100$$

Perdidas Propileno totales	
PL perdido [kmol/h]	6,656
Conversión Global [%]	83,03
Eficiencia Global [%]	83,19

Tabla 39 Resultado total balance materia del proceso.

6.7 Consumo de servicios

El análisis energético de la planta cuenta con la información obtenida y representada en las tablas **40** y **41**.

Para el cálculo de agua de refrigeración consumido en la planta, se ha empleado agua a 25°C y 1,013 bar , para la que se han especificado dos temperaturas de salida , dependiendo del equipo ,50°C (I2, I3 y I5) y 95°C (I1 , R1 , R2 y condensador de D1). Se utiliza el mismo método para el vapor empleado en calentar (I4 y hervidor de D1). Debido a las bajas condiciones de operación la reutilización o aprovechamiento energético del agua de refrigeración y vapor no es posible.

Equipo	Calor[kW]	TEFC [°C]	TEFF[°C]	TSFC[°C]	TSFF[°C]	Caudal Fluido [kg/s]	Estado Agua
I1	-220,17	138	25	100	95	13,15	Liquido
I2	-8,90	104,47	25	90	50	1,49	Liquido
I3	-6,56	124,34	25	120	50	1,10	Liquido
I4	62,62	150	102,04	110	138	3,66	Vapor Baja
I5	-51,29	138	25	114,5	50	8,58	Liquido
R1	-638,42	-	25	-	95	38,12	Liquido
R2	-749,16	-	25	-	95	44,74	Liquido
D1 Herv.	2186,85	150	112,67	120	129,26	34,71	Vapor Baja
D1 Cond.	-2225,78	112,67	25	100,47	95	132,91	Liquido
Consumo agua refrigeración			25°C a 50°C			15,95 kg agua/kg NBO	
Consumo agua refrigeración			25°C a 95°C			327,03 kg agua /kg NBO	
Consumo vapor			150°C a 110°C			5,23 kg agua /kg NBO	
Consumo vapor			150°C a 120°C			49,6 kg agua /kg NBO	

Tabla 40 Análisis térmico de la planta TEFC y TEFF, temperatura de entrada fluido frío y temperatura entrada fluido caliente respectivamente y TSFC y TSFF, temperatura de salida fluido caliente y temperatura de salida fluido frío.

Equipo	Potencia [kW]	Salto Presión [Bar]	kJ/ kg NBO
C1	50,75	9	164,29
C2	10,89	5	35,25
C3	28,63	5	92,68
C4	21,81	5	70,60
C5	34,86	10,58	112,85
B1	5,85	44,58	18,94
Potencia total		492,62 kJ/kg NBO	

Tabla 41 Análisis consumo eléctrico planta por cada kg de NBO producido.

7 CONCLUSIONES

En este apartado se procede a reflejar de de forma resumida y concisa todo lo explicado y realizado en el proyecto.

Para dicho proyecto se ha realizado un análisis bibliográfico sobre el proceso Oxo o hidroformilación de una olefina. Concretamente se ha tratado el uso del propileno para obtener n-butanol. También se ha estudiado brevemente los diferentes métodos de obtención de n-butanol así como las diferentes tecnologías principales de hidroformilación y catalizadores posibles.

La segunda parte del proyecto se ha basado en la simulación del proceso en Aspen v8.8, para una capacidad de producción de 19770 t/a de n-butanol con una pureza del 99,6 % molar. La configuración de la planta se ha basado en diferentes patentes así como los datos de reacción de la hidroformilación del propileno e hidrogenación de los aldehidos. En las tareas de modelado se han elegido convenientemente los métodos termodinámicos en función de la naturaleza de las especies y la presión de operación. Para simplificar el modelador no se ha tenido en cuenta la reactivación del catalizador de hidroformilación o la separación azeotrópica en la columna de destilación por medio de simplificar las reacciones de hidrogenación.

Los resultados del balance de materia y energía son:

- El rendimiento global propileno a n-butanol es 83,19 %
- El consumo de servicios son $342,82 \frac{\text{kg agua refrig}}{\text{kg NBO}}$ y $54,83 \frac{\text{kg de vapor de baja}}{\text{kg NBO}}$.
- El consumo eléctrico de la planta es de $492,62 \frac{\text{kJ}}{\text{kg NBO}}$

Futuros trabajos en esta línea sería un análisis tecnoeconomico y su comparación con rutas alternativas.

REFERENCIAS

- [AAPXX] Applied homogeneous Catalysis with organo-metallic compounds , 2nd edition vol 1, Cornils ,Boy ; Herrmann, Wolfgang A.
- [AHM15] Catalytic Upgrading of Bioethanol to Fuel Grade Biobutanol: A Review; Ahmad Galadima, Oki Muraza ; 2015
- [AKI95] US 5648553 ; Method for producing aldehydes; Akio Ueda , Masaki Nakagawa; 1995
- [ANN99] Perspectives of rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation ; Trzeciak, Anna ;J. Ziolkowski, Jozef. 1999
- [ASCXX] Química orgánica industrial, San Tejedor. Ascensión
<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-06.php>
- [BND15] n-Butanol-derived-from-biochemical-and-chemical-route_2015_Biotechnology-Rep , B.Ndaba, I. Chiyanzu, S.Marx , 2015
- [CEL16] TFG de Universidad de Valladolid “ Evaluación tecno-económica de la producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha” ; Infante Castilla, Celia ; 2016
- [CHI92] Patente 5105018; Process for hydroformylation of an olefin; Chihiro Miyazawa; Hiroshi Mikami;Mitsubishi Kasei Corporation , 1992.
- [CRH01] Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhone-Poulenc oxo process; Christian W.Kohlpaintner, Richard W.Fisher , Boy Cornils; 2001
- [DAV06] CATALYST SEPARATION , RECOVERY AND RECYCLING ;Chemistry and Process Desing. David J.Cole-Hamilton ; Robert P.Tooze; 2006
- [DIN85] US 4533755 ; Process for the hydroformylation of olefins, Boy Cornils, Dinslaken; Josef Hibbel, Oberhausen; Gunther Kessen , Oberhausen; Werner Konkol, Oberhausen; Bernhard Lieder; Bottrop; Ernst Wiebus, Oberhausen; Heinz Kalbfell, Schermbeck; Hanswilhelm Bach, Duisburg; 1985
- [DOR08] Butanol; Dorwill , Quimica Analítica 2008;
- [DOW13] DOW Chemical Company , 2013 http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d7/0901b803808d7232.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00247.pdf&fromPage=GetDoc
- [DRI15] Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization; Dries Gabriëls, Willinton Yesid, Bert Sels , Pascal Van der Voort, An Verberckmoes , 2015
- [ERN00] Kirk othmer 902-919 vol 17 1995 ; Billing, Ernst ; R.Bryant David

- [EVE81] US 4247486 ;Cyclid hidroformilation process ; Everard A.V. Brewser , Reading, England ; Roy L.Pruett, Charleston, W.Va.; 1981
- [FLO07] US 2404855;Supercritical carbon dioxide as an alternative reaction medium for hydroformylation with integrated catalyst recycling; Patcas ,Florian; Maniut , Constantin; Ionescu, Cezar ; Pitter , Stephan ; Dinjus , Eckhard. 2007
- [FOR01] US 6331656; Hydroformylation Process ; Forst, Heinrich-Joseff Blankertz ; Armin volker Grenacher, Mutterstadt ; Friedrich Sauer , Obersulzen ; Harald Schwahn, Wiesloch ; Willi Schonmann , Limburgerhof
- [GUS06] TTD , Hidroformilación e hidroacilación de olefinas catalizada por complejos de rodio con fosfinas tridentadas, Rosales Chacón, Gustavo Javier , 2006
- [HER70] European and Japanese chemical industries symposium; Vol 62; No 4; Weber, Hermann ; Falbe , Jurgen; April 1970.
- [ICI13] Icis chemical profile: Europe n-butanol
(<https://www.icis.com/resources/news/2013/03/15/9650084/chemical-profile-europe-n-butanol/>)
- [KYO69] kyowa hakko kogyo, hydrocarbon process 48 (1969) no.11.160
- [JAR16] TFG análisis tecno-económico del proceso de butanol a partir de biomasa lignocelulósica por vía termoquímica. Sanz Ferreruella ,Javier.
- [JER99] US5922921 Process for the production of n-butanol; Jerry D.Unruh, Debra A.Ryan; Shannon L.Dugan. Celanese International Corporation 1999
- [JÖM04] High-pressure effects in the homogeneously catalyzed hydroformylation of olefins ; Albers ,Jom ; Dinjus ,Eckhard ; Pitter , Stephan ; Walter , Olaf ; 2004
- [JEB72] J.E. Browning, Chem. Eng. Int. Ed. 79 (1972) 32–36.
- [JUA15] EP 2889283A1 Process for the preparation of n-butanol from ethanol and acetaldehyde , Sanz Yague ,Juan Luis, 2015
- [LAU07]Tesis doctoral, hidroformilación asimétrica de olefinas con catalizadores de rodio y difosfitos metalamacrocíclicos ; Crespo Serrano ,Laura 2007
- [LI15] Design and Control of Self-Heat Recuperative Distillation Process for Separation of Close-Boiling Mixtures : n-butanol and iso-Butanol; Li Lumin; Liu Yuliang; Zhai Jian, Sun Lanyi ; Tian Yuanyu; December 2015.
- [MAA15] Sustainability metrics of 1-butanol form Catalysis Today vol.239 , pag. 7-10 ; Uyttebroek,Maarten ; Van Hecke, Wounter ; Vanbroekhoven, Karolien 2015.
- [MAT98]Cobalto-Catalyzed biphasic hydroformylation of internal short chain olefins; Matthias Beller ; Jurgen G.E.Krauter ; 1998
- [MIC2015U] North America N-butanol market by applications , MicroMarket review 2015.
<http://www.micromarketmonitor.com/market/north-america-n-butanol-1314983271.html>
- [MIC2015E] Europe N-butanol market by applications , MicroMarket review 2015.

[MIC2015A] Asia-Pacific N-butanol market by applications , MicroMarket review 2015.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113006287>

[NDA15] Biotechnology Reports 8 ; B.Ndaba; 2015

[NICxx] Industrial Solvents Handbook , second edition, Nicholas P.Cheremisinoff

[NOR81] US 4287369; Hydroformylation of alkenes to aldehydes; Norman Harris ; Thomas F.Shevels. Hydrofo . 1981.

[PAT58] ES 2217158 T3, BASF, Procedimiento para la obtención de productos hidroformilación del propileno y de ácido acrílico y/o acroleína

[RAP05] US 7935850 B2 , Process for Hydroformylation of propylene, Raphael Frans Caers, Eddy Theophyle Andrea Van Driessche; 2005

[RIC11] Binary-Feed Hydrogenation of Aldehydes and Product Purification at Perstorp Oxo AB ; Dalman , Rickard ; Gardshol, Kristian. Chalmers University of Technology ; Sweden 2011.

[RUD13] J. Rudloff, J.M. Zaccardi, S. Richard, J.M. Anderlohr, Analysis of pre-ignition in highly charged SI engines: emphasis on the auto-ignition mode, Proceed. Combust. Inst 34 (2013) 2959–2967.]

[RAM04] US 7232934 B2 ; Hydrogenation of oxo aldehydes to oxo alcohols in the presence of a nickel-molybdenum catalyst; Ramzi Yanni Saleh ,Stuart L.Soled; Sabato Miseo,Hyung S.Woo; 2004

[TUD07] Enhancemete of Industrial Hydroformylation Processes by the Adoption of Rhodium-Based Catalyst: Part I ; Tudor , Richard ; Ashley , Michael ; 2007

[TUD17] Industrial Low Pressure Hydroformylation: Forty-Five Years of Progress for the LP Oxo Process; Tudor , Richard ; Shah, Atul, 2017

[ULL13] Ullmanns Encyclopedia , tablas de consume y capacity ; Hahn, Heinz-Dieter ; Dambkes , Georg ; Rupprich , Norbert ; Bahl, Hubert ; D. Frey , Guido , 2013

http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a04_463.pub3/full

[ULL13b] Ullmanns Encyclopedia , Oxo Synthesis; Bahrmann, Helmut ; Bach,Hanswilhelm; D.Frey , Guido. 2013

[WAG16] Review on the characteristics and production of butanol, da silva Trindade , Wagner Roberto; Gonçalves dos Santos, Rogério, 2016

[XIA14] Simulation and Optimization of Distillation Process for separating a Close-Boiling Mixture of n-butanol and Isobutanol. Xiao Gao; Jun Chen;Zhengfei Ma, Limin Yang; Industrial&Engineering Chemistry Research , 2014

