

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Análisis tecnoeconómico de alternativas para la producción de diisocianato de difenilmetano (DMI) sin producción intermedia de fosgeno.

Autor: Cristina Carrasco Sánchez
Tutor: Manuel Campoy Naranjo

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

**Análisis tecnoeconómico de alternativas para la
producción de diisocianato de difenilmetano (DMI)
sin producción intermedia de fosgeno.**

Autora:
Cristina Carrasco Sánchez

Tutor:
Manuel Campoy Naranjo
Profesor Contratado Doctor

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2019

Agradecimientos

Tras haber completado este trabajo, quisiera dedicárselo a algunas personas que han sido imprescindibles durante estos años de carrera.

En primer lugar, se lo quiero dedicar a mis padres y abuela por el apoyo incondicional que me han prestado cada año de esta dura etapa.

En segundo lugar, a mis amigos Esther, Ana, Borja y Abigail que han seguido conmigo hasta el final, y a Noelia y Adolfinia que, a pesar de no haber completado junto a mi esta etapa, nuestra amistad es de las más importantes que me llevo de la ETSI.

Pero de esta etapa no solo me llevo a amigos, sino también a mi pareja Guillermo, que sin él no hubiese sido lo mismo, ha hecho de esta etapa una más amena y llevadera, animándome a seguir y por fin conseguir cerrarla.

Finalmente, pero no menos importante quisiera agradecer el apoyo a mi tutor. Gracias por su ayuda que ha sido fundamental para finalizar el trabajo satisfactoriamente.

Resumen

En este trabajo se ha realizado el estudio técnico-económico de las posibles alternativas para la producción de Diisocianato de difenilmetano (MDI) sin la producción intermedia de fosgeno, ya que se trata de un compuesto muy tóxico y con altas exigencias preventivas.

En primer lugar, se ha realizado una breve introducción sobre los empleos y el mercado del MDI actual y de los problemas que dan lugar al empleo de fosgeno como producto intermedio.

Una vez evaluada la tecnología actual de producción de MDI, se realizó el estudio de las diferentes alternativas posibles para evitar el empleo de fosgeno, descartando las menos rentables ya sea por altos costes energéticos o de separación.

Tras haberse definido las alternativas, se procedió a la realización de los diagramas de flujo con su balance de materia para así describir con mayor detalle cada uno de los procesos. Se estimó una producción de 184000 toneladas/año. Para determinar este valor, se ha tomado como referencia otras plantas de MDI que se encuentran por Europa, como, por ejemplo: Su Paulo en España con 150000 toneladas/año.

Finalmente se desarrolla un análisis económico de la planta con los gastos e ingresos que esta tendría en caso de que se realizase el proyecto. De esta forma se analiza su rentabilidad.

Además, se realiza un análisis de sensibilidad para determinar como se ve afectada la rentabilidad en función de la capacidad de producción.

Abstract

This project develops the technical- economic study of the possible alternatives for the production of MDI without the intermediate production of phosgene, as it is an extremely toxic compound with high requirements on remand.

First at all, has been made a brief introduction about the uses and the market for MDI current and of the problems that give rise to the use of phosgene as an intermediate product.

Once developed, the current technique of production of MDI, began the study of the different alternatives possible to avoid the use of phosgene, discarding the less profitable by either energy or of separation.

After having defined the alternatives, it proceeded to the realization of the flow diagram with balance of matter to describe with great detail each one of the process. It was estimated a production of 184000 tons/year.

Finally, it develops an economic analysis of the plant with the expenses and income that this would have in case of to carry out the project. This verifies your profitability.

In addition, it performed a sensitivity analysis to determine how they affected the profitability in function of the flow of production.

ÍNDICE

Agradecimientos	5
Resumen	6
Abstract	7
Índice de Tablas	11
Índice de Figuras	12
Notación	14
1 Objetivo	15
2 Introducción	17
2.1 ¿Que es el MDI?	17
2.2 Propiedades y tipos de MDI	17
2.3 Reactividad del MDI	18
2.4 Aplicaciones del MDI	20
2.5 Mercado de MDI	20
2.6 Fosgeno	22
2.6.1 Toxicidad	23
2.7 Producción	24
2.8 Tecnología actual para la producción de MDI	25
2.8.1 Producción de fosgeno	25
2.8.2 Producción de MDA	26
2.8.3 Producción-Purificación de MDI	26
2.9 Enumeración de alternativas	27
3 Descripción de las alternativas	29
3.1 Alternativa 1	29
3.1.1 Etapa 1: Producción de MPC.....	29
3.1.2 Etapa 2: Producción de MDC	34
3.2 Alternativa 2	35
3.2.1 Etapa 1: Producción de MDA	35
3.2.2 Etapa 2: Producción de MDC	35
3.3 Etapa 3, común para ambas alternativas: producción de MDI	40
3.3.1 Descomposición térmica.....	41
3.3.2 Descomposición catalítica.....	41
3.3.3 Comparación de ambos métodos	42
3.3.4 Posibles alternativas a los disolventes tradicionales	43
3.4 Proceso de la alternativa 1	44
3.4.1 Producción y separación de MPC.....	44
3.4.2 Producción y separación de MDC	47
3.4.3 Producción y separación de MDI	48
3.5 Proceso de la alternativa 2	49
3.5.1 Producción y separación de MDA	49
3.5.2 Producción y separación de MDC	51
3.5.3 Producción y separación de MDI	51
4 Balance de materia	53
4.1 Alternativa 1	53
4.2 Alternativa 2	55
5 Análisis económico	57
5.1 Alternativa 1	58
5.2 Alternativa 2	59
6 Conclusiones	63
7 Anexos	64
7.1 Anexo I: Diagrama de procesos de la alternativa 1	65

7.2	Anexo II: Diagrama de procesos de la alternativa 2	66
7.3	Anexo III: Balance de materia.....	67
7.3.1	Alternativa 1	67
7.3.2	Alternativa 2	71
	Referencias.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 0-1: Recopilación de los compuestos con sus respectiva abreviación y fórmula molecular	14
Tabla 2-1: Comparativa de las diferentes propiedades del DMI, PMDI y MDI modificado	18
Tabla 2-2: Relación concentración (mg/m ³)-efecto del fosgeno	24
Tabla 3-1: Posibles catalizadores a emplear en la síntesis del MPC en la reacción a [18]	30
Tabla 3-2: Múltiples soportes para el catalizador Paladio-difosfato [14]	31
Tabla 3-3: Posibles catalizadores a emplear en la síntesis del MPC en la reacción d [13]	33
Tabla 3-4: Características de la reacción para diferentes catalizadores [19]	36
Tabla 3-5: Efectos sobre la reacción de algunos catalizadores [20]	38
Tabla 3-6: Características de la reacción de descomposición para diferentes condiciones [18]	42
Tabla 3-7: Comparación de distintas técnicas de separación	46
Tabla 4-1: Pesos moleculares	54
Tabla 4-2: Caudales máxicos de proceso	54
Tabla 4-3: Pesos moleculares	55
Tabla 4-4: Caudales máxicos de proceso	56
Tabla 5-1: costes de materias primas y productos empleados [30-41]	58
Tabla 5-2: Caudales volumétricos de las corrientes de salida de los reactores	58
Tabla 5-3: Densidad de cada uno de los compuestos que componen las corrientes de salida de los reactores [28-29]	58
Tabla 5-4: Volumen de cada reactor junto a su coste	59
Tabla 5-5: Cálculo de fujo de caja	59
Tabla 5-6: Caudales volumétricos de salida de cada reactor	59
Tabla 5-7: Densidad de cada uno de los compuestos que componen las corrientes de salida de los reactores [28-29]	60
Tabla 5-8: Volumen de cada reactor junto a su coste	60
Tabla 5-9: Cálculo de fujo de caja	60
Tabla 7-1: Balance de materia de las corrientes 1-10	67
Tabla 7-2: Balance de materia de las corrientes 11-20	68
Tabla 7-3: Balance de materia de las corrientes 21-30	69
Tabla 7-4: Balance de materia de las corrientes 31-40	70
Tabla 7-5: Balance de materia de las corrientes 1-10	71
Tabla 7-6: Balance de materia de las corrientes 11-20	72
Tabla 7-7: Balance de materia de las corrientes 21-30	73
Tabla 7-8: Balance de materia de las corrientes 31-38	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Estructura del PMDI junto a las formas isoméricas del MDI	17
Figura 2-2: Ataque nucleófilo HX al grupo -NCO	18
Figura 2-3: Reacción de alcohol-isocianato	19
Figura 2-4: Reacción agua-isocianato	19
Figura 2-5: Reacción amina isocianato	19
Figura 2-6: Reacción Urea- isocianato	19
Figura 2-7: Reacciones de ácido carboxílico con isocianatos	19
Figura 2-8: Reacción para la producción de poliuretano	20
Figura 2-9: Capacidades de producción en kilo toneladas/año de MDI de las principales compañías [24]	21
Figura 2-10: Previsión de la demanda de MDI en los últimos años. [24]	22
Figura 2-11: Evolución del MDI en Europa [26]	22
Figura 2-12: Especies que puede dar lugar una reacción con fosgeno [6]	23
Figura 2-13: Reacción de hidrólisis del fosgeno	23
Figura 2-14: Reacción de formación de fosgeno	24
Figura 2-15: Reactor de fosgeno	25
Figura 2-16: Diagrama del proceso para la obtención del MDI empleada actualmente [17]	25
Figura 2-17: Reacciones en el reactor de MDI	26
Figura 2-18: Diferentes rutas para la obtención del MDI [18]	27
Figura 3-1: Reacción principal de síntesis del MPC a partir de anilina y DMC [18]	29
Figura 3-2: Representación del rendimiento del MPC y la conversión de la anilina respecto al tiempo de residencia de reacción [27]	30
Figura 3-3: Reacción por pasos de la síntesis del MPC a partir de anilina y DMC	31
Figura 3-4: Reacción de síntesis del MPC a partir de MNB, monóxido de carbono y metanol [18]	31
Figura 3-5: Reacción de síntesis de MPC empleando un catalizador de Paladio-difosfano [16]	32
Figura 3-6: Reacción de síntesis del MPC a partir de la carbonilación de la anilina	32
Figura 3-7: Reacción por pasos de la síntesis del MPC a partir de fenilurea y metanol [18]	33
Figura 3-8: Reacción de síntesis del MDC [13]	34
Figura 3-9: Precursor del MDC [18]	34
Figura 3-10: Diagrama de bloques de la alternativa 1	35
Figura 3-11: Reacciones de síntesis del MDC a partir del MDA [20]	35
Figura 3-12: Conversión en función de los ciclos de utilización [19]	36
Figura 3-13: Reacción de producción de MAC [19]	36
Figura 3-14: Evolución de los componentes con el tiempo de residencia de reacción [19]	37
Figura 3-15: Reacciones en cadena para la producción del MDC [19]	37
Figura 3-16: Reacciones en cadena para la producción de MDC	37
Figura 3-17: Evolución de diferentes componentes en función de la temperatura [20]	38
Figura 3-18: Evolución de diferentes componentes con el tiempo de residencia de reacción [20]	39
Figura 3-19: Selectividad y conversión según la cantidad del catalizador (%masa) [20]	39
Figura 3-20: Diagrama de bloques de la alternativa 2	40
Figura 3-21: Reacción de síntesis del MDI sin fosgeno [18]	40
Figura 3-22: Tipo de catalizador VS rendimiento de la reacción: (1) catalizador de Zinc en polvo, (2) catalizador de acetato de Zinc, (3) catalizador de aluminio en polvo, (4) catalizador de acetato de uranilo [21]	42
Figura 3-23: Presión de vapor del metanol VS temperatura [18]	43
Figura 3-24: Sección 1: producción y separación de MPC	44

Figura 3-25: Azeótropo de DMC y metanol [28]	45
Figura 3-26: Pervaporación [28]	46
Figura 3-27: Diagrama de la pervaporación [28]	46
Figura 3-28: Sección 2: producción y separación de MDC	47
Figura 3-29: Sección 3: producción y separación de MDI	48
Figura 3-30: Sección 1: producción y separación de MDA	49
Figura 3-31: Reacciones que tienen lugar en el reactor de MDA [18]	50
Figura 3-32: Sección 2: producción y separación de MDC	51
Figura 3-33: Sección 3: producción y separación de MDI	51
Figura 5-1: VAN en función de la producción	61
Figura 5-2: Evolución de las alternativas en distintos escenarios	61

NOTACIÓN

Tabla 0-1: Recopilación de los compuestos con sus respectiva abreviación y fórmula molecular

Nombre	Abreviación	Fórmula molecular
Diisocianato de difenilmetano	MDI	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
Dimetil carbonato	DMC	$C_{17}H_{18}N_2O_4$
N-metil anilina	NMA	C_7H_9N
Dimetil urea	DPU	$C_{13}H_{12}N_2O$
Nitrobenceno	MNB	$C_6H_5NO_2$
Dimetil metileno difenil dicarbamato	MDC	$C_{17}H_{18}N_2O_4$
Metil fenil carbamato	MPC	$C_8H_9NO_2$
Metil dianilina	MDA	$C_{13}H_{14}N_2$
Monoclorobenceno	MCB	C_6H_5Cl
Metil carbamato	MC	$C_2H_5NO_2$
Mono-carbamato metil-4-(4-aminobencil) fenilcarbamato	MMC	$C_{15}H_{16}N_2O_2$
metilo-4-aminobencil fenilcarbamato	MAC	$C_{15}H_{10}N_2O_2$

1 OBJETIVO

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado consiste en el estudio de las diferentes alternativas para la producción de difenilmetano disocianato (MDI) a partir de metil dianilina (MDA) sin producción de fosgeno.

Se realizará un estudio detallado de cada una de las alternativas incluyendo las reacciones que tienen lugar y los catalizadores más adecuados en cada caso para así obtener la mayor conversión. Además, se incluirá estudios cinéticos de algunas de ellas.

Una vez realizado un análisis de cada alternativa y determinar los aspectos más viables de cada una de ellas para su aplicación se comenzará con lo siguiente:

- Los diagramas de flujo (PFD) de cada una de las alternativas
- Los balances de materia asociados a cada uno de los casos a partir de la producción media estimada.
- Análisis económico de cada una de ellas comparándolas entre sí

Por último, se sintetizarán las conclusiones adquiridas tras la realización de este trabajo.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 ¿Que es el MDI?

El diisocianato de difenilmetano comúnmente conocido como MDI es un diisocianato aromático, el cual se puede encontrar en tres formas isoméricas diferentes: 2,2'-MDI; 2,4'-MDI y 4,4'-MDI.

Existen distintos tipos de MDI: MDI puro y MDI polimérico, aunque también se pueden encontrar algunas alternativas como el MDI modificado o el prepolímero de MDI.

De todos los tipos de MDI, el más empleado es el 4,4'-MDI puro, por ello, el término MDI hace referencia generalmente a esta forma.

El MDI puro o monomérico se obtiene por destilación del PMDI o MDI polimérico pudiendo contener un máximo de 2,5% del isómero 2,4'. Se trata de un compuesto sólido en condiciones atmosféricas, de color amarillento y viscoso cuya aplicación más a destacar es la fabricación de elastómeros de poliuretano y fibras flexibles.

En la *figura 3-1* se representan las estructuras de las diferentes formas isoméricas junto con el PMDI.

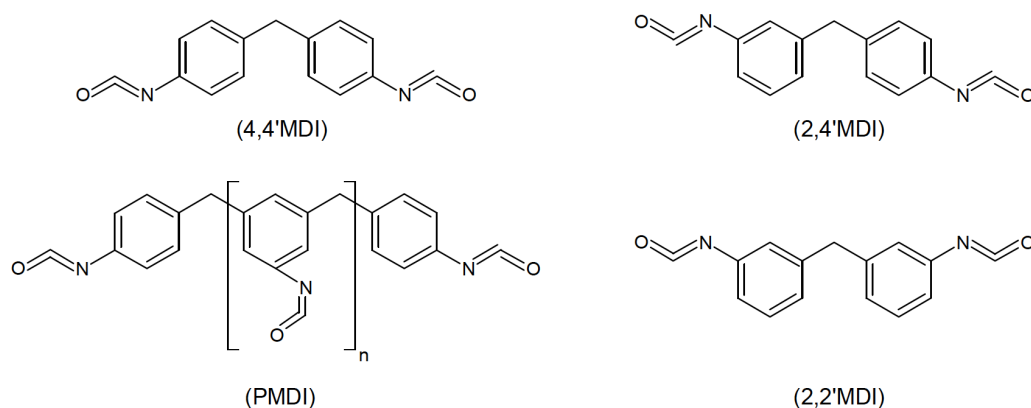


Figura 2-1: Estructura del PMDI junto a las formas isoméricas del MDI

2.2 Propiedades y tipos de MDI

El MDI, como se ha indicado anteriormente, es un compuesto sólido en condiciones ambiente, el cual se almacena a temperaturas inferiores a 40°C ya que a partir de esta temperatura forma dímeros insolubles. Además, no es soluble en agua y es uno de los diisocianatos más reactivos [1]

Respecto a otros diisocianatos, el MDI al tener una baja presión de vapor (64 Pa a 20°C) presenta menor riesgo de inhalación o contaminación, durante su manipulación. Sin embargo, puede ser tóxico por ingestión, inhalación o absorción en la piel; provocando desde irritaciones hasta reacciones alérgicas. A pesar de su baja presión pequeñas trazas en el ambiente pueden ocasionar graves problemas respiratorios, por lo que es indispensable que para su manipulación se emplee de equipos de protección personal.[1][3]

Además del MDI puro o monómero existen diferentes tipos de MDI, los cuales se clasifican en:

- MDI polimérico o PMDI: contiene MDI monomérico y productos con mayor peso molecular. A temperatura ambiente es un líquido de baja viscosidad de un color marrón amarillento. También se conoce como MDI crudo

En la Unión Europea la composición del MDI polimérico debe de cumplir:

- 40-50% de 4,4'-MDI
- 2,5-4% de 2,4'-MDI
- 0,1-0,2% de 2,2'-MDI
- 50-60% de oligómeros reactivos que contienen de 3 a 6 anillos aromáticos

Este compuesto es empleado principalmente en la producción de poliuretanos rígidos, semi-rígidos, aglutinantes en función de arena de resina y materiales aislantes del calor.

- MDI modificado: se genera por una reacción catalítica a partir de MDI monomérico y se mantiene a alta temperatura, dando versatilidad en el manejo y propiedades. A temperatura ambiente es un material líquido amarillo claro
- Prepolímeros de MDI: consiste en un material mixto que contiene un polioli y MDI monomérico. Es un líquido amarillo a temperatura ambiente.
- Variantes de MDI: se trata de un material mixto de MDI monomérico, polimérico o modificado. A temperatura ambiente es un líquido de color marrón amarillento. [7]

En la *tabla 2-1* se recogen algunas de las características de los principales tipos de MDI

Tabla 2-1: Comparativa de las diferentes propiedades del DMI, PMDI y MDI modificado

Propiedades	DMI	PMDI	MDI Modificado
Estado	Sólido en condiciones ambiente	Líquido	Líquido
Densidad	1180 kg/m ³ a 43°C	1214-1221 kg/m ³ a 25°C	1220-1250 kg/m ³ a 25°C
Punto de fusión	38°C	5°C	-
Punto de ebullición	314°C	>300°C	>300°C
Temperatura de autoignición	>601°C	>600°C	-
Flash point	211°C	208°C	-

2.3 Reactividad del MDI

Los isocianatos son compuestos muy reactivos con moléculas que poseen hidrógenos activos (hidrogeno cargado con un segundo electrón adicional mediante un enlace débil). La reacción se produce por un ataque nucleófilo, especie que cede electrones, de un grupo HX (-OH- o -NH) al grupo -NCO según la reacción representada en la *figura 3-2*.

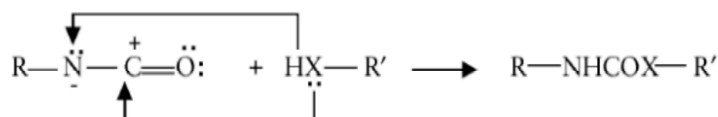


Figura 2-2: Ataque nucleófilo HX al grupo -NCO

La naturaleza del radical -R es lo que determina la reactividad, siendo más reactivos los aromáticos, como es el caso del MDI, que los alifáticos y del impedimento estérico de los grupos -NCO y HX.

Los grupos -HX más reactivos son:

Alcoholes

La reacción con alcoholes (*figura 2-3*) es una de las más importantes para la producción de poliuretanos. Se trata de una reacción exotérmica.

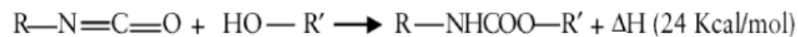


Figura 2-3: Reacción de alcohol-isocianato

Agua

La reacción con agua (*figura 2-4*) se emplea principalmente para la formación de espumas, la cual tiene lugar en dos pasos. El primer paso se produce un ácido carbámico y el segundo paso consiste en su descomposición en una amida y dióxido de carbono, gas que produce la espumación.

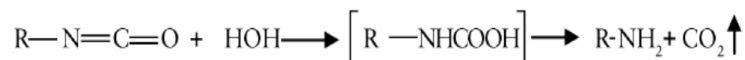


Figura 2-4: Reacción agua-isocianato

Amina

Debido a su alta reactividad las aminas reaccionan con el grupo isocianato para dar lugar a una urea disustituida (*figura 2-5*). Reacción exotérmica con entalpía de reacción de 47 kJ/mol.

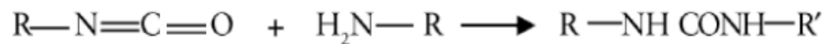


Figura 2-5: Reacción amina isocianato

Urea

También puede reaccionar con la urea, que al igual que en el caso anterior, se trata de una reacción reversible a temperaturas superiores a 110°C donde se dan lugar a grupos biuret. Esta reacción queda representada en la *figura 2-6*.

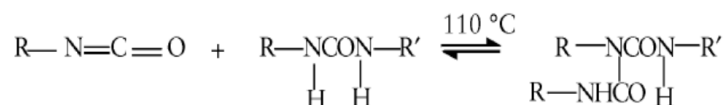


Figura 2-6: Reacción Urea- isocianato

Ácidos carboxílicos

Como se observa en la *figura 2-7*, la reacción con ácidos carboxílicos da lugar a la formación de amidas transcurriendo a velocidades muchos menores que con aminas y agua.

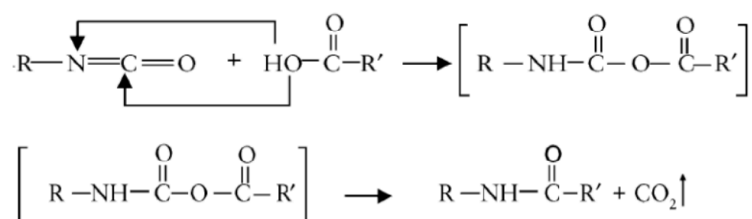


Figura 2-7: Reacciones de ácido carboxílico con isocianatos

2.4 Aplicaciones del MDI

El MDI se emplea principalmente para la producción de poliuretanos, a partir de la reacción exotérmica entre alcoholes con dos o más grupos hidroxilo (-OH) reactivos por molécula (dioles, trioles, polioles) e isocianatos que tienen más de un grupo isocianato reactivo (-NCO) por molécula (diisocianatos, poliisocianatos).

La reacción más empleada es la que tiene lugar entre polioles y diisocianatos, la cual se puede ver representada en la *figura 2-8*.

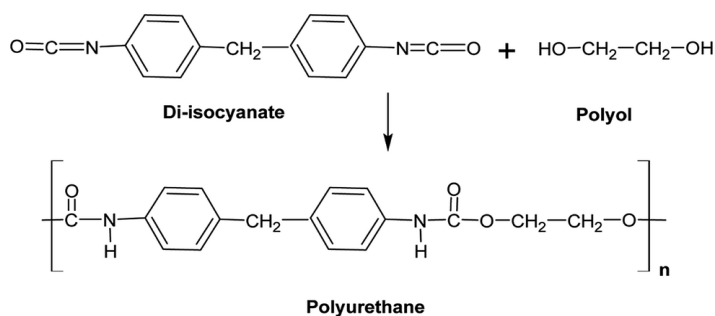


Figura 2-8: Reacción para la producción de poliuretano

El poliuretano, también conocido como PU, se puede clasificar en dos grupos según su comportamiento frente a la temperatura:

- PU termoestables: los más habituales son las espumas ya sean rígidas, flexibles o moldeables.
- PU termoplásticos: elastómeros, adhesivos selladores, suelas de calzado, pinturas, fibras textiles, componentes del automóvil, en la industria de la construcción y en múltiples aplicaciones más.[6]

La demanda de los polímeros plásticos está aumentando debido a su versatilidad. Estas resinas son aplicables para ser utilizadas en la mayor parte de las industrias que dan lugar a productos finales desde construcción, mobiliario, electrónica, el ámbito textil e incluso automotriz.

2.5 Mercado de MDI

Hoy en día, la producción total del MDI alcanza los 16 millones de toneladas anuales, las cuales se distribuyen en los siguientes sectores. Por sectores el mercado de muebles es el sector dominante en la demanda mundial. Este sector alcanzó 5,3 millones de toneladas en el año 2016. Sus usos principales en el mercado de muebles son las espumas para cojines, alfombras y colchones.

Le sigue el sector de la construcción con una demanda de 2 millones de toneladas donde se utiliza como material de aislamiento principalmente en paredes y techos.

Los electrodomésticos también tienen un papel importante en la demanda total de mercado con 1,6 millones de toneladas seguida de la industria automotriz con 1,3 millones de toneladas. A estos se le suman otros sectores como el médico, textil, y envases que juntos supusieron una demandada total de entorno a 16 millones de toneladas.

Este mercado se encuentra en ascenso continuo por lo que se espera que este ascenso se mantenga lineal en los próximos 10 años.[4]

La demanda mundial de MDI ha aumentado a partir del 2010. Se ha visto impulsada por nuevos proyectos de infraestructura, crecimiento de la construcción y la automoción en segmentos principales de las economías emergentes.

En la actualidad, Europa Central y del Este son los consumidores clave del MDI, pero el líder del consumo y la demanda mundial es China, en especial, la compañía Wuhua Chemical Group Co.

La compañía ocupa el primer lugar en la producción de MDI en el mundo y también lidera la producción de TDI respecto a Europa.

Para el 2018, la capacidad de producción del MDI alcanzó los 9,95 millones de toneladas año, donde China representa 4,68 millones de toneladas, lo que supone un 47% de la producción global.

Las capacidades del MDI aumentan cada año ya que se lanzan nuevas empresas con regularidad y las actuales tienden a ampliar su producción actual. Por ejemplo, algunos países importantes en este mercado como son Estados Unidos y Alemania ampliarán su capacidad de producción en 850 y 200 mil toneladas. Del mismo modo China también tiene un proyecto de expansión de por 100.000 toneladas.[25]

En la *figura 2-9* se recogen las capacidades de cada una de las industrias que componen a las principales compañías mundiales. Se puede observar que las industrias de mayor capacidad son las localizadas en China (Bayer y Shanghai Lianheng Isocyanate) y también son las que experimentan el mayor crecimiento.

Company	Location	Capacity,2013	Capacity,2014-2016
BASF	Yeochum, South Korea	250.00	250.00
	Geismar, LA, USA	290.00	290.00
	Antwerp, Belgium	560.00	560.00
	Chogqing, China		400.00
Bayer	Chogqing, China	350.00	500.00
	Sao Paulo, Brazil	60.00	60.00
	Baytown, TX, USA	300.00	300.00
	Brunsbuettel, Germany	200.00	385.00
	Uerdingen,Germany	200.00	200.00
	Sao Paulo, Spain	150.00	150.00
	Niihama, Japan	112.00	112.00
Chongqing Changfeng Chem	Chogqing, China	25.00	200.00
Dow Chemical	Freeport, TX, USA	227.00	227.00
	Stade, Germany	200.00	200.00
	Estarreja, Portegal	200.00	200.00
Huntsman	Geismar, LA, USA	450.00	450.00
	Rozenburg, Netherlands	400.00	400.00
Mitsui Chemical	Yeochun, South Korea	200.00	200.00
	Omuta, Japan	60.00	60.00
National Petrochemical of Iran	PSEZ, Iran		40.00
Nippon polyurethane	Nanyo, Japan	400.00	400.00
Shanghai Lianheng Isocyanate	Caojing, China	240.00	480.00
Yantai Wanhuan	Kazincbarcika, Hungary	240.00	300.00
	Yantai, China	200.00	200.00
	Ningbo, China	1200.00	1800.00

Figura 2-9: Capacidades de producción en kilo toneladas/año de MDI de las principales compañías [24]

Respecto al consumo, las principales regiones que consumen MDI son Asia y el Pacífico siendo el China el principal país consumidor. Con una previsión de aumento del mercado en un 5% anual.

Este crecimiento está asegurado debido a las crecientes industrias de uso final del mercado de isocianatos como es el caso de la industria automotriz, muebles y calzado. Además, también tiene una gran influencia

el uso de MDI en adhesivos, selladores, elastómeros y aglutinantes. Todas estas diferentes formas de consumo de MDI se prevé que supondrán un aumento de 1,5 millones de toneladas de la demanda del MDI.

Esta previsión del aumento de la demanda del MDI queda recogido en la *figura 2-10*, donde se hace una estimación desde el año 2011 hasta el 2022.

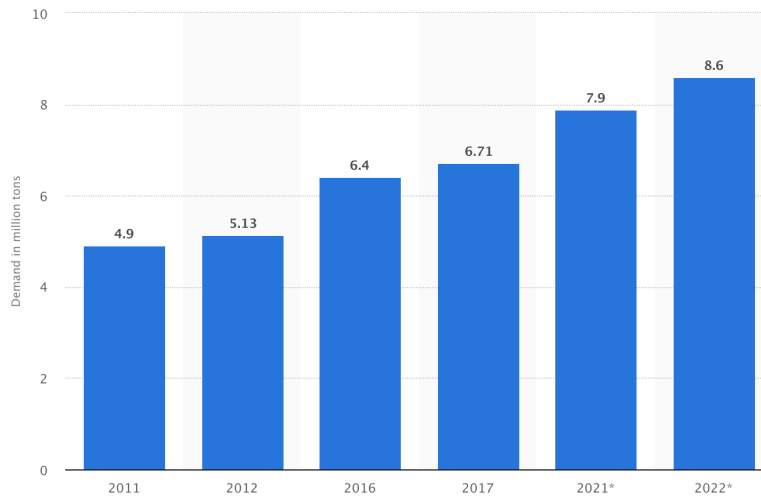


Figura 2-10: Previsión de la demanda de MDI en los últimos años. [24]

Finalmente, la variación de los precios del MDI en Europa durante los años 2017-2018 se presentan en la *figura 2-11*. Donde se observa que el precio medio actual del MDI son 2500 €/tonelada, aunque se espera un incremento en los próximos años.

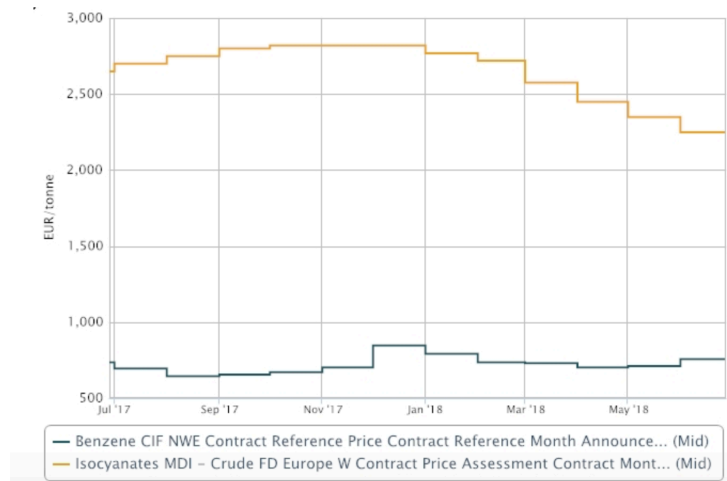


Figura 2-11: Evolución del MDI en Europa [26]

2.6 Fosgeno

El fosgeno es un gas volátil y extremadamente tóxico a temperatura ambiente, con un punto de ebullición bajo (8,3°C) y cuya fórmula molecular es COCl₂.

Se empleó por primera vez durante la Segunda Guerra Mundial por los alemanes en 1939 como agente asfixiante pero también es un valioso reactivo industria empleado en la producción de polímeros que

incluyen poliuretanos, policarbonatos y poliureas e incluso también se utiliza para hacer plásticos y pesticidas.

En la *figura 2-12* se queda representada esta gran versatilidad que tiene el fosgeno como reactivo. Del cual se observa que puede llegar a producir desde isocianatos hasta fenona, carbonatos, etc.

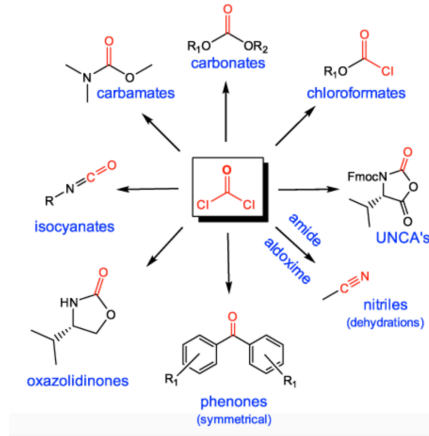


Figura 2-12: Especies que puede dar lugar una reacción con fosgeno [6]

Al ser un gas con alta toxicidad es necesario ser enfriado y posteriormente presurizado para que así pueda ser licuado de forma que se pueda transportar y almacenar.

En el caso de que se libere fosgeno líquido se transforma rápidamente en gas, el cual, al ser más denso que el aire, desciende permaneciendo cerca del suelo y propagándose con total rapidez. [8]

2.6.1 Toxicidad

Se trata de un gas incoloro y cuando se dispersa en el aire en bajas concentraciones tiene olor de heno recién cortado; en cambio a altas concentraciones el olor puede ser fuerte y desagradable.

Es altamente tóxico, al inhalarse reacciona con el agua en los pulmones para formar ácido clorhídrico y dióxido de carbono, *figura 2-13*.

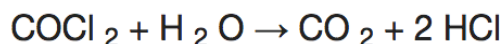


Figura 2-13: Reacción de hidrólisis del fosgeno

En caso de estar expuesto a niveles bajos la reacción a la exposición pueden no aparecer durante 2 o 24h después de esta. Sin embargo, la generación de ácido clorhídrico en los pulmones puede provocar edema pulmonar por lo que disminuye de golpe la capacidad pulmonar. También puede provocar neumonía bronquial e incluso en algunos casos la muerte en 36 horas.

En el caso de tener contacto de los ojos o la piel con fosgeno líquido o gaseoso darían lugar a quemaduras químicas, incluso en el caso de ser ingerida puede provocar daños en la garganta, esófago y estómago.

No es inflamable por sí mismo ya que no se enciende ni quema con facilidad, pero se trata de un comburente. Se conoce por su denominación militar "CG".[9]

Según a que cantidad de este compuesto se esté expuesto puede provocar unos daños u otros. Por ello, como se observa en la *tabla 2-2* con una concentración de $1,6 \text{ mg/m}^3$ simplemente se percibe por el olor sin producir ningún daño adicional. En cambio, una concentración de $615 \text{ mg}\cdot\text{min/m}^3$ puede provocar un edema pulmonar.

Tabla 2-2: Relación concentración (mg/m³)-efecto del fosgeno

Efecto	Concentración
Percepción del olor	> 1.6 mg / cu m
Reconocimiento de olores	> 6.2 mg / cu m
Irritación de ojos, nariz, garganta y bronquios.	> 12.3 mg / cu m
Comienzo del daño pulmonar.	> 123 mg x min / cu m
Edema pulmonar clínico	> 615 mg x min / cu m
Lct1	> 615 mg x min / cu m
Lct50	2050 mg x min / cu m
Lct100	> 5330 mg x min / cu m

2.7 Producción

La producción de fosgeno es de 2 millones toneladas anuales para la obtención de químicos finos y polímeros. Este reactivo se puede obtener de a partir de diferentes métodos, siendo el más empleado en el ámbito industrial el método de carbón activo.

Su producción industrial se basa en el paso de monóxido de carbono purificado y gas de cloro a través de un lecho de carbón activo que actúa como catalizador.

La ecuación química de esta reacción en fase gas es la representada en la *figura 2-14*, aunque también tienen lugar múltiples reacciones secundarias con conversión despreciable respecto a la principal.

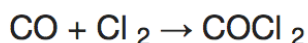


Figura 2-14: Reacción de formación de fosgeno

Las condiciones a las que se produce son de 2 o 3bar de presión y a pesar de que la reacción se inicie con una temperatura de entre 30-60°C, puede alcanzar hasta los 500°C. Para evitar alcanzar temperaturas tan elevadas que producen la descomposición del fosgeno, dando lugar a la reacción inversa, el reactor es refrigerado. De esta forma se consigue, que como máximo, alcance los 150°C ya que a partir de 200°C tiene lugar la reacción de descomposición.

Se suele emplear un reactor de carcasa y tubo, *figura 2-15*, donde el catalizador se introduce en los tubos, ya que en esta zona es donde tiene lugar la reacción. Como el gas producido es corrosivo, se utilizan tubos de acero inoxidable 316.

Además, también se colocan unos baffles a ambos lados de la carcasa de tal forma que el fluido recorre el reactor en zigzag.

Por tanto, por la carcasa circula el líquido refrigerante siendo habitualmente empleado una disolución de etileno glicol al 50% en agua. Esta disolución es fundamental, ya que evita la aparición de puntos calientes a lo largo del reactor.

En la operación industrial se suele introducir la corriente de alimentación con un exceso de monóxido de carbono logrando así una conversión de cloro casi completa (en torno al 99,9%) y obteniendo unos niveles de cloro residual de inferiores a 100 ppm.[11][12]

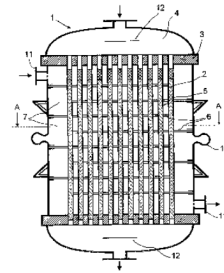


Figura 2-15: Reactor de fosgeno

Tras la obtención de fosgeno junto a monóxido de carbono, cloro sin reaccionar, cloruro de hidrogeno y otros subproductos, estos se separan empleando múltiples absorbedores purificando así el producto deseado.

Otros métodos de producción de fosgeno son: el método de cloruro potásico y método de obtención de fosgeno a partir de cloroformo. La inusualidad de ambos se debe a que son menos rentables.

2.8 Tecnología actual para la producción de MDI

El proceso empleado en la actualidad, el cual queda representado en la figura 2-16, se puede dividir en tres secciones:

1. Producción de Fosgeno
2. Producción de MDA
3. Producción-Purificación de MDI

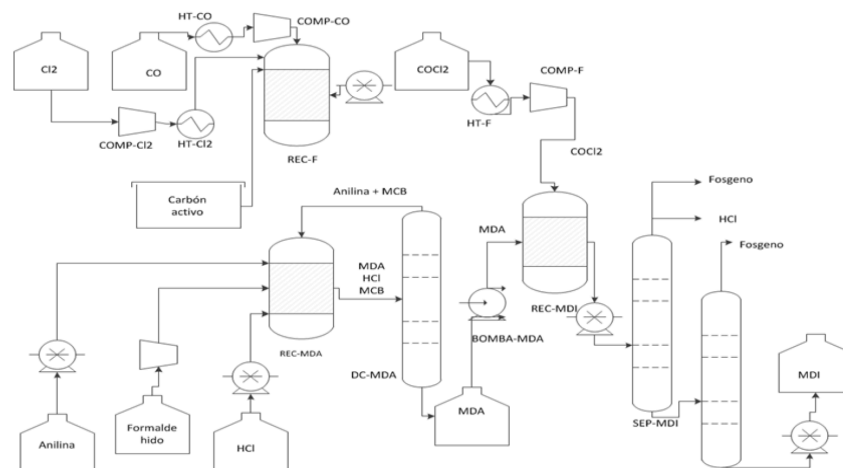


Figura 2-16: Diagrama del proceso para la obtención del MDI empleada actualmente [17]

2.8.1 Producción de fosgeno

La primera sección consta de la producción de fosgeno a partir del método de carbón activo explicado con anterioridad. La corriente de fosgeno saliente del reactor REC-F es almacenada en un tanque pulmón para así mantener un caudal constante durante el proceso, ya que existe una diferencia de tiempos de residencia respecto a los reactores de MDA (REC-MDA) y MDI (REC-MDI).

Este tanque pulmón trabaja a una temperatura de -10°C y una ligera sobrepresión de 1,5 bar para así mantenerlo en estado líquido.

Todo el fosgeno producido en la planta será consumido por la misma ya que por normativa de este compuesto, no se puede almacenar más cantidad de la que se requiere para su uso inmediato.

La corriente de salida es calentada y próximamente comprimida antes de introducirlo en el reactor de MDI (REC-MDI).

2.8.2 Producción de MDA

En la segunda sección tiene lugar la obtención de MDA haciendo reaccionar anilina y formaldehído en presencia de ácido clorhídrico todos ellos almacenados e introducidos al reactor (REC-MDA) con una relación entre ambos reactivos de 3:1 y entre la anilina y el catalizador (HCl) 1:0,95. Este reactor de tipo mezcla perfecta, trabaja a una temperatura de en torno a 120°C y a presión ambiental; con un tiempo de residencia de 3 horas consiguiendo una conversión elevada, en torno al 80%.

Una vez completada de la reacción de síntesis, la corriente de salida del reactor se dirige a la torre de destilación (DC-MDA), la cual trabaja a vacío. A la corriente de alimentación de esta columna se le incorpora mono clorobenceno (MCB) para así facilitar su separación.

En esta torre se obtendrá por cola el producto objetivo de esta sección, el MDA, y por cabeza anilina y MCB, los cuales son recirculados al reactor de MDA.

El MDA obtenido se introducirá en un tanque pulmón para almacenar el MDA en solución con el MCB, de esta forma se consigue un caudal regulado a la siguiente sección y además en caso de fallo se puede actuar sin tener que parar todo el proceso. Este tanque suele trabajar a presiones por encima de la ambiental.[17]

2.8.3 Producción-Purificación de MDI

En la última sección tiene lugar la producción de MDI. La cual tiene lugar en el reactor REC-MDI donde se introducen la corriente de MDA obtenida en la sección anterior y la corriente de fosgeno de la sección 1. Se trata de un reactor de flujo pistón cuyas condiciones de operación son 40 bar y una temperatura aproximada de 185°C para así lograr mantener todos los compuestos en estado gaseoso alcanzando una conversión casi completa.

Las reacciones en serie que tienen lugar son las que se representan en la *figura 2-17*.

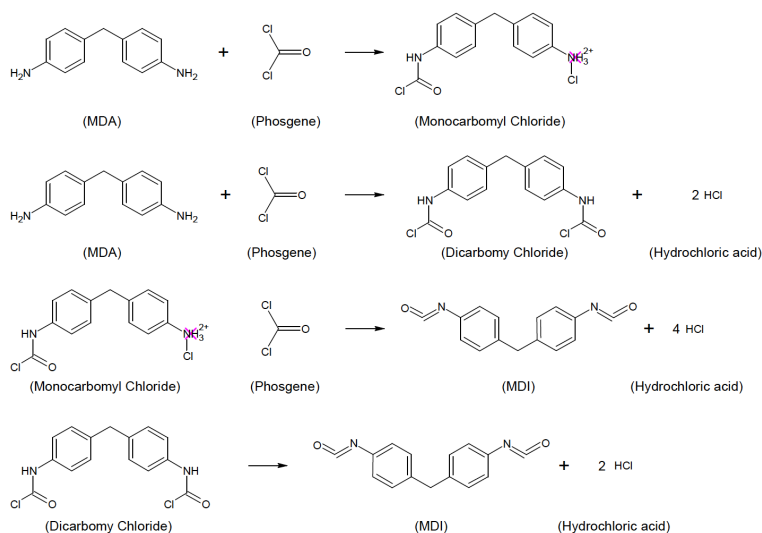


Figura 2-17: Reacciones en el reactor de MDI

La corriente de salida del reactor se introduce en dos columnas de destilación en serie. La primera columna se trata de un separador flash que trabaja a 250°C y separa por cola el MDA con impurezas (15%) de fosgeno y por cabeza el 85% de fosgeno y ácido clorhídrico restante.

En la segunda columna se purifica el MDA extraído del separador flash. Para conseguir esta separación, la columna consta de 5 etapas a una presión de 10 bar.

El MDI puro obtenido se bombea hasta el tanque de almacenamiento.

2.9 Enumeración de alternativas

Como se ha descrito con anterioridad, el fosgeno es un reactivo muy tóxico que, en el caso de no cumplirse los límites de exposición, puede provocar problemas muy serios para salud.

Además de las altas restricciones ante su manipulación está prohibido su emisión, por lo que todo fosgeno producido debe ser consumido en la misma planta. Esta situación da lugar a altos costes ya que supone una producción continua de este compuesto [18].

Por todo ello se han estudiado otras alternativas de producción del MDI, las cuales quedan recogidas en la figura 2-19 junto con el método convencional empleando fosgeno.

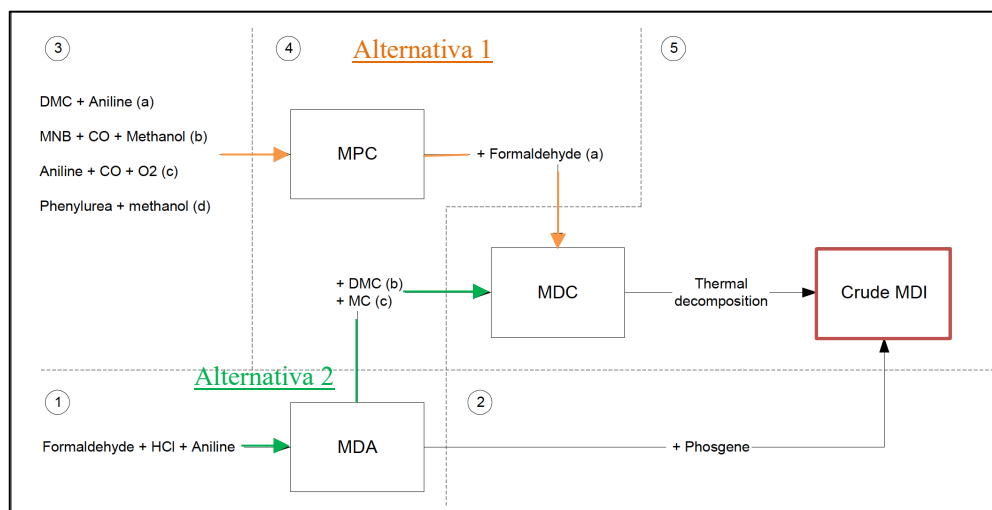


Figura 2-18: Diferentes rutas para la obtención del MDI [18]

Como se observa existen dos rutas alternativas, las cuales parten de materias primas diferentes pero cuyo objetivo es la obtención inicialmente del Dimetil metileno difenil carbamato (MDC) y próximamente su descomposición térmica para así dar lugar al producto de interés, el MDI.

La producción de MPC en la alternativa 1 se puede llevar a cabo mediante la reacción de diferentes compuestos:

- a) DMC y Anilina
- b) MNB, CO y metanol
- c) Anilina, CO y O₂
- d) Fenilurea y metanol

Cada uno de estos conjuntos de reactivos darán lugar al MPC que junto con el formaldehído que formará el MDC.

Del mismo modo, a partir de la etapa inicial de la ruta convencional se obtiene el MDA que en este caso no reaccionará con fosgeno, sino que se podrá con compuestos como el DMC o el MC para así dar lugar al MDC.

Una vez obtenido el MDC por alguna de las dos alternativas posibles sin el empleo de fosgeno, se procede con la descomposición térmica del MDC generando así el producto principal: MDI.

Cada una de las etapas de ambas alternativas serán estudiadas con mayor riguridad en el siguiente capítulo.

3 DESCRIPCIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

3.1 Alternativa 1

3.1.1 Etapa 1: Producción de MPC

La alternativa 1 tiene como primera etapa la producción de metilfenil carbamato (MPC) el cual se puede obtener a partir de diferentes reacciones (a, b, c y d) indicadas en la *figura 3-18*.

3.1.1.1 Reacción a: DMC y Anilina

Primeramente, el MPC se obtenía sintetizando fosgeno y metanol por lo que no presentó una ventaja respecto a la ruta tradicional, ya que empleaba aquel compuesto que se quería evitar. No fue hasta prácticamente la actualidad cuando se inició el estudio de dicha técnica.

En estos estudios se determinó la posibilidad de obtener el MPC a partir de la carbonilación oxidativa de metanol con CO₂ a gran escala lo que supuso una reducción de costes. Este ahorro económico hizo que este método fuese el más empleado para la síntesis del MPC.

Se trata de una reacción endotérmica, representada en la *figura 3-1*, con una velocidad de reacción baja a temperaturas y presiones suaves. Lo que supone el empleo de un catalizador para que la reacción se de lugar de forma óptima.

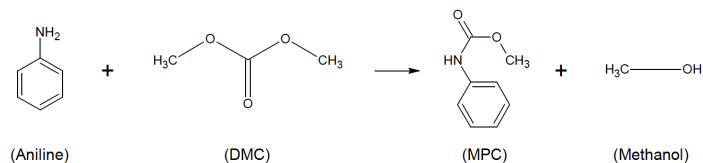


Figura 3-1: Reacción principal de síntesis del MPC a partir de anilina y DMC [18]

Por ello para el empleo de esta vía es fundamental una buena selección del catalizador.

Primero se aplicaron catalizadores ácidos de Lewis. Estos ácidos son aquellos que tienen su octeto de electrones incompleto, como el cloruro de aluminio, trifloruro de boro, cloruro de zinc y cloruro de hierro. Los resultados fueron aceptables, pero estos ácidos se producen empleando catalizadores de Uranio y Antimonio lo que dan lugar a altos costes de operación haciendo esta ruta inviable.

Al no obtener un catalizador rentable continuaron los estudios empleando otros tipos de catalizadores llegando a encontrar algunos prometedores como los recogidos en la *tabla 3-1*, en la cual se recogen junto a algunas de sus características como el tipo de catalizador, si es homogéneo (H) o soportado (S), la ratio molar, el tiempo de reacción, etc. [18]

Tabla 3-1: Posibles catalizadores a emplear en la síntesis del MPC en la reacción a [18]

Entry	Catalyst	Catalyst type	Ani:DMC (molar ratio)	Reaction time (h)	Reaction temp (°C)	Pressure P (bar)	Reaction phase	Aniline conversion	MPC selectivity	Source
1	ZnO-TiO2	H	1:20	7	170	>1	Liquid	97%	67%	49
2	AlSBA-15	H	1:10	3	100		Liquid	99%	71%	12
3	PbOSiO2	H	1:5	4	160				100%	50
4	ZrO/SiO2	S	1:20	7	170			99%	80%	51
5	Pb catalysts	H	1:5,4	1	160	>1	Liquid	96%	95%	52
6	Zn acetate	H	1:5	6	140	8-15	Liquid	90%	88%	53
7	Zn(OAc)2/Ac	S	1:7	7	150		Liquid	80%	98%	3

Como se puede observar en la *tabla 3-1*, los catalizadores de plomo (entradas 3 y 5) proporcionan una alta selectividad del MPC, sin embargo, quedan totalmente descartados debido a su alta toxicidad.

Por lo que se puede determinar que el catalizador más adecuado es el indicado en la entrada 7, donde la conversión no es especialmente alta en comparación con el resto de los catalizadores, pero presenta una buena selectividad del 98%.

Con dicho catalizador, la reacción requiere una ratio molar entre la anilina y el DMC alta, aunque comparado con el resto de los catalizadores esta relación es aceptable.

El único posible inconveniente es que el tiempo de residencia de reacción debe de ser alto, ya que como se puede observar en la *figura 3-2*, a medida que aumenta este tiempo también aumenta el rendimiento del MPC al igual que la conversión de la anilina. El tiempo de residencia más adecuado es de 7 horas, ya que en torno a ese momento se observa que alcanza el máximo.

Estos efectos han sido observados para unas condiciones de reacción con relación catalizador: anilina del 25% p/p y temperatura de 170°C [27].

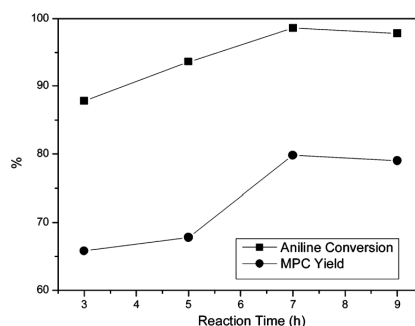


Figura 3-2: Representación del rendimiento del MPC y la conversión de la anilina respecto al tiempo de residencia de reacción [27]

Los reactivos deben de encontrarse en fase líquida. Para conseguir esto a 150°C es necesario aumentar la presión por encima de la atmosférica hasta unos 10 bar.

Aunque la reacción principal sea la síntesis de MPC, como se puede observar en la *figura 3-3*, durante la síntesis se generan dos nuevos productos: Dimetil urea (DPU) y N-metil anilina (NMA) obtenidos a partir de dos reacciones secundarias.

Ambos subproductos suelen ser extraídos del proceso para evitar que se acumulen, almacenándolos en tanques para su próxima venta o reutilización.

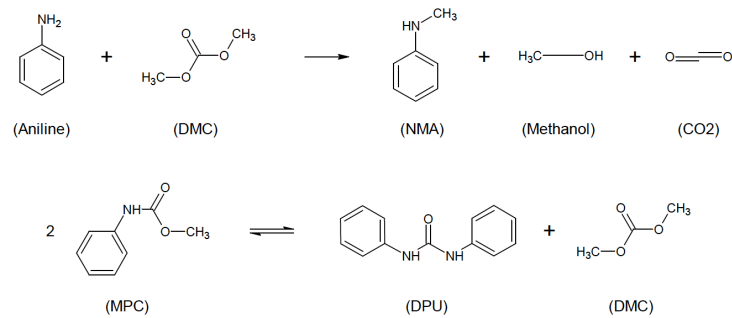


Figura 3-3: Reacción por pasos de la síntesis del MPC a partir de anilina y DMC

3.1.1.2 Reacción b: Nitrobeneno (MNB o PhNO₂) con CO y metanol

Si se hace reaccionar el nitrobeneno con el monóxido de carbono y metanol se obtendrá el MPC a partir de la reacción b) junto con dióxido de carbono. Esta reacción queda representada en la figura 3-4.

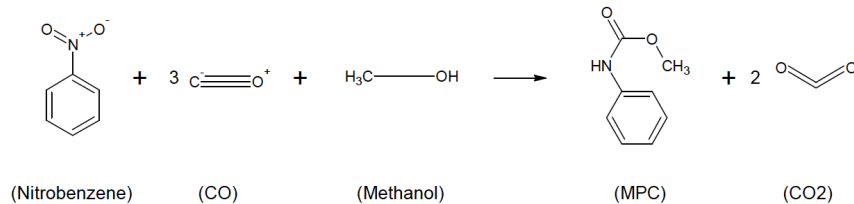


Figura 3-4: Reacción de síntesis del MPC a partir de MNB, monóxido de carbono y metanol [18]

Al igual que en la reacción a) una selección óptima del catalizador es imprescindible para que la reacción se dé en las condiciones deseadas.

Diversos estudios han determinado que los catalizadores más adecuados para esta reacción son los catalizadores de metales nobles, siendo los más empleados, el catalizador bimetalico heterogéneo de Paladio-difosfano, el catalizador homogéneo de Renio incluso también puede utilizarse ácidos de Lewis. En la tabla 3-2 se recogen los resultados de la reacción catalítica de nitrobeneno empleando como catalizador el Paladio-difosfato. Los datos representados en dicha tabla se han obtenido a partir del desarrollo de la reacción a las condiciones de: relación Pd (OAc)₂/soporte/ nitrobeneno de 0,05/0,075/2,24 mmol en 25 ml de metanol a 110°C bajo una presión de 50 bar y un tiempo de residencia de 4h.

Tabla 3-2: Múltiples soportes para el catalizador Paladio-difosfato [14]

Entry	Ligand	PhNO ₂	PhNH ₂	DPU ^[b]	MPC	Azo	Azoxy	Σ ₀	DMC	DMO	MF	H ₂ O ^[c]
1	L3X	8.1	8.3	0.8	5.3	0.1	0.4	24.3	4.2	3.1	0.2	3.4
2	oMeOL3X	0.6	5.7	3.1	11.6	0.1	0.1	24.5	0.4	0.4	1.1	0.7
3	L4X	11.8	1.9	0.5	0.5	0.1	4.5	24.4	2.3	5.9	0.2	10.0
4	oMeOL4X	2.4	10.5	1.9	5.6	0.5	0.6	24.5	2.1	7.3	0.6	8.7

Se puede observar en la tabla 3-2 que, en el caso de emplear los soportes referidos a las entradas 2 y 3, se obtiene un alto contenido en MPC, alcanzando un rendimiento superior al 90% de MNB.

El soporte óptimo es el indicado en la entrada 2 debido a que además de su alto rendimiento se obtiene menor producción del resto de subproductos.

El empleo de un catalizador adecuado es tan importante debido a que de la reacción se obtienen unos productos generales y otros particulares dependiendo del catalizador empleado. Este suceso queda representado en la *figura 3-5*. [14]

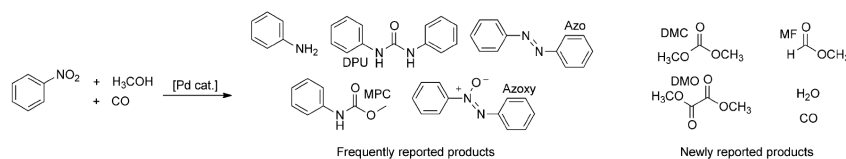


Figura 3-5: Reacción de síntesis de MPC empleando un catalizador de Paladio-difosfano [16]

De esta forma se observa en la figura superior que el MPC es uno de los productos generales obtenidos a partir de la reacción. En cambio, el DMC o DMO son productos particulares obtenidos con el catalizador de Paladio.

Estos catalizadores son costosos lo que supone un inconveniente a la hora de emplear dicha ruta. Además, se requiere monóxido de carbono en exceso, lo que da lugar a que en la salida del reactor se tenga una mezcla de monóxido de carbono sin reaccionar junto con dióxido de carbono. Debido a esto el coste del proceso aumenta ya que la separación de ambos compuestos es muy costosa.

Por estas razones esta reacción no es tan atractivo como es el caso de la reacción a).

3.1.1.3 Reacción c: Anilina con CO y metanol

La tercera reacción consta de la carbonilación oxidativa de la anilina, la cual se encuentra representada en la *figura 3-6*.

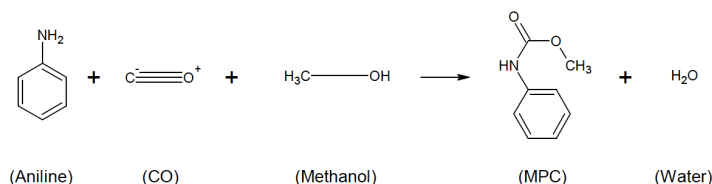


Figura 3-6: Reacción de síntesis del MPC a partir de la carbonilación de la anilina

En esta reacción tiene lugar la producción del MPC y agua a partir de hacer reaccionar anilina, CO y metanol en presencia de oxígeno.

Al igual que la reacción b) los catalizadores de metales nobles como el paladio y renio son los más adecuados para esta reacción.

Pero tiene como desventaja tanto la aplicación de catalizadores costosos, como la presencia de oxígeno durante la reacción. Esto último causa peligro de explosión y por tanto requiere mayor inversión en la seguridad de la operación.

Todas estas desventajas hacen que la aplicación de esta reacción no sea rentable.

3.1.1.4 Reacción d: Fenilurea y metanol

Como última posible reacción para la producción de MPC se presenta la reacción de la fenilurea con el metanol. Se trata una reacción en la que no solo se produce MPC, sino que también se obtendrán subproductos como anilina, metil carbamato y N-metil anilina.

Las reacciones tienen lugar como se representa en la *figura 3-7*.

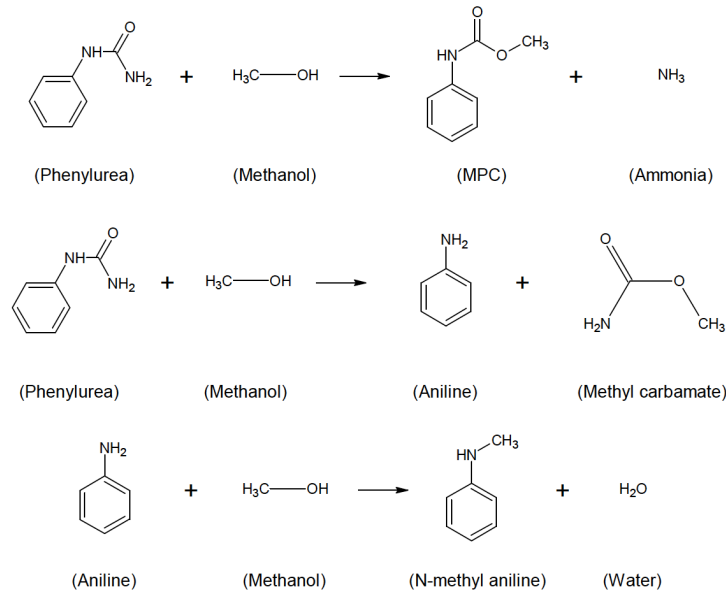


Figura 3-7: Reacción por pasos de la síntesis del MPC a partir de fenilurea y metanol [18]

Esta reacción fue estudiada para un conjunto de catalizadores recogidos en la *tabla 3-3* junto con los efectos de cada uno sobre la selectividad, rendimiento, etc.

Tabla 3-3: Posibles catalizadores a emplear en la síntesis del MPC en la reacción d [13]

Synthesis of MPC in the presence of different catalysts						
Catalyst	Phenyl urea conversion (%)	MPC selectivity (%)	MPC yield (%)	Aniline selectivity (%)	Methyl carbamate selectivity (%)	N-methyl aniline selectivity (%)
–	76.21	63.68	48.53	35.75	29.56	0.57
P-PbO ^a	95.21	84.75	80.63	14.51	11.32	0.64
Pb ₃ O ₄	83.63	74.42	62.24	24.88	19.51	0.72
PbO	86.62	79.45	68.82	19.72	17.85	0.83
ZnCl ₂	86.01	45.81	39.40	56.24	49.56	4.36
FeCl ₃	91.79	62.64	57.50	34.71	31.25	2.65
KOH	79.36	66.31	52.62	33.05	30.44	0.64

En la *tabla 3-3* se observa que el catalizador más adecuado es el catalizador homogéneo de óxido de plomo (PbO). Dicho catalizador optimiza la selectividad de la fenilurea a MPC hasta un 85% con una temperatura de 140°C y un tiempo de residencia de la reacción de 4 horas.

La relación molar de alimentación deseada entre fenilurea y metanol es de 1:40 además se especifica que la mejor relación másica entre catalizador y fenilurea es 1:12.

Respecto a la reacción a) tiene la ventaja de que al no intervenir el DMC, el proceso de separación es más simple. Esto se debe a que el DMC a estas temperaturas tiende a formar un azeótropo que dificulta dicha separación.

Para que esta ruta sea rentable es necesario que el catalizador sea recuperado para poder reutilizarlo en el proceso, pero no se conoce un método óptimo para la recuperación de este

catalizador. Por lo que se deduce que este método no es rentable hasta que no se halle la forma de realizar esta recuperación [13].

Por tanto, tras el desarrollo de cada una de las posibles reacciones de la primera etapa de la alternativa 1, se puede determinar que la reacción a), es la que muestra los mejores resultados. Esto hace que de las presentadas sea la que más probabilidad tiene de ser empleada industrialmente.

3.1.2 Etapa 2: Producción de MDC

Tras obtener el MPC, el siguiente objetivo es la producción de MDC. Para ello se hace reaccionar el MPC con un formaldehído logrando así la generación de MDC, *figura 3-8*.

El reactivo que se emplea junto al MPC es un formaldehído debido a que proporciona el mayor rendimiento para la obtención del MDC.

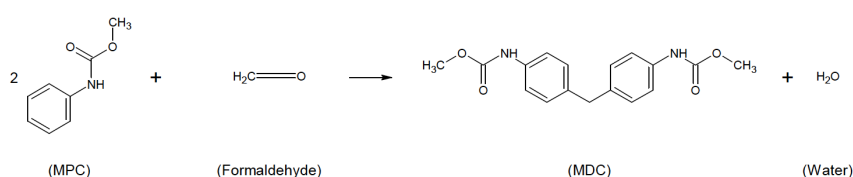


Figura 3-8: Reacción de síntesis del MDC [13]

Se trata de una reacción exotérmica, la cual tiene lugar en presencia de un catalizador ácido donde el MPC es generalmente disuelto en un disolvente adecuado. Para la selección de este disolvente se han realizado diferentes experiencias a diferentes condiciones, donde todas han dado lugar a buenos resultados.

De este estudio se concluye que el catalizador óptimo es el $ZnCl_2/Ac$ el cual proporciona un rendimiento de hasta el 98%.

Se trata de un catalizador soportado, con el cual se emplea como disolvente el nitrobenzono (MNB). En estas condiciones la ratio másica es de 1:1 y la reacción tiene lugar en fase líquida.

El inconveniente presente en esta reacción de síntesis del MDC es que el MDC no se obtiene como producto único, si no que le acompañan múltiples compuestos con enlaces metilen-amino que son muy difíciles de separar. También de esta reacción se obtiene un precursor del MDC el cual tiene la estructura que se representa en la *figura 3-9*.

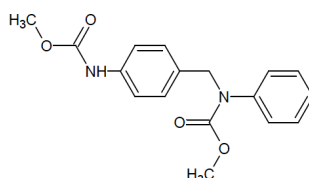


Figura 3-9: Precursor del MDC [18]

El proceso de separación del MDC es un método complejo, siendo el más empleado la destilación y posteriormente cristalización empleando en esta última el metanol como disolvente.

En la destilación se separa el disolvente (Nitrobenzono) y de la cristalización se pretende obtener el MDC. Pero en esta última puede dar lugar a pérdidas del MDC, para evitarlo se realiza en etapas.

Finalmente, tras la descripción de las dos primeras etapas de esta alternativa el proceso de forma general quedará definido como se muestra en la *figura 3-10*. Donde se incluye la tercera y última etapa común para ambos procesos que se explicará más adelante.

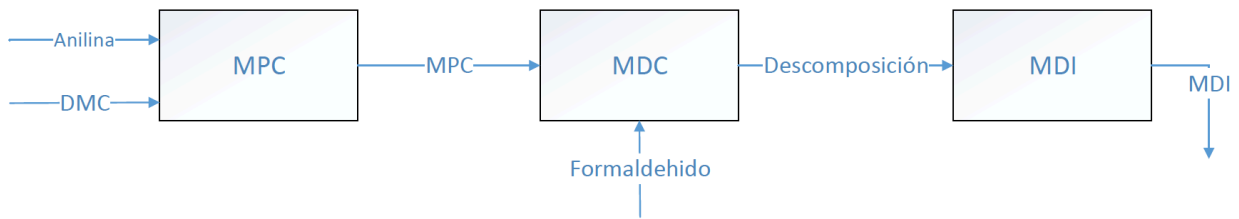


Figura 3-10: Diagrama de bloques de la alternativa 1

3.2 Alternativa 2

3.2.1 Etapa 1: Producción de MDA

La alternativa 2 tiene como primera etapa la producción de MDA por el método tradicional de la obtención del MDI explicado con anterioridad, es decir, a partir de formaldehído, ácido clorhídrico y anilina.

3.2.2 Etapa 2: Producción de MDC

Una vez obtenido el MDA, se prosigue con la producción de MDC, la cual se basa en hacer reaccionar el MDA con el DMC o el MC (metil carbamato) para así obtener el MDC junto con subproductos como metanol o amoníaco. Estas reacciones quedan representadas en la figura 3-11.

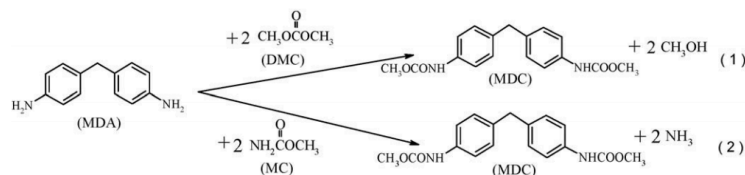


Figura 3-11: Reacciones de síntesis del MDC a partir del MDA [20]

La principal ventaja es el uso de MDA como reactivo, ya que se trata de una de las materias primas del proceso para la producción de MDI empleado en la actualidad. Por tanto, el proceso de obtención del MDA está totalmente definido y optimizado.

A pesar de que ambas reacciones comparten un reactivo y un producto, las especificaciones necesarias para que se lleven a cabo son muy diferentes, por ello se hará una descripción de cada una de ellas.

3.2.2.1 Reacción de MDA y DMC

Esta opción es la reacción de metoxi carbonilación más desarrollada actualmente. Se trata de una reacción catalítica endotérmica, en la cual se pueden emplear catalizadores de Pb y Zn, siendo este último el más empleado ya que proporciona mejores resultados. En la tabla 3-4 se recogen algunas de las características de la reacción al emplear diferentes catalizadores.

A partir de esta tabla se determina que el mejor catalizador es el correspondiente a la entrada 3, el cual alcanza una conversión máxima de MDA del 100%.

Tabla 3-4: Características de la reacción para diferentes catalizadores [19]

Entry	Catalyst	Temperature (°C)	MDA conversion (%)	MAC yield (%)	MDC yield (%)	Others (%)
1	None	170	3.8	0	0	3.8
2	CA/SBA-15-10	170	2.2	0.4	0	1.8
3	ZC/SBA-15-10	170	100.0	6.8	86.5	6.7
4	ZC/SBA-15-20	170	99.1	7.5	87.3	4.3
5	ZnAPO-5	170	4.3	0	0	4.3
6	ZnO/SBA-15	170	4.1	0	0	4.1
7	ZC/SBA-15-10	130	31.6	30.4	0	1.2
8	ZC/SBA-15-10	150	75.2	46.9	23.6	4.7
9	ZC/SBA-15-10	180	100.0	4.4	87.8	7.8

Esta conversión se alcanza con una ratio molar entre MDA y DMC de 1:21 a temperaturas de 170°C y con tiempos de residencia de reacción de 4h.

3.2.2.1.1 Cinética de la reacción

Una vez seleccionado el catalizador se ha analizado como evoluciona la conversión de cada uno de los compuestos en las reacciones en caso de que este sea reutilizado, *figura 3-12*.

El catalizador fue examinado tras cada ciclo, separándolo por filtración de la reacción, lavado con etanol y finalmente secado a 80°C durante 12 horas [19].

Como se observa en la *figura 3-12*, el catalizador se puede reutilizar por 5 ciclos sin disminución aparente de su actividad. De esto se puede deducir que la lixiviación de zinc durante la reacción es despreciable por lo que el catalizador posee una buena estabilidad contra la lixiviación de especies activas.

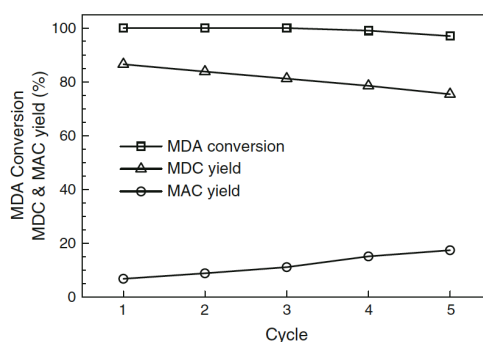


Figura 3-12: Conversión en función de los ciclos de utilización [19]

Al ser reacción endotérmica la conversión aumenta con la temperatura de reacción, por tanto, a una temperatura por debajo de 150°C la reacción produce MAC (metilo-4-aminobencil fenilcarbamato), la cual queda representada en la *figura 3-13*.

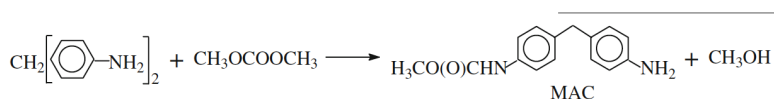


Figura 3-13: Reacción de producción de MAC [19]

En la *figura 3-14* se observan los efectos del tiempo de residencia de reacción sobre el MDA y el MDC junto con el reactivo principal.

Como se observa, el contenido de MDA al principio aumenta con el tiempo hasta llegar a unos 45 min, desde entonces decrece hasta alcanzar un valor prácticamente nulo. En cambio, el MDC

aumenta exponencialmente con el transcurso del tiempo de reacción hasta alcanzar un valor estable a unas 4h de reacción.

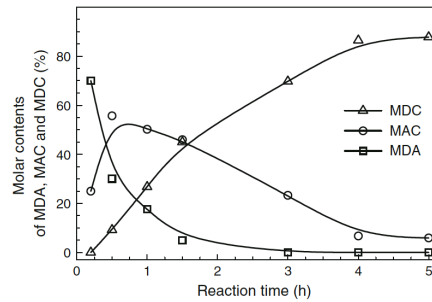


Figura 3-14: Evolución de los componentes con el tiempo de residencia de reacción [19]

Por tanto, de las evoluciones de MDC y MAC se puede deducir que ambas reacciones tienen lugar de forma consecutivas, tal y como se representan en la figura 3-15.

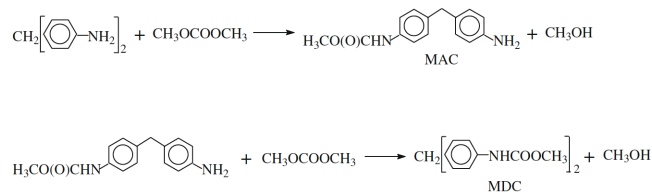


Figura 3-15: Reacciones en cadena para la producción del MDC [19]

Como se observa la ratio molar es bajo por lo que se necesita un alto exceso de DMC, lo que supone una gran recirculación de este compuesto en el proceso.

Además, este exceso de DMC dificulta la separación, ya que se emplea metanol como disolvente para la cristalización del MDC y el metanol y MDC son azeótropos. Por tanto, supone un alto gasto de energía lo que hace que esta opción todavía no sea adecuada para su aplicación industrial.

3.2.2.2 Reacción de MDA y MC

Al igual que en la reacción del apartado anterior, se trata de una reacción catalítica en la cual el MDC es producido a partir de un producto intermedio MMC (Mono-carbamato metil-4-(4-aminobencil) fenilcarbamato). Estas reacciones quedan representadas en la figura 3-16.

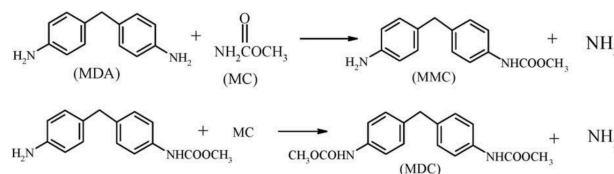


Figura 3-16: Reacciones en cadena para la producción de MDC

Como reacción catalítica, la selección de un catalizador óptimo es imprescindible. En este caso se pueden emplear catalizadores tanto con base de plomo como de zinc. Los efectos de algunos de ellos quedan recogidos en la tabla 3-5.

Tabla 3-5: Efectos sobre la reacción de algunos catalizadores [20]

Entry	Catalyst	Conversion of MDA (%)	Yield ^a of MDC (%)	Selectivity ^a (%)		
				MDC	MMC	Others ^b
1	None	~100	51.4	51.4	4.3	44.3
2	ZnCl ₂	99.4	35.1	35.3	6.0	58.7
3	Zn(OAc) ₂	99.3	27.3	37.5	9.5	53.0
4	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	85.7	13.0	15.2	8.9	75.9
5	ZnO	99.7	28.5	28.6	7.3	64.1
6	NaOCH ₃	96.3	43.4	45.1	5.5	49.4
7	Al ₂ O ₃	99.9	60.0	60.1	4.2	35.6
8	Pb(OAc) ₂	99.9	74.5	74.6	5.6	19.8
9	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O	99.6	76.9	77.2	3.8	19.0
10	P-PbO	~100	79.9	79.9	6.0	14.1
11	PbO ₂	99.2	72.3	72.8	6.4	20.8
12	PbO	99.9	66.9	66.9	1.3	31.8
13	Pb(CO ₃) ₂ ·Pb(OH) ₂	99.9	67.1	67.2	3.6	29.2

En la tabla superior se puede observar que en general, todos los catalizadores recogidos alcanzan conversiones altas, pero el que proporciona tanto conversión como rendimiento elevado es el catalizador de la entrada 10. El cual, alcanza una conversión del torno al 100% y un rendimiento del 79,9%. Para ello es necesario una ratio molar MC: MDA de 6:1, a unos 420K y con un tiempo de residencia de reacción de 3h.

3.2.2.2.1 Cinética de la reacción

Los efectos de la temperatura sobre las reacciones se representan en la *figura 3-17*, en la cual se aprecia que la conversión del MDA es baja por debajo de 403K siendo el producto intermedio el principal producido. Pero a partir de los 403K la conversión del MDA aumenta hasta el 97,3%.

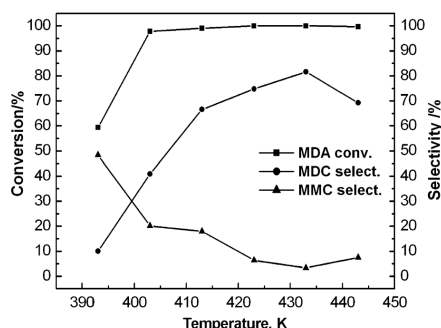


Figura 3-17: Evolución de diferentes componentes en función de la temperatura [20]

A los 433K la conversión del MDA es de casi el 100% y la selectividad alcanza un valor de 81,6%, esto indica que el incremento de temperatura favorece la conversión del MMC para producir MDC [20].

Si la temperatura supera los 433K la selectividad del MDC decrece ya que tiene lugar la dimerización de aminas aromáticas. Por ello se concluye que la temperatura óptima es 430K.

Respecto al comportamiento de la conversión y selectividad en función al tiempo de residencia de reacción, representado en la *figura 3-18*, se determina que en general ambos parámetros se mantienen prácticamente constantes y muy cercanos a 100% en un tiempo máximo de 4 horas. [20]

Inicialmente con un tiempo de 0,4 horas, la conversión se encuentra más cercano al 100%, mientras que la selectividad del MDC es solo del 57,8%. Estos parámetros aumentan con el tiempo hasta llegar a un máximo de 81,6% a las 3 horas.

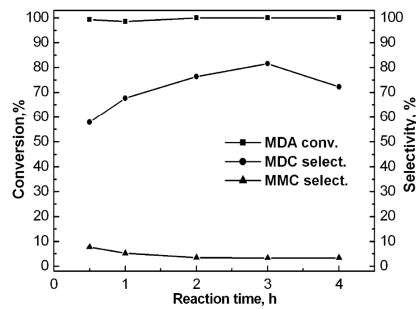


Figura 3-18: Evolución de diferentes componentes con el tiempo de residencia de reacción [20]

A medida que aumenta el tiempo de residencia a partir de las 3 horas, la selectividad del MDC decrece debido a las reacciones de indeseadas de dimerización.

Por último, se recoge en la figura 3-19, cómo evolucionan la conversión y selectividad con el contenido de catalizador. Se observa que la conversión del MDA es independiente y que se alcanza la conversión completa bajo las condiciones seleccionadas.

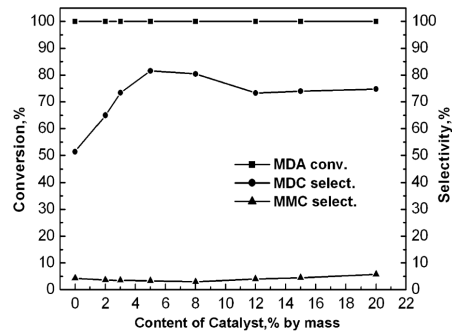


Figura 3-19: Selectividad y conversión según la cantidad del catalizador (%masa) [20]

La selectividad del MMC al principio tiende a disminuir hasta el 8% de catalizador donde, a partir de este, alcanza una tendencia al alza.

Mientras que la selectividad del MDC crece claramente al principio con el contenido de catalizador alcanza un máximo con una cantidad del catalizador del entorno al 5%.

Sin embargo, cuando es superior al 8% la selectividad del MDC decrece hasta hacerse constante al 12% de catalizador.

El catalizador con los reactivos forma un sistema homogéneo ya que el contenido de catalizador no afecta a la actividad significativamente, lo que indica que el transporte másico es casi despreciable. [20]

La disminución de la selectividad del MDC podría estar relacionada con la concentración de catalizador por tanto el mejor contenido de catalizador P-PbO es de aproximadamente 5% en masa.

En esta opción al no emplear DMC evita la presencia de este compuesto junto con el metanol facilitando así su separación por destilación. De esta forma se reduce considerablemente los costes energéticos.

A pesar de que los resultados de esta opción son muy prometedores la tecnología no está ampliamente investigada y el rendimiento de la síntesis de MDC por condensación es aún mejor.

Esto hace que la carbonilación del MDA no sea la opción más empleada, pero si la más recomendable de emplear ya que la reducción de costes energéticos es considerable.

Tras el desarrollo de las dos primeras etapas de la alternativa 2, se incluye un diagrama de bloques del proceso para su mayor definición previa. Al igual que el diagrama de la alternativa 1, en la *figura 3-20* se representan las tres etapas del proceso siendo esta última explicada en el siguiente apartado.

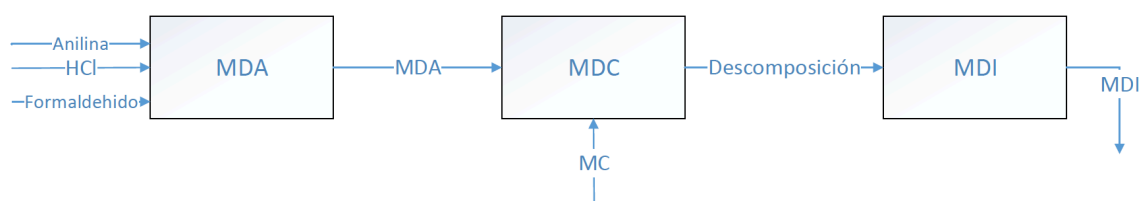


Figura 3-20: Diagrama de bloques de la alternativa 2

3.3 Etapa 3, común para ambas alternativas: producción de MDI

Una vez obtenido el MDC por alguna de las alternativas anteriormente desarrolladas, se prosigue con la última etapa del proceso: producción de MDI. Se trata de una etapa común para ambas alternativas.

El producto final se obtiene a partir de la descomposición térmica del MDC la cual queda representada en la *figura 3-21*. En esta reacción se produce MDI crudo, es decir un conjunto de todos los isómeros del MDI incluyendo el PMDI.

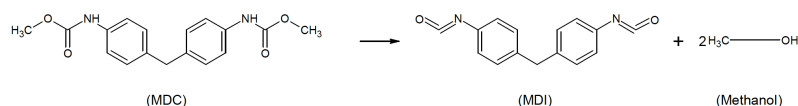


Figura 3-21: Reacción de síntesis del MDI sin fosgeno [18]

Se trata de una reacción endotérmica altamente reversible. Debido a la alta reactividad del grupo -NCO en una molécula de MDI, pueden ocurrir varias reacciones secundarias de manera inevitable. Estas reacciones darán lugar a subproductos como son el isómero 2,4 de MDI, el isocianato de trienal metileno y algunos derivados.

Por tanto, para que evitar que estas reacciones tengan lugar, es necesario tomar algunas medidas como trabajar a vacío añadiendo solvente inerte en el sistema de reacción y retirando los productos tan rápido como se pueda. Esta última medida es muy importante debido a que el MDI tiende a reaccionar con otros compuestos.

La formación de estos subproductos no solo afecta al rendimiento de la reacción, sino que también afecta a la pureza del MDI resultante.

El MDI puro obtenido a partir de la ruta tradicional contiene un contenido del isómero 4,4 del 98-97%, el cual se puede destilar para obtener un producto de mayor pureza. Como los subproductos obtenidos a partir de la ruta convencional y las rutas sin el empleo de fosgeno son parecidos, la separación por destilación será similar.[18]

Los métodos de descomposición del MDC que se puede emplear son:

3.3.1 Descomposición térmica

El MDC sólido es disuelto en un disolvente tal como el metanol anhidro, tetrahidrofurano (THF) o ciclobutilsulfona (CBS) para así alimentarlo continuamente en el sistema.

Dado que la reacción tiene lugar a altas temperaturas, el punto de ebullición de este disolvente debe de ser al menos de 150 °C. Por ello el disolvente más recomendable de los indicados anteriormente es el CBS.

En cambio, este disolvente es caro, por lo que una alternativa muy empleada es la aplicación de un solvente con alto punto de ebullición o mezcla de dos disolventes más económicos con distintos puntos de ebullición, uno alto y otro bajo. Es el caso del THF escogido como disolvente con punto de ebullición bajo, mientras que el nitrobenzono, metilbenzono o cloro benzono se eligen como disolvente con alto punto de ebullición.

La solución se introduce por la parte superior del reactor la cual alcanza una temperatura de 280°C con una presión de 0,027 bar, aunque también se puede operar a presión atmosférica o por encima de la atmosférica. [21]

Para impulsar el equilibrio de la reacción de descomposición en el reactor, los reactivos se ponen en contacto con un agente de stripping y un portador térmico para así eliminar el metanol y el calor adicional de la reacción. El metanol junto con el agente de stripping salen por la parte superior del reactor y la solución de MDI se extrae por la parte inferior.

Próximamente el solvente es eliminado de la solución y por último para alcanzar mayor pureza del MDI se puede aplicar un proceso de destilación.

3.3.2 Descomposición catalítica

En este segundo método el proceso de obtención del MDI es prácticamente el mismo, solo que este caso, al tratarse de una reaccion fase gas se emplean presiones más bajas que en la descomposición térmica.

La reacción endotérmica tendrá lugar en un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) con altos tiempos de residencia de reacción en comparación con el reactor en contra corriente.

De la *figura 3-22*, en la que se representa como afectan algunos catalizadores a la reacción, se puede apreciar que los catalizadores de zinc en polvo y acetato de zinc son los que alcanzan el mayor rendimiento. Por tanto, en la descomposición catalítica se emplearán catalizadores con base de zinc.

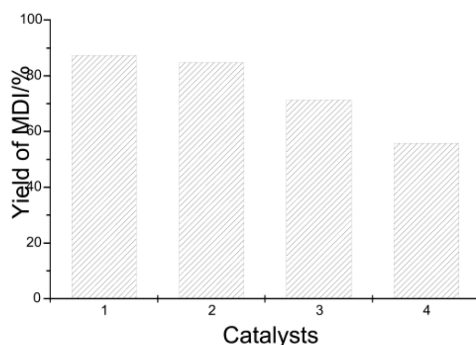


Figura 3-22: Tipo de catalizador VS rendimiento de la reacción: (1) catalizador de Zinc en polvo, (2) catalizador de acetato de Zinc, (3) catalizador de aluminio en polvo, (4) catalizador de acetato de uranio [21]

3.3.3 Comparación de ambos métodos

Una vez desarrollados los métodos, se ha realizado una comparación entre ambos como se representa en la *tabla 3-6*. En la cual se recoge como varían las características de la reacción según el uso de un catalizador de Zinc con solvente de mayor punto de ebullición el nitrobenzeno o sin emplear catalizador y el solvente con alto punto de ebullición el diclobenceno.

El método numero 1 corresponde a la descomposición catalítica y el método número 2 corresponde a la descomposición térmica.

Tabla 3-6: Características de la reacción de descomposición para diferentes condiciones [18]

	1	2	Combination
Catalyst	Zn/Ac	None	Zn/Ac
Solvent	Nitrobenzene	Dichlorobenzene	Nitrobenzene
Heat carrier	DOS	N2	N2
MDC:Heat carrier (mass)		1:1.5	1:1.5
MDI selectivity	90%	90%	90%
MDC conversion	100%	100%	100%
MDC:solvent (mass)	1:8	1:9	1:4
Reactor	CSTR	Counter Current	Counter Current
Temp (°C)	280	280	280
Pressure (bar)	0.03	8-15	15
Phase	Gas	Liquid	Liquid
Reaction time (min)	1-10	1	1
Source	3, 54	10	

De tal forma, se observa que en ambas opciones presentadas se llega a una selectividad de un 90%, por lo que el siguiente parámetro que tomará una gran importancia será la conversión del MDC debido a la tendencia de dar lugar a reacciones secundarias. Como en estos estudios los rendimientos son del 100% estas reacciones secundarias no se llevarán a cabo.

Otro parámetro para tener en cuenta es el volumen del reactor, ya que el metanol debe ser eliminado durante la reacción para favorecer el equilibrio hacia la descomposición del DMC. Esta eliminación es más fácil si se realiza a partir de películas que se caen.

Además, al tratarse de una reacción endotérmica, en ambos métodos recogidos en la *tabla 3-6* el reactor requiere una camisa calefactora para así mantener constante la temperatura de la reacción.

Como los dos métodos dan lugar a buenos resultados, es muy habitual la combinación de ellos ya que cada uno conlleva algunos inconvenientes.

El primer método tiene lugar la reacción en fase gaseosa a baja presión por lo que requerirá un reactor de mayor tamaño y empleando como fluido calefactor el Di-n-octil sebacate (DOC) el cual es un aceite de hidrocarburos pesados. Además, el tiempo de residencia de reacción es alto en comparación con el segundo método.

En el segundo método recogido, la reacción tiene lugar en fase líquida a una presión de 15 bar y 180°C con nitrógeno fluido calefactor. El nitrógeno se trata de un componente muy volátil por lo que en estas condiciones se encontrará en fase gaseosa.

El empleo de nitrógeno como fluido calefactor es más atractivo ya que se trata de un compuesto más convencional y cuya obtención no supone altos costes de operación.

En un reactor en contracorriente el nitrógeno se introduce por la parte inferior ascendiendo hasta la parte superior del reactor proporcionando así el calor necesario a la reacción y llevándose consigo el metanol. [18]

Como se ha indicado con anterioridad, la reacción se ve favorecida por la eliminación de metanol, por ello el nitrógeno es más favorable que el DOC. Además, la velocidad de reacción es rápida con un tiempo de residencia de 1 minuto.

Como inconveniente se ha destacar que el solvente empleado es el dicloro benceno con THF, este compuesto es cancerígeno por lo que llega a la conclusión que una combinación de ambos es la mejor alternativa.

Así se da lugar a una reacción la cual presenta las características recogidas en la tercera columna de la *tabla 3-6*. Se observa que esta combinación requiere una ratio de MDC: disolvente superior a las dos alternativas propuestas para un reactor contracorriente, donde se emplea como disolvente el nitrobenzono con THF y el nitrógeno como fluido portador.

Tiene lugar la reacción en fase líquida a 15 bar y 280°C. Estas condiciones vienen establecidas según el metanol ya que al ser necesario eliminarlo este debe ser evaporado. Por lo que como se aprecia en la *figura 3-23* en la cual se representa la presión de vapor del metanol en función de la temperatura, se necesita una presión superior a 15 bar para licuar el metanol.

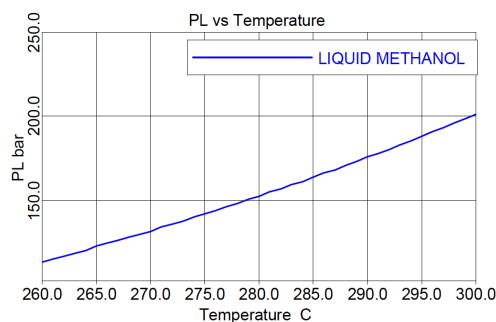


Figura 3-23: Presión de vapor del metanol VS temperatura [18]

De esta forma, el metanol será eliminado sin ningún inconveniente durante la reacción.

3.3.4 Posibles alternativas a los disolventes tradicionales

Con el objetivo de dar un enfoque más sostenible a la síntesis del MDI, se han realizado estudios en los cuales se emplean líquidos iónicos como alternativa a los disolventes tradicionales.

Los líquidos iónicos son sales que consisten en un anión orgánico y un anión inorgánico, las cuales son líquidas a temperatura ambiente. No son inflamables, constan de una baja volatilidad, baja toxicidad, altas estabilidades químicas y térmicas y además son respetuosos con el medio ambiente.

Por todo ello parecen una buena alternativa como solventes, catalizadores en reacciones químicas y en procesos de separación y fabricación como fluidos de transferencia de calor. [22]

Los líquidos iónicos más comunes son los líquidos a base de imidazol, como el cloruro férrico de 1-butil-3-metilimidazoilo (bmim) y 1-alil-3-metilimidazoilo (amim) que se emplean en el estudio de la termoquímica y otras propiedades termodinámicas.

Sus temperaturas de descomposición se encuentran entre el rango de 360°C a 424°C por tanto son de gran interés en reacciones donde se alcanza temperaturas elevadas, como el caso de la descomposición del DMC.

Estos líquidos iónicos no solo constan de ventajas, sino que también tienen algunos inconvenientes, como pueden ser: [23]

- Debido a sus bajas presiones de vapor no se puede destilar, lo que dificulta su purificación
- Caros
- Se emplean otros disolventes en su preparación
- Presenta dificultades al final de su ciclo de vida, en su reciclaje o eliminación

Por todo ello estos líquidos iónicos todavía se encuentran en estudio, pero no se descarta que en un futuro se consiga implementarlos en la actividad industrial.

3.4 Proceso de la alternativa 1

En el proceso de la producción de MDI a partir de la alternativa 1 se puede dividir en 3 secciones principales:

1. Producción y separación de MPC
2. Producción y separación de MDC
3. Producción y separación de MDI

3.4.1 Producción y separación de MPC

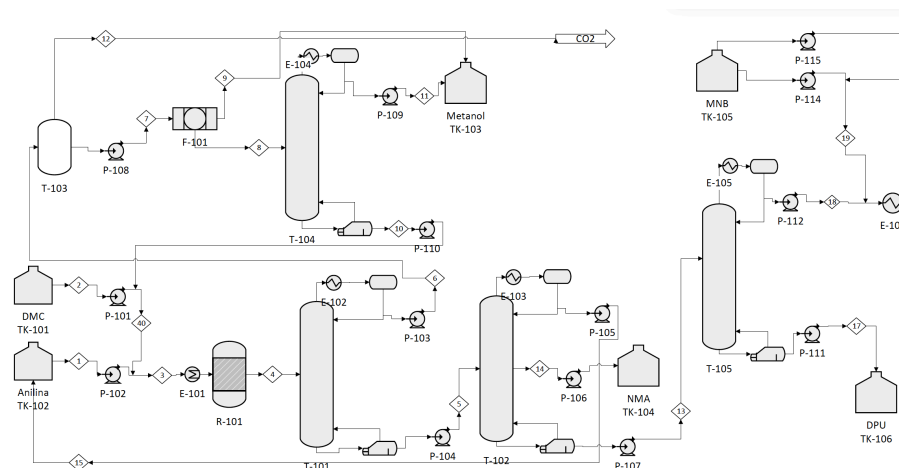


Figura 3-24: Sección 1: producción y separación de MPC

En la primera sección, se parte de materias primas como el DMC y anilina, las cuales son mezcladas e introducidas en el reactor de tipo mezcla perfecta R-101 donde tienen lugar la

síntesis del MPC a 150°C y 10 bar empleando el catalizador Zn (OAc)₂/Ac y con un tiempo de residencia de 3h.

Una vez obtenido el MPC junto con metanol, NMA, DMC sin reaccionar, anilina, DPU y CO₂, la corriente es enviada a la torre de destilación T-101, para así separar por cola los componentes pesados: MPC, anilina, NMA y DPU y por cabeza los componentes ligeros: Metanol, DMC y CO₂.

La corriente de cabeza se lleva a una torre de separación a vacío, donde se separa el CO₂ del DMC y metanol. El CO₂ es enviado a la atmosfera y el DMC con metanol se dirigen a la zona de separación. La separación de estos compuestos es compleja ya que a partir de la destilación tradicional dan lugar a azeótropos.

En la *figura 3-25* se representa la formación de los azeótropos a distintas presiones.

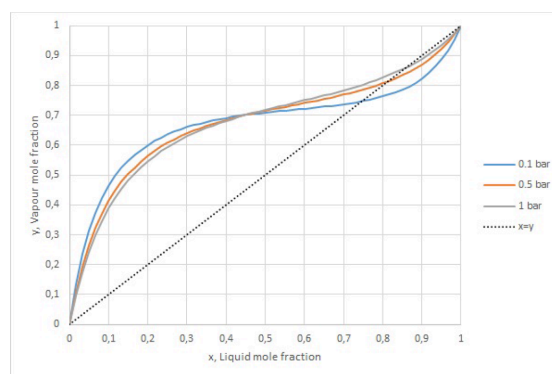


Figura 3-25: Azeótropo de DMC y metanol [28]

Se trata de dos componentes muy difíciles de separar, por tanto, la destilación tradicional no se puede emplear. Existen diferentes técnicas:

- Destilación por presión: se basa en la variación del punto donde se produce el azeótropo variando la presión. Se trata de una técnica difícil y costosa ya que es necesario altas variaciones de presiones.
- Destilación extractiva: el principio de esta técnica es bastante simple gracias a la presencia del solvente. El metanol se puede separar en la primera columna, luego el DMC se separa del fenol empleado como solvente en la segunda columna y el disolvente se recicla.
- Pervaporación por membrana polimérica: esta técnica permite la separación de compuestos de una mezcla líquida a partir de una membrana densa.

La pervaporación no separa los compuestos por equilibrio químico, sino por cinética. De esta forma se puede separar fácilmente los compuestos de la mezcla azeotrópica.

Como se observa en la *figura 3-26* un compuesto se impregna rápidamente a través de la membrana, mientras que el otro compuesto pasa a través de ella de forma más lenta.

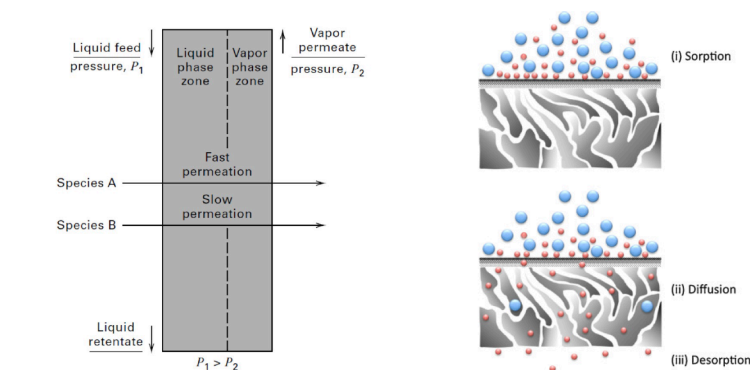


Figura 3-26: Pervaporación [28]

Debido al vacío aplicado en la parte del permeado, el líquido se evapora, por ello el diagrama habitual de un proceso de permeado es el representado en la figura 3-27.

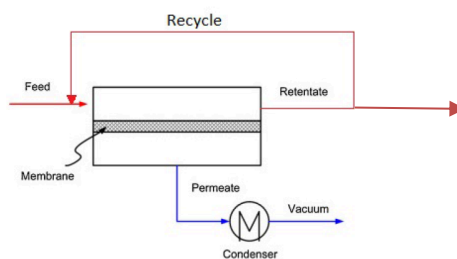


Figura 3-27: Diagrama de la pervaporación [28]

La corriente de alimentación se divide en dos partes, una parte queda retenida por la membrana y el permeado, pasa a través de la membrana. La corriente que queda retenida es extraída del equipo. También existe la opción de ser una parte recirculada para así aumentar el porcentaje de recuperación de metanol.

Este permeado es condensado para así obtener una solución líquida.

En la tabla 3-7 se recogen los consumos de vapor y agua para cada una de las técnicas al igual que el porcentaje de recuperación de metanol.

Tabla 3-7: Comparación de distintas técnicas de separación

	Destilación básica	Destilación por presión	Pervaporación
Recuperación de metanol	39%	41%	43%
Vapor (kg vapor/kg meta)	2,1	3,76	1,12
Agua de refrigeración (kgH₂O/kg meta)	33,68	78,20	19,51

Como se observa en la tabla superior, con la pervaporación se recupera un 2% más de metanol y además el consumo de vapor es mucho menor respecto a las destilaciones.

Este porcentaje de recuperación se alcanza empleando la membrana PDMS con la corriente de paso a 40°C y con un 70-72% de metanol. Siendo este el caso del proceso que se está

describiendo ya que la conversión de la reacción es tan alta que el metanol en la corriente de salida alcanzará una alta concentración.

Entonces la corriente compuesta por DMC y metanol se hace pasar por la membrana densa indicada anteriormente. En este proceso de pervaporación el metanol permea por la membrana, y el DMC junto con parte de metanol que queda retenido se envía a la torre T-104 donde es separado. La recirculación no se ha empleado en el proceso ya que los datos recogidos en la *tabla 3-7* corresponden al proceso sin recirculación.

La corriente de permeado compuesta principalmente por metanol es conducida al tanque de metanol (TK-103) y la corriente 8 compuesta por MDC y el metanol que no ha atravesado la membrana se introduce en una torre de destilación en la cual se obtiene metanol de alta pureza y DMC. El DMC obtenido se recircula al tanque de alimentación de DMC (TK-101).

Respecto a la corriente obtenida por el fondo de la torre T-101, se dirige a dos torres de separación en serie. En la primera torre (T-102) se obtiene por la parte superior anilina que se recircula al tanque de alimentación (TK-102). También tiene lugar una extracción lateral del subproducto NMA el cual es almacenado (TK-104). Por la parte inferior se obtienen los componentes más pesados: MPC y DPU (corriente 13)

Estos componentes pesados se introducen en una segunda torre de separación (T-105) la cual se encuentra a 0,13 bar para así prevenir la descomposición del DPU. De esta torre se obtiene MPC de alta pureza por cabeza y el DPU por fondo. Este último es almacenado en el tanque TK-106

3.4.2 Producción y separación de MDC

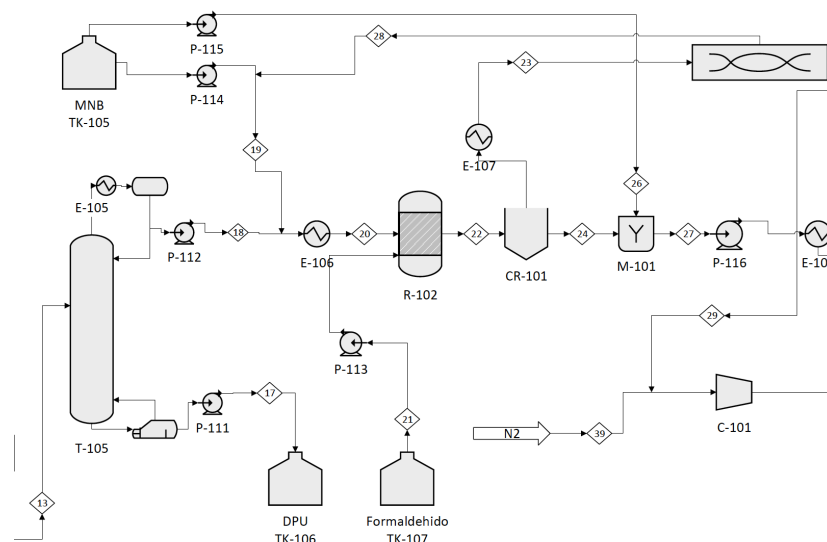


Figura 3-28: Sección 2: producción y separación de MDC

En esta sección el MDC se obtiene por la reacción de MPC disuelto en MNB con un formaldehído en presencia del catalizador $ZnCl_2/Ac$.

Para ello primero el MPC de la corriente 18 se mezcla con el MNB con una ratio másica 1:1 y esta corriente 20 de mezcla se hace pasar por un intercambiador para así alcanzar los 140°C a los que se produce la reacción.

El formaldehído se introduce al reactor tipo mezcla perfecta R-102 a 10 bar y 140°C, dichas condiciones se consiguen gracias a la bomba P-112 y al intercambiador E-106.

La corriente 22 de salida del reactor R-102, el cual opera a 140°C y 5 bar, está compuesta por MDC, H₂O, formaldehído y MPC sin reaccionar y MNB. Es enviada a un cristizador cuyas condiciones de trabajo son 0,1 bar y temperaturas por debajo de 200°C ya que a temperaturas más elevadas puede afectar a las propiedades del MDC.

En este equipo tiene lugar la cristalización del MDC, el cual será próximamente mezclado con MNB puro.

Del cristizador se obtiene una segunda corriente con el resto de los compuestos: H₂O, MNB y MPC los cuales son enviados a un decantador, en el cual gracias a la gran diferencia de densidad entre ellos se pueden separar.

Por la parte superior se obtienen los compuestos con densidades más bajas: MNB y MPC y por la parte inferior se extrae el agua residual, formaldehído y unas pérdidas de MNB del 2%.

Esta corriente 28 de MNB y MPC saliente del decantador es recirculada a la corriente 16 de entrada al intercambiador E-106.

3.4.3 Producción y separación de MDI

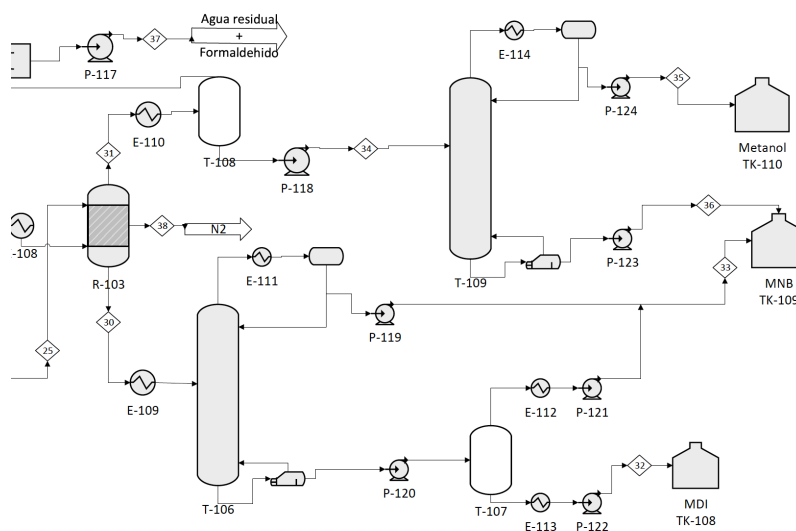


Figura 3-29: Sección 3: producción y separación de MDI

La corriente 27 compuesta por MNB y MDC se hace pasar por la bomba P-116 y el intercambiador E-108 para así introducirse en la parte superior del reactor tipo flujo pistón R-103 a las condiciones de 15 bar y 280°C.

El nitrógeno se comprime y se hace pasar por el compresor C-101 para así alcanzar las mismas condiciones que la corriente de entrada de reactivos.

Las condiciones de operación del reactor tipo flujo pistón R-103 son de 280°C, 15 bar y tiempo de residencia es de 1 min empleando el catalizador Zn/Ac con unas pérdidas del 2%.

La reacción es altamente endotérmica, de modo que el N₂ introducido por la parte inferior actúa como fluido calefactor llevándose consigo el metanol.

Por tanto, por la parte superior del reactor se extrae N₂, metanol y parte del MNB sin reaccionar y por la parte inferior se obtiene el MDI junto con algunos derivados y MNB sin reaccionar.

La corriente 31 se introduce en la torre de separación a vacío T-108, donde el nitrógeno extraído por la zona superior es recirculado y la corriente compuesta por metanol y MNB es enviada a la torre T-109 de separación para así separar metanol y MNB. Ambos corrientes de salida de la torre son recogidos en los tanques de almacenamiento TK- 109 y TK-110.

La corriente 30, la cual contiene al producto principal, es enviada a la torre de separación T-106 que opera a 0,1 bar. De donde se extrae el componente más ligero: MNB. El resto de los componentes son introducidos en la torre T-107 que opera a 0,05 bar. Las condiciones de operación de esta última torre juegan un papel muy importante en la etapa final de la obtención de MDI porque si la temperatura alcanza valores superiores a 180°C tienen lugar reacciones de MDI a productos no deseados.

De esta forma se obtiene en la corriente 32 un MDI de alta pureza recogido en el tanque TK-108 y una corriente de MNB enviada al tanque de almacenamiento junto con la corriente obtenida en la torre T-106.

3.5 Proceso de la alternativa 2

Esta segunda alternativa también se puede dividir en tres secciones de operación:

1. Producción y separación de MDA
2. Producción y separación de MDC
3. Producción y separación de MDI

3.5.1 Producción y separación de MDA

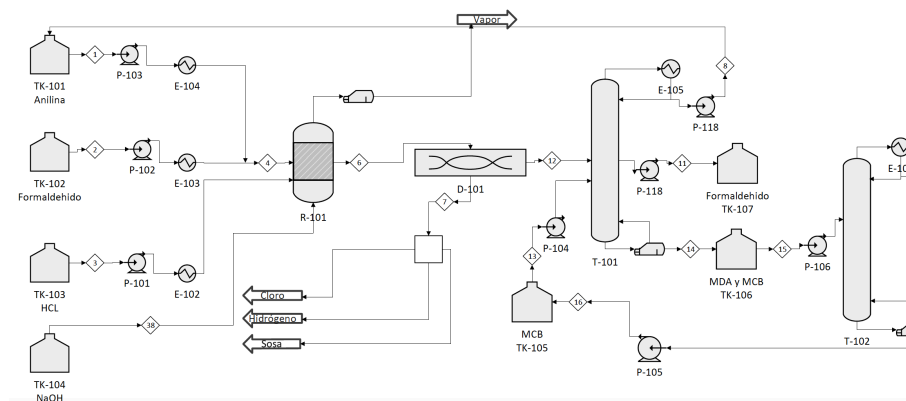


Figura 3-30: Sección 1: producción y separación de MDA

La etapa inicial de esta alternativa es la producción de MDA a partir de la reacción entre la anilina y el formaldehído a presión atmosférica, 120°C y en presencia de un catalizador ácido. La reacción tiene lugar en el reactor de tipo mezcla perfecta R-101 donde se emplea como catalizador ácido, el ácido clorhídrico al 50%, dando lugar a las siguientes reacciones representadas en la figura 3-31 a las mismas condiciones aplicadas en la tecnología actual.

El empleo como catalizador el ácido clorhídrico supone la adición de hidróxido de sodio para neutralizarlo, por ello se han realizado múltiples estudios con catalizadores de zeolitas dando lugar a buenos resultados. Estos catalizadores al no ser ácidos no necesitan el proceso de neutralización, pero aún falta comprobar la compatibilidad con las tecnologías aplicadas en el proceso.

Una vez transcurridas las 3 horas, se alimenta el reactor con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% para así lograr la neutralización del ácido clorhídrico. Lo que dará lugar a la formación de dos fases: una fase acuosa formada por la anilina y formaldehído sin reaccionar además del MDA (corriente 12) y otra fase orgánica de sosa y cloruro de sodio formado (corriente 13).

La gran cantidad de agua procedente del ácido clorhídrico, formaldehído y la producida por la propia reacción existente en el reactor, se suele eliminar mediante un evaporador rotativo.

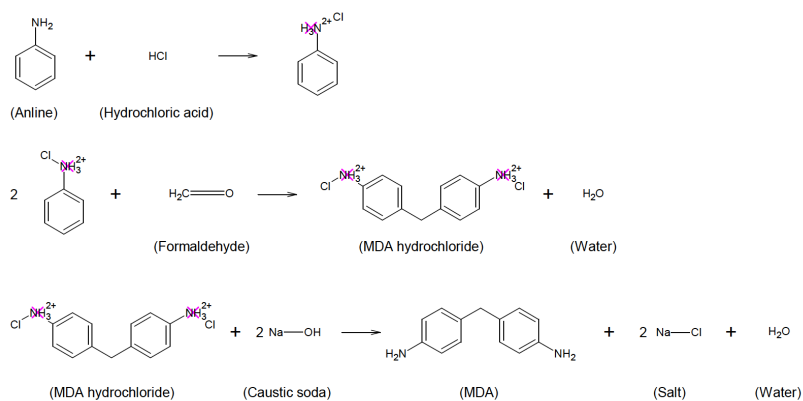


Figura 3-31: Reacciones que tienen lugar en el reactor de MDA [18]

Las fases anteriormente descritas de la corriente 6 se separan a partir de un decantador, ya que la solución MDA junto con anilina y formaldehído sin reaccionar, tiene menor densidad que la fase orgánica.

Esta corriente 12 de MDA, anilina y formaldehído se introduce en la torre de separación T-101, la cual trabaja a una presión de vacío de unos 0,4 bar. Para ayudar a la separación se incorpora a la corriente de alimentación a la columna una corriente 13 con el compuesto MCB.

De esta forma se consigue que la anilina salga por cabeza y sea recirculada al tanque de alimentación TK-101, mientras que el MDA en solución con el MCB se obtendrá por el fondo de la columna. El formaldehído introducido, gracias a al punto de ebullición tan diferente del resto de los componentes de la corriente es extraído mediante una extracción lateral (corriente 11) y finalmente almacenado en el tanque TK-107.

La fase orgánica se introducirá en la zona de oxidación electroquímica a partir de la cual se obtiene cloro, hidrógeno y sosa.

Una vez obtenido el MDA en solución con el MCB se almacena en un tanque pulmón para así tener un caudal regulado al reactor. También se emplea por si existe algún fallo en la planta, poder arreglarlo sin tener que parar todo el proceso.

Este tanque abastece a la siguiente sección de la planta, la cual se encarga de la producción de MDC.

Para esta producción, es necesario separar el MDA de la solución en la cual se encuentra. Para ello se hace pasar esta corriente por la columna T-102 en la cual se obtiene por fondo el MDA ($T_{eb}=398^{\circ}\text{C}$) y por la parte superior de la torre se extrae el MCB ($T_{eb}=131^{\circ}\text{C}$).

3.5.2 Producción y separación de MDC

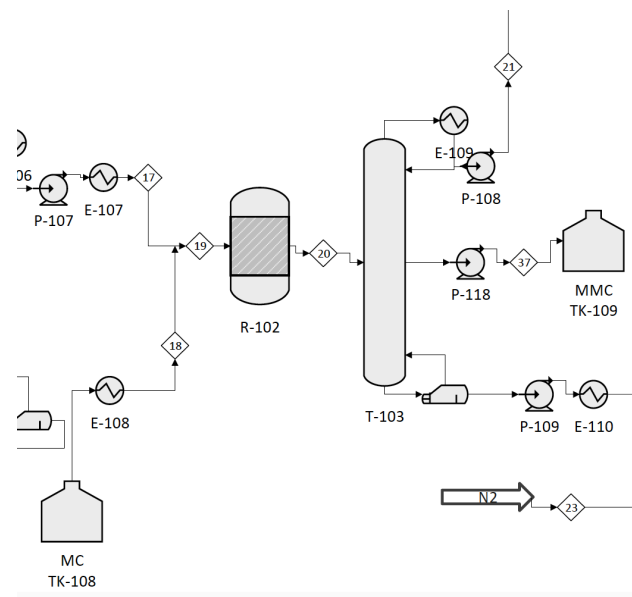


Figura 3-32: Sección 2: producción y separación de MDC

Una vez obtenido la corriente 17 de MDA de alta pureza, se introduce junto con la corriente 18 de MC en el reactor tipo mezcla perfecta R-102. Por la reacción de ambos compuestos tendrá lugar la formación de MDC. Por lo que la corriente de salida del reactor estará formada por MDC y amoníaco ya que la conversión de la reacción es del 100% a 420K, con una ratio molar MC: MDA de 6:1 y un tiempo de residencia de 3 horas.

Esta corriente 20 de salida se introduce en la torre de separación T-103 donde se obtiene por el fondo el MDC, por la zona superior la corriente 21 de amoníaco y MC y por último una extracción lateral de MMC almacenado en el tanque TK-109.

La corriente 21 compuesta por amoníaco y MC es enviada a una la torre donde se separan ambos componentes.

3.5.3 Producción y separación de MDI

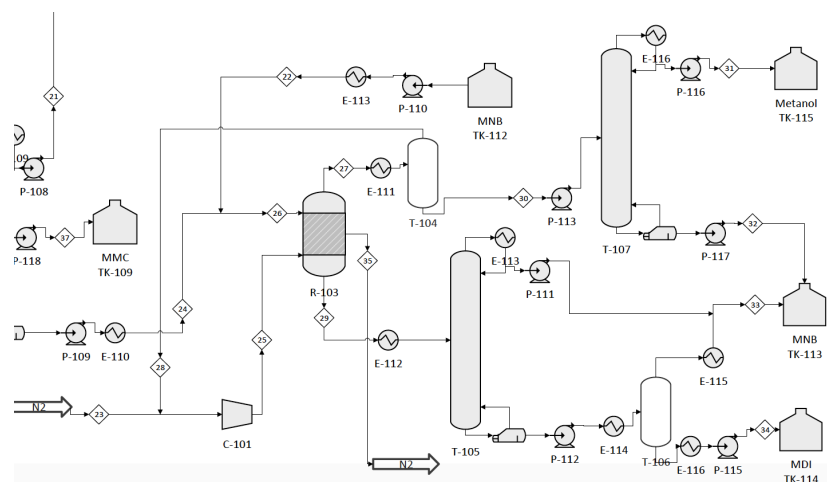


Figura 3-33: Sección 3: producción y separación de MDI

El proceso de producción y separación del MDI es común con la alternativa 1, por lo que al igual que en esa alternativa, la corriente 24 de MDC obtenida se mezcla con la corriente 22 de MNB. Esta corriente 26 de mezcla se introduce en el reactor tipo flujo pistón R-103 a 15 bar y 280°C.

Por otra parte, en el reactor también se introduce a esas mismas condiciones nitrógeno, el cual actúa como agente de stripping con el metanol. La reacción por tanto tiene lugar a las mismas condiciones que en la alternativa 1.

De esta forma, el nitrógeno junto con el metanol y parte del MNB se obtienen por la parte superior del reactor y el MDI con el resto del MNB se extrae por el fondo del reactor. Además, al igual que en la alternativa anterior también existe unas pérdidas de nitrógeno en el reactor del 2%.

Finalmente, la corriente 29 que contiene al producto, se hace pasar por dos torres de separación en serie donde se logra separar el MNB y el MDI. De esta forma se obtiene un producto de alta pureza el cual es recogido en el tanque TK-114 y una corriente de MNB que junto con la corriente de este mismo compuesto obtenida de la torre T-105 son almacenadas en el tanque TK-113.

La corriente 27 de salida del reactor, se introduce de la misma forma en dos torres de separación en serie, la primera tipo flash donde se obtiene el nitrógeno por cabeza, el cual es recirculado al proceso. En cambio, por la parte inferior se extrae MNB y metanol en una corriente 30, la cual es destilada obteniéndose una corriente de metanol y MNB de alta pureza. Por último, estas corrientes 31 y 32 son almacenadas en los tanques TK-115 y TK-113.

4 BALANCE DE MATERIA

Para la realización de los balances de ambas alternativas se ha partido de la producción de 184000 toneladas/año de MDI, considerando 8000h de trabajo por año. A partir de dichos datos se han realizado los cálculos en el sentido inverso al que tiene lugar el proceso.

Además, en ambos balances se han tomado como simplificación la separación ideal de todas las columnas.

4.1 Alternativa 1

Para el balance de materia de la alternativa 1, se ha aplicado la *ecuación 1* donde se representa que el flujo másico de entrada a un equipo es igual al flujo de salida de él.

$$\sum_{i=1}^n x_i * F_0 = \sum_{j=1}^m y_j * F$$

Ecuación 1

Donde:

- x e y: composición
- F_0 : caudal molar de entrada
- F: caudal molar de salida

Esta ecuación es empleada en cada uno de los equipos que componen el proceso, excepto en los tres reactores. En los cuales se emplea la *ecuación 2* en función de la conversión que tiene lugar en cada uno de ellos.

$$F_{i0} - F_i = F_i * X$$

Ecuación 2

Donde:

- X: conversión

Para el cálculo del reactor de síntesis de MPC se han empleado las siguientes condiciones de diseño:

- Relación en peso de alimentación al reactor es de 7:1 de DMC: Anilina
- Conversión de la anilina es del 80%
- Selectividad del MPC sobre la anilina del 98%
- Selectividad del NMA sobre la anilina del 2%
- Conversión del MPC un 4%
- Catalizador Zn (OAc)₂/Ac

En el caso del reactor de síntesis de MDC las especificaciones son las siguientes:

- Relación másica entre MNB: MPC de 1:1
- Relación másica entre Formaldehído: MPC de 1:20
- Conversión de formaldehído del 92%
- Alimentación de formaldehído disuelto en agua en un 37%
- 2% de pérdida del MNB con el agua residual

Por último, en el reactor de síntesis de MDI tiene las siguientes especificaciones:

- Relación másica entre MDC: MNB de 1:2
- Relación másica entre MDC: N₂ de 1:0,5
- Conversión de los estudios es del 99%. Se ha tomado la simplificación de considerar la conversión del 100%.
- El 5% en peso del MNB sale por la corriente de salida de cabeza del reactor
- Pérdidas del 2% de N₂

Además, como consideraciones adicionales se han tomado los pesos moleculares, recogidos en la *tabla 4-1*, para cada uno de los compuestos que intervienen:

Tabla 4-1: Pesos moleculares

Componentes	Masa molar	Componentes	Masa molar
DMC	90,078	Agua = vapor	18,015
Anilina	93,13	Metanol	32,04
NMA	107,15	MDI	250,2
DPU	212,25	MDC	314,336
Formaldehido	30,031	MPC	151,162
MNB	123,11	CO ₂	44,01

Tras implementar estas especificaciones en los cálculos del balance se han obtenido los resultados recogidos en el *Anexo III*.

En esta tabla se observa no solo el caudal másico de cada corriente del proceso, sino el caudal de cada componente en cada una de las corrientes.

Aun así, en la *tabla 4-2* se recoge un resumen de las corrientes principales de entrada y salida del proceso que proporcionan una visión general de él.

Tabla 4-2: Caudales másicos de proceso

Componentes:	Entradas (kg/h)	Salidas (kg/h)
DMC	15767,88	
Anilina	20793,53	
Formaldehido	9525,53	51,45
MNB	53806,74	1029
Nitrógeno	263,89	263,89
NMA		382,78
Dióxido de carbono		157,22
Metanol		8641,68
DPU		758,24
Agua residual		8465,32
MDI		21004,57

4.2 Alternativa 2

Del mismo modo en esta segunda alternativa también se han empleado las *ecuaciones 1 y 2* de balance de materia.

Pero en este caso las especificaciones tomadas son diferentes:

En el reactor donde tiene lugar la síntesis de MDA se han tomado las siguientes especificaciones:

- Relación másica entre Anilina: HCl de 1:0,95
- Relación másica entre Formaldehído: Anilina de 1:3 (molar)
- Conversión del 80%
- El Ácido clorhídrico empleado se encuentra en solución acuosa al 50%
- El Formaldehído empleado se encuentra en solución con agua al 50%
- El NaOH empleado se encuentra en solución acuosa al 50%
- Exceso del 10% de NaOH
- Relación másica entre MC: MCB 0,75:1
- Presión atmosférica y 120 °C
- Relación másica anilina/formaldehído: 3:1
- Relación másica anilina/ácido clorhídrico: 1:0.95
- Tiempo de residencia: 3 horas
- Conversión del 80%

Para la reacción de oxidación electroquímica que tiene lugar tras el reactor se ha considerado una conversión del 100%.

En el caso del reactor de síntesis de MDC:

- Relación másica entre MC: MDA de 6:1
- Conversión 100%
- Selectividad 81,6%

En el caso del reactor de síntesis de MDI las especificaciones son las mismas que en la alternativa 1 ya que las reacciones que tienen lugar son similares y por tanto se requieren unas mismas especificaciones. Para la realización de los cálculos de este proceso se han considerado los pesos moleculares recogidos en la *tabla 4-3*.

Tabla 4-3: Pesos moleculares

Componentes:	Peso molecular	Componentes:	Peso molecular
Anilina	93,13	Amoniaco	17,031
Formaldehído	30,031	N2	28
HCl	36,46	Metanol	32,04
MDA	198,269	MDI	250,2
Sosa	39,997	MNB	123,11
NaCl	58,44	H2	2
MCB	112,56	Cl	70,906
MC	75,0666	H2O	18,015
MDC	314,336	MMC	256,3
Amoniaco	17,031	NaOH	39,997

En este caso, los valores obtenidos al emplear estas especificaciones del proceso se encuentran recogidos en el *Anexo III*.

Al igual que se ha realizado en la primera alternativa, en la *tabla 4-4* se recogen los caudales máxicos de las principales corrientes del proceso.

Tabla 4-4: Caudales máxicos de proceso

Componentes:	Entradas (kg/h)	Salidas (kg/h)
Anilina	35929,99	16767,33
Formaldehido	7724,07	772,41
Ácido clorhídrico	68266,99	
Hidróxido de sodio	82378,55	
MC	122388,98	108364,11
Nitrógeno	13194,43	263,89
MNB	52777,71	50138,82
Vapor		97903,67
Sosa		3744,48
Cloruro sódico		54710,95
MMC		4851,80
Amoniaco		3181,94
Metanol		5379,59
MDI		21004,57

5 ANÁLISIS ECONÓMICO

Una vez caracterizados ambos procesos, se procede a realizar un análisis económico de cada uno de ellos para así estimar su viabilidad económica.

En ambas alternativas, los costes se han centrado en los reactores ya que son los equipos principales de los procesos y de los únicos que se tiene posibilidad de realizar alguna estimación económica más acertada.

Para determinar el coste de los reactores se han empleado la *ecuación 3* donde se relaciona el coste con el volumen del reactor:

$$\text{Coste (\$)} = 8 * 10^5 * V^{0,6}$$

Ecuación 3

Para obtener el volumen de cada reactor requerido en el cálculo del coste, se ha empleado la *ecuación 4*, ya que el tiempo de residencia de cada reactor es conocido por bibliografía y los caudales volumétricos de las corrientes se han obtenido a partir de la *ecuación 5*.

$$t_R = \frac{V}{Q_s}$$

Ecuación 4

Donde:

- V: volumen del reactor (m³)
- Q_s: caudal volumétrico de salida del reactor (m³/h)
- T_R: tiempo de residencia de la reacción (h)

En la *ecuación 5* se obtiene el caudal volumétrico de cada compuesto que compone la corriente de salida del reactor ya que se conocen las densidades de cada uno de ellos a las condiciones establecida por el reactor.

$$Q_s \left(\frac{m^3}{h} \right) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho_i \left(\frac{kg}{m^3} \right)} * \dot{m}_i (kg/h)$$

Ecuación 5

Donde:

- ρ_i : densidad de cada compuesto
- \dot{m} : caudal másico de cada compuesto

Tras obtener el coste de los reactores, se procederá al cálculo de los ingresos obtenidos por la venta tanto del producto principal: MDI, como de otros productos que se obtienen a lo largo de cada proceso. Así como los gastos de materias primas necesarias para llevar a cabo cada alternativa.

Los precios de estos componentes durante los años 2018-2019 quedan recogidos en la *tabla 5-1*.

Tabla 5-1: costes de materias primas y productos empleados [30-41]

Coste materias primas	\$/ton	Precio productos	\$/ton
Anilina	1000	Amoniaco	500
DMC	1050	Metanol	400
MNB	1200	MDI	2100
Formaldehido	900	NMA	1850
HCl	645	DPU	2000
MC	1500	MMC	500
Sosa caustica	300		

Finalmente se ha estimado que la inversión se amortiza linealmente durante 20 años con unos impuestos del 25% y un factor de Lang de 4,5. Además, se ha tomado la simplificación de suponer que durante los años que dura la amortización los gastos e ingresos se mantienen prácticamente constantes. Tampoco se han tenido en cuenta los costes de energéticos, de separación y personal.

5.1 Alternativa 1

En el caso de la alternativa 1, al aplicar la *ecuación 5*, se han obtenido los siguientes caudales volumétricos para las corrientes de salida de cada uno de los reactores. Cada uno de los caudales de dichas corrientes junto con el caudal total de salida quedan recogidos en la *tabla 5-2*.

Tabla 5-2: Caudales volumétricos de las corrientes de salida de los reactores

Corrientes	Reactor R-101 (m ³ /h)	Reactor R-102 (m ³ /h)	Reactor R-103 (m ³ /h)
4	165,95	-	-
22	-	99,17	-
30	-	-	80,06
31	-	-	1625,24
38	-	-	32,99
Total	165,95	99,17	1738,29

Para el cálculo de dichos caudales se han empleado las siguientes densidades representadas en la *tabla 5-3*. Cada una de ellas se han obtenido para la temperatura y presión de cada reactor a partir de densidades aproximadas. En el caso de los gases las densidades han sido obtenidas a partir del programa EES.

Tabla 5-3: Densidad de cada uno de los compuestos que componen las corrientes de salida de los reactores [28-29]

Componentes	Densidad (kg/m ³)	Componentes	Densidad (kg/m ³)
DMC	1060	Metanol	801
Anilina	1017	MDI	1203
NMA	983	MDC	1905
DPU	1292	MPC	1241
Formaldehido	732	CO ₂	14,5
MNB	1195	Agua	1000

N2	8		
-----------	---	--	--

Tras obtener los caudales de cada uno de los reactores se procedió a calcular los volúmenes de cada uno de los reactores y seguidamente su precio. Todo ello queda recogido en la *tabla 5-4*.

Tabla 5-4: Volumen de cada reactor junto a su coste

Reactor	Tiempos de residencia (horas)	Volumen(m ³)	Coste (\$/año)
R-101	3	497,84	33215538,4
R-102	4	396,66	28982917,6
R-103	0,02	28,97	6029364,71

Finalmente se realizó un cálculo de los flujos de caja para cada año, a partir de los cuales se obtuvo el el VAN para dicha alternativa. Los flujos de caja de los 20 años de amortización quedan recogidos en la *tabla 5-5*.

Tabla 5-5: Cálculo de fujo de caja

Años	1-20 (\$/año)
Ingresos	406201868
Gastos	369324609
Amortización	17056955,2
Beneficio Bruto	19820303,6
Impuestos (25%)	4955075,91
Beneficio neto	14865227,7
Amortización	17056955,2
CF	31922182,9

Con los flujos de caja indicado en la *tabla 5-5* se obtiene un VAN de -35.253.655,03 \$ es decir – 35M\$, por lo que se observa que el proceso no es rentable.

5.2 Alternativa 2

Del mismo modo que en la alternativa anterior, a partir de la *ecuación 5*, se obtienen los valores de los caudales volumétricos de las corrientes de salida de los reactores.

Tabla 5-6: Caudales volumétricos de salida de cada reactor

Corrientes	Reactor R-101 (m ³ /h)	Reactor R-102 (m ³ /h)	Reactor R-103 (m ³ /h)
6	75,94	-	-
20	-	85,62	-
27	-	-	1930,22
29	-	-	59,42
35	-	-	1466,05
Total	75,94	85,62	3455,69

En el cálculo de los caudales volumétricos se han empleado las densidades de los compuestos a las condiciones de cada reactor de la misma forma que en la alternativa 1. Estas densidades quedan recogidas en la *tabla 6-7*.

Tabla 5-7: Densidad de cada uno de los compuestos que componen las corrientes de salida de los reactores [28-29]

Componentes	Densidad(kg/m3)	Componentes	Densidad (kg/m ³)
Anilina	1017	N2	9
Formaldehido	732	Metanol	10,95
HCl	1,16	MDI	1203
MDA	1050	MNB	1195
Sosa	1200	H2	0,06167
NaCl	1154	Cl2	2,17
MCB	1110	H2O	0,55
MC	1600	MMC	1200
MDC	1905	NaOH	1500
Amoniaco	0,5231		

Con los caudales de cada uno de los reactores calculados se procedió a la obtención del volume de cada uno de ellos junto a su coste. Para ello se emplearon las *ecuaciones 3 y 4*. En la *tabla 6-8* se recogen los volúmenes de cada uno de los reactores junto a su coste.

Tabla 5-8: Volumen de cada reactor junto a su coste

Reactor	Tiempos de residencia (horas)	Volumen (m ³)	Coste (\$/año)
R-101	3	227,82	20779873,6
R-102	4	342,49	26538764,8
R-103	0,02	33,65	6595926,44

Del mismo modo que en la alternativa 1, tras obtener los costes de los reactores se procedió al cálculo de los flujos de caja, los cuales se recogen en la *tabla 6-9*.

Tabla 5-9: Cálculo de fujo de caja

Años	1-20
Ingresos	482671618
Gastos	454319473
Amortización	13533102,5
Beneficio Bruto	14819042,1
Impuestos (25%)	3704760,53
Beneficio neto	11114281,6
Amortización	13533102,5
CF	24647384,1

Finalmente, del cálculo del VAN se obtuvo un valor de -60.824.974,62 €, es decir, -60M\$. Al igual que en la alternativa 1, el proceso es claramente no rentable.

Tras la comprobación de la falta de rentabilidad de ambos procesos, se procedió a la realización de un análisis de sensibilidad. En el cual se observa como el caudal de MDI obtenido en cada alternativa afecta a la rentabilidad.

Por lo que se ha variado el caudal entre un $\pm 20\%$ obteniéndose así en VAN para cada alternativa representada en la *figura 5-1*.

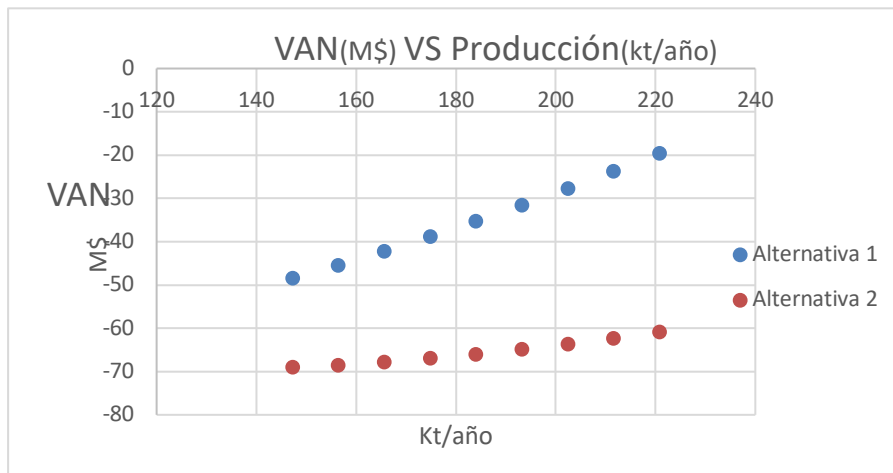


Figura 5-1: VAN en función de la producción

Como se puede observar en la *figura 5-1*, a medida que la producción aumenta, en VAN aumenta y el proceso se acerca más a la rentabilidad. Por lo tanto, aplicando economía de escala llegaría a un punto en el cual la planta si fuese rentable. Estos cálculos están basados en la suposición de que el precio del MDI se mantiene constante e igual a 2100\$/ton a lo largo del tiempo. Desde el 2001 el precio del MDI ha oscilado entre 1700\$/ton y los 2600 \$/ton por lo que es esperable que el precio del MDI se mantenga cercano al valor propuesto de 2100\$/ton usado en este análisis económico. [18] y [26].

Por ello se va a verificar la sensibilidad del proyecto ante la variable principal, el precio del MDI. Se analizará como varía el VAN en función de la producción de MDI, tal y como se ha realizado en la gráfica anterior, pero con variaciones del $\pm 15\%$ precio del este.

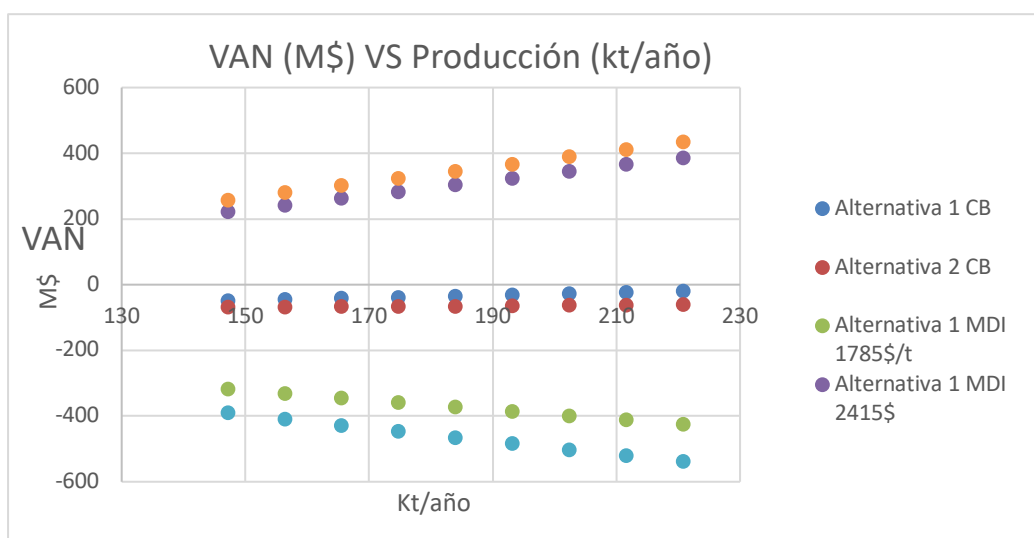


Figura 5-2: Evolución de las alternativas en distintos escenarios

En la *figura 5-2* se aprecian distintos escenarios para cada una de las alternativas. En la zona central del gráfico se encuentran los casos bases de cada una de ellas, en la zona superior se observan la evolución de

ambas para un escenario donde el precio del MDI asciende un 15% y en la zona inferior se representan los escenarios para la variación de un -15% del precio.

Al comparar la evolución de las alternativas en los distintos escenarios se observa que la alternativa 2 es más dependiente del precio del MDI que la alternativa 1. Esto se debe a que obtiene una menor rentabilidad que la alternativa 1 tanto en el caso base como en el escenario donde el precio del MDI es más bajo. Pero sin embargo obtiene una mayor rentabilidad cuando el precio del MDI es más elevado. Como la alternativa 1 es más rentable cuando el precio del MDI es inferior, se puede decir, que depende menos de este que la alternativa 2.

6 CONCLUSIONES

Como se observa en el estudio económico realizado en el apartado anterior, ninguna de las alternativas es industrialmente rentable, ya que en ambas se obtienen un VAN altamente negativo.

Esto se debe a numerosos factores que afectan de forma directa a los gastos que tienen lugar en la planta. En el caso de la alternativa 1, el elevado coste de las materias primas respecto al precio de los productos es el principal inconveniente. Por tanto, una solución sería aumentar la producción del MDI hasta llegar a obtener rentabilidad o producir cuando los precios de las materias primas se encuentren en sus valores más bajos.

En el caso de la alternativa 2, el precio de las materias primas es superior a la de la alternativa 1, lo que provoca que el proceso sea menos rentable. Destacando el precio del MC que actualmente se encuentra a un valor muy superior respecto al resto de materias primas. Como medida de ahorro se propone la fabricación del MC en la propia planta para así reducir costes o esperar a un mejor desarrollo de los procesos que conllevan la producción del MC.

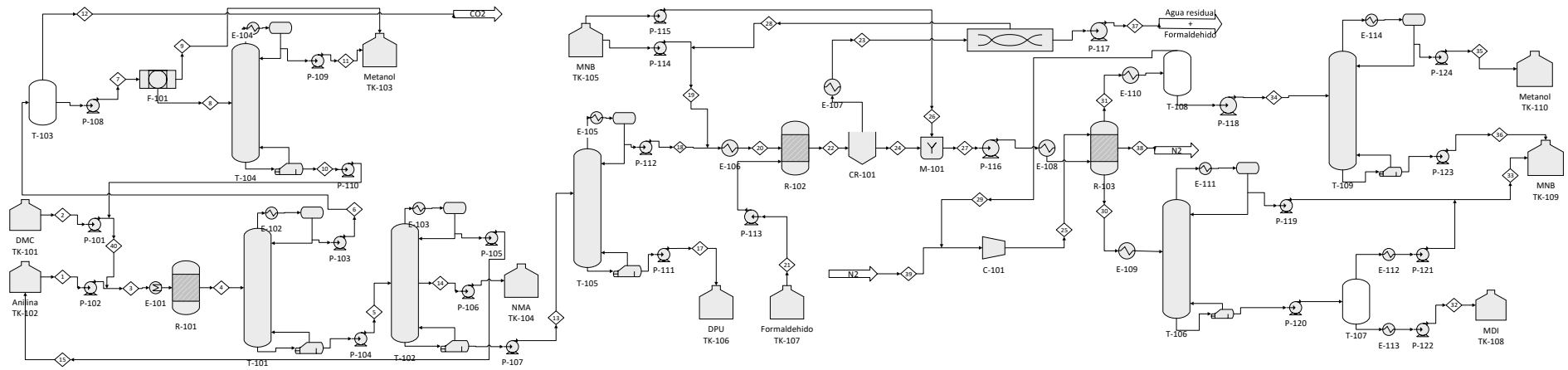
Finalmente, pero no menos importante se han de destacar los costes energéticos y de separación, que ambas alternativas son elevadas, lo que provoca una mayor disminución de la rentabilidad.

Así pues, las mayores dificultades en el desarrollo de las alternativas residen en el alto coste de las materias primas, la necesidad de equipos de mayor tamaño y por lo tanto coste que el camino tradicional de producción del MDI. Unido a la necesidad de un mayor aporte energético por la necesidad de tratar caudales mayores para la obtención de un mismo producto

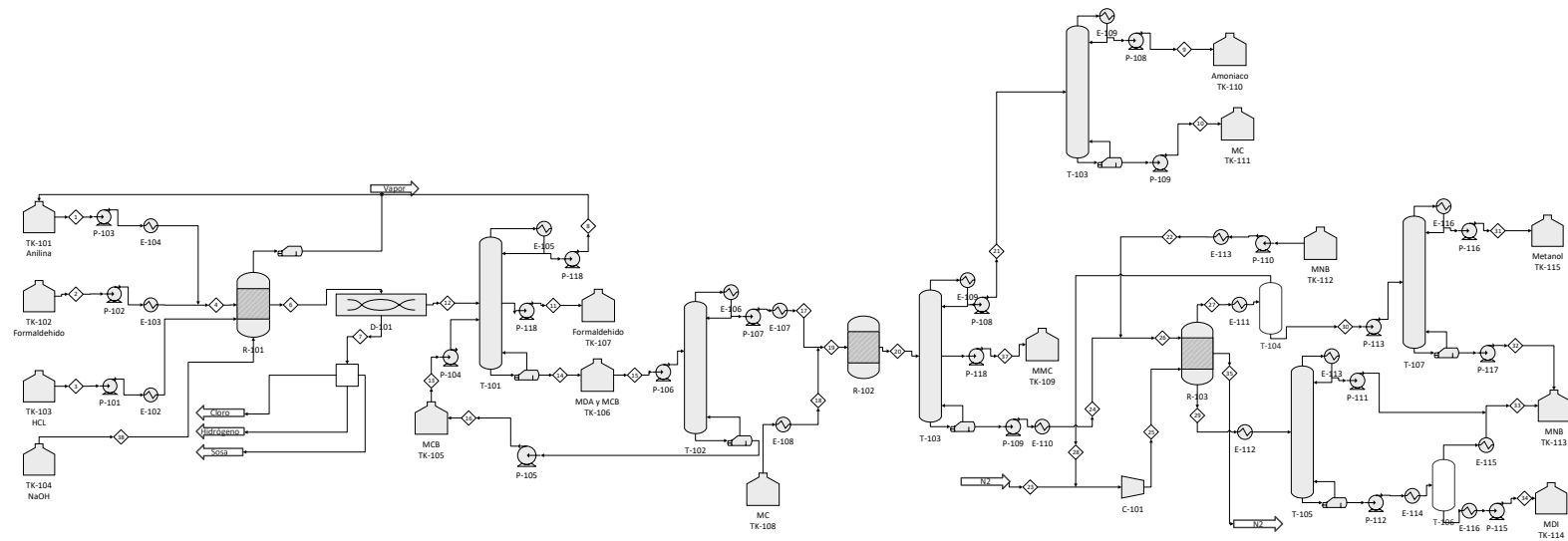
Por ambas alternativas pueden llegar a ser rentables si disminuyen los costes de sus materias primas y se optimiza los costes energéticos y de separación para lo que será necesario mayor inversión e investigación.

7 ANEXOS

7.1 Anexo I: Diagrama de procesos de la alternativa 1



7.2 Anexo II: Diagrama de procesos de la alternativa 2



7.3 Anexo III: Balance de materia

7.3.1 Alternativa 1

Tabla 7-1: Balance de materia de las corrientes 1-10

Corrientes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Caudal másico (kg/h)	20793,53	15767,88	166348,22	166347,15	30680,16	135667,00	135509,77	133048,90	2460,87	129786,81
Componentes:										
DMC	0	15767,88	145554,69	129786,81	0	129786,81	129786,81	129786,81	0	129786,81
Anilina	20793,53	0	20793,53	4158,71	4158,71	0	0	0	0	0
NMA	0	0	0	382,78	382,78	0	0	0	0	0
DPU	0	0	0	758,24	758,24	0	0	0	0	0
Formaldehido	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Agua	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	5722,96	0	5722,96	5722,96	3262,09	2460,87	0
MNB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MDI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MDC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MPC	0	0	0	25380,43	25380,43	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	157,22	0	157,22	0	0	0	0

Tabla 7-2: Balance de materia de las corrientes 11-20

Corrientes	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Caudal másico (kg/h)	3262,09	157,22	26138,67	382,78	4158,71	1029,03	758,24	25380,43	77523,06	102903,49
Componentes (kg/h):										
DMC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Anilina	0	0	0	0	4158,71	0	0	0	0	0
NMA	0	0	0	382,78	0	0	0	0	0	0
DPU	0	0	758,24	0	0	0	758,24	0	0	0
Formaldehido	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Agua	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Metanol	3262,09	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MNB	0	0	0	0	0	1029,03	0	0	51451,75	51451,75
MDI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MDC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MPC	0	0	25380,43	0	0	0	0	25380,43	26071,31	51451,75
CO2	0	157,22	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 7-4: Balance de materia de las corrientes 31-40

Corrientes	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Caudal másico (kg/h)	20949,01	21004,57	50138,82	8018,47	5379,59	2638,89	9545,80	263,89	263,89	145554,69
Componentes (kg/h):										
DMC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	145554,69
Anilina	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DPU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Formaldehido	0	0	0	0	0	0	51,45	0	0	0
N2	12930,54	0	0	0	0	0	0	263,89	263,89	0
Agua	0	0	0	0	0	0	8465,32	0	0	0
Metanol	5379,59	0	0	5379,59	5379,59	0	0	0	0	0
MNB	2638,89	0	50138,82	2638,89	0	2638,89	1029,03	0	0	0
MDI	0	21004,57	0	0	0	0	0	0	0	0
MDC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MPC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 7-6: Balance de materia de las corrientes 11-20

Corrientes:	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Caudal másico (kg/h)	772,41	37937,9	163185,31	183583,47	183583,47	163185,31	20398,16	122388,98	142787,14	142786,70
Componentes:										
Anilina	0	16767,33	0	0	0	0	0	0	0	0
Formaldehido	772,41	772,41	0	0	0	0	0	0	0	0
HCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MDA	0	20398,16	0	20398,16	20398,16	0	20398,16	0	20398,16	0
Sosa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MCB	0	0	163185,31	163185,31	163185,31	163185,31	0	0	0	0
MC	0	0	0	0	0	0	0	122388,98	122388,98	108364,11
MDC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26388,85
Amoniaco	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3181,94
N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MDI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MNB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MMC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4851,80
NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 7-8: Balance de materia de las corrientes 31-38

Corrientes:	31	32	33	34	35	36	37	38
Caudal másico (kg/h)	5379,59	2638,89	50138,82	21004,57	263,89	3181,94	4851,80	82378,55
Componentes:								
Anilina	0	0	0	0	0	0	0	0
Formaldehido	0	0	0	0	0	0	0	0
HCl	0	0	0	0	0	0	0	0
MDA	0	0	0	0	0	0	0	0
Sosa	0	0	0	0	0	0	0	0
NaCl	0	0	0	0	0	0	0	0
MCB	0	0	0	0	0	0	0	0
MC	0	0	0	0	0	0	0	0
MDC	0	0	0	0	0	0	0	0
Amoniaco	0	0	0	0	0	3181,94	0	0
N2	0	0	0	0	263,89	0	0	0
Metanol	5379,59	0	0	0	0	0	0	0
MDI	0	0	0	21004,57	0	0	0	0
MNB	0	2638,89	50138,82	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl2	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0	0	0	41189,28
MMC	0	0	0	0	0	0	4851,80	0
NaOH	0	0	0	0	0	0	0	41189,28

REFERENCIAS

- [1] Deligöz, H., Yalcinyuva, T., Özgümüs, S., & Yildirimb, S. European Polymer Journal, Science Direct. (2006). Pages: 8
- [2] Wang, G., Fang, B., & Zhang, Z. Retrieved from Polymer. Science Direct. (1994). Pages: 10
- [3] Resume de las properads del compost Diisocyanato de 4,4'-difenilmetano, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4_4_-Diphenylmethane-diisocyanate, 05-2019
- [4] Polyurethane Properties, Production, Price, Market, and Uses, <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyurethane/>, 05-2019
- [5] Characteristics y uses de los isocyanatos, <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyurethane.html>, 06-2019
- [6] Phosgene Chemistry, <http://www.lacamaslabs.com/phosgene-chemistry/>, 06-2019
- [7] MDI chemistry and production, <http://www.borsodchem-pu.com/Learn-about-PU/Basic-science/MDI.aspx>, 06-2019
- [8] Characteristics and toxicity of Phosgene, <https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/chemistry/organic-chemistry/phosgene>, 06-2019
- [9] All you need to know about phosgene, <https://www.ecured.cu/Fosgeno>, 06-2019
- [10] Production and toxicity of phosgene, <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Phosgene>, 06-2019
- [11] Bart de Jong, Anne-Jan Klieg, Chime van Miltenberger, Sari Wemple, Phosgene production from carbon monoxide separated from Steel industry flue gas ang chlorine, Bachelor research project 2017-2018 (CHBOST-09-OLD). Pages: 122.
- [12] Christopher J. Mitchell, Willem van der Borden, Klaus van der Velde, Mark Smit, Remy Schering, Khalid Harika and Don H. Jones, Selection of carbon catalysts for the industrial manufacture of phosgene, Catalysis Science & Technology, (2012), pages: 7
- [13] June Wang, Qi Feng Li, Wenchang Dong, Maoming Kang, Xinhua Wang, Shaoqi Peng, A new non-phosgene route for synthesis of methylN-phenylcarbamate from phenyl urea and methanol, Applied catalysis A: General, Science Direct ,(2003), vol: 261, pages:7
- [14] PhD Thesis: Towards a Sustainable Synthesis of Aromatic Isocyanates, an unexpectedly complex network of catalytic reactions, centered around a Pimoid intermediate, vol: 3, pages: 38 <https://openaccess.leidenuniv.nl/bitstream/handle/1887/18270/03.pdf?sequence=10>
- [15] Fang Li, Jing Miao, Yanji Wang and Xinxiang Zhao, Synthesis of Methyl N-Phenyl Carbamate from Aniline and Dimethyl Carbonate over Supported Zirconia Catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, (2006), pages: 6

- [16] Tidd J. Maybrook, Lodi Schon, Elisabeth Bowman y Elite Dent, Carbonylation de nitrobenzene in methanol con complejos de phosphate bidentate de palladio: una red de reacciones catalytical complain, centrode alerted de un intermedia de Pd-imido, Chemistry a European Journal, Academia, (2011), pages: 15
- [17] Iván José Sánchez Pagador, Ingeniería básica de una planta de producción de disocianato de difenilmetano (MDI) para la fabricación de poliuretanos, trabajo de fin de grado. ETSI, Universidad de Sevilla.
- [18] Jeroen Vetter, A safer route of MDI, University of Groningen, (2010), pages:115
- [19] Webbing Fan, Jianguo Wang, Xinghua Guo, Ruhuna Zhao, Zhen, Hangmen Qin, Carboxylate Functionalized Mesoporous SBA-15 Catalyst for Selective Synthesis of Methyl-4,4'-di (phenyl carbamate), Catalysis Letters, ResearchGate, (2009), Pages: 9.
- [20] Yixian Pei, Hoquiam Li, Haito Liu, Yi Zang, A non-phosgene route for synthesis of methylene diphenyl dicarbamate from methylene dianilina and methyl carbamate, Catalysis Today, Science Direct, vol: 148, pages: 5.
- [21] Xinxiang Zhao, Yanji Wang, Shuang Wang, Hongjie Yang, and Jian Zhang, Synthesis of MDI from Dimethyl Carbonate over Solid Catalysts, ACS Publications, (2002), pages: 6.
- [22] C. W. Duane, J. You, B. Liu, J. L. Ma, H. P. Zhou, H. B. Zheng and J. Zhang, Ionic liquid-mediated solvothermal synthesis of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI): an efficient and environment-friendly process, Royal Society of Chemistry, (2018), pages: 13.
- [23] Ionic liquids, <http://learning.chem21.eu/solvents/sol/alternative-solvents/ionic-liquids/>, 06-2019
- [24] Algol Amir Nazim Afshar, Chemical Profile: Methylene Diphenyl Diisocyanate, TriTech Consultants, (2004), pages: 3.
- [25] Isolate and Papa, Pure, Modified and Polymeric MDI, Bulk and drum Handling steerage Guide, Dow, (2009), pages: 56.
- [26] Europe crude MDI price falls may prop up demand if end users switch product, <https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/06/28/10235962/europe-crude-mdi-price-falls-may-prop-up-demand-if-end-users-switch-product/>, 07-2019
- [27] Antoine Goffney, Separation of dimethyl carbonate and methanol mixture by pervaporation using Hybrid ceramic membrane, École Polytechnique de Louvain, University catchflies de Louvain, (2017-2018) pages: 75.
- [28] Deenside del MPC: http://www.molbase.com/en/properties_2603-10-3-moldata-267654.html#tabs. 6-07-2019
- [29] Deenside de MDA: <https://en.wikipedia.org/wiki/4,4%27-Methylenedianiline>. 6-07-219.
- [30] Precis Aniline, <https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-aniline>. Fiche de consulta: 8-07-2019

[31] Precis de DMC, <https://www.alibaba.com/showroom/price-of-dimethyl-carbonate.html>.
Fiche de consulta: 9-07-2019.

[32] Precis de MNB, https://www.alibaba.com/product-detail/Nitrobenzene_1677382249.html?spm=a2700.7724857.normalList.54.db0533e00mFbuY.
Fiche de consulta: 9-07-2019.

[33] Precis de Formaldehyde, https://www.alibaba.com/product-detail/FORMALDEHYDE-for-sale_50031695744.html?spm=a2700.7724857.normalList.52.1e2d7c02sMDjiD. 9-07-2019.

[34] Precis de Acid achlorhydric,
https://www.alibaba.com/showroom/formaldehyde.html?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=formaldehyde&isGalleryList=G. 9-07-2019.

[35] Precis de MC: <https://www.okchem.com/showroom/methyl-carbamate.html>. 9-07-2019.

[36] Precis del Ammoniac: <https://spanish.alibaba.com/g/ammonia-price.html>. 9-07-2019.

[37] Precis del Methanol:
<https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=products&CatId=&SearchText=Metanol+precio&selectedTab=products&viewType=GALLERY>. 9-07-2019.

[38] Precis de MDI: <https://www.alibaba.com/showroom/methylene-diphenyl-diisocyanate.html>.
9-07-2019.

[39] Precis del DPU: <https://www.alibaba.com/countrysearch/CN/dimethyl-urea.html>. 9-07-2019.

[40] Precis de NMA: <https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-aniline>. 9-07-2019.

[41] Precis de la Sosa Caustic: <https://spanish.alibaba.com/g/caustic-soda-prices.html>. 9-07-2019.

