



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**PRODUCCIÓN DE MESITILENO A PARTIR
DE ACETONA**

por

Rubén Gahete Alonso

Tutora: Laura Faba Peón

Oviedo, julio de 2021

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible el desarrollo de este Trabajo de Fin de Máster:

En primer lugar, a mi tutora, Laura Faba Peón, por su inestimable ayuda y apoyo durante todo el desarrollo de este proyecto.

En segundo lugar, a todos los profesores que forman parte del Máster en Ingeniería Química, por sus enseñanzas, claro, pero, sobre todo, por su apoyo cuando las cosas se torcieron. Gracias por poner todo de vuestra parte para que el esfuerzo del primer año no fuera en vano.

En tercer lugar, a mis compañeros, por las infinitas horas de dudas compartidas en bibliotecas y en audios y fotos de Whatsapp, y por ayudarme todo lo que pudisteis cuando vinieron los problemas. Siempre os estaré agradecido.

En cuarto lugar, a mis amigos, por no dejarme nunca tirar la toalla y recordarme que siempre hay luz al final del túnel. ¡No tendréis que aguantarme nunca más hablando de las interminables memorias!

Y, por último, a mis padres, por todos sus esfuerzos, que han permitido que haya estudiado a nivel universitario. Por estar siempre ahí para levantarme tras cada caída y por nunca dejar de creer en que lo conseguiría. Nunca podré agradecerlos lo suficiente todo lo que habéis hecho por mí. Este trabajo también es vuestro. Os quiero.

RESUMEN

El incesante incremento en la demanda de productos derivados del petróleo, junto a la implicación indiscutible en el aumento de la contaminación ambiental que supone producirlos, hacen indispensable el desarrollo de procesos alternativos que obtengan los mismos productos partiendo de materias primas sostenibles.

En este Trabajo de Fin de Máster se ha diseñado un proceso industrial de producción de aromáticos (en concreto, mesitileno) a partir de acetona obtenida de biomasa. Este proceso se presenta como una alternativa al proceso tradicional de producción de mesitileno por isomerización de pseudocumeno, un producto obtenido en el refino del petróleo.

El proceso se basa en la reacción catalítica de condensación aldólica de la acetona. El catalizador empleado es un aluminosilicato mesoporoso con centros activos ácidos (H^+ -Al-MCM-41). La reacción se lleva a cabo en dos reactores PFR catalíticos de lecho fijo, con aporte de calor. Mientras en uno se produce la reacción, en el otro se regenera el catalizador. Los productos de reacción se separan en cuatro etapas de destilación, lo que permite obtener mesitileno, producto deseado, y ácido acético e isobuteno, subproductos, con un elevado grado de pureza. La acetona no reaccionada y los intermedios de reacción se reciclan a la alimentación al reactor.

Se ha demostrado, utilizando el enfoque Métrico de la Química Verde, que el proceso alternativo de producción de mesitileno a partir de acetona obtenida de la biomasa es mucho más sostenible que el proceso tradicional basado en petróleo, ya que se logra un mejor uso de los recursos, se mejora la eficiencia energética y se reducen los peligros para el medioambiente y para la salud humana.

EXECUTIVE SUMMARY

The incessant increase in the demand for petroleum products, together with the undeniable implication in the rise of environmental pollution that their production entails, make essential the development of alternative processes to obtain the same products from sustainable raw materials.

In this Master's Thesis, the design of an industrial process to produce aromatics (mesitylene) from acetone obtained from biomass has been carried out. This route is presented as an alternative to the traditional one to produce mesitylene by isomerization of pseudocumene, a product obtained in the refining of petroleum.

The process is based on the acetone catalytic self-condensation. The catalyst consists of a mesoporous aluminosilicate with acidic active sites (H^+ -Al-MCM-41). The reaction is carried out in two fixed-bed catalytic plug-flow reactors, with the input of heat; in such a way that the reaction takes place in one whereas the catalyst is regenerated in the other one. The different compounds obtained are separated in four distillation stages, which makes possible to obtain mesitylene, the target product, and acetic acid and isobutene as by-products, with a high degree of purity. Unreacted acetone and reaction intermediates are recirculated to the reactor feed.

The Green Chemistry Metric approach has been applied to demonstrate that the renewable process to produce mesitylene from acetone obtained from biomass is much more sustainable than the traditional oil-based since a better use of resources and an energy efficiency improvement are achieved, and hazards to the environment and human health are reduced.

ÍNDICE

1. OBJETO	1
2. CONSIDERACIONES BÁSICAS	3
2.1. La acetona	4
2.1.1. Propiedades de la acetona	4
2.1.2. Producción de acetona	5
2.1.2.1. Producción de acetona por oxidación de cumeno (Proceso Hock)	6
2.1.2.2. Producción de acetona por deshidrogenación de 2-propanol	6
2.1.2.3. Producción de acetona por oxidación de propeno	6
2.1.2.4. Producción de acetona por fermentación de biomasa (Fermentación ABE)	7
2.1.3. Aplicaciones de la acetona	8
2.1.3.1. Uso directo como disolvente	8
2.1.3.2. Producción de metacrilato de metilo	9
2.1.3.3. Producción de bisfenol A	9
2.1.3.4. Producción de compuestos químicos aldólicos	10
2.2. El mesitileno	10
2.2.1. Propiedades del mesitileno	11
2.2.2. Producción del mesitileno	12
2.2.2.1. Producción de mesitileno a partir de acetona	12
2.2.2.2. Producción de mesitileno por isomerización de pseudocumeno	12
2.2.3. Aplicaciones del mesitileno	13
2.3. Transición de la industria petroquímica a la industria bioquímica	14
2.3.1. Situación de la industria petroquímica	15
2.3.2. Situación de la industria bioquímica	16
2.3.2.1. Biorrefinerías	17
2.4. La Química Verde	18
2.4.1. Los 12 principios de la Química Verde	19
3. MEMORIA	21
3.1. Descripción del proceso y selección de alternativas	22
3.1.1. Selección del catalizador	22
3.1.2. Selección de la conversión de diseño	27
3.1.2.1. Cinética de la reacción catalítica	28
3.1.2.2. Influencia de la conversión de acetona en la masa de catalizador necesaria	33
3.1.3. Análisis del producto de reacción y etapas de purificación	34
3.1.4. Descripción general del proceso	37

3.1.5. Descripción detallada del proceso	39
3.1.5.1. Almacenamiento de acetona	39
3.1.5.2. Síntesis de mesitileno a partir de acetona	39
3.1.5.3. Separación de productos	40
3.1.5.4. Recirculación de reactivos	41
3.1.5.5. Almacenamiento de productos	42
3.1.5.6. Diagrama de flujo del proceso	42
3.2. Balances de materia y energía	44
3.2.1. Balances de materia	44
3.2.2. Balances de energía	46
3.3. Diseño de las unidades del proceso	47
3.3.1. Diseño de los reactores catalíticos	47
3.3.2. Diseño de las columnas de destilación	51
3.3.2.1. Grado de separación: Especificaciones de producto	51
3.3.2.2. Condiciones de operación	52
3.3.2.3. Tipo de dispositivo de contacto	53
3.3.2.4. Número de etapas y relación de reflujo	54
3.3.2.5. Dimensionado de las columnas de destilación	56
3.3.2.6. Diseño de los condensadores y de los calderines	59
3.3.3. Diseño del intercambiador de calor H1	62
3.3.4. Diseño de los equipos de impulsión de fluidos	63
3.3.4.1. Diseño de los compresores	63
3.3.4.2. Diseño de las bombas	65
4. CONSIDERACIONES MEDIOAMBIENTALES	67
4.1. Aplicación de los principios de la Química Verde	68
4.1.1. Aplicación del enfoque Métrico de la Química Verde	68
4.1.1.1. Algoritmos de cálculo de cada uno de los principios de la química verde	70
5. DIAGRAMAS DE FLUJO Y OTROS DOCUMENTOS GRÁFICOS	76
5.1. Diagrama de flujo del proceso	77
5.2. Diagrama de bloques del proceso	78
5.3. Diagrama de flujo del proceso en Aspen HYSYS V8.8	79
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
APÉNDICES	88
A. Lista de símbolos y abreviaturas	89
B. Cálculos, tablas y gráficas	93
B.1. Simulación del proceso en Aspen HYSYS	93
B.1.1. Componentes, modelo termodinámico y set de reacción	93
B.1.2. Simulación del proceso	96
B.2. Cálculo de las constantes cinéticas utilizando MATLAB	108
B.3. Proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno	111
B.4. Tablas y gráficas	113

B.4.1. Material utilizado para calcular los incrementos de volumen de difusión atómicos y estructurales	113
B.4.2. Material utilizado para seleccionar el coeficiente global de transmisión de calor en los intercambiadores de calor	113
B.4.3. Material utilizado para calcular las puntuaciones de los principios de la Química Verde	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Propiedades físicas y termodinámicas de la acetona, en condiciones estándar	4
Tabla II.	Propiedades físicas y termodinámicas del mesitileno, en condiciones estándar	11
Tabla III.	Constantes cinéticas de la reacción de autocondensación de acetona para producir mesitileno, utilizando H ⁺ -Al-MCM-41 como catalizador, en s ⁻¹	30
Tabla IV.	Propiedades del catalizador H ⁺ -Al-MCM-41	32
Tabla V.	Parámetros utilizados para el cálculo de la velocidad de reacción de autocondensación de acetona en fase gas	32
Tabla VI.	Datos utilizados para el cálculo de la masa de catalizador necesaria para el proceso de producción de mesitileno a partir de acetona, sin tener en cuenta la desactivación	33
Tabla VII.	Composición, en fracción molar, del producto de reacción	34
Tabla VIII.	Punto de ebullición y presión de vapor, en condiciones estándar, de los compuestos que conforman el producto de reacción	35
Tabla IX.	Flujo másico y composiciones en peso en cada una de las corrientes del proceso (I)	44
Tabla X.	Flujo másico y composiciones en peso en cada una de las corrientes del proceso (II)	45
Tabla XI.	Flujo másico y composiciones en peso en cada una de las corrientes del proceso (III)	45
Tabla XII.	Energía aportada o retirada en cada equipo del proceso	46
Tabla XIII.	Constantes de desactivación del catalizador H ⁺ -Al-MCM-41 en el proceso	48
Tabla XIV.	Dimensiones de los reactores R1 y R2	50
Tabla XV.	Calor intercambiado y flujo másico de fluido térmico utilizado en los reactores	50
Tabla XVI.	Especificaciones de producto en las columnas de destilación	52
Tabla XVII.	Condiciones de operación de las columnas de destilación del proceso	52
Tabla XVIII.	Estimación del número de etapas ideales para las cuatro columnas del proceso	55
Tabla XIX.	Eficacia global, número de etapas reales y plato de alimentación óptimo de cada columna de destilación del proceso	56
Tabla XX.	Dimensionado de las columnas de destilación del proceso	58
Tabla XXI.	Diseño de los condensadores y de los calderines del proceso	62
Tabla XXII.	Diseño del intercambiador de calor H1	63
Tabla XXIII.	Diseño de los compresores del proceso	64
Tabla XXIV.	Diseño de las bombas del proceso	66

Tabla XXV.	División de los doce principios de la Química Verde en tres categorías generales	69
Tabla XXVI.	Análisis cuantitativo de los principios de la Química Verde para los procesos tradicional y novedoso de obtención de mesitileno	74
Tabla XXVII	Compuestos químicos presentes en el proceso	93
Tabla XXVIII.	Factor de severidad de residuos	114
Tabla XXIX.	Factor de severidad de temperatura	114
Tabla XXX.	Factor de severidad de presión	114
Tabla XXXI.	Puntuación E para toxicidad aguda	115
Tabla XXXII.	Puntuación E para corrosión en la piel	115
Tabla XXXIII.	Puntuación E para irritación de la piel	115
Tabla XXXIV.	Puntuación E para daño/irritación en los ojos	115
Tabla XXXV.	Puntuación E para sensibilizador respiratorio y de la piel	116
Tabla XXXVI.	Puntuación E para peligrosidad por aspiración	116
Tabla XXXVII.	Puntuación E para tóxico para la reproducción	116
Tabla XXXVIII.	Puntuación E para toxicidad sistémica para determinados órganos	116
Tabla XXXIX.	Puntuación E para sustancia mutagénica	117
Tabla XL.	Puntuación E para sustancia cancerígena	117
Tabla XLI.	Puntuación B para toxicidad acuática	117
Tabla XLII.	Puntuación Z para explosivos	117
Tabla XLIII.	Puntuación Z para fluidos inflamables	118
Tabla XLIV.	Puntuación Z para sustancias oxidantes	118
Tabla XLV.	Puntuación Z para gases a presión	118
Tabla XLVI.	Puntuación Z para sólidos inflamables	118
Tabla XLVII.	Puntuación Z para sustancias autorreactivas	119
Tabla XLVIII.	Puntuación Z para sustancias pirofóricas	119
Tabla XLIX.	Puntuación Z para sustancias que se calientan espontáneamente	119
Tabla L.	Puntuación Z para sustancias que emiten gases inflamables en contacto con agua	119
Tabla LI.	Puntuación Z para peróxidos orgánicos	120
Tabla LII.	Puntuación Z para sustancia que corroe el metal	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura química en 3D de la acetona	4
Figura 2.	Reacción de oxidación del cumeno con aire	6
Figura 3.	Reacción de oxidación directa del propileno	7
Figura 4.	Vía metabólica de la fermentación ABE utilizando <i>C. Acetobutylicum</i>	8
Figura 5.	Reacción de acetona con cianuro de hidrógeno para producir metacrilato de metilo	9
Figura 6.	Reacción de condensación de fenol y acetona para producir bisfenol A	10
Figura 7.	Isómeros del trimetilbenceno	11
Figura 8.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de hidrocarburos aromáticos	13
Figura 9.	Emisiones de gases de efecto invernadero y escenarios del calentamiento global	14
Figura 10.	Crecimiento del producto interior bruto (GDP) mundial y de la demanda de varios productos en el período 1971-2015	15
Figura 11.	Mecanismo de la reacción de autocondensación de la acetona	24
Figura 12.	Evolución de la selectividad hacia el mesitileno con el tiempo en la autocondensación de la acetona a 573 K para los catalizadores estudiados	25
Figura 13.	Evolución de la conversión de acetona (en escala logarítmica) con el tiempo en la autocondensación de la acetona a 573 K para los catalizadores estudiados	26
Figura 14.	Mecanismo simplificado de la reacción de acetona para producir mesitileno, indicando las constantes cinéticas correspondientes a cada reacción	29
Figura 15.	Masa de catalizador necesaria para el proceso de producción de mesitileno a partir de la autocondensación de la acetona en función de la conversión de diseño de la acetona	33
Figura 16.	Secuencia de separación del proceso	36
Figura 17.	Diagrama de bloques del proceso industrial de obtención de mesitileno a partir de acetona	38
Figura 18.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona	43
Figura 19.	Porcentaje de desactivación del catalizador durante 24 horas	48
Figura 20.	Esquema del diseño típico de un plato de circulación cruzada (tipo tamiz)	53
Figura 21.	Esquema de un plato de campana de borboteo (izquierda), un plato de tamiz (centro) y un plato de válvula simple (derecha)	54
Figura 22.	Velocidad de inundación en platos perforados	57
Figura 23.	Esquema de un intercambiador de calor de carcasa y tubos	59
Figura 24.	Esquema de un calderín tipo <i>Kettle</i>	60

Figura 25.	Cálculo del factor de corrección de la temperatura en intercambiadores de un paso por carcasa y dos por tubos	61
Figura 26.	Intervalos de operación de los diferentes tipos de compresores	63
Figura 27.	Esquema simplificado de un compresor reciprocante	64
Figura 28.	Intervalos de operación de los diferentes tipo de bombas	65
Figura 29.	Esquema de una bomba centrífuga	66
Figura 30.	Posición en el ranking de ambos procesos para cada principio de la Química Verde	75
Figura 31.	Posición en el ranking de ambos procesos para cada categoría de la Química Verde	75
Figura 32.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona	77
Figura 33.	Diagrama de bloques del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona	78
Figura 34.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona en Aspen HYSYS v8.8	79
Figura 35.	Ventana de creación del compuesto hipotético <i>Phorone</i> en Aspen HYSYS	94
Figura 36.	Selección del modelo termodinámico en Aspen HYSYS	95
Figura 37.	Reacción del tipo <i>Kinetic</i> de acetona para dar óxido de mesitilo en Aspen HYSYS	95
Figura 38.	Interfaz de los parámetros de diseños de una bomba en HYSYS	96
Figura 39.	Simulación de un compresor reciprocante en HYSYS	97
Figura 40.	Interfaz de conexiones de la <i>ShortCut Column T-100</i>	98
Figura 41.	Interfaz de definición de parámetros de la <i>ShortCut Column T-100</i>	99
Figura 42.	Resultados de la <i>ShortCut Column T-100</i>	99
Figura 43.	Resultados de la <i>ShortCut Column T-101</i>	100
Figura 44.	Resultados de la <i>ShortCut Column T-102</i>	101
Figura 45.	Resultados de la <i>ShortCut Column T-103</i>	102
Figura 46.	Tolerancias establecidas en la operación de recirculación	103
Figura 47.	Interfaz de la columna rigurosa de destilación <i>T-100</i> en HYSYS	104
Figura 48.	Interfaz para introducir las eficacias por etapa de la columna <i>T-101</i> en HYSYS	105
Figura 49.	Interfaz del monitor de la columna rigurosa <i>T-103</i> en HYSYS	106
Figura 50.	Diagrama de flujo de la simulación del proceso de producción de mesitileno a partir de acetona en HYSYS	107
Figura 51.	Sintaxis del archivo de script en MATLAB para el cálculo de las constantes cinéticas del mecanismo de reacción	109
Figura 52.	Cálculo de las constantes cinéticas del mecanismo de reacción utilizando la herramienta <i>Optimtool</i> de MATLAB	110
Figura 53.	Diagrama de bloques del proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno	112
Figura 54.	Incrementos de volumen de difusión atómico y estructural	113
Figura 55.	Coeficiente global de transmisión de calor	113

1. OBJETO

El incremento de la contaminación ambiental y del calentamiento global, íntimamente ligados al aumento en el consumo de productos derivados del petróleo, hace que el desarrollo de procesos alternativos, basados en materias primas sostenibles procedentes de la biomasa, sea imprescindible para la conservación del planeta.

El objetivo principal de este proyecto es realizar el diseño de un proceso industrial novedoso para la obtención de mesitileno a partir de acetona de origen renovable, que pueda competir con el proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno derivado del petróleo.

Para lograr este objetivo principal, se han establecido una serie de objetivos secundarios:

- Síntesis del proceso eligiendo las principales operaciones necesarias y su distribución en el diagrama de flujo.
- Modelización y simulación del proceso empleando el simulador comercial Aspen HYSYS.
- Optimización del proceso: selección de las alternativas y de las condiciones de operación que maximizan la obtención del producto deseado.
- Selección y dimensionado de los principales equipos del proceso.
- Evaluación de la sostenibilidad del proceso: empleo de los principios de la Química Verde para evaluar y comparar la sostenibilidad del proceso desarrollado en este Trabajo de Fin de Máster y en el proceso utilizado tradicionalmente en la industria.

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS

2.1. LA ACETONA

La acetona es la cetona más simple e importante. De fórmula química CH_3COCH_3 , a temperatura ambiente y presión atmosférica es un líquido inflamable, muy volátil e incoloro, con un olor ligeramente acre y aromático (PubChem, 2021a). Es miscible en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos debido a su estructura polar (Othmer, 2001).

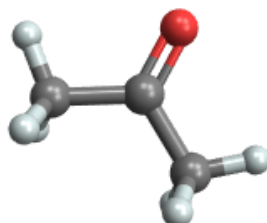


Fig. 1. Estructura química en 3D de la acetona (Wolfram|Alpha, 2021)

2.1.1. Propiedades de la acetona

La acetona pura es esencialmente inerte a la oxidación del aire y a la difusión de la luz solar en condiciones ambientales. Su estabilidad química disminuye significativamente en presencia de agua. La acetona puede reaccionar de forma violenta y, a veces, de forma explosiva, especialmente en espacios confinados. Es particularmente sensible a los agentes oxidantes, como el cloruro de nitrosilo, el trióxido de cromo, el peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos (Ullmann, 2011).

Tabla I. Propiedades físicas y termodinámicas de la acetona, en condiciones estándar

Masa molecular (g mol^{-1})	58.1
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	-94.6
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	56.3
Densidad (kg m^{-3})	791
Presión de vapor (kPa)	23.9
Viscosidad dinámica (cP)	0.32
Calor específico ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	1.28
Calor específico de fusión (kJ kg^{-1})	99
Calor específico de vaporización (kJ kg^{-1})	549

Temperatura crítica (°C)	235
Presión crítica (kPa)	4720
Punto de inflamación (°C)	-17
Límite de inflamación inferior (%vol)	2.1
Límite de inflamación superior (%vol)	13
Temperatura de autoignición (°C)	465

La inflamabilidad de la acetona se reduce cuando se mezcla con disolventes menos inflamables y/o menos volátiles (Othmer, 2001).

2.1.2. Producción de acetona

La acetona fue observada originalmente alrededor de 1595 como un producto de la destilación del acetato de plomo. En el siglo XIX, se obtenía mediante destilación destructiva de acetatos de metales, madera y pirólisis de ácido cítrico (Othmer, 2001).

Hasta la Primera Guerra Mundial, la acetona se fabricaba comercialmente por destilación seca del acetato de calcio proveniente de la cal y de ácidos piroleñosos. Durante la guerra, comenzó a producirse acetona por fermentación de carbohidratos. Alrededor de 1960, la fermentación de carbohidratos dejó de ser competitiva debido a la bajada del coste de la deshidrogenación del alcohol isopropílico y de los procesos derivados del hidroperóxido de cumeno (Othmer, 2001).

Actualmente, aproximadamente el 83% de la acetona producida en el mundo es fabricada a partir del cumeno, como un subproducto junto al fenol. En Estados Unidos y en Europa Occidental, es también importante su producción por deshidrogenación del 2-propanol. En Japón, como segundo proceso más importante se encuentra la oxidación catalítica del propeno (Ullmann, 2011).

Debido a la necesidad de mitigar el consumo de petróleo y de obtener acetona sostenible, los procesos de producción de acetona a partir de biomasa, como la fermentación ABE o la pirólisis, vuelven a estar siendo estudiados para su posible implementación a nivel industrial (Isikgor y Becer, 2015).

En la década entre 2010 y 2019, la producción de acetona alcanzó las 7.5 millones de toneladas anuales. En 2020, debido a la pandemia provocada por el virus SARS-CoV-2, la producción se redujo a 7 millones de toneladas pero se espera que se recupere para el año 2027 (ResearchAndMarkets, 2021).

2.1.2.1. Producción de acetona por oxidación de cumeno (Proceso Hock)

El cumeno, o isopropilbenceno, se forma por reacción catalítica de alquilación de propeno con benceno. Después, se oxida con aire produciéndose hidroperóxido de cumeno, que se escinde en presencia de un catalizador ácido, generalmente ácido sulfúrico, para generar acetona y fenol (Ullmann, 2011). Los productos son purificados en varias etapas de destilación. Este proceso es el más utilizado en la actualidad para la producción de acetona.

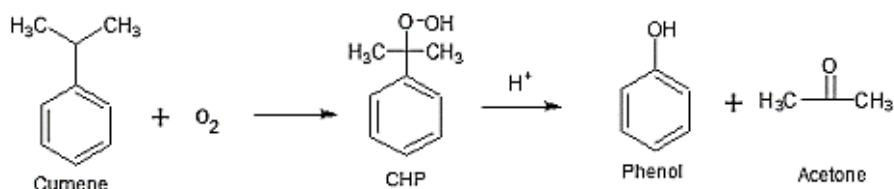


Fig. 2. Reacción de oxidación del cumeno con aire

2.1.2.2. Producción de acetona por deshidrogenación de 2-propanol

El 2-propanol se obtiene por hidratación de propeno. Después, el 2-propanol es deshidrogenado a 327 °C para producir acetona. Como reacción secundaria en el proceso, se puede destacar la autocondensación de la acetona para producir alcohol de diacetona.

La reacción se suele llevar a cabo en reactores catalíticos de lecho fijo, diseñados especialmente para favorecer la transmisión de calor. La reacción produce hidrógeno como un subproducto muy valioso, se recupera condensando el resto de los compuestos y una parte se mezcla con la alimentación para prevenir el ensuciamiento del catalizador. La acetona se recupera por destilación. (Ullmann, 2011)

2.1.2.3. Producción de acetona por oxidación de propeno

En Japón, la acetona se produce por oxidación directa del propileno (Proceso Wacker – Hoechst). En el proceso se obtiene también una pequeña cantidad de propionaldehído, pero la selectividad es de un 92% hacia la acetona. En la Fig. 3 se muestra la reacción de oxidación directa del propileno.

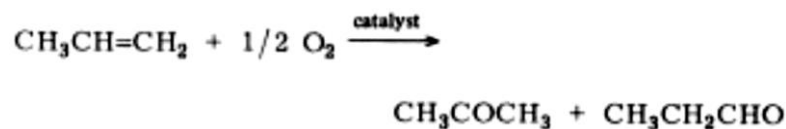


Fig. 3. Reacción de oxidación directa del propileno

En este proceso, la disolución catalítica suele contener ácido acético, cloruro de cobre y cloruro de paladio. La reacción suele llevarse a cabo en dos etapas, en la primera, el aire se usa para oxidar los iones metálicos al estado de oxidación +2. En la segunda, se retira el aire y se añade el propileno. Las condiciones de operación suelen ser entre 1000 y 1400 kPa y 110 – 120 °C, consiguiéndose conversiones de propileno mayores al 99% (Fu et al., 2020).

2.1.2.4. Producción de acetona por fermentación de biomasa (Fermentación ABE)

La fermentación de harina de maíz o de melazas utilizando miembros de la familia *Clostridium* produce una mezcla de acetona-butanol y etanol en un 2% de concentración global, que se recuperan por destilación.

El proceso fue muy utilizado durante la Segunda Guerra Mundial debido a la necesidad de producir cordita, un tipo de pólvora sin humo en el que la acetona es un ingrediente principal (Xue et al., 2019). Sin embargo, dejó de utilizarse en la última mitad del siglo XX por el rápido desarrollo de la industria petrolera. Los recientes problemas del consumo de combustibles fósiles hacen que se vuelva a poner el foco en este proceso, considerado como sostenible, para la producción de bioetanol, biobutanol y bioacetona (Buehler y Mesbah, 2016).

La fermentación ABE es un proceso bifásico que convierte azúcares en ácidos (acético, butírico) y disolventes (acetona, butanol y etanol). Durante la primera fase, acidogénesis, los productos primarios son los metabolitos ácidos. Cuando el metabolismo cambia a solventogénesis, los ácidos se asimilan en los solventes ABE (Buehler y Mesbah, 2016). En la Fig. 4 se muestra la vía metabólica de la fermentación ABE.

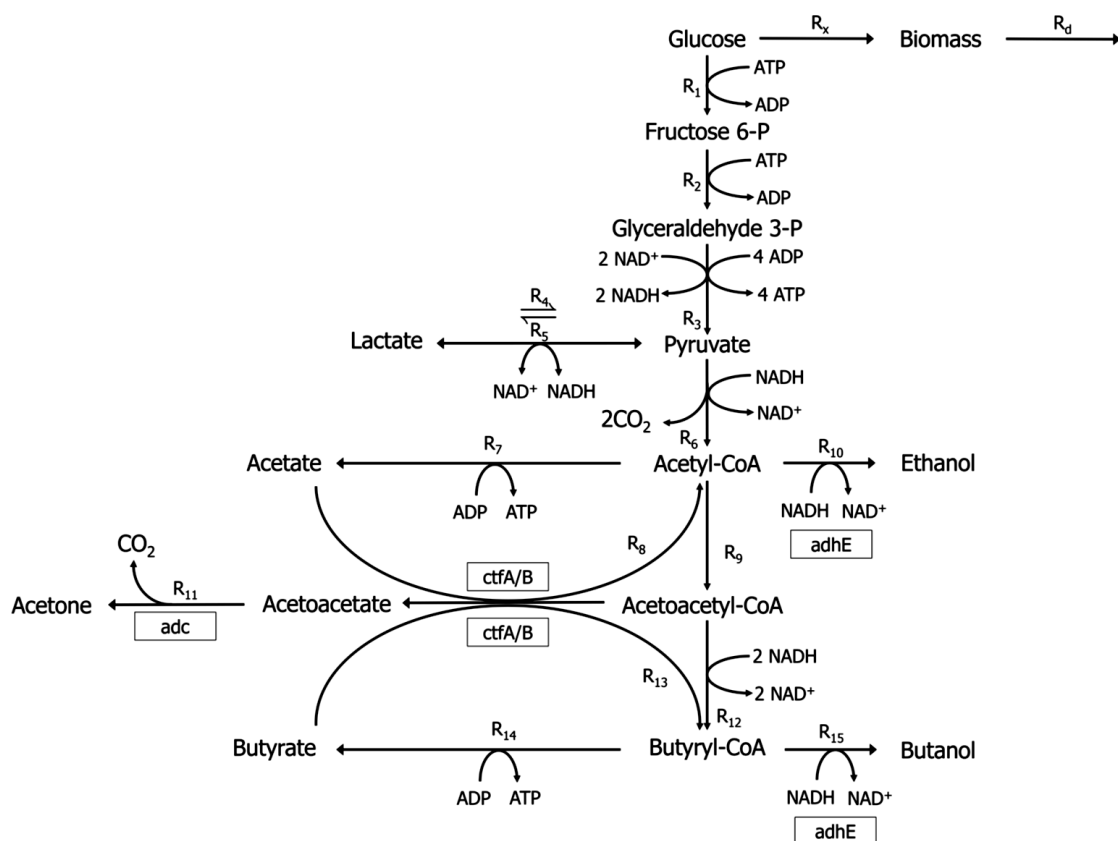


Fig. 4. Vía metabólica de la fermentación ABE utilizando *C. Acetobutylicum*

2.1.3. Aplicaciones de la acetona

La acetona es usada principalmente como disolvente y como intermediario en la producción de otros compuestos, como el metacrilato de metilo, el bisfenol A, químicos aldólicos y otros.

2.1.3.1. Uso directo como disolvente

Una gran cantidad de la acetona producida en el mundo se utiliza directamente como disolvente para pinturas, barnices y lacas (Othmer, 2001). Se utiliza también como disolvente de lavado de estos materiales y en el hilado de las fibras de acetato de celulosa (Ullmann, 2011). Su mayor mercado como disolvente está en pinturas y revestimientos. También tiene un gran mercado en las industrias farmacéutica y cosmética. Su exclusión de la lista compuestos orgánicos volátiles (COV) hizo que su demanda como disolvente aumentara de manera considerable desde 1995 (Ullmann, 2011).

2.1.3.2. Producción de metacrilato de metilo

El metacrilato de metilo es un éster metílico del ácido metacrílico. Es una resina reactiva y su forma polimerizada se utiliza como pasta en odontología, cirugía ortopédica y oftalmología. El monómero de metacrilato de metilo aparece como un líquido incoloro transparente. Es ligeramente soluble y flota en el agua. Su aplicación principal es formar, mediante polimerización, el polimetilmetacrilato para la producción de láminas acrílicas fundidas y extruidas (PubChem, 2021d).

En su proceso de producción, la acetona es condensada con cianuro de hidrógeno formando cianohidrina de acetona, que después se hidroliza con ácido sulfúrico para producir sulfato de metacrilamida. Tras este paso, se añade metanol para obtener el metacrilato de metilo (Kida, 1999). La reacción global puede verse en la Fig. 5.

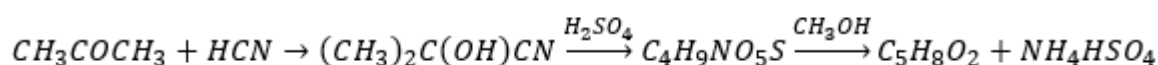


Fig. 5. Reacción de acetona con cianuro de hidrógeno para producir metacrilato de metilo

Mediante este método, para producir 1 kg de metacrilato de metilo se necesitan 0.7 kg de acetona (Ullmann, 2011).

Otros ésteres de metacrilato se pueden producir por transesterificación del metacrilato de metilo o por esterificación del ácido metacrílico, el cual se obtiene por hidrólisis del sulfato de metacrilamida (Ullmann, 2011).

2.1.3.3. Producción de bisfenol A

El bisfenol A, 4,4'-metanodi-difenol, es un bisfenol en el que los hidrógenos de metileno se reemplazan por dos grupos metilo. Tiene un papel como xenoestrógeno, contaminante ambiental, xenobiótico y disruptor endocrino. Se presenta en forma de escamas o polvo de color blanco a marrón claro. Tiene un débil olor a medicamento. (PubChem, 2021b)

Se produce por condensación de dos moles de fenol con uno de acetona, en presencia de un catalizador ácido, como se muestra en la Fig. 6.

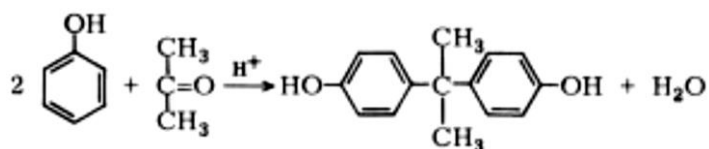


Fig. 6. Reacción de condensación de fenol y acetona para producir bisfenol A

Se necesitan aproximadamente 0.28 kg de acetona para obtener 1 kg de bisfenol A (Ullmann, 2011).

2.1.3.4. Producción de compuestos químicos aldólicos

Estos productos químicos son obtenidos por condensación de acetona. Dos moles de acetona forman uno de alcohol de diacetona. Una subsecuente deshidratación permite obtener óxido de mesitilo, cuya hidrogenación produce metil isobutil cetona y metil isobutil carbinol. La hidrogenación del alcohol de diacetona produce hexilenglicol. La condensación del óxido de mesitilo en presencia de una molécula de acetona produce foronas e isoforonas, cuya deshidratación produce mesitileno. La hidrogenación de foronas e isoforonas produce dibutil cetona y diisobutil cetona (Othmer, 2001; Ullmann, 2011).

En este Trabajo de Fin de Máster se desarrollará un proceso de producción de mesitileno por condensación aldólica de acetona.

2.2. EL MESITILENO

El mesitileno o 1,3,5-trimetilbenceno, es un derivado del benceno con tres sustituyentes metilo colocados simétricamente alrededor del anillo de benceno (Ullmann, 2011). A temperatura y presión atmosféricas, se presenta como un líquido claro transparente, con un olor dulzón característico (PubChem, 2021c). Este compuesto tiene dos isómeros, el hemimeliteno y el pseudocumeno, en la Fig. 7 se muestran los tres isómeros del trimetilbenceno.

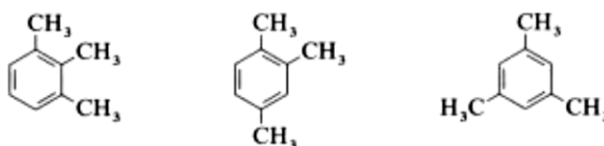


Fig. 7. Isómeros del trimetilbenceno. De izquierda a derecha: hemimeliteno, pseudocumeno y mesitileno

El mesitileno es un compuesto orgánico volátil presente en la contaminación urbana proveniente de las emisiones de vehículos a motor. Desempeña un importante papel en la formación de aerosoles y de ozono troposférico, así como en otras reacciones en la química atmosférica (Zhao y Zhang, 2004).

2.2.1. Propiedades del mesitileno

Tabla II. Propiedades físicas y termodinámicas del mesitileno, en condiciones estándar

Masa molecular (g mol^{-1})	120
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	-45
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	165
Densidad (kg m^{-3})	864
Presión de vapor (kPa)	0.19
Viscosidad dinámica (cP)	6.92
Calor específico ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	1.75
Calor específico de fusión (kJ kg^{-1})	79.1
Calor específico de vaporización (kJ kg^{-1})	397
Temperatura crítica ($^{\circ}\text{C}$)	364
Presión crítica (kPa)	3240
Punto de inflamación ($^{\circ}\text{C}$)	44.4
Temperatura de autoignición ($^{\circ}\text{C}$)	560

2.2.2. Producción de mesitileno

El mesitileno fue sintetizado por primera vez en 1837 haciendo reaccionar acetona con ácido sulfúrico (Kane, 1839). Se encuentra en el aceite de alquitrán de hulla, junto a sus isómeros, el hemimeliteno y el pseudocumeno, pudiendo ser separados por destilación y purificados por hidrólisis diferencial de sus ácidos sulfónicos (Rodd, 2008). Se puede obtener también por metilación del xileno o por su desproporción en presencia de cloruro de aluminio. Sin embargo, la forma más extendida para su producción a nivel industrial es por isomerización del pseudocumeno, que se puede obtener por fraccionamiento del corte de C₉ en el refino de petróleo (Ullmann, 2011). En los últimos años, se han realizado estudios para su obtención por condensación aldólica de acetona (Quesada, 2013).

2.2.2.1. Producción de mesitileno a partir de acetona

En los años 60, se patentó un proceso para la producción de mesitileno por deshidratación de acetona con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido polifosfórico, mejorando el rendimiento de reacción y eliminando los límites de operación que planteaba la utilización única de ácido sulfúrico concentrado, cuyo punto de congelación, entre 0 y 10 °C, favorecía la aparición de reacciones laterales no deseadas y suponía un problema a nivel industrial en aquella época. La purificación del mesitileno se realizaba por destilación fraccionada. (Kimble, Rai y Braunwarth, 1966).

En los últimos años, este proceso ha vuelto a ser estudiado sustituyendo el uso de ácido sulfúrico y fosfórico como catalizadores por materiales más inocuos. En este Trabajo de Fin de Máster se desarrollará un proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona utilizando un material mesoporoso como catalizador.

2.2.2.2. Producción de mesitileno por isomerización de pseudocumeno

El proceso de producción de mesitileno por isomerización de pseudocumeno es el más extendido a nivel industrial. El pseudocumeno, obtenido al 99% por fraccionamiento de hidrocarburos C₉ aromáticos procedentes del refino del petróleo, se calienta y se isomeriza utilizando catalizadores sólidos, bien de platino sobre alúmina tratada con cloro o bien zeolitas, como ZSM-5, en fase líquida. El producto resultante se purifica mediante tres etapas de destilación, obteniendo en la última el mesitileno.

Varias patentes registran este proceso de obtención de mesitileno (Allen, Riggs y Newsom, 1966; Dalloro et al., 2004). En la Fig. 8 se muestra el diagrama de flujo del proceso patentado en 2004 por Dalloro et al.

Este proceso será tomado como referencia para evaluar, a nivel cuantitativo, la mejora de la sostenibilidad del proceso desarrollado en este Trabajo de Fin de Máster, de acuerdo con los principios de la Química Verde.

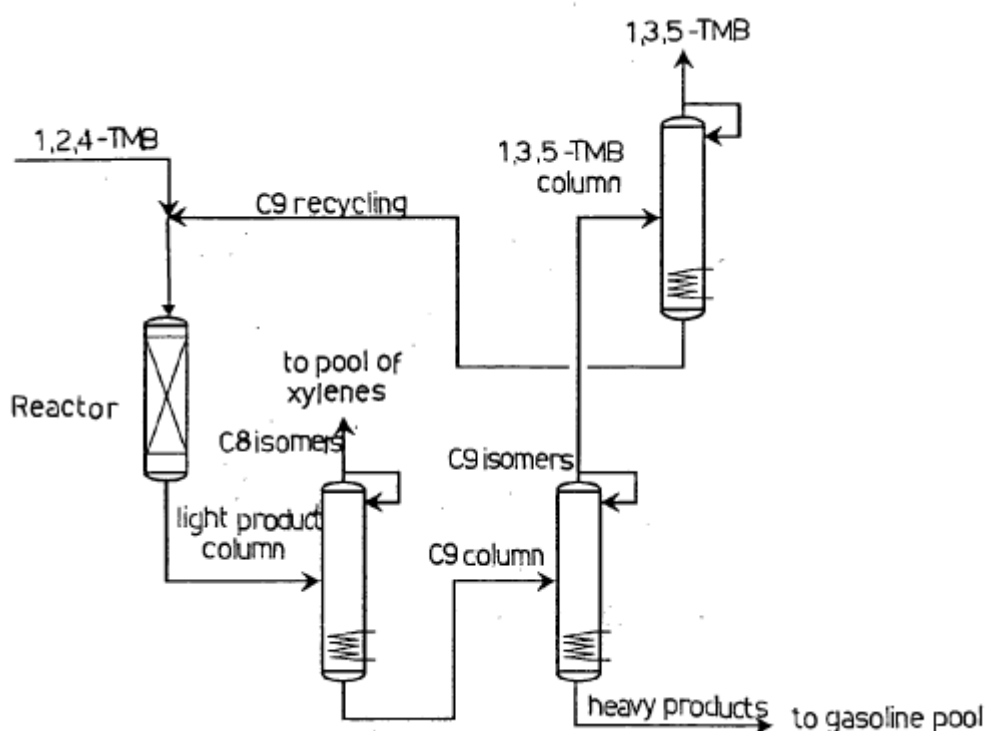


Fig. 8. Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de hidrocarburos aromáticos

2.2.3. Aplicaciones del mesitileno

El mesitileno destaca entre sus isómeros por sus múltiples aplicaciones debido a su alta reactividad para reacciones electrofílicas. Se utiliza como intermedio de reacción en la producción de la 2,4,6-trimetilanilina, del ácido trimésico, de mesitaldehído o de antioxidantes y estabilizantes térmicos para plásticos, adhesivos, gomas y ceras (Othmer, 2001). Además, se puede utilizar también como aditivo para gasolinas (Quesada, 2013) y para eliminar el óxido nítrico de una corriente gaseosa contaminante (Moser, 1975). Es comúnmente usado también como disolvente en la industria y, en la industria electrónica, se utiliza como precursor de láminas de silicón fotosensibles (ChemicalBook, 2021).

2.3. TRANSICIÓN DE LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA A LA INDUSTRIA BIOQUÍMICA

En los últimos 60 años, la sociedad mundial ha ido dependiendo cada vez más de los productos de la industria química orgánica. Aproximadamente el 92 % de los productos químicos orgánicos provienen del petróleo que, además, se utiliza, junto a otros combustibles fósiles, para generar la gran cantidad de energía que necesita la industria para llevar a cabo sus procesos. El resultado es que la industria petroquímica es la que mayores emisiones tiene en todo el mundo (Bennet, 2012).

Aunque el cambio climático es ya inevitable, se puede reducir el aumento del calentamiento global, promoviendo políticas que beneficien el desarrollo de tecnologías sostenibles en todo el mundo (Ritchie y Roser, 2020). En la Fig. 9 se muestra el incremento de emisiones de gases de efecto invernadero desde el año 1900, y la perspectiva de futuro si se implementan o no políticas restrictivas, junto a su repercusión en el aumento de la temperatura global del planeta.

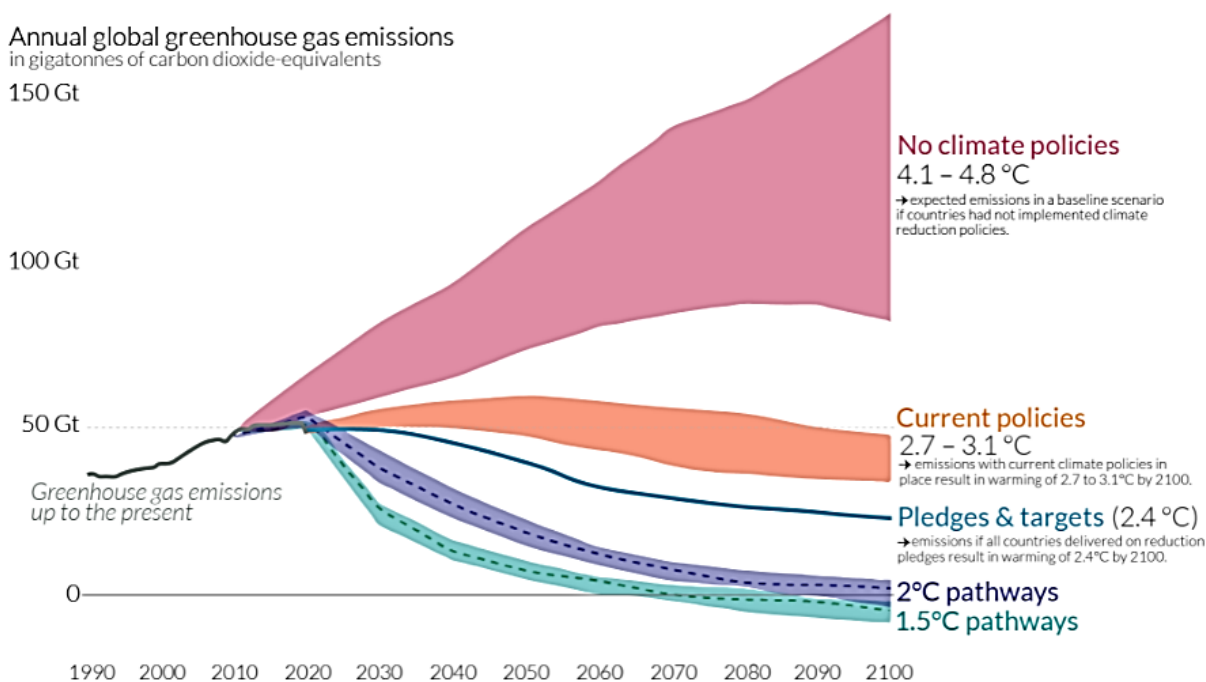


Fig. 9. Emisiones de gases de efecto invernadero y escenarios del calentamiento global (OurWorldInData, 2021)

En base a esto, parece obvio que es necesaria una transición inmediata hacia una industria basada en la biomasa, mucho más respetuosa con el medioambiente.

2.3.1. Situación de la industria petroquímica

En 1973, el miedo a que las reservas de petróleo estuvieran cerca de terminarse recorrió el mundo. Sin embargo, el descubrimiento de más reservas y el desarrollo de nuevas tecnologías para su extracción hace que en la actualidad no haya ningún temor a que en un futuro a medio plazo la industria petroquímica tenga que disminuir su actividad por falta de materias primas. Sin embargo, si se quiere conseguir el objetivo de frenar el calentamiento global, se estima que se deben dejar intactas un tercio de todas las reservas de petróleo mundiales. (AGGEP, 2019)

Actualmente, la industria petroquímica se encuentra, como casi todos los sectores, en un período de recuperación tras la pandemia ocasionada por la enfermedad COVID-19. Según la Agencia Internacional de Energía, la era de crecimiento sostenido de la demanda mundial de petróleo como combustible llegará a su fin en el año 2030, sin embargo, los efectos de la pandemia pueden hacer que la demanda de petróleo caiga a partir del año 2025 (Bonadonna, 2021).

No obstante, el hecho de que exista la perspectiva de que la demanda de petróleo como combustible se reducirá en los próximos años, no significa que se pueda extrapolar esta situación para toda la industria petroquímica, ya que los productos derivados del petróleo son cada día más demandados en la sociedad (IEA, 2018).

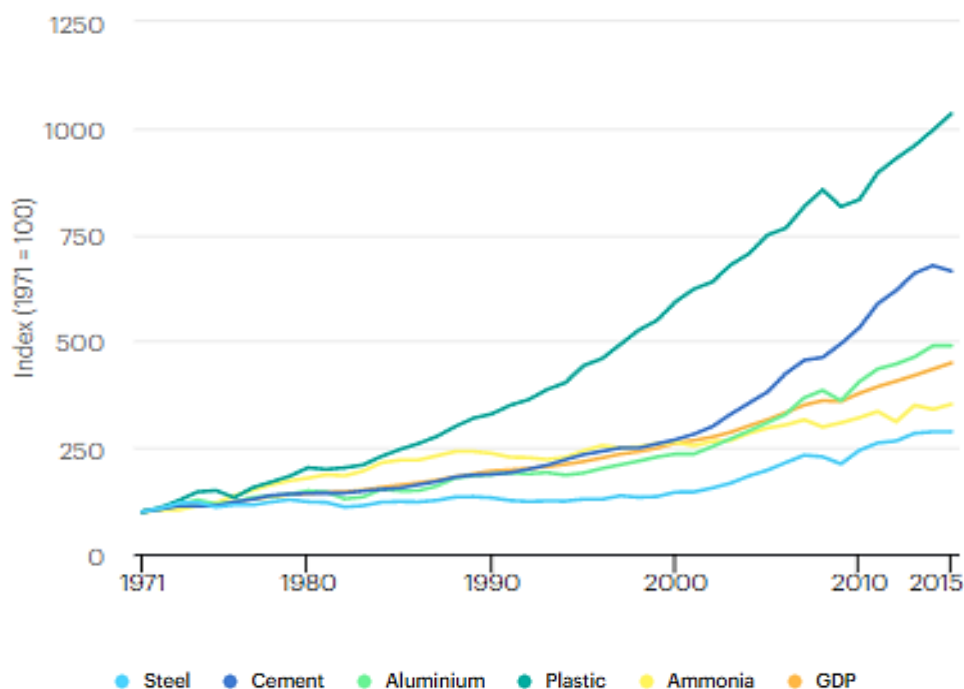


Fig. 10. Crecimiento del producto interior bruto (GDP) mundial y de la demanda de varios productos en el período 1971-2015

Como se puede observar en la gráfica de la Fig. 10 el crecimiento en la demanda del plástico, principal producto derivado del petróleo, ha sido mucho mayor que la demanda de otras materias primas como el acero, el cemento o el aluminio. Además, se espera que la demanda de plástico siga creciendo hasta ser 20 veces mayor que la actual y que se incremente también la de fertilizantes al estar desarrollándose economías como las de India o Indonesia (IEA, 2018).

Este crecimiento en la demanda de productos derivados del petróleo hace que se busquen escenarios que reduzcan la contaminación que provocan, La Agencia Internacional de Energía propone un escenario de tecnologías limpias por el que se reducirán en gran medida las emisiones contaminantes provenientes de la industria petroquímica. Las propuestas de tecnologías limpias propuestas en este escenario están lideradas por la captación de CO₂, el uso de procesos catalíticos y el cambio de carbón a gas natural.

A pesar de esta y otras propuestas que pretenden hacer más sostenible la industria petroquímica, el incremento en la contaminación de estos productos y en el calentamiento global obligan a buscar alternativas más sostenibles, y en este sentido, la biomasa debe ser el pilar sobre el que fundamentar la industria en un futuro cercano.

2.3.2. Situación de la industria bioquímica

La industria bioquímica es aquella que utiliza biomasa como materia prima, es decir, materia orgánica con origen animal o vegetal (Naturgy, 2016).

En las últimas décadas, se ha tratado de implementar el uso de la biomasa, en diferentes ámbitos, pero, sobre todo, se ha enfocado en el sector energético, con el desarrollo de numerosos biocombustibles. Sin embargo, la biomasa tiene un potencial muy elevado como materia prima para la producción de muchos otros productos químicos de alto valor añadido (Tramontina et al., 2020).

A pesar de la evidencia de que es necesario comenzar a producir prioritariamente a partir de biomasa en vez de a partir de petróleo, tras la pandemia por el COVID-19, las industrias han apostado de nuevo por la producción petrolífera, debido a los altos costes que tiene la producción sostenible, que impedirían la rápida recuperación del mercado tras su caída durante el año 2020 (Bailey, 2021). Para conseguir que se apueste definitivamente por la industria basada en la biomasa, son necesarias políticas que permitan desarrollar nuevas tecnologías que reduzcan los costes de fabricación de los bioproductos.

Actualmente, menos de un 10% de la biomasa utilizada industrialmente en el mundo se destina a sintetizar productos de alto valor añadido y de ese porcentaje las industrias maderera, papelera y alimentaria ocupan más del 70% (Hingsamer y Jungmeier, 2019). En total, menos de un 4% de la biomasa utilizada a nivel industrial se destina a la industria química (Quesada et al., 2014).

Una solución propuesta para aumentar la eficiencia del uso de la biomasa es el concepto de biorrefinería.

2.3.2.1. *Biorrefinerías*

Una biorrefinería es una instalación (o red de instalaciones) que integra procesos y equipos de conversión de biomasa para producir biocombustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa (Cherubini, 2010).

Las biorrefinerías son vitales en la reducción de las emisiones globales y en la descarbonización del sistema energético. Un obstáculo común en la implantación de las biorrefinerías es su viabilidad económica. El obstáculo económico comienza con la adquisición de biomasa y su logística, madurez tecnológica y apoyo político. La tasa de comercialización de biorrefinerías es lenta principalmente debido a la falta de apoyo político. Las biorrefinerías tienen que competir con productos petroquímicos bien establecidos. El apoyo político puede impulsar la innovación, ayudar a que una tecnología madure, crear competitividad en un mercado que, en la práctica, podría reducir el costo, haciendo así realidad la viabilidad económica de las biorrefinerías. (Kumar et al., 2019)

Se espera que el desarrollo de complejos industriales de biorrefinerías revitalice las áreas rurales, ya que, a diferencia de las refinerías de petróleo, que necesita terrenos muy grandes, las biorrefinerías podrán adaptarse al terreno disponible y varias plantas podrán combinar sus corrientes con el fin de alcanzar una utilización completa de todos los componentes de la biomasa. (Cherubini, 2010)

Los productos más importantes que se pueden obtener en las biorrefinerías son los siguientes: biocombustibles, ácidos orgánicos, polímeros y resinas, biomateriales y fertilizantes.

Con el fin de establecer una producción futura sostenible de estos bioproductos, la integración de la Química Verde en biorrefinerías, junto con el uso de tecnologías de bajo impacto ambiental, es obligatorio.

2.4. LA QUÍMICA VERDE

Se entiende por Química Verde o Sostenible el diseño de procesos y productos químicos que reducen o eliminan la generación de sustancias peligrosas. Se aplica a lo largo del ciclo de vida de un producto químico, incluido su diseño, fabricación, uso y eliminación final (US EPA, 2021). El concepto de Química Verde fue introducido por primera vez a principios de los años 90 en los Estados Unidos, con el objetivo de desarrollar nuevos o mejorados procesos químicos para disminuir sus peligrosidad para con la salud humana y el medioambiente (Cavani et al., 2009). En los siguientes años, numerosos países de todos los continentes fueron sumándose a este concepto y el número de estudios y publicaciones sobre la Química Verde o Sostenible creció de manera sustancial (Cavani et al., 2009).

Los productos químicos pueden fabricarse siguiendo una gran cantidad de rutas de síntesis, basándose principalmente en la simplicidad, la seguridad, el rendimiento y la selectividad, la eficiencia energética y el uso de materias primas renovables. En general, no se pueden conseguir todos estos objetivos simultáneamente y es tarea de los químicos e ingenieros químicos encontrar rutas que optimicen el balance de los objetivos deseados. Identificar las rutas químicas que sean más beneficiosas para la salud humana y el medioambiente requiere creatividad y avances en química y en el diseño de procesos. No obstante, existe un extenso conocimiento sobre la Química Verde y en los últimos años están surgiendo herramientas de diseño cualitativas y cuantitativas (Allen y Shonnard, 2001).

La Química Verde reduce la contaminación en su origen, minimizando o eliminando los peligros de las materias primas químicas, reactivos, solventes y productos. Este es un concepto diferente al de la remediación de la contaminación, que implica el tratamiento de corrientes de desechos o la limpieza de derrames ambientales y otras emisiones. La remediación puede incluir separar los productos químicos peligrosos de otros materiales y luego tratarlos para que dejen de ser peligrosos o concentrarlos para su eliminación segura. La mayoría de las actividades de remediación no involucran a la Química Verde. La remediación elimina los materiales peligrosos del medioambiente; por otro lado, la química verde evita de primeras que se formen estos materiales peligrosos. (US EPA, 2021).

2.4.1. Los 12 principios de la Química Verde

En conjunto con la Sociedad Estadounidense de Química, la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos definió una lista de 12 principios que demuestran la amplitud del concepto de la química verde (US EPA, 2021):

1. **Prevención de residuos:** Se debe prevenir la emisión de contaminantes, mejor que tener que tratarlos.
2. **Maximizar la economía atómica:** Diseñar la síntesis de modo que el producto final contenga la máxima proporción de átomos de las moléculas de los reactivos.
3. **Diseñar síntesis químicas poco peligrosas:** Se debe asegurar que reactivos, productos y condiciones de operación sean lo más inocuos posible.
4. **Diseñar productos químicos más seguros:** Al seleccionar entre distintos productos para una misma aplicación, se debe seleccionar el que tenga menor impacto ambiental y menor toxicidad, considerando el ciclo de vida del producto.
5. **Utilizar disolventes y condiciones de reacción más seguras:** Tratar de no utilizar disolventes, agentes de separación u otros químicos auxiliares. En caso de tener que utilizarlos, utilizar los más seguros.
6. **Incrementar la eficiencia energética:** Optimizar el balance energético del proceso. Tratar de realizar las reacciones químicas a temperatura ambiente y presión atmosférica siempre que sea posible.
7. **Uso de materias primas renovables:** Utilizar materias primas que sean de origen renovable en lugar de aquellas de origen agotable.
8. **Evitar derivados químicos:** Se debe intentar minimizar el número de secuencias en el proceso de fabricación, así como el número de corrientes de purga.
9. **Utilizar catalizadores:** Promover el uso de catalizadores y enzimas en lugar de agentes estequiométricos, para reducir consumos de energía y de materias primas.
10. **Diseñar productos químicos que se degraden tras su uso:** Diseñar productos químicos para que se descompongan en sustancias inocuas después de su uso, evitando su acumulación en el medio ambiente.
11. **Análisis en tiempo real para prevenir la contaminación:** Mejora del control en proceso, análisis en tiempo real con algoritmos de control de respuesta rápida.

12. Minimizar el potencial de accidentes: Uso de reactivos, productos y disolventes con bajo potencial de provocar accidentes.

El objetivo subyacente de estos principios de la Química Verde abarca muchos más conceptos de sostenibilidad que simplemente la prevención de la contaminación. Sin embargo, una lectura más detallada evidencia que estos principios se centran principalmente en la reacción, especialmente en síntesis orgánicas, en lugar de en los procesos industriales, incluso si se le da relevancia al diseño para la eficiencia energética y el uso de materias primas renovables (Cavani et al., 2009).

3. MEMORIA

3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

En este apartado se dará una descripción, general y detallada, del proceso de producción de mesitileno a partir de acetona, obtenida de biomasa, así como una explicación de la selección de las alternativas escogidas.

Tanto para la selección de alternativas como para el establecimiento de las condiciones de operación de la reacción química principal del proceso, se ha partido de una investigación sobre el efecto de la morfología de los catalizadores y la coalimentación de hidrógeno sobre la transformación catalizada por ácido de acetona en mesitileno, llevada a cabo por el grupo de Catálisis, Reactores y Control del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Oviedo (Quesada et al., 2020). Para establecer las condiciones de operación del resto del proceso se ha utilizado la información proporcionada por la simulación del proceso realizada en el simulador comercial Aspen HYSYS. En el apéndice B.1 se encuentra una descripción detallada de la simulación.

3.1.1. Selección del catalizador

Los catalizadores son materiales que modifican la velocidad de una reacción química, sin ser consumidos durante la misma y sin afectar a las condiciones termodinámicas o de equilibrio de la reacción. El catalizador modifica la velocidad de reacción bien alterando la energía del estado de transición y, por tanto, la energía de activación, o bien modificando el mecanismo de reacción (Pinos, 2019).

Una característica muy relevante de los catalizadores es su selectividad, entendiendo por selectividad la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, no afectando a las demás. De esta forma, en presencia de un catalizador adecuado se pueden obtener productos con una composición predominante de los compuestos que interese producir mayoritariamente (Levenspiel, 1986).

Otro aspecto muy importante de los catalizadores es su tendencia a la desactivación. Frecuentemente, la actividad de un catalizador disminuye a medida que se va utilizando. Esta desactivación puede darse de forma rápida, lo que suele estar ligado a una deposición o a un bloqueo de la superficie, o de forma lenta, lo cual está ligado a fenómenos de quimisorción sobre los centros activos del catalizador. El primer caso se denomina ensuciamiento y el segundo caso, envenenamiento. En ambos casos será necesario regenerar el catalizador con

el tiempo o, llegado el momento, sustituirlo (Levenspiel, 1986). Existe un tercer mecanismo de pérdida de actividad, de catalizadores sólidos en fase líquida, en el que se pierden centros activos por disolución de los catalizadores, es particularmente problemática debido a su irreversibilidad. No es un mecanismo de desactivación muy estudiado ya que es un fenómeno específico de catálisis en fase líquida y la catálisis heterogénea se lleva a cabo principalmente en fase gaseosa. Sin embargo, se han desarrollado nuevos estudios en los últimos años como consecuencia del desarrollo de nuevos procesos para biorrefinerías, en los que muchas de las reacciones catalíticas se producen en medios líquidos y, por lo tanto, la estabilidad y reutilización de los catalizadores sólidos representan un gran desafío que requiere atención específica (Sádaba et al., 2015).

Para este proceso, tanto la selectividad como la desactivación serán importantes a la hora de decidir el catalizador que se va a utilizar.

Según el mecanismo de la reacción de autocondensación de la acetona que se puede ver en la Fig. 11, la obtención de mesitileno requiere una doble etapa de condensación con sus correspondientes deshidrataciones (de acetona a óxido de mesitilo, de óxido de mesitilo a foronas e isoforonas), así como una etapa final de deshidratación y ciclación, bien de las foronas lineales o de las isoforonas. Por lo tanto, es una reacción compleja que, de acuerdo con la bibliografía, puede ser catalizada por materiales básicos (MgO, MgZr, etc.) con presencia de pares activos tipo básico/ácido, o por materiales ácidos (Faba, Díaz y Ordóñez, 2013). La condensación puede llevarse a cabo mediante mecanismo básico o ácido, mientras que las deshidrataciones requieren de la presencia de centros ácidos para ser favorecidas. La presencia de estos centros, sin embargo, favorece la presencia de reacciones laterales tales como la ruptura de seis átomos de carbono (denominada β -scission), que produce diversos compuestos no deseados como el isobuteno y el ácido acético, o como la hidrogenación, favorecida en presencia de nanopartículas metálicas reducidas, obteniendo metil isobutil carbinol (MIBC), diisobutil cetona (DIBK) e iso-DIBK (Quesada et al., 2020).

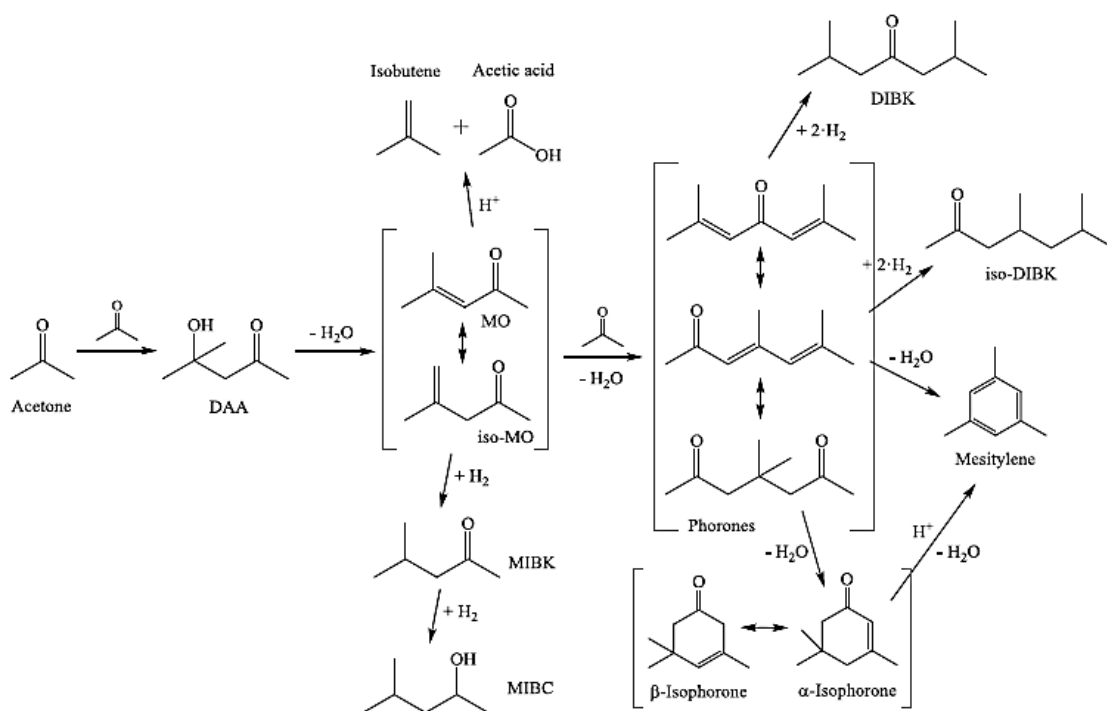


Fig. 11. Mecanismo de la reacción de autocondensación de la acetona

En condiciones reductoras, utilizando catalizadores de carácter básico, se favorece la producción de isoforonas, DIBK, iso-DIBK y metil isobutil cetona (MIBK) (Quesada et al., 2019). Sin embargo, en este proceso interesa que la reacción sea selectiva hacia el mesitileno, por lo que se trabajará con catalizadores ácidos, ya que la deshidratación y ciclación es la etapa limitante en esta vía (Quesada et al., 2020).

En la investigación de la que se han obtenido los datos de partida de este trabajo, se han utilizado algunos aluminosilicatos comerciales como catalizadores: H^+ -Al-MCM-41 (Aldrich, Si/Al = 39.5), NH_4^+ -MFI (Zeolita, Si/Al = 11.5), NH_4^+ -MFI (Zeolita, Si/Al = 25.0), NH_4^+ -BEA (Zeolita, Si/Al = 12.5). Las zeolitas fueron tratadas térmicamente para desorber el NH_3 , lo que provoca que pasen a ser catalizadores activos en sus formas protonadas (Quesada et al., 2020).

En la Fig. 12 se puede ver la evolución de la selectividad hacia el mesitileno con el tiempo, de los diferentes catalizadores estudiados.

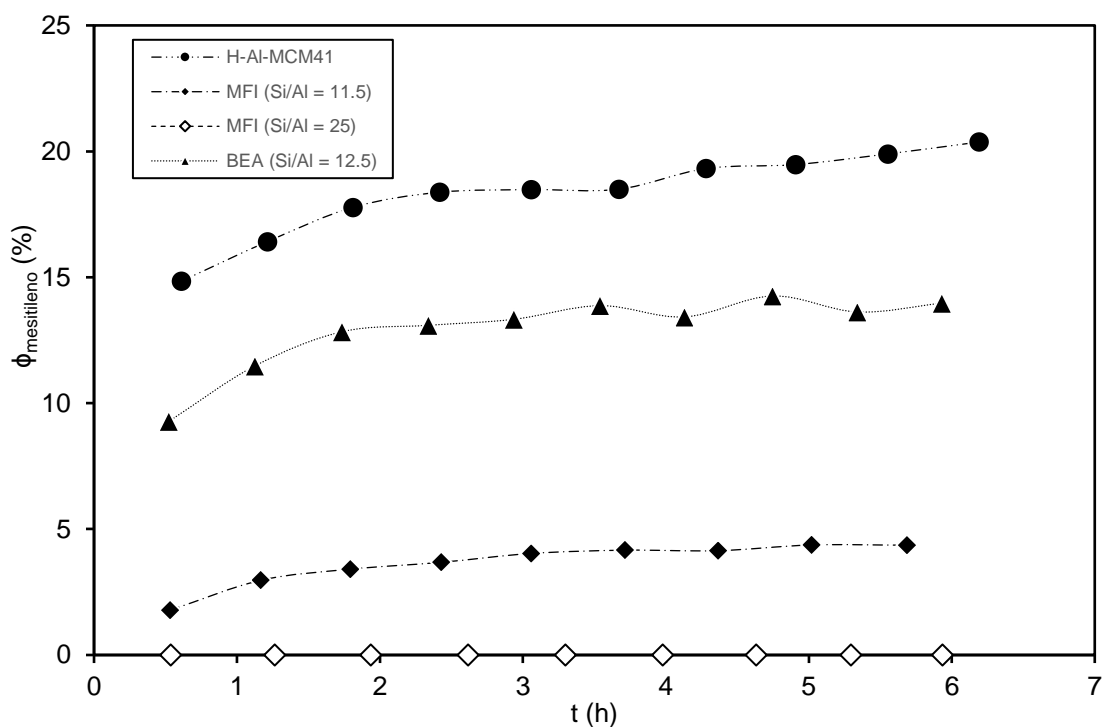


Fig. 12. Evolución de la selectividad hacia el mesitileno con el tiempo en la autocondensación de la acetona a 573 K para los catalizadores estudiados. *Las líneas están puestas para facilitar la visualización.* (Quesada et al., 2020)

Se puede observar que el catalizador que proporciona una mayor selectividad hacia el mesitileno es el H⁺-Al-MCM-41 mientras que el catalizador MFI (Si/Al = 25) no es nada selectivo hacia el producto de interés de este proyecto. En cualquiera de los casos, las selectividades obtenidas están condicionadas por la tendencia a las reacciones secundarias de este tipo de catalizadores ácidos, lo cual determinará las necesidades de purificación del producto.

Para seleccionar el catalizador más adecuado para el proceso, también se va a tener en cuenta la desactivación. En la Fig. 13, se puede ver la evolución de la conversión de acetona con el tiempo de operación en continuo, lo cual es indicativo del nivel de pérdida de actividad del catalizador.

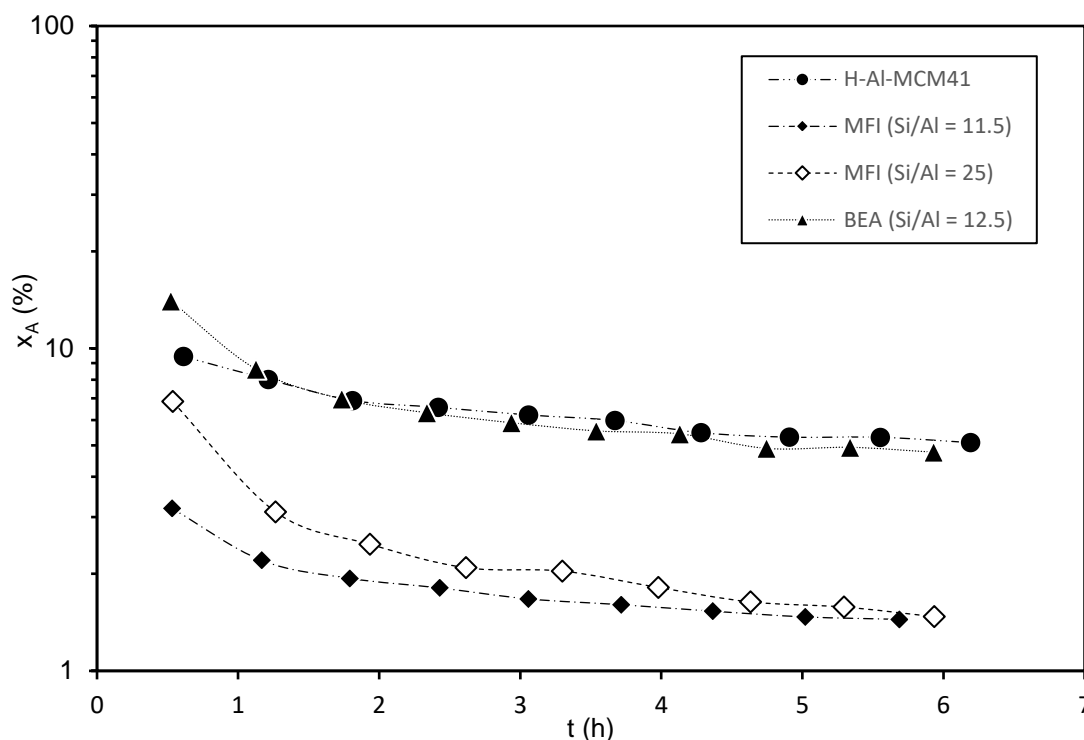


Fig. 13. Evolución de la conversión de acetona (en escala logarítmica) con el tiempo en la autocondensación de la acetona a 573 K para los catalizadores estudiados. *Las líneas están puestas para facilitar la visualización.* (Quesada et al., 2020)

Se puede observar que, a pesar de que utilizando el catalizador H^+ -BEA se obtiene una conversión inicial puntualmente más elevada, el catalizador H^+ -Al-MCM-41 es el que menor desactivación sufre a medida que transcurre la reacción, alcanzando una conversión estable tras 4 horas del 5% de acetona. En este punto, cabe destacar que el objetivo de la experimentación de partida era el estudio del mecanismo de reacción, objetivo para el cual es interesante mantener una conversión próxima a condiciones diferenciales (no superior al 10%), valores en los que es más exacto el análisis de los perfiles de selectividad de intermedios y productos.

Además, los análisis de los catalizadores utilizados mediante oxidación a temperatura programada concluyen que la desactivación se produce por adsorción permanente de foronas e isoforonas, principalmente, observándose una temperatura de oxidación/degradación de estos compuestos en torno a los 500 °C.

Por tanto, se elige para este proceso el catalizador H^+ -Al-MCM-41, ya que es el que proporciona mayor selectividad hacia el mesitileno sufriendo menor desactivación.

3.1.2. Selección de la conversión de diseño

La selección de la conversión de diseño es un paso importante a la hora de proponer el proceso, ya que de ella va a depender la cantidad de catalizador necesaria, el volumen de los reactores, la cantidad de acetona sin reaccionar que será necesaria recuperar, la cantidad de producto y subproductos obtenidos, etc. En definitiva, toda la economía del proceso va a depender de la conversión de diseño.

Aunque lo ideal sería definir una conversión de acetona cercana al 100%, ya que eso significaría ahorrarse las etapas de recuperación del reactivo no reaccionado, hay que ser realista y darse cuenta de que, a escala industrial, es muy difícil conseguir conversiones tan elevadas. Además, implicaría tener operativos reactores de un tamaño demasiado grande, lo cual podría no ser rentable, y también dificultaría las operaciones de mantenimiento. Por ello, se va a realizar un estudio de la influencia de la conversión de acetona en el tamaño del reactor, utilizando la masa de catalizador necesaria, para encontrar una posición de equilibrio entre conversión y volumen del reactor.

La reacción se va a llevar a cabo en un reactor PFR catalítico, al igual que se hizo en la investigación que se toma como referencia para desarrollar este proyecto. La relación entre la masa de catalizador necesaria y la conversión, se puede establecer haciendo un balance de materia al reactor, en estado estacionario.

$$F_A = (F_A + dF_A) + dM_{cat} \cdot (-r_A)_M \quad [1]$$

Donde F_A , flujo molar de acetona que entra al dM ; M_{cat} , la masa del catalizador y $(-r_A)_M$ la velocidad de desaparición de acetona por unidad de masa de catalizador.

Reorganizando e integrando la ecuación [1], se obtiene la ecuación de diseño del reactor PFR catalítico:

$$M_{cat} = F_{A_0} \cdot \int_{X_{A_0}}^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{(-r_A)_M} \quad [2]$$

Donde F_{A_0} es el flujo molar de acetona que entra al reactor; X_A , la conversión de acetona; X_{A_0} , la conversión de acetona a la entrada del reactor y X_{A_s} , la conversión de acetona a la salida del reactor.

Para poder resolver la integral, es necesario definir la cinética de la reacción.

3.1.2.1. Cinética de la reacción catalítica

Estimar la cinética de la reacción será la parte más compleja a la hora de diseñar el reactor, debido a que se trata de una reacción catalítica.

Aunque el alcohol de diacetona se produce por interacción de dos moléculas de acetona y la obtención de foronas implica la reacción de óxido de mesitilo con otra molécula de acetona, se ha demostrado, mediante el estudio de la cinética intrínseca, que ambas reacciones se comportan como reacciones de pseudoprimer orden, en las cuales la etapa limitante es la formación del carbanión (Faba, Díaz y Ordóñez, 2013). Se asume, entonces, que la velocidad de desaparición de acetona es una reacción de primer orden y es representativa de la velocidad de reacción global:

$$(-r_A)_M = k_M \cdot C_A \cdot \eta_R = k_M \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot \eta_R \quad [3]$$

Donde k_M es la constante cinética de la reacción, por unidad de masa de catalizador; C_A , la concentración de acetona; C_{A0} , la concentración de acetona a la entrada del reactor; y η_R el factor de eficacia global de la reacción catalítica.

El siguiente paso es calcular el valor de la constante cinética a partir de una extrapolación a tiempo igual a cero (no hay desactivación) de los datos de la investigación de partida.

Como se ha mencionado anteriormente, al trabajar con un catalizador con centros activos ácidos, se favorece la selectividad hacia el mesitileno, por lo que no se producen ni MIBK ni DIBK, esto se puede comprobar en los resultados de la investigación de partida (Quesada et al., 2020). Además, en estas condiciones la deshidratación del alcohol de diacetona ocurre instantáneamente, con una cinética infinitamente rápida, por lo que realmente la obtención del óxido de mesitilo está condicionada únicamente por la velocidad de desaparición de la acetona (Tichit et al., 1998). El mecanismo de reacción, simplificado, queda de la forma que muestra la Fig. 14.

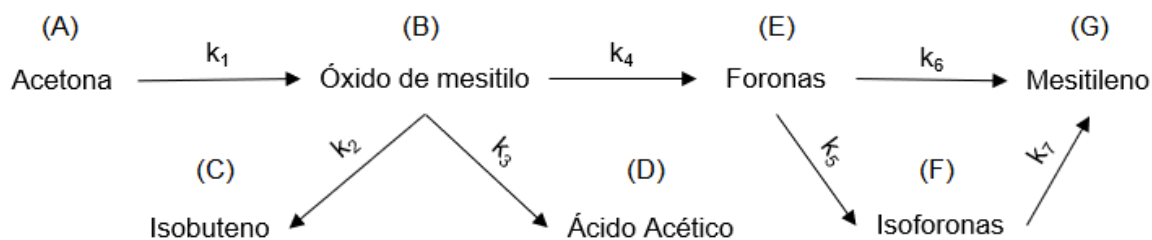


Fig. 14. Mecanismo simplificado de la reacción de acetona para producir mesitileno, indicando las constantes cinéticas correspondiente a cada reacción. Entre paréntesis, se indica la letra con la que se nombrará cada producto en adelante

Si se expresa la velocidad de reacción en mol s⁻¹, y teniendo en cuenta que las etapas de producción de óxido de mesitilo y de foronas se comportan como reacciones de pseudoprimer orden, como se ha explicado anteriormente, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones cinéticas:

$$r_A = \frac{dN_A}{dt} = -k_1 \cdot N_A \quad [4]$$

$$r_B = \frac{dN_B}{dt} = k_1 \cdot N_A - k_2 \cdot N_B - k_3 \cdot N_B - k_4 \cdot N_B \quad [5]$$

$$r_C = \frac{dN_C}{dt} = k_2 \cdot N_B \quad [6]$$

$$r_D = \frac{dN_D}{dt} = k_3 \cdot N_B \quad [7]$$

$$r_E = \frac{dN_E}{dt} = k_4 \cdot N_B - k_5 \cdot N_E - k_6 \cdot N_E \quad [8]$$

$$r_F = \frac{dN_F}{dt} = k_5 \cdot N_E - k_7 \cdot N_F \quad [9]$$

$$r_G = \frac{dN_G}{dt} = k_6 \cdot N_E + k_7 \cdot N_F \quad [10]$$

Siendo r_i la velocidad de reacción del compuesto i ; N_i el número de moles del compuesto i ; y t , el tiempo.

Tomando por base los datos de la investigación de partida, y tomando como valor para el tiempo el tiempo espacial obtenido en el laboratorio, 1.3 segundos, se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales utilizando MATLAB, como se muestra en el apéndice B.2. En la tabla III se muestran los valores obtenidos de las constantes cinéticas.

Tabla III. Constantes cinéticas de la reacción de autocondensación de acetona para producir mesitileno, utilizando H⁺-Al-MCM-41 como catalizador, en s⁻¹

k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇
0.088	6.95	6.69	2.71	0.195	0.249	0.053

En la ecuación [3], la constante cinética que aparece es por unidad de catalizador, se calcula dividiendo la constante cinética de la reacción de condensación de acetona para producir óxido de mesitilo, k₁, entre la densidad aparente del catalizador.

$$k_M = k_1 / \rho_a \quad [11]$$

La densidad aparente del catalizador viene dada por el fabricante, en este caso es de 230 kg_{cat} m⁻³ (Aldrich, 2021)

El siguiente paso es estimar el factor de eficacia global de la reacción catalítica, η_R, que depende, generalmente de la resistencia a la difusión externa e interna de la operación. En este caso, la resistencia a la difusión externa va a ser despreciable en comparación a la resistencia a la difusión interna, debido a que el diámetro interno del reactor es mucho más elevado que el diámetro de la partícula (Quesada et al., 2020), por lo que la eficacia global solo va a tener en cuenta la resistencia a la difusión interna, calculada en función del módulo de Thiele (Levenspiel, 1986):

$$\eta_R = \frac{3}{\phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad [12]$$

Donde φ es el módulo de Thiele, que describe la relación entre la difusividad y la velocidad de reacción en catalizadores porosos (Thiele, 1939).

Para cinéticas de primer orden y partículas esféricas, el módulo de Thiele se expresa como:

$$\phi = R_p \cdot \sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}} \quad [13]$$

Donde R_p es el radio de la partícula; k_v, la constante cinética de la reacción por unidad de volumen de catalizador; y D_{ef}, la difusividad efectiva.

La constante cinética por unidad de volumen del catalizador se expresa como:

$$k_v = k_M \cdot \rho_s \quad [14]$$

Siendo ρ_s la densidad verdadera del catalizador calculada mediante la ecuación [15]:

$$\rho_s = \frac{\rho_a}{1 - \rho_a \cdot V_p} \quad [15]$$

Siendo V_p el volumen de poros.

La difusividad efectiva, a su vez, se puede calcular como:

$$\frac{1}{D_{ef}} = \frac{\tau}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right) \quad [16]$$

Donde τ es la tortuosidad; ε , la porosidad de la partícula; D_{AB} , la difusividad molecular y D_K , la difusividad de Knudsen.

La porosidad de la partícula, o fracción de huecos, es el volumen de huecos sobre el volumen total de la partícula y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon = V_p \cdot \rho_a \quad [17]$$

La tortuosidad es un factor que caracteriza los efectos de una estructura porosa sobre la difusión de un fluido (Wang y Smith, 1983) y se puede calcular utilizando la siguiente ecuación (Kong et al., 2015):

$$\tau = \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\varepsilon \cdot (1 + \varepsilon)^2 + 4 \cdot \varepsilon^2 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad [18]$$

La difusividad molecular se calcula mediante la ecuación de Fuller (Poling, Prausnitz y O'Connell, 2001), teniendo en cuenta que la difusión se produce entre dos moléculas de acetona en fase gas:

$$D_{AB} = \frac{0.001 \cdot T^{1.75} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \cdot \left[(\sum \vartheta_A)^{\frac{1}{3}} + (\sum \vartheta_B)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad [19]$$

Donde T es la temperatura de operación; M_i , la masa molar del compuesto i ; P , la presión; y ϑ_i los incrementos atómicos y estructurales de la difusión-volumen del compuesto i .

Para calcular los incrementos atómicos y estructurales se han utilizado tablas que se pueden consultar en el apéndice B.4.1.

La difusividad de Knudsen, por su parte, se calcula mediante la siguiente ecuación (Froment, Bischoff y De Wilde, 2011):

$$D_K = \left(\frac{d_p}{3}\right) \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_A}} \quad [20]$$

Donde d_p es el diámetro de la partícula; y R , la constante de los gases ideales.

En la tabla IV se recogen las propiedades del catalizador, facilitadas por el fabricante, obtenidas en laboratorio y calculadas con las expresiones mencionadas anteriormente. El diámetro de partícula se ha tomado como el valor medio de los diámetros típicos para lechos fijos (Couper et al., 2005).

Tabla IV. Propiedades del catalizador H⁺-Al-MCM-41

ρ_a (kg m ⁻³)	ρ_s (kg m ⁻³)	d_p (m)	V_p (m ³ kg ⁻¹)	d_{poros} (nm)	ϵ	τ	S_{ext} (m ² kg ⁻¹)
230 ^a	373 ^c	0.0035	0.00167 ^b	4.28 ^b	0.383 ^c	1.75 ^c	1.29 ^b

^a dato facilitado por el fabricante

^b dato obtenido en el laboratorio

^c dato calculado

En la tabla V se recogen los parámetros utilizados para el cálculo de la velocidad de reacción.

Tabla V. Parámetros utilizados para el cálculo de la velocidad de reacción de autocondensación de acetona en fase gas

D_{AB} (m ² s ⁻¹)	D_K (m ² s ⁻¹)	D_{ef} (m ² s ⁻¹)	k_M (m ³ kg ⁻¹ h ⁻¹)	k_v (m ³ m _{cat} ⁻³ h ⁻¹)	ϕ	η_R
6.36	0.534	0.108	1.38	514	0.121	0.999

El módulo de Thiele tiene un valor muy pequeño, lo que indica que la difusión es muy rápida y apenas tiene influencia. Consecuentemente, la velocidad de reacción está principalmente controlada por la reacción química ($\eta_R \approx 1$).

3.1.2.2. Influencia de la conversión de acetona en la masa del catalizador necesaria

Una vez estimada la cinética de la reacción catalítica, el siguiente paso es fijar la alimentación al reactor. En este caso, basándose en los porcentajes de producción de productos derivados de la biomasa previstos para los próximos años (Quesada et al., 2014), y en la productividad de una planta industrial en la que se realiza la fermentación ABE (Montealegre et al., 2017), se fija la alimentación de acetona al reactor en 10000 toneladas al año. Por lo que, si consideramos que la planta trabajará 330 días por año, parando 35 días para labores de mantenimiento, la alimentación de acetona al reactor será de 1263 kg h⁻¹.

En la tabla VI se muestran los datos utilizados para el cálculo de la masa de catalizador necesaria para el proceso, sin tener en cuenta la desactivación, haciendo uso de la ecuación [2].

Tabla VI. Datos utilizados para el cálculo de la masa de catalizador necesaria para el proceso de producción de mesitileno a partir de acetona, sin tener en cuenta la desactivación

F_{A0} (mol h ⁻¹)	C_{A0} (mol m ⁻³)	k_M (m ³ kg ⁻¹ h ⁻¹)	η_R
21769	21.38	1.38	0.999

Dando valores entre 0 y 0.99 a la conversión de acetona en la ecuación [2], se obtiene la gráfica representada en la Fig. 15.

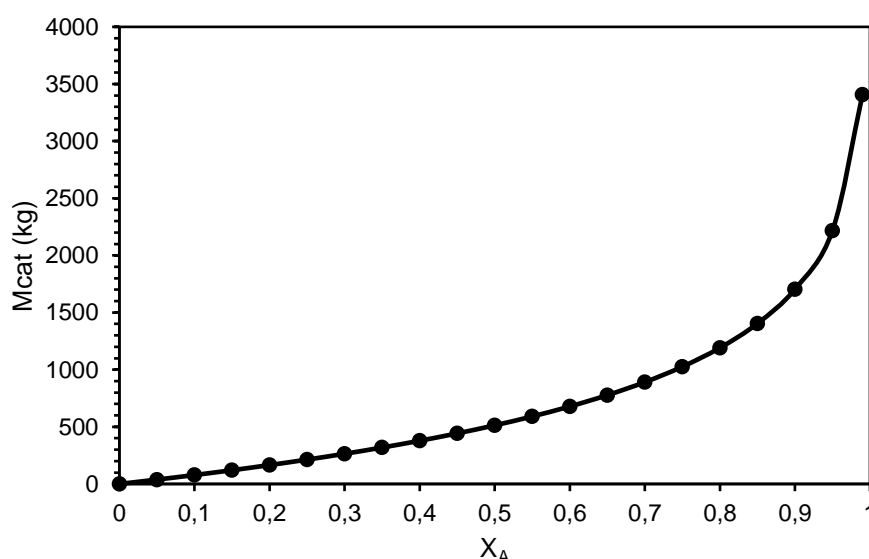


Fig. 15. Masa de catalizador necesaria para el proceso de producción de mesitileno a partir de la autocondensación de la acetona en función de la conversión de diseño de la acetona

De la gráfica se puede extraer que la cantidad de catalizador necesaria para llevar a cabo la reacción aumenta más rápidamente a partir de una conversión de acetona de 0.8, por lo que se escoge ese valor como conversión de diseño.

3.1.3. Análisis del producto de reacción y etapas de purificación

Habiendo seleccionado una conversión de diseño del 80% de la acetona alimentada al reactor, el producto obtenido es una mezcla, en fase gas, de acetona, óxido de mesitilo, isobuteno, ácido acético, foronas, isoforonas y mesitileno. De la simulación del proceso en Aspen HYSYS se obtiene la composición de esta corriente de producto, la cual se muestra en la tabla VII.

Tabla VII. Composición, en fracción molar, del producto de reacción

Componente	x_i
Acetona	0.214
Óxido de mesitilo	0.001
Isobuteno	0.351
Ácido acético	0.340
Mesitileno	0.066
Isoforona	0.024
Forona	0.004

Una forma de seleccionar la técnica de separación más adecuada es comparar la volatilidad de los compuestos que conforman el producto de reacción, teniendo en cuenta el punto de ebullición y la presión de vapor (en condiciones estándar) de cada uno, mostrados en la tabla VIII.

Tabla VIII. Punto de ebullición y presión de vapor, en condiciones estándar, de los compuestos que conforman el producto de reacción

Componente	T _{eb} (°C)	P _v (kPa)
Acetona	56.1	24.8
Óxido de mesitilo	130	1.08
Isobuteno	-6.9	261
Ácido acético	118	1.55
Mesitileno	165	0.25
Isoforona	215	0.040
Forona	199	0.051

La buena diferencia en la volatilidad de los compuestos presentes en el producto de reacción permite utilizar la destilación con reflujo como técnica de separación para este proceso. Esta técnica es la más usada en la industria para separar mezclas de fluidos homogéneas y permite tratar un amplio intervalo de caudales obteniendo los productos deseados con un elevado grado de pureza. La destilación es la técnica de separación más robusta, versátil y estudiada, siendo también la más económica (Wilson, 2000).

Para la purificación de productos de este proceso, se definen cuatro componentes clave que se pretenden recuperar en el mayor porcentaje posible:

- Acetona: Reactivo no reaccionado. Su recuperación y posterior recirculación al reactor permite aumentar la conversión global del proceso y disminuir la necesidad de materia prima externa.
- Ácido acético e isobuteno: Subproductos de la reacción. Se recuperan en un alto grado de pureza con el objetivo de comercializarlos.
- Mesitileno: Producto de interés de la reacción. Se recupera en un elevado grado de pureza con el objetivo de comercializarlo.

Realizar la separación de los cuatro componentes clave sería posible utilizando tres etapas de separación. Sin embargo, la necesidad de obtener mesitileno en un elevado grado de pureza, implica que se debe añadir una etapa extra para separarlo de las foronas e isoforonas, que se recirculan al reactor para aumentar la conversión global del proceso.

3.1.4. Descripción general del proceso

En este apartado, se resume el proceso industrial de producción de mesitileno a partir de acetona, que consta de las siguientes etapas principales:

1. Reacción de síntesis de mesitileno a partir acetona: En esta etapa, llevada a cabo en un reactor PFR catalítico, se produce la reacción de autocondensación aldólica de la acetona, catalizada por un catalizador con centros activos ácidos, en la que, mediante un mecanismo de reacciones en serie y en paralelo, se produce el mesitileno, además de otros subproductos.
2. Destilación 1: En esta etapa inicial de separación, se realiza una destilación con reflujo con el fin de separar los compuestos más ligeros, acetona e isobuteno, de los compuestos más pesados de la mezcla efluente de la etapa de reacción. Las dos corrientes de salida de esta etapa se envían a sendas nuevas etapas de destilación.
3. Destilación 2: En esta segunda etapa de destilación con reflujo, se separa la mezcla de acetona e isobuteno que sale por cabezas en la primera destilación. El isobuteno es el compuesto más ligero y se obtiene por cabezas, enviándose posteriormente a los tanques de almacenamiento, mientras que la acetona se obtiene por colas. Esta corriente de acetona se mezcla con otra corriente proveniente de la cuarta etapa de destilación, compuesta mayoritariamente por foronas e isoforonas, y se recircula a la corriente de alimentación al reactor.
4. Destilación 3: En la tercera etapa de destilación con reflujo, se separa el ácido acético, por cabezas, del resto de compuestos que provienen de la corriente de colas de la primera etapa de destilación. El ácido acético obtenido por cabezas se mezclará con agua para conseguir ácido acético comercial y se envía a los tanques de almacenamiento. La corriente de colas, compuesta por mesitileno, foronas e isoforonas, principalmente, se envía a una última etapa de destilación.
5. Destilación 4: En la cuarta etapa de destilación con reflujo, se separa el producto de interés, el mesitileno, por cabezas, del resto de productos que componen la corriente de colas de la tercera etapa de destilación. La corriente de colas, compuesta mayoritariamente por foronas e isoforonas, se mezcla con la corriente de acetona proveniente de la segunda etapa de destilación y se recircula a la corriente de alimentación al reactor.

El diagrama de bloques del proceso se muestra en la Fig. 17.

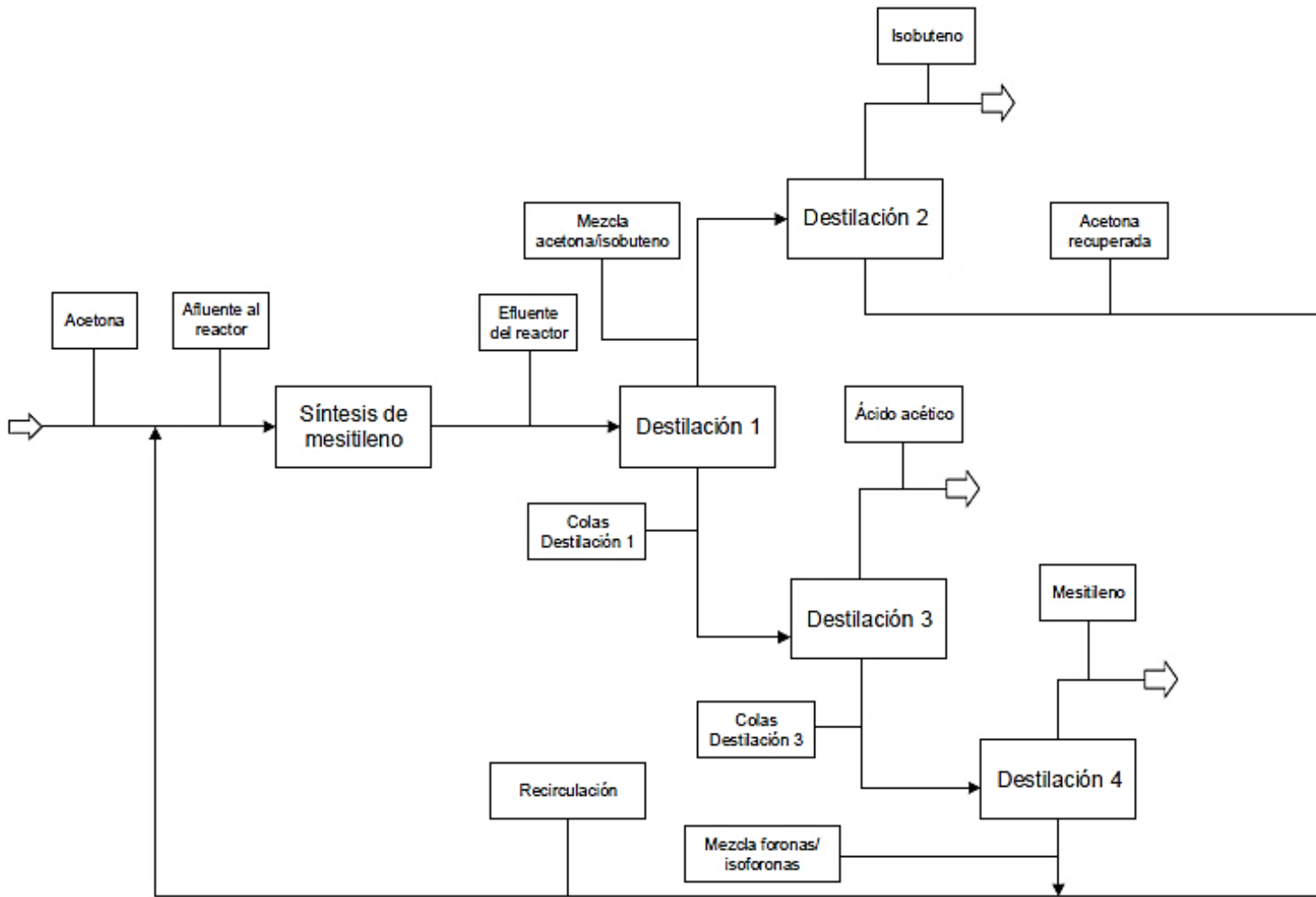


Fig. 17. Diagrama de bloques del proceso industrial de obtención de mesitileno a partir de acetona

3.1.5. Descripción detallada del proceso

3.1.5.1. Almacenamiento de acetona

La acetona, obtenida a partir de biomasa, es la materia prima del proceso y se debe almacenar en cantidad suficiente para satisfacer la demanda de producción. Aunque se ha fijado una alimentación de acetona al reactor de 1263 kg h^{-1} , realmente se van a necesitar 1004 kg h^{-1} de alimentación fresca ya que el resto es reactivo no reaccionado que se recircula a la corriente de alimentación. Se utilizan tres depósitos cilíndricos verticales, de techo flotante para limitar las emisiones difusas, en un sistema rotatorio en el que mientras uno se está utilizando, otro se está llenando y otro está lleno y preparado ante posibles averías.

La acetona se almacena en estado líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los depósitos tendrán sonda de presión y de temperatura y tendrán una camisa refrigerante para, si se diesen condiciones de evaporación de acetona, activar un sistema de refrigeración que hiciera condensar la acetona evaporada.

3.1.5.2. Síntesis de mesitileno a partir de acetona

La síntesis de mesitileno a partir de acetona sigue un mecanismo de reacción complejo con reacciones en serie y paralelo, influenciadas por el catalizador seleccionado, en este caso, un catalizador mesoporoso con centros activos ácidos, H^+ -Al-MCM-41.

La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y 101.3 kPa , en dos reactores PFR catalíticos de lecho fijo, multitubulares, para facilitar la transmisión de calor. Por la carcasa que alberga los tubos circula el aceite térmico HTF-FDA HT1 NSF suministrado por PIROBLOC, operando a $310 \text{ }^\circ\text{C}$, que aporta el calor necesario para llevar la operación de forma isotérmica, ya que la reacción global es endotérmica, según el cálculo que hace HYSYS de la corriente de energía del reactor para mantener las condiciones isotérmicas (ver apéndice B.1.2). Mientras un reactor está en servicio, en el otro se hace la regeneración del catalizador haciendo pasar por el lecho CO_2 supercrítico. Este método de regeneración de catalizadores agotados elimina el riesgo de degradación térmica (colapso de los poros) debido a la baja temperatura de operación, previene la reducción del área específica y permite alcanzar actividades cercanas a la actividad del catalizador fresco. Además, permite un ahorro energético importante e incrementar el número de ciclos de regeneración con respecto a los métodos tradicionales de vapor-aire (Gumerov y Le Neindre, 2016).

Se utiliza un catalizador mesoporoso de aluminosilicato, con centros ácidos, H⁺-Al-MCM-41 con una relación Si/Al de 39.5. Como se explicó anteriormente, este catalizador es el que muestra mayor selectividad hacia el mesitileno teniendo el menor porcentaje de desactivación de los catalizadores estudiados en el laboratorio. Este tipo de catalizador tiene una estructura uniforme con una elevada área específica rica en centros -OH y un tamaño de poros ajustable en el intervalo de 2 a 30 nm, características que lo hacen muy versátil (Li et al., 2008) (Song et al., 2012).

La alimentación se bombea desde los depósitos de almacenamiento y se mezcla con la corriente de recirculación que contiene reactivos sin reaccionar recuperados en las etapas de separación. Esta mezcla se hace pasar por un intercambiador de calor de carcasa y tubos para calentarla hasta los 300 °C que se establecen como temperatura de reacción. El fluido caliente es el mismo aceite térmico que se utiliza para aportar calor en los reactores, y que se utiliza también en los calderines de las columnas de destilación mediante un circuito cerrado. La utilización de aceite térmico en lugar del tradicional vapor de agua se debe a que el aceite permite alcanzar temperaturas muy elevadas a baja presurización, mientras que, si se utilizara vapor de agua, se deberían alcanzar presiones de más de 100 atmósferas para garantizar una transmisión de calor adecuada. Además, el uso de aceite presenta otras ventajas como su gran capacidad de transmisión de calor en estado líquido, menor desgaste por corrosión, ausencia de purgas y cambios de estado y menor mantenimiento al diseñarse un circuito cerrado (COMEVAL, 2018).

La conversión de diseño del reactor es del 80% de la acetona alimentada, obteniendo por producto de reacción una mezcla gaseosa de acetona, óxido de mesitilo, isobuteno, ácido acético, foronas, isoforonas y mesitileno. Esta mezcla se impulsa mediante un compresor a las etapas de separación de productos.

3.1.5.3. Separación de productos

Como se ha comentado en el apartado 3.1.3., la separación de productos de la mezcla obtenida en el reactor se hace en cuatro etapas de destilación con reflujo.

Las cuatro columnas operan en continuo, favoreciendo así la estabilidad del proceso y disminuyendo el consumo energético en comparación con la operación en discontinuo, ya que se reduce el número de paradas y puestas en marcha.

Las cuatro columnas utilizan platos como método de contacto, ya que se pueden diseñar de forma más segura que las columnas de relleno, son menos sensibles a variaciones de caudal y, además, la eficacia de los platos se puede predecir con mayor precisión que su homónimo para las columnas de relleno (Sinnott y Towler, 2008).

La primera columna de destilación cuenta con 28 etapas, contando condensador y calderín y está alimentada por el plato 14. El condensador es parcial, debido a que se quiere obtener el producto del destilado en fase vapor, mientras que el reflujo debe estar en fase líquida. El condensador opera a presión atmosférica y 33 °C, utilizando amoníaco líquido como refrigerante. El calderín es tipo “*kettle*”, operando a 140 °C, 169.5 kPa y utilizando aceite térmico como fluido caliente.

La segunda columna de destilación cuenta con 25 etapas, teniendo en cuenta el condensador y el calderín y está alimentada por el plato 11. El condensador es total, obteniendo tanto el producto (isobuteno) como el reflujo en fase líquida. Opera a 506.6 kPa y 42 °C, utilizando agua de refrigeración como fluido frío. El calderín es tipo “*kettle*”, operando a 117 °C, 572.7 kPa y utilizando aceite térmico como fluido caliente.

La tercera columna de destilación es de 60 etapas, teniendo en cuenta el condensador y el calderín y está alimentada por el plato 21. El condensador es total, obteniendo tanto el producto (ácido acético) como el reflujo en fase líquida. Opera a 117 °C y presión atmosférica, utilizando agua de refrigeración como refrigerante. El calderín es tipo “*kettle*”, operando a 201 °C, 192 kPa y utilizando aceite térmico como fluido caliente.

La cuarta columna de destilación cuenta con 62 etapas, contando el condensador y el calderín y está alimentada por el plato 19. El condensador es total, obteniendo tanto el producto (mesitileno) como el reflujo en fase líquida. Opera a presión atmosférica y 165 °C, utilizando agua de refrigeración como fluido frío. El calderín es tipo “*kettle*”, operando a 193.3 kPa y 243 °C y utilizando aceite térmico como fluido calefactor.

3.1.5.4. *Recirculación de reactivos*

En la primera columna se recupera acetona y en la cuarta columna se recupera una mezcla de foronas e isoforonas. Ambas corrientes se mezclan y se recirculan a la alimentación al reactor con el objetivo de aumentar la conversión global del proceso y de reducir la necesidad de materia prima fresca.

3.1.5.5. Almacenamiento de productos

En el proceso de obtención de mesitileno por autocondensación de la acetona se obtienen, además, dos subproductos, isobuteno y ácido acético.

El isobuteno se obtiene al 99.9 % en peso, presurizado en fase líquida a 506.6 kPa con una temperatura de 42.4 °C. Su almacenamiento se hace como líquido saturado a temperatura ambiente, 25 °C como referencia, a su presión de vapor, 305 kPa. (Wolfram|Alpha, 2021). Los tanques de almacenamiento serán cilíndricos verticales de techo flotante, para limitar las emisiones difusas, y contarán con sonda de presión y de temperatura. Además, se debe cumplir la normativa de recipientes a presión y de inflamables.

El ácido acético se obtiene al 99.5 % en peso, a presión atmosférica y con una temperatura de 117 °C. Se opta por refrigerarlo durante su envío a los tanques de almacenamiento con una tubería larga, al aire. El almacenamiento se hace a temperatura ambiente y presión atmosférica, en fase líquida. Los tanques deben estar construidos de material muy resistente a la corrosión y tienen que cumplir la normativa de inflamables.

El mesitileno se obtiene al 99.7 % en peso, a presión atmosférica y 165 °C. Al igual que el ácido acético, se opta por refrigerarlo en su transporte hacia los tanques de almacenamiento mediante una tubería larga en contacto con aire. Se almacena en fase líquida, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se debe cumplir la normativa de inflamables.

3.1.5.6. Diagrama de flujo del proceso

Una vez explicado el proceso en los apartados anteriores, se muestra una representación gráfica detallada, utilizando un diagrama de flujo, en la Fig. 18.

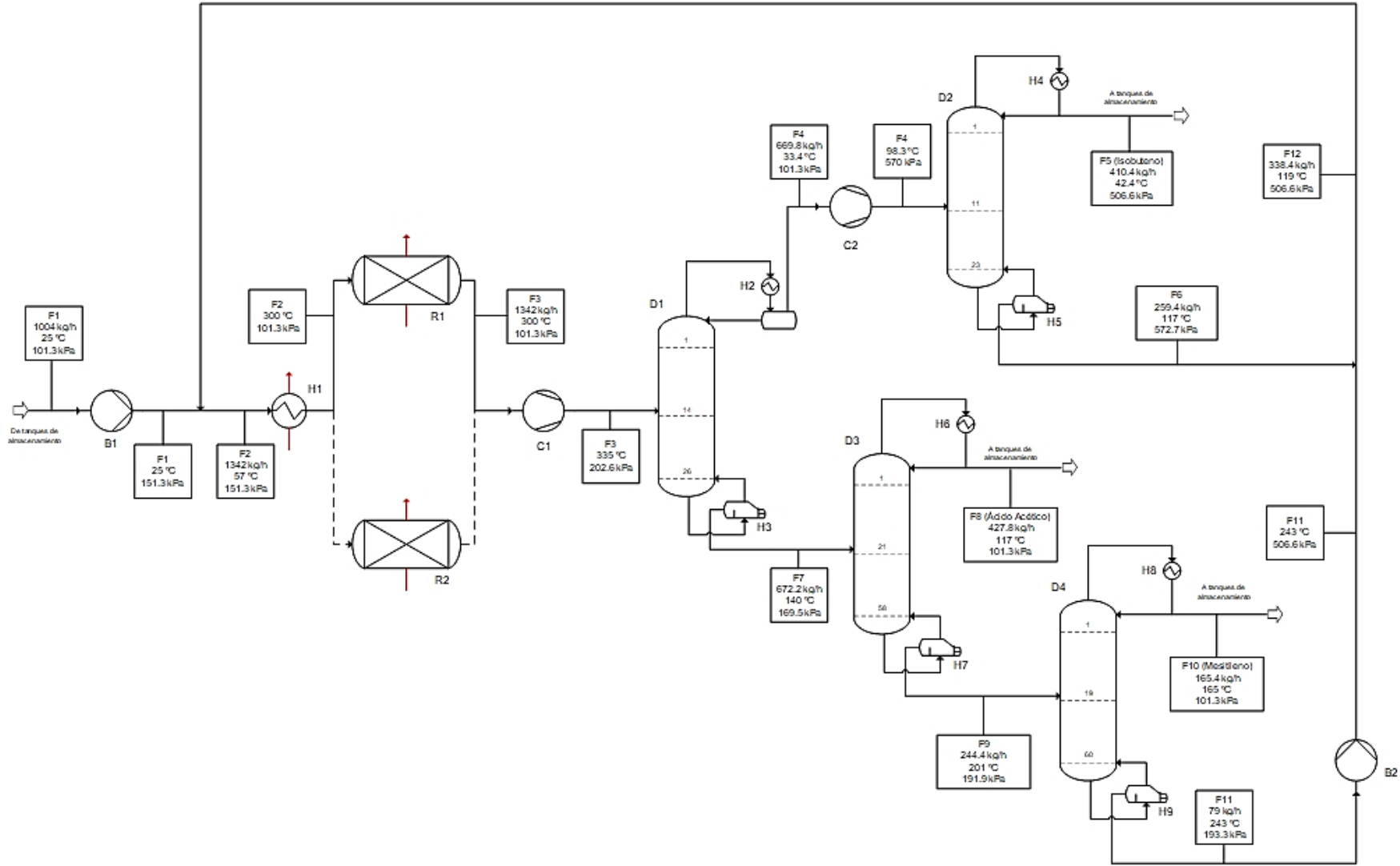


Fig. 18. Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona

3.2. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Los balances de materia y de energía del proceso se han calculado haciendo una simulación del proceso con el programa Aspen HYSYS, en su versión 8.8.

3.2.1. Balances de materia

En las tablas IX, X y XI, se muestran los balances de materia del proceso.

Tabla IX. Flujo másico y composiciones en peso en cada una de las corrientes del proceso (I)

Corriente	F1		F2		F3		F4	
\dot{m} (kg/h)	1004		1342		1342		669.8	
Componente	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)
Acetona	1.00	1004	0.94	1263	0.19	259.6	0.39	259.5
Óxido de mesitilo	-	-	-	-	0.00	1.40	-	-
Isobuteno	-	-	0.00	0.251	0.31	410.2	0.61	410.2
Ácido acético	-	-	0.00	0.071	0.32	425.8	0.00	0.071
Mesitileno	-	-	0.00	0.069	0.12	165.9	-	-
Isoforona	-	-	0.05	68.44	0.05	68.48	-	-
Forona	-	-	0.01	10.46	0.01	10.65	-	-

Tabla X. Flujo másico y composiciones en peso en cada una de las corrientes del proceso (II)

Corriente	F5 (Isobuteno)		F6		F7		F8 (Ácido Acético)	
\dot{m} (kg/h)	410.4		259.4		672.2		427.8	
Componente	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)
Acetona	0.00	0.425	1.00	259.1	0.00	0.053	0.00	0.053
Óxido de mesitilo	-	-	-	-	0.00	1.404	0.00	1.321
Isobuteno	1.00	410	0.00	0.251	-	-	-	-
Ácido acético	-	-	-	-	0.63	425.7	0.99	425.6
Mesitileno	-	-	-	-	0.25	165.9	0.00	0.854
Isoforona	-	-	-	-	0.10	68.48	-	-
Forona	-	-	-	-	0.02	10.65	-	-

Tabla XI. Flujo másico y composiciones en peso en cada una de las corrientes del proceso (III)

Corriente	F9		F10 (Mesitileno)		F11		F12	
\dot{m} (kg/h)	244.4		165.4		79		338.4	
Componente	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)	w_i	\dot{m}_i (kg h ⁻¹)
Acetona	-	-	-	-	-	-	0.77	259.1
Óxido de mesitilo	0.00	0.083	0.00	0.083	-	-	-	-
Isobuteno	-	-	-	-	-	-	0.00	0.251
Ácido acético	0.00	0.117	0.00	0.117	-	-	0.00	0.071
Mesitileno	0.68	165.1	1.00	165.1	0.00	0.069	0.00	0.069
Isoforona	0.28	68.49	0.00	0.044	0.87	68.46	0.20	68.43
Forona	0.04	10.66	0.00	0.190	0.13	10.47	0.03	10.46

3.2.2. Balances de energía

En la tabla XII se muestra la energía aportada (positivo) o retirada (negativo) en cada equipo del proceso.

Tabla XII. Energía aportada o retirada en cada equipo del proceso

Equipo	Energía (kW)
Bomba B1	0.045
Bomba B2	0.024
Reactores R1 y R2	153
Compresor C1	27.7
Compresor C2	17.4
Intercambiador de calor H1	345
Condensador H2	-309
Calderín H3	38.3
Condensador H4	-106
Calderín H5	25.1
Condensador H6	-173
Calderín H7	175
Condensador H8	-37.7
Calderín H9	36.0

3.3. DISEÑO DE LAS UNIDADES DEL PROCESO

En este apartado se explicarán en detalle los métodos de cálculo del diseño de los equipos que intervienen en el proceso, así como se mostrarán los resultados obtenidos.

3.3.1. Diseño de los reactores catalíticos

Como se ha mencionado en la descripción del proceso, se van a utilizar dos reactores catalíticos que operan alternativamente. Mientras en uno se produce la reacción, en el otro se produce la regeneración del catalizador.

En el apartado 3.1.2. se han detallado todos los pasos para determinar la masa de catalizador necesaria para llevar a cabo la reacción catalítica. Sin embargo, en ese procedimiento, que se llevó a cabo para determinar la conversión de diseño, no se tuvo en cuenta la desactivación del catalizador, por lo que en este apartado se va a continuar el método teniendo en cuenta la desactivación que sufre el catalizador con el tiempo. La ecuación [21] muestra la ecuación cinética general de desactivación.

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_A^n \cdot a^d \quad [21]$$

Donde r_d es la velocidad de desactivación; a , la actividad del catalizador; n , el exponente que indica la dependencia de la desactivación con la concentración de acetona; y d , el orden de desactivación.

En concordancia con la bibliografía consultada (Quesada et al., 2020), se considera que la cinética de desactivación de este proceso es de primer orden ($d=1$) y que la desactivación no depende de la concentración de acetona ($n=0$). Por lo que la velocidad de desactivación en este proceso se puede expresar con la ecuación [22].

$$r_d = k_d \cdot a \quad [22]$$

Además, un método para establecer el grado de desactivación es comprobando la disminución de la conversión con el tiempo.

La evolución de la conversión con el tiempo, en términos de desactivación, se puede expresar con la ecuación [23]:

$$X_A = X_{A_0} \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad [23]$$

En la investigación de partida, se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla XIII para la constante de desactivación del proceso utilizando H⁺-Al-MCM-41 como catalizador.

Tabla XIII. Constantes de desactivación del catalizador H⁺-Al-MCM-41 en el proceso

t (h)	k _d (h ⁻¹)
<2	0.262
>2	0.068

Si se representa el porcentaje de desactivación frente al tiempo, durante 24 h, se obtiene la gráfica representada en la Fig. 19.

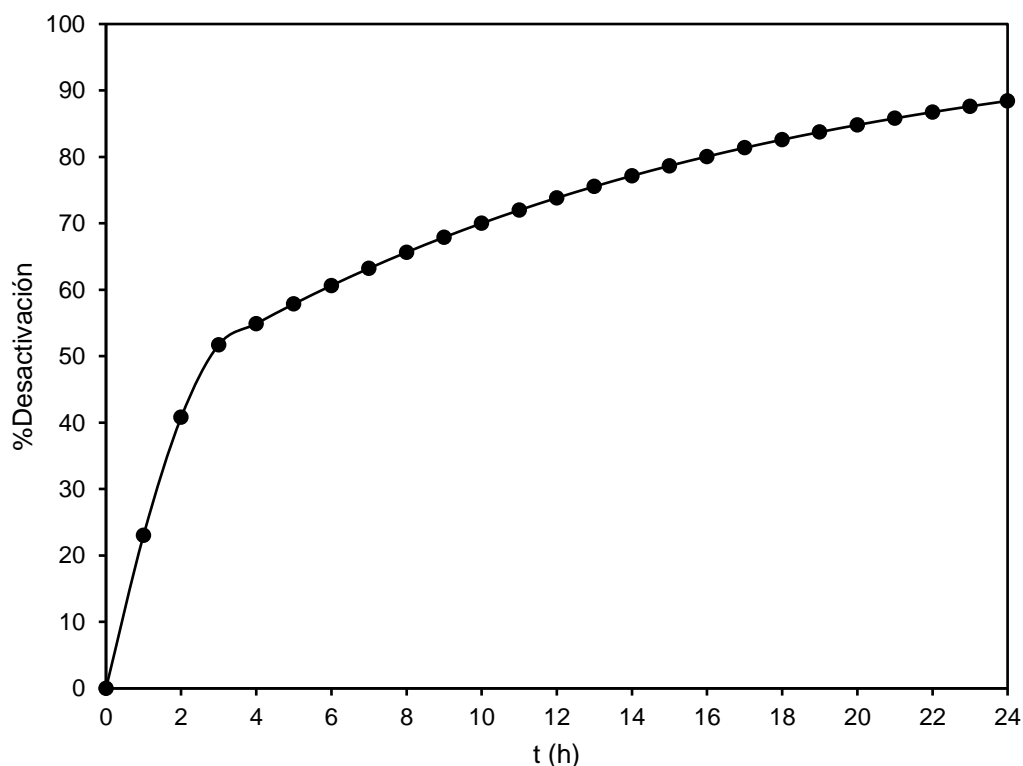


Fig. 19. Porcentaje de desactivación del catalizador durante 24 horas

La desactivación durante las tres primeras horas de reacción es muy fuerte, alcanzándose más de un 50% de pérdida de actividad en ese tiempo. Después de ese tramo pronunciado, la desactivación se suaviza lentamente. Se decide realizar los ciclos de regeneración cada ocho horas, cuando la desactivación alcanza el 65 %.

Además, para compensar la desactivación, se sobredimensiona el reactor y, en consecuencia, se necesita más cantidad de catalizador. La cantidad necesaria se calcula como:

$$M_{cat} = \frac{M_{cat_0}}{\left(\frac{a}{a_0}\right)} \quad [24]$$

Utilizando la ecuación [2], para una conversión del 80% se obtiene una masa de catalizador necesaria por reactor de 1191 kg, sin desactivación. Teniendo en cuenta una desactivación del 65 %, se necesitan 3403 kg de catalizador por cada reactor.

Si se divide la masa de catalizador necesaria entre su densidad aparente, se obtiene el volumen de diseño del reactor.

$$V_R = \frac{M_{cat}}{\rho_a} = 14.8 \text{ m}^3 \quad [25]$$

Las dimensiones de los reactores PFR se van a diseñar considerando que se trata de un intercambiador de calor de carcasa y tubos, en contracorriente, en el que el fluido frío es el gas que reacciona (reacción endotérmica) por los tubos y el fluido caliente es el aceite térmico HTF-FDA HT1 NSF de PIROBLOC, que circula por la carcasa. Las propiedades de este fluido térmico se obtienen del fabricante. Los tubos se colocan en arreglo triangular, ya que se consiguen equipos más compactos (Kays y London, 2001). Para la dimensiones de los reactores, se toman valores estándar de los ofrecidos por la Asociación de Fabricantes de Intercambiadores Tubulares (TEMA, 1999), exceptuando el diámetro de la carcasa, que se determina utilizando la ecuación [26] (Kakaç y Liu, 2002).

$$d_s = 0.637 \cdot \sqrt{\frac{CL}{CTP}} \cdot \sqrt{\frac{A_i \cdot \left(\frac{P_T}{d_{tubo}}\right)^2 \cdot d_{tubo}}{L_{tubo}}} \quad [26]$$

Donde d_s es el diámetro de la carcasa; CL, la constante de diseño de los tubos, con un valor de 0.87 para arreglo triangular; CTP, la constante de recuento de los tubos, con un valor de 0.93 para un paso por tubo; A_i , el área de intercambio de calor; P_T , el paso por tubo,

con un valor de 1.5 veces el diámetro del tubo (Shah y Sekulic, 2003); d_{tubo} , el diámetro de cada tubo; y L_{tubo} , la longitud de cada tubo.

Las dimensiones de los reactores R1 y R2 se muestran en la tabla XIV.

Tabla XIV. Dimensiones de los reactores R1 y R2

V_R (m ³)	L_{tubo} (m)	d_{tubo} (m)	d_s (m)	N_T	A_i (m ²)
14.8	9	0.0508	2.37	811	1165

El último paso es calcular la cantidad de fluido térmico que es necesario hacer circular por la carcasa para mantener las condiciones isotérmicas de la reacción en los tubos. Como se ha mencionado anteriormente, el fluido térmico es el aceite térmico HTF-FDA HT1 NSF de PIROBLOC, se va a considerar que entra al reactor a 320 °C y sale a 315 °C. Consultando especificaciones técnicas, su calor específico es de 2400 kJ kg⁻¹ °C⁻¹ (PIROBLOC, 2021). La energía necesaria para mantener las condiciones isotérmicas se extrae del cálculo que hace HYSYS en la simulación del proceso. Para calcular la cantidad de fluido necesaria, se hace uso de la ecuación [27].

$$Q = \dot{m}_f \cdot c_{p_f} \cdot \Delta T \quad [27]$$

Donde Q es el calor intercambiado; \dot{m}_f , el flujo másico del fluido térmico; c_{p_f} , el calor específico del fluido térmico; y ΔT , la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida.

Tabla XV. Calor intercambiado y flujo másico de fluido térmico utilizado en los reactores

Q (kJ h ⁻¹)	\dot{m}_f (kg h ⁻¹)
54.9·10 ⁵	45.7

3.3.2. Diseño de las columnas de destilación

El diseño de las cuatro columnas de destilación se basa en el método descrito en el capítulo 11 del libro “*Chemical Engineering Design*” (Sinnott y Towler, 2008) y que se divide en los siguientes pasos:

1. Especificar el grado de separación requerido: Fijar las especificaciones del producto.
2. Seleccionar las condiciones de operación: continuo o discontinuo, presión de operación.
3. Seleccionar el tipo de dispositivo de contacto: platos o relleno.
4. Determinar los requerimientos de etapas y reflujo: número de etapas de equilibrio.
5. Dimensionar la columna: diámetro, número de etapas reales, altura, plato óptimo de alimentación.
6. Diseñar el condensador y el calderín.

El paso principal será determinar los requerimientos de etapas y de reflujo. Se trata de un proceso relativamente sencillo cuando se trata de mezclas binarias, pero complejo en sistemas multicomponentes, como es el caso en este proyecto.

3.3.2.1. Grado de separación: Especificaciones de producto

El objetivo de las etapas de separación de este proceso es purificar lo máximo posible el producto de interés (mesitileno) y los subproductos (ácido acético e isobuteno) a la vez que recuperar la mayor cantidad posible de los reactivos o intermedios de reacción no reaccionados (acetona, foronas e isoforonas). En la tabla XVI se muestran los compuestos claves ligeros y claves pesados seleccionados en cada columna y la fracción molar especificada de cada uno en la corriente de colas y en la de cabezas, respectivamente.

Tabla XVI. Especificaciones de producto en las columnas de destilación

Columna	Compuesto Clave ligero	Compuesto Clave Pesado	$x_{LK,B}$	$x_{HK,D}$
D1	Acetona	Ácido Acético	0.0001	0.0001
D2	Isobuteno	Acetona	0.001	0.001
D3	Ácido Acético	Mesitileno	0.001	0.001
D4	Mesitileno	Forona	0.001	0.001

3.3.2.2. Condiciones de operación

Como se ha mencionado en la descripción del proceso, las cuatro columnas de destilación operan en continuo, favoreciendo así la estabilidad del proceso y disminuyendo el consumo energético en comparación con la operación en discontinuo, ya que se reduce el número de paradas y puestas en marcha.

En cada columna se fija la presión en el condensador y la caída de presión a su través, 50 kPa, por heurísticas y la caída de presión por plato, 0.7 kPa, también por heurísticas (Couper et al., 2005). Las condiciones de operación de cada columna se muestran en la tabla XVII.

Tabla XVII. Condiciones de operación de las columnas de destilación del proceso

Columna	Equipo	P (kPa)	T (°C)
D1	Condensador H2	101.3	33.4
	Calderín H3	169.5	140
D2	Condensador H4	506.6	42.4
	Calderín H5	572.7	117
D3	Condensador H6	101.3	117
	Calderín H7	191.9	201
D4	Condensador H8	101	165
	Calderín H9	193.3	243

3.3.2.3. Tipo de dispositivo de contacto

Como se ha comentado en la descripción del proceso, el tipo de contacto utilizado por las cuatro columnas de destilación es el plato, debido a que se pueden diseñar de forma más segura que las columnas de relleno y a que son menos sensibles a variaciones de caudal, además, la eficacia de los platos se puede predecir con mayor precisión que su homónimo para las columnas de relleno (Sinnott y Towler, 2008).

En las columnas de destilación, el tipo de plato más utilizado es el de circulación cruzada. En este tipo de platos, el líquido circula a lo largo del plato y el vapor asciende a su través, produciéndose el contacto entre las dos fases. El líquido se transfiere de plato en plato mediante unos canales verticales denominados bajantes (Sinnott y Towler, 2008). En la Fig. 20 se muestra un esquema del diseño típico de los platos de circulación cruzada.

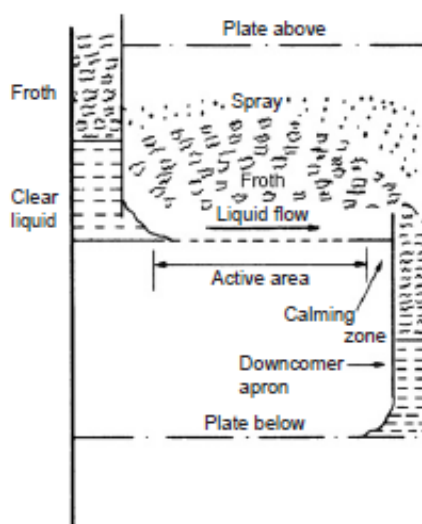


Fig. 20. Esquema del diseño típico de un plato de circulación cruzada (tipo tamiz)

Existen tres tipos principales de platos de circulación cruzada, clasificados en función del tipo de contacto entre el vapor y el líquido.

1. Platos de tamiz o perforados: Este tipo de plato es el más simple entre los platos de circulación cruzada. El vapor asciende a través de los agujeros del plato y el líquido es retenido en el plato por el flujo de vapor.
2. Platos de campana de borboteo: Este tipo de plato es el más tradicional y antiguo de los platos de circulación cruzada. En él, el vapor asciende por unas tuberías cortas denominadas "*risers*", cubiertas por una campana con el borde dentado o

con ranuras. Lo más destacable de este tipo de plato es que el uso de las *risers* asegura que el nivel de líquido en el plato se mantiene sea cual sea el flujo de vapor.

3. Platos de válvula simple: Los platos de válvula simple son diseños patentados. Esencialmente, son platos de tamiz con agujeros de gran diámetro cubiertos por aletas móviles, que se abren a medida que aumenta el flujo de vapor.

Un esquema de cada uno de los tres tipos de platos de circulación cruzada se muestra en la Fig. 21.

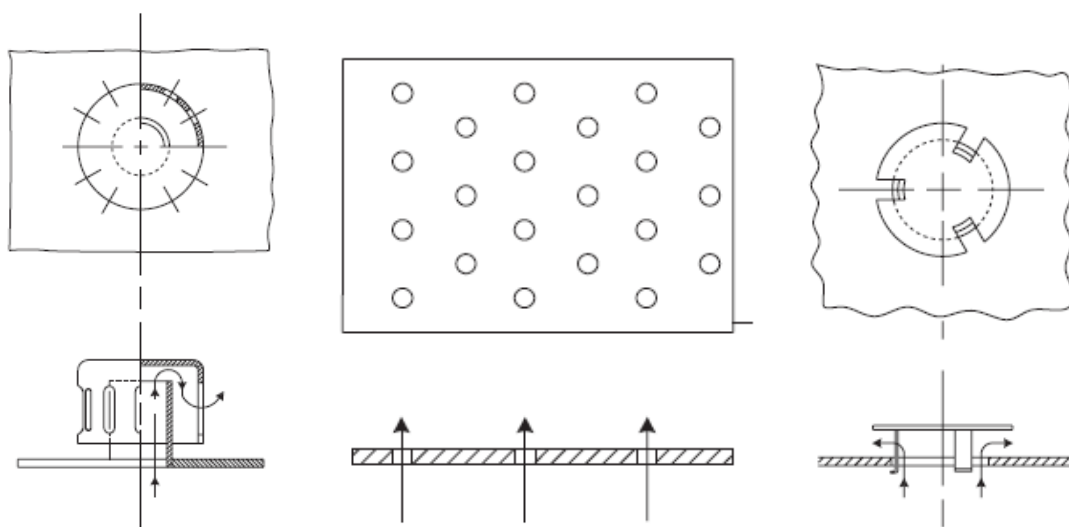


Fig. 21. Esquema de un plato de campana de borboteo (izquierda), un plato de tamiz (centro) y un plato de válvula simple (derecha)

Los principales factores a la hora de elegir el tipo de plato que se debe utilizar en la columna son: coste, capacidad, intervalo de operación, eficiencia y caída de presión.

En general, los platos de tamiz o perforados son los más baratos y satisfacen la mayoría de las aplicaciones, a excepción de aquellas en las que haya bajo flujo de gas. Por lo tanto, se decide colocar este tipo de plato en las cuatro columnas del proceso.

3.3.2.4. Número de etapas y relación de reflujo

La estimación del número mínimo de etapas ideales y de la relación de reflujo mínima de cada columna se ha realizado en Aspen HYSYS, utilizando *ShortCut Columns* y se puede ver en detalle el método en el apéndice B.1.2, a modo resumen, en la tabla XVIII se muestran el número de etapas y la relación de reflujo mínimas, la relación de reflujo óptima, 1.25 veces

la mínima, por heurísticas (Couper et al., 2005), el número de etapas ideales necesarias, incluyendo condensador y calderín, y el plato de alimentación óptimo.

Tabla XVIII. Estimación del número de etapas ideales para las cuatro columnas del proceso

Columna	R_{\min}	R_{opt}	N_{\min}	N_{ideal}	P_{alim}
D1	0.942	1.178	13	26	12
D2	1.044	1.305	9	23	10
D3	0.578	0.723	13	32	23
D4	0.904	1.130	16	37	14

Una vez se han obtenido estos datos, se pasa a las columnas rigurosas como se detalla en el apéndice B.1.2. A partir de los datos obtenidos en la simulación con las columnas rigurosas, se calcula la eficacia global de la columna mediante la correlación de O'Connell.

$$E_o = 51 - 32.5 \cdot \log(\mu_a \cdot \alpha_a) \quad [28]$$

Donde E_o es la eficacia global de la columna; μ_a , la viscosidad promedio del líquido y α_a , la volatilidad relativa promedio del compuesto clave ligero sobre el clave pesado.

Se va a suponer que la eficacia de cada plato es igual a la eficacia global de la columna.

Si se considera tanto el calderín como el condensador como etapas ideales, el número de etapas reales viene dado por la ecuación [29].

$$N_{\text{real}} = \frac{N_{\text{ideal}} - 2}{E_o} + 2 \quad [29]$$

Además, el plato de alimentación óptimo se calcula mediante la ecuación [30].

$$\log\left(\frac{N_r}{N_s}\right) = 0.206 \cdot \log\left[\left(\frac{F_b}{F_d}\right) \cdot \left(\frac{x_{f,HK}}{x_{f,LK}}\right) \cdot \left(\frac{x_{b,LK}}{x_{d,HK}}\right)^2\right] \quad [30]$$

Donde N_r es el número de etapas por debajo de la etapa de alimentación, incluyendo el calderín; N_s , el número de etapas por encima de la etapa de alimentación, incluyendo el condensador; F_b , el flujo molar de la corriente de colas; F_d , el flujo molar en la corriente de destilado; $x_{f,i}$, la fracción molar del compuesto i en la alimentación; $x_{b,i}$, la fracción molar del compuesto i en la corriente de colas; y $x_{d,i}$, la fracción molar del compuesto i en la corriente del destilado.

En la tabla XIX se recogen los resultados de las eficacias globales, el número de etapas reales y el plato de alimentación óptimo de cada columna.

Tabla XIX. Eficacia global, número de etapas reales y plato de alimentación óptimo de cada columna de destilación del proceso

Columna	E_o (%)	N_{real}	P_{alim}
D1	93.7	28	14
D2	93.9	25	11
D3	52.2	60	21
D4	58.9	62	19

3.3.2.5. Dimensionado de las columnas de destilación

Dimensionar las columnas consiste en determinar su altura y su diámetro; este último calculado como el diámetro de plato. Por condiciones de seguridad, la altura debe estar limitada a 53 m y la relación altura/diámetro no puede ser mayor de 30 (Couper et al., 2005).

El cálculo del diámetro depende del flujo de líquido y vapor, por lo que varía en cada plato. Debido a esto, se calcula el diámetro del primer plato y del último y se escoge el mayor como representativo para toda la columna.

Tanto el cálculo del diámetro como el de la altura, dependen del espaciado entre platos, por lo que el proceso va a ser iterativo, hasta conseguir un diámetro y un espaciado de plato con los que se cumplan las restricciones de seguridad. Se comienza suponiendo un espaciado entre platos de 0.6 m, según la regla heurística número 13 del apartado de destilación y absorción de gases (Couper et al., 2005). Además, se tiene en cuenta que, para columnas de alrededor de 1 m de diámetro, se dejan 1.2 m de espacio libre por encima del primer plato y 1.8 m por debajo del último, según la regla heurística número 30 del apartado de destilación y absorción de gases (Couper et al., 2005). En caso de que el diámetro de la columna difiera mucho de 1 m, se ajustará el espaciado en lo alto y en la base de la columna en consecuencia.

Se comienza calculando la velocidad de inundación:

$$u_f = K_1 \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}} \quad [31]$$

Donde: u_f es la velocidad de inundación del vapor; y K_1 , una constante que se obtiene de la Fig. 22.

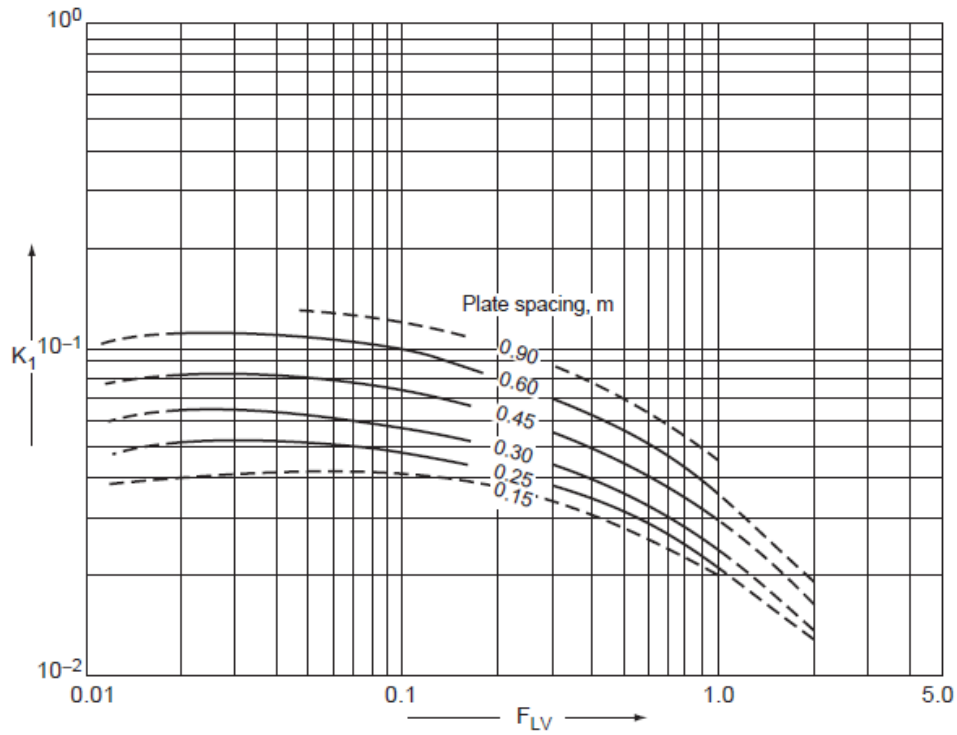


Fig. 22. Velocidad de inundación en platos perforados

El factor de circulación, F_{LV} , viene dado por:

$$F_{LV} = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_v} \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_v}} \quad [32]$$

Donde \dot{m}_L es el flujo másico del líquido en el plato; \dot{m}_v , el flujo másico de vapor en el plato; ρ_L , la densidad del líquido; y ρ_v , la densidad del vapor.

Para calcular el diámetro de la columna, se requiere estimar el área neta, que es la diferencia entre el área transversal de la columna, A_c , y el área de la bajante, A_d , y se calcula como:

$$A_n = \frac{\dot{V}_{max}}{u_n} \quad [33]$$

Donde: \dot{V}_{max} es el caudal máximo entre el líquido y el vapor; y u_n , la velocidad de diseño, que se considera un 80% de la velocidad de inundación.

El área neta es la diferencia entre el área transversal de la columna, A_c , y el área de la bajante, A_d . Se considera que el área de la bajante es el 12 % del área transversal, por tanto, el área neta es el 88% y se puede calcular el área transversal de la columna:

$$A_c = \frac{A_n}{0.88} \quad [34]$$

A partir del área transversal se calcula el diámetro de la columna, D_c :

$$D_c = \sqrt{\frac{4 \cdot A_c}{\pi}} \quad [35]$$

La altura de la columna, H_c , se calcula mediante la ecuación [36]:

$$H_c = (N - 2) \cdot l_p + l_t + l_b \quad [36]$$

Donde l_p es el espaciado entre platos; l_t , el espaciado en el tope de la columna y l_b , el espaciado en la base de la columna.

En la tabla XX se muestra el dimensionado de las cuatro columnas de destilación del proceso.

Tabla XX. Dimensionado de las columnas de destilación del proceso

Columna	A_c (m ²)	D_c (m)	l_p (m)	l_t (m)	l_b (m)	H_c (m)	(H_c/D_c)
D1	0.27	0.58	0.45	0.70	1.05	13	23
D2	0.088	0.34	0.3	0.40	0.60	7.9	24
D3	0.24	0.55	0.25	0.66	0.99	16	29
D4	0.085	0.33	0.15	0.40	0.59	10	30

3.3.2.6. Diseño de los condensadores y de los calderines

Los condensadores son intercambiadores de calor colocados en la parte superior de las torres de destilación con el objetivo de enfriar y condensar el vapor que sale de la última etapa de equilibrio. Si el producto del destilado se obtiene en fase líquida, el condensador es total y parte del líquido obtenido se recircula a la cabeza de la columna (reflujo). Si el producto del destilado se obtiene en fase gas, el condensador es parcial, condensando parte del vapor para utilizarlo como reflujo.

En este proceso se tienen cuatro condensadores, uno por cada columna. El de la primera columna de destilación es un condensador parcial, obteniéndose el destilado en fase gas, mientras que el de las otras tres columnas es total, obteniéndose los productos en fase líquida.

Los cuatro condensadores son intercambiadores de calor de carcasa y tubos en contracorriente, obteniéndose así la mayor eficiencia en la transmisión de calor (Incropera y De Witt, 1999). Por heurísticas, el vapor se condensa en el lado de la carcasa, produciéndose una caída de presión de 50 kPa, mientras que el líquido refrigerante circula por los tubos. (Couper et al., 2005).

En la Fig. 23 se muestra un esquema de un intercambiador de calor de carcasa y tubos.

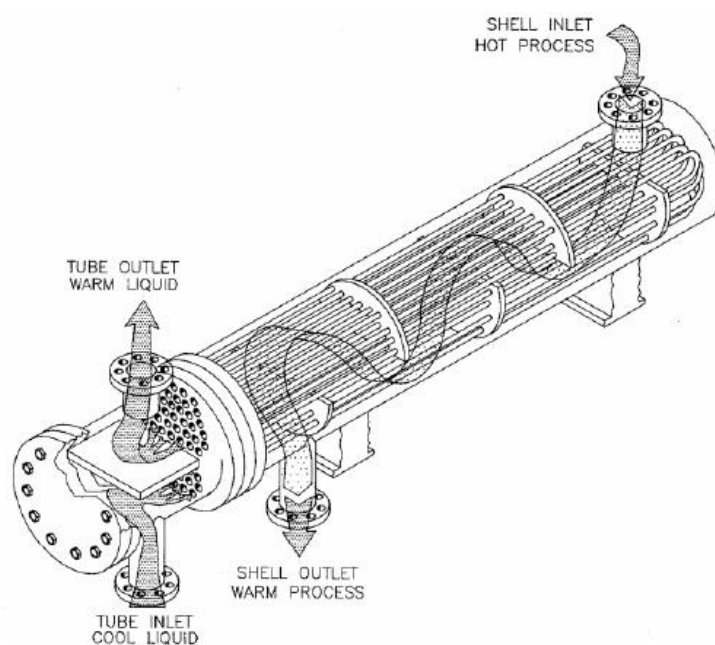


Fig. 23. Esquema de un intercambiador de calor de carcasa y tubos (INEVID, 2013)

En el condensador de la primera columna, se debe obtener el producto a 33.4 °C, por lo que no es posible utilizar agua de refrigeración ya que se debe cumplir una diferencia de temperatura mínima de 10 °C entre el fluido frío y el caliente y el agua de refrigeración, por heurísticas, está disponible a 32 °C. Por lo tanto, se utiliza amoníaco líquido a -15 °C, que recoge el calor cedido por el fluido caliente y se evapora en los tubos.

En el resto de los condensadores se utiliza agua de refrigeración como refrigerante. Para el diseño se va a considerar que está disponible a 32 °C. En la segunda columna, se calienta hasta 36 °C, para cumplir con el gradiente mínimo entre temperaturas, de 10 °C. En la tercera y en la cuarta columna, se calienta hasta 49 °C, por heurísticas (Couper et al., 2005).

Los calderines son intercambiadores de calor utilizados para generar el vapor suministrado a la base de las columnas de destilación. El líquido que sale de la base de la columna se vaporiza parcialmente en el calderín, que generalmente es de carcasa y tubos y de tipo *Kettle* (Serth, 2007). En este tipo de calderines, el fluido caliente circula por los tubos, mientras que el líquido que se evapora parcialmente lo hace en la carcasa. En la Fig. 24 se muestra un esquema de un calderín tipo *Kettle*.

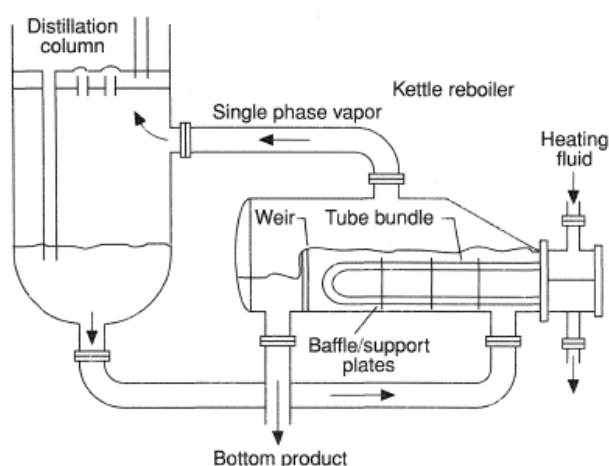


Fig. 24. Esquema de un calderín tipo *Kettle* (Whalley y Hewitt, 1983)

En los cuatro calderines que se utilizan en este proceso, el fluido caliente es el aceite térmico HTF-FDA HT1 NSF de PIROBLOC, que se utiliza también para calentar la alimentación al reactor y el propio reactor, mediante un circuito cerrado.

El calor intercambiado se obtiene de HYSYS y, a partir de este, se calcula el área de intercambio de calor utilizando la ecuación [37].

$$Q = U \cdot A_i \cdot \Delta T_{Ln} \cdot F_t \quad [37]$$

Donde: Q es el calor intercambiado por unidad de tiempo; U, el coeficiente global de transmisión de calor; ΔT_{Ln} , la diferencia de temperaturas media logarítmica, calculada mediante la ecuación [38]; y F_t , un factor de corrección de la temperatura, que se calcula a partir de la Fig. 25.

$$\Delta T_{Ln} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right)} \quad [38]$$

Siendo ΔT_1 la diferencia entre las temperaturas del fluido caliente y el frío en el punto de entrada del frío; y ΔT_2 la diferencia entre las temperaturas del fluido caliente y el frío en el punto de entrada del caliente.

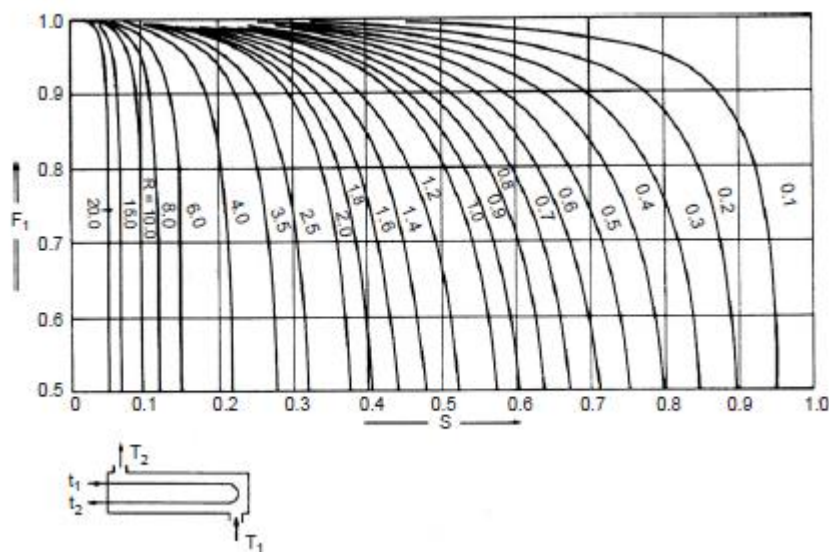


Fig. 25. Cálculo del factor de corrección de la temperatura en intercambiadores de un paso por carcasa y dos por tubos.

El coeficiente global de transmisión de calor se escoge como típico en todos los condensadores y calderines, utilizando diferentes tablas (Perry y Green, 2007) (Sinnott y Towler, 2008) (ENGINEERINGpage, 2021) y la gráfica que aparece en la Fig. 55, disponible en el apéndice B.4.2.

Las dimensiones de los intercambiadores se seleccionan de los estándares ofrecidos por la Asociación de Fabricantes de Intercambiadores Tubulares (TEMA, 1999). El diámetro de la carcasa se escoge, en este caso, teniendo en cuenta que carcasa de diámetro 0.3 m pueden albergar áreas hasta 9.2 m², de diámetro 0.6 m hasta 37 m² y de diámetro 0.9 m hasta 102 m² (Couper et al., 2005). Todos los intercambiadores son de 1 paso por carcasa y 2 por tubos.

En la tabla XXI se recoge un resumen del diseño de los condensadores y de los calderines.

Tabla XXI. Diseño de los condensadores y de los calderines del proceso

Equipo	Q (kW)	\dot{m}_f (kg h ⁻¹)	U (kW m ⁻² °C ⁻¹)	F _t	A _i (m ²)	d _s (m)	d _{tubo} (m)	L (m)	N _t
Condensador H2	306.8	806	0.6	1	8.44	0.6	0.019	4.9	29
Calderín H3	38.32	11	0.9	1	0.25	0.3	0.019	2.4	2
Condensador H4	-107.8	92884	0.85	0.94	13.2	0.6	0.019	4.9	45
Calderín H5	24.79	7	0.9	1	0.14	0.3	0.019	2.4	1
Condensador H6	-172.9	148939	0.85	1	2.45	0.3	0.019	2.4	17
Calderín H7	174.5	53	0.9	1	1.69	0.3	0.019	2.4	12
Condensador H8	-37.73	32495	0.85	1	0.34	0.3	0.019	2.4	3
Calderín H9	36.01	10	0.9	1	0.61	0.3	0.019	2.4	4

3.3.3. Diseño del intercambiador de calor H1

En el intercambiador de calor H1 se calienta la alimentación hasta la temperatura de entrada a los reactores, 300 °C, utilizando para ello el aceite térmico HTF-FDA HT1 NSF de PIROBLOC. El diseño del intercambiador de calor sigue el mismo método que el utilizado para los condensadores y calderines. De HYSYS se obtiene el calor intercambiado y, a partir de este, se calculan el área de intercambio de calor y el flujo de fluido caliente. El intercambiador es de 1 paso por carcasa y 2 por tubos y se seleccionan dimensiones estándar.

En la tabla XXII se muestra un resumen del diseño del intercambiador de calor H1.

Tabla XXII. Diseño del intercambiador de calor H1

Q (kW)	\dot{m}_f (kg/h)	U (kW m ⁻² °C ⁻¹)	F _t	A _i (m ²)	d _s (m)	d _{tubo} (m)	L (m)	N _t
345.3	99	0.9	1	4.11	0.3	0.019	2.4	28

3.3.4. Diseño de los equipos de impulsión de fluidos

Los equipos de impulsión de fluidos principales en este proceso son dos bombas y dos compresores. Su diseño se basa en elegir el tipo de equipo más adecuado y en calcular la potencia requerida por el equipo.

3.3.4.1. Diseño de los compresores

Un compresor es una máquina que aumenta la presión de un gas disminuyendo su volumen. La selección del tipo de compresor se hace en función del flujo de entrada de gas y de la presión de descarga, utilizando la Fig. 26.

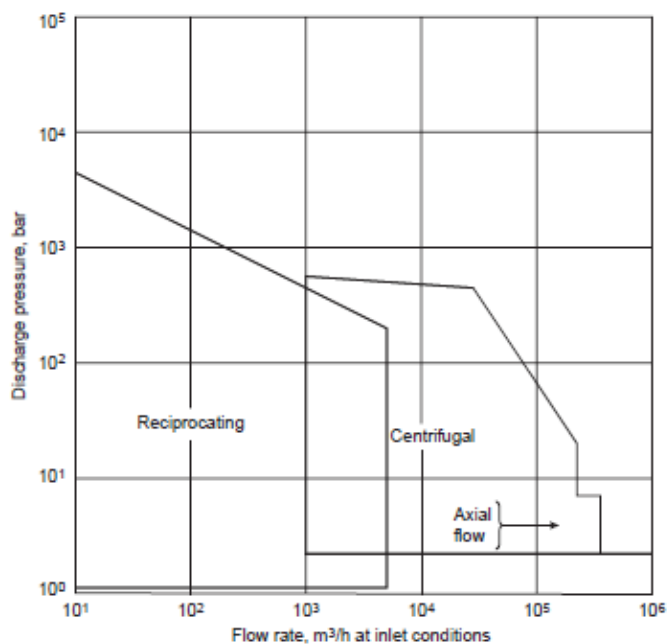


Fig. 26. Intervalos de operación de los diferentes tipos de compresores

Ambos compresores mueven menos de $1000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y descargan a menos de 100 bares por lo que se seleccionan compresores reciprocantes o de desplazamiento positivo. Los compresores reciprocantes tienen un pistón que se mueve hacia abajo, creando vacío en su cilindro. La diferencia de presión hace que las válvulas de la cámara de succión se abran y entre el gas. Cuando el cilindro vuelve a subir, aumenta la presión, forzando así al gas a salir del cilindro a través de una cámara de descarga. En la Fig. 27 se muestra un esquema de un compresor reciprocante.

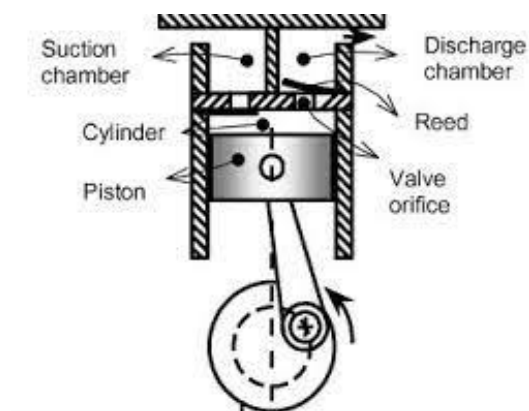


Fig. 27. Esquema simplificado de un compresor reciprocante

Por heurísticas, la eficiencia adiabática de un compresor se escoge en función de su relación de compresión. Para una relación de compresión de 1.5, la eficiencia es del 65%, 70% para una relación de 2 y 85% para una relación de 3 a 6 (Couper et al., 2005).

En la tabla XXIII se muestra un resumen del diseño de los compresores del proceso.

Tabla XXIII. Diseño de los compresores del proceso

	Compresor C1	Compresor C2
Tipo	Reciprocante	Reciprocante
ΔP (kPa)	101	469
\dot{V} ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)	520	288
P_2/P_1	2	5.7
Eficiencia (%)	70	85
P_{CP} (kW)	27.7	17.4

3.3.4.2. Diseño de las bombas

Las bombas son un tipo de equipo utilizado para impulsar líquidos (fluido incompresible) de un punto a otro transmitiéndole energía generada por un motor o una turbina. El tipo de bomba más adecuado se selecciona en función del caudal de líquido que haya que bombear y de la presión de descarga de la bomba, utilizando la Fig. 28.

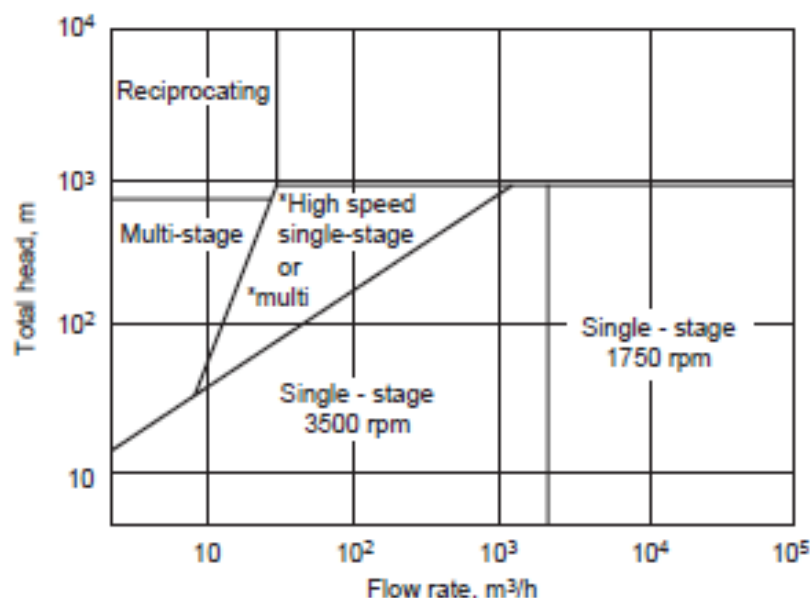


Fig. 28. Intervalos de operación de los diferentes tipos de bombas (Sinnott y Towler, 2008)

Ambas bombas impulsan un caudal pequeño, muy inferior a $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. La bomba B1 descarga a 15 m por lo que se elige una bomba centrífuga de una etapa. La bomba B2 descarga a 50 m por lo que se elige una bomba centrífuga multietapa. Las bombas centrífugas funcionan según el principio de fuerza centrífuga. El líquido entra en contacto con el impulsor o rodete que gira, absorbe la energía cinética y es movido hacia el cuerpo de la bomba donde esta energía se convierte en presión. Esta presión hace que el líquido avance en las tuberías hasta su punto de entrega.

En la Fig. 29. se muestra un esquema de una bomba centrífuga.

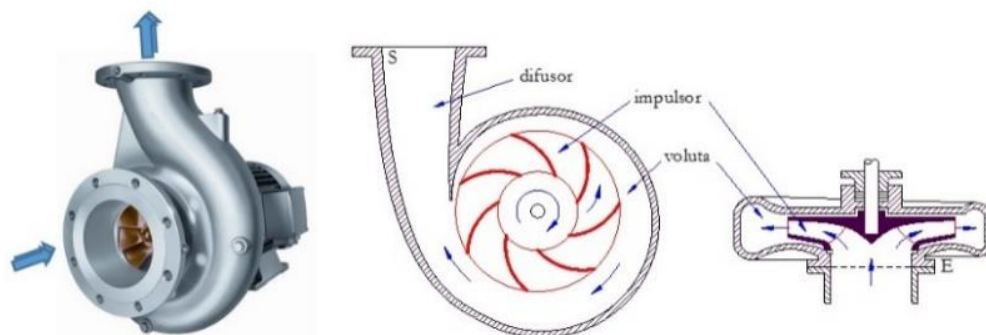


Fig. 29. Esquema de una bomba centrífuga

Una vez se han elegido los tipos de bombas a utilizar, se calcula la potencia requerida mediante la ecuación [39].

$$P_B = \frac{\Delta P \cdot \dot{V}}{\eta} \cdot 100 \quad [39]$$

Donde P_B es la potencia de la bomba; ΔP , la diferencia de presión entre la salida y la entrada de la bomba; \dot{V} , el caudal de fluido a impulsar; y η , la eficacia de la bomba.

La eficacia de las bombas centrífugas está entre el 40 y el 80% (Peters, Timmerhaus y West, 2003). Se escoge un 40% en ambas para ser conservador en el diseño.

En la tabla XXIV se recoge un resumen del diseño de las bombas.

Tabla XXIV. Diseño de las bombas del proceso

	Bomba B1	Bomba B2
Tipo	Centrífuga de una etapa	Centrífuga multietapa
ΔP (kPa)	50	313
\dot{V} (m ³ h ⁻¹)	1.29	0.108
Eficacia (%)	40	40
P_B (kW)	0.045	0.024

4. CONSIDERACIONES MEDIOAMBIENTALES

4.1. APLICACIÓN DE LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

El evidente cambio climático que está experimentando el planeta Tierra, incrementado por las actividades industriales del ser humano desde la Revolución Industrial y el agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles, hacen que el foco de las investigaciones de los últimos años se haya puesto en desarrollar procesos químicos sostenibles y respetuosos con el medioambiente que puedan competir y llegar a sustituir a aquellos que contribuyen, en mayor medida, al aumento del cambio climático.

En este proyecto, se ha diseñado un proceso para la obtención de mesitileno a partir de acetona, obtenida de la biomasa, que pretende ser más respetuoso con el medioambiente que el proceso tradicional en el que se obtiene mesitileno por isomerización de pseudocumeno, un producto que proviene del refinado del petróleo.

Para poder comparar estos dos procesos a nivel medioambiental, se va a hacer uso de los doce principios de la Química Verde, introducidos en el apartado de consideraciones básicas de este proyecto. Estos doce principios, desde su implementación, han proporcionado un método cualitativo de evaluación ambiental de procesos químicos. Sin embargo, estudios recientes proponen métodos cuantitativos para evaluar alternativas que permiten obtener el mismo producto (DeVierno Kreuder et al., 2017). Muchos de ellos no siguen al pie de la letra los doce principios de la Química Verde, o requieren cálculos complejos a partir de datos poco accesibles. En este proyecto, se va a utilizar el método propuesto por DeVierno Kreuder et al. (2017), denominado GCM, *Green Chemistry Metric approach* o enfoque Métrico de la Química Verde, en español, con el objetivo de cuantificar la diferencia en sostenibilidad que supone implementar el proceso de producción de mesitileno a partir de acetona sostenible con respecto al proceso en el que se obtiene por isomerización de pseudocumeno. Los datos tomados de referencia para el proceso tradicional se incluyen en el apéndice B.3.

4.1.1. Aplicación del enfoque Métrico de la Química Verde

El enfoque Métrico de la Química Verde incorpora algoritmos específicos por cada principio (P-GCM) que permiten comparar y clasificar las alternativas químicas y de proceso que se están estudiando. Se calcula una puntuación para cada uno de los doce principios de la Química Verde, utilizando datos químicos fácilmente disponibles en otras fuentes. Esta puntuación es la clave para el desarrollo de las estrategias de comparación y clasificación del enfoque GCM.

El GCM agrupa los doce principios en tres categorías distintas, permitiendo centrarse en las categorías generales de peligrosidad, uso de recursos y eficiencia energética. En la tabla XXV se muestra la división de los doce principios de la Química Verde en las tres categorías generales.

Tabla XXV. División de los doce principios de la Química Verde en tres categorías generales

Uso mejorado de los recursos	Mejora de la eficiencia energética	Reducción de peligros humanos y ambientales
P1: Prevención de residuos	P6: Incrementar la eficiencia energética	P3: Diseñar síntesis químicas poco peligrosas
P2: Economía atómica		P4: Diseñar productos químicos más seguros
P7: Uso de materias primas renovables		P5: Utilizar disolventes y condiciones de reacción más seguras
P8: Evitar derivados químicos		P10: Diseñar productos químicos que se degraden tras su uso
P9: Catálisis		P12: Minimizar el potencial de accidentes
P11: Análisis en tiempo real para prevenir la contaminación		

La categoría de uso mejorado de los recursos incluye los principios que impulsan la eficiencia de los recursos y la reducción de desechos. Esta colección de principios aborda el uso de recursos de diversas maneras. Los principios 1 y 2 impulsan un enfoque general de la eficiencia de los recursos al considerar la relación entre las materias primas y el producto obtenido. El algoritmo para calcular la puntuación del principio 1 se centra en la gestión de los residuos con miras a su peligrosidad al incluir un factor de severidad. El algoritmo de cálculo del principio 2 complementa al del principio 1 enfocándose en el uso eficiente de las materias primas, en lugar de en los residuos. El principio 7 se centra en la eficiencia de los recursos poniendo la vista en la proporción de materia prima renovable que se utiliza. Los principios 8, 9 y 10 abordan la eficiencia de los recursos en el proceso de fabricación mediante la reducción de secuencias en el proceso de fabricación, un mayor uso de catalizadores y el uso de un seguimiento en tiempo real más cuidadoso, respectivamente.

La categoría de mejora de la eficiencia energética se centra en el principio 6 de la Química Verde, enfocado en el correcto uso de la energía a la hora de sintetizar un producto químico. El algoritmo de cálculo del principio 6 estima el impacto energético calculando la cantidad de tiempo que los pasos de síntesis se desvían de la presión y temperatura ambientales (101.3 kPa y 25 °C).

La categoría de reducción de peligros humanos y ambientales incluye los principios de la Química Verde que tienen en cuenta el potencial impacto del proceso en la seguridad, la salud y el medioambiente. Las métricas para esta categoría se derivan de la categoría numérica asignada a cada clase de peligro según los criterios del Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos, SGA o *GHS*, por sus siglas en inglés. Los algoritmos para el cálculo de la puntuación de los principios 3 a 5 se basan en criterios de valoración de toxicidad aguda y crónica para la salud humana, centrándose el principio 3 en las materias primas, el 4 en el producto obtenido y el 5 en disolventes y agentes de separación. El algoritmo de cálculo del principio 10 se basa en los criterios de peligro ambiental del SGA para la degradación y bioacumulación y el del principio 12 se basa en los criterios del SGA para peligros físicos.

Para calcular la puntuación de cada categoría, se compara la puntuación obtenida para cada uno de los principios y se asigna la posición en el ranking más baja entre las alternativas estudiadas a la que tenga la puntuación menor. Después, se hace la media entre el valor de la posición en el ranking correspondiente a cada principio y se obtiene la media de la categoría.

Además de la comparación por categorías, también se puede hacer una comparación considerando todos los principios de la química verde a la vez, calculando la media de la posición obtenida en el ranking para cada uno de los principios, en cada alternativa. A esta media se la denomina ranking de resumen, *summary rank* o *SR*, en inglés.

4.1.1.1. Algoritmos de cálculo de cada uno de los principios de la química verde

En este apartado se muestran y explican los algoritmos de cálculo para cada uno de los doce principios de la química verde.

El principio 1, de prevención de residuos, se calcula incorporando un factor de severidad, que hace referencia al tratamiento que se le da a cada residuo generado en el proceso. El valor del factor de severidad, SF_R , puede verse en la tabla XXVIII del apéndice B.4.3.

$$P_{1,GCM} = \frac{\sum_i^n (m_{residuo} \cdot SF_R)}{m_{producto}} \quad [40]$$

Para este cálculo se considera que, en el proceso desarrollado en este proyecto, el único residuo fijo que existe es el catalizador agotado, que se sustituye en la parada anual de la planta, y se envía a vertedero. En el proceso tradicional se tienen varias corrientes residuales de hidrocarburos que se envían a vertedero.

El principio 2, de maximización de la economía atómica se enfoca en la eficiencia de las materias primas para generar los productos deseados en lugar de residuos. La puntuación del principio 2 se calcula utilizando la ecuación [41]:

$$P_{2,GCM} = \frac{m_{reactivos} + m_{auxiliares} - m_{reactivo\ recirculado} - m_{auxiliares\ recirculados}}{m_{producto} + m_{subproductos}} \quad [41]$$

La puntuación del principio 3, de diseño de síntesis químicas menos peligrosas, se calcula como:

$$P_{3,GCM} = \frac{\sum_i^n (H_s \cdot m_{materia\ prima})}{m_{producto}} \quad [42]$$

Siendo H_s la puntuación de peligro determinada a partir de la evaluación y valoración de las puntuaciones E específicas de cada materia prima y que se calculan a partir de las tablas XXXI a XL del apéndice B.4.3. El valor de H_s será el mayor valor de E de entre todas las peligrosidades que presente la sustancia evaluada.

La puntuación del principio 4, de diseño de productos químicos más seguros, se calcula de una forma muy parecida a la del principio 3, pero poniendo el foco sobre los productos obtenidos en lugar de sobre las materias primas utilizadas.

$$P_{4,GCM} = \frac{\sum_i^n (H_s \cdot m_{producto})}{m_{producto}} \quad [43]$$

La puntuación del principio 5, de utilizar disolventes y otros auxiliares más seguros, se calcula de la misma manera que el 3 y el 4, poniendo el foco sobre las sustancias auxiliares que se utilizan en el proceso.

$$P_{5,GCM} = \frac{\sum_i^n (H_s \cdot m_{auxiliares})}{m_{producto}} \quad [44]$$

Al no utilizar sustancias auxiliares tales como disolventes o agentes de separación en ninguno de los dos procesos, este parámetro tendrá un valor de cero en ambas alternativas.

La puntuación del principio 6, que se centra en la mejora en la eficiencia energética del proceso, se calcula utilizando datos disponibles de la reacción química, como el tiempo de reacción y la masa de producto y de materias primas obtenida, además de unos factores de severidad relativos a la temperatura y la presión de operación.

$$P_{6,GCM} = \frac{\sum_i^n [(SF_T + SF_P) \cdot t \cdot m_{materias\ primas}]}{m_{producto}} \quad [45]$$

La puntuación del principio 7, que promueve el uso de materias primas renovables, se calcula mediante la ecuación [46]:

$$P_{7,GCM} = \frac{\sum_i^n (m_{materias\ primas} \cdot \% \text{ no renovables})}{m_{producto}} \quad [46]$$

Hay que tener en cuenta que el proceso desarrollado en este proyecto parte de una materia prima 100% renovable mientras que el proceso tradicional parte de materias primas 100% no renovables.

La puntuación del principio 8, que promueve minimizar el número de secuencias en el proceso de fabricación, así como el número de corrientes de purga, se calcula como:

$$P_{8,GCM} = \frac{\sum_i^n m_{residuo\ derivado}}{m_{producto}} \quad [47]$$

En el proceso tradicional existe una corriente de purga que será tomada en cuenta mientras que en el proceso desarrollado en este proyecto no existen derivaciones ni corrientes de purga.

El principio 9, que fomenta el uso de catalizadores en lugar de reactivos estequiométricos, complementa al principio 2, mejorando la economía atómica de la reacción. Su puntuación se calcula a partir de los pasos catalíticos del proceso:

$$P_{9,GCM} = \frac{1}{1 + N_{pasos\ catalíticos}} \quad [48]$$

Ambos procesos tienen un único paso catalítico que se da en el reactor.

La puntuación del principio 10, que promueve la biodegradación de los productos tras su utilización, se calcula teniendo en cuenta un parámetro de puntuación de degradación y bioacumulación del producto, B_P , obtenido a partir de la tabla XLI, que se encuentra en el apéndice B.4.3.

$$P_{10,GCM} = \frac{B_P \cdot m_{producto}}{m_{producto}} \quad [49]$$

El principio 11, que fomenta el análisis en tiempo real para prevenir la contaminación, se calcula teniendo en cuenta si los sistemas de monitorización de la planta son analógicos o manuales. Su puntuación se calcula mediante la siguiente expresión:

$$P_{11,GCM} = \frac{N_{pasos\ sin\ monitorización}}{N_{pasos\ monitorizados} \cdot r_m + N_{pasos\ sin\ monitorización}} \quad [50]$$

Siendo r_m el rigor de monitorización, con un valor de 1 si el sistema es analógico y un valor de 5 si el sistema es digital.

Hay que tener en cuenta que, como el proceso desarrollado en este proyecto no está implementado, no se puede saber con seguridad los pasos que tendrán monitorización, por lo que este principio no se va a tener en cuenta para el cálculo.

La puntuación del principio 12, referente a la minimización del potencial de accidentes, se calcula teniendo en cuenta la peligrosidad de las materias primas. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$P_{12,GCM} = \frac{\sum_i^n (P_s \cdot m_{materias\ primas})}{m_{producto}} \quad [51]$$

Donde P_s es la puntuación determinada a partir de la evaluación y valoración de las puntuaciones Z específicas de cada materia prima. Y que se calculan a partir de las tablas XLII a LII del apéndice B.4.3.

Los valores utilizados para calcular la puntuación de los principios del proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno se pueden ver en la descripción general del proceso, incluida en el apéndice B.3.

En la tabla XXVI se muestran los resultados del análisis cuantitativo de los principios de la Química Verde para ambos procesos, además de la comparación entre una alternativa y otra, por posición en el ranking. Además, para facilitar la visualización de los resultados, en las Fig. 30 y 31 se recogen los resultados, por cada principio y por categorías, de la posición en el ranking resultante del análisis.

Tabla XXVI. Análisis cuantitativo de los principios de la Química Verde para los procesos tradicional y novedoso de obtención de mesitileno.

Categoría General	Principio de la química verde	Proceso tradicional: Mesitileno a partir de pseudocumeno		Proceso novedoso: Mesitileno a partir de acetona	
		P _{n,GCM}	PSR	P _{n,GCM}	PSR
Uso mejorado de los recursos	1	0.75	2	0.01	1
	2	1.88	2	1.00	1
	7	188	2	0	1
	8	0.56	2	0	1
	9	0.50	1	0.50	1
	11	0	1	0	1
Media del ranking de la categoría			1.7		1
Ranking por categoría			2		1
Mejora de la eficiencia energética	6	26.3	2	8.00	1
Media del ranking de la categoría			2		1
Ranking por categoría			2		1
Reducción de peligros humanos y ambientales	3	9.4	2	5.0	1
	4	5.0	2	3.4	1
	5	0	1	0	1
	10	4.0	2	1.5	1
	12	4.8	2	3.0	1
Media del ranking de la categoría			1.8		1
Ranking por categoría			2		1
Media del ranking total			1.8		1
Ranking de resumen			2		1

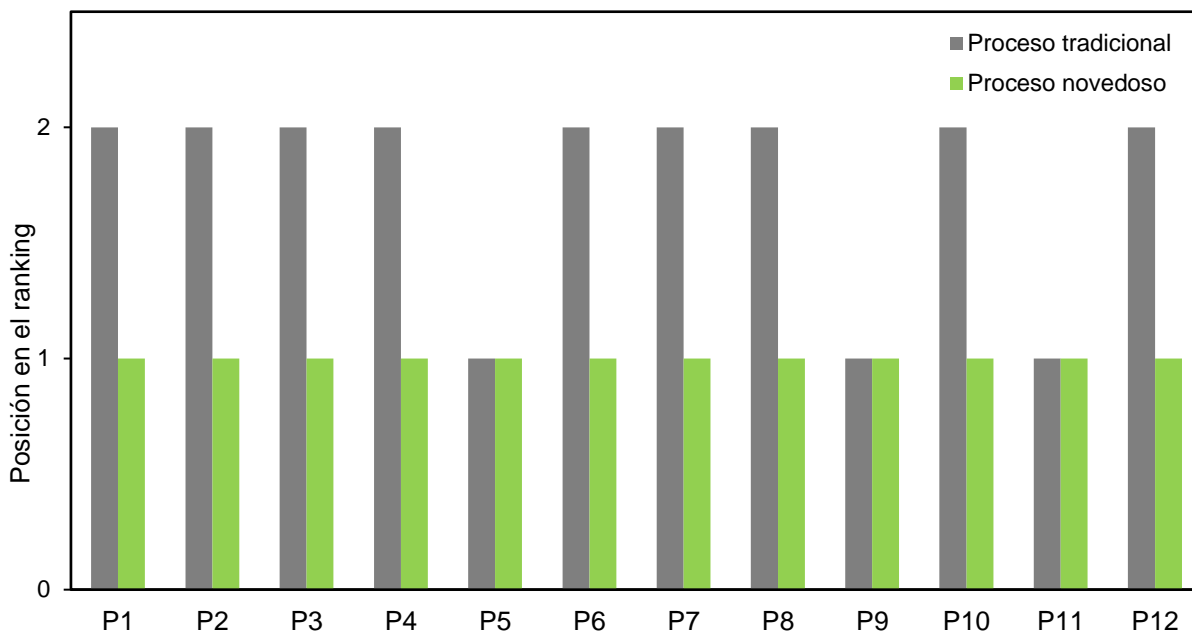


Fig. 30. Posición en el ranking de ambos procesos para cada principio de la Química Verde

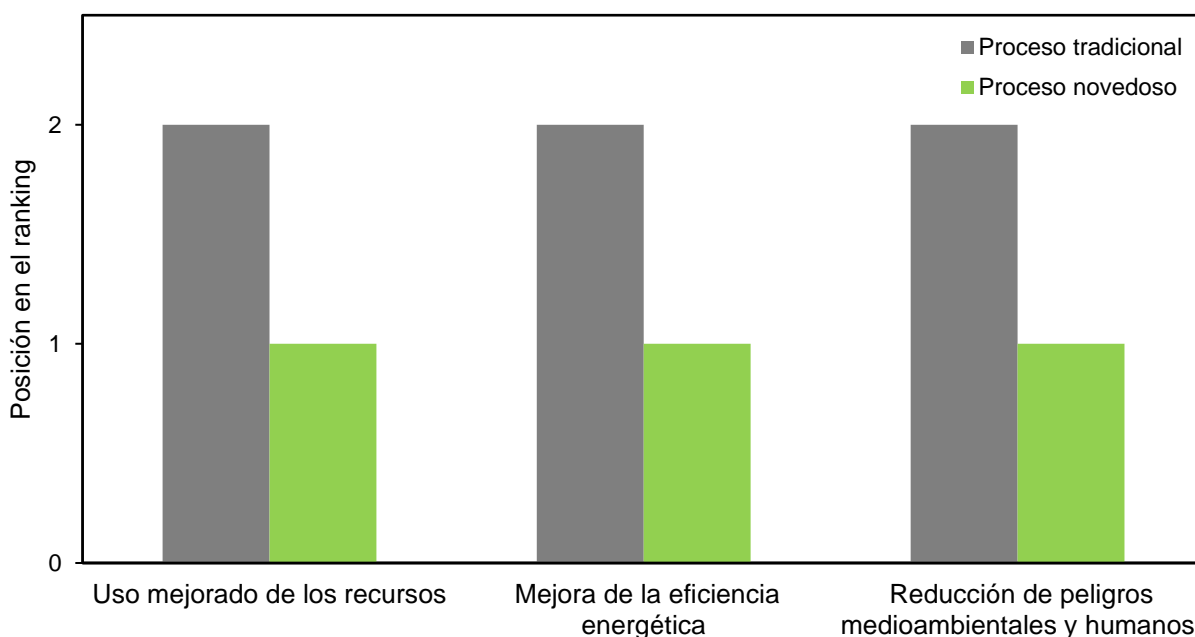


Fig. 31. Posición en el ranking de ambos procesos para cada categoría de la Química Verde

A partir de los resultados obtenidos del análisis cuantitativo de los principios de la Química Verde, se puede concluir que el proceso desarrollado en este Trabajo de Fin de Máster es más sostenible que el proceso utilizado tradicionalmente para la obtención de mesitileno, ya que se consigue un mejor uso de los recursos, una mejora en la eficiencia energética y se reducen los peligros medioambientales y humanos.

5. DIAGRAMAS DE FLUJO Y OTROS DOCUMENTOS GRÁFICOS

5.1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

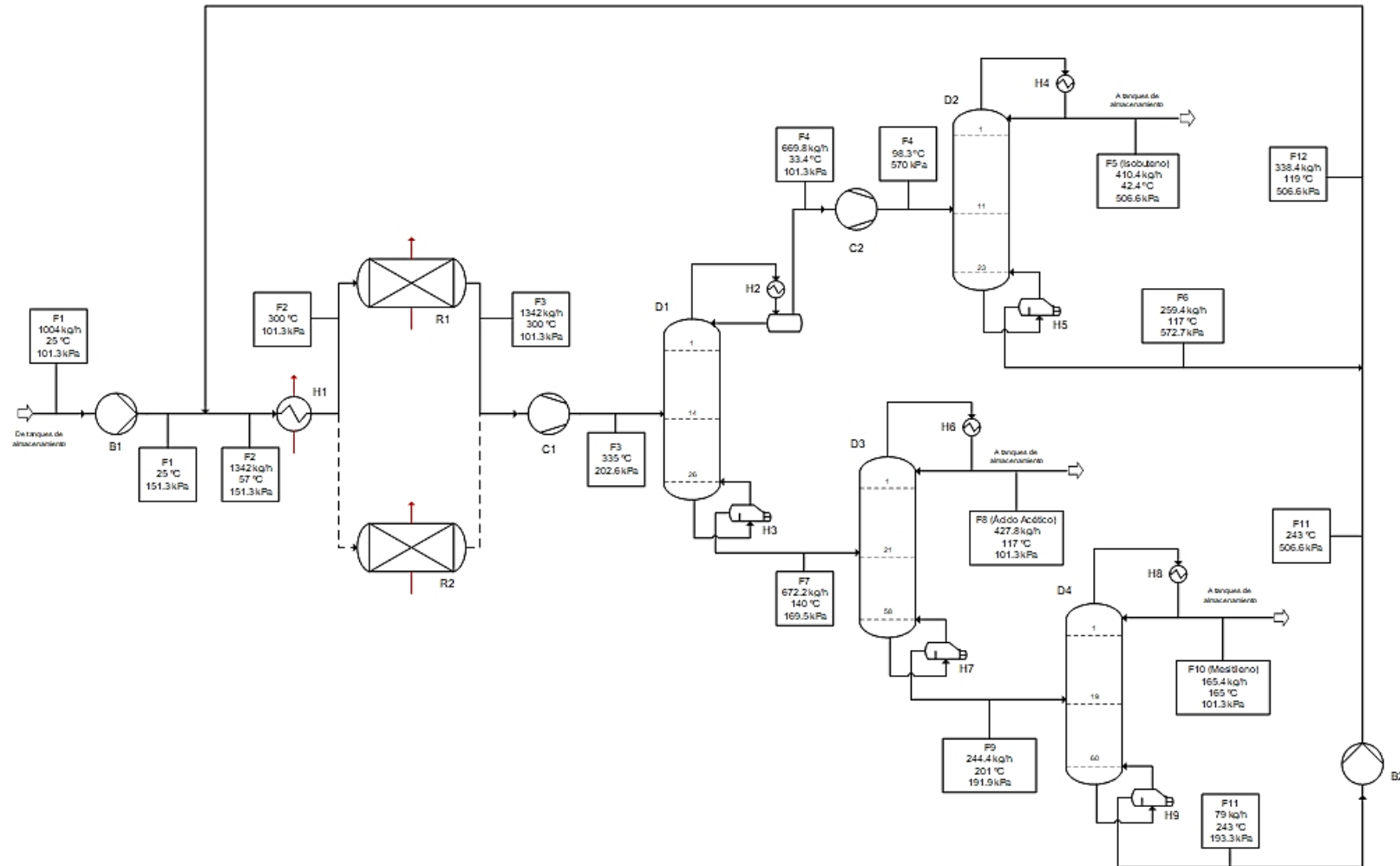


Fig. 32. Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona

5.2. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO

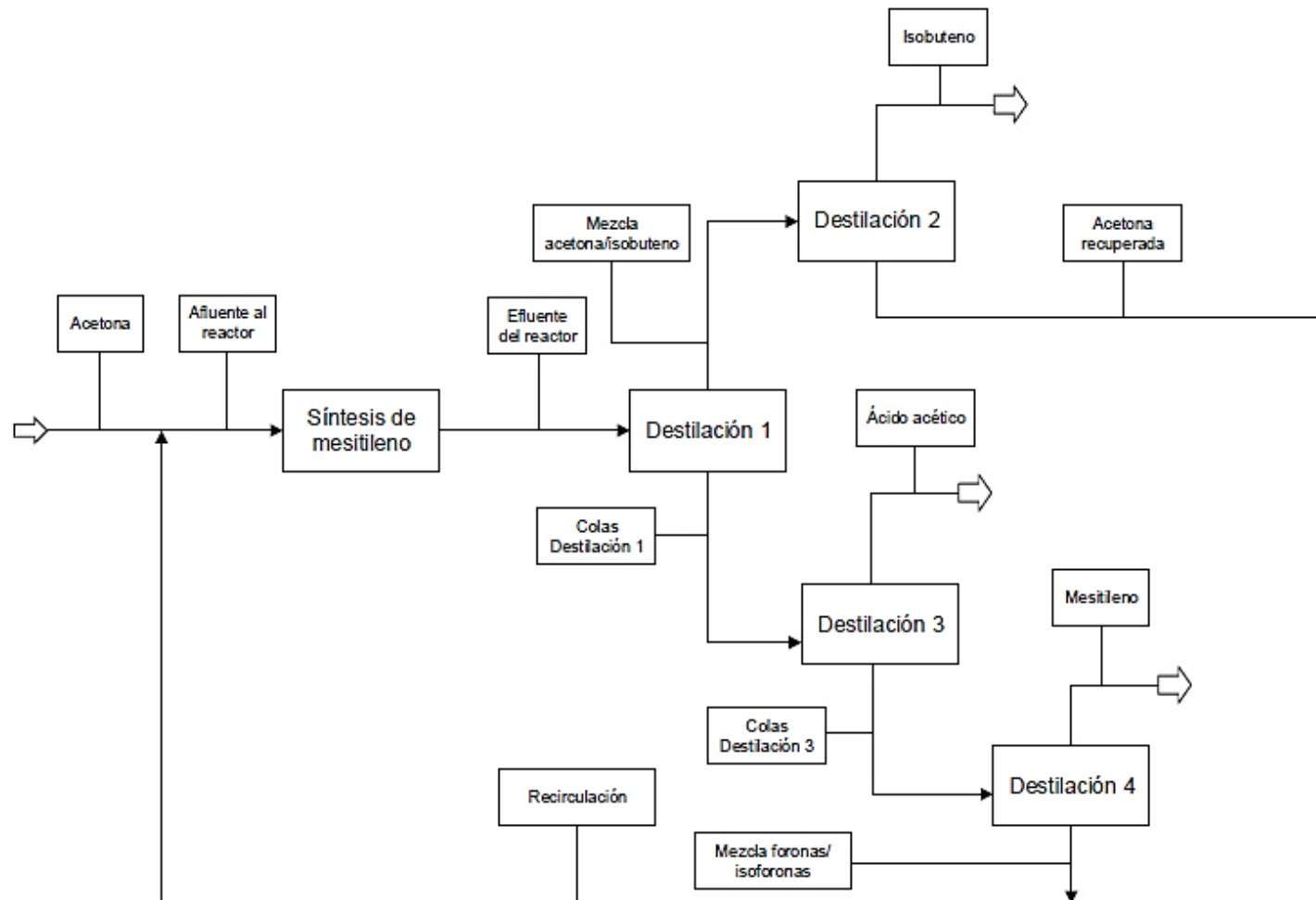


Fig. 33. Diagrama de bloques del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona

5.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EN ASPEN HYSYS V8.8

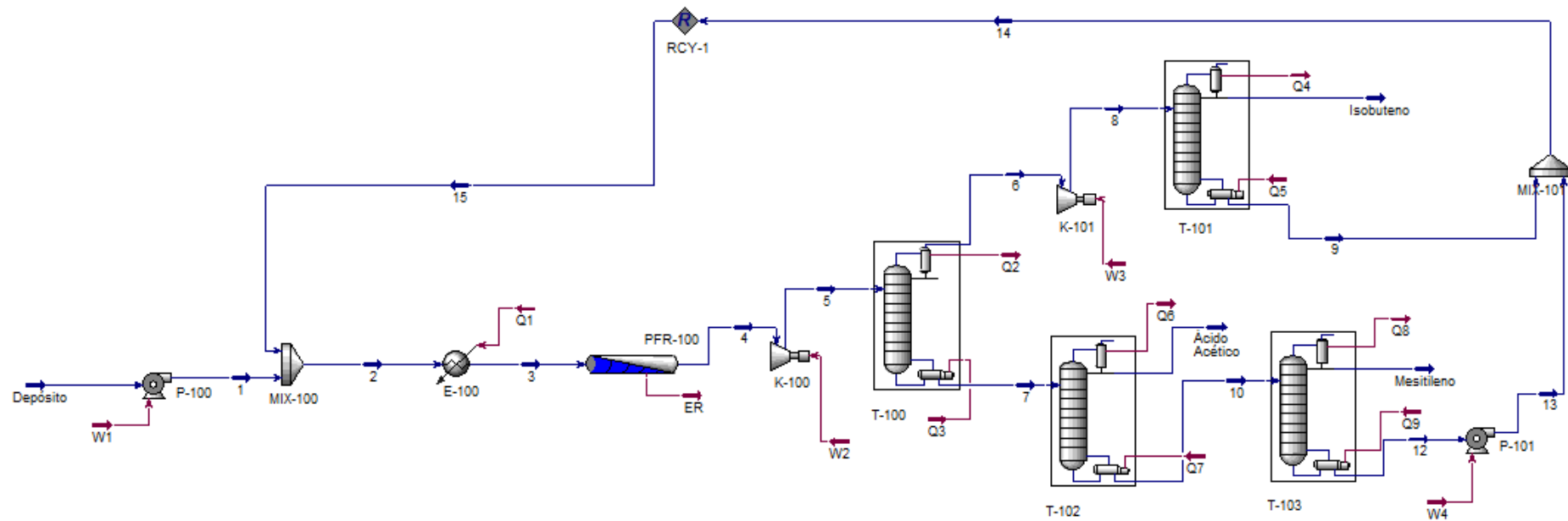


Fig. 34. Diagrama de flujo del proceso de obtención de mesitileno a partir de acetona en Aspen HYSYS v8.8

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGEP, 2019. El mapa del oro negro. [en línea]. [Consulta: 18 mayo 2021]. Disponible en: <https://aggep.org/noticias/el-mapa-del-oro-negro>.

ALDRICH, 2021. *Product Specification*. 2021. S.l.: s.n.

ALLEN, David M., RIGGS, Donald R. y NEWSOM, Thomas M., 1966. Production of Mesitylene. US3253049A. United States. US3253049A.

ALLEN, David T. y SHONNARD, David R., *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. 1st. S.l.: Prentice Hall PTR, 2001. ISBN 0130619086.

BAILEY, Constance B., Oil companies are going all-in on petrochemicals and green chemistry needs help to compete. *The Conversation*. 25 mayo 2021.

BENNET, Simon J., Implications of Climate Change for the Petrochemical Industry: Mitigation Measures and Feedstock Transition. En: W.-Y. CHEN, J. SEINER, T. SUZUKI y M. LACKNER (eds.), *Handbook of Climate Change Mitigation*. 1st. S.l.: Springer Science+Business Media, LLC, 2012. pp. 319-357.

BIEGLER, Lorenz T., GROSSMANN, Ignacio E. y WESTERBERG, Arthur W., *Systematic Methods of Chemical Process Design*. 1ª Edición. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997. ISBN 0-13-492422-3.

BONADONNA, Tito S., *Perspectivas energéticas 2021 - 2040 ; Petróleo y Gas Natural*. . S.l.: 2021.

BUEHLER, Edward A. y MESBAH, Ali, Kinetic study of acetone-butanol-ethanol fermentation in continuous culture. *PLoS ONE*, 2016. vol. 11, no. 8, pp. 1-21. ISSN 19326203. DOI 10.1371/journal.pone.0158243.

CAVANI, Fabrizio, CENTI, Gabriele, PERATHONER, Siglinda y TRIFIRÒ, Ferruccio, *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Chemistry*. 1st ed. S.l.: Wiley-VCH, 2009. ISBN 9783527320387.

CHEMICALBOOK, 2021. Mesitylene | 108-67-8. [en línea]. [Consulta: 12 junio 2021]. Disponible en: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb5852758.htm.

CHERUBINI, Francesco, The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 2010. vol. 51, no. 7, pp. 1412-1421. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2010.01.015.

COMEVAL, 2018. Aceite térmico como fluido calefactor en la industria; algunas ventajas sobre el vapor. [en línea]. [Consulta: 26 mayo 2021]. Disponible en: <https://www.comeval.es/aceite-termico-como-fluido-calefactor-en-la-industria-algunas-ventajas-sobre-el-vapor/>.

COUPER, James R., PENNEY, W. Roy, FAIR, James R. y WALAS, Stanley M., *Chemical Proces Equipment: Selection and Design*. Second Edi. S.I.: Elsevier Inc., 2005. ISBN 0750675101.

DALLORO, Leonardo, CESANA, Alberto, BUZZONI, Roberto, RIVETTI, Franco, FOIS, Giovanni Antonio, RIZZO, Caterina y ARRIGONI, Virginio, 2004. Process for the production of mesitylene. US20040225170A1. United States. US20040225170A1.

DEVIerno KREUDER, Ashley, HOUSE-KNIGHT, Tamara, WHITFORD, Jeffrey, PONNUSAMY, Ettigounder, MILLER, Patrick, JESSE, Nick, RODENBORN, Ryan, SAYAG, Shlomo, GEBEL, Malka, APED, Inbal, SHARFSTEIN, Israel, MANASTER, Efrat, ERGAZ, Itzhak, HARRIS, Angela y NELOWET GRICE, Lisa, A Method for Assessing Greener Alternatives between Chemical Products Following the 12 Principles of Green Chemistry. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017. vol. 5, no. 4, pp. 2927-2935. ISSN 21680485. DOI 10.1021/acssuschemeng.6b02399.

ENGINEERINGPAGE, 2021. Typical Overall Heat Transfer Coefficients. [en línea]. [Consulta: 5 junio 2021]. Disponible en: <https://www.engineeringpage.com/technology/thermal/transfer.html>.

FABA, Laura, DÍAZ, Eva y ORDÓÑEZ, Salvador, Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed-oxides catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. vol. 142-143, pp. 387-395. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2013.05.043.

FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B. y DE WILDE, J., *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2011.

FU, Jinsong, ZHANG, Xiaoming, LIANG, Wuyang, LEI, Qian, SUN, Bing, HE, Wujun y DENG, Guowei, Direct Gas-Phase Oxidation of Propylene to Acetone in the Presence of H₂ and O₂ over Au/TS-1 Catalyst. *Current Organic Synthesis*, 2020. vol. 17, no. 8, pp. 685-690. ISSN 15701794. DOI 10.2174/1570179417666200615154837.

GUMEROV, Farid M. y LE NEINDRE, Bernard, *Regeneration of Spent Catalyst and Impregnation of Catalyst by Supercritical Fluid*. S.I.: NOVA Science Publishers, 2016.

HENLEY, Ernest J. y SEADER, J.D., *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. S.I.: Editorial Reverté, S.A., 2001. ISBN 9686708286.

- HINGSAMER, Maria y JUNGMEIER, Gerfried, Biorefineries. *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*. S.I.: Elsevier Inc., 2019. ISBN 978-0-12-913056-8.
- IEA, The Future of Petrochemicals: Towards more sustainable plastics and fertilisers. *International Energy Agency*, 2018. pp. 1-66. ISSN 0896-3207.
- INCROPERA, Frank P. y DE WITT, David P., *Fundamentos de Transferencia de Calor*. Cuarta Edi. S.I.: Pearson Education Limited, 1999. ISBN 9701701704.
- INEVID, 2013. Intercambiadores de calor tubulares. [en línea]. [Consulta: 4 junio 2021]. Disponible en: <https://inevid.blogspot.com/2013/12/intercambiadores-de-calor-tubulares.html>.
- ISIKGOR, Furkan H. y BECER, C. Remzi, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 2015. vol. 6, no. 25, pp. 4497-4559. ISSN 17599962. DOI 10.1039/c5py00263j.
- KAKAÇ, Sadik y LIU, Hongtan, *Heat Exchangers: Selection, Rating and Thermal Design*. 2nd editio. S.I.: CRC Press, 2002.
- KANE, Robert, On a series of combinations derived from pyroacetic spirit. *Transactions of the Royal Irish Academy*, 1839. vol. 18, pp. 99-125.
- KAYS, W.M. y LONDON, A.L., *Compact Heat Exchangers*. Third Edit. S.I.: Krieger, 2001.
- KIDA, Koichi, 1999. Method of producing a methyl methacrylate. EP0941984A2. Japan. EP0941984A2.
- KIMBLE, Robert C., RAI, Charanjit y BRAUNWARTH, John B., 1966. Production of mesitylene by dehydro-condensation of acetone. US3267165A. United States. US3267165A.
- KONG, Wei, ZHANG, Qiang, XU, Xiuwen y CHEN, Daifen, A simple expression for the tortuosity of gas transport paths in solid oxide fuel cells' porous electrodes. *Energies*, 2015. vol. 8, no. 12, pp. 13953-13959. ISSN 19961073. DOI 10.3390/en81212406.
- KUMAR, Praveen, GNANSOUNOU, Edgard, RAMAN, Kentorai y BASKAR, Gurunathan, *Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts*. 1st. S.I.: Elsevier Inc., 2019. ISBN 9780128189979.
- LEVENSPIEL, Octave, *Ingeniería de las reacciones químicas*. S.I.: Editorial Reverté, S.A., 1986. ISBN 9686165037.
- LI, Shimin, XU, Qun, CHEN, Jiafu y GUO, Yiqun, Study and characterization of Al-MCM-41 prepared with the assistance of supercritical CO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008. vol. 47, no. 21, pp. 8211-8217. ISSN 08885885. DOI 10.1021/ie800046h.

MCCABE, Warren L., SMITH, Julian C. y HARRIOTT, Peter, *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. Cuarta Edi. S.I.: McGraw-Hill, 1994.

MONTEALEGRE, Charlimagne M., ANI, John Mark Edrhum M., CASTRO, Onella Kezia B. y LOUISE R., Lara, Process Plant Design and Feasibility of an Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation Biorefinery using Sugarcane Bagasse and *Clostridium acetobutylicum*. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2017. vol. 8, no. 3, pp. 162-168. ISSN 20100221. DOI 10.18178/ijcea.2017.8.3.649.

MOSER, William R., 1975. Process for removing nitric oxide. US3894141. United States. US3894141.

NATURGY, 2016. Qué es la Biomasa: Características y aplicaciones. [en línea]. [Consulta: 19 mayo 2021]. Disponible en:

https://www.naturgy.es/empresas/blog/que_es_la_biomasa_caracteristicas_y_aplicaciones.

OTHMER, Kirk, *Kirk -Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. S.I.: s.n., 2001.

OURWORLDINDATA, 2021. Our World in Data. [en línea]. [Consulta: 18 mayo 2021]. Disponible en: <https://ourworldindata.org/>.

PERRY, Robert H. y GREEN, Don W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. S.I.: McGraw-Hill, 2007.

PETERS, Max, TIMMERHAUS, Klaus D. y WEST, Ronald E., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. Fifth Edit. S.I.: McGraw-Hill, 2003. ISBN 9783540773405.

PINOS, Verónica, 2019. Cápsula | ¿Sabes qué es y para qué sirve la catálisis? [en línea]. [Consulta: 5 abril 2021]. Disponible en: <https://www.ucuenca.edu.ec/component/content/article/233-espanol/investigacion/blog-de-ciencia/1289-quimica?Itemid=437>.

PIROBLOC, 2021. Aceite térmico orgánico Pirobloc HTF-FDA HT1 NSF | FluidoTermico.com. [en línea]. [Consulta: 30 mayo 2021]. Disponible en: <https://www.fluidotermico.com/es/aceites-medicinales/12-pirobloc-htf-fda-ht1-nsf.html>.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M. y O'CONNELL, J.P., *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill, 2001. pp. 10.

PUBCHEM, 2021a. Acetone | CH₃COCH₃ - PubChem. [en línea]. [Consulta: 10 junio 2021]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone>.

PUBCHEM, 2021b. Bisphenol A | C₁₅H₁₆O₂ - PubChem. [en línea]. [Consulta: 10 junio 2021]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol-A>.

PUBCHEM, 2021c. Mesitylene | C₉H₁₂ - PubChem. [en línea]. [Consulta: 11 junio 2021]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mesitylene>.

PUBCHEM, 2021d. Methyl methacrylate | C₅H₈O₂ - PubChem. [en línea]. [Consulta: 10 junio 2021]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-methacrylate>.

QUESADA, J., FABÁ, L., DÍAZ, Eva y ORDÓÑEZ, Salvador, Effect of metal modification of titania and hydrogen co-feeding on the reaction pathways and catalytic stability in the acetone aldol condensation. *Journal of Catalysis*, 2019. vol. 377, pp. 133-144. ISSN 10902694. DOI 10.1016/j.jcat.2019.07.029.

QUESADA, Jorge, 2013. *Obtención de mesitileno mediante la autocondensación de acetona para su utilización como aditivo de gasolina*. S.I.: Universidad de Oviedo.

QUESADA, Jorge, FABÁ, Laura, DÍAZ, Eva y ORDÓÑEZ, Salvador, Effect of catalyst morphology and hydrogen co-feeding on the acid-catalysed transformation of acetone into mesitylene. *Catalysis Science and Technology*, 2020. vol. 10, no. 5, pp. 1356-1367. ISSN 20444761. DOI 10.1039/c9cy02288k.

QUESADA, Jorge, FABÁ, Laura, DÍAZ, Eva, ORDÓÑEZ, Salvador, OVIEDO, Universidad De, INGENIERÍA, Departamento De y AMBIENTE, Medio, La biomasa como alternativa al petróleo para la obtención de productos químicos. Acetona y etanol como moléculas plataforma. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2014. vol. 5, no. 2, pp. 31-49. ISSN 0718-8706.

RESEARCHANDMARKETS, Acetone - Global Market Trajectory & Analytics. . S.I.: 2021.

RITCHIE, Hannah y ROSER, Max, 2020. Current climate policies will reduce emissions, but not quickly enough to reach international targets. *CO₂ and Greenhouse Gas Emissions* [en línea]. [Consulta: 18 mayo 2021]. Disponible en: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>.

RODD, E.H., *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*. S.I.: Elsevier Ltd, 2008. ISBN 978-0-444-53345-6.

SÁDABA, Irantzu, GRANADOS, Manuel López, RIISAGER, Anders y TEARNING, Esben, Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. *Green Chemistry*, 2015. vol. 17, no. 8, pp. 4133-4145. DOI 10.1039/c5gc00804b.

SERTH, Robert W., *Process Heat Transfer: Principles and Applications*. First Edit. S.I.: Elsevier Inc., 2007. ISBN 978-0-12-373588-1.

SHAH, Ramesh K. y SEKULIC, Dusan, *Fundamentals of Heat Exchanger Design*. 1st Editio. S.I.: John Wiley & Sons, Inc, 2003.

- SINNOTT, Ray y TOWLER, Gavin, *Chemical Engineering Design*. S.I.: Elsevier Inc., 2008.
- SONG, Weiming, LIU, Xing, JING, Tao y DENG, Qigang, Characterization and catalytic properties of Al-MCM-41 mesoporous materials grafted with tributyltin chloride. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012. vol. 20, no. 5, pp. 900-905. ISSN 10049541. DOI 10.1016/S1004-9541(12)60416-9.
- TEMA, *Standards of the Tubular Exchanger Manufacturers Association*. Eight Edit. S.I.: Tubular Exchanger Manufacturers Association, Inc, 1999.
- THIELE, Ernest W., Relation between catalytic activity and size of particle. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1939. vol. 31, pp. 916-920.
- TICHIT, D., NACIRI BENNANI, M., FIGUERAS, F., TESSIER, R. y KERVENNAL, J., Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type. *Applied Clay Science*, 1998. vol. 13, no. 5-6, pp. 401-415. ISSN 01691317. DOI 10.1016/S0169-1317(98)00035-0.
- TRAMONTINA, Robson, GALMAN, James L., PARMEGGIANI, Fabio, DERRINGTON, Sasha R., BUGG, Timothy, TURNER, Nicholas, SQUINA, Fabio y DIXON, Neil, Consolidated production of coniferol and other high-value aromatic alcohols directly from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 2020. vol. 22, no. 1, pp. 144-152.
- ULLMANN, Fritz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. . 7th ed. S.I.: Wiley-VCH, 2011. pp. 13.
- US EPA, 2021. Green Chemistry . [en línea]. [Consulta: 28 junio 2021]. Disponible en: <https://www.epa.gov/greenchemistry>.
- WANG, Chang-Tai y SMITH, J.M., Tortuosity factors for diffusion catalyst pellets. *AIChE Journal*, 1983. vol. 29, no. 1, pp. 132-136.
- WHALLEY, P.P. y HEWITT, Geoffrey. F., Reboilers. *Multiphase Science and Technology*, 1983. vol. Vol. 2, pp. 275-331. DOI 10.1615/MultScienTechn.v2.i1-4.40.
- WILSON, Ian, *Encyclopedia of Separation Science*. 1st Ed. S.I.: Academic Press, 2000. ISBN 9780080917795.
- WOLFRAM|ALPHA, 2021. Wolfram|Alpha: Computational Intelligence. [en línea]. Disponible en: <https://www.wolframalpha.com/>.
- XUE, Chuang, WU, Youduo, GU, Yang, JIANG, Weihong, DONG, Hongjun, ZHANG, Yanping, ZHAO, Chunhua y LI, Yin, Biofuels and bioenergy: Acetone and butanol. *Comprehensive Biotechnology*. S.I.: Elsevier, 2019. pp. 79-100. ISBN 9780444640475.

ZHAO, Jun y ZHANG, Renyi, Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 2004. vol. 38, no. 14, pp. 2177-2185. ISSN 13522310. DOI 10.1016/j.atmosenv.2004.01.019.

APÉNDICES

A. LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Φ : Selectividad

t: Tiempo

F_A : Flujo molar de acetona.

F_{A0} : Flujo molar de acetona que entra al reactor.

M_{cat} : Masa de catalizador.

$(-r_A)_M$: Velocidad de desaparición de acetona, por unidad de masa de catalizador.

X_A : Conversión de acetona.

X_{A0} : Conversión de acetona a la entrada del reactor.

X_{As} : Conversión de acetona a la salida del reactor.

k_M : Constante cinética de la reacción, por unidad de masa del catalizador.

C_A : Concentración de acetona.

C_{A0} : Concentración de acetona a la entrada del reactor.

η_R : Factor de eficacia global de la reacción catalítica.

r_i : Velocidad de reacción del compuesto i.

N_i : Número de moles del compuesto i.

k_n : Constante cinética de la reacción n.

ρ_a : Densidad aparente del catalizador.

ϕ : Módulo de Thiele.

R_p : Radio de la partícula.

k_v : Constante cinética de la reacción por unidad de volumen de catalizador.

D_{ef} : Difusividad efectiva.

ρ_s : Densidad verdadera del catalizador.

V_p : Volumen de poros.

τ : Tortuosidad.

ϵ : Porosidad de la partícula.

D_{AB} : Difusividad molecular.

D_K : Difusividad de Knudsen.

T: Temperatura.

M_i : Masa molar del compuesto i.

P: Presión.

ϑ_i : Incrementos atómicos y estructurales de la difusión-volumen del compuesto i.

d_p : Diámetro de la partícula.

R: Constante de los gases ideales.

d_{poros} : Diámetro de poros.

S_{ext} : Superficie específica.

x_i : Fracción molar del compuesto i.

T_{eb} : Temperatura de ebullición

P_v : Presión de vapor.

r_d : Velocidad de desactivación.

k_d : Constante de desactivación.

a: Actividad del catalizador.

n: Exponente de dependencia de la desactivación con la concentración de acetona.

d: Orden de desactivación.

V_R : Volumen del reactor.

d_s : Diámetro de la carcasa.

CL: Constante de diseño de los tubos.

CTP: Constante de recuento de los tubos.

A_i : Área de intercambio de calor.

P_T : Paso por tubo.

d_{tubo} : Diámetro de tubo.

L_{tubo} : Longitud de tubo.

Q: Calor intercambiado.

\dot{m}_f : Flujo másico de fluido.

$c_{p_{ft}}$: Calor específico del fluido térmico.

ΔT : Diferencia de temperatura.

R_{\min} : Relación de reflujo mínima.

R_{opt} : Relación de reflujo óptima.

N_{\min} : Número mínimo de etapas.

N_{ideal} : Número de etapas ideales.

P_{alim} : Plato de alimentación

E_O : Eficacia global de la columna.

μ_a : Viscosidad promedio del líquido.

α_a : Volatilidad relativa promedio del compuesto clave ligero sobre el clave pesado.

N_{real} : Número de etapas reales.

N_r : Etapas por debajo de la etapa de alimentación, incluyendo el calderín.

N_s : Etapas por encima de la etapa de alimentación, incluyendo el condensador.

F_b : Flujo molar de la corriente de colas.

F_d : Flujo molar en la corriente de destilado.

$x_{f,i}$: Fracción molar del compuesto i en la alimentación.

$x_{b,i}$: Fracción molar del compuesto i en la corriente de colas.

$x_{d,i}$: Fracción molar del compuesto i en la corriente del destilado.

u_f : Velocidad de inundación del vapor.

K_1 : Constante que se obtiene de la Fig. 22.

F_{LV} : Factor de circulación.

\dot{m}_L : Flujo másico del líquido en el plato.

\dot{m}_v : Flujo másico de vapor en el plato.

ρ_L : Densidad del líquido.

ρ_v : Densidad del vapor.

A_n : Área neta de la columna

A_c : Área transversal de la columna

A_d : Área de la bajante.

\dot{V}_{max} : Caudal máximo entre el líquido y el vapor.

u_n : Velocidad de diseño.

D_C : Diámetro de la columna.

π : Número Pi.

H_C : Altura de la columna.

l_p : Espaciado entre platos.

l_t : Espaciado en el tope de la columna.

l_b : Espaciado en la base de la columna.

U : Coeficiente global de transmisión de calor.

ΔT_{Ln} : Diferencia de temperaturas media logarítmica.

F_t : Factor de corrección de la temperatura.

N_t : Número de tubos.

\dot{V} : Caudal.

P_{CP} : Potencia del compresor.

P_B : Potencia de la bomba.

η : Eficacia de la bomba.

SR: Ranking de resumen

$P_{n,GCM}$: Puntuación del principio de la Química Verde número n

SF_R: Factor de severidad de residuo

H_s: Puntuación de peligro

SF_T: Factor de severidad relativo a la temperatura

SF_P: Factor de severidad relativo a la presión

B_p: Puntuación de degradación y bioacumulación del producto

r_m: Rigor de monitorización

P_s: Puntuación de peligrosidad del producto

PSR: Posición en el ranking

B. CÁLCULOS, TABLAS Y GRÁFICAS

B.1. Simulación del proceso en Aspen HYSYS

Como se ha mencionado en la memoria, el proceso de producción de mesitileno a partir de acetona se ha simulado en el software de simulación de procesos Aspen HYSYS, en su versión 8.8.

B.1.1. Componentes, modelo termodinámico y set de reacción

Para realizar la simulación, se comienza añadiendo los compuestos químicos que van a estar presentes a lo largo del proceso y que se muestran en la tabla XXVII.

Tabla XXVII. Compuestos químicos presentes en el proceso

Acetona
Óxido de mesitilo
Isobuteno
Ácido acético
Isoforona
Forona
Mesitileno

De estos compuestos, el único que no está presente en la base de datos de HYSYS es la forona, por lo que habrá que crearla utilizando la herramienta que incorporará el programa para tal fin.

Para añadir los componentes se va a la pestaña *Component Lists* del apartado *Properties*. Se crea una nueva lista de componentes y se van buscando y añadiendo los que estén predefinidos y sean necesarios para el proceso.

Para crear la forona, que no está predefinida en HYSYS, hay que añadir un compuesto hipotético, se selecciona *Hypothetical*, en *Méthod* se selecciona *Create and Edit Hyphos* y se hace clic en *New Hypo*. Tras esto, se hace doble clic sobre el compuesto hipotético nuevo para comenzar a editarlo. Se le cambia el nombre por el de *Phorone*, se añade su fórmula química ($C_9H_{14}O$) y se construye su estructura como muestra la Fig. 35.

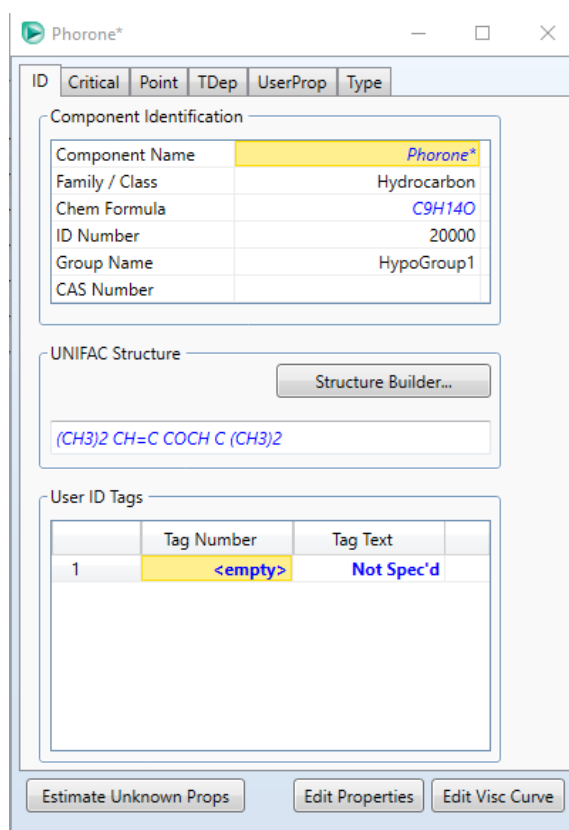


Fig. 35. Ventana de creación del compuesto hipotético *Phorone* en Aspen HYSYS

Con esa fórmula química y esa estructura molecular hay varias moléculas, por lo que para precisar que el compuesto creado sea realmente la forona que aparece en el proceso, se introducen manualmente dos propiedades en la pestaña *Critical*: la temperatura de ebullición, 198.5 °C, en condiciones normales, y la densidad ideal en fase líquida, 885 kg m⁻³ (Wolfram|Alpha, 2021). Introducidas estas dos propiedades, el programa calcula todas las demás y la molécula queda completamente creada.

Una vez hecho esto, se elige el modelo termodinámico o *Fluid Package* más adecuado. Se ha escogido un modelo de ecuación de estado, el Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), una doble modificación de la ecuación de estado Peng-Robinson, que extiende su aplicabilidad a sistemas moderadamente no ideales, como es el caso de este proceso.

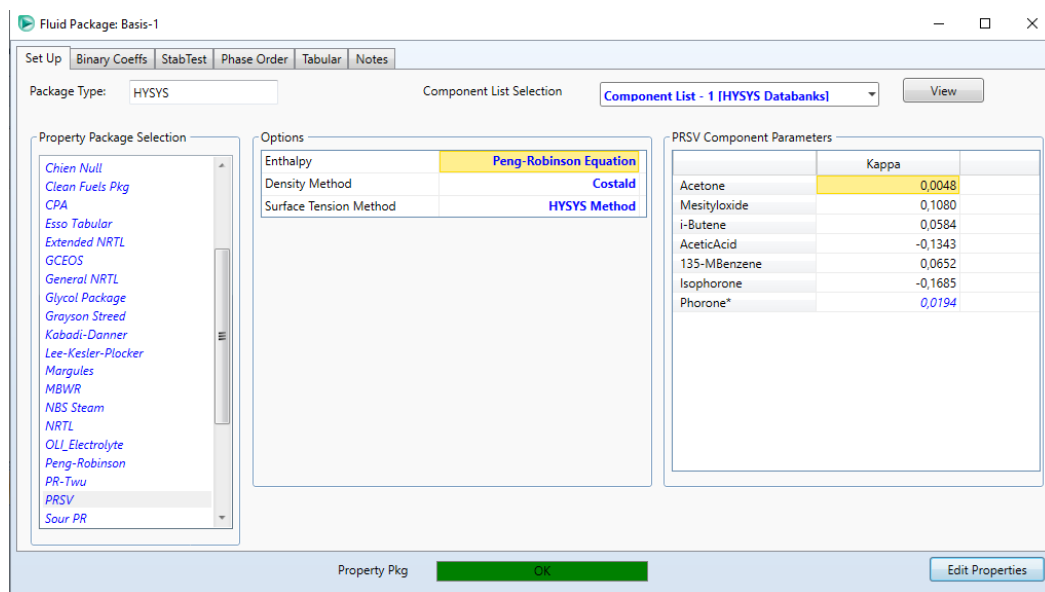


Fig. 36. Selección del modelo termodinámico en Aspen HYSYS

Tras haber seleccionado el modelo termodinámico, se define el set de reacción. Este set dispondrá de las 7 reacciones que intervienen en el mecanismo global de reacción de la acetona para producir mesitileno y que se han explicado en la memoria. Puesto que se dispone de los valores de las constantes cinéticas de la reacción, todas las reacciones serán del tipo *Kinetic*. Un ejemplo se muestra en la Fig. 37.

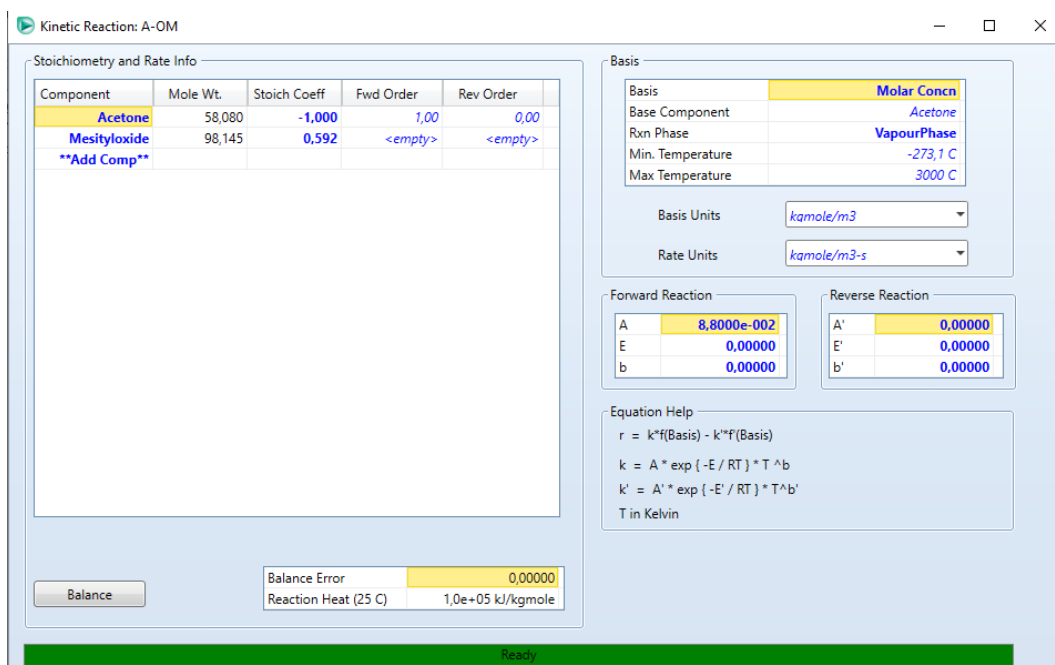


Fig. 37. Reacción del tipo *Kinetic* de acetona para dar óxido de mesitilo en Aspen HYSYS

Una vez que se han definido los componentes presentes en el proceso, el modelo termodinámico y el set de reacción, se pasa a realizar la simulación del proceso.

B.1.2. Simulación del proceso

El proceso comienza definiendo la corriente de acetona del depósito de alimentación. En esta corriente se fijan la temperatura, 25 °C, la presión, 101.3 kPa y la composición, 100% de acetona. Faltará una variable más por definir, el flujo másico, pero se pretende que el programa lo calcule más adelante, a partir de la diferencia entre la alimentación fresca fijada al reactor y la recirculación.

El siguiente paso es bombear la corriente del depósito hacia los siguientes equipos, por lo que se coloca una bomba que aumenta la presión en 50 kPa, 101.3 a 151.3 kPa. Se especifica una eficiencia adiabática del 40%. El programa calcula la potencia de las bombas mediante la ecuación [52].

$$P_B = \frac{\Delta P \cdot \dot{V}}{\eta} \cdot 100 \quad [52]$$

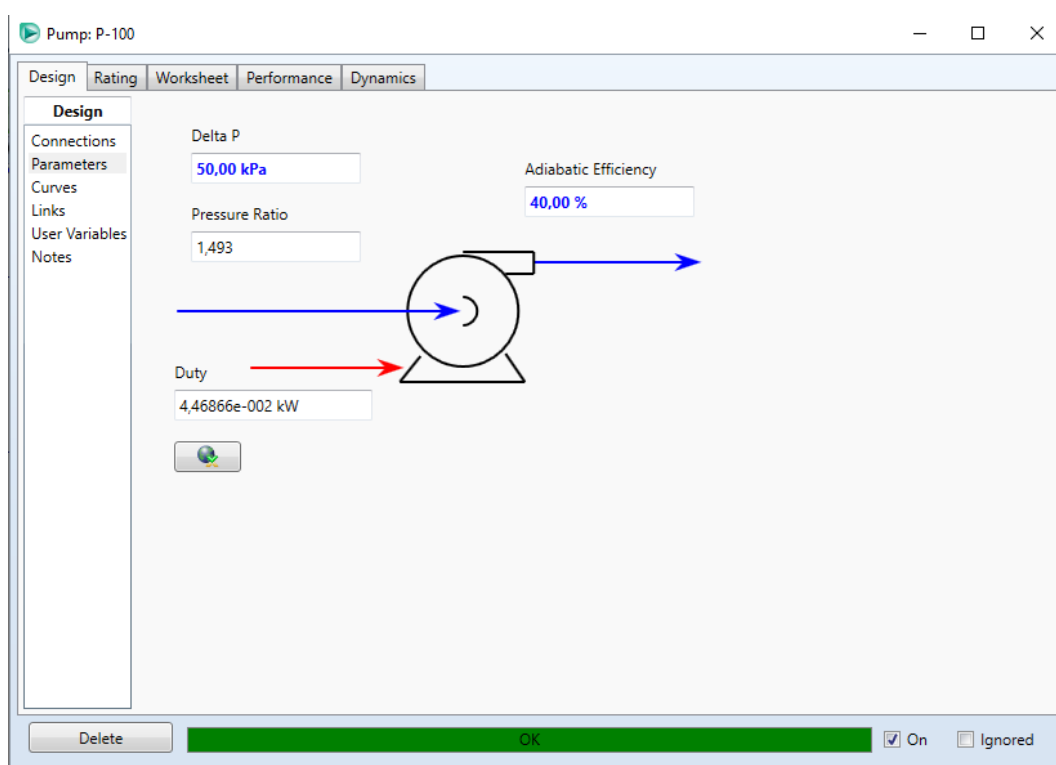


Fig. 38. Interfaz de los parámetros de diseños de una bomba en HYSYS

La corriente de salida de la bomba va a un *Mixer*, donde se mezclará con la corriente de recirculación. En la corriente de salida del *Mixer* se especificará el flujo másico de entrada al reactor. De primeras, antes de añadir la recirculación, se especifica un flujo másico de 1263 kg h^{-1} , más adelante, cuando se haga la recirculación, se modificará para conseguir un flujo másico de 1263 kg h^{-1} de acetona a la entrada del reactor. Esta corriente se lleva a un *Heater*, un intercambiador de calor simple que utiliza un balance de energía entre la entrada y la salida y un balance de materia a la salida, en el que se calienta la corriente hasta las condiciones de alimentación, $299.9 \text{ }^\circ\text{C}$, con una caída de presión de 50 kPa .

Una vez acondicionada, la corriente de alimentación se introduce a un reactor PFR. En este reactor se especifican que las corrientes de entrada y de salida tengan la misma temperatura. Se asigna el set de reacción y se dimensiona con el resultado obtenido en la memoria. Para una conversión de acetona del 80% , se especifica un volumen de 5.178 m^3 , calculado en la memoria. Se fija una longitud de 6 metros y que solo será un tubo, esto no afectará a la simulación. Para no interferir con los cálculos de la reacción catalítica de la memoria, se especifica en HYSYS que no hay catalizador. Con estas especificaciones, se obtiene una conversión de acetona cercana al 80% , objetivo de diseño.

La corriente de salida del reactor se introduce en un compresor que aumentará la presión de 101.3 a 202.6 kPa , para llevar esta corriente hasta la primera columna de rectificación. HYSYS calcula la compresión rigurosamente, siguiendo la línea isoentrópica desde la presión de partida hasta la presión final, determinando la entalpía de salida.

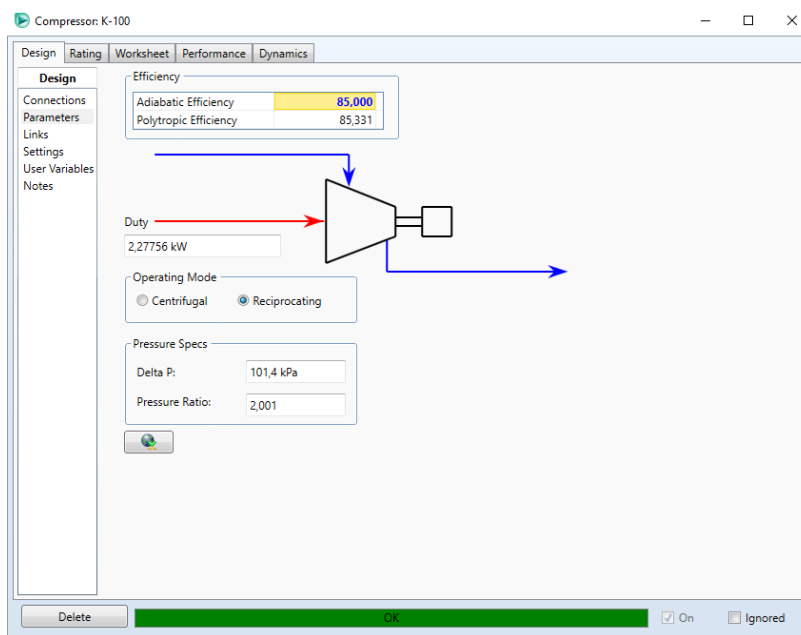


Fig. 39. Simulación de un compresor reciprocante en HYSYS

El siguiente paso es colocar una *ShortCut Column*, con el objetivo de determinar el número de etapas ideales de la primera columna de destilación. Se introducen como especificaciones que el producto de cabezas esté en fase vapor, que las fracciones molares del componente clave ligero en colas (acetona) y del componente clave pesado en cabezas (ácido acético) sean 0.0001 y que la presión en el calderín y en el condensador sean de 101.3 kPa.

Se obtiene una relación de reflujo mínima de 0.933 y se introduce como relación de reflujo externa 1.166, teniendo en cuenta que la heurística número 7 del apartado de destilación y absorción de gases dice que la relación de reflujo óptima es 1.25 veces la relación de reflujo mínima (Couper et al., 2005).

Se obtiene que el número de platos necesarios es 23, que la etapa ideal de alimentación es la 12 y que las temperaturas del condensador y del calderín son 32.7 y 120.7 °C, respectivamente.

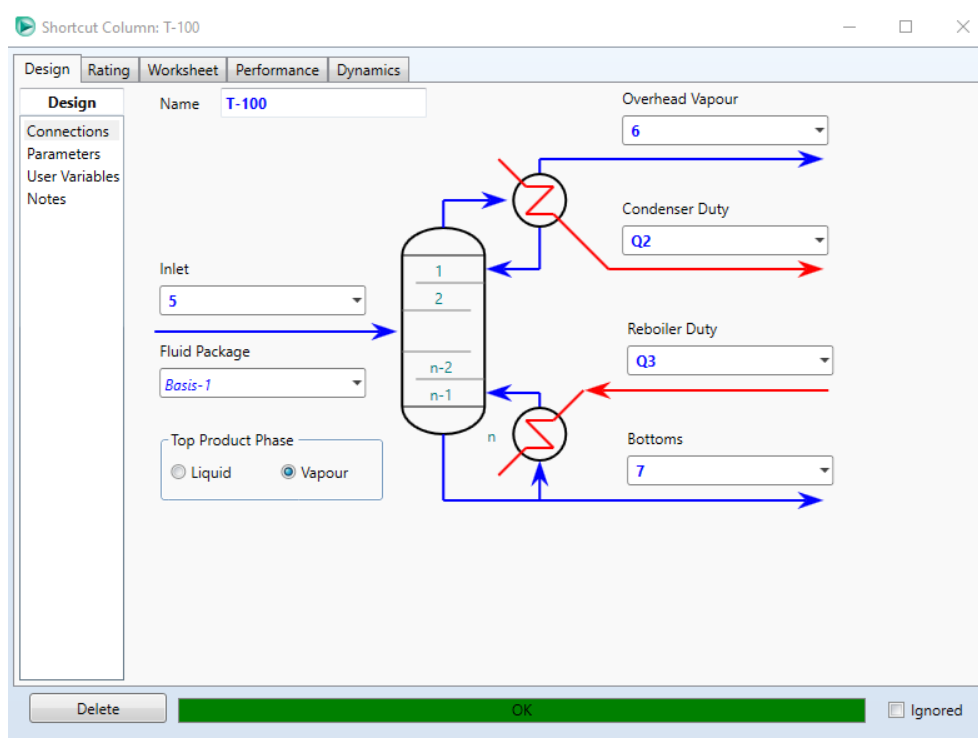


Fig. 40. Interfaz de conexiones de la *ShortCut Column T-100*

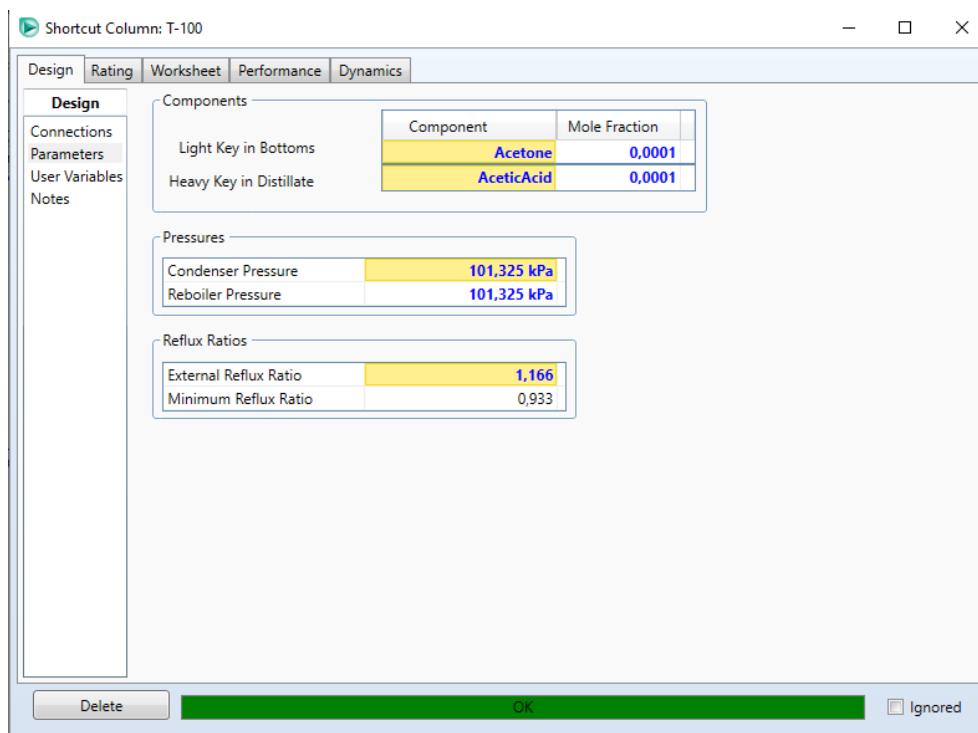


Fig. 41. Interfaz de definición de parámetros de la *ShortCut Column T-100*

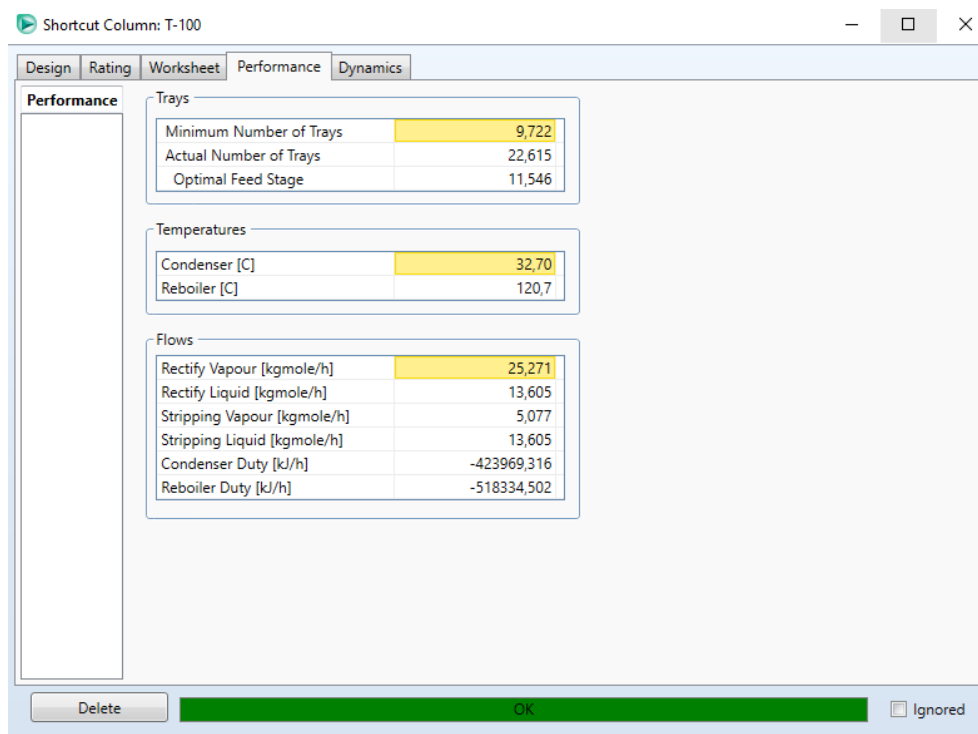


Fig. 42. Resultados de la *ShortCut Column T-100*

La corriente de cabezas de esta primera columna de destilación se pasa por un compresor que aumenta la presión de la corriente de 101.3 kPa a 506.6 kPa, para introducirla en otra columna de destilación.

Al igual que antes, se coloca otra *Shortcut Column* para determinar el número de etapas necesarias para realizar la separación. Se introducen como especificaciones que el producto de cabezas esté en fase líquida, que las fracciones molares del componente clave ligero en colas (isobuteno) y del componente clave pesado en cabezas (acetona) sean 0.001 y que la presión en el calderín y en el condensador sean de 506.6 kPa.

Se obtiene una relación de reflujo mínima de 0.991 y se introduce como relación de reflujo externa 1.239, es decir, 1.25 veces la mínima. Se necesitan 21 platos, la etapa ideal de alimentación es la 10 y las temperaturas del condensador y del calderín son 42.43 y 111.9 °C, respectivamente.

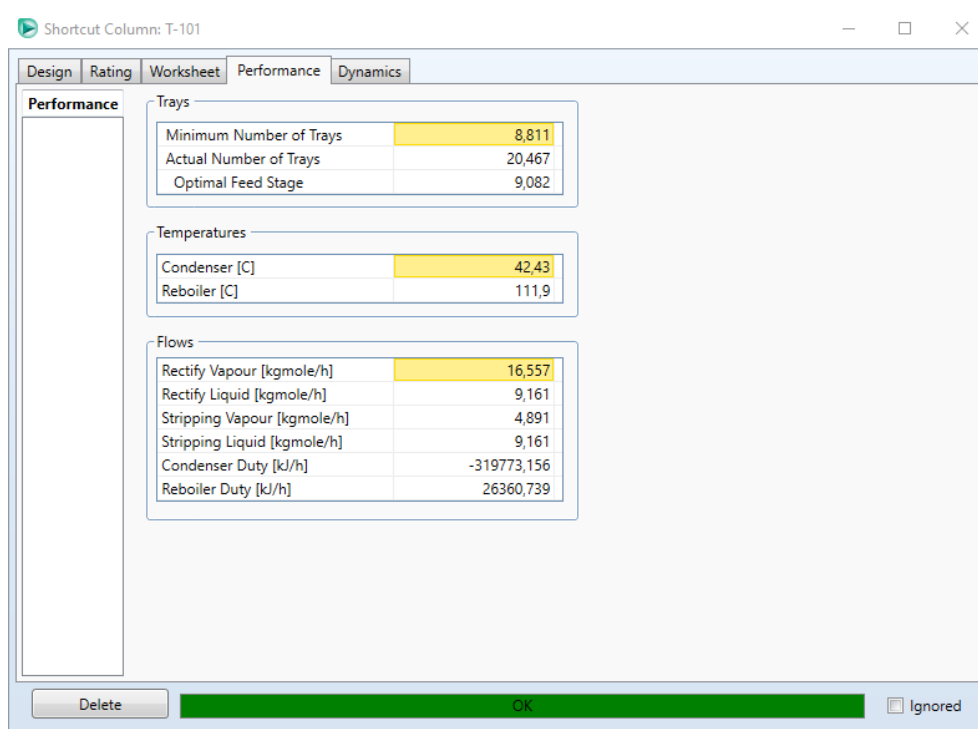


Fig. 43. Resultados de la *Shortcut Column T-101*

Una vez resuelta esta columna, se vuelve a la corriente de colas de la primera columna de destilación, que se introducirá en otra *Shortcut Column*, con el fin de establecer el número de etapas necesarias para separar el ácido acético del resto de compuestos de la corriente.

Se fija que el producto de cabezas esté en fase líquida, que las fracciones molares del componente clave ligero en colas (ácido acético) y del componente clave pesado en cabezas (mesitileno) sean 0.001 y que la presión en el calderín y el condensador sean de 101.3 kPa.

Se obtiene una relación de reflujo mínima de 0.546, por lo que la relación de reflujo óptima será de 0.683. En estas condiciones serán necesarios 30 platos y la etapa óptima de alimentación a la columna será la décima. Las temperaturas del condensador y del calderín serán 117.2 °C y 172.9 °C, respectivamente.

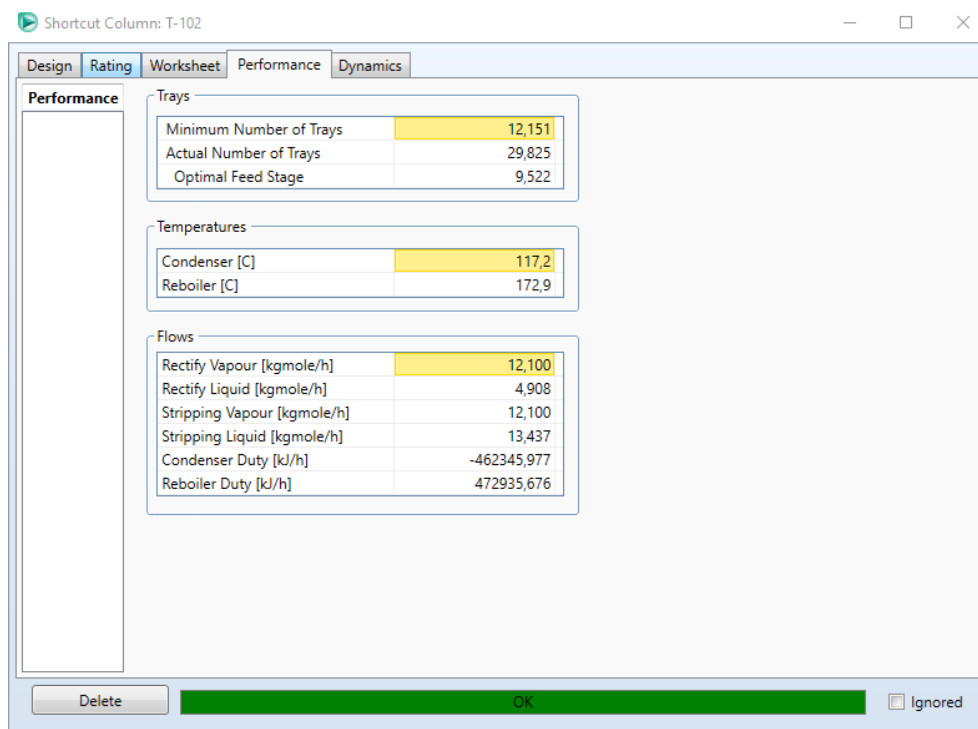


Fig. 44. Resultados de la *ShortCut Column T-102*

La corriente de cabezas de esta columna es ácido acético al 99.5 % en peso. La corriente de colas se envía a otra *ShortCut Column* con el objetivo de determinar el número de etapas necesarias para conseguir el producto de interés, mesitileno, en el destilado. En esta columna se fija que el producto del destilado sea líquido, que la presión en el condensador y en el calderín sea de 101.3 kPa y que las fracciones molares del compuesto clave ligero (mesitileno) en colas y del clave pesado (forona) en cabezas sean 0.001. Con estos datos se obtiene una relación de reflujo mínima de 0.881 por lo que la óptima será de 1.101. El número de platos necesario es 35, la etapa de alimentación óptima es la 12 y las temperaturas en el condensador y en el calderín son de 164.8 y 211 °C, respectivamente.

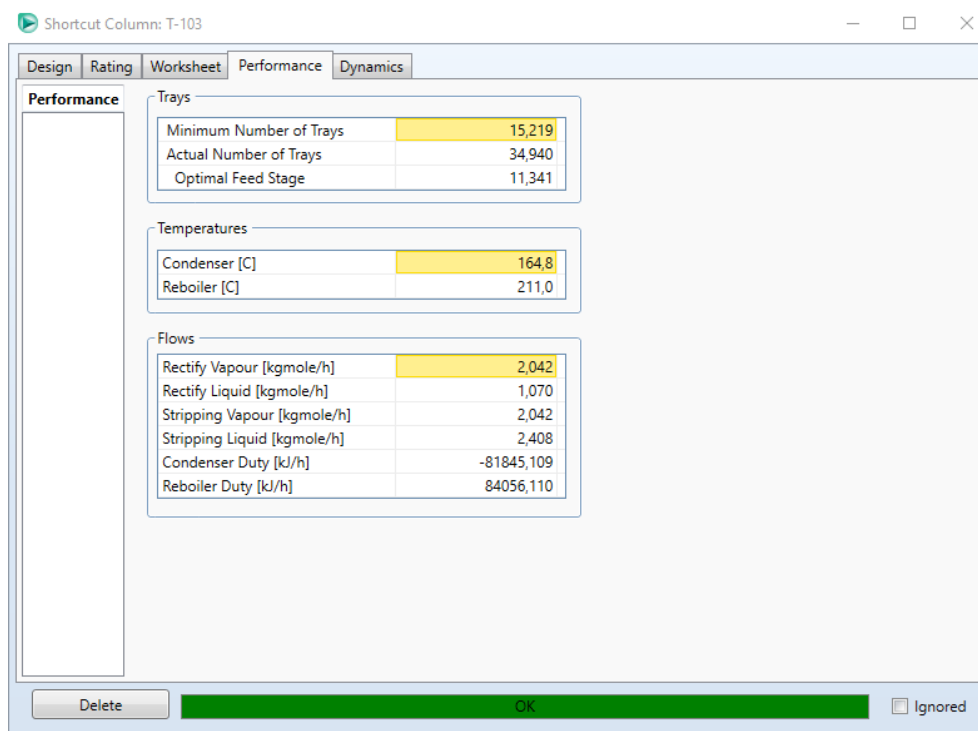


Fig. 45. Resultados de la *ShortCut Column T-103*

La corriente de colas de esta última columna simple de destilación se bombea hasta 506.6 kPa para mezclarla, en otro *Mixer*, con la corriente de colas de la columna *T-101*. En la bomba se especificará de nuevo una eficiencia adiabática del 40%. La corriente de salida del *Mixer* se lleva a una operación de recirculación.

En la operación de recirculación se establecen las tolerancias para los cálculos de iteración y el número de iteraciones. La precisión deseada es de 0.001 en las condiciones de operación y de 0.0001 en la composición de la corriente. El resto de los parámetros se dejan por defecto. Se modifica también el número de iteraciones de 10, que se establecen por defecto, a 1000.

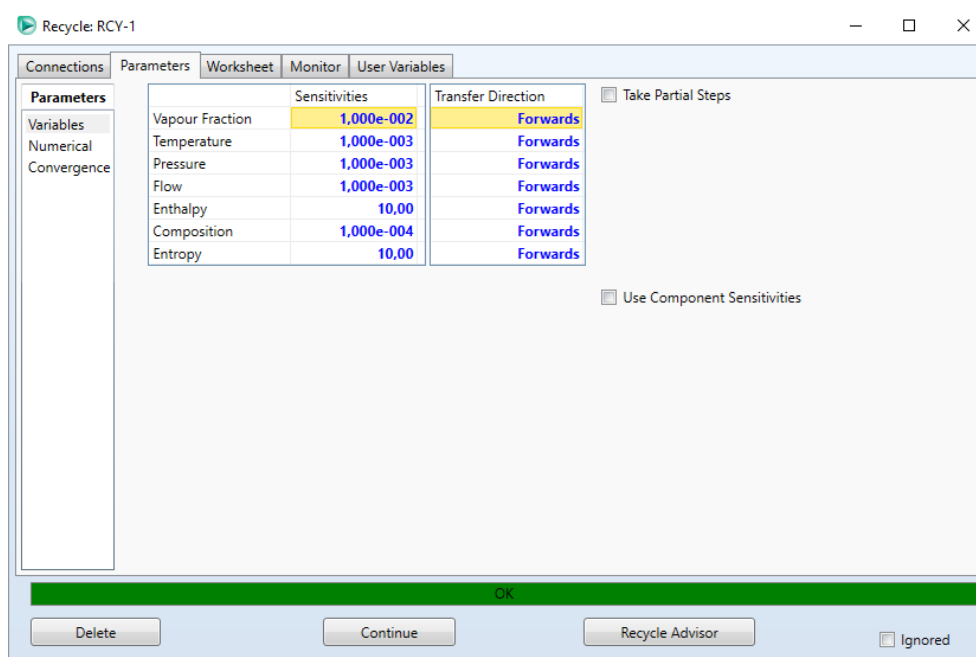


Fig. 46. Tolerancias establecidas en la operación de recirculación

La corriente de salida de la operación de recirculación se lleva al primer *Mixer* para mezclarla con la alimentación fresca.

Una vez se tiene el proceso cerrado, se modifica el flujo másico total de la corriente de salida del primer *Mixer*, mediante un proceso iterativo, hasta obtener un flujo másico de acetona de 1263 kg h^{-1} en dicha corriente. Esto se consigue fijando un flujo másico total de 1342 kg h^{-1} en esa corriente.

Hecho esto, se va a la primera columna simple de destilación, *T-100*, con el fin de revisar los parámetros establecidos al haber modificado las condiciones de entrada. La relación de reflujo mínima ha pasado a ser 0.942, por lo que se modifica la relación de reflujo óptima a 1.178. Con este nuevo valor, el número de platos necesarios pasa a ser de 24, siendo el plato óptimo de alimentación el 12 y las temperaturas de condensador y calderín de $33.41 \text{ }^\circ\text{C}$ y $122.3 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Una vez se tienen los nuevos resultados de la primera *ShortCut Column*, se sustituye por una columna de destilación rigurosa, en la que se fija el número de platos en 24, el plato de alimentación el duodécimo, que el condensador sea de reflujo total para obtener el producto de cabezas en fase vapor, se fija la presión del condensador en 101.3 kPa con una caída de presión a su través de 50 kPa, por heurísticas (Couper et al., 2005). La caída de presión por plato se fija en 0.7 kPa, también por heurísticas (Henley y Seader, 2001). Estableciendo todas estas condiciones la columna converge, sin embargo, la relación de reflujo dista mucho de la óptima. Se ha probado fijando la relación de reflujo óptima obtenida con la *ShortCut Column*,

pero se obtenía una fracción molar de 0.57 de ácido acético por cabezas, muy lejos del objetivo de 0.0001. Hay que destacar que, probando otros paquetes termodinámicos como el NRTL o el UNIQUAC ocurría lo mismo. Por ello, se ha optado por trabajar con la relación de reflujo más baja posible, que es de 2.9, con 24 platos y alimentando la columna en la duodécima etapa.

Tras esto, se introduce la eficacia global de la columna, calculada mediante la correlación de O'Connell, con un valor de 0.927. Se hace la suposición de que todos los platos tienen esta eficacia y que el condensador y el calderín son etapas ideales. Por tanto, se introduce este valor en todas las etapas en la pestaña de parámetros, se aumenta el número de platos a 26 y se modifica la presión en el calderín en consecuencia, pasando de 168.1 kPa a 169.5 kPa. El plato de alimentación óptimo, en estas condiciones, es el 14, como se ha calculado en la memoria.

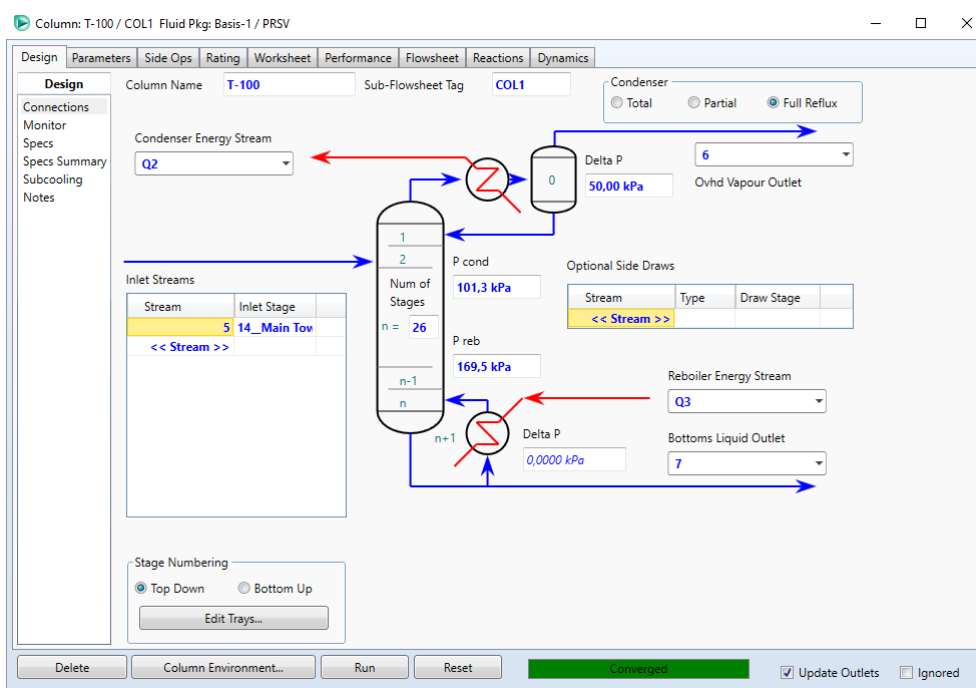


Fig. 47. Interfaz de la columna rigurosa de destilación *T-100* en HYSYS

Una vez calculada la primera columna rigurosa, se pasa a la segunda, la que separa la corriente de cabezas de la primera. Las condiciones también han cambiado, y ahora la relación de reflujo mínima es de 1.044, siendo la óptima de 1.305. Con este nuevo valor, el número de platos necesarios es de 21, siendo la etapa óptima de alimentación la décima y las temperaturas de condensador y calderín 42.43 y 111.9 °C, respectivamente.

Tras resolver la segunda *ShortCut Column*, se sustituye por una columna de destilación rigurosa. Se introducen todas las especificaciones obtenidas en la columna simple y se fija la caída de presión en el condensador en 50 kPa y en cada plato en 0.7 kPa, por heurísticas. Se obtiene una relación de reflujo de 1.72. Modificando número de etapas y el plato de alimentación no se consigue una relación más próxima a la óptima, además, hay que considerar que la mayoría de plantas industriales trabajan con relaciones de reflujo entre 1.2 y 2.0 veces la relación de reflujo mínima (McCabe, Smith y Harriott, 1994), por lo que se da por válido el valor obtenido.

Se introduce entonces la eficacia global de la columna, calculada mediante la correlación de O'Connell y con un valor de 0.939. Se introduce este valor en todas las etapas exceptuando el calderín y se modifica el número de platos a 23, cambiando la presión del calderín de 571.3 kPa a 572.7. Con estas condiciones, el plato de alimentación óptimo es el undécimo, como se ha calculado en la memoria.

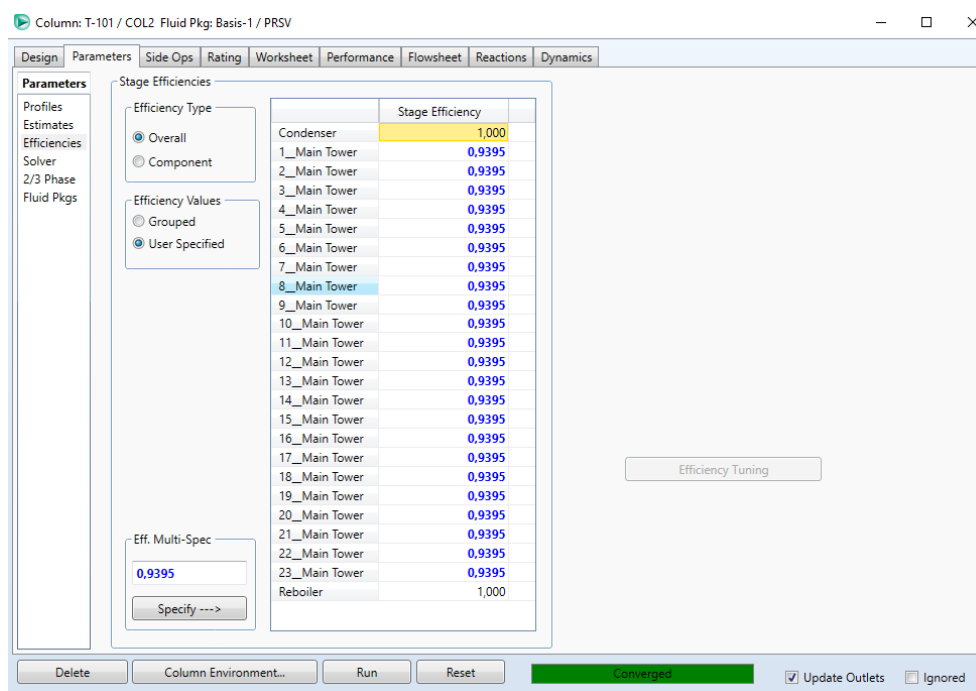


Fig. 48. Interfaz para introducir las eficacias por etapa de la columna *T-101* en HYSYS

Se hacen los mismos pasos para las columnas *T-102* y *T-103*. En la columna simple *T-102* se obtuvo una relación de reflujo óptima de 0.723 y un número de platos de 30, siendo el plato óptimo de alimentación el undécimo. Llevando estos datos a la columna rigurosa, se obtiene una relación de reflujo de 0.789, valor más próximo al óptimo alimentando la columna por el plato 23 con un total de 30 platos. La eficacia global de esta columna es de 0.522, por lo que se aumenta el número de platos a 58 y la presión del calderín de 172.3 a 191.9 kPa.

En estas condiciones el plato óptimo de alimentación es el 21, como se ha visto en la memoria. En la columna simple *T-103* se obtuvo una relación de reflujo óptima de 1.13 y un número de platos de 35, siendo el plato de alimentación óptimo el 11. Al pasar a la columna rigurosa, se obtiene una relación de reflujo de 1.13 alimentando la columna por el plato 14 de un total de 35. La eficacia global de la columna es de 0.589, por lo que se aumenta el número de platos a 60 y la presión del calderín de 175.8 a 193.3 kPa. El plato óptimo de alimentación en estas condiciones es el 19, como se ha visto en la memoria.

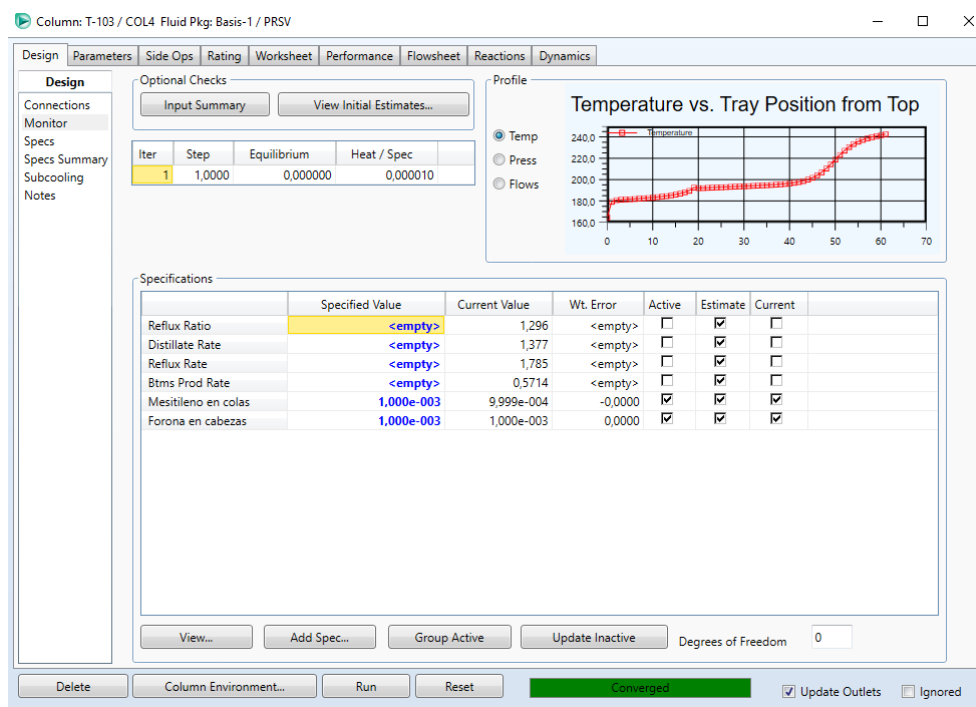


Fig. 49. Interfaz del monitor de la columna rigurosa *T-103* en HYSYS

Una vez resueltas las columnas, la simulación está completa. El diagrama de flujo de la simulación en HYSYS se puede ver en la Fig. 50.

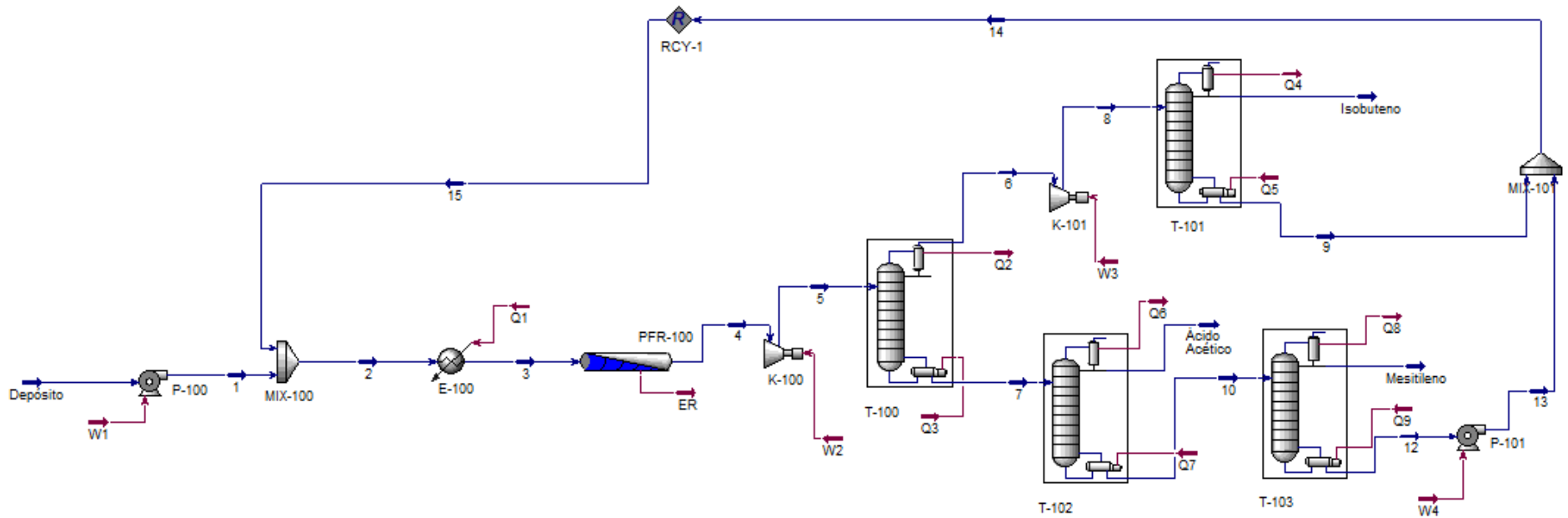


Fig. 50. Diagrama de flujo de la simulación del proceso de producción de mesitileno a partir de acetona en HYSYS

B.2. Cálculo de las constantes cinéticas utilizando MATLAB

Como se ha mencionado en la memoria, el cálculo de las constantes cinéticas del mecanismo de reacción de la autocondensación de acetona se ha hecho con el programa de cómputo numérico MATLAB, en su versión de 2015.

Para determinar las constantes, se tienen siete ecuaciones diferenciales y datos experimentales de número de moles de cada compuesto a $t=0$ y a $t=1.3$ s.

Se va a realizar una regresión a partir de los datos experimentales utilizando la herramienta *Optimtool* pero, antes de poder utilizarla, se deben definir todas las variables y ecuaciones utilizando un archivo de script (archivo *.m). La función será paramétrica y se utilizará el algoritmo de resolución *ode45*, para problemas no rígidos (*nonstiff*), que utiliza un algoritmo de un paso de Runge-Kutta (4,5) explícito (Dormand-Prince). Además, se hará uso también de funciones anidadas. La sintaxis utilizada en el archivo script se puede ver en la Fig. 51.

```

function y=cineticamcn41(params,x)

%Se definen las constantes cinéticas como los parámetros de la función.
k1=params(1);
k2=params(2);
k3=params(3);
k4=params(4);
k5=params(5);
k6=params(6);
k7=params(7);

%Se definen los moles de cada compuesto a t=0.
NA0=1.0252; %[mol]
NB0=0;
NC0=0;
ND0=0;
NE0=0;
NF0=0;
NG0=0;

N0=[NA0;NB0;NC0;ND0;NE0;NF0;NG0;];

%Algoritmo de resolución de ecuaciones diferenciales.
[t,N]=ode45(@mod,[0 x],N0);

y=N(end,:);

%Función anidada con las ecuaciones cinéticas.
function dNdt=mod(t,N)
    NA=N(1);
    NB=N(2);
    NE=N(3);
    NF=N(4);

    rA=-k1*NA;
    rB=k1*NA-k2*NB-k3*NB-k4*NB;
    rC=k2*NB;
    rD=k3*NB;
    rE=k4*NB-k5*NE-k6*NE;
    rF=k5*NE-k7*NF;
    rG=k6*NE+k7*NF;

    dNdt=[rA;rB;rC;rD;rE;rF;rG];

end

end

```

Published with MATLAB® R2015a

Fig. 51. Sintaxis del archivo de script en MATLAB para el cálculo de las constantes cinéticas del mecanismo de reacción

Una vez se tiene el archivo de script escrito, se pasa a definir los datos experimentales en el *Workspace*. En este caso, solo se tiene que introducir el tiempo (1.3 s) y el número de moles a ese tiempo de cada compuesto, ya que los datos a tiempo 0 ya se han introducido en el archivo *.m. Tras definir estas variables, se abre la herramienta *Optimtool* y se escoge como *Solver* para la regresión el *Isqcurvefit* con algoritmo de resolución *Trust region reflective* ya que hay que resolver un modelo complejo no lineal con una función modelo. Como función objetivo hay que escribir @ seguido del nombre que se le haya dado al archivo de script con la función de las ecuaciones cinéticas. Se pone como punto inicial 0.0001 para los 7 parámetros y se especifica como datos de X el tiempo y como datos de Y los moles de cada compuesto. Tras esto se hace clic en *Start* y el programa devuelve el valor de las siete constantes cinéticas, en s^{-1} , como se puede ver en la Fig. 52.

Optimization Tool
File Help

Problem Setup and Results

Solver: Isqcurvefit - Nonlinear curve fitting
Algorithm: Trust region reflective

Problem

Objective function: @cineticamcm41
Derivatives: Approximated by solver
Start point: [0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001]
X Data: t Y Data: [NA NB NC ND NE NF NG]

Constraints

Bounds: Lower: Upper:

Run solver and view results

Start Pause Stop

Current iteration: 5 Clear Results

Objective function value: 7.976385125433348E-5
Local minimum possible.
Isqcurvefit stopped because the final change in the sum of squares relative to its initial value is less than the default value of the function tolerance.

Final point:

1	2	3	4	5	6	7
0,088	6,95	6,693	2,711	0,195	0,249	0,053

Fig. 52. Cálculo de las constantes cinéticas del mecanismo de reacción utilizando la herramienta *Optimtool* de MATLAB

B.3. Proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno

En este apartado se hace una breve descripción del proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno, basado en la patente desarrollada por Dalloro et al. (2004).

En este proceso se parte de pseudocumeno con un 99.2% de pureza, obtenido por fraccionamiento de la fracción de hidrocarburos C₉ provenientes del refino del petróleo. Se fija la alimentación fresca en 1004 kg h⁻¹, para equipararla a la alimentación fresca de acetona del proceso desarrollado en este Trabajo de Fin de Máster. El proceso consta de las siguientes etapas:

1. Reacción de isomerización: En esta etapa, llevada a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo, utilizando como catalizador una zeolita comercial (NH₄-ZSM-5, SiO₂/Al₂O₃=30), se produce la reacción de isomerización del pseudocumeno para producir, en mayor medida, mesitileno y hemimetileno, aunque también se producen otros hidrocarburos como los isómeros del xileno e hidrocarburos C₁₀ como el isobutilbenceno. La reacción se lleva a cabo a 330 °C y 5000 kPa.
2. Destilación 1: En esta primera etapa de separación, se realiza una destilación con reflujo con el fin de separar los hidrocarburos más ligeros (isómeros del xileno) del resto de componentes del producto de reacción. Los isómeros del xileno no se recuperan con excesiva pureza y son considerados como residuo del proceso.
3. Destilación 2: En la segunda etapa de separación, se realiza otra destilación con reflujo para separar los isómeros del trimetilbenceno (pseudocumeno, hemimetileno y mesitileno) de los hidrocarburos C₁₀, que también son considerados como un residuo del proceso.
4. Destilación 3: En la tercera etapa de separación, se realiza una última operación de destilación con reflujo, en la que se purifica el mesitileno, obteniéndolo al 99% en peso, por cabezas. El hemimetileno y el pseudocumeno obtenidos por colas se recirculan al reactor, realizándose una purga de esta corriente del 10% para evitar acumulaciones.

En este proceso, se obtienen 534 kg h⁻¹ de mesitileno al 99% en peso como producto. Y se producen 101 kg h⁻¹ de residuo de hidrocarburos ligeros, 69.5 kg h⁻¹ de residuos de hidrocarburos pesados y 300 kg h⁻¹ de residuo de pseudocumeno y hemimetileno, procedentes de la purga de la corriente de recirculación.

En la Fig. 53 se muestra un diagrama de bloques del proceso.

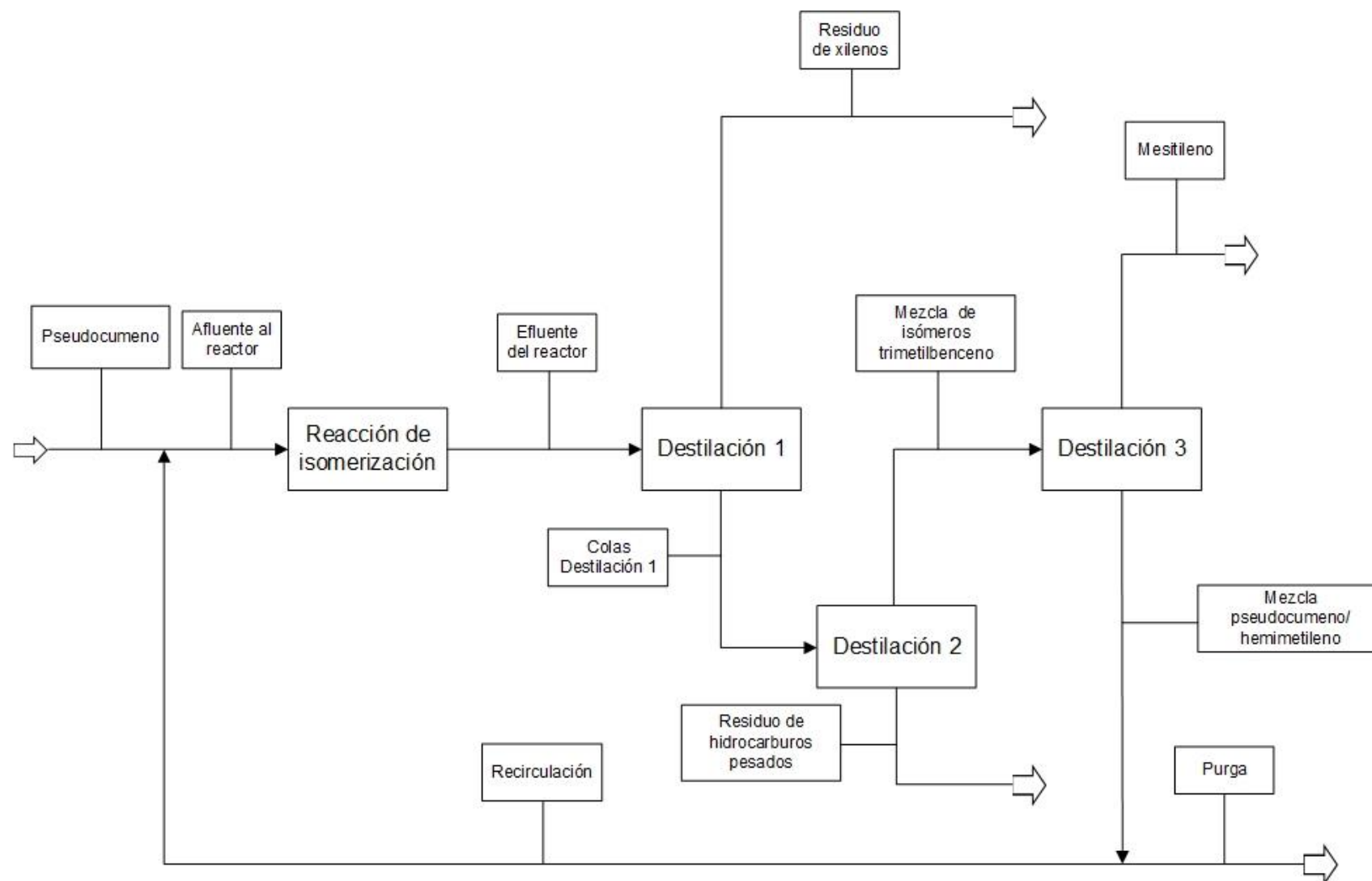


Fig. 53. Diagrama de bloques del proceso tradicional de obtención de mesitileno a partir de pseudocumeno

B.4. Tablas y gráficas

B.4.1. Material utilizado para calcular los incrementos de volumen de difusión atómicos y estructurales

TABLE 5-12 Atomic Diffusion Volumes for Use in Estimating D_{AB} by the Method of Fuller, Schettler, and Giddings [10]

Atomic and Structural Diffusion-Volume Increments, v_i (cm^3/mol)			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.48	Aromatic ring	-20.2
(N)	5.69	Heterocyclic ring	-20.2
Diffusion Volumes for Simple Molecules, Σv_i (cm^3/mol)			
H ₂	7.07	CO	18.9
D ₂	6.70	CO ₂	26.9
He	2.88	N ₂ O	35.9
N ₂	17.9	NH ₃	14.9
O ₂	16.6	H ₂ O	12.7
Air	20.1	(CCl ₂ F ₂)	114.8
Ar	16.1	(SF ₂)	69.7
Kr	22.8	(Cl ₂)	37.7
(Xe)	37.9	(Br ₂)	67.2
Ne	5.59	(SO ₂)	41.1

Parentheses indicate that the value listed is based on only a few data points.

Fig. 54. Incrementos de volumen de difusión atómico y estructural (Perry y Green, 2007)

B.4.2. Material utilizado para seleccionar el coeficiente global de transmisión de calor en los intercambiadores de calor

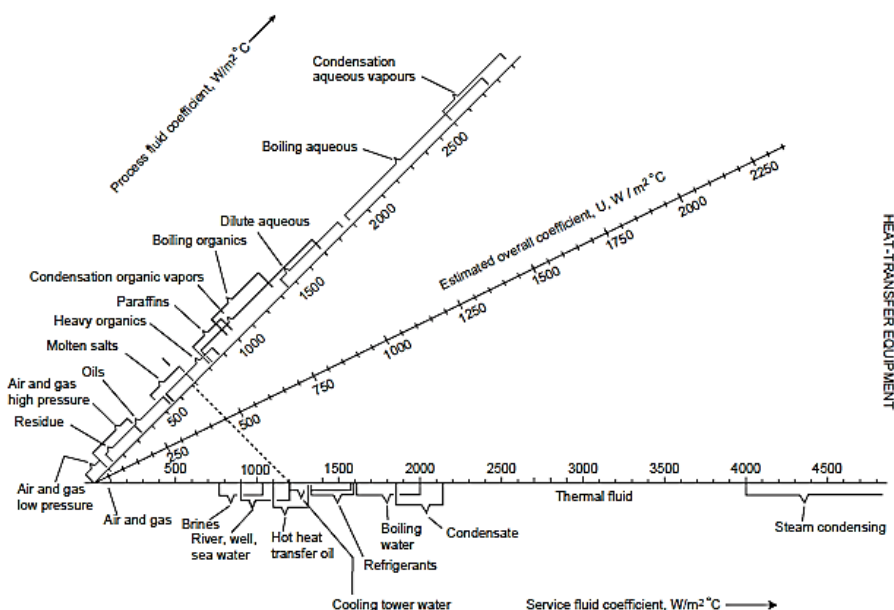


Fig. 55. Coeficiente global de transmisión de calor (Sinnott y Towler, 2008)

B.4.3. Material utilizado para calcular las puntuaciones de los principios de la química verde

Tabla XXVIII. Factor de severidad de residuos

Tratamiento de residuos	Factor de severidad
Incineración	15
Vertedero (material inerte)	7
Vertedero con recuperación energética	5
Compostaje	3
Tratamiento de aguas	1.5
Obtención de energía	1
Recuperación para reciclaje	1

Tabla XXIX. Factor de severidad de temperatura

Intervalo de temperatura (°C)	Factor de severidad
(-20-0)	7
0	5
(0-20)	3
(20-30)	1
(30-100)	3
100	5
>100	7

Tabla XXX. Factor de severidad de presión

Intervalo de presión (atm)	Factor de severidad
(1-218)	7
1	1
(0-1)	3

Tabla XXXI. Puntuación E para toxicidad aguda

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
2	4
3	3
4	2
5	1

Tabla XXXII. Puntuación E para corrosión en la piel

Categoría SGA	Puntuación E
1A	5
1B	4
1C	3
No corrosivo	1

Tabla XXXIII. Puntuación E para irritación de la piel

Categoría SGA	Puntuación E
2	5
3	4
No irritante	1

Tabla XXXIV. Puntuación E para daño/irritación en los ojos

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
2A	5
2B	4
No dañino para los ojos	1

Tabla XXXV. Puntuación E para sensibilizador respiratorio y de la piel

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
No sensibilizador	1

Tabla XXXVI. Puntuación E para peligrosidad por aspiración

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
2	4
No peligroso por aspiración	1

Tabla XXXVII. Puntuación E para tóxico para la reproducción

Categoría SGA	Puntuación E
1A	5
1B	4
2	3
No conocida	1

Tabla XXXVIII. Puntuación E para toxicidad sistémica para determinados órganos

Exposición única		Exposición prolongada	
Categoría SGA	Puntuación E	Categoría SGA	Puntuación E
1	5	1	5
2	4	2	4
3	3	No tóxico	1
No tóxico	1		

Tabla XXXIX. Puntuación E para sustancia mutagénica

Categoría SGA	Puntuación E
1A	5
1B	4
2	3
No mutagénica	1

Tabla XL. Puntuación E para sustancia cancerígena

Categoría SGA	Puntuación E
1A	5
1B	4
2	3
No cancerígena	1

Tabla XLI. Puntuación B para toxicidad acuática

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
2	4
3	3
4	2
Rápidamente degradable	1

Tabla XLII. Puntuación Z para explosivos

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
No explosivo	1

Tabla XLIII. Puntuación Z para fluidos inflamables

Gases		Aerosoles		Líquidos	
Categoría SGA	Puntuación E	Categoría SGA	Puntuación E	Categoría SGA	Puntuación E
1	5	1	5	1	5
2	4	2	4	2	4
No inflamable	1	3	1	3	3
				4	2
				No inflamable	1

Tabla XLIV. Puntuación Z para sustancias oxidantes

Gases		Líquidos		Sólidos	
Categoría SGA	Puntuación E	Categoría SGA	Puntuación E	Categoría SGA	Puntuación E
1	5	1	5	1	5
No oxidante	1	2	4	2	4
		3	3	3	3
		No oxidante	1	No oxidante	1

Tabla XLV. Puntuación Z para gases a presión

Categoría SGA	Puntuación E
1	5

Tabla XLVI. Puntuación Z para sólidos inflamables

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
2	4
No inflamable	1

Tabla XLVII. Puntuación Z para sustancias autorreactivas

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
No autorreactiva	1

Tabla XLVIII. Puntuación Z para sustancias pirofóricas

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
No pirofórica	1

Tabla XLIX. Puntuación Z para sustancias que se calientan espontáneamente

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
No calienta espontáneamente	1

Tabla L. Puntuación Z para sustancias que emiten gases inflamables en contacto con agua

Categoría SGA	Puntuación E
1	5
2	4
3	3
No clasificado	2
No emite gases inflamables	1

Tabla LI. Puntuación Z para peróxidos orgánicos

Categoría SGA	Puntuación E
1	5

Tabla LII. Puntuación Z para sustancia que corroe el metal

Categoría SGA	Puntuación E
1	5