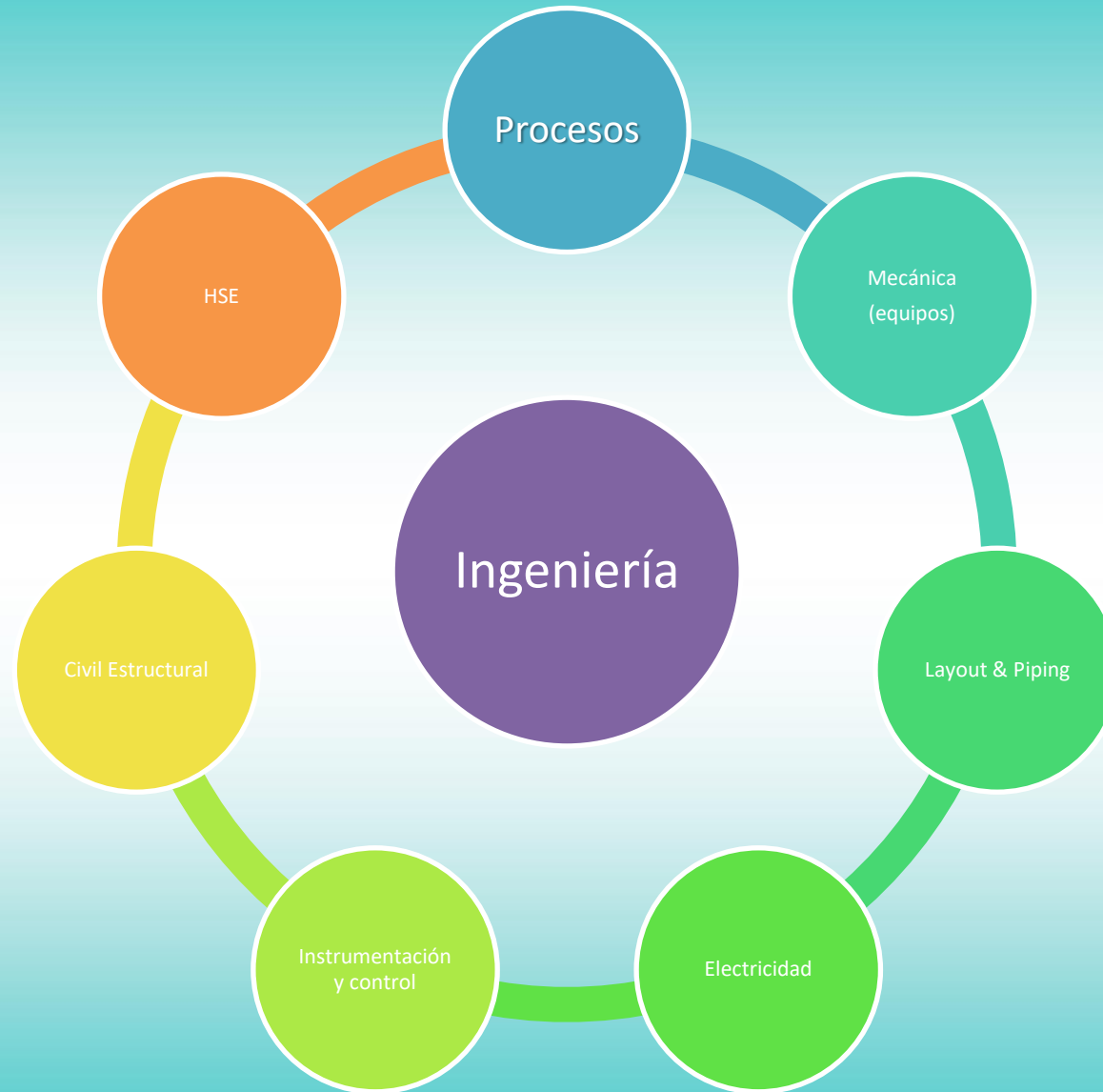


Facultad de Ingeniería - UNJu
Ingeniería Química

Ingeniería de Procesos



ADS: Romina Gisela Huaranca
Prof. Adj: Demetrio Humana



Diseño de Procesos - Objetivos

- Conocer los pasos clave para llevar a cabo un diseño de proceso.
- Sea consciente de los muchos tipos de problemas ambientales y consideraciones de seguridad que prevalecen en el diseño de un nuevo proceso químico.
- Seleccionar el camino de reacción.

Diseño de Procesos

- El proceso de diseño
 - ¿Qué pasos están involucrados en el diseño del proceso?
 - ¿Cuáles son los principales problemas ambientales y de seguridad?



- Creación de procesos
 - Enfoque sistemático de arriba hacia abajo (top-down) para preparar el caso base de diseños de proceso.
- Heurístico para diseño
 - Reglas generales útiles y pautas cualitativas para ayudarlo a comenzar o inicializar un diseño.

Enfatiza la planificación y conocimiento completo del sistema.

La codificación no puede comenzar hasta que no se haya alcanzado un nivel de detalle suficiente, en alguna parte del sistema.

Retrasa las pruebas de las unidades funcionales del sistema hasta que gran parte del diseño se ha completado.

Diseño de Procesos

Restricciones al diseño

Cuando se consideran posibles caminos para llegar al objetivo, se deberán considerar muchos factores, los cuales delimitarán el número de posibles soluciones, pero, raramente habrá solo una solución al problema (solo un diseño). Posiblemente se deberán considerar varios caminos alternativos para llegar al objetivo, varios diseños serán buenos, dependiendo de la naturaleza de las restricciones.



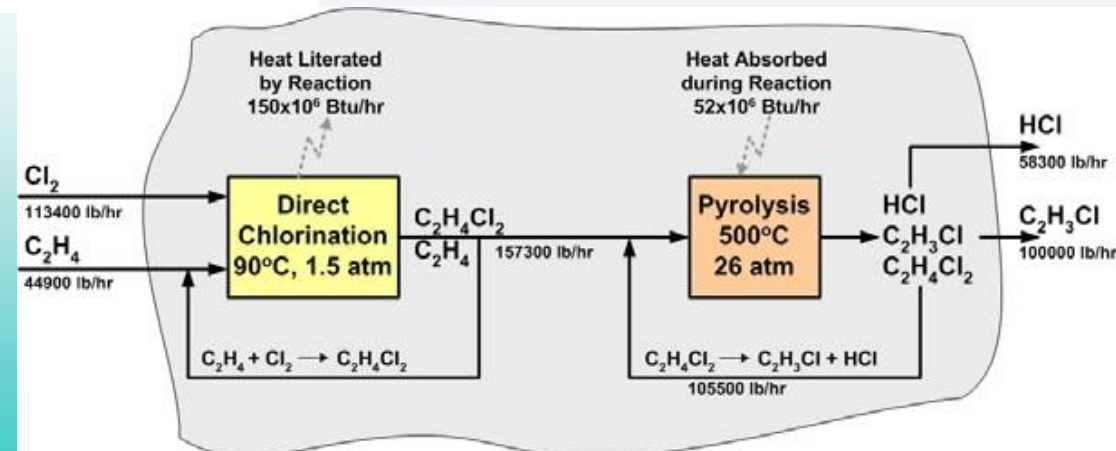
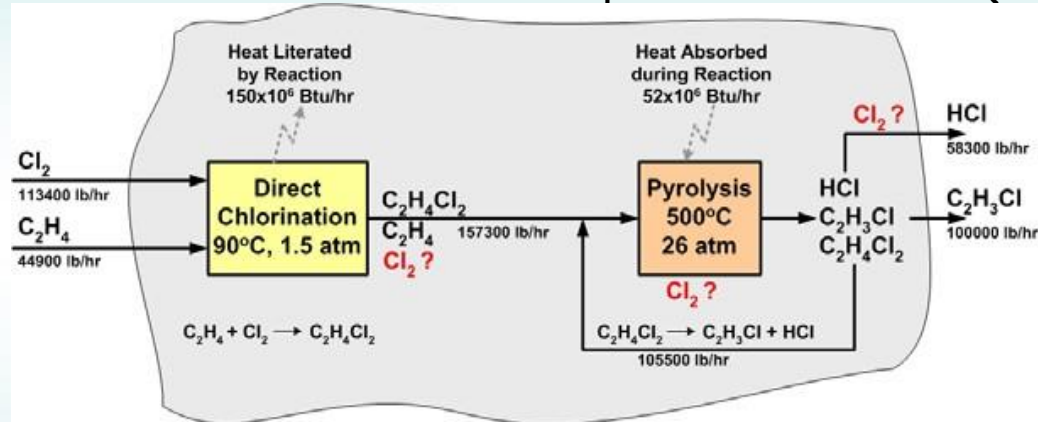
Diseño de Procesos

Heurístico para diseño de procesos

Reglas generales útiles y pautas cualitativas para ayudarlo a comenzar o inicializar un diseño.

Heurístico 2: Usar un exceso de uno de los reactivos en una reacción para consumir completamente reactivo de mayor valor, tóxico o peligroso. El MSDS indica cuales sustancias son tóxicas y peligrosas.

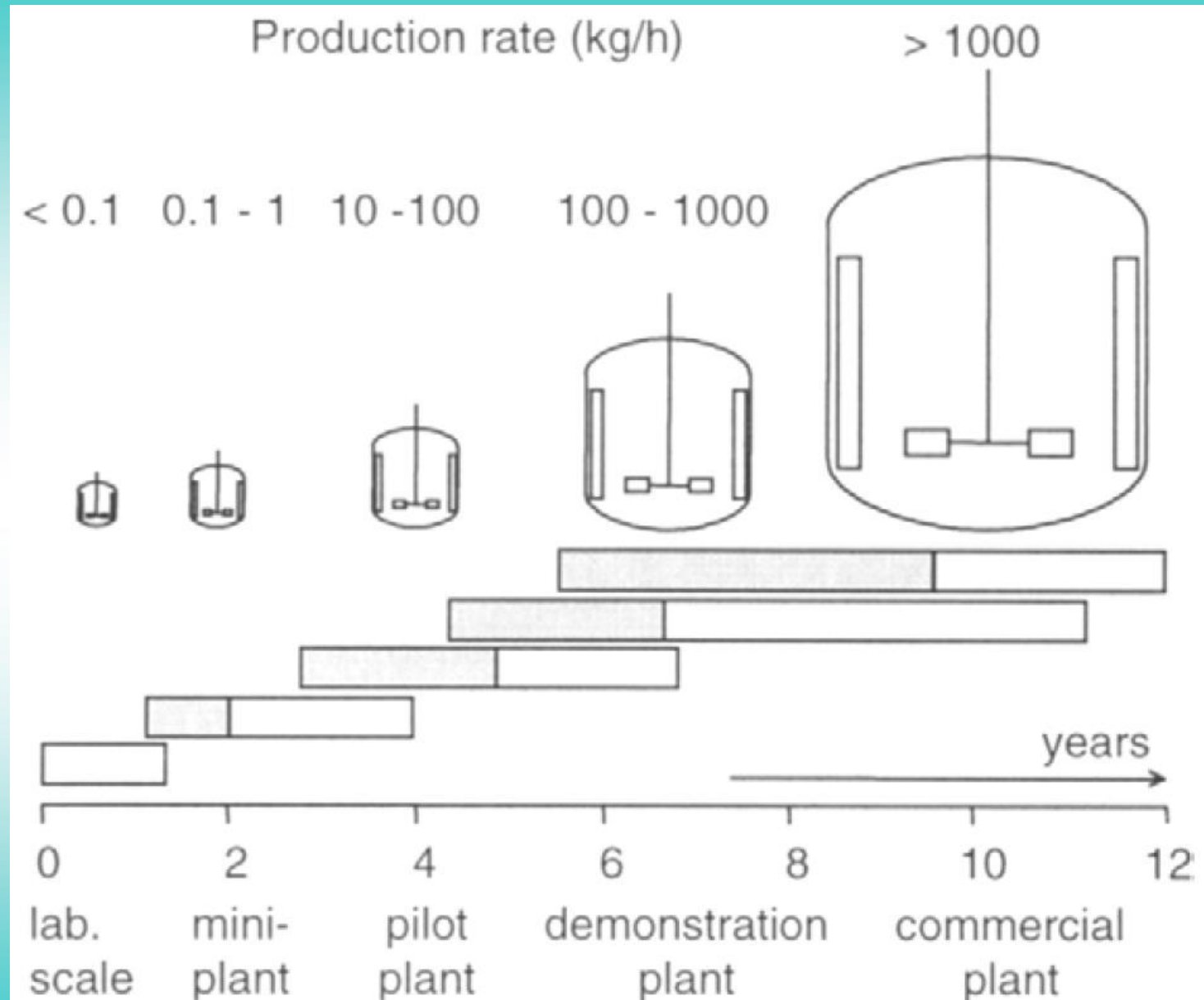
Ejemplo: Usar un exceso de etileno en la producción de DCE (dicloroetano)



Desarrollo del Procesos y la Ingeniería

Phase	Scoping / Conceptual Design	Feasibility/ Preliminary Engineering	Definition FEED or Basic Engineering	Engineering, Procurement & Construction	Startup & Operations
	FEL-1	FEL-2	FEL-3		
Client Goals	<ul style="list-style-type: none"> Develop concepts Evaluate alternatives Quantify risks 	<ul style="list-style-type: none"> Select best identified project approaches Quantify economics Project definition 	<ul style="list-style-type: none"> Finalize Scope & Execution Plan Capital appropriation Contracting 	<ul style="list-style-type: none"> Maintain budget and schedule Achieve mechanical completion and handover 	<ul style="list-style-type: none"> Operation to achieve design performance
Deliverables	<ul style="list-style-type: none"> Preliminary design basis Block Flow Diagrams Equipment list Plot plan 	<ul style="list-style-type: none"> Design basis PFDs Material balance Process data sheets Preliminary equipment layout 	<ul style="list-style-type: none"> Update FEL-2 deliverables P&IDs Equipment specifications 3D model 	<ul style="list-style-type: none"> Engineering Procurement Construction, or Construction Management Commissioning 	<ul style="list-style-type: none"> Training/startup assistance Performance test
Cost Estimate	Class 5 Order-of Magnitude +50% / - 30%	Class 4 Preliminary +30% / -20%	Class 3 Budget +20% / -15%	Class 2 Control +15% / -10%	Class 1 Definitive +10% / - 5%
Feasibility study	Scoping	Feasibility	Bankable		
Test work	Bench-scale testing	Pilot plant testing	Optimization / variability testing		

Diseño de Procesos



Origen de los Problemas de Diseño de Procesos

A menudo, los problemas de diseño resultan de las exploraciones de químicos, bioquímicos e ingenieros en laboratorios de investigación para satisfacer los deseos de los clientes de obtener productos químicos con propiedades mejoradas para muchas aplicaciones. Sin embargo, varios productos conocidos, como el teflón, fueron descubiertos por accidente.

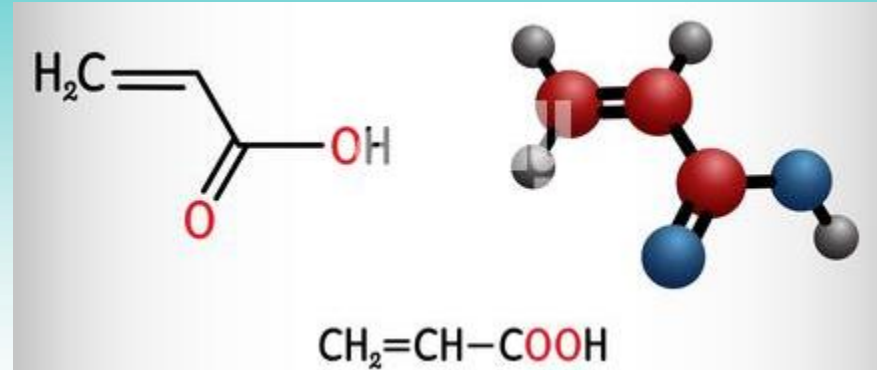
En otros casos, se pone a disposición una fuente económica de materia prima.

Otros problemas de diseño se originan cuando se descubren **nuevos mercados**, especialmente en los países en desarrollo.

Otra fuente más de proyectos de diseño es el propio ingeniero, quien a menudo tiene una fuerte inclinación a que un nuevo químico o una ruta para **producir un químico** existente puede ser muy rentable.

Caso de estudio I

Producción de ácido acrílico



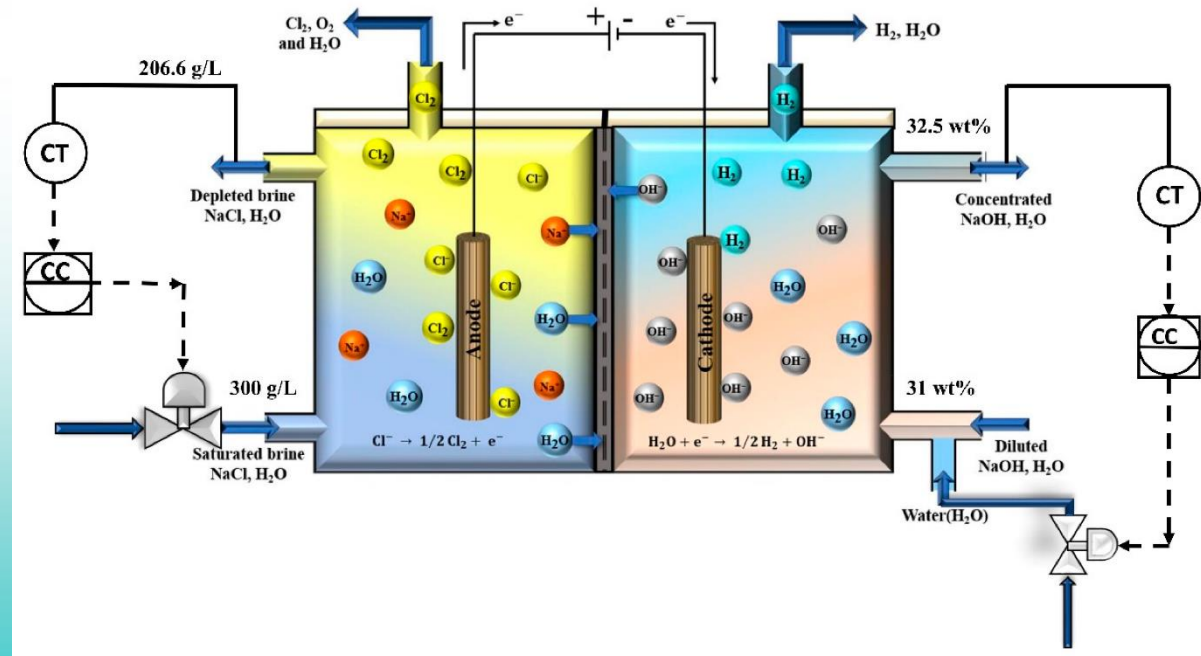
Producción de hipoclorito de calcio



Producción de cumeno



Producción de NaOH 32 %



Selección de proceso. Caso de estudio ácido acrílico

Compuesto químico	Materia prima	Producto	By-product
	Polipropileno, C ₃ H ₆	Ácido acrílico, C ₃ H ₄ O ₂	Ácido acético, C ₂ H ₄ O ₂
Propiedades	<ul style="list-style-type: none"> • Olor acre e incoloro • Inflamable pero no tóxico • Se puede obtener por craquing de hidrocarburos. • Más denso que aire • En forma líquida, puede causar congelación. 	<ul style="list-style-type: none"> • De olor acre y de naturaleza incolora. • Inflamable e inestable • Puede sufrir polimerización a alta temperatura y concentración • Corrosivo para el metal • Puede causar irritación o lesiones al ser humano. 	<p>Olor acre e incoloro. Inflamable pero normalmente estable</p> <p>Se puede obtener mediante carbonilación de metanol</p> <p>Puede ser perjudicial para la piel humana dependiendo de la concentración.</p>

Caso de estudio ácido acrílico. Propiedades

Polipropileno

Propiedad	Unidad	Producto
Peso molecular	g/mol	42,08
Punto de ebullición	K	225,47
Punto de fusión	K	87,35
Flash point	K	165,15
Temperatura de autoignición	K	728,15
Calor de combustión	kcal/g	-10,94
Calor de vaporización	kJ/mol	18,42
Volumen crítico	cm ³ /mol	184
Calor de fusión	cal/mol	717,60
Presión de vapor	mmHg	1@91,26 K

Ácido acrílico







Propiedad	Unidad	Producto
Peso molecular	g/mol	72,06
Densidad	g/ml	1,051
Energía libre de formación	kJ/mol	-58,6
Entalpía de formación	kJ/mol	-161,11
Entalpía de fusión	kJ/mol	11,52
Entalpia de evaporación	kJ/mol	36,77
Presión crítica	kPa	3611,55
Temperatura de ebullición	K	406,33
Temperatura crítica	K	591,53
Punto de fusión	K	226,02
Volumen crítico	m ³ /kg.mol	0,36
Capacidad calorífica ideal	J/mol K	170,13
Solubilidad en agua		Miscible

Caso de estudio ácido acrílico. Propiedades

Ácido acético

Propiedad	Unidad	Producto
Peso molecular	g/mol	60,05
Punto de ebullición	K	390,93
Punto de fusión	K	289,82
Flash point	K	312,59
Densidad	g/cm ³	1,049
Viscosidad	mPa.s	1,056
Calor de combustión	kcal/g	874,2
Calor de vaporización	kJ/mol	23,36@269,26 K
Entalpia de formación	kJ/mol	-484,3
Calor específico	cal/mol	123,1

Caso de estudio ácido acrílico. Identificación de riesgo

Chemicals	NFPA 704 Diamond	Hazard Pictogram
Propylene, C_3H_6		
Acrylic Acid, $C_3H_4O_2$		
Acetic Acid, $C_2H_4O_2$		

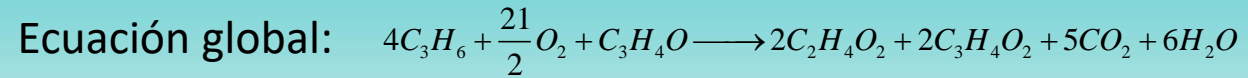
Rutas de síntesis de proceso. Caso ácido acrílico

Ruta I	Ruta II	Ruta III
Oxidación de Polipropileno en dos etapas	Producción a partir de glicol de propileno	Producción a partir de etileno

Ruta I: Oxidación de propileno en dos etapas

Reacciones	Síntesis	Condiciones de operación
1. Oxidación de polipropileno	1. Síntesis de acroleína $C_3H_6 + O_2 \longrightarrow C_3H_4O + H_2O$ (79%) 2. Síntesis de ácido acrílico $C_3H_6 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_3H_4O_2 + H_2O$ (6%) 3. Síntesis de ácido acético $C_3H_6 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O_2 + H_2O$ (12%) 4. Reacción lateral CO2 $C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O$ (3%)	Catalizador: molibdato de bismuto Temperatura: 360-430 °C Presión: 6 barg
2. Oxidación de acroleína	1. Síntesis de ácido acrílico $C_3H_4O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_3H_4O_2 + H_2O$ (85%) 2. Síntesis de ácido acético $C_3H_4O + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O_2 + CO_2$ (15%)	Catalizador: molibdato de vanadio Temperatura: 260-300 °C Presión: 6 barg

Rutas I. Margen bruto



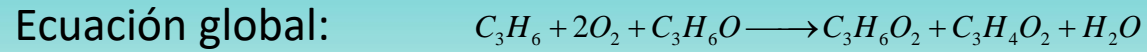
Ruta I	Unidad	C3H6	O2	C3H4O	C2H4O2	C3H4O2	CO2	H2O
Cantidad de moles	t-mol	4	11,5	1	2	2	5	6
Masa molar	t/t-mol	42,08	32	56,06	60,05	72,06	44,01	18,01
Masa	t	168,32	368	56,06	120,1	144,12	220,05	108,06
Valor específico	t/tprod	1,17	2,55	0,39	0,83	1,00	1,53	0,75
Costo unitario	USD/t	970	0	6,5	661	1747	8,42	0,34
Margen bruto	USD/t	1422,74						

Rutas de síntesis de proceso. Caso ácido acrílico

Ruta II: Producción desde propilen glicol

Etapa de reacción	Síntesis	Condiciones de operación
1. Oxidación de polipropileno	Síntesis de óxido de propileno $C_3H_6 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_3H_6O$	Catalizador: catalizador basado en Ag Temperatura: 350 °C Presión: 30 barg
2. Hidratación de óxido de propileno	Síntesis de propilen glicol $C_3H_6O + H_2O \longrightarrow C_3H_8O_2$	Catalizador: ácido sulfúrico Temperatura: 30 °C Presión: 1 bar
3. Neutralización con NaOH	N/A	Temperatura: 25 °C Presión: 1 bar
4. Deshidratación de propilen glicol	Síntesis de alcohol alílico $C_3H_8O_2 \longrightarrow C_3H_6O + H_2O$	Catalizador: óxido de escandio Temperatura: 350 °C
5. Oxidación de alcohol alílico	Síntesis de óxido de propileno $C_3H_6O + O_2 \longrightarrow C_3H_4O_2$ Síntesis de ácido propiónico $C_3H_6O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_3H_6O_2$	Catalizador: Mo-V-W-O Temperatura: 325 °C

Rutas II. Margen bruto



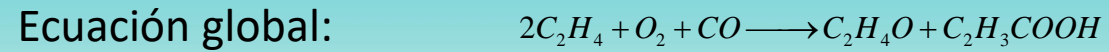
Ruta II	Unidad	C3H6	O2	C3H6O	C2H6O2	C3H4O2	H2O
Cantidad de moles	t-mol	1	2	1	1	1	1
Masa molar	t/t-mol	42,08	32	58,08	74,08	72,06	18,01
Masa	t	42,08	64	58,08	74,08	72,06	18,01
Valor específico	t/tprod	0,58	0,89	0,81	1,03	1,00	0,25
Costo unitario	USD/t	970	0	1000	1000	1747	0,34
Margen bruto	USD/t	776,66					

Rutas de síntesis de proceso. Caso ácido acrílico

Ruta III: Producción desde Etileno

Etapa de reacción	Síntesis	Condiciones de operación
1. Oxidación de etileno	Síntesis de óxido de etileno $C_3H_6 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O$	Catalizador: catalizador basado en Ag y α -alumina Temperatura: 240-290 °C Presión: 15-25 barg
2. Carbonilación de óxido de etileno	Síntesis de B-propiolactona $C_2H_4O + CO \longrightarrow C_3H_4O_2$	Catalizador: Hidruro de tetracarbonilo de cobalto Temperatura: 150-200 °C Presión: 30 barg
3. Reordenamiento catalizado por ácido de B-propiolactona	Síntesis de ácido acrílico $C_3H_4O_2 \longrightarrow C_2H_3COOH$	Catalizador: ácido fosfórico Presión: al vacío

Rutas III. Margen bruto



Ruta III	Unidad	C2H4	O2	CO	C2H4O	C3H4O2
Cantidad de moles	t-mol	2	1	1	1	1
Masa molar	t/t-mol	28,05	32	28,01	44,05	72,06
Masa	t	56,1	32	28,01	44,05	72,06
Valor específico	t/tprod	0,78	0,44	0,39	0,61	1,00
Costo unitario	USD/t	800	0	295	888	1747
Margen bruto	USD/t	1540				

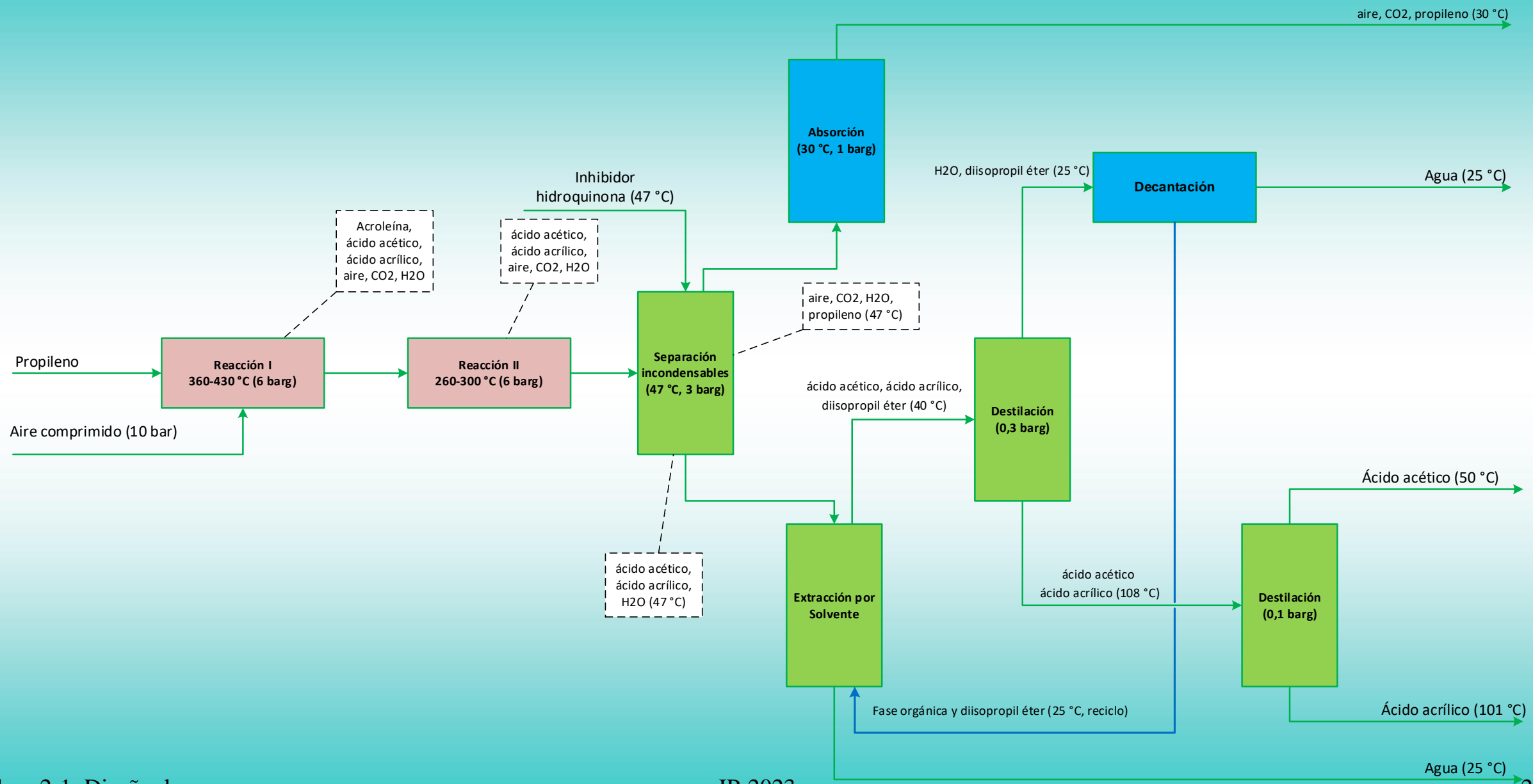
Selección de Rutas de síntesis de proceso

	Ruta I	Ruta II	Ruta III
Rutas	Oxidación de Polipropileno en dos etapas	Producción a partir de glicol de propileno	Producción a partir de etileno
Etapas de reacción	<ol style="list-style-type: none"> Oxidación de propileno Oxidación de acroleína 	<ol style="list-style-type: none"> Oxidación de polipropileno. Hidratación de óxido de propileno. Neutralización con NaOH. Deshidratación de propilen glicol. Oxidación de alcohol alílico 	<ol style="list-style-type: none"> Oxidación de etileno. Carbonilación de óxido de etileno. Reordenamiento catalizado por ácido de B-propiolactona.
Condiciones de operación máxima	430 °C 6 barg	350 °C 30 barg	290 °C 30 barg

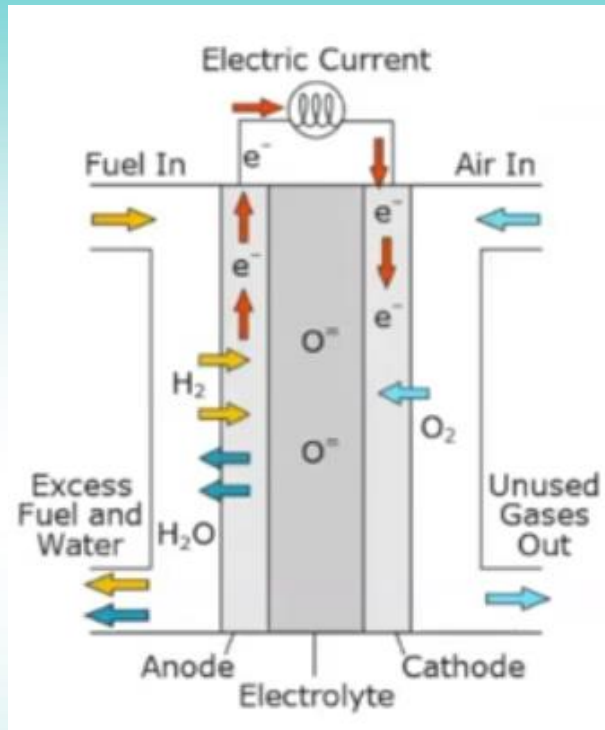
Selección de Rutas de síntesis de proceso

	Ruta I	Ruta II	Ruta III
Rutas	Oxidación de Polipropileno en dos etapas	Producción a partir de glicol de propileno	Producción a partir de etileno
Residuos	CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂ , polipropileno.	CO ₂ , H ₂ O y pesados	CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂ , etileno sin reaccionar, trazas de B-propiolactone (cancerígeno).
Margen bruto de ganancia (USD/t)	1175,56	596,68	1552
Puntaje total	10	6	7

BFD para ruta I



BFD para ruta I. Justificación desde la sostenibilidad

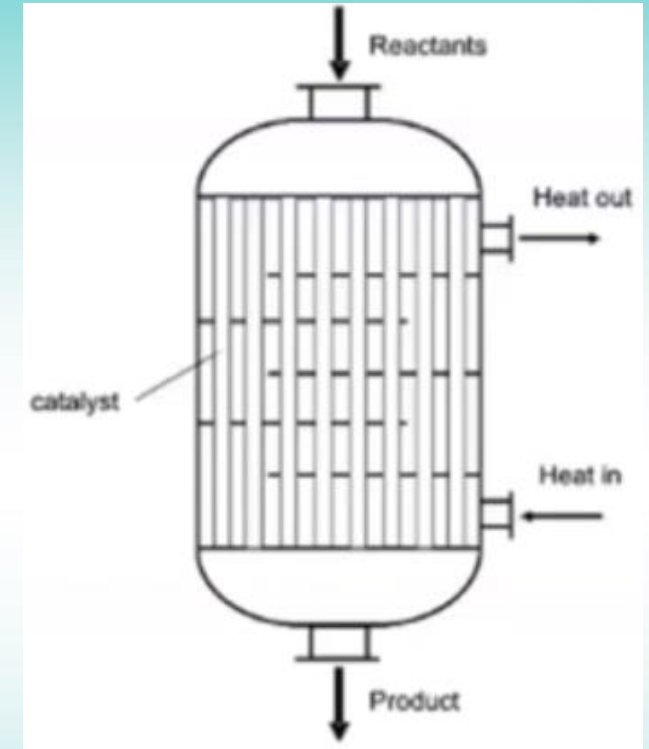


Pila de combustible de óxido sólido

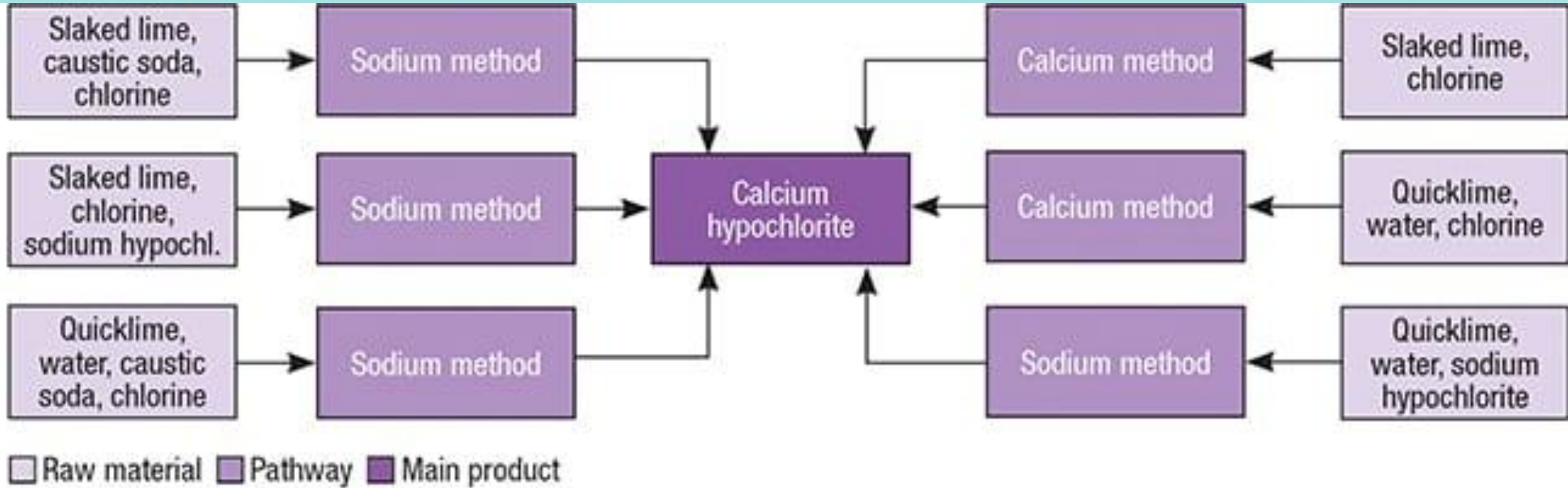
- Off-gas y agua se usa como combustible.
- Generación de electricidad mediante pila de combustible

Recuperación de energía

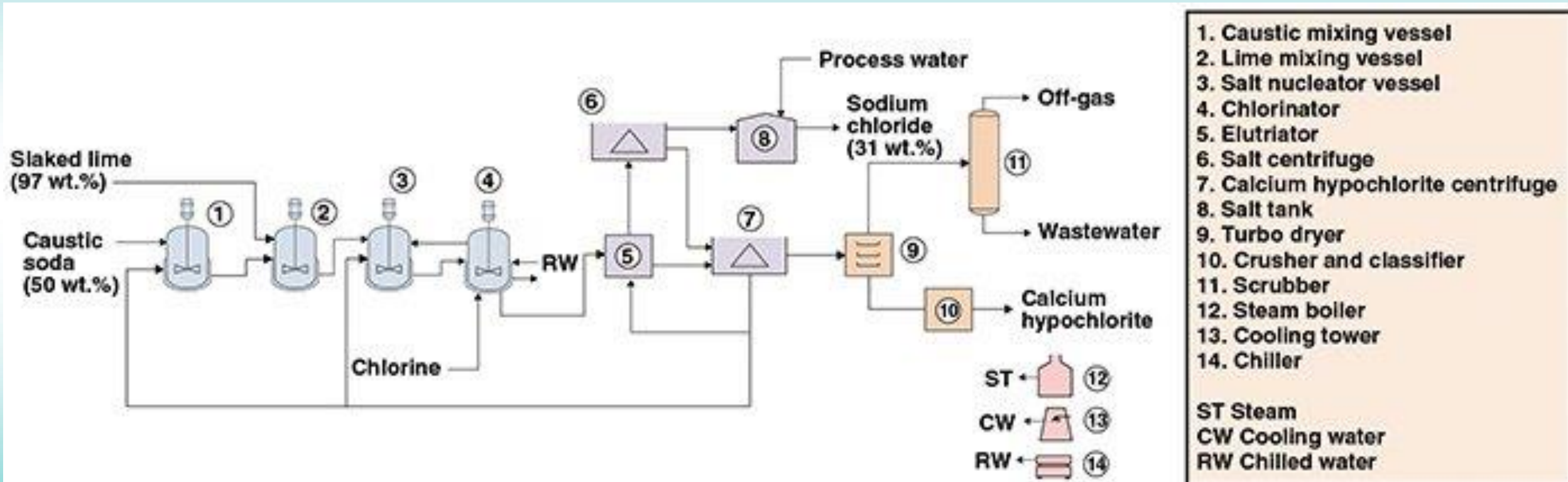
- Una reacción altamente exotérmica genera calor.
- Utilizado como recuperación de calor residual.
- Aprovechamiento energético de la planta.



Calcium Hypochlorite Production (sodium method)

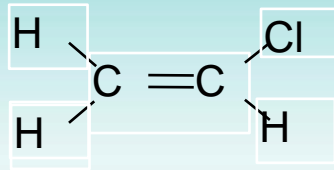


Calcium Hypochlorite Production (sodium method)



Problema de diseño. Caso estudio producción VC(Seider)

Considere la necesidad de producir cloruro de vinilo (VC)

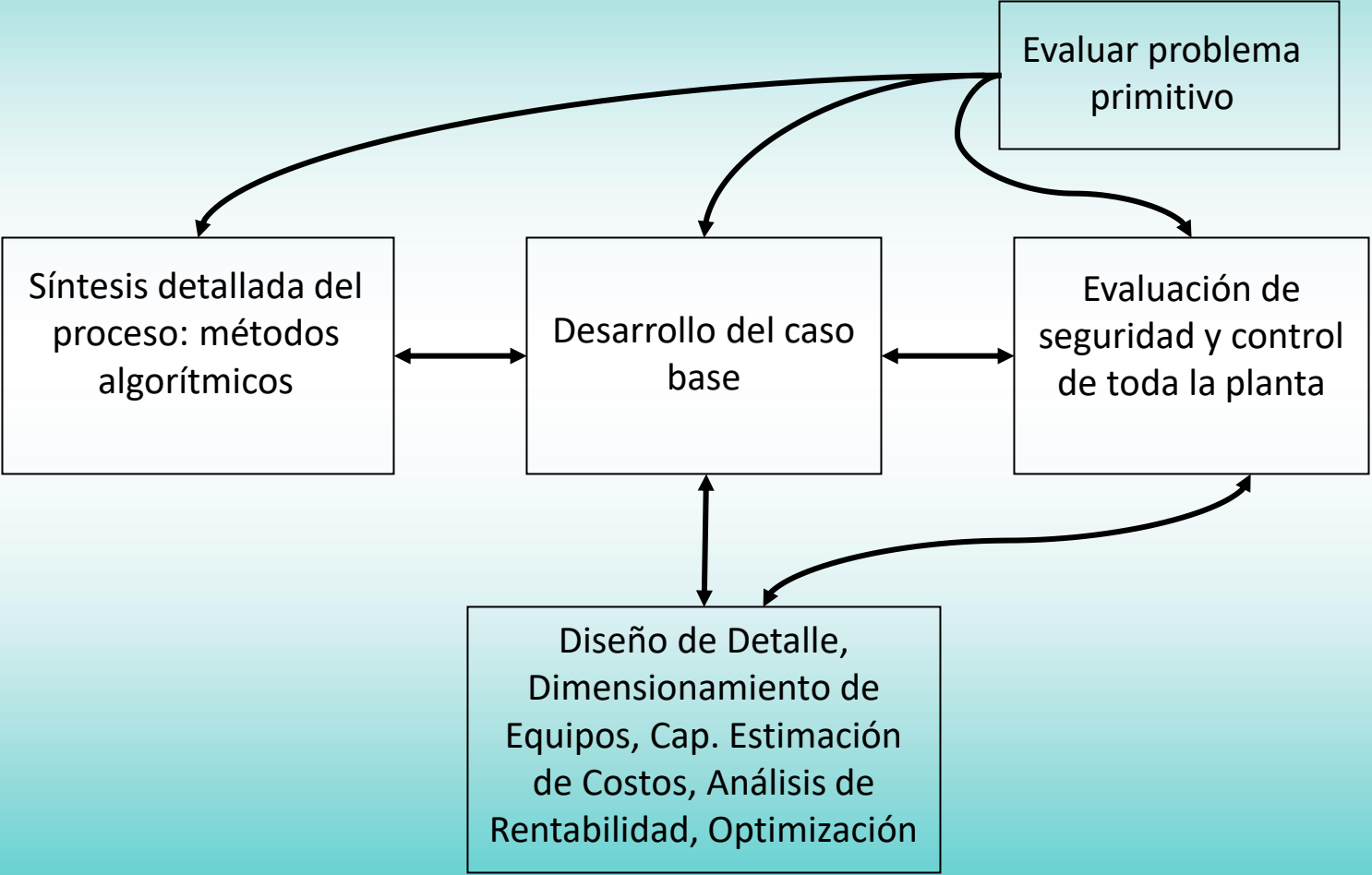


“Se ha presentado una **oportunidad para satisfacer una nueva demanda de monómero de VC (VCM)**, equivalente a 400 mil toneladas por año.

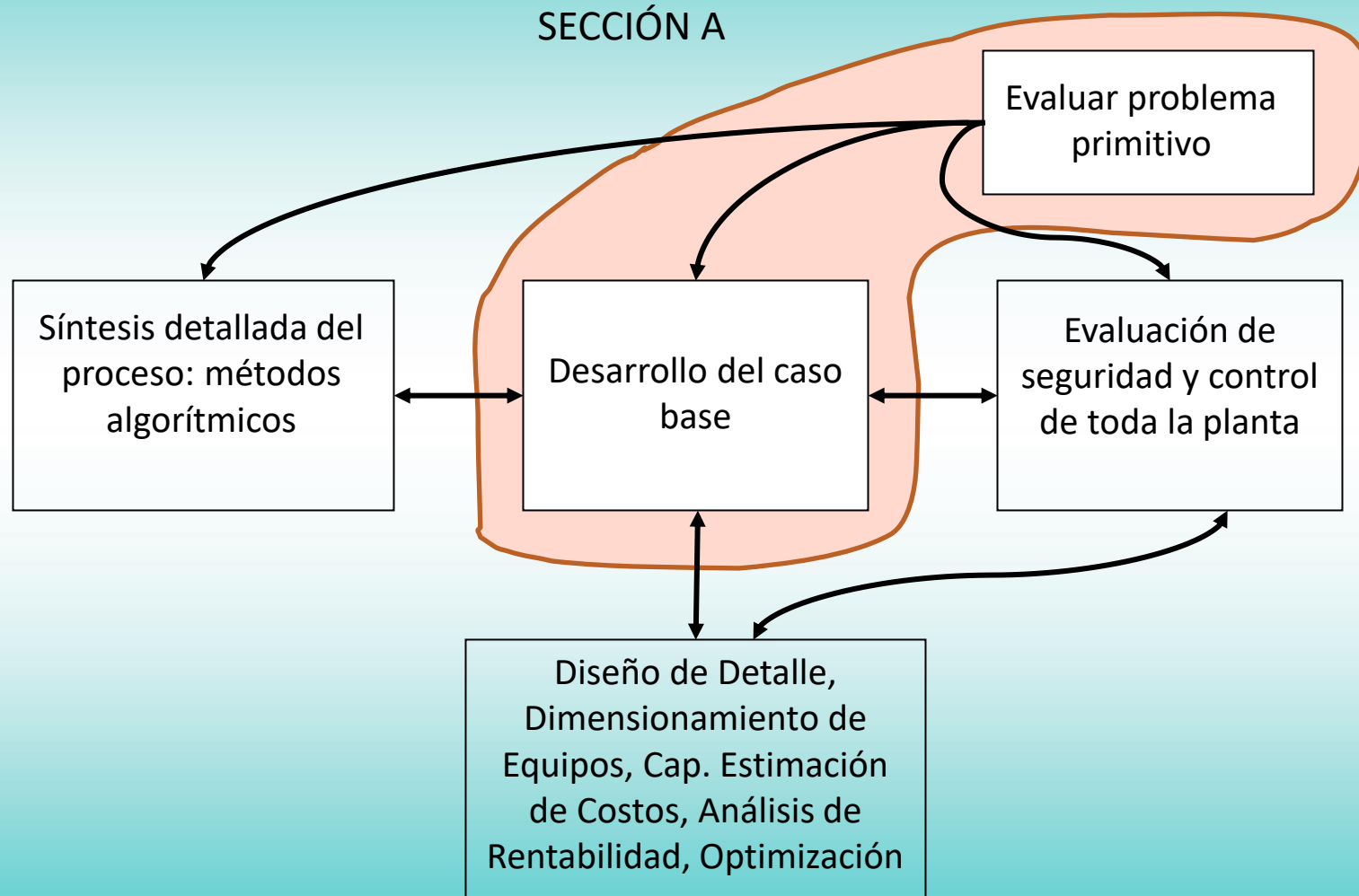
El complejo petroquímico incluye una planta que produce un billón de kg por año de este producto y que no satisface la nueva demanda.

Dado que el VCM es una sustancia extremadamente tóxica, se recomienda que las nuevas instalaciones estén diseñadas cuidadosamente para satisfacer regulaciones gubernamentales de salud, ambientales y de seguridad”

Pasos en el diseño y retroadaptación de procesos



Pasos en el diseño y retroadaptación de procesos



Análisis de problema

- El diseño del proceso comienza con un problema de diseño primitivo que expresa la **situación actual** y brinda la oportunidad de satisfacer una **necesidad social**.
- Normalmente, el problema primitivo es examinado por un pequeño equipo de diseño, que comienza a evaluar sus posibilidades, a refinar el enunciado del problema y a generar problemas más específicos:
 - **Materias primas**: disponibles internamente, ¿se pueden comprar o se deben fabricar?
 - **Escala del proceso** (basado en una evaluación preliminar de la producción actual, la demanda de mercado proyectada y los precios de venta actuales y proyectados)
 - **Ubicación de la planta**
- Refinado a través de reuniones con dirección técnica de ingeniería, negocios y marketing.
- Lluvia de ideas para generar alternativas

Alternativas

Para satisfacer la necesidad de 400 t/año adicionales de VCM, se podrían generar las siguientes alternativas factibles:

Alternativa 1. Una planta competidora que está a 100 km, produce 1 MM t/año de VCM. Esa planta podría expandirse para producir la cantidad requerida y que debería ser transportada. En este caso, el equipo de diseño proyecta los precios de compra y diseña las instalaciones para almacenamiento.

Alternativa 2. Comprar y transportar por tubería desde una planta cercana cloro obtenido de una electrólisis de una solución de NaCl. Hacer reaccionar el cloro con etileno para producir el monómero y HCl como subproducto.

Alternative 3. Dado que la compañía produce HCl como subproducto en grandes cantidades, el HCl esta normalmente disponible a precios bajos. La reacción del HCl con el acetileno o el etileno y oxígeno, puede producir 1,2–dicloro etano, un producto intermedio que puede ser transformado en cloruro de vinilo por cracking.

Fuentes / Literatura

- Informes de diseño de SRI (Solutions Recovery International, <https://www.solutionsrecovery.com/>)
- Enciclopedias
 - Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química (1991)
 - Enciclopedia de la química industrial de Ullman (1988)
 - ...
- Manuales y libros de referencia
 - Manual de ingenieros químicos de Perry (1997)
 - Manual CRC de Química y Física
 - ...
- Ver Biblioteca Technion (<https://library.technion.ac.il/>)
- Patentes (<https://patents.google.com/>)
- Papers (www.sciencedirect.com)
- BAT (<https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference>)

Problemas ambientales en el diseño de procesos

Manejo de desechos tóxicos.

El 97% de la generación de residuos peligrosos por la industria química y nuclear son aguas residuales (1988).

En el diseño del proceso, es esencial que se incluyan instalaciones para eliminar los contaminantes de las corrientes de aguas residuales.

Vías de reacción para reducir la toxicidad del subproducto.

A medida que se determinan las operaciones de reacción, debe evaluarse la toxicidad de todos los productos químicos, incluidos los recuperados como subproductos.

Las vías que involucran grandes cantidades de químicos tóxicos deben ser reemplazadas por alternativas, excepto en circunstancias inusuales.

Reducción y reutilización de residuos.

Las preocupaciones medioambientales ponen aún más énfasis en el reciclaje, no solo de los productos químicos no reaccionados, sino también de los productos y subproductos químicos. (es decir, producción de desechos segregados, por ejemplo, producción de materiales compuestos y polímeros).

Problemas ambientales en el diseño de procesos

Evitar eventos no rutinarios

- Reduzca la probabilidad de accidentes y derrames a través de la reducción de fenómenos transitorios, confiando en la operación en el estado estacionario nominal, con controladores confiables y sistemas de detección de fallas.

Objetivos de diseño, restricciones y optimización.

- Las metas ambientales a menudo no están bien definidas porque las funciones del objetivo económico implican medidas de rentabilidad, mientras que el valor de la reducción de la contaminación a menudo no se cuantifica fácilmente desde el punto de vista económico.
- Soluciones: función objetivo mixta ("precio de contaminación reducida"), o expresar la meta ambiental como restricciones.
- Regulaciones ambientales = restricciones

Creación del proceso - Objetivos

- Comprender cómo relacionar datos de diseño y crear una base de **datos preliminar**.
- Implementar los pasos para crear diagramas de flujo que involucren reacciones, separaciones y operaciones de cambio T-P. Al hacerlo, se identifican muchas alternativas que pueden ensamblarse en un **árbol de síntesis** que contiene las alternativas más prometedoras.
- Seleccionar los equipos principales y crear un **diagrama de flujo detallado del proceso**, con un balance de materia y energía y una lista de los principales componentes del equipo.

Creación del proceso – Base de datos

- ❑ Creación de una base de datos preliminar:
 - Para disponer de la información de base para el diseño
- ❑ Experimentación:
 - Necesaria para suministrar la información faltante o verificar la información crucial.
- ❑ Síntesis preliminar de procesos:
 - Enfoque de arriba hacia abajo.
 - Para generar un “árbol de síntesis” con las alternativas de diseño (ver proceso de VCM)
- ❑ Desarrollo del diseño del caso base:
 - Centrado en la(s) alternativa(s) mas promisorias del árbol de síntesis.

Creación de una Base de datos preliminar

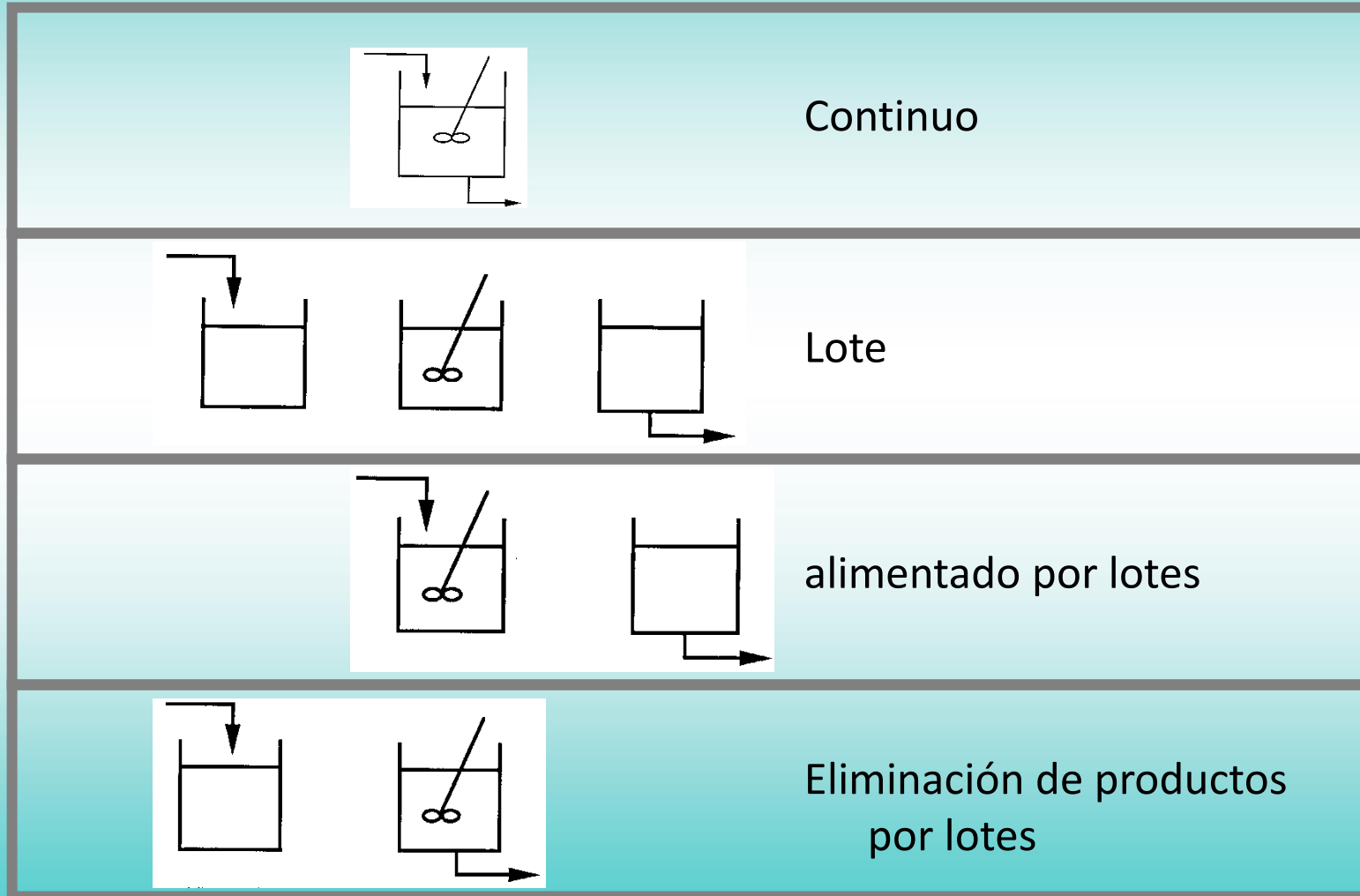
- ❑ Información de propiedades termodinámicas:
 - Propiedades físicas
 - Equilibrio de fases (K_i ,)
 - Métodos de predicción de propiedades
- ❑ • Información de seguridad y medio ambiente
 - Toxicidad
 - Inflamabilidad
- ❑ • Costo de las sustancias químicas
 - Por ejemplo las publicadas en “Chemical Marketing Reporter”
- ❑ • Experimentos
 - Para el chequeo de los items fundamentales

Síntesis preliminar de procesos

La síntesis de procesos químicos involucra:

- ❑ Selección del modo de procesamiento: **continuo o batch**
- ❑ Fijación del estado de las sustancias materias primas, productos y subproductos, establecer las diferencias entre ellas.
- ❑ Operaciones de procesos (operaciones unitarias) – componentes básicos del flowsheet
- ❑ Pasos de síntesis:
 - Eliminar diferencias en los tipos moleculares
 - Distribuir las sustancias químicas por combinaciones de reactivos (fuentes) y productos (sumideros)
 - Eliminar diferencias en la composición
 - Eliminar diferencias en la temperatura, presión y fases
 - Integrar tareas (combinar tareas en operaciones unitarias)

¿Procesamiento continuo o por lotes?



Pasos de la Síntesis

Estado de las sustancias químicas

- Decidir las especificaciones en las materias primas y productos (estados):
 - Flujo másico (caudal, si es continuo)
 - Composición (fracción molar o másica de cada especie química)
 - Fase: (sólida, líquida, gaseosa)
 - Forma (por ejemplo forma y distribución de tamaño de las partículas)
 - Temperatura
 - Presión

Pasos de la Síntesis

Operaciones de procesos

Reacciones químicas:

- ❑ El posicionamiento en el diagrama de flujo implica muchas consideraciones (conversión, velocidad, etc), relacionadas con T y P en la que se lleva a cabo la reacción.

Separación de las sustancias químicas

- ❑ Necesario para resolver la diferencia entre la composición deseada de un flujo de producto y la de su origen. La selección del método apropiado depende de las diferencias de las propiedades físicas de las especies químicas implicadas

Separación de fases

Cambios de temperatura, la presión y la fase.

Mezcla y división de corrientes

Pasos de la Síntesis

Paso	Operación del proceso
1. Eliminar diferencias en los tipos moleculares	Reacción química
2. Distribuir las sustancias químicas por combinaciones de reactivos y productos	Mezclando
3. Eliminar diferencias en la composición	Separación
4. Eliminar diferencias en la temperatura, presión y fases	Cambios de temperatura, presión y de fases
5. Integrar tareas (combinar tareas en operaciones unitarias)	

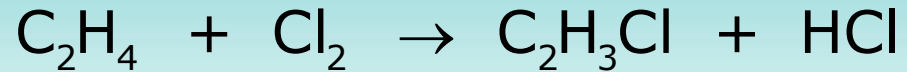
Eliminación de las diferencias en tipo molecular

Productos químicos que participan en la producción de cloruro de vinilo (VC)

Sustancia química	Peso molecular	Fórmula	Estructura
Acetileno	26,04	C ₂ H ₂	H - C ≡ C - H
Cloro	70,91	Cl ₂	Cl-Cl
1,2 dicloetano	98,96	C ₂ H ₄ Cl ₂	Cl Cl H-C-C-H H H
Etileno	28,05	C ₂ H ₄	H H C = C H H
Cloruro de hidrógeno	36,46	HCl	H - Cl
Cloruro de vinilo	62,50	C ₂ H ₃ Cl	H Cl C = C H H

Mecanismos de reacción para obtención de VCM

① Cloración directa de etileno:



ventajas:

- Solución atractiva al problema específico señalado como **Alternativa 2** en el análisis del problema primitivo.
- Ocurre espontáneamente a unos pocos cientos °C.

Desventajas:

- No da un alto rendimiento de VC sin producir simultáneamente grandes cantidades de subproductos como el dicloroetileno.
- La mitad del costoso cloro se consume para producir un subproducto de HCl, que puede no venderse fácilmente.

Mecanismos de reacción para obtención de VCM

② Hidrocloración de acetileno:



ventajas:

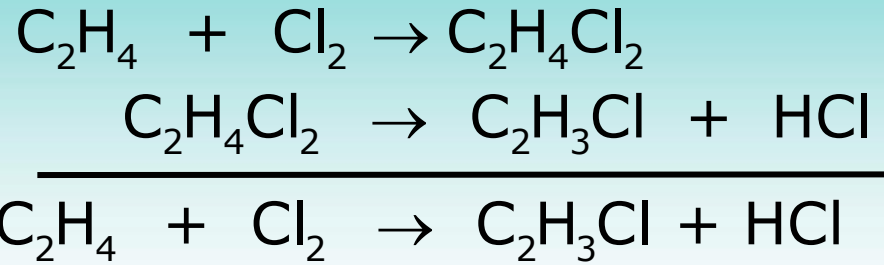
- Esta reacción exotérmica es una solución potencial para el problema específico indicado como **Alternativa 3**. Proporciona una buena conversión (98%) de C_2H_2 VC en presencia de catalizador de HgCl_2 impregnado en carbón activado a presión atmosférica.
- Estas son condiciones de reacción bastante moderadas y, por lo tanto, esta reacción merece más estudio.

Desventajas:

- Límites de inflamabilidad de C_2H_2 (2,5 → 100%).

Mecanismos de reacción para obtención de VCM

③ Craqueo térmico de $C_2H_4Cl_2$ por cloración de C_2H_4 :



ventajas:

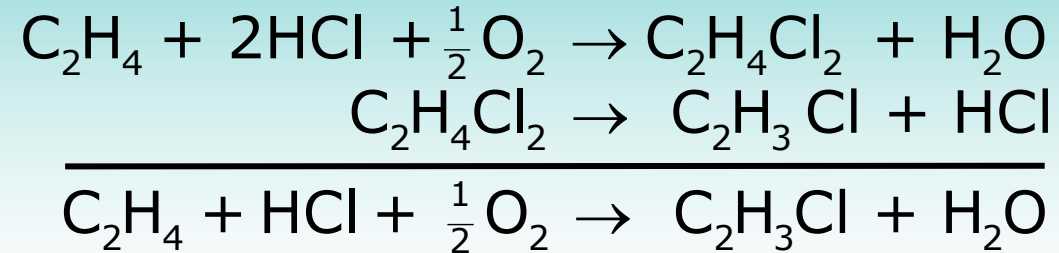
- La conversión de etileno a 1,2-dicloroetano en la primera reacción (exotérmica) es $\approx 98\%$ a $90^\circ C$ y 1 atm con un catalizador de Friedel-Crafts como $FeCl_3$. Este intermedio se convierte en cloruro de vinilo mediante craqueo térmico según la 2ª reacción (endotérmica), que se produce espontáneamente a $500^\circ C$ con conversiones de hasta el 65 % (**Alternativa 2**).

Desventaja:

- La mitad del costoso cloro se consume para producir un subproducto de HCl, que puede no venderse fácilmente.

Mecanismos de reacción para obtención de VCM

④ Craqueo Térmico de $C_2H_4Cl_2$ por Oxidación de C_2H_4 :



ventajas:

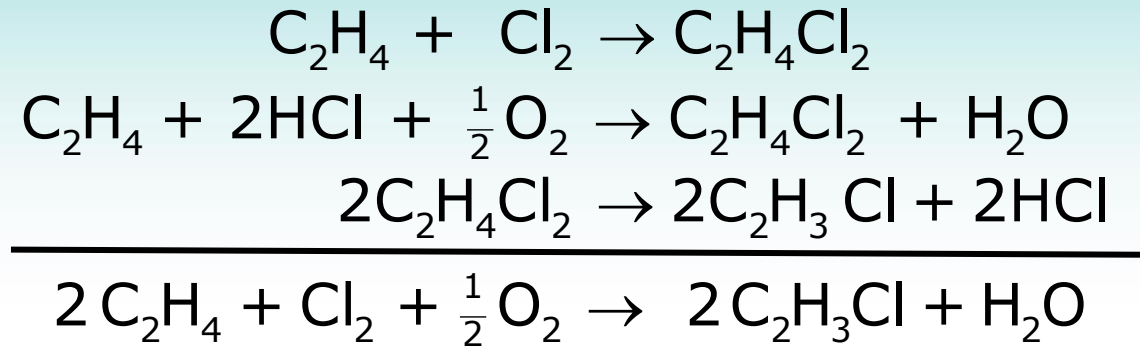
- La primera reacción altamente exotérmica logra una conversión del 95 % a $C_2H_4Cl_2$ en presencia de un catalizador de $CuCl_2$, seguida de un paso de pirólisis como en la ruta de reacción 3.
- Excelente candidato cuando el costo del HCl es bajo
- Solución para el problema específico indicado como [Alternativa 3](#).

Desventajas:

- Economía dependiente del costo del HCl

Mecanismos de reacción para obtención de VCM

⑤ Proceso Balanceado para Cloración de Etileno:



ventajas:

- Combinación de rutas de reacción 3 y 4: aborda la alternativa 2.
- Todo Cl_2 convertido a VC
- Sin subproductos.

Selección de Mecanismos para obtención de VCM

La **ruta de reacción 1** se elimina por su baja selectividad

Esto deja las cuatro alternativas de rutas de reacción restantes, las cuales se comparan primero en términos de beneficio bruto

Precio de los productos químicos a granel

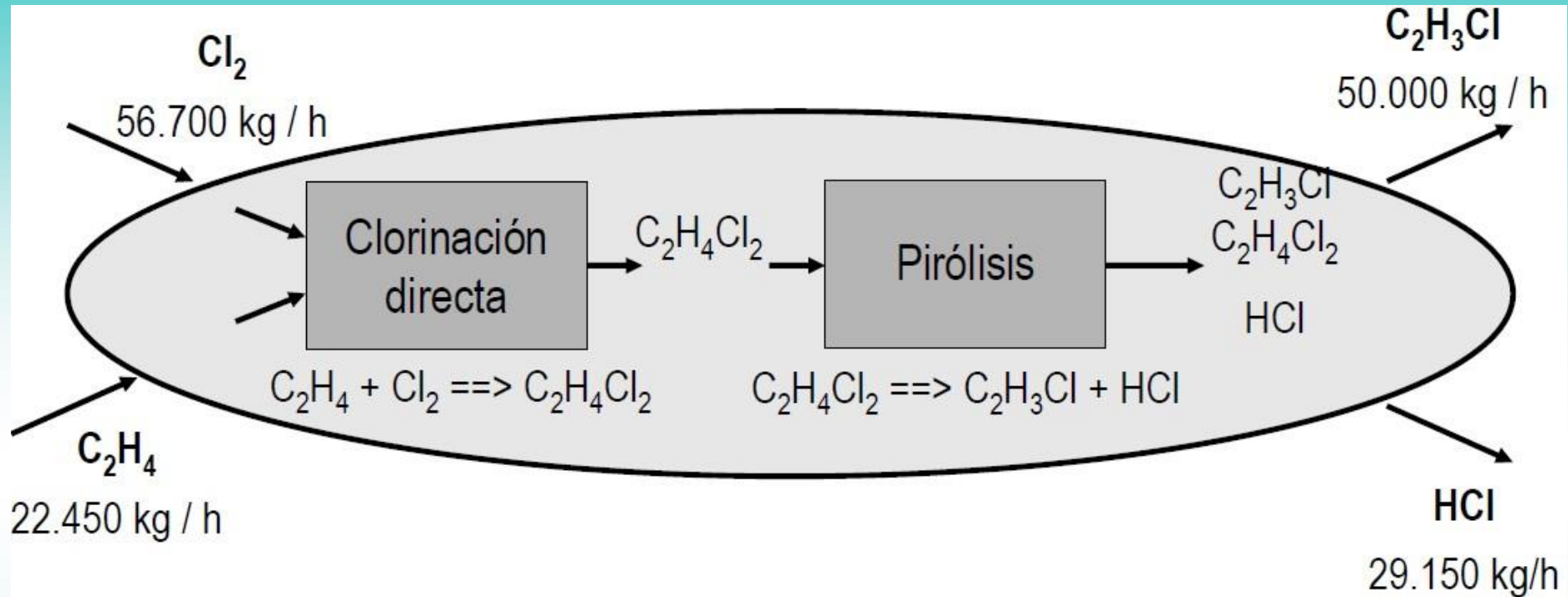
Sustancia química	Costo (cent / kg)
Acetileno	100
Cloro	22
Etileno	36
Cloruro de hidrógeno	36
Cloruro de vinilo	44
Agua	0
Oxígeno (aire)	0

Calculo de beneficio

Ruta 3	C ₂ H ₄	+	Cl ₂	=	C ₂ H ₃ Cl	+	HCl
Nro moles	1		1		1		1
Peso molecular	28,05		70,91		62,50		36,46
kg	28,05		70,91		62,50		36,46
kg / kg de VC	0,449		1,134		1		0,583
Cent / kg	36		22		44		36
Beneficio bruto = 44 (1) + 36 (0,583) - 36 (0,449) - 22 (1,134) = 23,88 cent / kg							

Ruta de reacción	Beneficio bruto (cent / kg)
2	-18,66
3	23,88
4	6,84
5	15,36

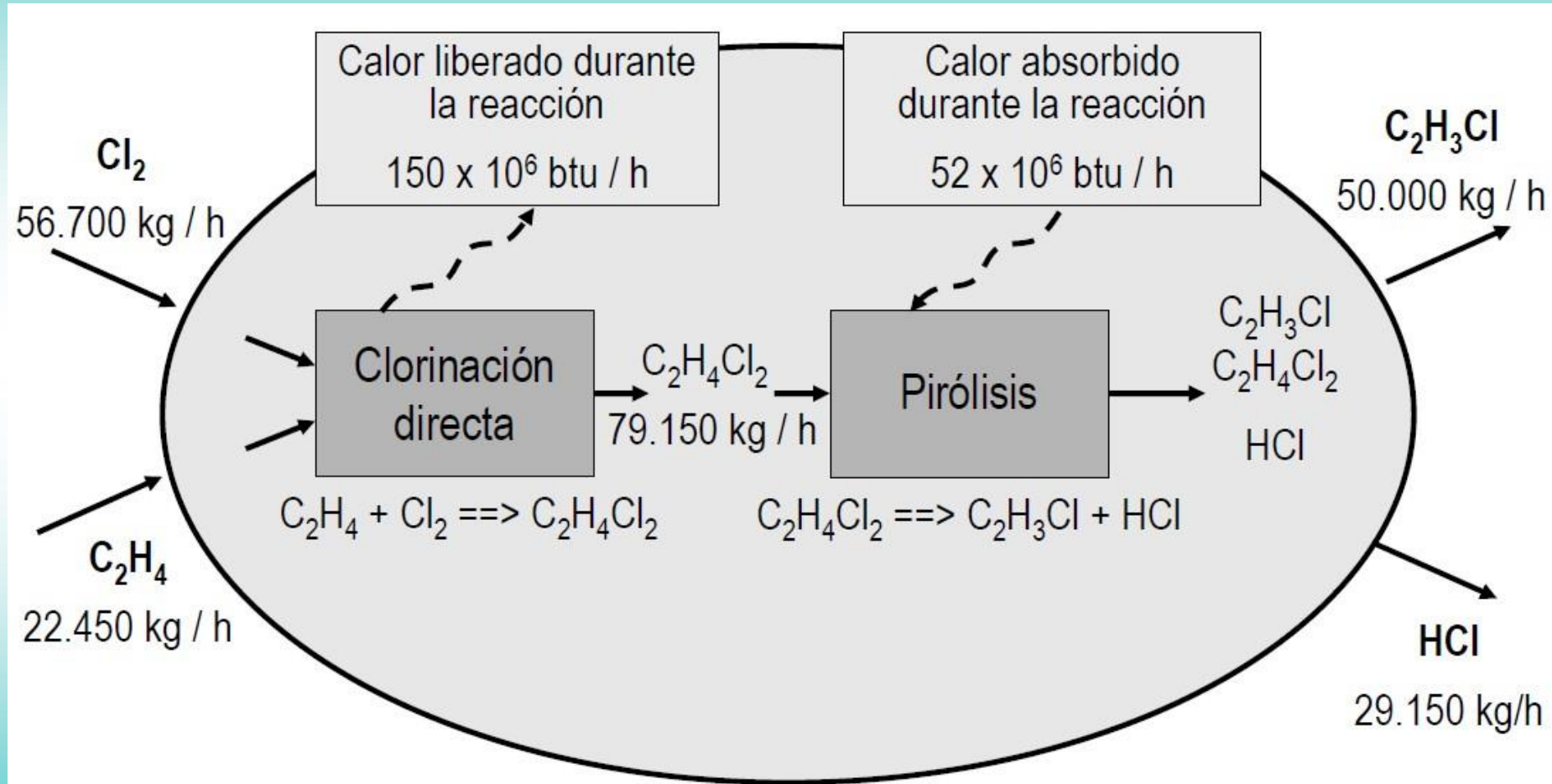
Flowsheet preliminar para la ruta 3



- 400 MMkg/año @ 330 días/año \Rightarrow 50.000 kg/h de VC
- Cada una de las corrientes de entrada y salida es 800 kgmol/h
- El siguiente paso consiste en distribuir las sustancias químicas por combinación de reactivos y productos.

2- Distribución de químicos

Se asume una conversión del 100 % del C_2H_4 en la reacción de cloración

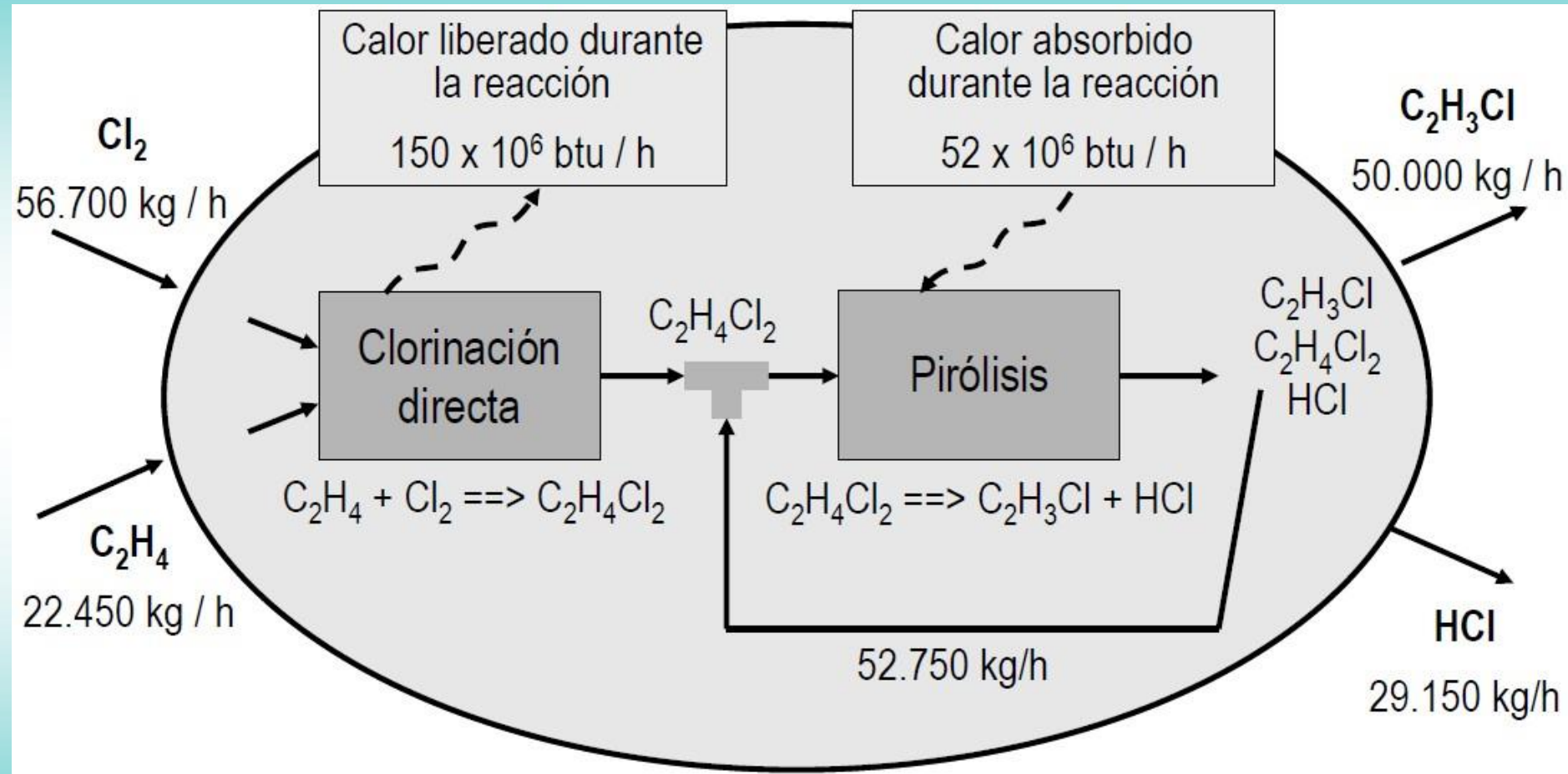


- ✓ Solamente el 60% del $C_2H_4Cl_2$ se convierte en C_2H_3Cl con la correspondiente producción de HCl como subproducto.
- ✓ Para satisfacer el balance global de materia, se deben producir 79.150 kg/h de $C_2H_4Cl_2$ para obtener 50.000 kg/h de C_2H_3Cl y 29.150 kg/h de HCl.
- ✓ Pero un 60% de conversión solo produce 30.000 kg /h de VC.
- ✓ El $C_2H_4Cl_2$ adicional que se necesita se calcula a partir del balance de materia:

$$[(1 - 0.6) / 0.6] \times 79.150 = 52.750 \text{ kg/h.}$$

- ✓ Esta proviene de la corriente de reciclo de la separación del C_2H_3Cl de $C_2H_4Cl_2$ sin reaccionar, en una operación de mezclado, insertada para combinar las dos corrientes para así dar un total de 131.900 kg/h.

La corriente de salida de la operación de pirolisis contiene es la fuente del producto C_2H_3Cl , el subproducto HCl y el $C_2H_4Cl_2$ a recircular



Niveles de presión en los reactores

Reacción de clorinación: se recomienda la presión de 1,5 atm, para eliminar la posibilidad de que un escape en el reactor contenga etileno.

Reacción de pirólisis: se recomienda una presión de 26 atm (B.F. Goodrich - 1963) sin ninguna justificación. Puesto que esta reacción es irreversible, al elevar la presión no afecta la conversión. Muy probablemente, esta recomendación de presión hace reducir el tamaño del horno de la pirolisis, aunque las paredes de los tubos deben ser considerablemente de más espesor y muchas precauciones son necesarias para la operación a elevadas presiones.

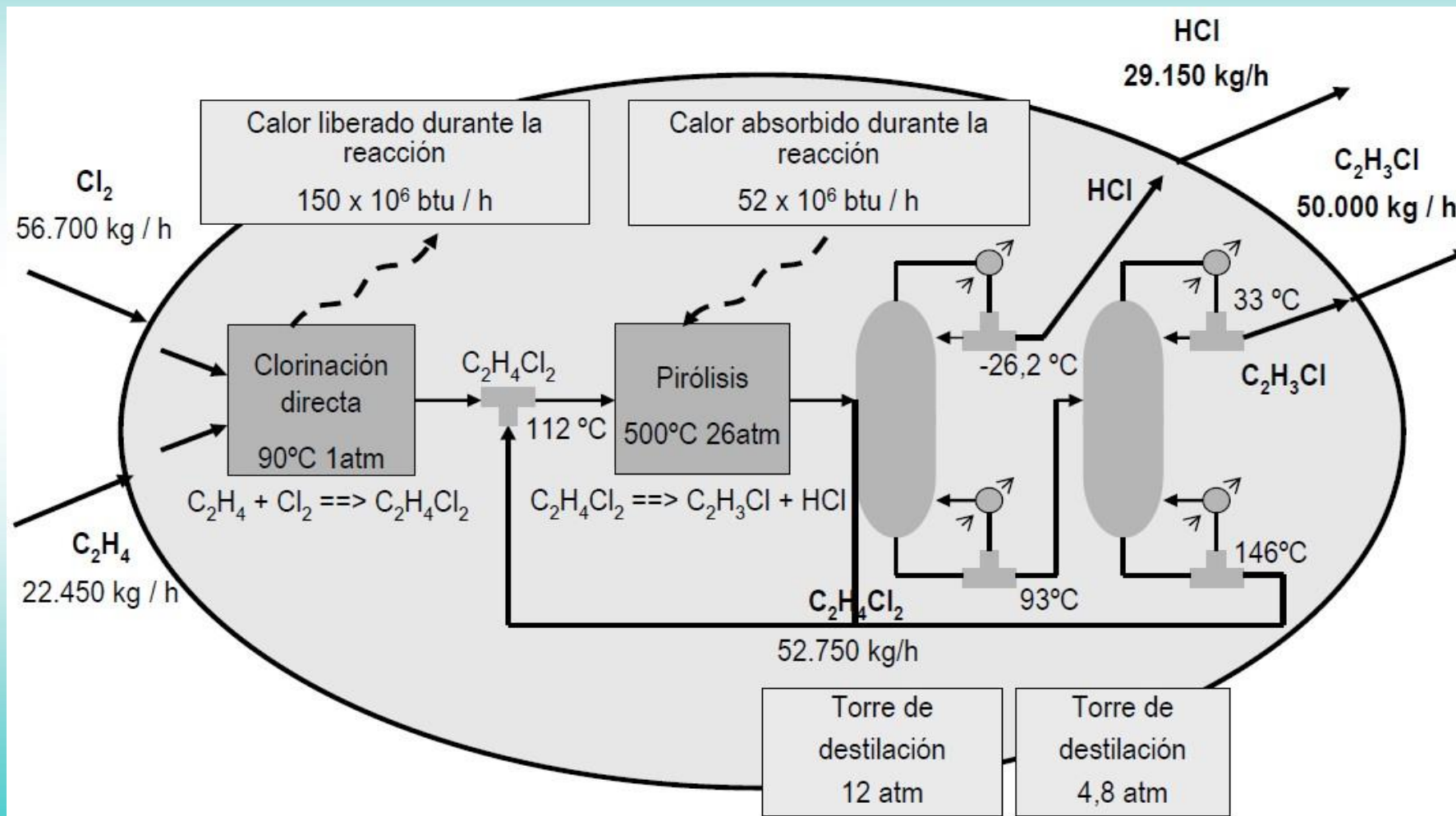
El nivel de la presión es también una consideración importante para la selección de las operaciones de la separación, como será discutido en el paso siguiente de la síntesis.

3- Eliminación de diferencias en la composición

- El producto de la reacción de clorinación es casi puro y no requiere ninguna purificación
- Por el contrario, la conversión de la reacción de pirólisis es solo del 60% y se requieren una o mas operaciones de separación en función de la pureza requerida en los productos el C₂H₃Cl y el HCl
- Un arreglo posible se da en la diapositiva siguiente. Los datos abajo explican las decisiones del diseño tomadas.

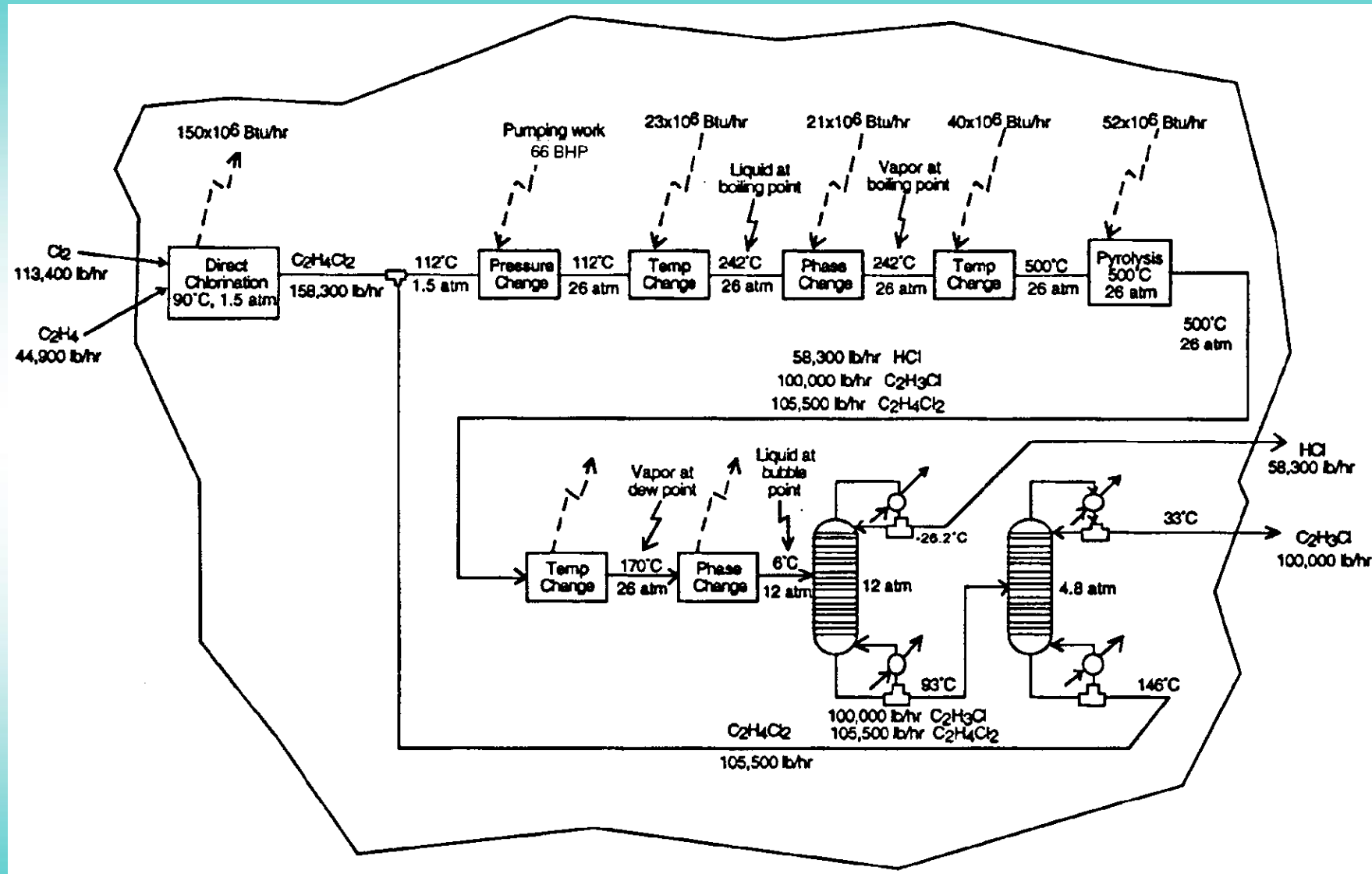
Sustancias Químicas	Puntos de ebullición (°C)				Ctes críticas	
	1 atm	4,8 atm	12 atm	26 atm	Tc, °C	Pc, atm
HCl	-84,8	-51,7	-26,2	0	51,4	82,1
C ₂ H ₃ Cl	-13,8	33,1	70,5	110	159	56
C ₂ H ₄ Cl ₂	83,7	146	193	242	250	50

Sustancias Químicas	Puntos de ebullición (°C)				Ctes críticas	
	1 atm	4,8 atm	12 atm	26 atm	Tc, °C	Pc, atm
HCl	-84,8	-51,7	-26,2	0	51,4	82,1
C ₂ H ₃ Cl	-13,8	33,1	70,5	110	159	56
C ₂ H ₄ Cl ₂	83,7	146	193	242	250	50

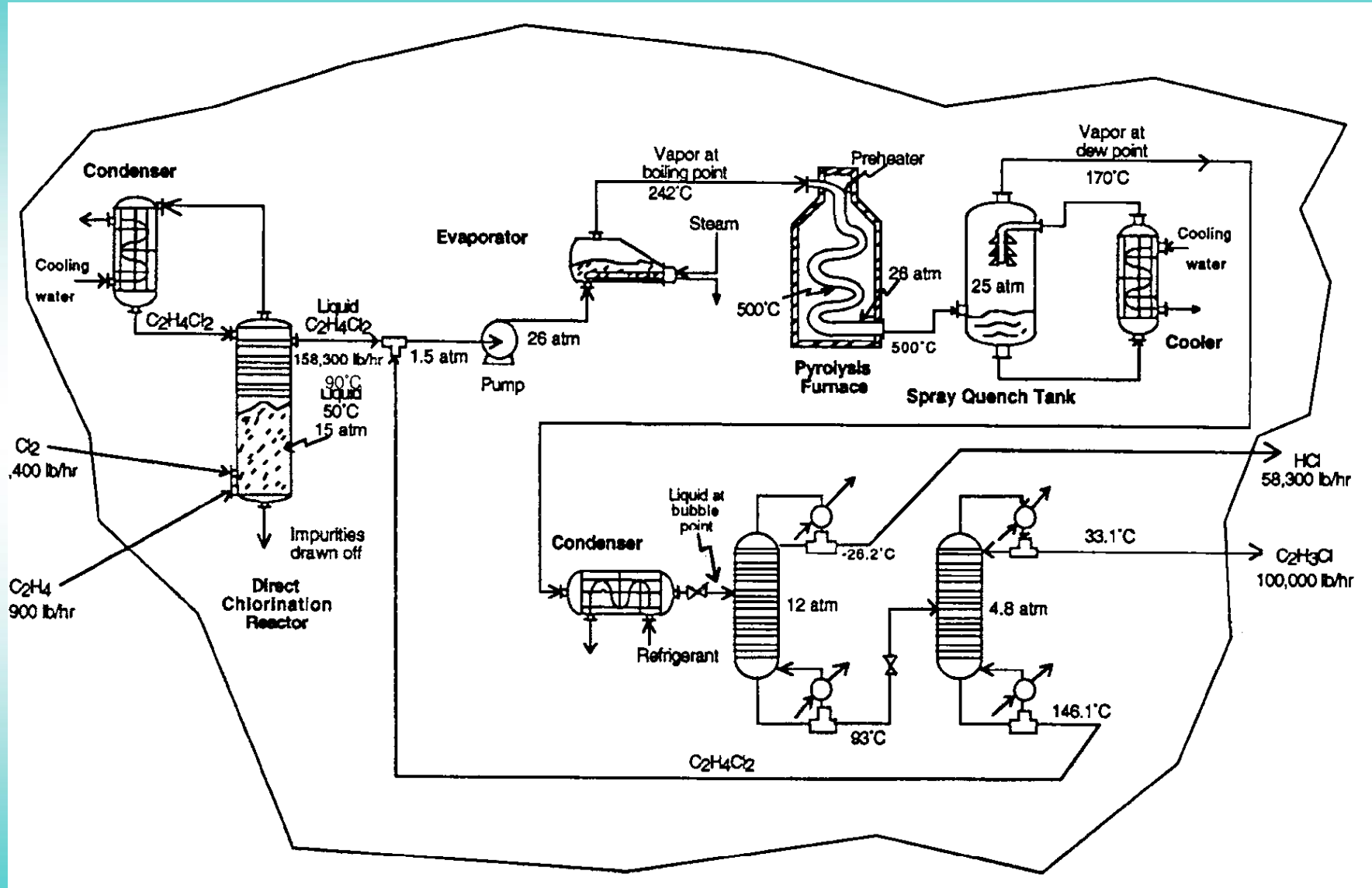


Puede haber configuraciones alternativas, y posiblemente mejores

4- Eliminación de diferencias en T, P y fases



5-Integración de tareas (operaciones unitarias)



Desarrollo del árbol de síntesis

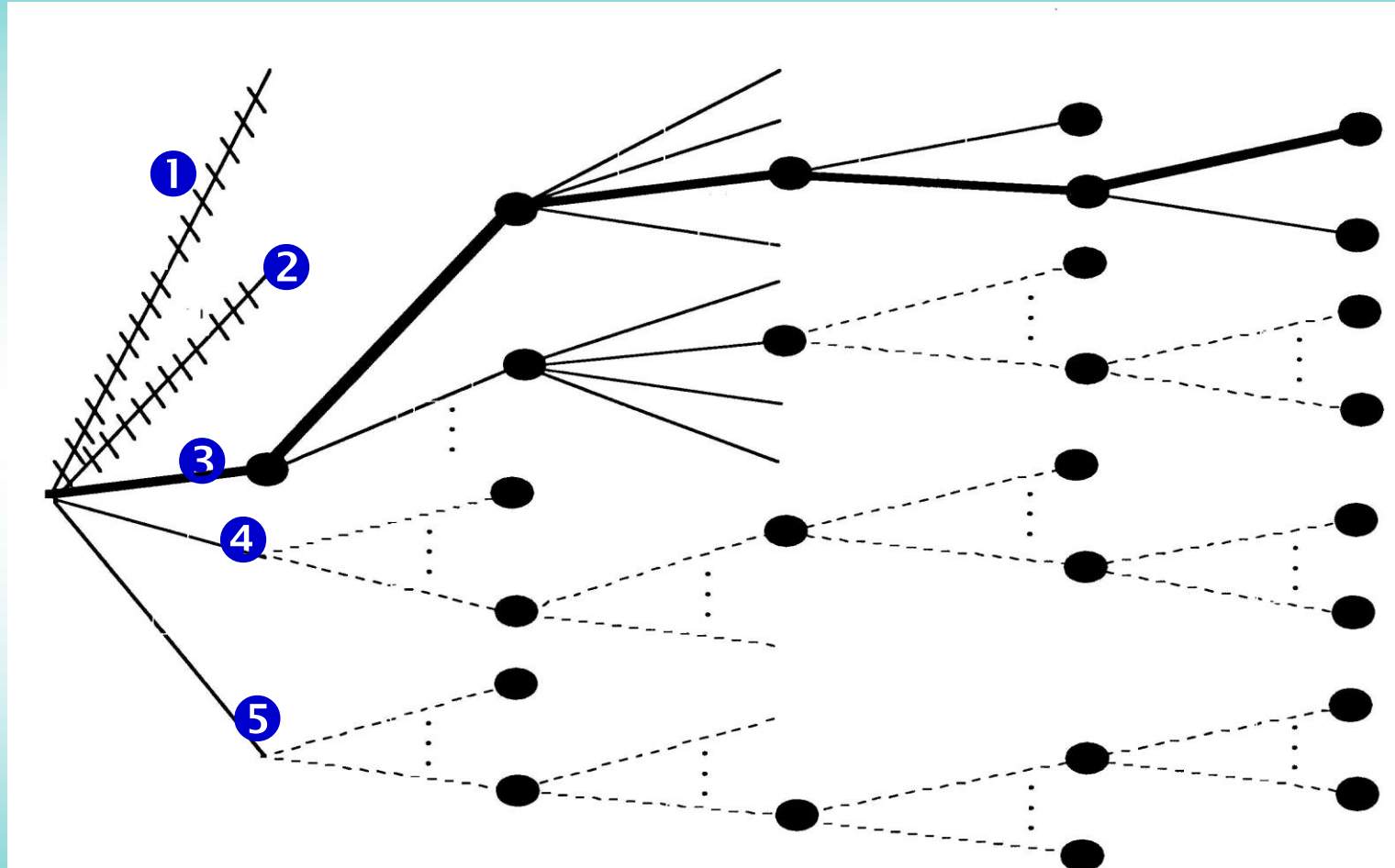
Selección de
pasos de Rx

Distribución de
químicos

Separación

Cambio de
T, P y fase

Integración de
tareas



Los métodos algorítmicos son muy efectivos para la síntesis, análisis y optimización de alternativas de flowsheet

Desarrollo del diseño del caso base

Desarrolle uno, dos o mas de los flowsheet mas factibles del árbol de síntesis para consideraciones mas detalladas.

