DIQUIMA

Proyecto 3 de la asignatura de Modelado y Simulación de procesos químicos. Curso 2007-2008

FABRICACIÓN DE VCM

La fabricación del cloruro de vinilo monómero empezó a producirse en la década de los 30 mediante reacción del ácido clorhídrico con acetileno. Según creció la demanda de VCM y dada la gran disponibilidad de etileno desde el principio de los años 50, aparecieron nuevos procesos de fabricación basados en etileno y cloro. Estos procesos incluían la cloración directa de etileno para formar EDC (1,2-dicloroetano) y posteriormente mediante pirólisis del mismo producir el VCM. Sin embargo, al principio la industria no tuvo un gran crecimiento pues el craqueo del EDC produce ácido clorhídrico como coproducto el cual no tenía tanta salida comercial. A finales de los años 50, el desarrollo de la oxicloración solucionó el problema del ácido clorhídrico permitiendo una expansión de la industria de VCM. En la oxicloración el EDC reacciona con el ácido y con oxígeno para producir EDC. La combinación de la cloración, oxicloración y pirólisis del EDC proporciona lo que se conoce como proceso balanceado de producción de VCM. La razón es que teóricamente el consumo de ácido clorhídrico es nulo.

Las reacciones que tienen lugar en cada una de las secciones son las siguientes:

Cloración directa $\quad CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl$

Pirólisis del EDC $\quad 2ClCH_2CH_2Cl \rightarrow 2CH_2 = CHCl + 2HCl$

Oxicloración $\quad CH_2 = CH_2 + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl + H_2O$

Reacción global del proceso $\quad 2CH_2 = CH_2 + Cl_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2CH_2 = CHCl + H_2O$

En una planta balanceada todo el HCl producido en la pirólisis es alimentado a la oxicloración, sobre esta base, la producción de EDC está prácticamente al 50 % entre la cloración y la oxicloración.

La siguiente figura muestra el diagrama de bloques de una planta de fabricación de VCM

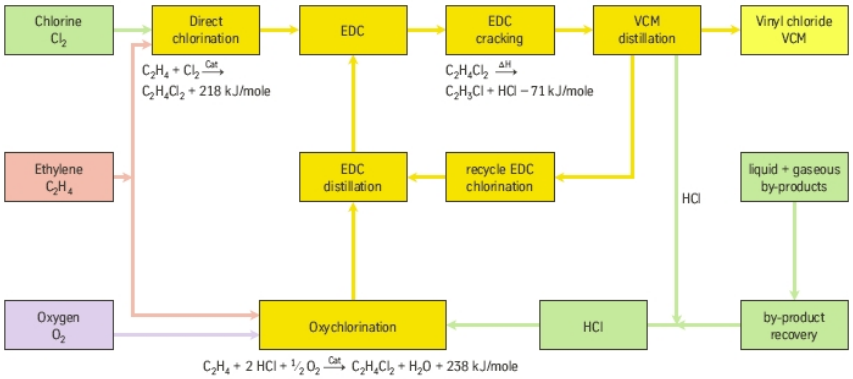

Figura 1: Diagrama de bloques del proceso de fabricación de VCM

La compañía Krupp-Uhde quiere estudiar el funcionamiento de un planta que tiene de VCM con el fin de indentificar posibles problemas en el proceso y la necesidad de hacer un revamping en alguna de las unidades. Para ello necesita tener una simulación de la planta. El diagrama de proceso de la planta se presenta en la siguiente figura:

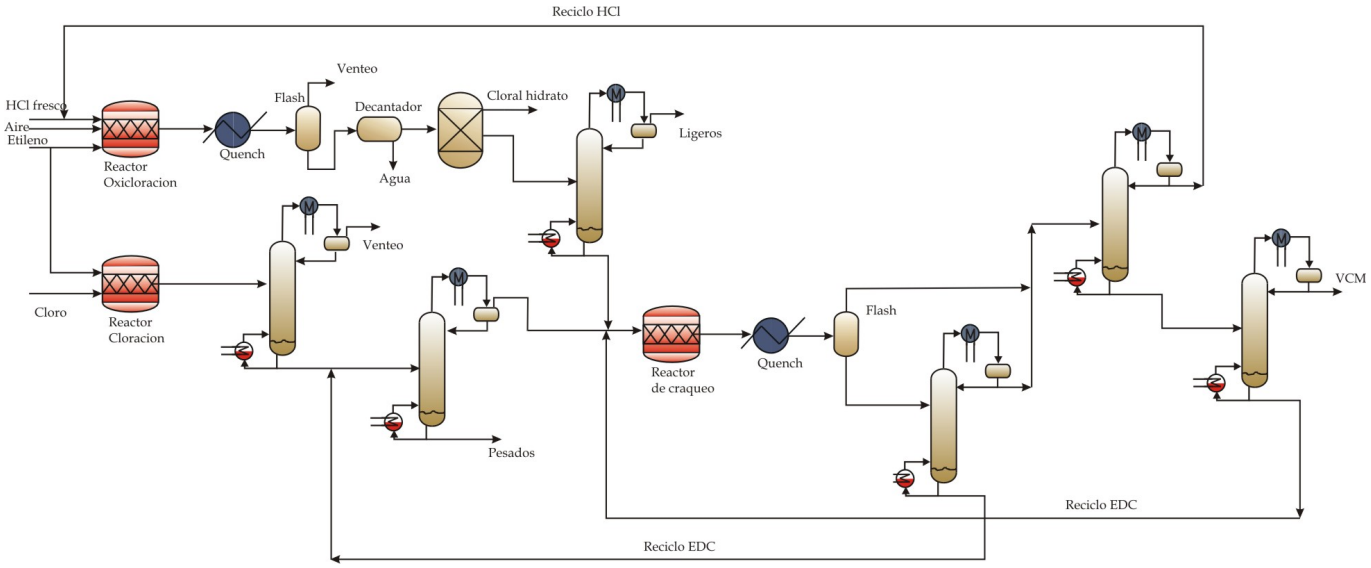

Figura 2: Proceso de fabricación de VCM

La cloración directa del etileno tiene lugar en un reactor catalítico.La reacción es controlada por transferencia de masa siendo la absorción de etileno el factor limitante. La reacción tiene lugar con un pequeño exceso de etileno (un 3 %m) La conversión del reactivo limitante (cloro) se puede considerar completa y la selectividad es del 99 %. La reacción secundaria que compite con la principal de cloración es la siguiente:

$$CH_2 = CH_2 + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2CH - CH_2Cl + HCl$$

Donde se forma el 1,1,2-tricloroetano junto con ácido clorhídrico.

El reactor trabaja a una presión de 4 atm y a una temperatura de 120°C . La alimentación de etileno fresco global al proceso es de 17kmol/h a 4atm y 25°C . El cloro que es alimentado al reactor de cloración está igualmente a 4atm y 25°C . El aire alimentado al reactor de oxicloración está en un exceso del 5 %m con respecto al necesario para la reacción.

La oxicloración es un proceso que necesita una inversión mayor de capital, unos mayores costes de operación y que proporciona un EDC algo menos puro que la cloración, sin embargo, su presencia es necesaria para cerrar el ciclo del HCl. La reacción se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fluido. La conversión que se alcanza de ácido clorhídrico es del 99 %, siendo la selectividad de la formación de EDC del 96 %. La reacción secundaria que se considera es la formación de cloral (tricloroacetaldehido):

$$CH_2 = CH_2 + 3HCl + 2O_2 \rightarrow Cl_3C - CHO + 3H_2O$$

Considérese la reacción según está formulada, aunque lo que realmente se forma es el cloral hidrato $Cl_3C - CHOHOH$ y 2 moléculas de agua.

El reactor trabaja a 250°C y 5atm.A la salida del reactor se realiza un enfriamiento rápido de la corriente a 40°C . Tras el enfriamiento se separan los gases en un flash y posteriormente se decanta el agua. Después pasa a un neutralizador que se lleva todo el cloral hidrato presente. Después pasa a una columna de destilación (a 5atm) donde se separa por el fondo más del 97 % del EDC presente que será alimentado a la sección de pirólisis.

A la salida de la cloración se separa el EDC de los ligeros en una torre de destilación que opera a 4atm, obteniéndose por el fondo un EDC con un 99,4-99,5 %m de pureza. El fondo de esa columna se mezcla con el EDC reciclado tras la reacción de craqueo y pasa a una segunda columna de destilación donde separa el EDC de los componentes más pesados (tricloroetano). El EDC que sale por cabeza entra, junto con el EDC de la oxicloración y el EDC reciclado de la última columna de destilación al reactor de craqueo. Este reactor tiene una conversión por paso de EDC del 60 % con el fin de obetener una alta selectividad a la producción de VCM (considérese del 100 %). La pirólisis tiene lugar a 480°C y 14atm. A la salida del mismo se produce un enfriamiento rápido hasta los 90°C , separándose la corriente gaseosa rica en HCl y la corriente líquida rica en VCM. Esta corriente rica en VCM pasa a una columna de destilación para separar el EDC que no ha reaccionado del propio VCM, que sale con la corriente de cabeza, esta columna trabaja a 5atm. El EDC es reciclado y el VCM pasa, junto con los gases separados tras el enfriamiento, a una nueva columna de destilación, que trabaja también a 5 atm., esta separa prácticamente todo el ácido clorhídrico del VCM. El ácido es reciclado mientras que el VCM pasa a una última columna de destilación (a 5atm) que separa el EDC que todavía lleva. El EDC es reciclado al reactor de pirólisis y el VCM conforma el producto final, con una pureza superior al 99 %p.

Resultados

Se debe realizar el balance de materia y de energía del diagrama de flujo propuesto. Se pueden realizar las suposiciones y simplificaciones que se considere oportuno pero siempre justificándolas. De igual manera se puede alterar (si se considera necesario y de forma justificada) la estructura del diagrama para obtener la producción pedida.

Se debe entregar un informe con los siguiente apartados:

- Descripción del particionado del sistema y de los conjuntos de corte posibles.
- Resumen y análisis de los resultados obtenidos, que debe incluir:
  - Indicar el modelo de Aspen empleado en la simulación de cada equipo, así como sus condiciones de operación
  - Poner la tabla resumen con los resultados de las corrientes
- Dificultades (y soluciones en su caso) durante el desarrollo de la simulación.
- Suposiciones y/o simplificaciones realizadas (en caso de hacerlas)
- Archivos .inp y .bkp de Aspen con el modelo.

Notas para la realización de la simulación:

1. Desarrollar la simulación de forma gradual (grabar cada versión con un nombre diferente antes de cualquier modificación importante).
2. Simular primero el proceso sin reciclos e irlos añadiendo progresivamente.
3. Emplear los cálculos de simulaciones anteriores como estimaciones para las siguientes simulaciones (especialmente en el caso de reciclos).
4. Empezar por modelos más sencillos (por ejemplo en el caso de las columnas se puede empezar por separadores o por modelo DISTL) y posteriormente pasar a los más rigurosos.
5. Considerar la posibilidad de dar valores iniciales a ciertas corrientes que tome como estimación para el comienzo del cálculo.
6. Considerar la posibilidad de cambiar el método de integración así como la tolerancia, el número de iteraciones que realiza,... (por ejemplo, emplear el algoritmo de Broyden en lugar del de Wegstein)