

Trabajo Fin de Máster

Máster en Ingeniería Química

Herramienta para la comparación de la Sostenibilidad de diferentes Rutas Químicas

Autor: Francisco Javier Pérez Urbano

Tutor: Jose Fernando Vidal Barrero

Tutor Externo: José Caraballo Bello

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

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Química

Herramienta para la comparación de la Sostenibilidad de diferentes Rutas Químicas

Autor:

Francisco Javier Pérez Urbano

Tutor:

José Fernando Vidal Barrero

Profesor Titular

Tutor Externo:

José Caraballo Bello

Dep. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Agradecimientos

A mi familia y a mis tutores,

Muchas gracias a mis dos tutores ya que ambos me han ido orientando para conseguir que este trabajo salga adelante y se consigan los objetivos marcados. También darle las gracias al profesor Bernabé Alonso por enseñarme el uso de la base de datos que tan fundamental ha sido para este proyecto.

Muchas gracias a mi familia por tener tanta paciencia conmigo y por apoyarme en todos mis estudios y decisiones, y que me han llevado hasta donde estoy hoy en día.

Resumen

Este proyecto es la continuación de una serie de estudios o artículos cuyo objetivo es la investigación de la viabilidad y la sostenibilidad de las nuevas rutas químicas basadas en el etanol, para la obtención de productos químicos con gran importancia en el mercado. En este caso, la atención se centra en el estudio de la sostenibilidad de varias rutas químicas (convencionales y no convencionales), mediante el desarrollo y posterior uso de una herramienta pensada para la comparación de la sostenibilidad. Esta herramienta se ha aplicado a seis rutas químicas, 3 basadas en el bioetanol y 3 convencionales, mediante las cuales se producen tres de los compuestos más demandados en la industria química: etileno, butadieno y butanol. Mediante dicha herramienta se han podido obtener una serie de índices o valores numéricos que han permitido evaluar de manera cuantitativa cada uno de los aspectos en que se divide la definición de sostenibilidad y así determinar cuál de las mencionadas rutas sería la más sostenible, con el fin de ayudar en el futuro a la toma de decisiones en la selección entre varias alternativas de producción.

El uso de la propia herramienta y los resultados obtenidos con ella muestran como dentro de las posibles alternativas, el etileno basado en el etanol sería la opción más prometedora para el futuro desde el punto de vista de la sostenibilidad, y la única que también supera en estos términos a su correspondiente ruta convencional (basada en materias primas fósiles). Aún a pesar de esto, todavía queda mucho margen de mejora para el resto de rutas no convencionales, cuyos puntos críticos (y en los que habría que centrar los estudios) se ven más recalcados con el uso de la herramienta desarrollada.

Todo este desarrollo de la herramienta y posterior uso de la misma se ha podido llevar a cabo gracias a una importante labor documental llevada a cabo, que ha permitido mostrar en este trabajo una importante imagen en relación a cómo se encuentra hoy en día el estudio de la sostenibilidad en la industria química.

Abstract

This project is the continuation of a series of studies or articles whose objective is the investigation of the viability and sustainability of new chemical routes based on ethanol to obtain chemical products with great importance in the market. In this case, the focus is on the study of the sustainability of various chemical routes (conventional and non-conventional), through the development and subsequent use of a tool designed to compare sustainability. This tool has been applied to six chemical routes, 3 based on bioethanol and 3 conventional routes, through which three of the most demanded compounds in the chemical industry are produced: ethylene, butadiene and butanol. Through this tool we have been able to obtain a series of indexes or numerical values that have enabled us to quantitatively evaluate each of the aspects in which the definition of sustainability is divided and thus determine which of the routes would be the most sustainable, to help in the future to make decisions in the selection between several production alternatives.

The use of the tool itself and the results obtained with it show that ethylene based on ethanol would be the most promising option for the future from the point of view of sustainability, and the only one that also exceeds these terms to their corresponding conventional route (based on fossil raw materials). Despite this, there is still much room for improvement for the rest of the unconventional routes, whose critical points (and on which the studies should focus) are more emphasized with the use of the tool developed.

All this development of the tool and subsequent use of it has been possible thanks to an important documentary work carried out, which has allowed to show in this work an important image in relation to how is the study of sustainability in the chemical industry.

Índice

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Abstract	V
Índice	VI
Indice de Tablas	VIII
Índice de Figuras	XI
Notación	XV
1 Introducción	1
1.1 <i>El término y concepto Sostenibilidad</i>	1
1.2 <i>Desarrollo de Nuevos Procesos Químicos</i>	3
1.2.1 Química Verde	4
1.2.2 El Escalado Industrial y su problemática	8
1.3 <i>Metodologías y estudios de evaluación sostenible de Procesos Químicos</i>	8
1.4 <i>Objetivos y Alcance del Proyecto</i>	9
1.4.1 Objetivos	9
1.4.2 Alcance	10
1.4.3 Antecedentes	11
2 Caso de estudio	12
2.1 <i>Procesos a Evaluar</i>	12
2.1.1 Etileno	14
2.1.2 Butadieno	20
2.1.3 Butanol	26
2.2 <i>El Etanol como Materia Prima</i>	34
2.2.1 Usos y aplicaciones	34
2.2.2 Producción y Materias Primas	37
2.2.3 Perspectivas de futuro	40
3 Metodología	42
3.1 <i>Análisis de Sostenibilidad. Antecedentes</i>	42
3.1.1 Análisis del ciclo de vida	46
3.1.2 Análisis de Sostenibilidad en etapas tempranas de desarrollo	50
3.2 <i>Metodología empleada</i>	52
3.2.1 Análisis económico (EC)	56
3.2.2 Impacto Ambiental de la Materia Prima (EIRM)	57
3.2.3 Coste e Impacto del Proceso (PCEI)	60
3.2.4 Peligrosidad del Proceso (EHSI)	62
3.2.5 Incertidumbre del Proceso (RA)	65
3.2.6 Normalización de índices y Valor Final	67

4	Desarrollo de la herramienta.....	70
4.1	<i>Excel como Herramienta</i>	70
4.1.1	Pestañas de Entrada de Datos	71
4.1.2	Pestaña de Índice Económico (EC)	73
4.1.3	Pestaña Impacto Ambiental Materia Prima (ERMI)	73
4.1.4	Pestaña Coste e Impacto del Proceso (PCEI)	75
4.1.5	Pestaña Peligrosidad del Proceso (EHSI)	76
4.1.6	Incertidumbre del Proceso (RA)	78
4.1.7	Pastaña de Normalización y Resultados Finales (Indices Finales)	79
5	Análisis de resultados	81
5.1	<i>Resultados con Datos Actuales</i>	81
5.1.1	Restricciones Económicas	81
5.1.2	Impacto Ambiental de las Materias Primas Utilizadas	82
5.1.3	Impacto del Proceso	85
5.1.4	Impacto Ambiental y en la Seguridad y Salud	87
5.1.5	Resultado del EHSI	92
5.1.6	Riesgos asociados al Proceso	93
5.1.7	Comparación de Sostenibilidad	94
5.2	<i>Cambios de Precios en el Mercado</i>	95
5.2.1	Aspecto Económico	95
5.2.2	Otros Indices y Aspectos	98
5.2.3	Comparación de Sostenibilidad	100
5.3	<i>Sensibilidad respecto al Origen (o Materia Prima) del Bioetanol</i>	102
5.4	<i>Comparación entre Procesos basados en Etanol</i>	108
5.5	<i>Importancia de los Factores de Ponderación</i>	111
5.5.1	Aspecto Económico	112
5.5.2	Aspecto Ambiental	113
5.5.3	Aspecto Social	115
5.6	<i>Comparación Resultados obtenidos con Estudios Previos</i>	116
6	Conclusiones	118
6.1	<i>Conclusiones Teóricas</i>	118
6.1.1	Concepto de Sostenibilidad	118
6.1.2	Metodologías	118
6.2	<i>Conclusiones Prácticas</i>	119
6.2.1	Procesos Seleccionados para Estudio	119
6.2.2	Herramienta para la Comparación de Sostenibilidad	119
6.2.3	Comparación de la Sostenibilidad	120
6.3	<i>Propuestas de Mejora</i>	121
6.3.1	Mejoras de la Metodología	121
6.3.2	Mejoras de la Herramienta	122
7	Referencias.....	124
	Glosario	132
	Anexo I: Balances de materia y energía.....	134
	Anexo II: Datos de Referencia para el Proyecto	154
	Anexo III: Detalle de los valores del EHSI.....	164
	Anexo IV: Detalle del Cálculo del ELI.....	169

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Datos referentes a la situación tecnológica y de desarrollo de los productos a partir de etanol. Fuente: Ramón Moreno, 2016, pg. 26 [13].	13
Tabla 2.2: Resultados del estudio económico y tecnológico de los diferentes procesos. Los valores dentro de los paréntesis indican el valor cuantitativo calculado por el autor para cada proceso dentro del grupo de desarrollo. Fuente: Ramón Moreno Sanabria, 2016, pg. 26 [13].	13
Tabla 2.3: Composiciones típicas de una corriente de butadieno crudo. Fuente: Product Stewardship Guidance Manual [25].	23
Tabla 3.1: Indicadores de sostenibilidad propuestos por Azpagic et al. Fuente: A methodology for integrating sustainability considerations into process design [59].	44
Tabla 3.2: División y grado de detalle del análisis de sostenibilidad propuesto por Sugiyama. Fuente: Decision-making Framework for Chemical Process Design... [66].	53
Tabla 3.3: Valores y frases cualitativas que conforman el índice RA.	67
Tabla 3.4: Rangos de valores que Patel et al. estimaron para cada uno de los factores de peso para disminuir la incertidumbre. Fuente: Sustainability assesment of novel chemical processes at early stage... [70].	69
Tabla 5.1: Resultados para los índices EC de cada ruta para cada producto químico.	81
Tabla 5.2: Resumen de las materias primas utilizadas para el análisis inicial de las rutas químicas.	83
Tabla 5.3: Resultados para los índices EIRM de cada ruta para cada producto químico.	84
Tabla 5.4: Valores de los subíndices calculados para cada una de las rutas.	86
Tabla 5.5: Resultados para los índices PCEI de cada ruta para cada producto químico.	86
Tabla 5.6: Valores calculados para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice medio ambiental.	87
Tabla 5.7: Valores calculados para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice de salud.	89
Tabla 5.8: Valores calculados para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice de seguridad.	91
Tabla 5.9: Resultados para los índices EHSI de cada ruta para cada producto químico.	92
Tabla 5.10: Valores asignados a cada uno de los aspectos que se evalúan en los riesgos de mercado asociados a cada ruta (Obtenida de la Herramienta).	93
Tabla 5.11: Resultados para los índices RA de cada ruta para cada producto químico.	93
Tabla 5.12: Valores de ponderación usados para el cálculo del valor final de sostenibilidad.	94
Tabla 5.13: Resultados de la suma ponderada de los índices de sostenibilidad, y cálculo de los ratios de sostenibilidad para cada producto químico.	94
Tabla 5.14: Valores de los índices EC de cada uno de los productos, previo a su normalización.	96
Tabla 5.15: Valores de los índices finales de sostenibilidad para el etileno.	100
Tabla 5.16: Valores de los índices finales de sostenibilidad para el butanol.	100
Tabla 5.17: Valores de los índices finales de sostenibilidad para el butadieno.	101
Tabla 5.18: Valores utilizados para el análisis de sensibilidad del índice EIRM.	102
Tabla 5.19: Valores de los subíndices del EIRM, así como valores finales del índice de sostenibilidad para cada una de las rutas de obtención del etanol para el etileno.	103
Tabla 5.20: Tabla con los valores del ratio de sostenibilidad para el etileno en el análisis de las diferentes materias primas para la obtención del etanol.	104

Tabla 5.21: Valores de los subíndices del EIRM, así como valores finales del índice de sostenibilidad para cada una de las rutas de obtención del etanol para el butadieno.....	105
Tabla 5.22: Tabla con los valores del ratio de sostenibilidad para el butadieno en el análisis de las diferentes materias primas del etanol.....	105
Tabla 5.23: Valores de los subíndices del EIRM, así como valores finales del índice de sostenibilidad para cada una de las rutas de obtención del etanol para el butanol.	106
Tabla 5.24: Tabla con los valores del ratio de sostenibilidad para el butanol en el análisis de las diferentes materias primas del etanol.....	107
Tabla 5.25: Valores no normalizados de cada uno de los índices calculados para las rutas basadas en el bioetanol.....	109
Tabla 5.26: Valores obtenidos del análisis del aspecto económico de los factores de ponderación del etileno.	112
Tabla 5.27: Valores obtenidos del análisis del aspecto económico de los factores de ponderación del butadieno.	112
Tabla 5.28: Valores obtenidos del análisis del aspecto económico de los factores de ponderación del butanol.	113
Tabla 5.29: Valores obtenidos del análisis del aspecto ambiental de los factores de ponderación del etileno.	114
Tabla 5.30: Valores obtenidos del análisis del aspecto ambiental de los factores de ponderación del butadieno.	114
Tabla 5.31: Valores obtenidos del análisis del aspecto ambiental de los factores de ponderación del butanol.	114
Tabla 5.32: Valores obtenidos del análisis del aspecto social de los factores de ponderación del etileno.	115
Tabla 5.33: Valores obtenidos del análisis del aspecto social de los factores de ponderación del butadieno. .	115
Tabla 5.34: Valores obtenidos del análisis del aspecto social de los factores de ponderación del butanol.	116
Tabla I.0.1: Propiedades de la nafta usada en el proceso.	135
Tabla I.0.2: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.	136
Tabla I.0.3: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.	137
Tabla I.0.4: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.	139
Tabla I.0.5: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.	139
Tabla I.0.6: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.	141
Tabla I.0.7: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.	142
Tabla I.0.8: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.	144
Tabla I.0.9: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.	145
Tabla I.0.10: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto (Cont.).....	146
Tabla I.0.11: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.	149
Tabla I.0.12: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.	150
Tabla I.0.13: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada	

compuesto (Cont.)	151
Tabla I.0.14: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.....	153
Tabla I.0.15: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.....	153
Tabla III.0.1: Escalas de las magnitudes y subcategorías que definen el subíndice de impacto ambiental.	164
Tabla III.0.2: Escalas de las magnitudes y subcategorías que definen el subíndice de salud.	164
Tabla III.0.3: Escalas de las magnitudes y subcategorías que definen el subíndice de seguridad.	165
Tabla IV.0.1: Escalas para el cálculo del ELI.....	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Diferentes áreas o aspectos que se pueden tener en cuenta a la hora de llevar a cabo cualquier actividad industrial.	3
Figura 1.2: Fuentes de las cuales la industria química obtiene las materias primas y a qué se suele destinar cada una de ellas.	6
Figura 2.1: Vías de aprovechamiento y utilización del etileno.	15
Figura 2.2: Reparto del consumo mundial de etileno en 2016. Fuente: IHS Markit [14].	15
Figura 2.3: Distribución mundial en cuanto a fuentes o materias primas utilizadas para la producción de etileno a partir del craqueo de estas. Fuente: Pagina Web, http://www.duncanseddon.com	16
Figura 2.4: Esquema básico de una planta de producción de etileno a partir de nafta. Fuente: Pagina web, studylib.es/doc/tema-5-etileno--propileno-y-derivados	17
Figura 2.5: Usos finales a los que se dedica el butadieno producido. Fuente: IHS Chemical.	21
Figura 2.6: Consumos mundiales de butadieno a lo largo de los años comprendidos entre 2011-2018 y esquema detallado del reparto de consumo mundial en el año 2017. Fuente: IHS Markit [24].	21
Figura 2.7: Destilación convencional y extractiva utilizando NMP, proceso BASF.	24
Figura 2.8: Proceso de separación mediante extracción acuoso con ACN, proceso Shell.	24
Figura 2.9: Sistema de extracción con disolvente DMF, proceso Nippon-Zeon.	25
Figura 2.10: Gráfica en la que se puede observar la evolución de la producción y consumo a lo largo de los años. Fuente: Abengoa News [30].	27
Figura 2.11: Mercado del butanol por aplicación en Norte América. Fuente: Grand View Research [31].	28
Figura 2.12: Esquema o diagrama general de las transformación o rutas químicas que se siguen en la síntesis Oxo (a), en la síntesis Reppe (b) y en la hidrogenación de crotonaldehído (c). Fuente: Sustainability metrics of 1-butanol [33].	29
Figura 2.13: Producción de diferentes compuestos mediante el craqueo con vapor, y tendencias futuras en la producción de propileno debido al cambio de materia prima. Fuente: Abengoa News [34].	30
Figura 2.14: Diagrama de flujo o esquema del proceso de hidroformilación de propileno para la producción de butiraldehído en el “proceso de recirculación gaseosa”. Fuente: Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes... [35].	31
Figura 2.15: Diagrama de flujo o esquema del proceso de hidroformilación de propileno para la producción de butiraldehído en el “proceso de recirculación líquida”. Fuente: Industrial Organic Chemistry [36].	32
Figura 2.16: Esquema de las etapas de reacción que se dan en la producción de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores (Reacción de Guerbet). Fuente: Catalytic Conversion of Ethanol into and Advanced Biofuel [44].	33
Figura 2.17: Tendencia creciente en la producción de etanol (izquierda) por países y previsión de los descubrimientos de yacimientos petrolíferos (derecha). Fuente: Producción Industrial de Bioetanol, 2018 [12].	35
Figura 2.18: Consumo mundial de etanol. Fuente. IHS Markit, 2018 [48].	36
Figura 2.19: Cada una de las posibles moléculas que podrían ser sintetizadas a partir del etanol, y que actualmente la mayoría de ellas están en fase de investigación y desarrollo. Fuente: Early-Stage Comparative Sustainability... [50].	37
Figura 2.20: Cantidades producidas y estimadas de etanol a lo largo de período 2014-2025, diferenciando entre cada una de sus materias primas principales. Fuente: Grand View Research, 2017 [54].	39
Figura 3.1: Esquema que muestra los pilares en los que se basa el método SeeBalance. Fuente: Pagina web de	

BASF [62].	44
Figura 3.2: Esquema básico del ciclo de vida de todo producto industrial. Fuente: Imágenes Online.	46
Figura 3.3: Fases de un ACV y como se relacionan entre ellas. Fuente: Análisis del Ciclo de Vida (ACV) [65]	49
Figura 3.4: Esquema con las fases globales y subfases de las mismas en que se podría dividir el desarrollo todo proceso o producto químico. Fuente: Sacado a partir de las ideas y textos de Sugiyama [66] y Patel [50].	51
Figura 3.5: Esquema del proceso usado para el análisis de sostenibilidad en cada una de las fases propuestas en la tesis de Sugiyama. Fuente: Decision-making Framework for Chemical Process Design... [66]	54
Figura 3.6: Propuesta de Patel et al. para todo desarrollo de un nuevo proceso químico. Fuente: Sustainability assesment of novel chemical processes... [70]	54
Figura 3.7: Esquema general de los pasos a seguir en el desarrollo de un proyecto de ingeniería química y dónde debería realizarse un análisis de la sostenibilidad en etapas tempranas de desarrollo.	55
Figura 3.8: Esquema básico usado por Patel en balances de materia y de energía del proceso. Fuente: Sustainability assesment of novel chemical processes at early stage... [70].	55
Figura 3.9: Esquema de los impactos ambientales en la producción de un compuesto químico. Fuente: Decision-making framework for Chemical Process Desing... [66]	58
Figura 4.1: Imagen de ejemplo de una de las tablas en las que se divide la pestaña de entrada de datos. En azul se muestran aquellas celdas en las que se podría introducir datos, mientras que las rojas mostrarían el resultado de cierta operación.	71
Figura 4.2: Ejemplo de la tabla de precios.	72
Figura 4.3: Tabla que se crea en la pestaña de Análisis Económico y cuyos datos son extraídos de la pestaña de Procesos.	73
Figura 4.4: Ejemplo de Tabla con los resultados de los índices referentes al Análisis Económico.	73
Figura 4.5: Ejemplo del formato en que se muestra la tabla con los cálculos del CED y GHG.	74
Figura 4.6: Ejemplo del formato en que se muestra el factor de distribución calculado en la pestaña del EIRM.	74
Figura 4.7: Ejemplo del formato de tabla en que se muestra los valores finales del índice en la pestaña EIRM.	75
Figura 4.8: Formato de tabla de entrada de datos necesarios para el cálculo del CED y GHG en la pestaña del índice EIRM.	75
Figura 4.9: Ejemplo del formato de tabla en que se muestran los valores de los subíndices dentro del índice PCEI.	75
Figura 4.10: Ejemplo del formato de tabla en la que se insertan los datos necesarios para el cálculo de cada uno de los subíndices, dentro del índice PCEI.	76
Figura 4.11: Ejemplo del formato de tabla para uno de los aspectos estudiados dentro del índice EHSI.	77
Figura 4.12: Ejemplo de la tabla sumatorio previo al cálculo final de los índices.	77
Figura 4.13: Ejemplo del formato de tabla de resultados en donde se muestran los valores del EHSI para cada uno de las rutas y productos que se están estudiando.	78
Figura 4.14: Ejemplo del formato de tabla para dos de las categorías en las que se divide el índice RA.	78
Figura 4.15: Ejemplo en el que se muestra el formato de la tabla de resultados para el índice RA.	78
Figura 4.16: Ejemplo de cómo debería de rellenarse la tabla de Aspectos Técnicos en el caso en el que se haya decidido tratar al producto final como químico, en vez de como combustible.	79
Figura 4.17: Ejemplo del formato de tabla de resultados para uno de los índices (en este caso el PCEI).	79
Figura 4.18: Ejemplo de tabla para el cálculo del ratio de sostenibilidad final de las rutas asociadas a cada compuesto o producto final.	80
Figura 4.19: Tabla de ponderaciones para la suma final de los índices calculados.	80

Figura 5.1: Valores usados para el cálculo de los índices EIRM.	83
Figura 5.2: Valores calculados (no normalizados) del CED y GHG.	84
Figura 5.3: Valores usados para el cálculo de los índices PCEI.....	85
Figura 5.4: Gráfico con los valores de los subíndices de impacto medioambiental de cada una de las rutas estudiadas.	89
Figura 5.5: Gráfico con los valores de cada uno de los subíndices de salud en cada una de las rutas estudiadas.	90
Figura 5.6: Gráfico con los valores de los subíndices de seguridad para cada una de las rutas químicas estudiadas.	92
Figura 5.7: Variaciones de precios de los principales productos y materias primas de las rutas estudiadas.	95
Figura 5.8: Gráfico con los valores de los índices EC para las rutas convencional y no convencional del etileno.	96
Figura 5.9: Gráfico con los valores de los índices EC para las rutas convencionales y no convencionales del butadieno.	97
Figura 5.10: Gráfico con los valores de los índices EC para las rutas convencionales y no convencionales del butanol.	98
Figura 5.11: Gráficas con los valores normalizados para diferentes años del índice EIRM.	99
Figura 5.12: Gráficas con los valores normalizados para diferentes años del índice EHSL.	99
Figura 5.13: Valores de los ratios de sostenibilidad modificados con los años.	101
Figura 5.14: Variación de los ratios de sostenibilidad con los años y con las materias primas en el etileno. ..	104
Figura 5.15: Variación de los ratios de sostenibilidad con los años y con las materias primas en el butadieno.	106
Figura 5.16: Variación de los ratios de sostenibilidad con los años y con las materias primas en el butanol. .	107
Figura 5.17: Valores de los diferentes índices de sostenibilidad de cada una de las rutas basadas en el etanol.	109
Figura 5.18: Variaciones de los valores del índice final de sostenibilidad de las rutas no convencionales con el tiempo (Variaciones en los precios de las sustancias).	110
Figura 5.19: Gráfica con los resultados obtenidos por Patel et al. en sus estudios sobre sostenibilidad de rutas químicas. Fuente: Early-Stage Comparative... [50]	117
Figura I.0.1: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de etileno a partir de nafta.	134
Figura I.0.2: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de etileno a partir de etanol.	138
Figura I.0.3: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butadieno por vía convencional.	140
Figura I.0.4: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butadieno a partir de etanol.	144
Figura I.0.5: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butanol a partir de propileno. ..	147
Figura I.0.6: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butanol a partir de etanol.	152
Figura III.0.1: Vida media del compuesto en días comparado con sus valores en la escala (Ptos).	166
Figura III.0.2: Concentración Letal al 50% (medio acuático) y los valores marcados en la tabla de escalas (Ptos).	166
Figura III.0.3: Dosis Letal dérmica probada en pequeños mamíferos y contrastada con su escala (Ptos).	166
Figura III.0.4: IDLH comparado con los valores asignados en la escala de dicha magnitud (Ptos).	167
Figura III.0.5: Índice MAK y los diferentes valores tomados de las tablas (Ptos).	167
Figura III.0.6: Diferencias entre el punto de ebullición estándar de las sustancias y 25°C, representadas junto con los valores asignados en la escala a dichas diferencias (Ptos).	167
Figura III.0.7: Diferencias entre el punto de inflamación o flash point de las sustancias y 25°C, representadas	

junto con los valores asignados en la escala a dichas diferencias (Ptos). 168

Figura III.0.8: Presión parcial del componente puro a 25°C, representado junto con los valores que se le asigna en las escalas a ciertos valores de la misma 168

NOTACIÓN

- ✓ ACV: Análisis del Ciclo de Vida (LCA: Lyfe Cycle Analysis)
- ✓ AF_n : Allocation Factor (Factor de distribución)
- ✓ CAGR: Compound Annual Growth Rate (Tasa de crecimiento anual compuesto)
- ✓ CD: Conceptual Design (Diseño conceptual)
- ✓ CED: Cumulative Energy Demand (Demanda Energética Acumulada)
- ✓ EC: Economic Contrain (Índice económico)
- ✓ EHSI: Environmental, Heath and Safety Index (Índice ambiental y de seguridad y salud)
- ✓ EIRM: Environmental Impact of Raw Materials (Índice de impacto ambiental de las materias primas)
- ✓ E10, E75 y E85: Mezcla de Etanol y Gasolina con diferentes composiciones del primero (10, 75 y 85%v/v de Etanol).
- ✓ GHG: Greenhouse Gas (Gases de Efecto Invernadero)
- ✓ ICV: Impacto del Ciclo de Vida (LCI: Lyfe Cycle Impact)
- ✓ IDLH: Immediately Dangerous to Life or Health (Inmediatamente Peligroso para la Vida y la Salud, IPVS)
- ✓ LC: Lethal Cocentration (Concentración Letal)
- ✓ LD: Lethal Dose (Dosis Letal)
- ✓ MAK: Maximum Workplace Concentrations (Máxima concentración aceptable en el lugar de trabajo)
- ✓ NPV: Net Present Value (Valor Actual Neto, VAN)
- ✓ PC: Process Chemistry
- ✓ PCEI: Process Costs and Environmental Impacts (Índice de impacto ambiental y económico del proceso)
- ✓ PFD: Process Flow Diagram (Diagram de Flujo de Proceso)
- ✓ P&ID: Piping and Instrumentation Diagram (Diagrama de Líneas e Instrumentación)
- ✓ RA: Risk Aspects (Índice de riesgo)

1 INTRODUCCIÓN

“El desarrollo sostenible es aquél que satisface las necesidades actuales sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades”

Informe “Nuestro Futuro Común”, WBCED (Comisión Brundtland, 1987)

1.1 El término y concepto Sostenibilidad

A finales de los años ochenta, el informe titulado “Nuestro Futuro Común” del World Business Council for Sustainable Development (WBCED) (Comisión Brundtland, 1987) definió el término Desarrollo Sostenible como una vía para conseguir que las futuras generaciones pudieran disfrutar de los bienes y recursos de los que se dispone hoy en día. A raíz de la mayor y creciente preocupación por el legado que se dejaría a generaciones posteriores, esta definición de Sostenibilidad ha ido variando a lo largo del tiempo hasta llegar a un término que hoy en día sigue siendo difícil y complicado de definir.

En el año 1992, tuvo lugar la Cumbre de Río de Janeiro (Conferencia de las Naciones Unidas Sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, 1992), donde tomaron parte 178 gobiernos, donde fueron incorporando principios que dieron lugar a un nuevo modelo de desarrollo sostenible en el que surgieron referencias tales como la Agenda 21, la Declaración sobre el Medio Ambiente y Desarrollo, y la Declaración de principios para la gestión sostenible de los bosques. El uso de energías renovables y el cambio del mercado tradicional, por otro lado, basado en el desarrollo sostenible, han sido las principales preocupaciones del siglo XX (Putzhuber y Hasenauer, 2009). Hasta esta fecha no existía ningún referente que uniera los conceptos del desarrollo sostenible y la Actividad Empresarial. En el año 1993 se publica el reglamento Eco-Management and Audit Scheme (EMAS) (Comisión de las Comunidades Europeas, 2001b), en donde se presentaban las pautas para la implantación de la ecogestión y ecoauditoría en la empresa.

Dos años después aparecen las Normas de información empresarial sobre el Medio Ambiente y en el año 1995 se publican las normas Occupational Health and Safety management Systems (OHSAS) 18001 y se crea el World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), coalición de 160 compañías de 35 países que tiene como finalidad integrar prácticas empresariales en el desarrollo sostenible. Solo un año después se publica la norma ISO 14001 (AEN/CTN 150, 1996), relativa a la implantación de un Sistema de Gestión Medioambiental (SGMA.), que supuso un importante paso de concienciación para las empresas debido al carácter certificable y su reconocimiento a nivel internacional.

En este camino evolutivo, en el año 1997 se publica la primera norma sobre Responsabilidad Social denominada como SA 8000 (Social Accountability International [SAI], 2001), se funda el Global Reporting Initiative (GRI) y el WBCSD crea un grupo de trabajo sobre Responsabilidad Social Corporativa (RSC).

A finales de siglo se crea el Dow Jones Sustainability Index (DJSI), primer índice bursátil que registra el rendimiento de las empresas líderes en sostenibilidad y además se crea el Pacto Mundial de las Naciones Unidas (Global Compact) (United Nations, 1999), adoptando unos principios básicos para la construcción de los pilares de una sociedad más responsable, necesarios para mantener la nueva economía global.

A todo esto, sigue la creación del Libro verde por parte de la Unión Europea publicó este para fomentar un Marco Europeo para la Responsabilidad Social en las Empresas (Comisión Europea, 2001a) entrando Europa de lleno en el debate de la RSC. Poco después de esto, se van creando diversas normas de carácter sostenible para empresas de diferentes sectores en los diferentes países de la Unión Europea, incluyendo a España con la Norma Española (UNE) 165001 (Asociación Española de Normalización y Certificación [AENOR], 2002). Por su parte, la UE publica la comunicación “Responsabilidad social de las empresas: una contribución empresarial al desarrollo sostenible” (Comisión Europea, 2002).

La evolución del concepto, el interés de los gobiernos y la popularización que se ha producido desde el año 2003 hasta nuestros días de esta forma de enfocar los negocios de las organizaciones, ha originado un

importante avance que ha impulsado que aparezcan multitud de estudios de mercado (Informe Forética, Informe Entorno, Sustainable Futures, etc.), normas, guías y modelos sobre sostenibilidad – que por simplificar las denominaremos como herramientas – cada una con unos contenidos y un enfoque muy diferente. Muchas de ellas se han posicionado como un referente a nivel nacional, como la revisión de la norma SGE 21:2008 (Forética, 2008), e internacional, como la versión G3 (GRI, 2006), utilizada por más de 1000 organizaciones para la elaboración de su memoria de sostenibilidad.

Muy recientemente se ha publicado la Norma ISO 26000 (Fuerza Operativa de Redacción Integrada [IDTF], 2010), con el objetivo de armonizar todas las normas, guías y modelos sobre ética y responsabilidad social apostando por la integración de normas certificables en calidad, medio ambiente, prevención de riesgos, etc., que permitan la optimización de los recursos satisfaciendo las necesidades actuales y futuras de todos los grupos de interés relacionados con la compañía.

Paralelamente, la sostenibilidad, también se ha tipificado como una ciencia, es decir los autores la definen como “la actividad científica que se desarrolla alrededor del estudio de la capacidad que tienen determinados sistemas de ajustar adaptativamente sus relaciones socioecológicas para sobreponerse a perturbaciones y mantener unos atributos y procesos esenciales”, toda vez que permite concebir el carácter complejo de los problemas de insostenibilidad y brinda luces en los procesos de toma de decisiones tendientes a resolverlos. De igual manera la ciencia de la sostenibilidad, “implica un modo de hacer ciencia de una manera participativa y transdisciplinar, asumiendo la incertidumbre propia de los fenómenos de la realidad y en consecuencia tiene un carácter más exploratorio y comprensivo que predictivo” [1].

Según lo relacionan varios autores, [2] [3] [1], la sostenibilidad de manera operativa se define entre dos tipologías: sostenibilidad débil, la cual adopta el supuesto de que el capital natural y el capital económico son plenamente sustitutivos reversibles en un cierto plazo, en ese orden de ideas, para los economistas ambientalistas la sostenibilidad consiste en sostener o incrementar el nivel de bienestar social, medido en términos de capacidad de consumo en cada periodo de tiempo y a través del tiempo. Mientras que por otro lado, la sostenibilidad fuerte, está basada en un principio de economía, el cual establece que existe una imposibilidad de reemplazar recursos naturales porque pertenecen al sistema complejo natural y la visión económica no se considera parte de esta ecuación. En ese mismo sentido, Naredo afirma que, la sostenibilidad “se puede definir como la viabilidad de la relación que mantiene un sistema socioeconómico con un ecosistema” [2].

Sintetizando lo anteriormente expuesto y, acorde con los autores [4], la sostenibilidad tiene tres maneras de entenderse; la primera como sinónimo de desarrollo sostenible, se asume como proyecto social y político de la humanidad; la segunda, se entiende como una relación equilibrada entre los seres humanos y el entorno social, económico y ambiental y la tercera, es la que asume la sostenibilidad como fenómeno observado en determinados sistemas socio ecológicos.

Con respecto al desarrollo sostenible, varias de las interpretaciones están orientadas hacia la idea de que las políticas y acciones para lograr el crecimiento económico deben estar en armonía con el ambiente y ser socialmente equitativas [3]. Otras interpretaciones son usadas para describir los principios del desarrollo sostenible y tienen como base en el cumplimiento y respeto del enfoque social, ecológico y económico [5].

En ese sentido han tomado fuerza las afirmaciones de la autora Gemma Durán Romero la cual resume que “ el mundo es concebido como un sistema global cuyas partes están interrelacionadas, considerándose el concepto de desarrollo sostenible como un proceso multidimensional, que afecta al sistema económico, ecológico y social, pasando a ser por tanto una variable a tener en cuenta en las decisiones de la política económica” (2000) y de igual forma referencia el esquema de los tres pilares desarrollo sostenible planteado por Munashinge (1993) en donde **sostenibilidad medioambiental** se orienta hacia el uso responsable de los recursos naturales, **sostenibilidad económica** va encaminada hacia la eficiencia económica y **sostenibilidad social** se enfoca en cohesión y progreso compartido [6]. Es importante resaltar que entender estas tres dimensiones en un sentido operativo permite a las empresas utilizar sistemas de indicadores para evidenciar su estado y acciones en cada una de ellas.

Esta pequeña introducción del concepto de sostenibilidad, lleva a la idea de que dentro de cualquier sistema, entendiendo como tal una compañía privada, empresa pública o participada, ONG’s, etc., existen tres círculos que se interceptan en un área común, tal y como muestra la figura 1.

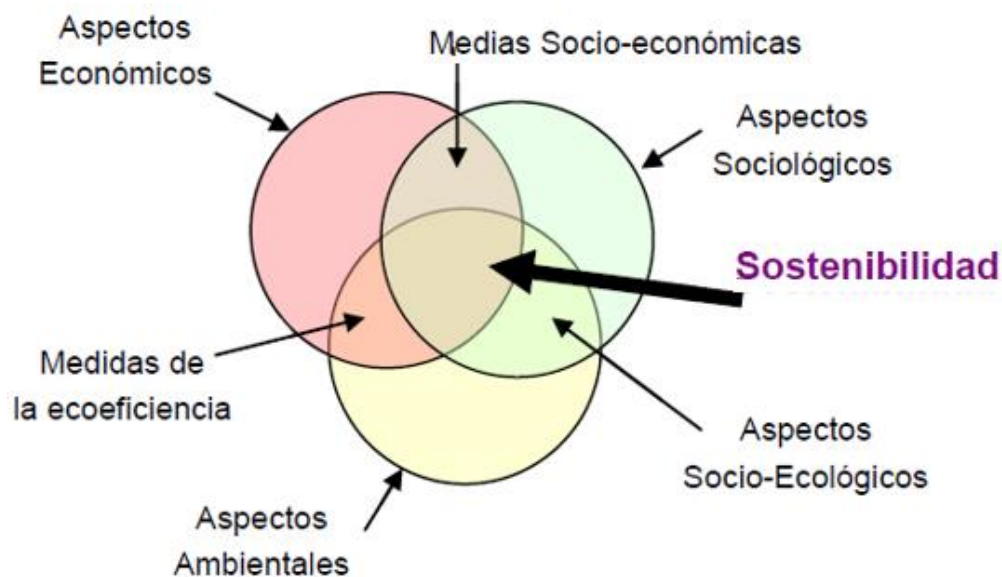


Figura 1.1: Diferentes áreas o aspectos que se pueden tener en cuenta a la hora de llevar a cabo cualquier actividad industrial.

Cada círculo representa uno de los tres pilares en los que se apoya el concepto de sostenibilidad: aspectos económicos, aspectos medioambientales y aspectos sociales (y de seguridad y salud).

Para conocer el nivel de sostenibilidad de una empresa, y más concretamente, dentro de cualquier proceso de producción ya sea químico (que es el que ocupa este proyecto) o de cualquier otro sector industrial, es necesario disponer de parámetros que permitan cuantificar de forma numérica y objetiva el valor y peso que tiene cada uno de estos tres aspectos en la producción, desarrollo e investigación de nuevos procesos, así como en la mejora de los ya existentes.

1.2 Desarrollo de Nuevos Procesos Químicos

La industria química se ocupa de la extracción y procesamiento de materias primas, tanto naturales como sintéticas, y de su transformación en otras sustancias con características diferentes de las que tenían originalmente, para satisfacer las necesidades de las personas, mejorando su calidad de vida. Su objetivo principal es elaborar un producto de buena calidad con el costo más bajo posible, y tratando de ocasionar el menor daño al medio ambiente. Las materias primas corresponden a diversos materiales extraídos de la naturaleza con el fin de fabricar bienes del consumo. Se la puede clasificar según su origen: animal, vegetal y mineral. El sector químico forma parte fundamental en el tejido industrial actual y satisface gran parte de las demandas que la población exige, de esa manera se trata de un mundo muy heterogéneo en que se pueden encontrar diversos procesos y productos, haciendo que la clasificación de estos sea bastante compleja, y varíe dependiendo de los autores o investigadores a los que se le pregunte.

Dado que existen varios criterios para la clasificación de las industrias químicas, una aceptada clasificación de esta se podría basar en las materias primas utilizadas y en las cantidades de sustancias producidas, la cual prevé la subdivisión de las industrias químicas en tres grupos:

- ✓ Industria química de base
- ✓ Industria química secundaria (de transformación)
- ✓ Química fina

La **industria química de base** se ocupa de la transformación de las materias primas de origen natural, sobre todo minerales y petróleo, en sustancias fundamentales para las otras industrias y producen globalmente un reducido número de productos, aunque en grandes cantidades. Dado que estos productos se caracterizan por un

bajo costo adicional por unidad, las industrias que los producen tienen que reducir al máximo el costo de la producción, por lo que es más conveniente instalar estas industrias en aquellos países donde existe un acceso más fácil a las materias primas y en el que la mano de obra es de bajo costo. Algunos productos típicos de este tipo de industrias son: Acetileno, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y fosfatos, ácido nítrico, ácido sulfúrico, amoníaco, butadieno, combustibles, etileno, hidróxido de sodio, metales, metanol, propileno, soda.

Las **industrias químicas secundarias** usan como materia prima productos químicos que son transformados para realizar productos más complejos que aquellos de las industrias químicas de base. Generalmente los productos de este grupo de industrias son destinados directamente al mercado de los consumidores finales; en algunos casos, sin embargo, son transformados ulteriormente en las industrias de la química fina. Son innumerables los productos que se producen en este tipo de plantas o industrias químicas. Ejemplos de estos productos son: adhesivos, colorantes, detergentes, explosivos, fibras textiles, lubricantes, plásticos, pinturas, vidrio.

La **industria química fina** es capaz de proporcionar productos sofisticados desde el punto de vista de la realización productiva y de la investigación previa a la producción. Los productos de este tipo de industria son vendidos a un precio que sirve principalmente para cubrir los propios gastos de investigación y de la tecnología utilizada más que cubrir el gasto de las materias primas utilizadas.

De esta manera se puede observar como la industria química se fragmenta y se reparte en todos los escalones que van desde la materia prima hasta el consumidor, ya sea para facilitar los medios a otras industrias para que lleven a cabo su actividad o mediante la producción directa de un bien. Esto hace que este tipo de industria tenga que ser lo más versátil posible, adaptándose a las necesidades que el resto de las industrias, y más generalmente, las necesidades que la sociedad tiene y demanda solucionar. Por todo ello la industria química, desde su nacimiento como tal, ha intentado el desarrollo continuo de nuevos procesos químicos para la creación de nuevos productos o para la mejora del rendimiento de los ya existentes.

Este último punto es realmente interesante, ya que en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios sobre metodologías de diseño eficiente de procesos (algunos de los cuales se hará referencia en este proyecto) y que en gran medida ha inspirado el actual trabajo o investigación.

1.2.1 Química Verde

Dado que la química se basa en un conjunto de procesos o etapas unitarias que consiguen la transformación de una materia prima o recursos materiales en unos productos que poseen un mayor valor monetario y que están destinados a satisfacer las necesidades de la población o que forman parte de algún otro proceso productivo. Durante el transcurso de estos procesos, se generan una serie de residuos y subproductos, siempre intentando llevar al máximo el aprovechamiento de las materias disponibles, así como de la energía necesaria, y teniendo en cuenta aspectos operacionales y de seguridad. Para que uno de estos procesos químicos (que se divide en diferentes etapas) pueda considerarse sostenible, tendrían que estar constituidos por una serie de etapas en las que se potencia al máximo el aprovechamiento de los materiales y energía, minimizando a la vez la generación de residuos y subproductos.

Bajo estas premisas se intenta en la actualidad el desarrollo de cualquier proceso químico, ya sea nuevo o convencional, acuñándose así, el término de química verde. La química verde nació en la Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos de América en los inicios de los 1990 como un enfoque y una herramienta conceptual para la protección del medio ambiente ante la contaminación originada por la industria química, y fue expresada de manera sucinta y atractiva por medio de los “12 principios” de Paul Anastas y John Warner (1998):

1. **Prevención.** Mejor reducir en el origen que eliminar tras la creación.
2. **Economía Atómica.** Mejorar la eficiencia y rendimiento en las reacciones de generación de los productos.
3. **Uso de tecnologías más seguras.** Uso de las MTDs.
4. **Diseño de productos químicos más seguros.** Los productos químicos deben diseñarse para que cumplan con la función deseada y sean lo menos tóxicos posible.
5. **Uso de disolventes y productos auxiliares seguros.**

6. **Eficiencia energética.**
7. **Uso de materias primas renovables.**
8. **Reducción de derivados.** Este punto tiene mucho que ver con el segundo principio, pero centrándose principalmente en la reducción de la formación de productos secundarios.
9. **Catálisis.** Fomentar el uso de catalizadores selectivos más que el empleo de reactivos en cantidades estequiométricas.
10. **Degradación controlada.** Producción de productos biodegradables.
11. **Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.**
12. **Reducción del potencial de accidentes químicos.**

Los “12 principios” están dirigidos primordialmente a la química preparativa, es decir, aquella que estudia la preparación y purificación de sustancias en laboratorio para desarrollar nuevos, dándose por tanto los mayores éxitos de su aplicación en las industrias de la química fina y farmacéutica [7]. Sin embargo, a la química del siglo XXI se le presenta un reto de ámbito mucho más amplio: cortar en su mismo origen cualquier tipo de contaminación y riesgo debido a las sustancias y conversiones químicas.

Cuando una nueva tecnología supera el desarrollo inicial a nivel de banco, el investigador debe abordar los "12 principios adicionales de la química verde". Estos principios adicionales no solo complementan los introducidos por Anastas, sino que comienzan a evaluar el potencial para el escalado, la aplicación y la práctica de la nueva tecnología. Estos principios también comienzan a abordar cómo identificar y evaluar el impacto que tendrá la nueva tecnología. Estos 12 principios adicionales introducen conceptos que tienden más hacia campos ingenieriles, es decir, se centran más en aspectos técnicos del proceso en general, y no solo de la reacción o proceso principal que dará lugar al producto deseado: Cuantificar coproductos, analizar conversiones y selectividades, pérdidas de catalizador, cuantificación y medida de servicios auxiliares, monitorización y control de emisiones, etc. Todos estos principios comienzan a relacionarse más con la ingeniería que con la química en sí, de esta manera y dada la estrecha relación entre química e ingeniería en este tipo de procesos, Anastas y Zimmerman introdujeron y definieron los “12 principios de la ingeniería verde”.

1. **Inherente más que circunstancial.** Emisiones con el menor daño posible.
2. **Prevención en lugar de tratamiento.**
3. **Diseño para la separación.**
4. **Maximizar la masa, la energía, el espacio y el tiempo, es decir, la eficiencia.**
5. **Producción bajo demanda.** No desperdiciar ningún recurso.
6. **Conservar la complejidad.** Conservar la entropía y la complejidad como una inversión cuando el producto es transformado al final de su vida útil.
7. **Durabilidad en lugar de inmortalidad.** Evitar la obsolescencia programada y tener en cuenta el ciclo de vida.
8. **Satisfaga la necesidad, minimice el exceso.**
9. **Reducir la diversidad de materiales.** Para mantener el valor de sus componentes tras la separación.
10. **Integrar el material local y los flujos de energía.**
11. **Diseños comerciales para doble uso o vida.**
12. **Renovable en lugar de agotable.**

Todos estos principios que se han descrito definen una filosofía o buenas prácticas a la hora del desarrollo o investigación de nuevos procesos o productos, enfocando la atención en el ámbito ambiental y social. Sin embargo y como hemos definido en los apartados anteriores, la sostenibilidad se caracteriza por tener en cuenta a las tres grandes áreas que se mostraron en la figura 1: Seguridad y salud, medio ambiente y economía. De esta manera estos principios cimentarán las bases para una correcta búsqueda de los mejores procesos en cuanto a términos medioambientales y sociales se refiere. Por lo tanto y siguiendo con lo expuesto

anteriormente se puede decir que las diferencias entre "química verde" y "química sostenible" empiezan a ser reconocidas por la comunidad científica. Estos dos términos no son sinónimos.

La química verde se puede definir como una química que se centra en el diseño, la fabricación y el uso de productos químicos que tienen un potencial de contaminación reducido o nulo. Mientras que la química sostenible no solo incluye los conceptos de química verde, también amplía la definición para incluir un sistema más amplio que solo la reacción. Además, la química sostenible también considera los efectos del procesamiento, los materiales, la energía y la economía. Con esto en mente, un investigador debe hacer la importantísima pregunta: "¿Puede un proceso ecológico ser sostenible?".

Siguiendo la idea anterior, todo proceso que intente ser sostenible, deberá tener en cuenta aspectos ambientales, sociales y económicos, desde la obtención de las materias primas, hasta la distribución y comercialización del producto, pasando por el proceso de fabricación de este. A pesar de que, con los años se han ido mejorando la eficiencia de los procesos de producción de los productos químicos, las materias primas de las que proceden siguen siendo aún una materia en desarrollo. Hasta finales del siglo pasado la industria química orgánica e inorgánica cimentan su producción y desarrollo en el uso de materias primas no renovables, como son los recursos minerales y petroquímicos, los cuales debido a tecnologías eficientes de extracción y al gran valor de mercado que poseen, han hecho que haya sido una buena fuente de ingresos y desarrollo de la industria química, sin embargo, presentan una serie de problemas:

- Incertidumbre. En el suministro y precio del petróleo.
- Dificultad para establecer un modelo de desarrollo económicamente sostenible. El petróleo, como los otros combustibles fósiles (carbón y gas natural) no es una materia prima renovable.
- Dificultad para establecer un modelo de desarrollo medioambientalmente sostenible. El uso de este genera en todas las actividades industriales la emisión de CO₂ en mayor o menor grado. A pesar de los muchos avances en cuanto a eficiencia y rendimiento de los procesos, es una economía generadora neta de gases de efecto invernadero, con las consiguientes y negativas implicaciones medioambientales.

El petróleo consumido en la Industria Química supone aproximadamente el 15% del consumo total global de petróleo: 10% como materia prima y 4-5% como combustible. Las anteriores debilidades constituyen razón más que suficiente para justificar la búsqueda de alternativas que disminuyan drásticamente la dependencia de este sector del petróleo [8].

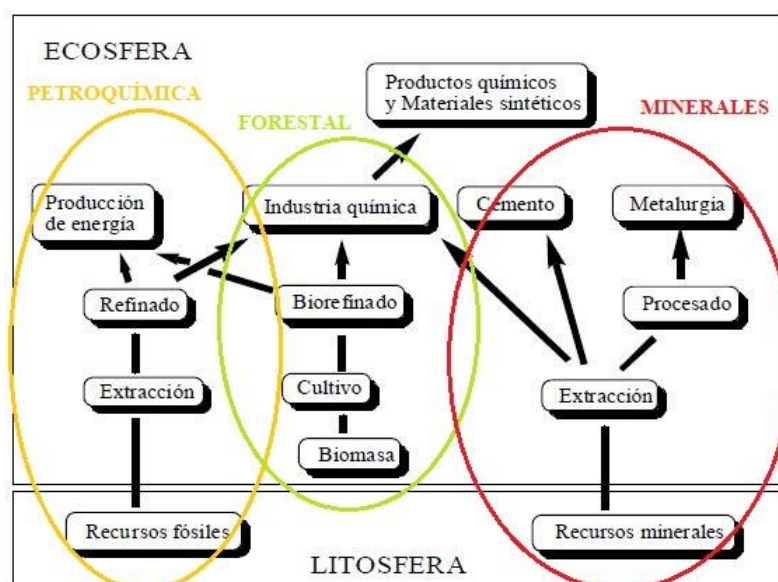


Figura 1.2: Fuentes de las cuales la industria química obtiene las materias primas y a qué se suele destinar cada una de ellas.

Atendiendo a lo anteriormente expuesto, se precisa de una materia prima que no solo cubra las necesidades

energéticas de esta industria (como otras energías renovables, como la solar o eólica, podrían cubrir), sino que también sirva como materia prima para la producción de los compuestos químicos. La **biomasa** aparece como una alternativa a este problema.

1.2.1.1 Química derivada de la Biomasa

Se considera biomasa a cualquier material orgánico que esté disponible de manera renovable y que se puede usar en lugar de las fuentes basadas en combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), para desarrollar productos de valor añadido tales como energía, calor, productos químicos, materiales y bienes de consumo [8]. Se excluyen los árboles de crecimiento lento (*US Congress; Biomass Research and Development Act of 2000, Washington D.C. 2000*). Las fuentes de biomasa son de origen animal y vegetal y proceden de la ganadería, agricultura, bosques y aguas residuales urbanas.

Hasta el primer cuarto del siglo XX, el desarrollo económico estaba sustentado por la biomasa y los minerales. Esta situación cambió con el descubrimiento de enormes reservas de petróleo y el desarrollo de métodos de extracción económicamente eficientes, lo que permitió disponer de una fuente barata de energía y materias primas, e hizo que a lo largo del siglo XX el petróleo desplazara a la biomasa como base del crecimiento económico. La situación hoy en día hace que la industria química vuelva a poner sus ojos en esta fuente de energía y materias primas. Ya que el concepto de biomasa engloba a una serie de productos o compuestos de carácter orgánico, se pueden diferenciar distintas fuentes de biomasa como materias primas o combustibles: Productos forestales (chips, pellets, etc), corteza y lignina (de las fábricas de celulosa), residuos (generalmente urbanos), cultivos energéticos, aceite de pirólisis, aceites vegetales, tall oil, etanol, etc.

La biomasa ya se está utilizando en una amplia variedad de áreas en la actualidad, como alimentos / piensos, para la generación de electricidad y calor, para combustibles, como material y recurso en el sector industrial y particularmente en la industria de la madera, el papel y la química. Pero el hecho de una producción insuficiente para cubrir toda la demanda hace que haya una gran competencia entre estas áreas para el uso de la biomasa. De esta manera se está poniendo un gran énfasis en el desarrollo de nuevos y más eficientes procesos mediante los cuales se le pueda sacar el máximo rendimiento a esta materia prima.

En lo que se refiere a la obtención de energía y biocombustibles a partir de biomasa se trata de un área que tiene un mayor desarrollo comercial y que constituye la fuerza impulsora de todas las iniciativas inicialmente tomadas con respecto al uso de la biomasa como materia prima. Lo mismo puede decirse de los productos para uso alimentario, así como de los piensos para alimentación animal. En consecuencia, la mayor parte de los estudios actuales se centran en la fracción de bioproductos para uso no energético y no alimentario. Es aquí donde la biomasa tiene mayor dificultad para suplantar el puesto a los combustibles fósiles. Si se tiene en cuenta que en la actualidad aproximadamente el 85% de los productos químicos se producen a partir de aproximadamente 20 productos químicos simples llamados productos químicos de base, de los cuales 8 (“building blocks”) son de base petroquímica: Etileno, Propileno, Benceno, Tolueno, p-Xileno, o-Xileno, Butadieno y Metano [9]. A partir de los cuales se producen 300 compuestos intermedios de los que se derivan alrededor de 30.000 productos finales y de consumo cuya existencia, así como la de los procesos de transformación para obtenerlos, era desconocida antes de la llegada del petróleo.

De esta manera la biomasa tiene que hacer frente a una gran pregunta ¿Se pueden llevar a cabo todas estas rutas químicas partiendo de la biomasa en vez de las rutas convencionales? La respuesta a esta pregunta aún no está clara, pero lo que sí es un hecho, es el descubrimiento de numerosos procesos que se llevan a cabo a partir de la biomasa y que en mayor o menor medida están en diferentes vías de desarrollo. De esta manera a partir de la biomasa se han podido obtener diversos tipos de productos, entre los que hay que destacar [10]:

- Alcoholes: Etanol, butanol y alcoholes superiores, y en menor medida metanol.
- Ácidos alifáticos.
- Glicerol.
- Acetona.
- Furanos y ácido levulínico.

Estos compuestos sirven de base para muchos otros, sin embargo, en la actualidad hay que destacar a uno de los anteriores compuestos con respecto a los otros, y este sería el **etanol**. Este compuesto o molécula está

dando lugar a numerosos estudios y procesos, convirtiéndolo en un candidato a compuesto químico base, ya que de él (como se verá en apartados posteriores) se pueden obtener numerosas moléculas base para la ingeniería química, como lo son el etileno y el butadieno. Pero al igual que los procesos a partir de biomasa, aquellos que parten del bioetanol aún están en vías de desarrollo, y requieren de muchos estudios y mejoras para considerarlos totalmente sostenibles con respecto a los convencionales. Esto hace que se abra un nuevo área o campo de estudio, que permite determinar si estos procesos a partir de materias primas “biosostenibles” son realmente sostenibles y si se deben de llevar a cabo a nivel industrial. Por todo ello se han llevado a cabo en los últimos estudios numerosos estudios que permitan diferentes vías para el correcto desarrollo de procesos que sean realmente sostenibles.

1.2.2 El Escalado Industrial y su problemática

Atendiendo a las definiciones y conceptos de Sostenibilidad y Química Verde que se han dado en los apartados anteriores, los investigadores, ingenieros y científicos de hoy en día se basan en todas esas premisas para el desarrollo de cualquier proceso. Sin embargo y a pesar de tener una gran cantidad de información (aunque algunas veces no se cuenta con ningún documento) sobre diferentes y diversos procesos químicos, estos requieren de una gran inversión y de grandes riesgos a la hora de ponerlos en marcha en la práctica. De ahí que en la última mitad de siglo en adelante se de gran importancia al desarrollo escalonado de todo proceso, con el fin de minimizar costes y riesgos en dicha evolución, desde el laboratorio hasta la escala industrial, pasando por los diferentes niveles de escalado que se pueden encontrar: Banco, piloto y semi-industrial.

El escalado no es más que otra metodología que intenta optimizar al máximo el paso del diseño conceptual de un proceso hasta su completo desarrollo y aprovechamiento a nivel industrial. Numerosos son los ejemplos del diseño escalonado de un proceso que ayuda a reducir costes y sobre todo riesgos en su investigación- Un claro ejemplo de ello es el desarrollo de una innovadora tecnología (en su momento) como lo es el proceso HPO (Hidroxilamina Fosfato-Oxima) o Stamicarbon por parte de DSM (Dutch State Mines), compañía de origen holandés dedicada a la extracción de carbón y que actualmente es una empresa dedicada al abastecimiento y desarrollo de productos químicos. Este es un claro ejemplo de cómo mediante una correcta ejecución en diferentes escalas desde los datos que se disponen en el laboratorio se puede llegar a conseguir un proceso innovador a nivel industrial.

Sin embargo, y teniendo que ver con lo que se va a estudiar en este proyecto se debe decir que el llevar a cabo un proceso de escalado, conlleva a lo largo de todo su recorrido una serie de decisiones fundamentales, y que principalmente se toman en las primeras etapas de este. Esas decisiones tienen que ver con aspectos relacionados con la ingeniería, la seguridad y la economía, y que recogen todo lo explicado en los apartados anteriores. Es decir, a pesar de ir con seguridad en el escalado de cualquier proceso químico, siempre se tendrá que afrontar la pregunta de: ¿Cuál es la ruta química que más me conviene desde el punto de vista de la sostenibilidad? A esta pregunta será la primera a la que se tendrá que enfrentar todo proceso de desarrollo y al análisis de las diferentes alternativas, teniendo en cuenta los anteriores principios y conceptos expuestos sobre sostenibilidad.

1.3 Metodologías y estudios de evaluación sostenible de Procesos Químicos

De esta manera y recogiendo la deducción realizada anteriormente, los investigadores en los últimos años han enfocado su interés, no solo en la manera más correcta en la que pasar de una idea innovadora a una idea implantada en la industria, sino a cuál, dentro de las numerosas posibilidades que me ofrece la ingeniería química a la hora de crear un nuevo producto o mejorar una existente, es la que más me conviene teniendo en cuenta los puntos de vista de la sostenibilidad y la química verde y respetuosa con el medio ambiente. Esto último es importante ya que cada uno de los pasos que se den en la investigación y desarrollo de un determinado proceso, por norma general, requieren de una importante inversión de dinero, por lo que es fundamental la elección y toma de decisiones de manera correcta.

Actualmente, hay una serie de metodologías o instrucciones que me permita determinar, de manera más o menos cualitativa (aunque en la mayoría de los casos es de manera cualitativa), si una nueva tecnología es una mejora en términos de sostenibilidad sobre una actual, o si entre varias alternativas se puede destacar una por

encima de resto en dichos términos. Por lo que aquí es donde entra en juego la necesidad de una herramienta o análisis que me permita una evaluación lo más exhaustiva posible, que proporcione cifras y resultados para la evaluación cuantitativa y cualitativa acerca de la sostenibilidad de un proceso químico de reacción.

En los últimos años se han desarrollado diferentes metodologías que intentan la comparación de los procesos químicos desde un punto de vista sostenible, y que sirva de base para el desarrollo de nuevos procesos y la evaluación de estos en diferentes etapas de su evolución. Como se verá en apartados posteriores, estos estudios van desde la realización de análisis del ciclo de vida del proceso completo, hasta la utilización de ciertos índices o parámetros mediante los cuales se pretende cuantificar el grado de sostenibilidad de un proceso. Estas últimas metodologías se basan fundamentalmente en el uso de unos factores o indicadores que intentan de manera cuantitativa evaluar los diferentes aspectos en los que se divide la sostenibilidad, sin embargo, debido a su amplia definición y a todos los aspectos que en ella pueden influir, estos análisis variarán dependiendo de los datos disponibles y del objetivo predominante, es decir, dentro las áreas contenidas dentro de la sostenibilidad, cuál de ellas predomina sobre el resto. El hecho de tener en cuenta tantos aspectos y que a la vez sea un método sencillo y fiable de usar, hace que dependiendo del tipo de datos con los que se trabaje, se planteen unos índices u otros. En este proyecto, y como se explicará en apartados posteriores, se centrará la atención en análisis llevados a cabo en etapas tempranas de desarrollo de los proyectos, dado que los datos con los que se trabaja hacen que este sea el periodo más eficiente donde se pueda llevar a cabo. Para ello se cuentan con numerosos trabajos y estudios realizados anteriormente, en donde se destacan los trabajos llevados a cabo por Sugiyama y Patel, los cuales centraron sus esfuerzos en llevar a cabo una metodología que intenta ayudar en la selección de las rutas químicas más sostenibles en las etapas tempranas de desarrollo de un proyecto. Estas metodologías se diferencian en varios aspectos que se definirán más tarde, pero servirán de base para el objetivo que se intenta llevar a cabo en este proyecto.

Otro punto importante que destacar es el momento en que se debe llevar a cabo dicho análisis. Habiendo visto los problemas que se pueden encontrar en todo desarrollo de un proceso ¿Cuándo se deberían utilizar estos análisis de sostenibilidad, es decir, en qué etapa sería más conveniente su utilización? Esta pregunta es de vital importancia dado que un correcto uso de estos análisis puede ayudar a no cometer errores en el planteamiento de un proceso y a considerar si el mismo puede ser interesante de cara al futuro o no, además de servir como punto o evaluación final del proceso completo. Como se verá en apartados posteriores, existen diferentes metodologías, algunas de ellas pensadas de manera general para aplicarse en cualquier etapa de desarrollo del proceso, sin embargo, algunas de ellas están específicamente diseñadas para llevarse a cabo en determinados momentos del desarrollo o investigación de un proceso químico, lo cual tal y como se ha visto, puede resultar interesante desde el punto de vista económico y de eficiencia en la búsqueda del mejor proceso o alternativa.

1.4 Objetivos y Alcance del Proyecto

Tras lo explicado en el capítulo anterior, queda clara la necesidad del desarrollo de una metodología lo más cuantitativa posible, para la valoración de la sostenibilidad de los diferentes procesos y rutas químicas en desarrollo, de forma que contemple de la forma más completa posible los diferentes aspectos que engloban la sostenibilidad.

Es de especial interés a la hora de valorar rutas en desarrollo, de forma que, en tanto que se destinan enormes fondos y recursos para desarrollar procesos y tecnologías que mejoran la sostenibilidad de la industria, se pueda en la fase temprana de desarrollo cuantificar la sostenibilidad de las diversas alternativas, y de esta forma tomar decisiones tempranas.

Basándose en los principios y conceptos definidos en el mismo, este trabajo va a desarrollar en diversos capítulos los estudios e investigaciones que se han realizado en relación con el mundo del diseño y la sostenibilidad de los nuevos procesos químicos.

1.4.1 Objetivos

A la vista de lo introducido en apartados anteriores se puede ver claramente como la sostenibilidad, sobre todo en la industria, es un tema que cobra cada día más importancia y está pasando de ser una mera cuestión de eficiencia, a convertirse en una tema relevante y necesario para el futuro. De esta manera este proyecto intenta dar algo de luz a este ámbito o campo mediante la realización de un **estudio de sostenibilidad**. Este estudio

tendrá como objetivo fundamental analizar varios procesos o rutas químicas (de carácter convencional y basados en bioetanol), de tal manera que se cubran todas las áreas de importancia que se han ido describiendo hasta ahora, y que todo proceso sostenible debe de tener en cuenta para considerarlo como tal: Social, económica y ambiental.

Para llevar a cabo dicho análisis o estudio, se pretende utilizar una **herramienta que permita aplicar una metodología de evaluación de la sostenibilidad**, siendo este el segundo objetivo de este proyecto: El desarrollo de una herramienta que permita la comparación y análisis sostenible de varias rutas o procesos químicos. Esta herramienta se hará de manera informática y con la ayuda de un software que permita manejar grandes cantidades de datos y que a la vez sea sencillo de utilizar y analizar, para ello se usará el software Excel. La herramienta tendrá como fin último la creación y cálculo de una serie de índices numéricos que permitan la comparación y estudio cuantitativo de la sostenibilidad de varios procesos químicos que están en diferentes vías de desarrollo hoy en día, y que se compararán con sus procesos convencionales equivalentes, permitiendo así, una mayor facilidad en la toma de decisiones en las etapas tempranas de desarrollo, a la que se deben enfrentar todos aquellos que quieran llevar a cabo el desarrollo o la implantación de un nuevo proceso, producto o mejora.

Por último, con este proyecto también se quiere dar luz, presentar y aclarar algunas las metodologías y estudios llevados a cabo en este ámbito, y que, a pesar de haberse convertido en fundamental, aún hay poca claridad en los resultados y el grado de avance de los estudios en cuanto a análisis de sostenibilidad.

1.4.2 Alcance

En este proyecto se planteará un análisis de sostenibilidad en el que se tendrán en cuenta factores económicos, de seguridad y salud y también medio ambientales. Dado que se tendrán que analizar varias rutas químicas, se explicarán cada una de ellas de manera general, aportando los valores necesarios para simular un estudio en etapas tempranas de desarrollo de estas: Conversiones, selectividades, diagramas de flujo básicos y propiedades físicas y químicas de los compuestos con los que se trabajará en dichos procesos. Estos datos serán aquellos que se obtendrían de laboratorio en aquellos procesos no desarrollados (tal y como pasaría en la realidad) y también los datos obtenidos de bibliografía en procesos convencionales. De esta manera, no se entrará en el diseño de los equipos que llevan a cabo las operaciones (ya que esto entraría en otra etapa de estudio fuera del objetivo de este proyecto). Además de los datos relativos a los procesos químicos a estudiar, también se necesitarán datos económicos y relacionados con las características físicas y químicas de los compuestos y sustancias que se manejarán en dichos procesos. Para obtener estos datos se usarán diferentes bases de datos, artículos, documentos, y softwares (como por ejemplo Aspen) que se han detallado en la bibliografía de este trabajo.

De esta manera se planteará la **herramienta de Excel**, la cual se irá completando con todos los datos de los que se dispongan en el proceso, pero sin entrar en la ingeniería de detalle de estos, ya que lo que se pretende buscar es una herramienta que permita la toma de decisiones en las primeras fases de desarrollo de los procesos.

Una vez creada la Excel y obtenidos los datos necesarios o que se tendrían a nivel de laboratorio, se llevaría a cabo un estudio de la sostenibilidad de los procesos convencionales comparándolos con sus respectivos procesos “bio” (basados en el bioetanol). Este estudio daría como resultado una serie de índices que mostrarán en mayor o menor medida cuál de los dos procesos (convencional y “bio”) es el más sostenible y qué área es en la que se podría mejorar. También se incluirán varios análisis de sensibilidad para ver cómo afectan los diferentes parámetros de los que depende la herramienta para dar sus resultados.

1.4.2.1 Estructura del proyecto

Es importante dejar claro la estructura del proyecto, para que el lector pueda seguir de manera apropiada las ideas que en él se intenta subrayar:

- 1) En la **Introducción** del proyecto se explica de manera más o menos detallada el término “**sostenibilidad**”, las diferentes acepciones y formas de entenderlo conforme ha ido pasando el tiempo.
- 2) Una vez visto los conceptos generales y la importancia de la sostenibilidad hoy en día, se procede a

explicar los **procesos químicos** que en este proyecto se evaluarán, resaltando la idea del bioetanol como compuesto químico base para la industria química.

- 3) **Metodología y Herramienta.** Una vez vistos los casos a evaluar se procede a explicar la metodología que se va a usar para dicho análisis, y la configuración de la herramienta conforme a ella.
- 4) **Resultados y análisis.** Una vez llevada a cabo la explicación de la herramienta y sus bases se procede al estudio en sí y el análisis de los resultados.

Por último, se han dejado un par de apartados en donde se detallan las conclusiones del proyecto y las posibles mejoras que se podrían realizar conforme a la herramienta desarrollada.

1.4.3 Antecedentes

Como se ha podido deducir de los apartados anteriores, la búsqueda de una alternativa a los compuestos petroquímicos como elementos base en la ingeniería química se está convirtiendo en una prioridad en los últimos años. Dentro de esta investigación, los estudios llevados a cabo por instituciones universitarias y de investigación son fundamentales para la evolución en dicho campo. Contribuyendo a este estudio se encuentra el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla, el cual ha propuesto en los últimos años la realización de una serie de proyectos o estudios de investigación interrelacionados y que se engloban dentro de la búsqueda de procesos que pretenden ser más sostenibles a los convencionales. Para ello se basan en la búsqueda de un nuevo componente base para la producción de los compuestos básicos en la industria química. Este compuesto base lo ocuparía **el etanol**.

De esta manera los primeros proyectos llevados a cabo se basan en el análisis técnico-económico de la producción de bioetanol y cuál de las vías actuales y en desarrollo es la más prometedora. Para ello se han estudiado dos aspectos en la vía de la producción de bioetanol, el primero de ellos estudiar el impacto ambiental de los procesos de producción del etanol limitando el alcance del estudio a las etapas de cultivo, transporte de materia prima y producción, sin entrar en el uso posterior que se le dé al bioetanol, centrándose en la emisión de gases de efecto invernadero, análisis WTT (Well-To-Tank) [11]. El segundo aspecto se refiere al análisis técnico-económico de las vías principales mediante las cuales se produce el bioetanol a partir de diferentes materias primas renovables, como puede ser la biomasa [12]. Estos dos estudios complementan un tercero, que al contrario que los anteriores, se centra en la posterior aplicación del bioetanol producido, estudiando de manera técnico-económica las diferentes vías de aprovechamiento del bioetanol producido [13]. Estos estudios aportan las bases y los conocimientos fundamentales para el proyecto que se está llevando a cabo, ya que antes de llevar a cabo un análisis de la sostenibilidad de las diferentes vías de aprovechamiento del etanol, conviene saber cuáles de los compuestos, posibles de obtener a partir de él, son técnica y económicamente viables, y cuál es la mejor vía para la obtención del bioetanol que los producirá. Como se comentará en apartados anteriores estos estudios serán fundamentales y cuyos datos servirán de punto de partida para el estudio que aquí se está llevando a cabo.

También hay que destacar que, en la mayoría de estos proyectos aparte del propio estudio en sí, se ha intentado proponer una herramienta o metodología que ayudará a llevar a cabo el análisis de una manera más sistemática y que permitiese un análisis de sensibilidad. Esto también sirve de ayuda a la herramienta que aquí se está llevando a cabo, ya que este proyecto intentará aplicar y ampliar la herramienta desarrollada en los anteriores proyectos. Todo esto se intentará llevar a cabo con la ayuda de los estudios de sostenibilidad más detallados llevados a cabo por autores como Patel y Sugiyama.

2 CASO DE ESTUDIO

El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra.

Claude Bernard

2.1 Procesos a Evaluar

La herramienta que se quiere diseñar a partir de estudios e investigaciones anteriores tiene como fin la comparación y el análisis de procesos de manera que se obtengan una serie de índices que permitan comparar el grado de sostenibilidad de los procesos que se están evaluando.

Dado que esta herramienta tiene como fin la comparación sostenible de procesos, convendría llevar a cabo el análisis de procesos que tengan una importante repercusión en el sector, de tal manera que los resultados obtenidos puedan analizarse de mejor manera dada la gran cantidad de información que se tiene de dichos procesos. Además ya que la herramienta se centra en etapas iniciales de desarrollo, se tendrían que buscar procesos químicos que estén en vías de estudio, es decir, productos químicos cuyos procesos están en estudio, ya sea para llevar a cabo a mejoras o para la creación y desarrollo de alternativas a los procesos de producción existentes.

Una vez aclarados y estudiados los motivos por los cuales los estudios de sostenibilidad son fundamentales sobre todo en etapas iniciales de desarrollo de procesos, hay que elegir que procesos se van a estudiar para llevar a cabo la comparación con la ayuda de la herramienta. Hoy en día existen multitud de procesos y materias primas que están en las distintas fases de desarrollo y que mediante las cuales se busca mejorar el impacto ambiental y la eficiencia de los procesos convencionales, a la vez que incrementar el beneficio económico y la seguridad intrínseca de los procesos. Sin embargo, de entre todos los tipos de compuestos utilizados en la ingeniería química, hay una molécula que está en auge hoy en día, y que puede suponer uno de los pilares fundamentales para la producción de numerosos productos que hoy en día suponen un problema debido a la falta de recursos o al impacto ambiental que generan, esta molécula fundamental es el **etanol** (del cual se hablará con más detalle en apartados posteriores). En base a esta molécula, y a sus perspectivas de futuro en cuanto a materia prima para la producción de otros compuestos químicos se refiere, se ha desarrollado todo este proyecto, el cual intenta crear y utilizar una herramienta de comparación y análisis en procesos en vías de desarrollo, y el etanol aporta la información y el interés necesario para ello.

La metodología que se pretende aplicar precisa de datos muy exhaustivos y completos de las rutas de producción que se van a evaluar, tanto las “verdes”, procedentes del etanol, como las convencionales, en general basadas en el aprovechamiento de los recursos fósiles o provenientes del petróleo. Es por esto por lo que una parte muy importante del trabajo ha consistido en la caracterización exhaustiva de estas rutas y la búsqueda de todos los datos necesitados para el análisis. Esta es la primare tarea llevada a cabo en el transcurso de este proyecto y que supone la búsqueda de gran cantidad de información que permitiera, al menos, el entendimiento de cada proceso o etapa llevada a cabo en la cadena de producción de estas moléculas seleccionas. Los productos o moléculas que se han evaluado han sido seleccionadas por varios motivos:

- ✓ Se ha tenido que hacer un estudio de las posibles alternativas o moléculas que se pueden obtener a partir del etanol, así como el grado de desarrollo de dichas alternativas a nivel industrial y de laboratorio. Esto se ha hecho con la ayuda de otros trabajos realizados anteriormente, en donde se hacen tantos estudios de mercado, como análisis de viabilidad y tecnologías disponibles para el desarrollo e implantación de dichos procesos. Esto dio como resultado una lista de compuestos a partir de bioetanol, los cuales hay que destacar que ya son obtenidos por alguna vía convencional a nivel industrial, y que servirán de partida para la comparación que se quiere llevar a cabo.
- ✓ Se ha realizado un estudio de mercado a nivel de producciones globales y estudio general de mercado, en el que se observa la venta y compra en el mercado global de las moléculas comentadas en el

apartado anterior. Gracias a este estudio se puede observar cuan de influyente es el proceso a nivel industrial y cuáles son los riesgos de mercado, así como las posibilidades de crecimiento y desarrollo en el futuro, no solo tecnológicamente, sino en cuanto a eficiencia y gestión medioambiental y referente a la seguridad.

- ✓ Se estudian también las tecnologías actuales para cada uno de los procesos propuestos y entre ellos se pueden diferenciar distintos niveles de desarrollo, clasificando los procesos en varias categorías: Industrial, desarrollo e investigación.

Al tener en cuenta estos tres puntos, se han seleccionado tres moléculas o compuestos representativos de cada uno de los grupos de procesos anteriormente mencionados (desarrollo industrial, periodo de desarrollo y en fase de investigación): Etileno, butadieno y butanol. En las tablas, obtenidas del trabajo *Herramienta para la comparación técnico-económica de diferentes vías de producción de bioproductos a partir de bioetanol* (desarrollado por Ramón Moreno Sanabria [13]), se detalla y resume gran parte del estudio de dichas rutas químicas (Tabla 1 y Tabla 2).

Productos	Grado de desarrollo	Producción (mt/año)	Crecimiento (%)	Volumen de mercado (mt/año)
Acetaldehído	Desarrollo	1,3	1,5	0,0195
Butadieno	Investigación	10	3,9	0,39
Dietileter	Investigación	-	-	0
Etanoato de etilo	Industrial	3,5	4,5	0,1575
Etileno	Industrial	167	4,5	7,515
Isobutileno	Investigación	10	-	0
Lactato de etilo	Desarrollo	0,016	-	0
N-butanol	Desarrollo	3,7	4	0,148
Productos	Complejidad	Rendimiento proceso (%)	Rendimiento estequiométrico (%)	Aplicaciones
Acetaldehído	2	88,75	95,7	2
Butadieno	3	61,55	76,1	2
Dietileter	2	61,1	80,4	1
Etanoato de etilo	5	65,73	95,7	6
Etileno	2	96	60,9	1
Isobutileno	-	83	60,9	4
Lactato de etilo	3	81,1	86,8	4
N-butanol	3	92	80,4	4

Tabla 2.1: Datos referentes a la situación tecnológica y de desarrollo de los productos a partir de etanol.

Fuente: Ramón Moreno, 2016, pg. 26 [13].

Industrial	Etileno (68)	Etanoato de etilo (59)	-
Desarrollo	N-butanol (63)	Acetaldehído (60)	Lactato de etilo (48)
Investigación	Butadieno (47)	Dietiléter (43)	Isobutileno (29)

Tabla 2.2: Resultados del estudio económico y tecnológico de los diferentes procesos. Los valores dentro de los paréntesis indican el valor cuantitativo calculado por el autor para cada proceso dentro del grupo de desarrollo. Fuente: Ramón Moreno Sanabria, 2016, pg. 26 [13].

Estas tres moléculas serán la base de partida para la creación de la herramienta final, objetivo del proyecto y trabajo expuesto aquí, además permite emplear dicha herramienta en un ejemplo de proceso en diferentes etapas de desarrollo de este. Para comenzar con esta tarea, primeramente, se ha tenido que estudiar más en profundidad cada uno de estos procesos para entender cada una de sus etapas, a fin de conseguir los datos necesarios que la herramienta necesitará para la comparación de los procesos convencionales con aquellos basados en el bioetanol. Esto hace que se tengan que estudiar a fondo seis tipos de procesos diferentes, los cuales se compararan por parejas (**bioetanol vs convencional**) y cuyos resultados serán el motivo de análisis en este proyecto:

- **Butadieno** a partir de etanol: Entre la información recopilada se obtuvieron estudios de laboratorio sobre la conversión de etanol a butadieno y proyectos de diseños de plantas. Sin embargo, no se encontró ninguna información sobre plantas operativas a nivel industrial, en la actualidad, de butadieno a partir de etanol ya que se puede considerar que está en fase de investigación y desarrollo. En el proceso considerado para la conversión a butadieno, esta se llevaba a cabo en dos pasos: una deshidrogenización del etanol, con una separación de este hidrógeno, y una posterior conversión de esta corriente a butadieno, separando el producto posteriormente mediante destilación. Se llevo a cabo un estudio de las principales aplicaciones del butadieno, entre las que se encuentra la fabricación de cauchos sintéticos, pero también es utilizado para la producción de resinas, un intermediario del nylon (adiponitrilo) y neopreno. Por lo tanto, las industrias en las que está presente son la de los materiales y la textil, aunque en unas aplicaciones de gran importancia.
- **Etileno** a partir de etanol: El etileno es un gas, en condiciones normales, y también el alqueno más simple que existe, siendo el compuesto orgánico con mayor producción a nivel mundial, pues es el precursor del polietileno, plástico altamente utilizado. La inmensa mayoría se produce en la industria petroquímica a partir de craqueo de naftas. Este caso es el que está más desarrollado en la actualidad, habiéndose encontrado información muy variada sobre el proceso, desde estudios de laboratorios a diferentes plantas que operan a escala industrial, pasando por el resto de los niveles de desarrollo.
- **Butanol** a partir de etanol: El n-butanol es un alcohol primario normalmente utilizado como precursor del butilacetato (saborizante y solvente industrial), aunque en algunos países también es directamente utilizado como saborizante. Es un petroquímico, obtenido normalmente a partir del propileno. Es un proceso que se encuentra en un grado de desarrollo bastante avanzado, existiendo diversos estudios de laboratorio, patentes de diseños de plantas e incluso una planta que se planificó para que estuviera en marcha a lo largo de 2016 [13]. Por lo tanto, se puede considerar a este proceso en fase de desarrollo. El principal uso del n-butanol es el de precursor de butil acrilato, butilacetato, dibutil ftalato, dibutil sebacato y otros butil ésteres. Aunque también es utilizado para la fabricación de fármacos, pinturas, herbicidas, plásticos y como solvente. Los campos de aplicaciones en los que está presente se resumen principalmente en la industria farmacéutica, la química, de los materiales y combustibles.

En los siguientes apartados se verá con mayor detalle cada uno de los procesos y se mostrarán los datos necesarios de los mismos que ayudarán a la comparación de estos con sus procesos convencionales.

2.1.1 Etileno

El etileno o eteno es un compuesto químico orgánico formado por dos átomos de carbono enlazados mediante un doble enlace y cuya fórmula química es $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Es uno de los productos químicos más importantes de la industria química, siendo el compuesto orgánico más utilizado en todo el mundo. En condiciones normales se encuentra en estado gaseoso, es altamente inflamable e incoloro, y en presencia de luz reacciona violentamente con oxidantes.

2.1.1.1 Usos y Aplicaciones

En 2014, se estimó que la demanda mundial de etileno era de más de 167 millones de toneladas por año, con un incremento anual aproximado del 3.5%. Uno de los usos más importantes del etileno es la producción de cloruro de polivinilo (PVC). De esta manera el mayor consumo (aproximadamente el 78%) es para la producción de plásticos, bien directamente para polietileno (PE), bien como materia prima para monómeros del PVC, poliacetato de vinilo (PAV) y poliestireno y también como copolímero para cauchos. Actualmente, PVC sirve a más del 70% del mercado de la construcción. Esto incluye plásticos, tuberías y accesorios dominantes, viudas, revestimientos, cubiertas y vallas. Además, el PVC sirve al 60% del mercado de plásticos de alambres y cables y al 25% del mercado de recubrimientos.

El puesto siguiente, en cuanto a consumo de etileno, corresponde al óxido de etileno que es materia intermediaria para etilenglicol y para poliéteres disolventes y tensoactivos. Los puestos siguientes en lo que corresponde a consumo, son el etanol y el acetaldehído que son intermediarios para importantes síntesis industriales, sobre todo en las ramas del ácido acético.

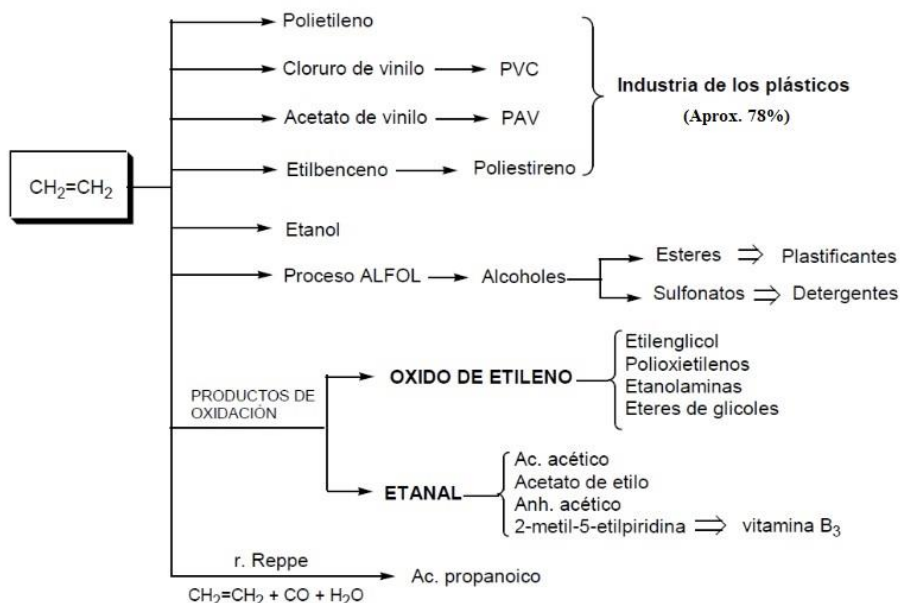


Figura 2.1: Vías de aprovechamiento y utilización del etileno.

Se pronostica que la demanda mundial de etileno crecerá más rápido que las tasas promedio de crecimiento del PIB mundial en los próximos cinco años. Las regiones más importantes en términos de crecimiento son India (alrededor del 11% anual promedio), la CEI (Comunidad de Estados Independientes) y los Estados Bálticos (alrededor del 8% anual promedio), los Estados Unidos (alrededor del 5,8% anual promedio), China (alrededor del 5,6% anual promedio), y Medio Oriente (2,5% anual promedio). Estas cinco regiones representan el 89% del crecimiento en volumen entre 2016 y 2021. Se espera que Europa occidental y Japón consuman menos etileno en los próximos cinco años, ya que sus mercados regionales están maduros y su producción se basa en materias primas menos económicas (nafta con compuestos muy pesados), lo que hace cada vez más difícil competir en el mercado global de exportación de derivados de etileno [14].

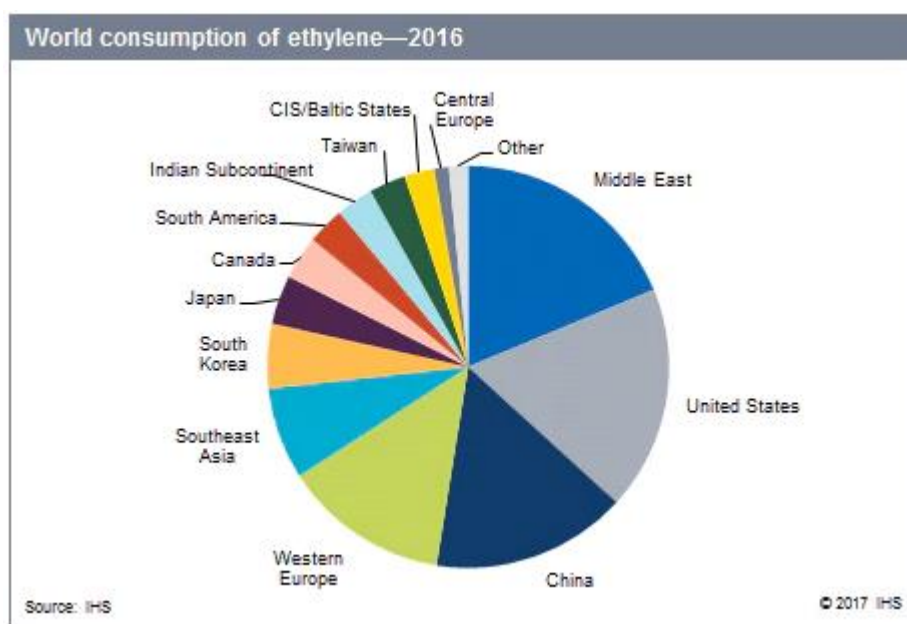


Figura 2.2: Reparto del consumo mundial de etileno en 2016. Fuente: IHS Markit [14].

Se espera que el consumo de etileno crezca en un 3–4% por año durante los próximos años hasta 2021. Por otro lado, se espera que los principales productores de etileno a nivel mundial sigan siendo EE. UU. y China.

2.1.1.2 Ruta Convencional

El craqueo térmico con vapor de hidrocarburos se produce en reactores tubulares en ausencia de catalizador a temperaturas por encima de los 750°C, según reacciones de deshidrogenación y de fisión beta, todas ellas endotérmicas. Con alimentaciones ligeras la deshidrogenación es preponderante; con alimentaciones pesadas las reacciones preponderantes son las de fisión, adquiriendo especial importancia las reacciones de condensación de olefinas y moléculas con dobles enlaces conjugados que, mediante sucesivas deshidrogenaciones, dan lugar a la indeseable formación de coque.

La corriente saliente del horno se enfría y destila en una columna de fraccionamiento, en la que se separan los gases olefinicos de las gasolinas de pirólisis, y aquellos se comprimen, se secan y se les elimina el CO₂ que llevan consigo, sometiéndoles a una serie de destilaciones sucesivas, primero a bajas temperaturas y luego a altas temperaturas.

2.1.1.2.1 Materia prima

Para conseguir la gran demanda de etileno que se requiere a nivel mundial se tiene que recurrir fundamentalmente a fuentes petrolíferas, sin embargo, la diferencia con respecto a otros productos químicos radica en el hecho de que comercialmente existen 21 vías mediante las cuales se obtiene el etileno (además de la que están en desarrollo). De entre todas las vías y materias primas empleadas para la producción de etileno, las que más destacan son las que se basan en la deshidrogenación del etano, el craqueo de nafta o el gasóleo o bien mediante una mezcla de ellos.

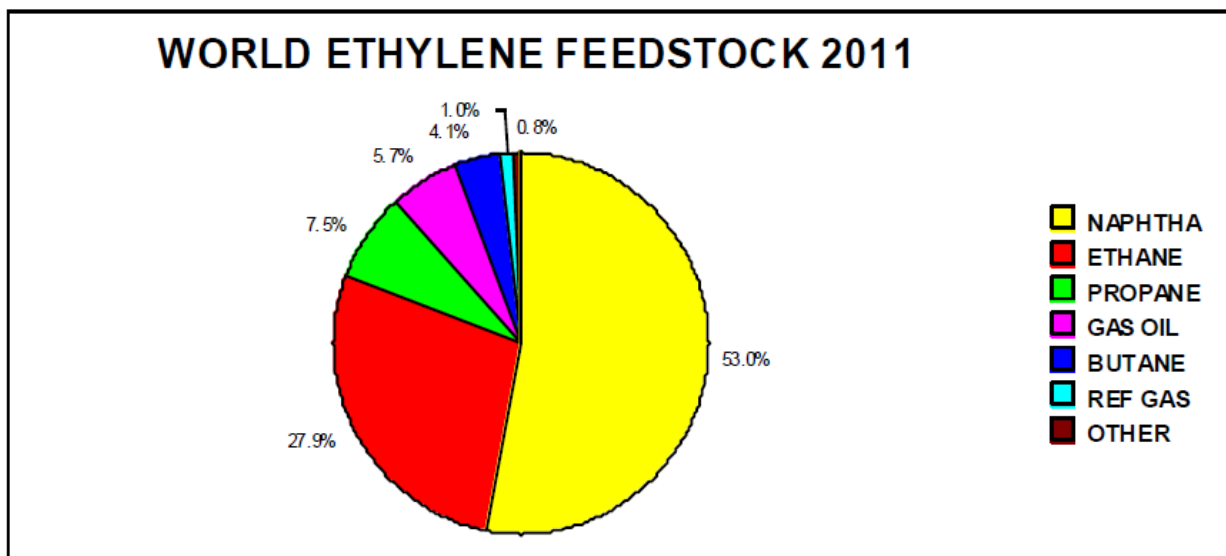


Figura 2.3: Distribución mundial en cuanto a fuentes o materias primas utilizadas para la producción de etileno a partir del craqueo de estas. Fuente: Pagina Web, <http://www.duncanseddon.com>.

A nivel mundial el etileno se produce principalmente a partir de naftas (más del 50%), siendo Europa y Asia los principales productores que se basan en dicha materia prima. Entre los motivos de su uso se encuentra principalmente su facilidad de trabajo y manejo (transporte y almacenamiento), y una tecnología totalmente asentada y probada. Por otro lado, el etano (el segundo en cuanto a uso a nivel mundial), se utiliza principalmente en aquellas regiones productoras de gas natural, como lo son Norteamérica y Medio Oriente.

2.1.1.2.2 Descripción del proceso

Las unidades principales del proceso son prácticamente las mismas en cualquiera de las alimentaciones comentadas anteriormente, sin embargo, un análisis del proceso de producción mediante nafta ayuda a hacerse

un esquema general en donde se diferencian una serie de pasos comunes o generales [15]: pirólisis, fraccionamiento primario, compresión, fraccionamiento criogénico y fraccionamiento a alta temperatura. Además, pueden existir otras unidades complementarias como la de hidrodesulfuración del gasoil (si se emplea como alimentación), las de separación de BTX (benceno, tolueno y xileno), etc.

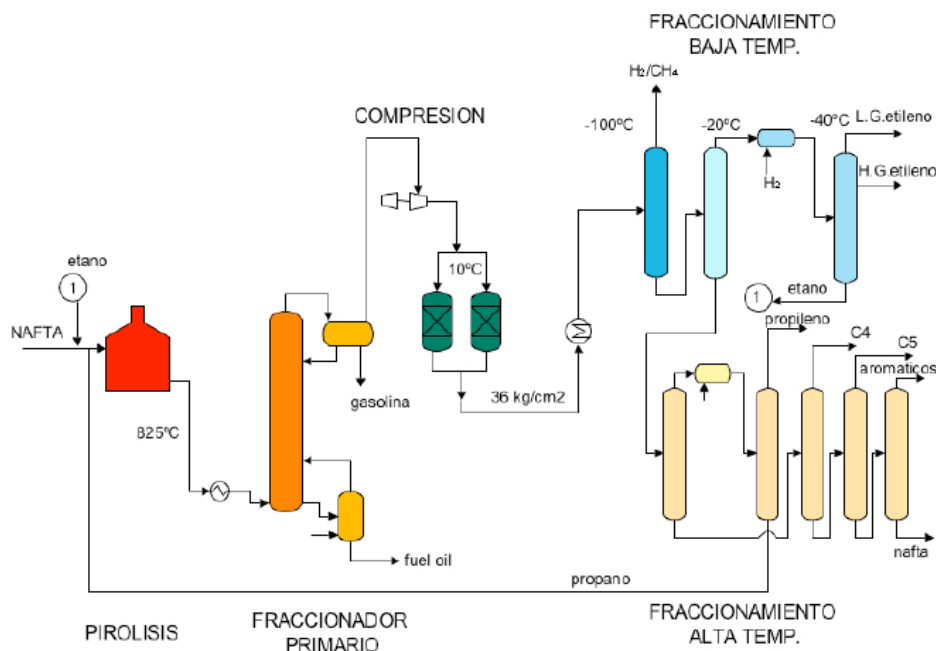


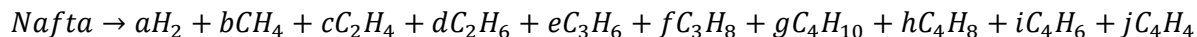
Figura 2.4: Esquema básico de una planta de producción de etileno a partir de nafta. Fuente: Pagina web, studylib.es/doc/tema-5.-etileno--propileno-y-derivados.

1) Pirólisis. La alimentación se precalienta y vaporiza parcialmente en la sección de convención del horno, inyectándole seguidamente vapor recalentado, con lo que se completa la vaporización, y se la introduce en la zona convectiva del horno para recalentar la mezcla antes de entrar en la zona de radiación en la que tienen lugar de forma consecutiva y simultánea las reacciones comentadas.

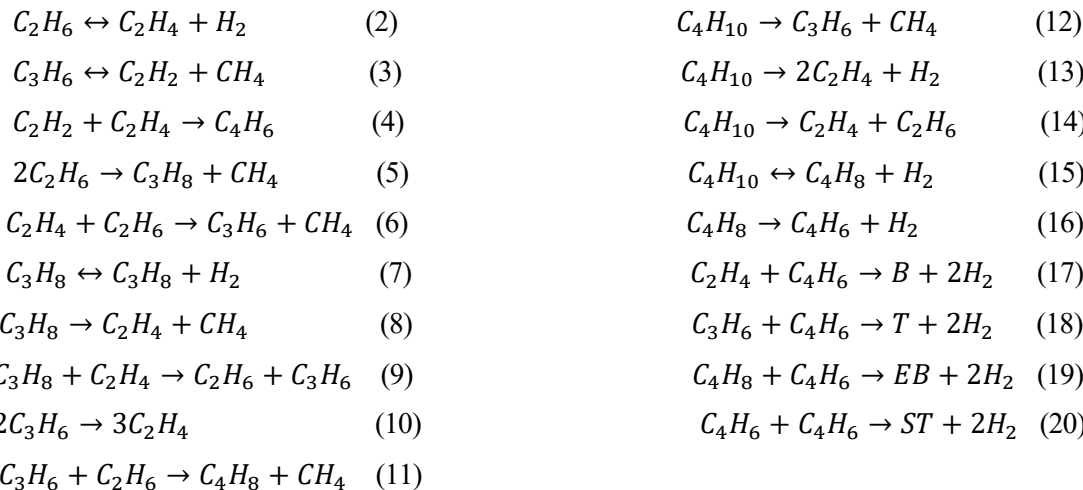
Como la capacidad del horno es limitada, deben disponerse varios en paralelo; uno de ellos diferente para pirolizar el etano y el propano separados en las unidades de fraccionamiento de colas, que se reciclan. La diferencia consiste en que los hidrocarburos ligeros requieren menor tiempo de residencia, menores temperaturas y menor relación vapor de agua/HC que las naftas.

En lo que se refiere a las reacciones que se llevan a cabo, se han desarrollado varios modelos, sin embargo, el modelado del horno de craqueo de nafta es extremadamente difícil. Esto es debido principalmente a que la materia prima de nafta consiste en una gran cantidad de componentes de hidrocarburos que van desde C_5 a C_{10} en general. También se producen numerosas reacciones de craqueo térmico con un mecanismo complejo en el tubo del reactor con deposición transitoria de carbono [16]. Esto hace que sea difícil encontrar un único mecanismo de reacción, sin embargo, algunos autores como Kumar y Kunzru [17], y también Gao et al. [18], propusieron un modelo con una reacción principal y entre 19 y 21 reacciones secundarias, respectivamente. Estos modelos se diferencian en el tipo de nafta usada como materia prima, pero dada su simplicidad y buenos resultados desde el punto de la cinética de la reacción han servido como un buen modelo para operaciones de producción de etileno mediante pirólisis de nafta y diversos estudios de ingeniería química relacionada con ese tema. Más abajo se muestran las reacciones propuestas por Gao et al. para una pirólisis de nafta, variando los valores de los coeficientes de la reacción primaria en función de la composición de la nafta alimentada:

Reacción Primaria



Reacciones Secundarias



Siendo T, B, EB y ST las abreviaciones de Tolueno, Benceno, Etilbenceno y Estireno, respectivamente.

El gas saliente del horno de pirólisis debe enfriarse rápidamente en una caldera de recuperación de calor (en la que se genera vapor de muy alta presión) y, a continuación, se termina su enfriamiento hasta los 350-400°C mediante mezcla con la corriente de fondo del fraccionador principal previamente enfriado en un refrigerante, con aire o con agua de refrigeración.

2) Fraccionamiento primario. En una columna de destilación atmosférica se rectifica la corriente saliente del horno de pirólisis, separándose por fondo un gasoil o fuel oil de pirólisis negro, rico en olefinas, que suele quemarse como combustible en el horno. En el condensador de cabeza se separa el agua y una nafta que, por contener gran cantidad de olefinas y aromáticos tiene un buen número de octano, y recibe el nombre de gasolina de pirólisis. Sin embargo, debe ser estabilizada mediante tratamiento con hidrógeno para que no polimerice, es decir, para que no forme “gomas”. Los gases salen como incondensables.

3) Compresión. El gas craqueado se comprime hasta unos 40 kg/cm² en un compresor con 4 ó 5 etapas, con refrigeración intermedia, para evitar la polimerización de las olefinas. En los refrigerantes intermedios condensa el agua junto con naftas ligeras, que se unen a la gasolina de pirólisis separada en el fraccionador primario. Generalmente a la salida de la tercera etapa el gas se lava con una solución de hidróxido sódico para eliminar el H₂S y el CO₂ que lleva consigo. Al final de la última etapa el gas se seca mediante alúmina activada o tamices moleculares, que también retienen el CO₂ residual, de modo que su punto de rocío sea inferior a -100°C.

4) Fraccionamiento a baja temperatura. El gas seco se enfría y se introduce en la desmetanizadora, en la que se separa el hidrógeno, el CO y el metano. El condensador de esta columna es el punto más frío del sistema, utilizándose como líquido refrigerante etileno de un circuito auxiliar. La separación de metano en esta columna debe ser lo más completa posible, pues todo el metano retenido en la corriente de fondo impurificará al etileno producto. Por otra parte, no debe escapar etileno con el metano e hidrógeno.

Normalmente el CO y el hidrógeno se introducen en un reactor de metanización y el metano producido, junto con el separado en la columna se emplea como fuel gas.

La corriente de fondo de la desmetanizadora pasa a la desetanizadora, en la que se separa la corriente C2 por cabeza, que seguidamente pasa al convertidor de acetileno, en el que este hidrocarburo se hidrogena selectivamente a etileno, debiendo desaparecer casi por completo pues su presencia en el etileno producto final es muy peligrosa. El gas saliente del convertidor de acetileno se enfría, devolviendo los condensados a ala

desmetanizadora. La fracción no condensada pasa al splitter de C2, del que se obtiene por fondo etano, que se recicla a pirólisis, y por cabeza etileno impurificado con restos de metano (“low grade”). El etileno de alta pureza se obtiene en una extracción lateral superior.

5) Fraccionamiento a alta temperatura. La corriente de fondo de la desmetanizadora pasa a la despropanizadora, en la que se separan por cabeza los C3. Los más pesados se separan seguidamente en fracción C4 y en una segunda gasolina de pirólisis que lleva consigo los C5 y superiores. En algunos casos también se recupera la fracción C5.

La fracción C3 pasa a otro reactor de hidrogenación selectiva para eliminar el metilacetileno. A la salida la fracción C3 pasa al splitter del que se obtiene por cabeza el propileno y por cola el propano, que se recicla al horno de pirólisis junto con el etano. De la fracción C4 se separa el butadieno y los butenos y de las gasolinas de pirólisis se separan los BTX.

Las proporciones en que aparecen los distintos productos de la pirólisis en el gas saliente del horno son distintas según sea la naturaleza y el intervalo de destilación de la alimentación. De ahí que para las composiciones de salida del reactor se hayan utilizado los datos obtenidos de experiencias en plantas de producción y que se reflejan en la bibliografía.

2.1.1.3 Bioetanol

La deshidratación catalítica de etanol es una ruta alternativa para la producción de etileno. El primer informe sobre la deshidratación catalítica de etanol a etileno se publicó en la literatura en 1797 [19]. Sin embargo, la primera planta comercial no se inició hasta principios del siglo XX. En la industria, la deshidratación del alcohol se produce principalmente en la fase de vapor de sistemas de dos catalizadores como, por ejemplo, ácido fosfórico soportado y alúmina activada. La mayoría de las tecnologías antiguas usaban ácido fosfórico mientras que la alúmina activada se volvió predominante más tarde [20].

2.1.1.3.1 Descripción del proceso

La deshidratación del etanol es una reacción endotérmica (que requiere 1632 J/g o 390 cal/g de etileno formado). Por lo tanto, se requieren temperaturas de operación que garanticen el aporte necesario de energía, sin que se produzca la degradación de los compuestos o los materiales soportes con ellas.

Debido a esto, uno de los principales problemas de esta ruta es la alta temperatura que necesita el reactor para que se produzca la reacción de formación del etileno, lo que encarece los equipos y el coste de operación de la planta. Por eso se han empezado a investigar modificaciones en diversos catalizadores como alúminas, metales de transición, silicoaluminofosfato (SAPO), catalizador de zeolita HZSM-5, y catalizadores heteropoliácidos. A pesar de que las modificaciones en estos catalizadores han mostrado mejores rendimientos y temperaturas más bajas de reacción, la mayoría de ellos no se encuentra aún disponible para su utilización a escala industrial. Un ejemplo de catalizador industrial sería el catalizador comercial Syndol® Dehydration Catalysts. Syndol es un catalizador basado en MgO-Al₂O₃/SiO₂

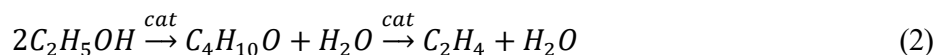
El proceso de producción del etileno a partir del etanol puede variar dependiendo de si la reacción se llevará a cabo en fase líquida o gas, y también dependiendo del reactor y catalizador usado para llevar a cabo el proceso, sin embargo, se pueden diferenciar una serie de pasos o etapas comunes entre todas las posibilidades:

- 1) Una zona de preparación de la materia prima, dado que el alcohol debe acondicionarse (eliminar impurezas).
- 2) Una zona de reacción, donde se lleva a cabo el paso de etanol a etileno. Se trata de una reacción química en la que se distinguen una reacción principal y muchas reacciones secundarias, y en la que, como se demuestra en la bibliografía y datos experimentales, se suele obtener una gran selectividad hacia la producción de etileno [21] [22].
- 3) Por último, se diferencia una zona de separación y recuperación del calor, dado que la selectividad hacia el etileno y la conversión son muy altas, este conjunto de procesos de separación se encamina más a la eliminación de impurezas que a la separación de componentes.

Una parte fundamental de este proceso, así como en la mayoría de los procesos de la industria química, es

el reactor. En este proceso se puede trabajar con reactores isotermos o adiabáticos, sin embargo, los reactores isotermos requieren de complejos sistemas de calefacción que hacen que el coste de inversión sea bastante más elevado que cuando se trabaja con reactores adiabáticos, además estos permiten trabajar con temperaturas más altas y conseguir conversiones y selectividades mayores. Los reactores utilizados en la industria suelen ser los reactores adiabáticos de lecho fijo de matriz tubular con baja velocidad espacial horaria de líquido (0.3-0.6 h). La temperatura de reacción es relativamente alta (350-450 °C), lo que resulta en un alto consumo de energía y baja utilización de la capacidad del equipo. A temperaturas entre 150-300°C aumenta la formación de compuestos secundarios como el dietiléter, mientras que a temperaturas superiores a los 500°C provoca que el aumento en la producción de compuestos como el acetaldehído. Las presiones pueden variar dependiendo de la empresa o planta que lleve a cabo el proceso y del tipo de catalizador que se use en la misma, pudiendo variar desde los 1,4bar hasta los 24bar de presión. La presión debe ser lo suficientemente alta como para que el etanol circule por el lecho y baja para que no se disminuya la selectividad y la conversión.

El aporte de calor al sistema puede variar dependiendo del tipo de reactor, en el caso de los isotermos se usaría un circuito de calefacción en el interior del reactor, sin embargo, en el adiabático se utiliza un corriente de vapor a la entrada (que permita aportar el calor y reducir el gradiente de temperaturas) a la vez que se usa un sistema de entrada y salida del reactor hacia un horno que permite aportar el calor necesario para la reacción en las etapas intermedias. Las reacciones principales que se llevan a cabo en este reactor son:



Como se puede observar la formación del dietiléter puede revertirse para conseguir para producir más etileno, esto hace que el tiempo de contacto o residencia sea un parámetro fundamental en la reacción. Las temperaturas más altas cambian la reacción hacia la producción de acetaldehído, mientras que las temperaturas más bajas dan como resultado la producción de éter dietílico [23]. Por lo tanto, un correcto control de la temperatura asegura excelentes valores de conversión y selectividad.

2.1.2 Butadieno

El butadieno existe en dos formas principalmente, las cuales son 1-3 butadieno $CH_2=CH-CH=CH_2$ ó 1-2 butadieno $CH_2=C=CH-CH_3$. El 1-3 butadieno existe en equilibrio entre el cis- y el trans-isómero, siendo la configuración trans- mucho más estable y predominante, entre un 93 y un 95% a temperatura ambiente.

2.1.2.1 Usos y Aplicaciones

El mayor uso individual para butadieno es en la producción de elastómeros sintéticos que incluyen caucho de estireno-butadieno (SBR) y caucho de polibutadieno, que se consumen en la fabricación de neumáticos. Otras aplicaciones de elastómeros incluyen mangueras de caucho de nitrilo, correas mecánicas, respaldo de alfombra, calzado y productos de neopreno. El butadieno también se copolimeriza en plásticos, siendo el mayor volumen las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que se usan en diversas aplicaciones.

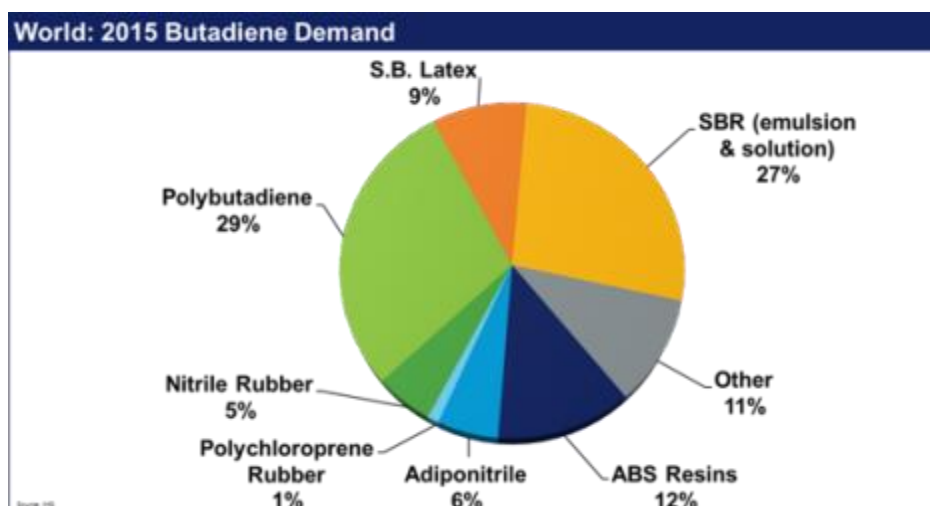


Figura 2.5: Usos finales a los que se dedica el butadieno producido. Fuente: IHS Chemical.

La producción global de Butadieno se ha visto incrementada en más de un 20% desde 2011, siendo más del 50% de la capacidad de producción mundial procedente de Asia. Alrededor de una cuarta parte de la producción mundial se encuentra en china, la cual continúa creciendo. La producción actual de butadieno se sitúa cerca de los 19 millones de toneladas al año, y a pesar de que la producción aumenta cada año, se espera que la demanda global de butadieno crezca a una tasa anual promedio de alrededor del 2% durante 2017-22, algo superior a la tasa de crecimiento en la producción. La fabricación de resina ABS es la aplicación de butadieno de más rápido crecimiento en poco más del 4% anual y representa aproximadamente el 27% del crecimiento total del volumen. Se pronostica que la fabricación de elastómeros crecerá a una tasa más lenta de aproximadamente 2% por año, pero representará el 61% del crecimiento del volumen de butadieno en los próximos cinco años.

En las regiones donde los mercados emergentes todavía están en desarrollo, como Oriente Medio y Asia, el crecimiento de la demanda será importante. El continuo crecimiento económico y de la demanda en China asegurará la posición del país como el mayor productor y consumidor mundial de butadieno. En los mercados más maduros de América del Norte, Europa Occidental y Japón, el crecimiento será mucho más lento o incluso disminuirá durante el período anteriormente comentado.

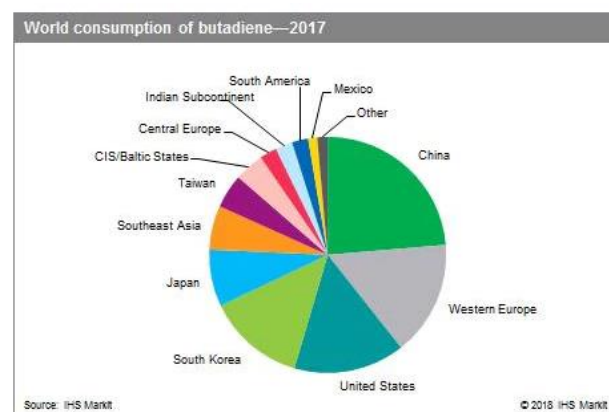
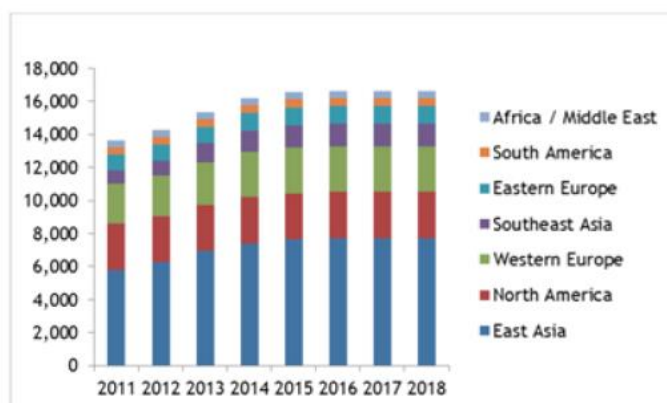


Figura 2.6: Consumos mundiales de butadieno a lo largo de los años comprendidos entre 2011-2018 y esquema detallado del reparto de consumo mundial en el año 2017. Fuente: IHS Markit [24].

2.1.2.2 Ruta Convencional

Los procesos químicos modernos de obtención del butadieno se basan principalmente en el uso de ciertas fracciones originadas en el refinado del petróleo o de gases naturales y de refinerías. Actualmente hay dos vías principales de obtención de butadieno en el mundo: la destilación extractiva de la corriente cruda de C4 producida como coproducto de la producción de etileno, y la producción "a propósito" por deshidrogenación de n-butano o n-butenos.

- **Aislamiento de las fracciones C4 de craqueo con vapor.** Se trata de un proceso que inicialmente abundaba en zonas de Europa occidental y Japón, sin embargo, con el paso de los años se ha ido haciendo más común y abundante la disociación de naftas y gasoil en EE.UU. (la cual se basaba principalmente en la disociación del gas natural y gases de refinería). La clave en este proceso estará en la correcta y eficiente separación de los C4 de la corriente de alimentación, esto solo se podrá realizar con destilaciones extractivas que pueden ser de dos maneras: químicas y físicas. Otro punto importante es que dependiendo de la alimentación al reactor de pirólisis (concentraciones de etano, propano, butano, nafta y gasoil), se producirá una corriente (a unos 790-830°C) con unas características u otras, que será enfriada rápidamente y será llevada a otra parte de la planta donde se separarán los productos de interés, entre ellos el butadieno.
- **Deshidrogenación y oxideshidrogenación de n-butano y n-butenos.** Los productos empleados para deshidrogenación pura o deshidrogenación en presencia de oxígeno son las mezclas de butano y buteno procedente del gas natural y gas de refinerías. La deshidrogenación implica un proceso endotérmico, asociado a un enorme consumo de energía. Para conseguir que las transformaciones sean económicas, se tienen que emplear temperaturas muy elevadas (entre 500-700°C dependiendo de si se trabaja con butano o buteno) y además emplear catalizadores selectivos y tener tiempo de residencia muy cortos. Es por esto por lo que se pueden encontrar diversas variaciones del proceso a lo largo del tiempo en las que se ha intentado mejorar la acción del catalizador, así como tener unas condiciones de operación menos extremas.

El proceso a partir de corrientes de craqueo con vapor representa aproximadamente el 90% de la producción mundial de butadieno del mundo, de ahí que el interés de este proyecto se centre en este tipo de proceso como representante principal en la producción de butadieno mediante vías convencionales. Debido a la cercanía de los puntos de ebullición de los componentes que se quieren separar, la destilación simple aparece como una vía poco eficiente, de ahí que el proceso principal sea una destilación extractiva, y será en este punto donde los procesos anteriormente mencionados varíen.

2.1.2.2.1 Materias primas

Al igual que pasa con la producción convencional de etileno, el butadieno puede tener gran cantidad de tipos de materias primas de origen petroquímico, sin embargo, y dado que su principal producción se basa en su extracción de las corrientes provenientes del steam cracking de la nafta o de la deshidrogenación del etano, se podría decir que sus principales materias primas son iguales a las que nos podemos encontrar en el etileno, siendo el etano y la nafta las más usadas. Sin embargo, hay que destacar que algunos autores prefieren tomar como base de partida del proceso de producción del butadieno un corriente diferente a las anteriormente mencionadas, y a la que se denomina butadieno crudo. El butadieno crudo no es más que la fracción de C3 y C5 que se produce en las primeras fases de separación del etileno y que recorre un camino distinto del primero en el tren de separación.

Las plantas de olefinas generalmente producen corrientes de butadieno crudas que contienen muy pocos componentes C3 y C5, como se muestra en el análisis que se encuentra en la Tabla 2.3 (ejemplo de una composición de una corriente de butadieno crudo). Esta tabla además permite hacer una idea de cuanto puede variar la composición de la corriente atendiendo a las condiciones y al tipo de materia prima que se utilice para su producción. La composición de la corriente de butadieno en bruto también se puede alterar mediante la mezcla de reciclado de diversas corrientes de producto. Por ejemplo, cuando las corrientes de butadieno terminadas (más del 99% en peso) no cumplen las especificaciones comerciales, a menudo se combinan con corrientes de butadieno crudo para recuperar el butadieno. En esta situación, la secuencia resultante puede no caer en el rango de mostrado en la tabla.

Debido a la naturaleza global de la producción de butadieno y sus diversas aplicaciones, la oferta de este

producto se ve afectada por diversas dinámicas, incluidos los cambios en la producción de etileno, las fluctuaciones en los mercados de energía y los ciclos económicos generales.

Component	Crude Butadiene Vol %	Example Range
C3 & Lighter	0.40	0.01-1.00
i-Butane	1.00	0.50-18.00
n-Butane	5.00	3.00-33.00
Butene-2 (Cis)	4.05	2.50-10.00
Butene-2 (Trans)	5.45	3.50-12.00
Butene-1	14.88	7.00-17.00
i-Butylene	22.50	12.00-27.00
1,2-Butadiene	0.16	0.10-2.00
1,3-Butadiene	44.00	10.00-75.00
C4 Acetylenes	1.41	0.05-3.50
M-Acetylene	0.06	0.01-0.50
E-Acetylene	0.20	0.01-1.00
V-Acetylene	1.15	0.01-2.50
C5+	0.90	0.10-4.00
Other	<u>0.25</u>	
	100.0	

Tabla 2.3: Composiciones típicas de una corriente de butadieno crudo. Fuente: Product Stewardship Guidance Manual [25]

2.1.2.2.2 Descripción del proceso

El proceso de producción del butadieno poco se diferencia con respecto al ya explicado en el etileno, sin embargo, hay que destacar que, ya que el butadieno se tendría que extraer de una corriente secundaria saliente del reactor de craqueo, hay que prestar especial atención al tren de separación que se llevará a cabo para separar las diferentes fracciones y compuestos C4 de la corriente de butadieno crudo. Dado que los puntos de ebullición de los diversos componentes C4 están tan cerca uno del otro, la separación por destilación simple no es actualmente suficiente para separar adecuadamente los componentes; por lo tanto, se usa destilación extractiva. Varias opciones de diseño están disponibles. Estos procesos implican una o dos etapas de destilación extractiva seguidas de uno o dos pasos de destilación. El número de etapas de extracción y / o destilación puede reducirse a uno incluyendo una etapa de hidrogenación de acetileno. De esta manera se diferenciarán tres procesos de extracción principales cuyos licenciarios son Shell, BASF y Nippon-Zeon.

Describiendo brevemente cada uno de ellos y las diferencias que los distinguen se puede llegar a hacer una idea general de cómo de complejo es obtener un buen rendimiento de separación en estas corrientes:

- **Proceso BASF.** Se trata de una combinación entre destilación extractiva y destilación simple, en el que el disolvente utilizado en la primera es el N-metilpirrolidona (NMP). Las mayores temperaturas alcanzadas son de unos 300°F y la máxima presión es de alrededor de unos 7 Bar. La figura 2.7 muestra un esquema del proceso en el que las corrientes de hidrocarburos obtenidas se suelen diluir con naftas y aprovecharlas en la planta de olefinas.

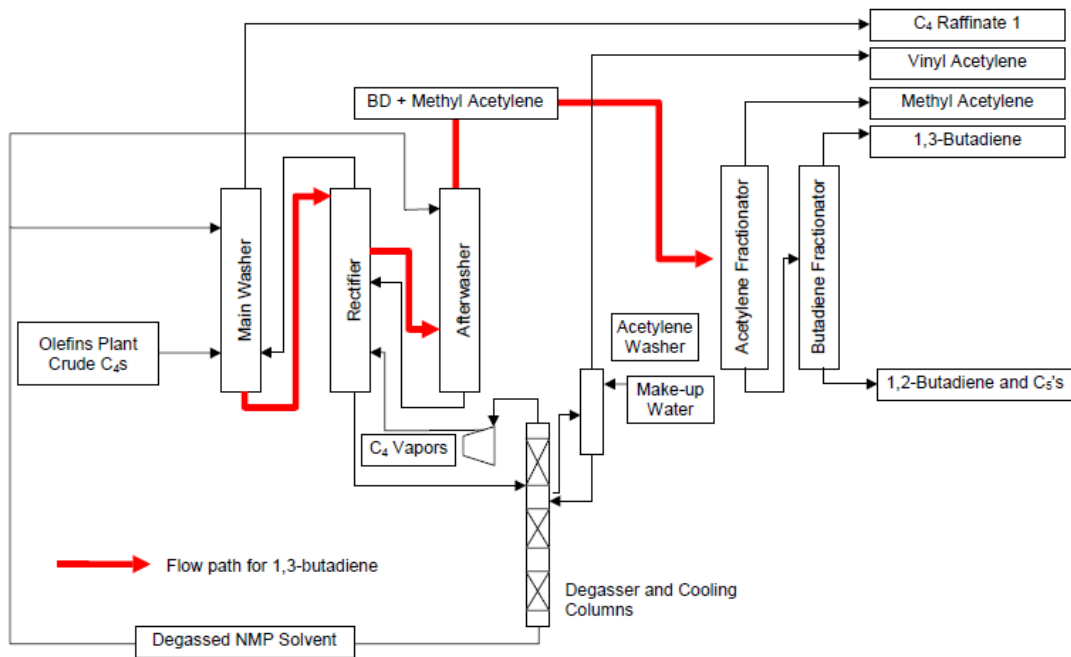


Figura 2.7: Destilación convencional y extractiva utilizando NMP, proceso BASF.

- Proceso Shell** (cuya licencia pertenece a Shell y LyondellBasell Industries). Se trata de un sistema de destilaciones extractivas como se puede ver en la figura 2.8, en donde el disolvente utilizado es el acetonitrilo (ACN) en un ambiente acuoso. El butadieno obtenido por cabeza de la última columna se tratará y se le eliminará posibles contenidos en agua que pueda tener y además se le añadirá TBC (Tertiary butyl catechol) con el fin de inhibir la formación de peróxidos.

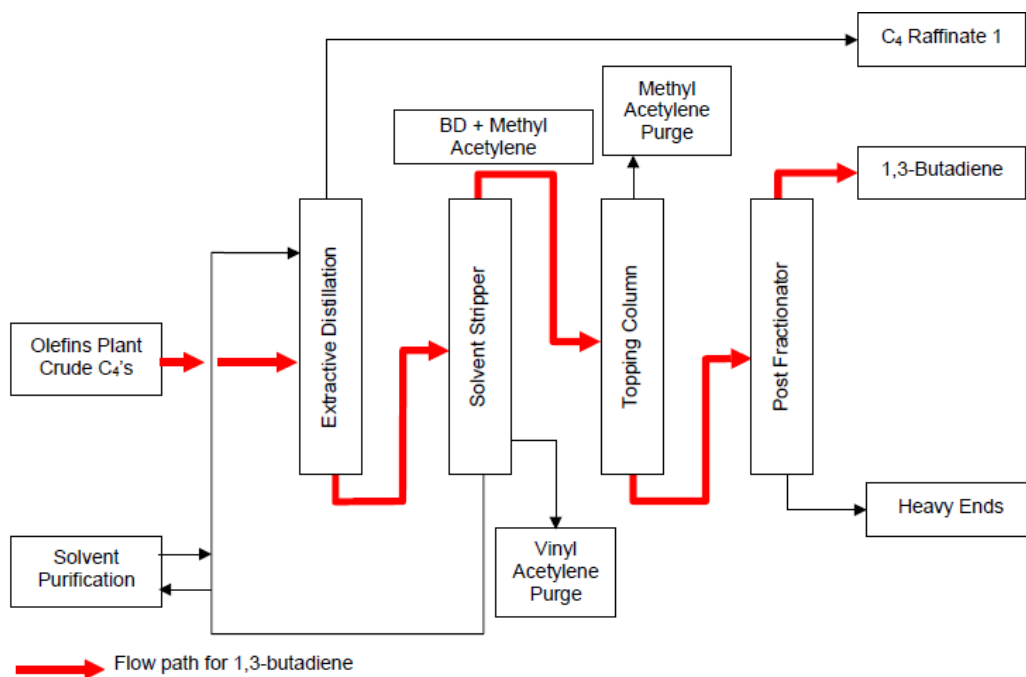


Figura 2.8: Proceso de separación mediante extracción acuoso con ACN, proceso Shell.

- **Proceso Nippon-Zeon.** Este proceso consiste en cuatro etapas bien diferenciadas: Primero una etapa de destilación extractiva, posteriormente una etapa similar, seguida de la purificación del butadieno y finalmente una purificación del solvente (figura 2.9). En ambos procesos de extracción se usará el mismo solvente, dimetilformamida (DMF).

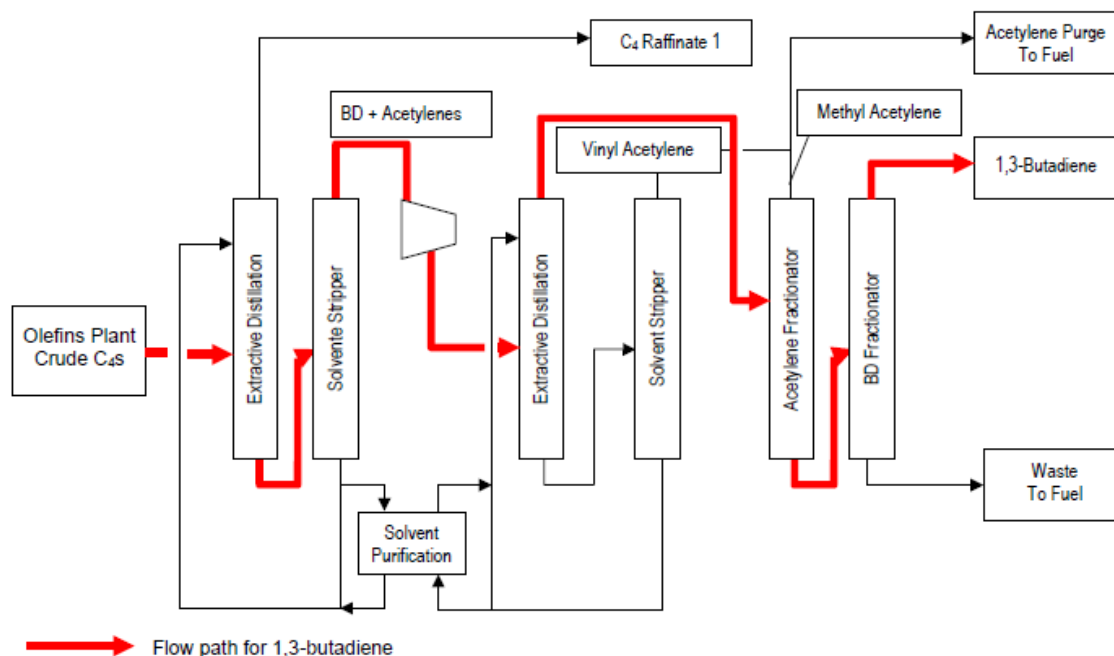


Figura 2.9: Sistema de extracción con disolvente DMF, proceso Nippon-Zeon.

La producción de butadieno obtenida a partir de la corriente de alimentación a los procesos variará en función de su composición, la capacidad de extracción de la planta y la demanda de productos que tenga el mercado. Por lo que se pueden encontrar numerosas plantas en los que estos procesos se encuentran modificados en mayor o menor medida.

Algunos de los productores mundiales de butadieno y que han facilitado la recopilación y organización de la información sobre la producción de este producto son las siguientes [26]:

- ✓ Asahi Chemical Industry Co., Ltd. e Intercontinental Terminals Company (No son productores, pero si colaboradores del Manual de Administración de Butadieno Producto).
- ✓ Chevron Chemical Company
- ✓ BASF Corporation
- ✓ C. E. Lummus
- ✓ Chemical Market Associates Inc.
- ✓ Nalco/Exxon Energy Chemicals, LP
- ✓ Nippon Zeon

2.1.2.3 Bioetanol

En la actualidad y desde su posible descubrimiento como medio para producción de butadieno, se conocen dos métodos principales para producir butadieno a partir de etanol. Durante la Segunda Guerra Mundial, el butadieno se produjo exclusivamente en los Estados Unidos mediante el proceso Ostromislensky en dos etapas, en el cual el etanol se deshidrogena primero en acetaldehído y luego la mezcla etanol-acetaldehído reacciona más para formar butadieno. Sin embargo, en Rusia el butadieno también se produjo en un proceso

de un solo paso, llamado proceso Lebedev.

El proceso de un solo paso utiliza catalizadores del tipo silicio-magnesio-cromo y silicio-magnesio-tantalio. Este proceso se basa en la deshidromerización del etanol a 400°C con un catalizador MgO – SiO₂, en una etapa, con separación de agua. La selectividad para el butadieno puede alcanzar algo más del 40%, siendo este proceso aún interesante para aquellos países que no tengan industrias petroquímicas muy desarrolladas y que además dispongan de etanol barato obtenido por fermentación alcohólica (como por ejemplo Brasil u otros países sudamericanos). Sin embargo, y a pesar de haber sido descubierto con anterioridad al mencionado proceso en una etapa, el proceso en dos etapas u Ostromislensky se caracteriza por un uso de catalizadores más económicos, condiciones de operación menos severas, y un rendimiento y conversión bastante superiores al Lebedev, sin embargo, para llevar a cabo dicho proceso se requiere de una industria química bien asentada y de complejos sistemas de separación de los componentes producidos durante las dos etapas de reacción que se llevan a cabo.

Estudios realizados en el Instituto Mellon, en los años cincuenta, mostraron que el mejor rendimiento obtenido en el laboratorio para el proceso de un solo paso fue del 56%, mientras que el mejor rendimiento obtenido para el proceso en dos etapas fue del 64% [27]. Debido a la simplicidad del proceso Lebedev, que consiste en una sola etapa, sus costos de operación son menores comparados con los costos de operación del proceso Ostromislensky de dos etapas [28]. Sin embargo, debido al mejor rendimiento y pureza de producto que presenta el proceso Ostromislensky comparado con el Lebedev, así como menores temperaturas en las etapas de reacción, se elegirá el proceso Ostromislensky de dos etapas.

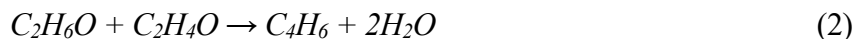
2.1.2.3.1 Descripción del Proceso

El proceso tiene como elementos principales los dos reactores que llevarán a cabo primeramente la conversión de etanol a acetaldehído, y seguidamente de acetaldehído a butadieno. De esta manera el etanol almacenado, y cuyo origen puede ser muy variado (tal y como se verá más detalladamente en el apartado 2.3), pasa a un primer reactor donde se llevan a cabo numerosas reacciones secundarias, sin embargo, la principal será la reacción de acetaldehído a etanol:



En este reactor y en fase vapor se produce esta reacción endotérmica de deshidrogenación. Al ser una reacción endotérmica requerirá el aporte de una importante cantidad de energía que se adiciona mediante sistemas de aporte de calor como circuitos térmicos, o mediante la adición de vapor directo a la corriente de entrada al reactor. Además de esto se dan también una serie de reacciones secundarias que disminuyen la conversión a acetaldehído, y que obliga a instalar un sistema de separación de componentes a la salida del primer reactor, esto es fundamentalmente necesario debido a la importante generación de hidrógeno (entre otros componentes).

Tras la separación (principalmente del hidrógeno), la mezcla de acetaldehído y etanol se envía al segundo reactor previa mezcla con la corriente de recirculación procedente del tren de destilación que sigue al segundo reactor. En este segundo reactor y con unas condiciones similares a las que se tenían en el primero se lleva a cabo la reacción entre el etanol y el acetaldehído producido para dar lugar al butadieno:



En ambas etapas se llevan a cabo reacciones catalíticas, en donde el catalizador varía de un reactor a otro y del cual depende en gran medida el rendimiento de la operación.

Tras la segunda etapa de reacción se tiene que llevar a cabo una serie de operaciones de separación que implican por norma general un tren de destilación en donde separar las diferentes corrientes generadas.

2.1.3 Butanol

Los butanoles son un conjunto de compuestos alifáticos saturados de C₄, entre los que se pueden encontrar cuatro estructuras isoméricas: 2 estructuras primarias (n-butanol o 1-butanol e isobutanol o 2-butanol), 1 secundaria (sec-butanol o 2-metil-1-propanol) y una terciaria (tert-butanol o 2-metil-2-propanol). Las propiedades químicas de los butanoles son principalmente las de los alcoholes primarios, secundarios y

terciarios. En particular, los alcoholes primarios reactivos sirven como materiales de partida para una amplia gama de reacciones. De esta manera y a pesar de tener propiedades químicas parecidas, los butanoles primarios, y dentro de estos el n-butanol, son los que más se producen a nivel industrial.

El 1-Butanol o n-butanol es un alcohol C4 saturado alifático con fórmula molecular C_4H_9OH (PM 74.12 g mol⁻¹). Se trata de un líquido (en condiciones ambientales) sin color, pero con un olor característico. Es completamente miscible con disolventes orgánicos comunes, pero solo escasamente soluble en agua (7,7% en peso a 20°C). El principal efecto de la exposición a concentraciones excesivas es la irritación de las membranas mucosas y la depresión del sistema nervioso central. Los estudios en animales han demostrado toxicidad oral, dérmica y por inhalación de bajo rendimiento.

2.1.3.1 Usos y Aplicaciones

El 1-butanol es un producto químico fundamental y clave, que posee unos usos muy diversos. Se utiliza principalmente para el recubrimiento de superficies [1]. Se usa directamente como solvente para barnices o se convierte en derivados que se usan como solventes o monómeros. El 1-butanol previene el enrojecimiento de ciertos revestimientos cuando se seca en condiciones húmedas. También se puede usar para regular la viscosidad y mejorar las propiedades de flujo de los barnices. El butilacrilato es, desde la década de 1990, un componente esencial de las pinturas de látex. El butanol también puede usarse para la producción de butilaminas. Se utiliza en el sector de los plásticos y el textil, por ejemplo, como un baño de coagulación para hilar fibras acrílicas.

El uso de 1-butanol en 2010 fue del 30% en acrilato de butilo, 25% en acetato de butilo, 20% en plastificantes y resinas, 15% como solvente y 10% en éteres y ésteres de glicol [1]. Una aplicación reciente de 1-butanol es su uso como reemplazo directo de la gasolina o como combustible aditivo. Se espera que biobutanol desempeñe un papel importante en la próxima generación de biocombustibles [2]. Es un mejor combustible que el bioetanol debido a la mayor densidad de energía de 1-butanol (29.2 MJ/L), en comparación con los 19.6 MJ/L del etanol. El 1-butanol también tiene una tendencia más baja que el etanol para absorber agua. También es menos corrosivo para ciertas partes del motor, en comparación con el etanol.

El crecimiento en la industria de pinturas y recubrimientos es uno de los principales impulsores para este mercado. El creciente uso de n-butanol en aplicaciones de solventes directos está impulsando aún más el mercado a nivel mundial. Esto explica entre otras cosas (junto con la reducción del precio del gas de esquisto), como en Estados Unidos se está desarrollando un fuerte e importante mercado para este producto químico.

La capacidad de 1-butanol en el mundo en 2010 fue de 3,6 millones de toneladas [1]. El acrilato de butilo fue una de las aplicaciones más consumidas de n-butanol en 2014. Las crecientes industrias de uso final en países emergentes como China e India y el creciente desarrollo de la industria de las pinturas y recubrimientos son algunos de los impulsores del mercado del n-butanol. Se puede ver como las aplicaciones del n-butanol como solvente directo, acrilato de butilo y acetato de butilo mostraron un alto crecimiento en el período que va desde el 2012 hasta el 2018 [29].

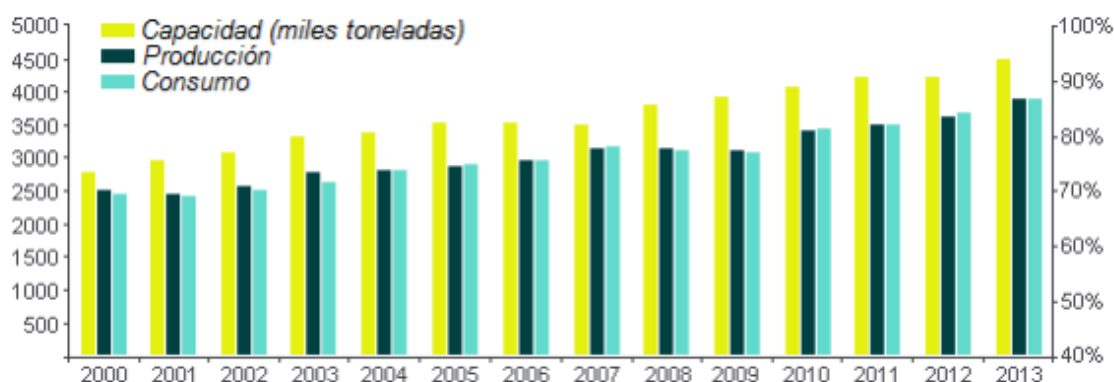


Figura 2.10: Gráfica en la que se puede observar la evolución de la producción y consumo a lo largo de los años. Fuente: Abengoa News [30].

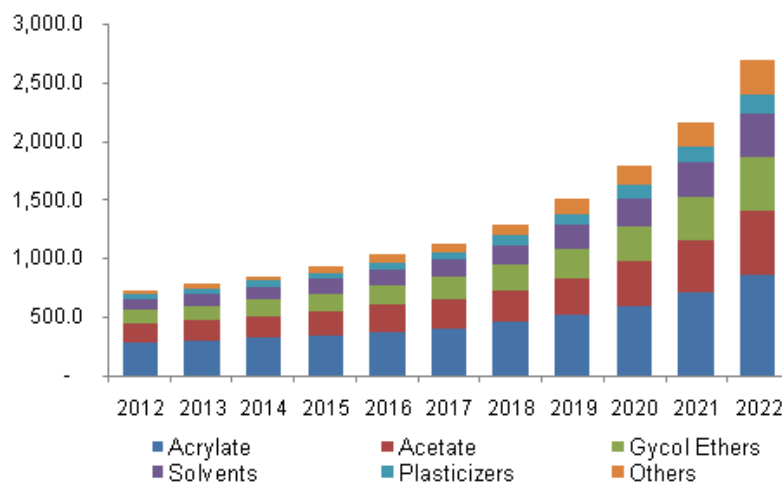


Figura 2.11: Mercado del butanol por aplicación en Norte América. Fuente: Grand View Research [31].

Por otro lado, la demanda global de n-butanol ascendió a 3,7 millones de toneladas en 2012, previendo alcanzar la cifra de 5 millones de toneladas en 2018. Esta demanda crece con una tasa anual de casi el 5% siendo Estados Unidos y Europa Oriental los principales exportadores, mientras que China se ha convertido en el mayor importador. Europa cuenta con una importante y asentada industria química caracterizada por sus modernos y eficientes procesos, que permiten y apuestan por el desarrollo de procesos cada vez más sostenibles. De los países de la Unión Europea, destaca Alemania con más de un 50% de la producción total del continente en 2014, seguido por Francia [30]. Se prevé que Bélgica se convierta en un importante consumidor de este compuesto en los próximos años, estimándose una tasa de crecimiento en el consumo de n-butanol del 7% entre 2014 y 2019 [32].

Las principales compañías que operan en el mercado mundial de n-butanol, incluidas The Dow Chemical Company (EE. UU.), OXEA (Alemania) y Mitsubishi Chemical Corporation (Japón), han adoptado acuerdos, expansiones y empresas conjuntas como estrategias de crecimiento clave entre 2013 y 2017.

2.1.3.2 Ruta Convencional

La producción industrial de n-butanol comenzó a principios del siglo XX. Esa primera producción se basaba en el proceso fermentativo ABE (Acetona-Butanol-Etanol), cuyo proceso biológico era utilizado en la producción de solventes. La gran diferencia de este proceso con respecto a los otros es que tiene la particularidad de producir las 3 moléculas, acetona, etanol y butanol, sin embargo, la pérdida de interés del mercado en la acetona propicio con los años que la producción fuera pasando de la acetona (para la producción de pólvora sin humo), a centrarse cada vez más en la producción del n-butanol, ya que este era empleado como disolvente en lacas de secado rápido para el recubrimiento de automóviles. A mitad de siglo, el 66% del n-butanol era producido mediante vía fermentativa, sin embargo, el aumento de la demanda y la falta de disponibilidad de materiales fermentables suficientes provocó el abandono paulatino de este proceso y el comienzo del desarrollo de procesos petroquímicos de producción. Estos se caracterizaban con respecto a los primeros en los menores costos de producción.

En la actualidad los procesos petroquímicos industriales más importantes para la producción de 1-butanol son tres, tal y como se muestra en la figura 11: (a) la síntesis oxo (*Oxo-Synthesis*), (b) la síntesis Reppe (*Reppe synthesis*) y (c) la hidrogenación de crotonaldehído [33].

El proceso más importante es la oxo síntesis, es decir, la hidroformilación de propeno, seguida de la hidrogenación de los aldehídos formados. Se añaden monóxido de carbono e hidrógeno al doble enlace C=C en la fase líquida en presencia de catalizadores como Co, Rh o Ru. Se obtiene una mezcla de aldehído isomérico de 1-butanol y 2-metilpropanal. La posterior hidrogenación catalítica de los aldehídos conduce a la formación de los alcoholes correspondientes. La búsqueda de nuevos catalizadores basado en Rh provocó la búsqueda bajada en las temperaturas y presiones a las que se operaba en el proceso pasando de los 20-30 MPa hasta la década de 1970, a los 1-5 MPa que se manejan en las últimas décadas. Todo esto con una progresiva

mejora del rendimiento.

El proceso de Reppe al igual que el anterior se basa en la carbonilación del propeno, pero a diferencia del primero de la hidroformilación clásica Co-catalizada es que a baja temperatura (alrededor de 100 ° C) y baja presión (0.5-2.6 MPa) los alcoholes se forman directamente a partir de la olefina. Sin embargo, y a pesar de la relación más favorable de n-butanol con isobutanol y las condiciones de reacción más suaves, este proceso no fue tan exitoso como la oxo síntesis con el catalizador de Co. Esto se debió a la tecnología de proceso más costosa.

Por otro lado, hasta 1950, la ruta petroquímica para producción del n-butanol se basó en una condensación aldólica de acetaldehído, seguida de una deshidratación y posterior hidrogenación de crotonaldehído. Con el desarrollo de la síntesis oxo, este proceso fue abandonado. La condensación aldólica se realizó a temperatura y presión en presencia de catalizadores alcalinos. La deshidratación se indujo por acidificación con ácidos acéticos o fosfóricos y posterior destilación.

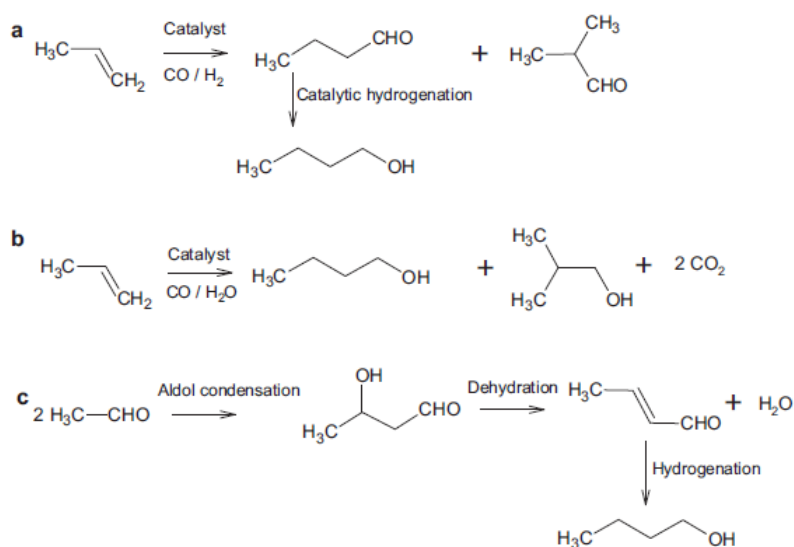


Figura 2.12: Esquema o diagrama general de las transformaciones o rutas químicas que se siguen en la síntesis Oxo (a), en la síntesis Reppe (b) y en la hidrogenación de crotonaldehído (c). Fuente: Sustainability metrics of 1-butanol [33].

2.1.3.2.1 Materias Primas

Las materias primas utilizadas para la producción del n-butanol más utilizadas son el gas de síntesis, el propileno y el hidrógeno. Los dos primeros se utilizarán para la producción del aldehído que posteriormente se usará para la hidrogenación en presencia de hidrógeno, y que dará lugar al n-butanol.

El propileno se produce normalmente mediante craqueo a vapor de nafta. A partir de 2008, y debido al desarrollo del gas de esquisto, las refinerías de EE. UU. pasaron a emplear etanol como materia prima en los crackers de vapor, produciendo mayores cantidades de etileno y menores cantidades de coproductos, entre ellos propileno. Esta situación, que es probable que se reproduzca en otros países a corto plazo, está creando una escasez de propileno. Para cubrir la demanda de propileno serán necesarias tecnologías específicas, como deshidrogenación del propano (PDH). La producción de butanol supone únicamente un 6 % de la demanda de propileno y, aunque se introduzcan estas nuevas tecnologías, el propileno se utilizará para la producción de otros derivados, principalmente polipropileno, creando, así, una oportunidad para nuevas tecnologías de producción de butanol [34].

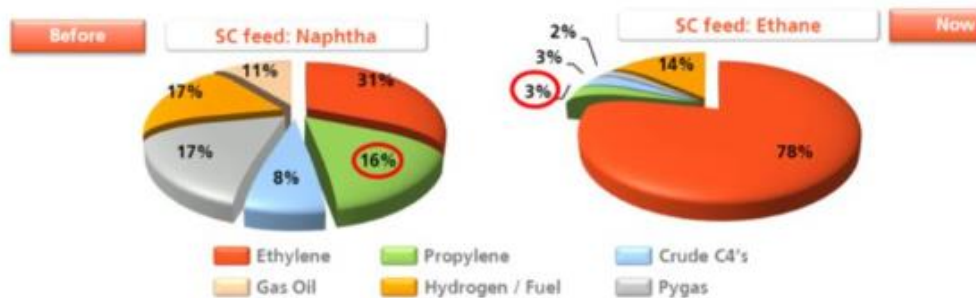


Figura 2.13: Producción de diferentes compuestos mediante el craqueo con vapor, y tendencias futuras en la producción de propileno debido al cambio de materia prima. Fuente: Abengoa News [34].

Por otro lado, el gas de síntesis se esperaba que su mercado creciera a una CAGR (Tasa de Crecimiento Anual Compuesto) del 8,7% en los cinco años anteriores al 2018, para alcanzar los 117,400 MW térmicos en ese mismo año. Los principales factores impulsores de este mercado son las crecientes necesidades de productos químicos, combustibles y electricidad que pueden generarse simultáneamente para satisfacer los requisitos de la creciente población. El otro factor de crecimiento es la flexibilidad de la materia prima del proceso de producción de gas de síntesis, lo que significa que puede producirse a partir de carbón, gas natural, productos a base de petróleo o biomasa / desechos, el cual está fácilmente disponible. Las oportunidades futuras, como el desarrollo de tecnología de gasificación subterránea de carbón y la utilización de reservas de gas varadas, muestran un crecimiento prometedor para la producción de gas de síntesis.

El Singas y sus derivados tienen una gran cantidad de aplicaciones que van desde fertilizantes, productos químicos intermedios, disolventes, productos químicos para el tratamiento del agua, combustibles para el transporte y otros. El amoníaco, el metanol y el hidrógeno son los derivados de gas de síntesis más importantes.

2.1.3.2.2 Descripción del Proceso

Como ya se vio anteriormente, el proceso más extendido para la producción de n-butanol es aquel que combina una primera etapa de hidroformilación (en donde se obtienen los aldehídos necesarios), seguida de una segunda etapa de hidrogenación. Para la primera etapa, también llamada oxo-síntesis, se han propuesto numerosos tipos de procesos, sin embargo, el más usado y eficiente hoy en día es el proceso LPO (“Low Pressure Oxo”). El proceso LPO se desarrolló gracias a la colaboración de tres grandes compañías: Johnson Matthey & Co. Ltd. (ahora Johnson Matthey PLC), The Power Gas Corporation. Ltd. (un antiguo nombre de Davy Process Technology Ltd., ahora una subsidiaria de Johnson Matthey PLC) y Union Carbide Corporation (ahora una subsidiaria de The Dow Chemical Company). Finalmente, en 1971 se otorgó una licencia del proceso que reconocía a estas tres compañías como desarrolladoras del proceso. La ventaja de este proceso se basa principalmente en el uso de catalisis a base de rodio, el Proceso LPO ofreció ventajas económicas tan grandes sobre los procesos catalizados mediante cobalto ya establecidos, como una mayor eficiencia y sencillez técnica, que muchos sistemas de cobalto fueron reemplazados por plantas completamente nuevas. Sin embargo, el proceso también sufrió algunos cambios con el tiempo, debido a la necesidad de la recuperación más eficiente del catalizador usado en el reactor. De esta manera en sus inicios se llevaba a cabo un proceso similar al de la figura (variando en el número de equipos participantes en la etapa de reacción):

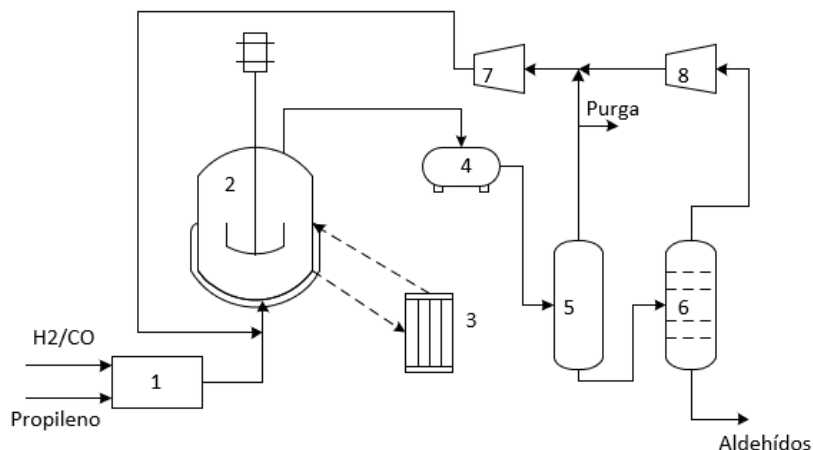
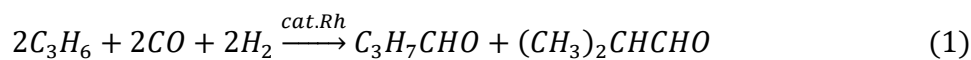


Figura 2.14: Diagrama de flujo o esquema del proceso de hidroformilación de propileno para la producción de butiraldehído en el “proceso de recirculación gaseosa”. Fuente: Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes... [35]

Este proceso conocido en sus inicios como “proceso de recirculación gaseosa”, debido a que se usaba una gran corriente de gases para conseguir la recuperación y recirculación del catalizador usado en el reactor. De esta manera la alimentación pretratada (1) junto con la recirculación eran introducidas en el reactor de tanque agitado y de acero inoxidable (2), que además estaba recubierto por una camisa térmica que aportaba el calor necesario a la reacción principal que se llevaba a cabo en él:



Dependiendo de la compañía y el proceso la corriente de salida del reactor se sometía a una serie de procesos de recuperación y tratamiento del catalizador (3), para finalmente la corriente final de gases pasar a un condensador (4) y un separador de fases (5), mediante el cual se recirculaba el gas y se comprimía a la presión deseada (7, 8), mientras que el efluente líquido pasaba a una torre de destilación (6) donde se separaban los aldehídos (y los compuestos pesados producidos en las reacciones secundarias) por fondo de la columna y los gases se recirculaban a la entrada del reactor. La corriente de aldehídos iba a otra sección de tratamiento previa a su uso, en este caso al reactor de hidrogenación. En este proceso se usaban temperaturas de reacción entre los 90-95°C, y presiones comprendidas entre los 15 y los 18 Bar [36, p. 77]. La selectividad hacia los aldehídos es del 93%.

Posteriormente, se mejoró la eficiencia del “proceso de recirculación de gas” mediante un cambio al “proceso recirculación de líquidos”, al que se han convertido la mayoría de las plantas hoy en día. La solución de catalizador y los productos (aldehídos y compuestos secundarios) dejan el reactor como líquido y se separan en varias etapas de operación térmicas, lo que finalmente conduce a la obtención de tres corrientes: aldehídos en bruto, solución de catalizador y una corriente combinada de gas. Las dos últimas se reciclan al reactor. A pesar de la mejora con respecto al antiguo proceso, este también exige una separación relativamente complicada de los productos con respecto al catalizador. Un ejemplo de diagrama de flujo del “proceso de recirculación líquida” es el siguiente:

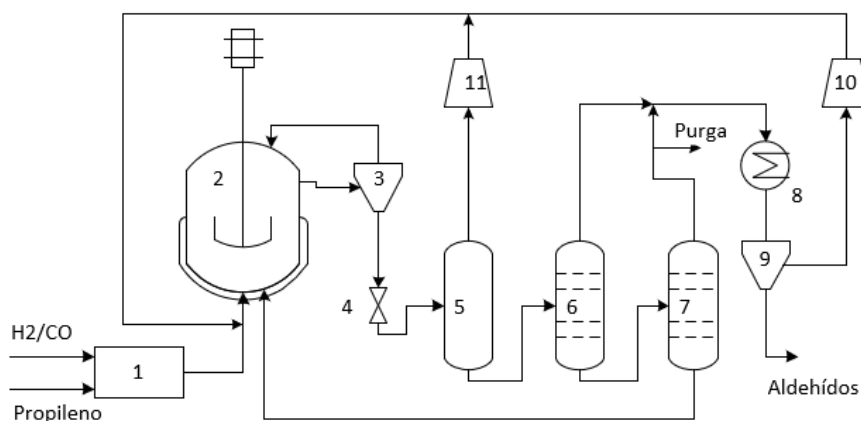


Figura 2.15: Diagrama de flujo o esquema del proceso de hidroformilación de propileno para la producción de butiraldehído en el “proceso de recirculación líquida”. Fuente: Industrial Organic Chemistry [36].

Al igual que el proceso predecesor, la sección de síntesis está formada por un reactor de tanque agitado de acero inoxidable (2) a la que se introduce la alimentación pretratada (1) y una corriente de recirculación (por un lado, los gases y por otro la solución con el catalizador). La corriente de salida del reactor (compuesta por los productos de las reacciones, el catalizador y gases disueltos en la corriente), pasan a un primer separador (3) y por una válvula que reduce la presión de la corriente (4). Posteriormente la corriente pasa por un flash (5), separándose los gases de recirculación y la corriente líquida que pasa al tren de destilación (6 y 7). En el tren de destilación se utilizan dos columnas consecutivas para conseguir por fondo la mayor concentración de catalizador posible, mientras que por cabeza saldrían los vapores con los aldehídos y los gases que estuviesen disueltos en los líquidos, y que se separan y recirculan de los primeros mediante un último condensador (8) y separador (9). Los compresores (10 y 11), ayudarán a darle la presión necesaria a los gases de recirculación. Este es un esquema simplificado que puede ser ampliado mediante diferentes equipos para la mejor recuperación del propileno no reaccionado. Esto hace que el periodo de vida medio útil de un catalizador pueda exceder del año, controlando correctamente las condiciones de operación. La temperatura y presiones que se manejan son prácticamente iguales y la conversión de reactivos alcanza el 90%, pudiendo llegar al 99% en los procesos más modernos, siendo la selectividad hacia los aldehídos de aproximadamente el 99%, con una relación entre el normal y el isobutiraldehído de 93/7-97/3. La relación entre el H₂ y el CO varía entre el 0,98 y el 1,07 [36, p. 79].

Tras esta etapa de hidroformilación, y los sucesivos procesos de separación de aquellos compuestos indeseados, se llevará a cabo la hidrogenación catalítica. Comercialmente, el n-butanol proviene principalmente de la hidrogenación de n-butiraldehído (obtenido de la reacción de oxo del propileno) en presencia de un catalizador de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación comercial más utilizado es el catalizador Ni soportado por Al₂O₃. La reacción mostradas más abajo muestran la reacción de hidrogenación de n-butiraldehído a n-butanol, mientras que la segunda reacción representa la principal reacción secundaria que genera dibutiléter. Para separar el dibutiléter del n-butanol, se requiere una gran cantidad de energía porque se forma un azeótropo. Sin embargo, los procesos llevados hoy en día a una temperatura de entre 100-140°C y una presión de aproximadamente 4,0 MPa (en presencia del tipo de catalizador anteriormente comentado), hace que se alcancen conversiones casi completas y una selectividad hacia el n-butanol de más del 99% [37].



2.1.3.3 Bioetanol

A principios de los años 70, la crisis del petróleo renovó el interés en los procesos fermentativos para la obtención de n-butanol. Este interés ha ido creciendo en los últimos años debido al aumento del precio del

petróleo y los potenciales usos de este alcohol, así como el hecho de buscar fuentes alternativas al petróleo y sus derivados. Además, se están llevando a cabo numerosas investigaciones para el desarrollo de procesos industriales basados en materias primas más sostenibles y que permitan a la vez un abastecimiento de la demanda del producto, como es el caso del etanol.

Se necesita una gran cantidad de energía para reformar el gas natural (metano) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con vapor para obtener gas de síntesis. Dada la necesidad de "tecnologías verdes" para resolver los problemas del calentamiento global en el siglo XXI, una nueva forma de proceso de ahorro de energía para la producción de n-butanol es deseable. Además, el método oxo utiliza monóxido de carbono nocivo como materia prima a alta presión en un proceso complicado, lo que resulta en un alto costo y baja rentabilidad.

Sin embargo, la síntesis masiva de butanol a partir de materias primas biosostenibles sigue siendo un desafío, con un interés muy reciente centrado en revisar el proceso de fermentación ABE en el que se producen mezclas de acetona, butanol y etanol mediante el uso de cepas de la bacteria *Clostridium acetobutylicum* [38]. Hasta la fecha, la mejor selectividad informada con este proceso es de aproximadamente 60-70% (en peso) con un rendimiento de aproximadamente 16% por kilogramo de materia prima [39].

Actualmente, la producción de este producto de manera química a partir de etano se basa en la síntesis de alcoholes superiores a partir de un alcohol inferior, proceso que se conoce generalmente como reacción de Guerbet, en la que se usan catalizadores de base sólida o catalizadores de soporte metálicos [40]. En el caso del n-butanol, el mecanismo de síntesis del etanol se considera un proceso indirecto, en el que el etanol se convierte en n-butanol a través de acetaldehído. Sin embargo, también se ha sugerido la posibilidad de síntesis directa de n-butanol a partir de etanol sobre un catalizador de óxido multicomponente (MgO-CuO-MnO) [41], sobre zeolitas de catión alcalino [42], o sobre un catalizador de MgO [43].

La **Reacción de Guerbet** es una reacción orgánica que consiste en convertir alcoholes alifáticos primarios en su alcohol dímero β -alquilado con una pérdida de un equivalente de agua. Esta reacción requiere hidróxidos de metales alcalinos o alcóxidos y catalizadores de hidrogenación (por ejemplo, el catalizador el níquel Raney), temperaturas altas ($220\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión altas (del orden de los 20-50 Bar). El mecanismo de la reacción de Guerbet es una secuencia de cuatro pasos.

1. El alcohol se oxida a aldehído.
2. Condensación aldólica entre dos aldehídos.
3. Formación del compuesto α, β insaturado por deshidratación del aldol.
4. Hidrogenación para producir el alcohol.

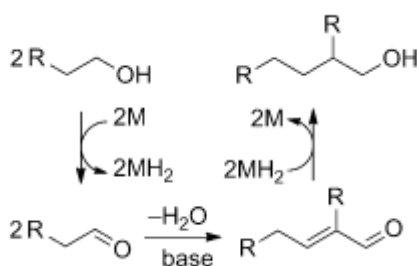


Figura 2.16: Esquema de las etapas de reacción que se dan en la producción de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores (Reacción de Guerbet). Fuente: Catalytic Conversion of Ethanol into and Advanced Biofuel [44].

Aunque las reacciones elementales de esta síntesis no se han aclarado, el proceso implica la deshidratación de dos moléculas de etanol en la fórmula de reacción química global: dado que este proceso es limpio, teóricamente se ajusta a los requisitos de "química verde" del siglo XXI. Sin embargo, en el caso del catalizador de MgO, la selectividad para n-butanol fue de alrededor del 40%, dejando mucho margen de mejora antes de que la industrialización sea factible.

Los problemas asociados a este proceso son: 1) el etanol es particularmente difícil de deshidrogenar; incluso se informó que las mezclas de metanol y propanol podrían deshidrogenarse selectivamente y acoplarse en etanol

como solvente [45], 2) la condensación aldólica catalizada de acetaldehído es notoriamente difícil de controlar y generalmente conduce a mezclas de productos oligoméricos y poliméricos [46]. Estos factores se combinan para hacer extremadamente difícil el logro de cualquier selectividad en la conversión de etanol en butanol.

Los alcoholes de Guerbet pueden someterse a una serie de pasos posteriores a la reacción que (i) eliminan el alcohol sin reaccionar (extracción al vacío), (ii) eliminan la insaturación (hidrogenación), (iii) eliminan el jabón Cannizzaro (filtración) y (iv) eliminan cuerpos o partículas que producen color / olor. Estas operaciones se suman al costo del producto, pero se pueden minimizar o eliminar en muchas aplicaciones.

Por último, comentar que las materias primas más utilizadas la preparación de alcoholes de Guerbet son los alcoholes primarios de origen biológico o renovable, con cadenas de carbonas pares y rectas. Los alcoholes oxo también se pueden usar, pero se reducen tanto la velocidad de reacción como las conversiones. Los alcoholes se calientan a las condiciones de operación junto con una corriente de hidrógeno, la cual ayuda a conseguir mejores condiciones de reacción.

2.2 El Etanol como Materia Prima

Numerosas políticas respaldan la producción y el uso de biocombustibles de transporte que se han ido estableciendo a nivel mundial en la última década (Sorda et al., 2010; Lamers et al., 2011) para promover la independencia energética y mitigar los impactos ambientales negativos causados por el uso de combustibles fósiles convencionales (p. ej., gasolina, diesel, etc.). Como consecuencia, el bioetanol se ha ido convirtiendo en uno de los biocombustibles con mayor implantación y más proyección de futuro a nivel mundial, con una producción estimada en más de 100 millones de m³ en 2017. El rápido desarrollo del mercado del bioetanol se ha visto acompañado por un creciente interés en su uso como materia prima renovable para la fabricación de productos químicos biológicos (Weusthuis et al., 2011; Rass-Hans et al., 2007). Además, el bioetanol se identificó recientemente como una de las mejores materias primas biológicas para la industria química (Bozell y Petersen, 2010). Diversos avances tecnológicos significativos han sido conseguidos en cuanto a la conversión catalítica de bioetanol (p. ej., deshidratación, deshidrogenación, oxidación, reformado, gasificación, descomposición, acoplamiento, etc.), y muchas sustancias químicas de vital importancia en la industria han sido exitosamente sintetizadas; algunos ejemplos son: etileno, propileno, 1,3-butadieno, isobutileno, hidrógeno, acetaldehído, óxido de etileno, n-butanol, ácido acético, acetato de etilo, acetona y dimetiléter. Esta perspectiva de producción creciente y los avances tecnológicos para su conversión a productos químicos a granel, junto con la promesa de nuevas tecnologías para la producción más eficiente de bioetanol celulósico barato, podría funcionar como pilares sólidos para la creación, no solo de biocombustibles competitivos, sino también la base para la disposición de una materia prima versátil y eficiente.

Dichos intereses están motivados principalmente por 1) el aumento del precio del petróleo y el reconocimiento de que las reservas mundiales de petróleo se agotan rápidamente, 2) la preocupación por las emisiones derivadas de la producción de combustible, 3) los requisitos del Protocolo de Kioto y el Plan de Acción de Bali sobre emisiones de carbono y 4) la provisión de salidas alternativas para productores agrícolas.

Dada la gran cantidad de opciones para la conversión de bioetanol, la identificación de sus derivados más prometedores desde el punto de vista de la sostenibilidad es de ninguna manera una tarea trivial. Este tipo de pregunta de investigación ha sido tradicionalmente abordado en profundidad mediante análisis basados en el diseño de los procesos conceptuales (por ejemplo, creación y diseño de diagramas de flujo y simulación de procesos con Aspen Plus y posterior evaluación económica / ambiental [47]).

2.2.1 Usos y aplicaciones

El creciente mercado mundial del bioetanol deriva gran parte de la creciente demanda de fuentes de energía renovables. Además, las crecientes preocupaciones ambientales, el agotamiento de recursos de energía convencionales, los precios volátiles del petróleo, provocan la mayor inversión para aumentar los esfuerzos en I + D para producir etanol a partir de fuentes alternativas, como por ejemplos las algas (materias primas que no generan tanta polémica como lo hacen las otras), tenerlo disponible y con el suficiente abastecimiento de materia prima, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (tanto en su producción como por motivo de su uso), avances tecnológicos y apoyo gubernamental favorable a través de programas de inversión, regulaciones y políticas. Todos estos factores se reflejan y se notarán positivamente en la demanda de

bioetanol en los próximos años. Sin embargo, el cambio hacia los vehículos eléctricos, el debate entre comida y combustible y la competencia con otros compuestos oxigenados son algunos de los principales obstáculos para el crecimiento del mercado de etanol en el futuro cercano.

América del Norte ha liderado el mercado mundial de bioetanol. El uso creciente de estos productos en la industria del transporte y las crecientes regulaciones gubernamentales y medioambientales son los factores anticipados para alimentar la demanda de bioetanol en América del Norte en los próximos años, asegurando su dominio. Por otro lado, es probable que las regiones de América Latina y Asia Pacífico presenten un fuerte crecimiento debido a la disponibilidad de tierras cultivables en India, China y Brasil. Tal y como se ve reflejado en los gráficos de abajo, los factores anteriormente comentados con respecto a los combustibles fósiles hacen que el etanol se presente un sustituto viable de los anteriores. De ahí que su producción siga aumentando, a la par que el precio de los combustibles fósiles aumenta y su disponibilidad cada vez es menor.

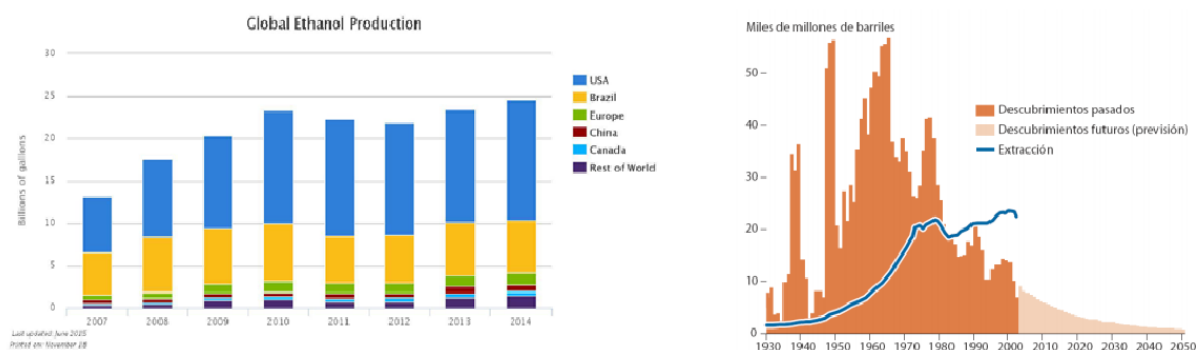


Figura 2.17: Tendencia creciente en la producción de etanol (izquierda) por países y previsión de los descubrimientos de yacimientos petrolíferos (derecha). Fuente: Producción Industrial de Bioetanol, 2018 [12].

En lo que se refiere a su producción, en 2016, el segmento de materias primas basadas en almidón dominó el mercado mundial de bioetanol. Además, los recientes y numerosos estudios en este campo indican que el segmento de materia prima basada en celulosa crece al mayor CAGR, debido a su abundancia y sostenibilidad, sin embargo, sigue siendo una tecnología o proceso en vías de desarrollo en el que aún hay que perfeccionar la técnica. Se estima que el segmento de mezcla de combustible E10 representa la mayor participación en el mercado mundial de bioetanol a lo largo de los años que van desde el 2017-2023 [48]. Teniendo en cuenta que, el segmento de mezcla de combustible E75 a E85 será el mercado de más rápido crecimiento debido al aumento en el número de vehículos de combustibles flexibles [49].

El etanol producido a nivel mundial se consume preferentemente en las dos regiones con mayor producción, siendo el consumo de EE.UU. casi el doble que su consecutivo perseguidor, Brasil. Un indicador aproximado de las cantidades en que se consume el etanol producido a nivel mundial es estudiando el mercado del bioetanol como combustible: Los Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea lideran el cambio en el uso de combustible, produciendo y consumiendo aproximadamente el 80% del total mundial. Estados Unidos ha marcado como objetivo el uso de 164 mil millones de litros anuales de etanol en mezclas de gasolinas para el año 2022. En los principales mercados de Brasil y Estados Unidos, donde el etanol es una parte importante de la mezcla de combustibles, el consumo crece alrededor del 10% por año. La Unión Europea pretende reemplazar el 10% de los combustibles para el transporte de cada estado miembro de la UE con combustibles renovables como el etanol en 2020. Los países nórdicos están a la vanguardia. Suecia, por ejemplo, apunta a que su industria del transporte esté completamente libre de combustibles fósiles. 2030.

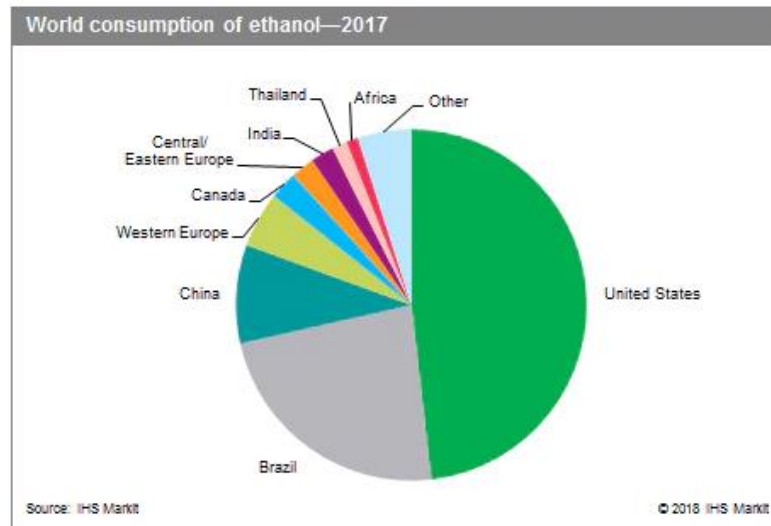


Figura 2.18: Consumo mundial de etanol. Fuente. IHS Markit, 2018 [48].

El bioetanol se utiliza en numerosos campos y aplicaciones, diferenciando principalmente en tres grupos o áreas de uso:

- **Industria Alimentaria y de bebidas:** Como aditivo alimentario, el etanol puede ayudar a distribuir uniformemente la coloración de los alimentos, como también realzar el sabor de extractos de alimentos. Por ejemplo, el extracto de vainilla, un aromatizante alimentario común, se elabora mediante el curado y el procesamiento de vainas de vainilla en una solución de etanol y agua.
- **Industria Química:** El etanol es un ingrediente común en muchos cosméticos y productos de belleza. Actúa como astringente para limpiar la piel, como conservador en lociones y para asegurar que no se separen los ingredientes de una loción; también está presente en los aerosoles para el cabello, para que el producto se adhiera al cabello. Debido a que el etanol es efectivo para matar microorganismos, como las bacterias, los hongos y los virus, es un ingrediente común en muchos desinfectantes para manos (mayor potencial bactericida se obtiene a una concentración de aproximadamente el 70 %).
- **Industria energética y de los combustibles:** Se emplea como combustible industrial y doméstico. Más del 97 por ciento de la gasolina de los EE. UU. contiene etanol, por lo general en una mezcla E10, para oxigenar el combustible y reducir la contaminación del aire. El etanol tiene mayor cantidad de octanos que la gasolina, lo que proporciona propiedades de mezcla de calidad suprema, de acuerdo con el Departamento de Energía de los EE. UU. Los requisitos de cantidad mínima de octanos impiden la anulación del motor y mantienen la facilidad de conducción. De esta manera el etanol está poco a poco relegando a los combustibles fósiles a un segundo plano en cuanto a automoción y combustibles se refiere, acuñando así un nuevo término, el de biocombustible: Mezcla de hidrocarburos que se utiliza como combustible en los motores de combustión interna y suelen ser llamados carburantes ecológicos, ya que a veces sustituyen el uso de la gasolina en motores de combustión interna. El objetivo de estos biocombustibles es reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que sobrecalientan la superficie terrestre y aceleran el cambio climático, además de intentar sustituir el consumo de petróleo.

Como se ha mencionado dentro de los usos del alcohol etílico el más difundido es el de la elaboración de bebidas alcohólicas uno de los más conocidos, sin embargo, al etanol también se lo emplea cada vez más en la industria como un compuesto de partida para la sintetización de diferentes productos como el acetato de etilo (disolvente de pinturas) y en áreas como la farmacéutica y de cosmética, siendo la desinfección y la participación en la fabricación de ambientadores y perfumes, respectivamente, las más importantes.

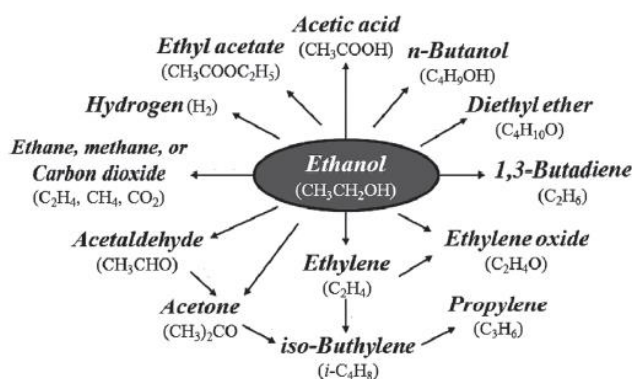


Figura 2.19: Cada una de las posibles moléculas que podrían ser sintetizadas a partir del etanol, y que actualmente la mayoría de ellas están en fase de investigación y desarrollo. Fuente: Early-Stage Comparative Sustainability... [50].

2.2.2 Producción y Materias Primas

El bioetanol (también conocido como etanol de biomasa) es, por tanto, un biocombustible o bioproducto producido mediante la fermentación alcohólica de diversos hidratos de carbono provenientes de la materia orgánica, tal y como se explicará más detalladamente en este apartado. El etanol y los alcoholes en general pueden clasificarse de diversas maneras, sin embargo, la clasificación más usada, y sobre todo, para todos aquellos que se generan para su uso como combustibles, es mediante la forma en cómo se generan: si proveniente de biomasa o materia que puede ser usada para alimentación de población humana o ganado (biocombustibles de primera generación o 1G), o si provienen de biomasa procedente de residuos (biocombustibles de segunda generación o 2G), o si provienen de biomasa creada específicamente para tal desempeño sin que entre en conflicto con los inconvenientes de los biocombustibles de 1G o 2G, por ejemplo, microalgas (son los biocombustibles de tercera generación o 3G), aunque como se verá posteriormente, presenta algunos importantes inconvenientes que hacen difícil su implantación a nivel industrial. De esta manera se pueden diferenciar tres fuentes o materias primas para la producción del etanol, dentro de las cuales se pueden encontrar diversas alternativas, atendiendo principalmente a la zona geográfica en la que se esté dando la producción y al nivel de desarrollo tecnológico de la misma [51]:

- **Alcoholes de Tecnologías de Primera Generación.** Son aquellos que provienen de materias primas como el trigo, la cebada, el maíz, la remolacha azucarera, y la caña de azúcar, también se suelen usar grasas animales y los aceites vegetales, entre otros. Se tratan de materias primas pensadas principalmente para el mercado alimenticio, y las cuales pueden tener un uso industrial químico en la producción de etanol. Estos materiales tienen la ventaja de no tener que ser sometidos a ningún tratamiento (salvo la eliminación de impurezas) o a tratamientos muy suaves (que se basan en procesos de hidrólisis en los que el azúcar necesario se saque del almidón de las materias primas) previo a su transformación en alcoholes en el reactor. Sin embargo, y a pesar de tener una tecnología muy asentada y estudiada, poseen un factor negativo que causa gran polémica, ya que estas materias provienen de cultivos pensados originalmente como sustento alimenticio de la población, es decir, son productos de alimentación para la población, lo que podría generar con su uso, un serio deterioro en el abastecimiento de este tipo de alimentos, así como el encarecimiento de sus precios en el mercado alimenticio [52].
- **Alcoholes de Tecnologías de Segunda Generación.** Las materias primas que dan lugar a este tipo de alcoholes se empezaron a usar debido a la mayor disponibilidad y abundancia de materia prima y de menor precio de esta, aunque el hecho de uso proporcionó algunas ventajas adicionales con respecto a las anteriores, como el hecho de no competir directamente con el sector alimenticio, sin embargo, tienen la desventaja de poseer un mayor coste de procesamiento o tratamiento que los anteriores, ya que los azúcares que dan lugar a los alcoholes están muchos menos accesibles y requieren una serie de pretratamientos muy severos. Las fuentes principales de los alcoholes de segunda generación

contienen gran cantidad de lignina y celulosa. El complejo lignocelulósico está compuesto principalmente de una matriz de carbohidratos formada de celulosa y lignina enlazada por cadenas de hemicelulosa. La fuente fundamental de azúcares son celulosa y hemicelulosa (en conjunto, holocelulosa), compuestas por glucanos y arabinosilanos, respectivamente [53]. Las materias primas son generalmente de origen residual como, por ejemplo, residuos agrícolas, bagazo, restos de podas y residuos forestales, entre otros. Estos compuestos o materias primas se someterán previo a su fermentación a una serie de pretratamientos de tipo químico (mediante ácidos) o de tipo biológico (mediante enzimas):

- **Hidrólisis ácida concentrada:** Este proceso se basa en la decristalización ácida de la celulosa, seguida por una hidrólisis ácida diluida de los azúcares. Previa a la decristalización y con la ayuda de un ácido diluido se elimina la mayor parte de la hemicelulosa. Tras este primer pretratamiento la biomasa es secada y se concentra el ácido, para posteriormente añadir ácido sulfúrico concentrado, que se encarga de romper los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa, dejándolas en un estado amorfo, y formando una gelatina homogénea entre ácido y celulosa, la cual está lista para ser hidrolizada mediante dilución en agua a temperaturas moderadas. Se pueden conseguir rápidas hidrólisis con alta conversión y baja degradación.
- **Hidrólisis ácida diluida.** Este proceso se divide en dos etapas para maximizar el rendimiento en la generación de los azúcares. En la primera etapa se opera con condiciones suaves para mejorar el rendimiento de la hidrólisis de la hemicelulosa, mientras que la segunda etapa intenta optimizar la hidrólisis de la fracción más resistente de la celulosa. En este caso se trabaja con una solución diluida de ácido sulfúrico.
- **Hidrólisis enzimática.** Esta última ha cobrado mucha importancia ya que es un proceso poco agresivo para el material y para el medio en el que se trabaja. El único requerimiento para la hidrólisis enzimática es ajustar las condiciones, como el pH y la temperatura para que el proceso se lleve a cabo de manera óptima. Las enzimas son moléculas de naturaleza proteica las cuales catalizan reacciones químicas, y cuya actividad puede ser regulada mediante el uso de activadores e inhibidores. Existen diversas cepas microbianas capaces de producir enzimas para degradar materiales lignocelulósicos. Se han usado principalmente hongos filamentosos para la degradación de materiales lignocelulósicos y para la producción de enzimas degradantes de celulosa y hemicelulosa; entre ellos destacan *Trichoderma harzianum* T4 y T6, *Achrophialophoranainiana* y *Humicola griseavar*.

También se pueden encontrar tratamientos térmicos (Pirólisis, explosión con vapor y amonólisis) u mecánicos (reducción del tamaño de partícula) que se acoplan o acompañan a los métodos anteriores con el fin de mejorar los resultados obtenidos. Todo esto hace que a cambio de una mayor eficiencia y respeto con el medio ambiente se tengan que llevar a cabo procesos con un mayor coste de operación.

- **Alcoholes de Tecnologías de Tercera Generación.** Estos alcoholes se refieren a aquellos que son producidos a partir de algas o microalgas, estas a priori se podría pensar que se englobarían dentro del grupo de alcoholes de segunda generación, sin embargo, dada su gran eficiencia y capacidad para la producción de distintos tipos de alcoholes, se han situado en un grupo aparte. Las algas permiten una producción específica y centrada en un determinado producto, gracias a la modificación genética se ha conseguido generar importantes cantidades de alcoholes cuya producción hasta ahora era bastante complicada, como es el caso del butanol. Sin embargo, esta tecnología es experimental y aún está en desarrollo, ya que el cultivo de algas requiere de unas condiciones muy controladas e importantes cantidades de fósforo, recurso no muy abundante dado su demanda como fertilizante en cultivos.

A pesar de la gran variedad de materias primas posibles para la producción de bioetanol, la mayoría del etanol producido en los Estados Unidos está hecho a partir del grano de maíz, pero también puede ser producido a partir de otras materias primas como el sorgo, trigo, cebada, papa o remolacha. Brasil, el principal productor mundial junto a los EE.UU. lo produce a partir de caña de azúcar. En la figura se puede observar el nivel de uso de cada una de las fuentes productoras de etanol a nivel mundial, dividido entre aquellas cuyo elemento principal es el azúcar (caña de azúcar y remolacha azucarera), las que poseen una importante fracción de almidón (maíz, trigo y cebada), del cual se obtendrá el azúcar necesario para la fermentación, y por último los compuestos o materias que poseen una mayor fracción de celulosa o componentes lignocelulósicos.

U.S. fuel ethanol market volume by product, 2014 - 2025 (Billion Liters)

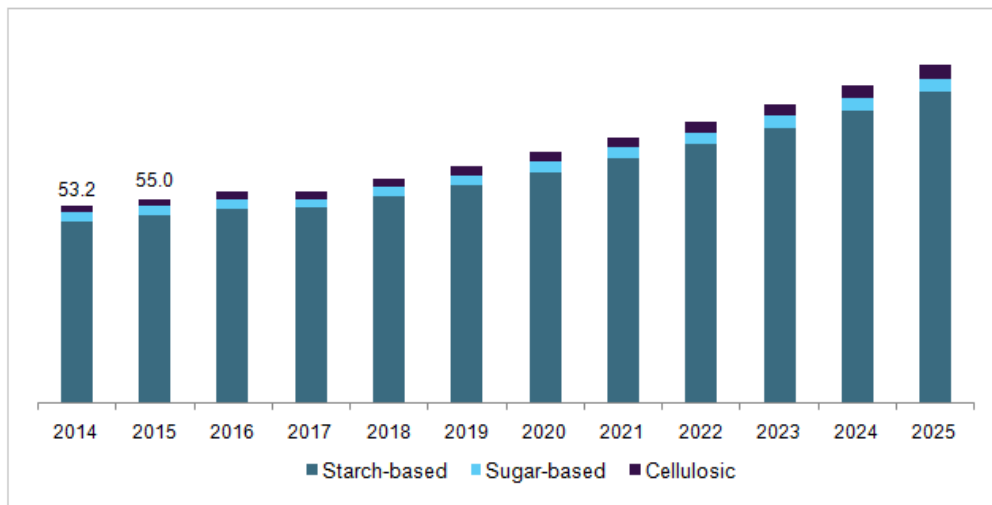


Figura 2.20: Cantidades producidas y estimadas de etanol a lo largo de período 2014-2025, diferenciando entre cada una de sus materias primas principales. Fuente: Grand View Research, 2017 [54].

Por otro lado, y a pesar de existir una gran variedad de materias primas para obtener el bioetanol, el principio básico para pasar de estas materias primas al alcohol es la misma en los tres casos explicados anteriormente: la fermentación de los azúcares contenidos en las materias primas. La fermentación es un proceso mediante el cual se produce la degradación de moléculas complejas en otras más sencillas, gracias a la acción biológica de fermentos o levaduras. En este tipo de procesos se centra el interés en transformar las moléculas de glucosa (azúcares) en moléculas de alcohol. El proceso de fermentación fue descubierto muchos años atrás y uno de los tipos de fermentaciones que se pueden encontrar es en el proceso de producción de etanol, el cual ha sido inmensamente refinado y actualizado en años recientes ganando en eficacia. El proceso de producción varía ligeramente para cada uno de los tres usos principales del etanol –bebidas y alimenticia, industrial y combustibles, pero estas diferencias se destacan principalmente en el sistema de preparación para la reacción (tratamiento de las materias primas) y en el grado de pureza que se quiera obtener en el etanol final (sistema de destilación y separación). Para mostrar de manera general con los procesos que se suelen encontrar en este tipo de procesos, se va a exponer las etapas que se suelen llevar a cabo en la producción de etanol mediante molienda seca a partir de semillas de trigo o cereal (tecnologías de primera generación) [55]:

- 1) Molienda: Mediante este proceso se intenta reducir el tamaño de partícula antes de introducirlo en cualquiera de los reactores del proceso, para mejorar su manejabilidad y eficiencia en su conversión. Dependiendo del proceso, y sobre todo de la materia prima, esta molienda puede ser húmeda o seca.
- 2) Dilución y Conversión: Antes de llevar la mezcla de componentes al reactor de fermentación se tiene que preparar la mezcla para sacarle el mayor partido a las materias primas, por eso se somete a una serie de etapas de licuefacción y ajuste del pH, además de una dilución en agua para ajustar la composición de azúcares en la mezcla. Posteriormente llega la sacarificación o conversión, en la cual se le agrega a la mezcla una enzima secundaria –glucoamilasa- para convertir las moléculas del almidón/celulosa en azúcares fermentables –dextrosa- mediante el proceso de sacarificación. Las enzimas funcionan como catalizadores para acelerar los cambios químicos.
- 3) Fermentación: El etanol es producto de la fermentación. A la mezcla se le agrega levadura para fermentar los azúcares –cada molécula de glucosa produce dos moléculas de etanol y dos de dióxido de carbono- y con ello obtener el etanol y el anhídrido carbónico. En la fermentación, el etanol conserva mucha de la energía que estaba originalmente en el azúcar, lo cual explica que el etanol sea un excelente combustible.
- 4) Destilación: El resultado del fermentado, ahora llamado cerveza, contendrá principalmente alcohol –cerca del 15%- y agua –al 85%-, así como todos los sólidos no fermentables de las materias primas.

Esta corriente se introducirá en un tren de destilación (más o menos complejo dependiendo del tipo de fermentación llevada a cabo). El alcohol dejará la columna de destilación por norma general con una pureza del 90 al 96%.

- 5) Deshidratación: El alcohol pasa a través de un sistema que le quita el agua restante. La mayoría de las plantas utilizan un tamiz molecular para capturar las partículas de agua que contiene el etanol al momento de salir del sistema de destilación. El alcohol puro, sin el agua, se lo denomina alcohol anhidro.

Entre los subproductos se puede hacer diferencia entre dos subproductos principales del proceso: Materiales lignocelulósicos (tallos, bagazo, etc.) y los materiales alimenticios (pulpa y granos de destilería de maíz desecados con solubles ó DDGS). Los primeros en general se pueden utilizar para valorización energética en cogeneración, especialmente para cubrir las necesidades energéticas de la fase de destilación del bioetanol, mientras que los segundos tienen interés para el mercado de piensos animales por su riqueza en proteína y valor energético. En EE.UU. el principal método usado en la generación de etanol es la molienda seca. Pero sin embargo en otras regiones e industrias del mundo también se puede encontrar el proceso de molienda húmeda, la cual requiere de unos mayores gastos de operación, además de ser una operación más compleja porque el grano se debe separar en sus componentes, pero con la ventaja de lograr una separación más efectiva de los mismos y obtener así subproductos de mayor valor agregado.

2.2.3 Perspectivas de futuro

Está claro que el etanol representa un compuesto de futuro, cuyas futuras aplicaciones solo están limitadas por la tecnología y por la búsqueda de la mejor vía de producción y aprovechamiento de este.

En lo que se refiere al bioetanol como combustible, este es uno de los usos principales hoy en día y cuyo crecimiento hace que sea una importante fuente de inversión para el futuro, sin embargo, hay que resolver una serie de problemas como son su producción y precio directamente ligados al mercado nacional e internacional de la materia prima en cuestión. Además de esto el etanol posee un 30% menos de densidad de energía que la nafta, lo que exige un consumo mayor de combustible. La nafta provee 42 MJ/kg, mientras que el etanol solo 29 MJ/kg. Energéticamente, un litro de nafta equivale a 1,5 litros de etanol. La adición de un 10% de etanol a la nafta reduce el calor de combustión solamente en un 3,8%, lo que es prácticamente similar en cuanto a combustible consumido. Por otra parte, la alta volatilidad del etanol anhidro afecta la eficiencia de la mezcla y puede llevar a intermitencias en el suministro de combustible al motor y a pérdidas por evaporación. La evaporación aumenta con la temperatura ambiente. La elevada afinidad química que posee el etanol por el agua, en virtud de su estructura molecular, puede generar problemas en la correcta operación del motor. Se necesitan vehículos estructural y mecánicamente adaptados para operar con alcohol y con las mezclas dealconafta, lo que provee una operabilidad general inferior a la tradicional para las naftas. De esta manera el desarrollo de futuras y mejores fuentes de abastecimiento de este bioproducto, junto con la mejora de los motores de combustión, para adaptarlos a mezclas cada vez más concentradas en etanol, hace que este producto tenga muchas posibilidades de ser un sustituto viable de los actuales combustibles fósiles.

Pero no solo se intenta mejorar su producción con nuevos tipos de materias primas, como pueden ser las algas, sino que se investigan diferentes vías de aprovechamiento, que no solo se centren en su uso como combustible o aditivo de los ya existentes. Además de este último uso se pueden destacar las siguientes vías de aprovechamiento de este [56]:

- En el **sector de la alimentación**, donde a parte de la fabricación de bebidas alcohólicas se podría destinar como elemento conservante en esta industria.
- También tiene amplios usos y vías de aprovechamiento como solvente en el **sector farmacéutico**, cosmético y electrónico (limpieza de superficies y elementos electrónicos). Hay que aludir también su uso en pinturas y lacas.
- En el **sector de la química orgánica**. Un área en gran desarrollo, que actualmente tiene numerosos frentes y áreas de estudio, hasta tal punto que algunos autores ya empiezan a hablar de la química del etanol [56]. Actualmente los principales compuestos químicos sintetizados a partir del etanol son el acetaldehído y el etileno, ya que forman parte de la base para la producción de la mayoría de los compuestos químicos en esta industria. Aunque también hay que destacar la producción de acetona y su uso directo para la producción de butadieno.

El uso de esta molécula para la producción de otros compuestos químicos que actualmente se obtienen por vías petroquímicas es uno de los motivos de este proyecto. Este es un área de estudio bastante interesante y de gran importancia de cara al futuro, en el que se busque una alternativa viable y sostenible para aquellos procesos implantados y basados en materias primas de origen petroquímico.

3 METODOLOGÍA

En los capítulos y apartados anteriores se ha intentado definir la necesidad actual de una herramienta o metodología que permitiese el análisis de sostenibilidad de procesos en sus primeras fases de desarrollo, es decir, a nivel de laboratorio. Primeramente, se explicó el porqué de esta necesidad y posteriormente cuales serían los objetivos de este proyecto, además de definir de manera general los casos de estudio. En este capítulo y utilizando como base todo lo expuesto en los capítulos anteriores, se pretende hacer una introducción a la metodología usada en este proyecto, lo cual permite tener una visión general de cómo se han desarrollado las diferentes metodologías aplicadas al análisis de procesos, hasta llegar a la que se está utilizando en el presente proyecto. Esto permite ver de manera más clara cuales son las necesidades que se han ido creando a lo largo de los años y como se podrían resolver.

Antes de comenzar a mostrar el pequeño estudio del arte en lo que se refiere al análisis de sostenibilidad en procesos químicos, primeramente, hay que decir, que todos los modelos o métodos tienen como objetivo común: identificar y cuantificar un proceso sostenible. Este objetivo será difícil de cumplir debido a las diferentes definiciones conceptuales de "sostenibilidad". Esto último explica el por qué se han ido desarrollando diversas metodologías y estudios a lo largo de las últimas décadas, los cuales se han ido centrando en diferentes campos o áreas, siendo los principales: Factores económicos, de seguridad y salud, y de impacto medioambiental y social.

3.1 Análisis de Sostenibilidad. Antecedentes.

La evaluación de la sostenibilidad (SA) de un proceso químico, según Sala et al. [1], "es uno de los tipos más complejos de metodologías de evaluación" que implica aspectos multidisciplinarios y se lleva a cabo para apoyar la toma de decisiones y el desarrollo de políticas. A lo largo de las últimas décadas se han propuesto muchas herramientas y metodologías, sistemas de indicadores y marcos para caracterizar y evaluar la sostenibilidad en diferentes niveles. Como se verá de algunos ejemplos expuestos a continuación, todas ellas tienen en común la búsqueda de un sistema cuantitativo que permita saber si un proceso es sostenible y poder compararlos con otros que ya se están llevando a cabo en la industria.

Como ya se explicó en capítulos anteriores el término sostenibilidad no se acuñó hasta pasada la mitad de siglo, y ni siquiera entonces quedaba clara su definición, confundándose esta con el proceso ecológico. Está claro que en término sostenible engloba al de ecológico, teniendo en cuenta muchos más aspectos y ámbitos que este último. Sin embargo, una revisión de la literatura proporciona una cantidad razonable de ejemplos relacionados con la identificación y / o cuantificación de un proceso ecológico. Uno de estos enfoques es el uso del Life Cycle Assessment (LCA) o Análisis del Ciclo de Vida (ACV, en español), el cual sigue teniendo una importancia vital hoy en día y que se desarrollará en apartados posteriores. Su enfoque de todo incluido para los impactos ambientales se complementa con la capacidad de evaluar un proceso para disminuir el impacto del proceso en las categorías de salud humana y ambiental. Una preocupación en el uso de un enfoque LCA es que estas metodologías requieren una cantidad considerable de datos e información, y a menudo carecen de una escala firme, y / o asignan valores arbitrarios. Además, algunos enfoques de ACV definirán todas las corrientes de materiales, excepto el producto y la materia prima como desechos, lo que puede no ser una representación precisa, ya que las emisiones de subproductos pueden tener propósitos adicionales.

Sin embargo, tanto el ACV como el resto de los métodos enfocados en el análisis "ecológico" de un proceso, no se tienen en cuenta otros factores anteriormente comentados y que son parte de la base para que un proceso o industria pueda considerarse sostenible. Por lo que diversas instituciones e investigadores han dedicado numerosos estudios y esfuerzos al desarrollo de aquella metodología o herramienta que permita tener en cuenta todos los ámbitos que rodean a la industria, y más concretamente a la industria química. Algunos ejemplos de estos estudios o propuestas son:

- Uno de los primeros enfoques fue el reportado por **Schwarz, Beloff y Beaver** [57], el cuál evalúa la sostenibilidad en un marco que integra los aspectos (o índices) del desempeño ambiental, social y económico y cómo pueden ser utilizados para estrategias efectivas de toma de decisiones. Este marco

incluye los aspectos sociales y comerciales de un proceso o tecnología, y demuestra su importancia al abordar el concepto de sostenibilidad. También presenta cinco métricas básicas: intensidad del material, intensidad energética, consumo de agua, emisiones tóxicas y emisiones contaminantes. Los investigadores describen estas métricas como la mejor representación de una tecnología y útiles para fines de evaluación. Cada métrica se representa como una relación con respecto a un término físico o financiero. Este enfoque de puntuación evalúa un proceso con métricas de menor valor que indica una mayor sostenibilidad (por ejemplo, menos emisiones tóxicas por masa de producto o valor agregado). Este marco es útil ya que limita las métricas al proceso químico en cuestión y evalúa las tecnologías que utilizan solo las cinco métricas mencionadas anteriormente.

- **Sikdar** categoriza los indicadores de acuerdo con el número de dimensiones de sostenibilidad que miden, por lo tanto, hay indicadores 1D, 2D y 3D en el análisis. Este autor proponía un sistema de métricas jerárquicas pensado para aplicarse específicamente a los sistemas de sostenibilidad Tipo III (negocio) y Tipo IV (procesos). Además de esto, la metodología está pensada para aplicarse en las etapas tempranas de desarrollo para la ayuda en la toma de decisiones, para ello se diferencian tres tipos de indicadores [58]:

- Grupo 1 (1-D): indicadores económicos, ecológicos y sociológicos.
- Grupo 2 (2-D): indicadores socioeconómicos, ecoeficientes y socioecológicos.
- Grupo 3 (3-D): indicadores de sostenibilidad.

El diseño de procesos sostenibles es por tanto una optimización multiobjetivo en la cual el costo de fabricación se minimiza al mismo tiempo que se mejoran todos los indicadores 3-D en el primer paso del esfuerzo de diseño [58]. Los indicadores 2-D y 1-D deben examinarse si y solo si se ve que los indicadores 3-D van en la dirección correcta. De esta manera se lleva a cabo una evaluación jerárquica.

- **Azapagic et al.** propusieron una metodología que considera los principales aspectos de la sostenibilidad en el proceso de diseño [59]: la economía, el medio ambiente y la sociedad. De esta manera se busca no solo un proceso ecológico, sino también seguro y económicamente rentable, que genere un beneficio social y no cause malestar en la sociedad. Estos autores no proponen unos indicadores específicos, esta responsabilidad queda en manos del diseñador o evaluador decidir, el cual tiene que elegir el conjunto de indicadores o medidas que considere más apropiado en función del grado de desarrollo del proceso y la información que se posea sobre él.
- El **IChemE** publicó una lista completa de indicadores para la industria química, categorizados en indicadores sociales, ambientales y económicos [60]. El alcance de la lista (38 indicadores propuestos) requiere una recopilación de datos intensiva. Además de esto, la lista está diseñada para monitorizar el progreso de la sostenibilidad de los procesos y las empresas, lo que resulta en una herramienta para la evaluación comparativa de la sostenibilidad, es decir, no puede usarse para producir una evaluación de sostenibilidad independiente.
- El **Índice de Sostenibilidad AIChE** integra 24 indicadores en 7 categorías [61]; incluye aspectos que tradicionalmente no se tienen en cuenta en las evaluaciones de sostenibilidad, como prácticas de innovación, investigación y desarrollo (I + D), operaciones de una empresa y procesos comerciales. Los datos necesarios para la evaluación de las métricas están disponibles en informes públicos de empresas. Al igual que los dos métodos anteriores, esta herramienta solo se puede utilizar para evaluar comparativamente la sostenibilidad de las empresas.

ECONOMÍA	ECOLOGÍA	SOCIEDAD	OTROS ASPECTOS
Microeconomía	Emisiones de sustancias peligrosas	Seguridad y Salud	Aspectos Técnicos
Coste de inversión	Aire, agua y tierra	Empleados	Patentes
Coste de operación	Impacto Ambiental durante el Ciclo de Vida	Clientes	Disponibilidad materia prima
Rentabilidad		Ciudadanos	Lista negra de sustancias
Valor Presente Neto	Uso de los recursos naturales	Mano de Obra disponible	Actividad catalítica
	Calentamiento Global		
Macroeconomía	Pérdida de la capa de ozono	Impactos en el Entorno	Calidad
Valor añadido	Acidificación	Olor	Control de las buenas prácticas de fabricación (BPF)
Pago de Impuestos y Tasas	Toxicidad en humanos	Ruido	Robustez
Inversiones	Ecotoxicidad	Impactos visuales	Línea de Actuación de la Empresa
Pasivos ambientales	Smog fotoquímico	Aceptación Pública	
	Eutrofización		Proceso
	Sobreuso de la tierra	Producto	Relaciones especiales con los suministradores/ clientes
		Estilo de negocio	Tecnologías especiales

Tabla 3.1: Indicadores de sostenibilidad propuestos por Azpagic et al. Fuente: A methodology for integrating sustainability considerations into process design [59].

- El **SEEBalance** de BASF incorpora indicadores sociales orientados al ciclo de vida a su metodología de eficiencia ecológica, que a su vez combina la evaluación del ciclo de vida (ACV) y Costo del ciclo de vida (LCC) [61]; la sostenibilidad de un proceso se representa en una trama 3D con tres ejes normalizados: desempeño económico, ambiental y social. Este método está diseñado exclusivamente para comparar opciones de procesos y productos, y hace un uso extensivo de factores de peso predefinidos para todos los indicadores.

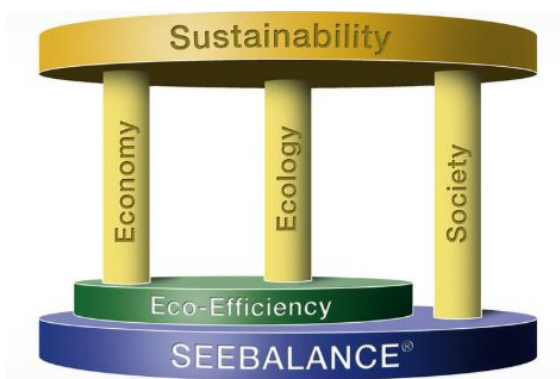


Figura 3.1: Esquema que muestra los pilares en los que se basa el método SeeBalance. Fuente: Pagina web de BASF [62].

Los impactos sociales son agrupados en cinco categorías de público interesado: colaboradores, comunidad internacional, futuras generaciones, consumidores y comunidad local y nacional. Para cada una de estas categorías son considerados indicadores de medición, por ejemplo: Número de colaboradores, accidentes ocupacionales ocurridos durante la producción, pero también riesgos involucrados en el uso del producto utilizado por el consumidor final. Los indicadores sociales, análogos a los ambientales, se resumen en la denominada huella digital social [62].

- La investigación dentro de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) ha liderado las bases de un modelo de indicador, **GREENSCOPE** (Gauging Reaction Effectiveness for the Environmental Sustainability of Chemistries with a multi-objetive Process Evaluator), que evalúa una reacción o proceso particular para la sostenibilidad sobre las siguientes bases: Ambiental, Energética, Eficiencia y Economía. Estos cuatro pilares permiten la comparación sostenible entre procesos con diferentes reacciones y tecnologías. Esta metodología se basa en el uso de diferentes índices dependiendo de que categoría se esté midiendo o evaluando [63]:
 - Para el aspecto Ambiental se usa el llamado algoritmo WAR (Waste Reduction) el cual determina los impactos ambientales potenciales de la liberación de un proceso en ocho categorías de impacto: toxicidad humana por ingestión y vías dérmicas/por inhalación, toxicidad acuática, toxicidad terrestre, acidificación, oxidación fotoquímica, advertencia global y agotamiento de la capa de ozono.
 - En lo referente a la Eficiencia se usan como principales datos la selectividad y la conversión, que dan una idea de las corrientes a recircular y las cantidades de materia con las que se va a trabajar. También se usa la economía atómica, es decir, el porcentaje de átomos de materia prima que acaba saliendo como producto.
 - La parte Energética permite estimar bastante bien aspectos relacionados con el impacto del proceso debido a las necesidades energéticas del mismo. Para este aspecto se puede realizar una evaluación de las necesidades de energía para la reacción/proceso a través de la evaluación del balance de energía, que incluye requisitos de calentamiento y enfriamiento, uso de integración de calor y eficiencia de reacción. Aunque la eficiencia de la reacción también se representa en las bases de Eficiencia, la rapidez y selectividad con que se puede realizar una reacción también afecta los requisitos de energía.
 - Por último, la Economía supone un factor fundamental a evaluar, ya que es la que marcará de manera definitiva si un proceso tiene futuro o no. Las magnitudes que mejor caracterizan esta base incluyen: los costos de materiales (materia prima, catalizadores, gases, oxidantes, solventes, etc.), los costos de operación (requerimientos de energía, mano de obra, etc.), capital, disposición y tarifas de permisos, y emisiones fugitivas (pérdida de solventes, reactivos), entre otros [63]. Estos valores proporcionan un modelo de cómo funciona un proceso desde una perspectiva económica.

Muchos de los índices mencionados anteriormente tienen la característica de ser interdependientes, es decir, las magnitudes que pueden afectar de manera relevante a uno de los aspectos pueden ser fundamentales también en relación con otros aspectos y magnitudes, como por ejemplo la selectividad, que afecta a la Eficiencia y a la Energía en el proceso. De esta manera la metodología GREENSCOPE, se trata de una evaluación de una reacción y/o proceso para su nivel de sostenibilidad actual o potencial, y puede ser realizada por el investigador basándose en qué información adicional se necesita y/o está disponible, y el nivel de detalle deseado para una evaluación completa o mejora. Lo más importante en esta metodología es que todo este proceso debe realizarse de la manera más simple posible. Aquí es donde el nivel de detalle deseado es importante. A diferencia de un enfoque holístico como el del LCA, los límites del sistema de esta metodología se dibujan a nivel de reacción, de banco o de proceso, lo que permite al investigador evaluar solo la reacción /o el proceso y brindarle a quien tenga que tomar las decisiones la oportunidad de poner los límites del sistema bajo consideración. Esto es significativo ya que la cantidad de información requerida se reduce, y supone que la información necesaria se podría obtener directamente de los datos de proceso, reacción o mediante los cálculos. Esta flexibilidad hace que la metodología pueda adaptarse a sistemas más grandes y así incorporar nuevas entradas y salidas del sistema, siempre y cuando sean coherentes con el LCA completo que se

realizara. Este es un ejemplo de interdependencia no solo entre las bases, sino también con las métricas.

3.1.1 Análisis del ciclo de vida

El Análisis del Ciclo de Vida (ACV) es un proceso objetivo que nos permite evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad, identificando y cuantificando tanto el uso de materia y energía como las emisiones al entorno, para determinar el impacto de ese uso de recursos y esas emisiones y para evaluar y llevar a la práctica estrategias de mejora ambiental [64]. A este tipo de análisis se le conoce también, como “análisis de la cuna a la tumba”, debido a que engloba las etapas que van desde la adquisición de las materias primas hasta el fin de la vida útil del producto generado con ellas. De esta manera se tienen en cuenta todas las entradas y salidas del proceso productivo en cada una de las etapas intermedias del mismo, como pueden ser la reacción de las mismas materias primas, y la distribución del producto, entre otros.



Figura 3.2: Esquema básico del ciclo de vida de todo producto industrial. Fuente: Imágenes Online.

El ACV tiene un origen prácticamente simultáneo tanto en Estados Unidos como en Europa. El primer ACV fue realizado en 1969 por el Midwest Research Institute (MRI) y fue realizado para Coca-Cola, el cual buscaba disminuir el consumo de recursos y así mismo disminuir la cantidad de emisiones al ambiente. Durante las primeras décadas de desarrollo del ACV, el objetivo primordial era el estudio y evaluación del consumo energético necesario para la producción y manufactura, principalmente en la industria química intermedia y final. Sin embargo, con el aumento de la demanda (ocasionado por un aumento de la población global) y en encarecimiento de los precios de las materias primas, como por ejemplo los derivados del petróleo, se puso un mayor énfasis en ampliar dicha evaluación, y aplicarla también a los flujos de materia del proceso, de esta manera se empezaron a tener en cuenta también el consumo de materias primas y la generación de residuos. A finales de los 80 la fundación de la SETAC (Society for Environmental Toxicology and Chemistry) como organismo referente en cuanto al desarrollo de criterios del ACV y metodologías de esta, y una mayor preocupación de la sociedad en lo referente a temas medio ambientales, dio lugar a una segunda etapa en la evolución del ACV, en donde organismos gubernamentales e industria se empezaron a interesar en la creación de una normativa y criterios más específicos aplicados al ACV.

De esta manera a partir de 1990 se comienza a desarrollar de manera internacional los criterios que forman el ACV. Mediante una serie de seminarios relacionados con el tema, y organizados por el SETAC, la EPA y por Procter & Gamble (Empresa Americana suministradora de diferentes productos químicos finales), se dio un ámbito más global al ACV, dando finalmente como resultado en 1993, la creación en ISO del Comité Técnico 207 (ISO/TC 207), con el objetivo de desarrollar normativas internacionales para la gestión ambiental. Dentro de este uno de los subcomités desarrolla la normalización del ACV, el cual engloba varias normas de aplicación hasta aproximadamente el 2001: A UNE-EN ISO 14040 (Principios y Estructura), UNE-EN ISO

14041(Definición objetivos, alcance e inventario), UNE-EN ISO 14042 (Evaluación de impacto) y UNE-EN ISO 14043 (Interpretación). Todas estas normas fueron sustituidas y sintetizadas en el 2006 en las normas ISO que son actualmente de aplicación:

- UNE-EN ISO 14040. Gestión Ambiental. Análisis de Ciclo de Vida. Principios y marco de referencia.
- UNE-EN ISO 14044. Gestión Ambiental. Análisis de Ciclo de Vida. Requisitos y directrices.

De esta manera se llega a la definición del ACV según la norma UNE-EN ISO 14040, la cual define el ACV como una técnica que trata los aspectos medioambientales y los impactos ambientales potenciales a lo largo del ciclo de vida de un producto, mediante:

- ✓ La recopilación de un inventario de las entradas y salidas relevantes del proceso productivo que se está evaluando.
- ✓ La evaluación de los potenciales impactos medioambientales asociados con las entradas y salidas definidas en el inventario.
- ✓ La interpretación de los resultados de las fases de análisis de inventario y evaluación de impacto de acuerdo con los objetivos del estudio.

Para llevar a cabo estas tareas o principios y, por tanto, un buen ACV, se recurre a un proceso formado de manera general por cuatro etapas interrelacionadas [64]:

- 1) Definición de los Objetivos y Alcance: Incluye los motivos de realización del estudio y se establece la unidad funcional (función principal del sistema analizado). En esta primera etapa se definen los motivos del estudio, su aplicación y para quién se realiza, por otra parte, se define el alcance mediante la amplitud, profundidad y detalle del estudio. El alcance es fundamental, ya que como se vio en la definición del ACV, esta requiere de importante información, y lo más importante es acotar dicha información, por ello se tienen que establecer los límites del sistema, de esta manera se pueden diferenciar una serie de alcances habituales:
 - De la puerta a la puerta (Gate to gate): considera únicamente las actividades (proceso productivo) de la empresa a la que se aplica.
 - De la cuna a la puerta (Cradle to gate): toma en consideración desde la extracción y acondicionamiento de materias primas hasta el proceso productivo de la empresa.
 - De la puerta a la tumba (Gate to grave): considera el proceso productivo de la empresa y abarca hasta la fase de gestión de los residuos a que da lugar el producto.
 - De la cuna a la tumba (Cradle to grave): estudia desde el acondicionamiento de las materias primas hasta la gestión última de los residuos (reciclaje u otros).
 - De la cuna a la cuna (Cradle to cradle): considera el ciclo de vida completo del producto, ya que abarca desde el acondicionamiento de las materias primas hasta que el producto, tras quedar fuera de uso, es reintroducido en el mismo proceso productivo o en otro.
- 2) Análisis de Inventario: En esta fase se recoge toda la información disponible del proceso y se comienza con los procedimientos de cálculo para cuantificar todos los efectos ambientales adversos asociados a la unidad funcional o sistema. Esta carga ambiental se podría definir como la entrada o salida de materia y energía al sistema evaluado causando dicho impacto negativo. Normalmente en este análisis se incluyen gases, efluentes líquidos, residuos sólidos, materias primas de origen natural, radiaciones, olores, etc.
- 3) Evaluación del impacto: En esta etapa se hace un análisis de los resultados obtenidos en las etapas anteriores, y se clasifican y evalúan los potenciales impactos ambientales generados por las entradas y salidas del sistema. La etapa de evaluación varía en etapas o elementos, los cuales se diferencian entre elementos obligatorios y elementos optativos:
 - Obligatorios:
 - Selección de categorías de impacto, indicadores de categorías y modelos de caracterización. Existen diversas metodologías para el desarrollo de un ACV y en concreto para la EICV, un ejemplo sería la metodología CML, que diferencia tres

bloques de categorías de impacto (en función de la relevancia ambiental en relación con el ACV y la disponibilidad de métodos de caracterización adecuados):
Categorías de impacto básicas, específicas y otras.

- Clasificación: Asignación de resultados del ICV. agrupamiento de las cargas ambientales debidas al consumo de recursos y a la generación de emisiones y residuos, en función de los potenciales efectos ambientales que produce cada una de ellas.
 - Caracterización: Cálculo de resultados del indicador de categoría. Se trata del cálculo de la contribución potencial de cada compuesto detectado en el análisis de inventario a un efecto ambiental.
- Optativos (Dependen del alcance y del objetivo del estudio):
- Normalización: Cuantificación del valor de los resultados del indicador de categorías con respecto a la información de referencia. Esta normalización permite verificar si existen incoherencias e informar sobre la importancia relativa de los resultados del indicador o índice.
 - Agrupación: Clasificación y posible catalogación de los indicadores. La clasificación se suele basar en juicios de valor, por lo que, diferentes personas, organizaciones y sociedades pueden tener distintas preferencias.
 - Ponderación: Establecimiento de unos factores de importancia relativa de las distintas categorías de impacto, para conseguir la suma ponderada en un único índice de impacto ambiental.
 - Análisis adicional de la calidad de los datos. Se utiliza para comprobar la incertidumbre y la sensibilidad de los resultados obtenidos. Se utilizan técnicas específicas como los análisis de gravedad, incertidumbre o de sensibilidad.
- 4) Interpretación de los resultados. Esta fase conecta todas las anteriores entre sí, es decir, se intenta evaluar de forma combinada los datos obtenidos de cada una de las fases intentando obtener diversas conclusiones y recomendaciones para la toma de decisiones. Con la comparación de los datos de flujos de materia y energía de la fase de análisis y los valores cuantitativos obtenidos de la evaluación de impactos se podría obtener un mapa acerca de en qué parte del proceso productivo se generan las mayores cargas ambientales y poder así aplicar acciones correctivas en dichos puntos. Esta fase puede implicar también llevar a cabo procesos iterativos debido a ciertas conclusiones o puntos que lleven a la idea de reformular los límites u objetivos del análisis global.

Como se puede observar el ACV es un proceso complejo compuesto por varias etapas que implican una acción activa y suponen el cálculo de varias magnitudes (Fase 2 y 3), y otras que permiten establecer los objetivos y el análisis de los resultados (Fase 1 y 4).

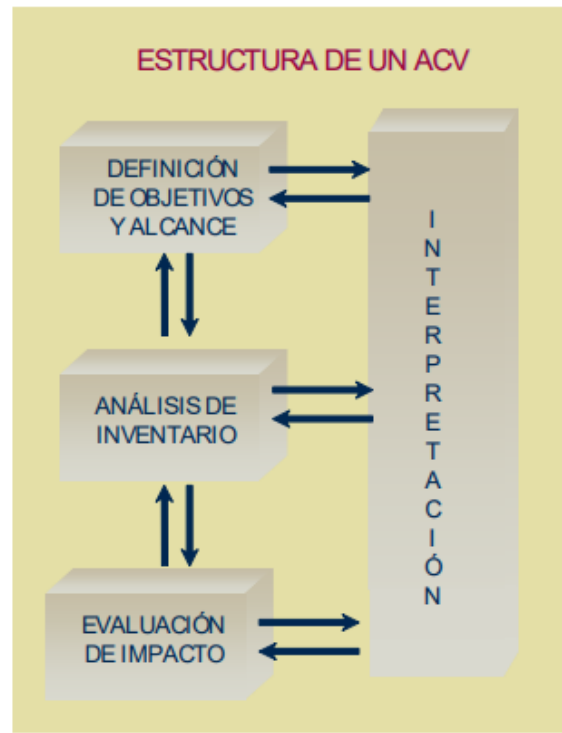


Figura 3.3: Fases de un ACV y como se relacionan entre ellas. Fuente: Análisis del Ciclo de Vida (ACV) [65]

Todo lo expuesto anteriormente y el hecho de estar definida mediante una serie de normas ISO, hace clara importancia del ACV como metodología para la evaluación de procesos sostenibles, ya que sus resultados y conclusiones permiten obtener los datos necesarios para la formación de los índices, que como se verán en capítulos posteriores, permitirán la evaluación de los procesos en varios aspectos, no solo el ambiental. Esto último explica también por qué el ACV no es usado directamente como método de comparación sostenible entre procesos, ya que este tipo de parámetro centra su atención en el aspecto ambiental, sin embargo, tal y como se está intentando llevar a cabo en este proyecto, para un análisis de la sostenibilidad completo, habría que tener en cuenta también el aspecto social y económico. Por tanto, este será el principal por el que se prefieren otras metodologías, que tengan en cuenta los valores del ACV, pero que amplíen el alcance de este, considerando aspectos económicos y sociales. Además de esto presenta otra serie inconvenientes o desventajas que hace que sea inviable para las etapas de desarrollo de los procesos que son objetivo de este proyecto:

- Presenta altos costes por lo que a veces hace que sea inviable para empresas de tamaño medio o pequeño.
- Además del coste, se requieren importantes inversiones en cuanto a tiempo, dependiendo del alcance y objetivos del análisis.
- Complejidad alta, debido a la necesidad de tener una visión sistémica.
- Limitada disponibilidad a bases de datos e inventarios que muestren la información adecuada y suficiente del proceso estudiado, o simplemente el proceso se encuentre en una etapa de desarrollo en los que los conocimientos sobre él sean limitados e imprecisos.
- La imprecisión y el detalle requeridos en los datos a aportar para el análisis pueden provocar cierta inexactitud en los resultados y conclusiones, ya que solo se obtienen datos aproximados acerca de los impactos generados en cada proceso. Especialmente en procesos en fase de desarrollo en los que gran parte de la información aún no está disponible.

Debido a todas estas desventajas, y sobre todo al hecho de no cubrir todos los aspectos que se quieren tener en cuenta en la comparación de los procesos se utilizarán otro tipo de metodologías, que basándose en las primeras ya explicadas en el anterior capítulo y utilizando los datos obtenidos del ACV para las materias primas entre otros, intentarán abarcar todos los aspectos que engloba la sostenibilidad en etapas tempranas del

desarrollo de los proyectos.

3.1.2 Análisis de Sostenibilidad en etapas tempranas de desarrollo

Como se puede observar de todas las metodologías que se han descrito anteriormente, las premisas definidas en la Química Verde, y más concretamente las directrices desarrolladas en la Ingeniería Química Verde, se presentan de manera implícita en cada una de las metodologías definidas anteriormente. Sin embargo, también es posible ver como las consideraciones ambientales siguen predominando a los otros aspectos que engloba la sostenibilidad (Economía y Sociedad). Esto hace que la mayoría de las veces se lleve a cabo un análisis en etapas tardías del proyecto, en donde la información es mayor y más detallada, sin embargo, el margen de maniobra para la toma de decisiones es menor.

Pero antes de ver la esencia de problema convendría hacer un esquema de en qué partes o etapas se divide todo proceso de desarrollo de una nueva cadena de producción de un producto químico. Dependiendo del tipo de industria en el que se esté trabajando o investigando, y del autor al que se consulte la respuesta a cuáles son las etapas generales en las que se puede dividir todo proceso de desarrollo de un nuevo producto variaría en mayor o menor medida. De manera general y consultando con la bibliografía, se podrían destacar los siguientes pasos en todo producto que se quiera crear:

- 1) Identificación del Problema o Necesidad. En este punto se debería responder a las siguientes cuestiones: ¿Se podría mejorar el modo de vida o la sociedad? ¿Se puede convertir complejo en algo más sencillo? ¿Se podría mejorar algo con respecto a lo que ya se tenía?
- 2) Búsqueda de información sobre el problema: ¿Cómo afecta un determinado problema o necesidad a la población? ¿Podemos usar la tecnología actual para resolver ese problema? ¿Cuáles son los requisitos y condiciones?
- 3) Desarrollar una posibles soluciones. Para esta etapa se llevan a cabo numerosas metodologías como “brainstorming” o análisis de la bibliografía existente.
- 4) Seleccionar una posible solución. De entre todas las soluciones propuestas, ¿Cuál es la más segura? ¿Cuál es la menos agresiva con el medio ambiente? ¿Cuál es la que causa un menor conflicto o polémica social?, en definitiva ¿Cuál es la que mejor se adapta a los objetivos?
- 5) Construir un prototipo. Realizar un modelo o prueba en la que se puedan evaluar los efectos y problemas asociados al nuevo producto, intentando predecir así los posibles problemas que se puedan dar en el futuro.
- 6) Testeo y evaluación. Una vez probada la solución habrá que evaluar si se parece a lo que se estaba buscando en las primeras etapas del proceso y si cumple con los objetivos marcados.
- 7) Comunicación de la solución. Se trata de dejar constancia de los avances y al punto al que se ha llegado en cuanto a desarrollo y pruebas realizadas.
- 8) Rediseño. Esta etapa se podría decir que no tiene periodo temporal o fin, es decir, todo proceso o producto, siempre está sometido a continuas propuestas de mejora y rediseño, que hace que se intente mejorar con respecto a la base de la que se partió y a la solución a la que se llegó.

Estos pasos son muy generales y prácticamente son directrices teóricas a como se debería de actuar a la hora de intentar llevar a cabo el desarrollo de un nuevo producto o una mejora de uno ya existente. A la hora de la verdad y en el intento de desarrollo de un nuevo proceso químico, la mayoría de estos pasos serían previos a lo que se llamaría en sí el proyecto de ingeniería de dicho proceso. De esta manera hay que destacar dos pasos de los anteriormente expuestos, que son el paso 3 y 4. El desarrollo de un nuevo producto o diferentes alternativas para producir el mismo y la selección de dichas rutas serán los puntos en los que se centrará este trabajo. Sin embargo, en la industria química el proceso de puesta en marcha de un producto partiendo de una base de experiencias de laboratorio con varias alternativas, es bastante complejo y requiere en numerosas ocasiones varias etapas de diferentes escalas, que hacen que se tengan que invertir grandes sumas de dinero, por lo que en la práctica el rediseño y las soluciones finales se intentan dejar lo más claras y definidas posibles cuanto antes, esto hace que en ingeniería química, como en otras ingenierías, el proyecto se pueda definir mediante una serie de etapas [66]:

1. Búsqueda del Producto. Tal y como se comentó anteriormente, lo primero que se debería es buscar la

necesidad o problema que afecte de manera significativa a la población o ver qué demanda esta.

2. Desarrollo del Producto. Búsqueda de las diferentes alternativas o soluciones del problema buscado y definición del tipo de producto que se quiere crear y para que se quiere crear.
3. Desarrollo del Proceso. De todas las alternativas encontradas habrá que seleccionar aquella que mejor satisfaga los objetivos del proyecto y plantear todo lo que se refiere a la ingeniería del proceso, así como toda la documentación asociada al mismo.
4. Producción a nivel Industrial. Se deben dejar claro cómo se actuará una vez la planta o proceso esté implantado y listo para funcionar.
5. Comercialización y distribución. Engloba a todos los aspectos que intervienen una vez la planta está puesta en marcha y se produce con total normalidad.

Cada una de estas etapas definen en ingeniería química lo que serían los procesos por lo que pasaría cualquier producto químico nuevo o mejora de uno existente, desde una idea inicial y los datos de laboratorio, hasta la producción completa y a nivel industrial. Las dos primeras etapas se refieren a la búsqueda de las necesidades y el intento de solución de estas, que dan lugar al intento de desarrollo de nuevos procesos para nuevos productos o mejorar la eficiencia en la producción de los ya existentes. Posteriormente a estos llega el investigar si esto es posible técnicamente y cuáles serían las rutas mediante las cuales se podría conseguir, es decir, las diferentes alternativas. Una vez marcado el objetivo o producto a conseguir y las posibles alternativas, se procede al desarrollo del proceso en sí. Esta etapa suele ser la más crítica, y que conlleva las mayores inversiones, y por lo tanto será motivo de estudio en este trabajo. Dada la enorme complejidad de todo proyecto químico en el que se intente estudiar o sacar al mercado un nuevo proceso o producto, esta división en cinco etapas se queda muy resumida, pudiendo dividir cada una de ellas en varios subprocesos, en el caso del Desarrollo del Proceso se pueden distinguir varias etapas internas tal y como se puede observar de la figura 3.3.

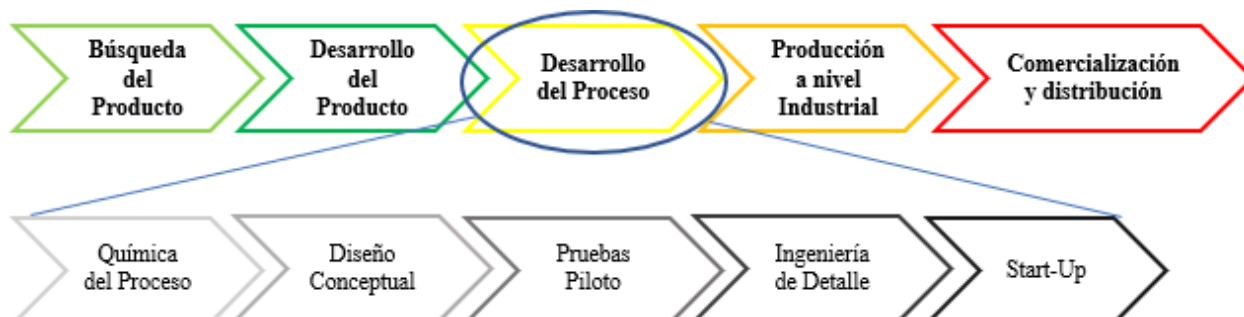


Figura 3.4: Esquema con las fases globales y subfases de las mismas en que se podría dividir el desarrollo todo proceso o producto químico. Fuente: Sacado a partir de las ideas y textos de Sugiyama [66] y Patel [50].

Estas etapas pueden llevar integradas en cada una de ellas los pasos comentados inicialmente, pero adaptados a los objetivos que se buscan en cada etapa. También hay que destacar que contra mayor sea el grado de avance en estas etapas mayor será la dificultad y coste para llevar a cabo modificaciones y mejoras de última hora, sobre todo si estamos hablando de procesos químicos, en donde las condiciones de operación y la distribución en planta deben quedar estrictamente fijados acorde a una serie de normas o restricciones para cumplir con los requisitos de seguridad y salud. De esta manera se han desarrollado, tal y como se ha visto anteriormente, numerosas metodologías y herramientas que mediante los datos disponibles han intentado cuantificar la sostenibilidad del proceso que se quiere llevar a cabo, sin embargo, aquellas que poseen un carácter más cuantitativo necesitan de una precisión de datos que solo se podrían conseguir tras la ingeniería de detalle o posteriores, y por otro lado, existen metodologías que solo necesitan de datos o atributos generales del proceso y el producto, pero el resultado es de carácter más cualitativo y prácticamente sirve de ayuda u orientación general en la toma de decisiones.

Por tanto, la esencia del problema es cómo se podría evaluar la amplia gama de impactos y riesgos que se generan en todo el proceso tanto aguas arriba como abajo, y poder hacerlo en una etapa de diseño inicial, con el fin de tomar medidas para reducir el impacto y el tiempo en la toma de decisiones, a la vez que se mejora la

eficiencia y se reducen los riesgos en las decisiones [67]. La hipótesis pasa por dirigir la sostenibilidad en las primeras etapas del ciclo de vida de un producto [68] [69]. De esta manera y a diferencia del resto de herramientas y metodologías se intenta conseguir una metodología sencilla y que no requieran una gran cantidad de datos, y que a la vez permita cuantificar el grado de sostenibilidad de un proceso comparado con las diferentes alternativas de este, para sostener y apoyar la toma de decisiones.

La ventaja de llevar a cabo un análisis en las primeras fases de desarrollo sería por tanto el poder tener una mayor capacidad de actuación frente a posibles problemas que no podrían modificarse más adelante durante el desarrollo del proceso. Además, también puede servir como guía para el diseño de procesos nuevos o modificados de los propuestos inicialmente con el fin de arreglar aquellos puntos en los que la sostenibilidad está más en entredicho. La cuestión clave, por tanto, es el uso de una evaluación integral de todos los aspectos de la sostenibilidad, en etapas tempranas de desarrollo de un proceso con el fin de evitar posibles defectos o cambios de última hora, y además evitar que las decisiones sobre nuevos materiales o métodos de procesamiento se basen en un solo factor. Para llevar a cabo todo esto se necesitará una metodología o herramienta que permita cuantificar todos los aspectos comentados anteriormente y traduzcan el complejo concepto de sostenibilidad en resultados prácticos y cuantificables, en una etapa en las que los datos y conocimientos sobre el proceso pueden no ser tan detallados como se requeriría en otros análisis complejos de la sostenibilidad. Para todo ello se utilizará una metodología empleada por Hirokazu Sugiyama, la cual se basa en muchos de los conceptos explicados anteriormente, y que, adaptada y modificada posteriormente por Patel, permite tener en cuenta la mayoría de los aspectos que engloban la sostenibilidad, para desarrollar una herramienta que permita la comparación sostenible de varios procesos químicos con los datos que se disponen en las primeras fases de desarrollo de estos.

3.2 Metodología empleada

Como ya se ha mencionado en los anteriores apartados, una evaluación de sostenibilidad en las primeras etapas de desarrollo del proyecto o proceso, y que además permita de manera sencilla cuantificar dicho grado de sostenibilidad y compararlo así con su proceso convencional equivalente, supone una ventaja importante a la hora de la toma de decisiones. En este campo se han desarrollado varias metodologías, sin embargo, hay que destacar entre ellas algunas como la de Hirokazu Sugiyama, y posteriormente la de Patel et al. Estas se caracterizan por tener en cuenta los puntos u objetivos comentados anteriormente, y por lo tanto constituyen una buena oportunidad para el estudio y desarrollo de este campo, en donde son pioneras y cimentan las bases de posteriores metodologías de evaluación en etapas tempranas de desarrollo.

De esta manera se intentará profundizar de manera más detallada en las tesis de estos investigadores debido a que la herramienta que aquí se propone se basa en sus teorías y los índices que ellos proponen. Por un lado, tanto Sugiyama como Patel compartían la misma intención a la hora de decidir cuándo tratar de hacer la evaluación, sin embargo, se diferencian en varios matices relacionados en cuanto a la información y el grado de detalle de los datos utilizados para el análisis. Sugiyama, como ya se vio en la figura 3.4, propuso una evaluación en la etapa de desarrollo del proceso, y dentro de esta se centró en las dos etapas primeras, haciendo una clasificación dentro de ellas:

- ✓ Química del Proceso (“Process Chemistry”, PC): Esta etapa es la que se presenta justo después de haber decidido el tipo de producto que se quiere obtener, la calidad de este, así como una idea de la escala de producción en la que se trabajará. En la primera parte de esta etapa (PCI) se analizarán las diferentes rutas químicas que podrían dar lugar a dicho producto. Este análisis se realizaría a partir de la estequiometría de la reacción y suponiendo un rendimiento del 100%, es decir, reacciones ideales. A la vista de los datos disponibles, en esta etapa no se suele descartar ninguna de las opciones, salvo aquellas que presenten grandes problemas como, por ejemplo, trabajar con sustancias muy peligrosas o difíciles de conseguir. En la segunda parte del PC (PCII) se tienen en cuenta los datos obtenidos de las experiencias del laboratorio, como lo son la conversión y las selectividades de la reacción, además se pueden llevar análisis más concretos en lo referente a condiciones de operación, y a sustancias con las que se trabaja.
- ✓ Diseño Conceptual (“Conceptual Design”, CD): El verdadero reto y labor del ingeniero químico comienza en esta etapa, que al igual que la anterior se puede dividir en dos. En la primera de ellas (CDI) se dispone ya de los datos de reacción (selectividad, conversión, etc.), condiciones de operación

del proceso, sistema de separación, tratamiento de residuos o corrientes secundarias y algunas especificaciones básicas de equipos. En esta etapa se suelen usar diversos tipos de simulaciones con el fin de obtener los primeros balances de materia y energía del proceso completo. Todos estos se volverán más precisos conforme se pase de la primera etapa a la segunda (CDII), en donde se disponen de las especificaciones de los equipos y, por tanto, se tendrían para trabajar datos más detallados y precisos de corrientes y balances de energía, así como rendimientos en reacción, separación y tratamiento. Durante estas dos partes del CD, es donde se llevan a cabo los análisis más complejos y que tienen en cuenta la totalidad de la planta.

Todo lo comentado anteriormente es una visión general del desarrollo del análisis y evaluación de varias rutas químicas, ya que en cada una de ellas se tendrá a disposición distintos niveles de detalle en los que se refiere a documentación y datos del proceso, lo que hace que algunas veces sea difícil distinguir la línea que separa una etapa con otra, como por ejemplo la que se da entre el PCII y el CDI.

De esta manera la tesis de Sugiyama se dividía en un análisis que se extendía y se realizaba en cuatro niveles diferentes, los cuales permiten el descarte de aquellas rutas químicas que queden fuera de los límites u objetivos, y conforme se fuera adquiriendo mayor precisión en los datos, se iría aumentando el nivel de detalle del análisis, tal y como se puede comprobar en la tabla 3.2.

	Process Chemistry I (PCI)	Process Chemistry II (PCII)	Conceptual Design I (CDI)	Conceptual Design II (CDII)	
Design stages	Considered aspects	Reaction	Reaction	+ Separation + Waste treatment	
	Model includes	Stoichiometry, 100% yield (ideal)	Conversion, selectivity, auxiliary, catalyst, solvent, byproduct, heat of reaction	Shortcut process models, simple property data	
	Decision structures	No decision forced screen routes with serious problems	Select some reaction routes	Select process option(s) &/or route(s) by multiobj. evaluation of all feasible options	Optimize parameters by sensitivity analysis
Multiobjective evaluation indicators	Economic performance	Raw material cost (theoretical minimum)	Raw material cost (updated)	Production cost	
	Proxy for gate-to-gate costs /environ. impacts	Mass Loss Indices (MLI)	Energy Loss Index (ELI)	Net present value	
	Life-cycle environmental impacts	CED in raw material production (theoretical minimum)	CED in raw material production (updated)	Cradle-to-gate CED	Cradle-to-gate CED (updated)
	Hazard in E/H/S	EHS method (substance-level)	EHS method (incl. reaction mass)	EHS method (incl. process mass)	EHS method (updated)
Supplemental indicator	Technical aspects	#Reaction steps; Raw material availability; Patents; Blacklist substances	Technical problems (e.g. long-term catalyst activity)	Process complexity	Equipment specification

Tabla 3.2: División y grado de detalle del análisis de sostenibilidad propuesto por Sugiyama. Fuente: Decision-making Framework for Chemical Process Design... [66].

Este análisis por etapas permite optimizar los esfuerzos, ya que solo se irán estudiando con más detalle aquellas opciones que vayan siendo válidas conforme se vaya avanzando en las etapas. Este grado de avance y detalle se denota también a la hora de plantear los diagramas de proceso para el cálculo de balances de materia y energía, centrándose en la reacción química y en el reactor propiamente en el PCI y PCII, posteriormente realizando un PFD básico en el CPI, para finalizar con un diagrama detallado, con los equipos específicos, en el PCII, y que será el avance o lo base para un futuro P&ID.

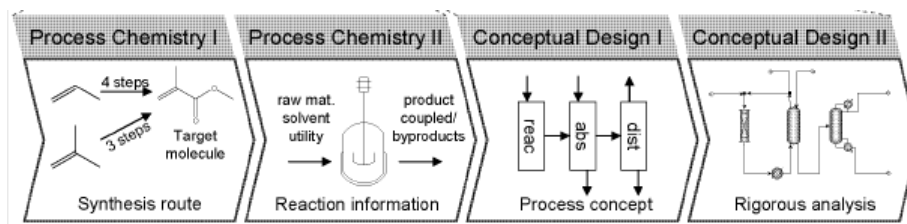


Figura 3.5: Esquema del proceso usado para el análisis de sostenibilidad en cada una de las fases propuestas en la tesis de Sugiyama. Fuente: Decision-making Framework for Chemical Process Design... [66]

Esta metodología de trabajo planteada por Sugiyama presenta una estrategia nueva y eficaz a la hora de la toma de decisiones en etapas tempranas de desarrollo, basándose en el concepto de sostenibilidad de los procesos. Sin embargo, y a pesar de basar gran parte de sus desarrollos en las tesis iniciales de Sugiyama, Patel et al. propusieron un método que ampliase el del primero y que por lo tanto tuviese más aspectos en cuenta, pero que a la vez pudiese aplicarse de manera sencilla y con la información únicamente obtenida del laboratorio, de esta manera en sus esquemas de etapas de un proceso de desarrollo de un producto químico este análisis se aplicaría a un nivel de laboratorio:

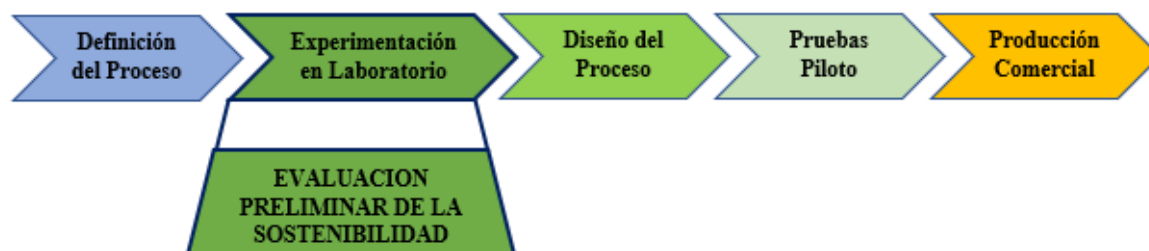


Figura 3.6: Propuesta de Patel et al. para todo desarrollo de un nuevo proceso químico. Fuente: Sustainability assesment of novel chemical processes... [70]

Este enfoque propuesto por Patel et al. modifica algunos aspectos iniciales de la tesis de Sugiyama ya que incorpora enfoque más práctico y que intenta aumentar la sencillez en la aplicación del análisis, sin perder capacidad de decisión con los resultados obtenidos. Como por ejemplo el hecho de tener más en cuenta los datos de laboratorio y aplicar la metodología en etapas más tempranas, además de añadir índices con un carácter más cualitativo y general (dependientes del mercado global).

Ambas metodologías se basan en el uso de unos indicadores de sostenibilidad que engloban los tres grandes aspectos en los que se podría dividir la definición de sostenibilidad de un proceso: Economía, Sociedad y Medio Ambiente. Añadido a esto está el hecho de proponer factores de comparación que podrían aplicarse a etapas iniciales de desarrollo, tal y como se muestra en el esquema general de la figura 3.5, que muestra los pasos comunes en el desarrollo de un proyecto de ingeniería química.

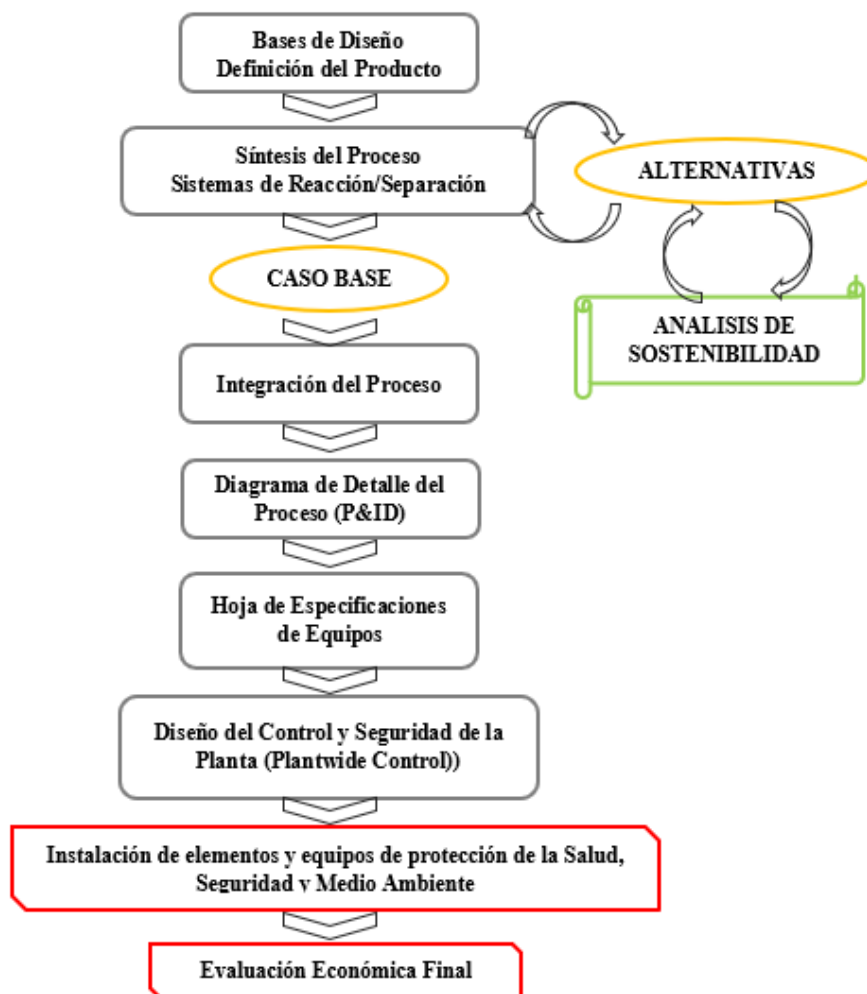


Figura 3.7: Esquema general de los pasos a seguir en el desarrollo de un proyecto de ingeniería química y dónde debería realizarse un análisis de la sostenibilidad en etapas tempranas de desarrollo.

Ante lo anteriormente expuesto, en los siguientes apartados se irán explicando los diferentes índices o factores de comparación que se usarán en la herramienta y que se basan en los factores propuestos por Sugiyama, aplicándole las modificaciones que propuso Patel et al. [70]. Como ya se vio con Sugiyama, se pueden encontrar diferentes niveles en donde aplicar esta metodología, sin embargo, aplicando las modificaciones que propuso Patel et al. de usar los datos de laboratorio, el esquema del proceso que se usará para el cálculo de los balances de materia y energía, y por tanto del resto de datos que dependan de estos se hará a partir del de la figura 3.7 [70].

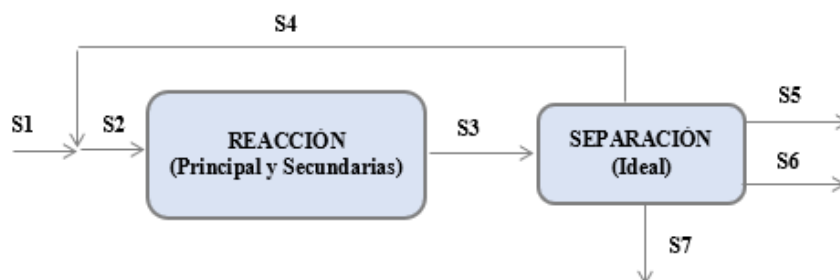


Figura 3.8: Esquema básico usado por Patel en balances de materia y de energía del proceso. Fuente: Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage... [70].

Con la ayuda del esquema de la figura anterior, y con los datos que se encuentran disponibles en las etapas tempranas de desarrollo (balances de materia, precios, datos de impacto ambiental como el CED o el GHG, propiedades físico-químicas de los compuestos y los riesgos futuros), se plantearán un análisis multiobjetivo basado en la metodología de los dos autores anteriormente comentados, y que con el cálculo de varios **índices de sostenibilidad** que permitirán la comparación (en términos cuantitativos) de las diferentes alternativas o rutas químicas. Estos índices varían al pasar de un autor a otro, por lo que se irán explicando las diferencias entre ellos y finalmente que opción se ha escogido.

3.2.1 Análisis económico (EC)

Este primer índice se basa en el estudio del aspecto económico de las diferentes alternativas con las que se trabaja.

3.2.1.1 Metodología Sugiyama

Sugiyama propuso para este primer índice un análisis de gastos-beneficios, que podía extenderse a las diferentes etapas en las que se aplique.

$$EC_{PCI/II}^r = \sum_{i=1}^a C_i \cdot m_i^{In} \quad (Ec. 1)$$

Donde a se corresponde con el número de materias primas, C_i con el coste o precio de estas y m_i el flujo másico. Como ya se describió anteriormente esta es una aproximación realizada en el PC , suponiendo una reacción ideal, que posteriormente sería actualizada para conseguir mayor detalle en los caudales de materias primas (PCII). Esta ecuación se ve actualizada para el CDI, en el cual se cuentan ya con los balances de materia y energía, así como un diagrama básico del sistema de separación, actualizándose la Ec. 1:

$$EC_{CDI}^r = \sum_{i=1}^{a+b} C_i \cdot m_i^{In} + \sum_{j=1}^c C_j \cdot m_j^{Out} + C_L \quad (Ec. 2)$$

Donde a y b se corresponden con las entradas de materias primas y de corrientes auxiliares al proceso, respectivamente, y c viene a ser el número de sustancias a tratar en el sistema de separación y que salen del proceso. C_i y C_j son los costes asociados a las corrientes de los compuestos de entrada y el coste del tratamiento de los compuestos de salida del reactor, respectivamente, y C_L es el coste de la mano de obra por unidad de producto producida. En esta etapa se puede seguir considerando la separación ideal de los compuestos en el sistema, que puede ser actualizado conforme se vayan obteniendo datos al respecto. Por último, la evaluación económica final sería mediante un NPV (Net Present Value):

$$EC_{CDII}^r = INV + \sum_{t=1}^N \frac{CF_t}{(1+d)^t} \quad (Ec. 3)$$

Donde INV es la cantidad invertida en el proyecto, CF_t cada uno de los flujos de caja anuales y d es el tipo de interés del proyecto, y N el número de períodos considerados. El nivel de detalle de los datos que se pueden manejar en esta etapa hace que se puedan aplicar diversos indicadores económicos aparte del anterior [71].

3.2.1.2 Modificaciones de Patel et al.

En los estudios y proyecto llevados a cabo por Patel et al. se utilizará una alternativa de cálculo un poco más práctica y sencilla de aplicar, los cuales en vez de tener en cuenta el coste de tratamiento, preferían por el uso de los precios de mercado de los productos y coproductos obtenidos en el proceso, es decir, se basa en un análisis en el que se comprueba si el precio de los productos obtenidos cubre el coste de las materias primas para obtenerlos. Con esto Patel et al. dejan el coste de los tratamientos de separación como parte del índice del proceso en sí, y que se verá en los siguientes apartados.

$$EC = \frac{\sum_{i=1}^{a+b} m_i^{In} C_i}{\sum_{j=1}^c m_j^{Out} C_j} \quad (Ec. 4)$$

Esto hace que el resultado del índice dependa en mayor medida de los precios de mercado, siendo EC menor que uno cuando el precio obtenido por los productos y coproductos (*Out*) supere el coste de las materias primas (*In*), y por lo tanto indicador de una oportunidad en cuanto a términos financieros se refiere, pudiendo tener más holgura para ajustar el resto de los costes que se estimarán en etapas más tardías de desarrollo. Este índice está incompleto con el nivel de detalle que se tiene, pero sirve de gran ayuda en la selección de las alternativas con más oportunidades de futuro.

3.2.1.3 Metodología aplicada en el proyecto

En este proyecto y para el cálculo de este índice, se usará la metodología empleada por Patel, en donde el índice vendrá calculado mediante un cociente entre el coste de las materias primas, y el ingreso obtenido de la venta de los productos y subproductos generados en el proceso (Ec. 4).

Una diferencia con la metodología original es que en este proyecto no se usará el coste del catalizador utilizado o consumido en la reacción, y que se tendría que recuperar o regenerar para que la reacción se lleve a cabo con el rendimiento y conversión que se han utilizado. Sin embargo con el nivel de detalle con el que se está trabajando, es difícil dar una cifra exacta de cuanto catalizador se tienen que reponer por cada kg de producto producido. Esto último expuesto puede suponer un importante punto de análisis en proyectos futuros, por lo que a medida que fuesen estudiándose etapas cada vez más desarrolladas del proceso, convendría tener en cuenta los costes asociados a los catalizadores, sobretodo en aquellos procesos en los que supongan un pilar fundamental del mismo.

3.2.2 Impacto Ambiental de la Materia Prima (EIRM)

Como ya se ha ido introduciendo en apartados anteriores, el análisis de la sostenibilidad tendría que tener en cuenta aspectos medio ambientales y sociales, a la par que se contemplan los aspectos económicos. En el EIRM tendremos en cuenta algunos aspectos sociales y medio ambientales que afectan a la generación u obtención de la materia prima para que el proceso se pueda llevar a cabo.

3.2.2.1 Metodología Sugiyama

Sugiyama propuso una metodología, que a diferencia que algunas de sus predecesoras, se basa en un análisis “cradle to gate” (o de la cuna a las puertas) con el fin de tener en cuenta los impactos que la obtención de las materias primas suponían. Con este alcance se supone que se tienen en cuenta todos los aspectos que pueden afectar de manera más significativa las decisiones que se tengan que tomar en la elección de las diferentes rutas o alternativas (ya que Sugiyama interpreta que la decisión no se ve tan afectada por los impactos que pueda causar nuestro producto después del proceso de producción y una vez se vende en el mercado).

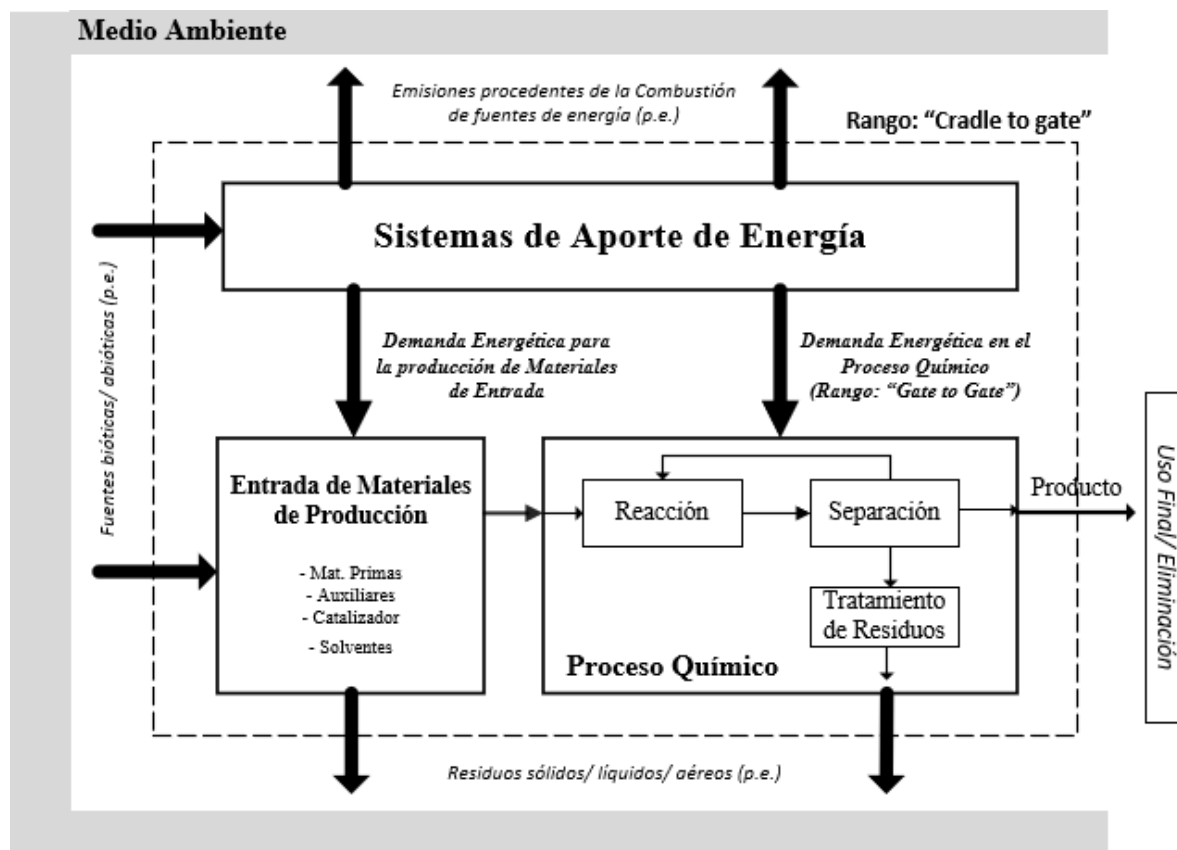


Figura 3.9: Esquema de los impactos ambientales en la producción de un compuesto químico. Fuente: Decision-making framework for Chemical Process Desing... [66]

Según estos límites se pueden observar tres fuentes principales de impacto medio ambiental: Entradas al proceso productivo y sistemas de energía (energía, materias primas, auxiliares, etc.), salidas del proceso productivo (residuos y efluentes contaminantes, calor, etc.), y salidas provenientes del sistema de energía propio del proceso. Estos tres impactos ambientales guardan una relación de proporcionalidad con la demanda energética requerida por los materiales de entrada al proceso productivo y del propio proceso en sí. La suma de las necesidades energéticas de estas dos partes es equivalente a la demanda energética acumulada (CED). De esta manera el cálculo de este factor o índice se realiza igual que las ecuaciones económicas (Ec. 1 y Ec. 2) pero sustituyendo los costes por componente por los valores de CED de cada materia prima o componente que se esté evaluando:

$$EIRM_{PCI/II}^r = \sum_{i=1}^a CED_i \cdot m_i^{In} \quad (Ec. 5)$$

$$EIRM_{CDI/II}^r = \sum_{i=1}^{a+b} CED_i \cdot m_i^{In} + \sum_{j=1}^c CED_j \cdot m_j^{Out} \quad (Ec. 6)$$

Como se puede observar de las ecuaciones, para el PCI y PCII se utilizan los valores de CED de las materias primas utilizadas en el proceso, que se van actualizando al pasar de una etapa a otra, sin embargo, en el CDI y CDII estaríamos hablando de un ACV de tipo “cradle to gate”, teniendo en cuenta el proceso completo y todos los compuestos con los que se trabajan en él. Esta última evaluación es más compleja y requiere de datos muy detallados de los que a veces no se tiene disponibilidad. Sugiyama también indicó que los que puede haber otros índices aparte del CED que podrían cuantificar de buena manera este aspecto que se está evaluando. Algunos autores como Huijbregts et al. llevaron a cabo diferentes análisis de correlación entre el CED y otros factores provenientes de bases de datos como *Ecoinvent* [72].

3.2.2.2 Modificaciones de Patel et al.

Sin embargo, como ya se comentó anteriormente, dados los datos con los que se trabaja en este proyecto, la metodología propuesta por Patel se acerca más al grado de detalle con el que se trabaja. Tanto Patel como Sugiyama utilizaron este índice (EIRM), sin embargo, Patel et al. intentaron darle un sentido un poco más práctico, dado los datos con los que se trabajan. Patel et al. propusieron el uso de dos indicadores simultáneamente para el cálculo del EIRM, uno de ellos era el CED (que representa la cantidad de energía renovable y no renovable utilizada en la producción de las materias primas), mientras que por otro lado se utiliza el GHG (en equivalentes de CO₂), que representa el uso de energías no renovables y los impactos a la atmosfera, aspecto que va aumentando cada vez más en interés. Estos dos indicadores se calcularán para cada una de las rutas químicas que se quieran comparar mediante las siguientes ecuaciones que se muestran abajo (Ec. 7 y Ec. 8). Para el cálculo del CED, primeramente, se elimina el componente energético propio de la materia prima restando el valor calorífico de esta (PC_i) al CED. La parte restante representa la energía total del proceso renovable y no renovable para la producción de materia prima desde la “cuna hasta la puerta de la fábrica”. Por otro lado, la parte que representa el contenido de energía de materia prima fluye a través del proceso y termina en el contenido de energía (valor calorífico) de los productos finales del proceso. Por lo tanto, el CED de las materias primas para el producto principal se estima agregando la energía del proceso asignada al producto principal y el contenido energético (valor calorífico, PC_{fn}) del producto principal. De igual manera al CED, se calculará el GHG, sin embargo, en este caso no es necesario restar por ningún valor, ya que las emisiones de GHG de “la cuna a la puerta de entrada a la fábrica” no incluyen la parte que se origina en la materia prima. Es decir, las emisiones de GHG de la materia prima se asignan directamente utilizando la asignación económica (AF_{fn}). Esta asignación es la que propone Patel et al. para el cálculos tanto del índice CED y GHG. Por último comentar que a las emisiones de GHG asignadas, se le sumarán las emisiones de GHG potenciales del carbono fósil integrado en el producto principal (por ejemplo, producto petroquímico), para estimar las emisiones de GHG basadas en la materia prima para el producto principal.

$$CED_n = AF_{fn} \left(1/m_{fn}^P\right) \sum_{i=1}^a m_i^{RM} (CED_i - PC_i) + PC_{fn} \quad (Ec. 7)$$

$$GHG_n = \left[AF_{fn} \left(1/m_{fn}^P\right) \sum_{i=1}^a m_i^{RM} GHG_i \right] + FC_{fn} \quad (Ec. 8)$$

Siendo CED_n y GHG_n los indicadores para cada n proceso o ruta química y, PC_{fn} , FC_{fn} y AF_{fn} los valores del poder calorífico del producto principal, el carbono integrado en el mismo y el factor de asignación de este, respectivamente. a indicá el número de elementos pertenecientes a la corriente de materia prima y m_{fn}^P la corriente másica de producto principal. El factor de asignación introducido por Patel et al. se utiliza para distribuir los impactos del proceso sobre todos los productos que se podrían obtener del proceso. La asignación permite una comparación sobre la base de una unidad del producto principal, que en esencia es la unidad funcional para la evaluación [70]. Dada la naturaleza de este cálculo, la evaluación se puede aplicar a cualquier producto del proceso, independientemente de su masa o valor económico. La asignación económica se ha utilizado en oposición a la asignación masiva o de energía porque explica el hecho de que el proceso se está operando principalmente por razones económicas. Esto se debe a que el objetivo de un proceso de conversión química generalmente es lograr una cierta funcionalidad en el producto que se refleja en el precio del producto. Evita asignar una parte sustancial de los impactos generales del proceso a productos (ya sean subproductos o productos obtenidos del propio proceso principal) de bajo valor (especialmente relevante si estos se producen en grandes cantidades) [70].

$$AF_{fn} = m_{fn}^P C_{fn} / \sum_{j=1}^m m_j^P C_j \quad (Ec. 9)$$

En donde C_{fn} y C_j son los costes por unidad másica del producto principal y del resto de productos (considerados así por la persona que desarrolla el proceso), respectivamente. Una vez calculados los dos indicadores (CED_n y GHG_n) se llevará a cabo su suma, para finalmente obtener así el valor del índice final para el aspecto que aquí se quiere tener en cuenta, además cada indicador irá acompañado de un factor de peso (w_{CED} y w_{GHG}), el cual permite distribuir la importancia del índice entre sus dos indicadores:

$$EIRM = CED_n \cdot w_{CED} + GHG_n \cdot w_{GHG} \quad (Ec. 10)$$

La normalización de los índices se explicará posteriormente en el apartado 3.2.6.

3.2.2.3 Metodología aplicada en el proyecto

Con los datos obtenidos de la base de datos de ecoinvent y con los cálculos llevados a cabo en cuanto a balances de materia en el proceso, se aplicarán las ecuaciones **Ec. 7** y **Ec. 8**, para el cálculo de los indicadores referidos al CED y GHG y que posteriormente se sumarán con la aplicación de la ecuación **Ec. 10**. También hay que tener en cuenta que, para sumar estos dos subíndices, antes habría que normalizarlos ya que el rango de valores y las unidades entre las que se mueven respectivamente son muy diferentes. Para ello antes de aplicar la Ec. 10 se tendrán que normalizar los indicadores mediante de la siguiente manera (**Ec. 11** y **Ec. 12**):

$$\overline{CED}_n = \frac{CED_n}{\max_p(CED_n)} \quad (Ec. 11)$$

$$\overline{GHG}_n = \frac{GHG_n}{\max_p(GHG_n)} \quad (Ec. 12)$$

Esto quiere decir que en la ecuación Ec.10 se usarán los indicadores normalizados \overline{CED}_n y \overline{GHG}_n , los cuales se obtienen de dividir el indicador calculado para cada proceso o ruta n, entre el máximo obtenido de los mismos para cada tipo de producto p, con esto se normalizará entre los procesos “bio” y “convencional” de cada producto.

3.2.3 Coste e Impacto del Proceso (PCEI)

Una vez visto cómo afecta la materia prima a el proceso que se quiere evaluar, se necesitará un índice que permita evaluar el rendimiento, eficiencia e impacto del proceso que se quiere llevar a cabo. Por lo que este índice se desentenderá en gran medida de los datos que se tengan de la zona de reacción, tanto a la entrada de este como a la salida, consiguiendo así un índice que tiene en cuenta aspectos de carácter técnico para evaluar el impacto económico y ambiental que pueda suponer un proceso u otro.

3.2.3.1 Metodología Sugiyama

Dadas las etapas tempranas de desarrollo en las que se está intentando llevar a cabo el análisis el difícil detallar con exactitud cuáles van a ser los costes y los impactos ambientales asociados al proceso de transformación de las materias primas en los productos. De esta manera se ha tenido que desarrollar un nuevo índice que sirva de aproximación a este aspecto y que tenga en cuenta una evaluación ambiental y económica de puerta a puerta de la planta industrial (análisis “gate to gate”). En las dos primeras etapas propuestas por Sugiyama (PCI y PCII) no se dispone de la información suficiente como para llevar un análisis detallado de estos aspectos, sin embargo, se podría usar otra serie de indicadores como la eficiencia atómica de Sheldon [73] o el Índice de Masa Perdida (MLI) de Heinzl et al. [74], ambos basados en la misma idea: Medir la cantidad de sustancias no deseadas que son producidas en la reacción. De esta manera Sugiyama propuso el uso del MLI como indicador para el PCI:

$$PCEI_{PCI}^r = \sum_n MLI_{CP,n} \quad (Ec. 11)$$

Siendo el $MLI_{CP,n}$ la relación másica de coproductos (CP) formados en la reacción por unidad de producto producido en la n etapa de reacción. En este índice se tendrán en cuenta las diferentes etapas de reacción en que se llevará a cabo el proceso de producción completo, entendiéndose etapa como cada una de las entradas y salidas de los n reactores de los que dispone el proceso (en una sola línea) para llevar a cabo la conversión de las materias primas en productos. Dado que en el PCI solo se tiene en cuenta la reacción principal (y se ignoran las posibles reacciones secundarias), la principal comparación se hará con el hecho de obtener mayor o menor cantidad de coproductos, es decir, al tener que comparar procesos en los que solo se tiene en cuenta la reacción principal, serán más prometedores aquellos que posean una mayor selectividad (suponiendo una conversión del 100%) hacia los productos principales que se están buscando.

Sin embargo, conforme se va avanzando a etapas superiores, como es el PCII en adelante, se debe de tener en cuenta las reacciones secundarias y el grado de conversión de las materias primas, de ahí que el MLI adquiera un nuevo significado, convirtiéndose en un factor en el que se compara el grado de conversión “útil”. Con esto último se quiere decir que el MLI se convertirá en una relación de la masa total de todos los componentes a la salida del reactor, que no sean el principal y los coproductos, con la masa del principal y los coproductos de la reacción [70, p. 8434].

A medida que se pasan a etapas más desarrolladas del proceso se encuentran varios problemas a dicho indicador, el principal de ellos es que la relación entre energía y masa deja de estar clara en el reactor al tener datos más detallados del proceso. Esto se debe a que, por ejemplo, a pesar de tener un gran MLI, si el coproducto tuviera un punto de ebullición muy superior al del producto principal, la separación de ambos sería menos costosa que si dichos puntos de ebullición fueran más cercanos entre ellos y, por tanto, la energía consumida en dicho proceso sería menor. De esta manera, Sugiyama (y después aplicado por Patel et al.) propuso la creación de un nuevo indicador: Índice de Energía Perdida (ELI). Este indicador permite hacer una aproximación de los esfuerzos energéticos necesarios que se necesitan llevar a cabo en el proceso, y que son una medida proporcional de los impactos ambientales y el coste de este. Todo esto se tiene que llevar a cabo con los datos que se disponen de la reacción y de los balances de materia obtenidos de la misma. Para tener en cuenta todos los aspectos del proceso: separación, reacción, cantidad de producto producido y energía necesaria, entre otros, se dividirá el indicador ELI en varios subindicadores, cuya suma por un factor de peso asignada a cada una de ellas, dará como resultado al indicador, que será en definitiva en índice que permite el análisis de los impactos ambientales y el coste del proceso:

$$PCEI_{PCII}^r = \sum_n \sum_{cX} w_{cX} \cdot ELI_{cX,n} \quad (Ec. 12)$$

Siendo $ELI_{cX,n}$ el valor del subindicador cX en la n etapa de reacción del proceso r , y que se multiplicará por el factor de peso de dicho subindicador cX (w_{cX}). Los subindicadores utilizados intentan abarcar de la manera más detallada posible todos los aspectos del proceso en sí, y dar una idea del impacto y coste de este. Sugiyama propuso cinco subindicadores diferentes, los cuales se diseñaron para describir de la mejor manera posible los procesos que se llevan a cabo en la industria química de los commodities, y en donde se llevan a cabo procesos continuos:

- ✓ **Presencia de Agua a la salida del Reactor.** Esta es una medida de la dificultad que se puede presentar en el tren de separación de los productos, debido a la alta entalpía de vaporización que posee el agua. Además, hay que tener en cuenta que si en el tren de destilación el agua es el componente en salir por cabeza provocará un mayor impacto energético.
- ✓ **Concentración del Producto (Concentración molar del producto a la salida del reactor).** Intenta establecer una relación entre la concentración del producto en la corriente y los esfuerzos que se requieren para separarlo de dicha corriente.
- ✓ **Punto de Ebullición (Mínima diferencia entre el producto principal y el resto de los componentes a la salida del reactor).** Contra menor sea la diferencia entre los puntos de ebullición mayor será el gasto energético para llevar a cabo su separación (aunque este hecho no sea del todo correcto para todos los procesos y sustancias).
- ✓ **Pérdidas de masa en el reactor (medida realizada mediante el MLI).** Como ya se describió anteriormente el hecho de obtener una mayor conversión en el reactor y conseguir además compuestos y productos que sean útiles y rentables hace que el proceso en general sea más eficiente y rentable. El MLI intenta establecer una relación con esta idea mencionada.
- ✓ **Entalpía de Reacción (Reacción Exotérmica o Endotérmica).** Normalmente el hecho de trabajar con altos calores de reacción implica el uso de ciertas utilities (vapor, combustible, etc.) en las reacciones endotérmicas, que hacen del proceso más costoso y complejo no solo por el hecho de adquirir dichas utilities, sino también por las mayores medidas de seguridad requeridas. También hay que tener en cuenta que aquellas reacciones de carácter exotérmico pueden generar una energía que puede ser aprovechada para otros fines, y producir así un ahorro energético. Hay que añadir que el trabajar con reacciones exotérmicas supone una inversión importante en medidas de seguridad (por los efectos que pueda provocar los runaway de la reacción), sin embargo, esto es algo que se evaluará

en otros índices.

Estos indicadores fueron propuestos por Sugiyama mediante el estudio de la bibliografía [66] y mediante diferentes entrevistas y consultas con expertos industriales que tienen experiencia en sistemas de gas / líquido [66, p. 44]. Cada uno de los subíndices propuestos se calcula acorde a una tabla de valores o gráficos que asocia el valor de la magnitud que se esté usando como evaluación, con un número comprendido entre 0 y 1, siendo el 0 el indicador de menor impacto económico y ambiental, y el 1 el de mayor. Los valores que los subíndices toman en función de las distintas magnitudes, y qué magnitudes se miden para cada uno de ellos se encuentra con mayor detalle en el **Anexo IV**.

3.2.3.2 Modificaciones de Patel et al.

Aparte de usar para sus estudios los subindicadores especificados por Sugiyama, posteriormente Patel et al. ampliaron el número de subindicadores, para adaptar el proceso de análisis a los nuevos procesos, principalmente aquellos basados en materias primas biosostenibles. De esta manera estos autores sugirieron ampliar el número de subindicadores, teniendo en cuenta dos valores más:

- ✓ **Número de coproductos.** El hecho de trabajar con un mayor número de componentes, y tener que separar cada uno de ellos en sus respectivas corrientes (cada una con las especificaciones necesarias), hace que este indicador sea una medida más o menos global de cómo de complejo debe ser el sistema de separación y purificación y los requisitos energéticos que el conlleva.
- ✓ **Pretratamiento de la Materia Prima.** Esta etapa es de vital importancia, sobre todo en aquellos procesos en desarrollo, en donde la materia debe de ser acondicionada previamente a su transformación, como son los casos en los que se utiliza la biomasa. De esta manera con este indicador lo que se quiere tener en cuenta son todos aquellos pasos previos al reactor que se tendrían que realizar para preparar la materia prima para el reactor.

Aparte de esto Patel et al. sugirieron el uso de algunos subindicadores adicionales, con el objetivo de tener en cuenta con mayor detalle todos los aspectos que engloban la sostenibilidad del proceso [70]. Sin embargo, muchos de ellos requerían de un mayor grado de avance y conocimiento del proyecto de lo que se está trabajando en este proyecto y en sus estudios. Algunos de estos subíndices adicionales podrían ser la actividad del catalizador, medida mediante el número de ciclos o veces que se tiene que regenerar o sustituir en un periodo de tiempo definido, y siendo otra posibilidad el cambio de la medida de la entalpía de reacción, es decir, cambiar esta magnitud por la medición del cambio de exergía o la medición de la energía total perdida en el proceso como medidores del coste del proceso. Estos últimos son más específicos y muestran con mayor detalle los aspectos energéticos del proceso.

3.2.3.3 Metodología aplicada en el proyecto

Para este proyecto se han utilizado los cinco subíndices especificados por Sugiyama, más los dos incluidos en los estudios llevados a cabo por Patel et al. Además de esto se ha intentado precisar con más detalle el valor de estos subíndices, por lo que se ha llevado a cabo una serie de aproximaciones de las tablas de valores a curvas de regresión, con el fin de precisar al máximo los datos y valores obtenidos para cada subíndice. Estas fórmulas obtenidas a partir de una serie de gráficos (en donde se representan los valores de las tablas para cada subíndice y magnitud medida) se muestran con más detalle en el **Anexo IV** del presente trabajo.

Una vez obtenidos los valores para cada subíndice y cada ruta química que se esté evaluando, se procede a aplicar la ecuación **Ec. 12**, en la cual se tiene en cuenta si hay más de una etapa de reacción dentro del proceso.

3.2.4 Peligrosidad del Proceso (EHSI)

Este índice es en el que más en cuenta se valorará el aspecto social y medio ambiental, y que en gran medida ayuda a la elección del proceso que se implantará en un futuro en una planta industrial. Este índice se verá muy influido con el tipo de compuestos o sustancias con los que se trabaje en algún momento del proceso de producción.

3.2.4.1 Metodología Sugiyama

La seguridad y la salud en los procesos viene a ser un tema fundamental a la hora de acometer cualquier proyecto de ingeniería. Este es un tema fundamental ya que unos mayores niveles de seguridad implican por norma general, una mayor inversión económica. De esta manera es fundamental una correcta evaluación de los riesgos asociados al proceso que se va a llevar a cabo, con el fin de minimizar los impactos del proceso en el entorno que le rodea, tanto medioambiental como social. De esta manera Sugiyama, basándose en los estudios previos realizados por Koller et al. en cuanto a temas de salud y seguridad se refiere [75], propuso tres índices mediante los cuales pretendía cubrir los aspectos de seguridad, salud y medio ambiente (Ecotoxicidad). Existen otros muchos métodos para medir y cubrir estos tres aspectos, pero Sugiyama prefirió usar el propuesto por Koller et al., el cual se basa en la medición de ocho factores: movilidad, explosividad/inflamabilidad, reactividad/ integridad, toxicidad aguda en el aspecto de seguridad, irritabilidad y toxicidad crónica en el aspecto de salud, y persistencia, riesgo aéreo, riesgo acuático, residuos sólidos y bioacumulación en el aspecto medio ambiental. Todos estos factores son subcategorías que conformarán cada uno de los tres subíndices (Seguridad, Salud y Medio Ambiente) en los que se divide el EHSI. Cada una de las subcategorías está calculada entre 0 y 1 acorde al cálculo de ciertas magnitudes clasificadas por orden de prioridad en cada una de las subcategorías [75]. Los valores que debe tomar cada subcategoría en función de dichas magnitudes se detallan mejor en el **Anexo III** del proyecto.

Tal y como se vio en la Tabla 3.2, en el PCI, el EHSI se basa en aplicar el análisis al nivel de las sustancias con las que se va a trabajar en el proceso o que intervienen en las reacciones principales, sin embargo, este análisis se hace más detallado conforme se pasa a etapas más avanzadas en las que se dispone más información sobre el proceso, siendo el a partir de PCII cuando empiezan a tenerse en cuenta los balances de materia y las corrientes de proceso.

Primeramente, para el cálculo del **subíndice de seguridad o peligrosidad del proceso** (SH_{PCII}^r , en kg/kg_{Producto}) en el PCII se utilizaría la siguiente fórmula:

$$SH_{PCII}^r = \sum_{cS} \max_F \left(\max_i (m_i^F \cdot I_i^{cS}) \right) \quad (Ec. 13)$$

En donde m_i^F (kg/kg_{Producto}) es la relación másica de compuesto o sustancia i en la corriente F en la ruta o procesos químico r , y donde I_i^{cS} es el valor de la subcategoría cS que se esté evaluando para el compuesto i . Como se explica en el Anexo IV del proyecto, las subcategorías que conforman el subíndice de seguridad se basan principalmente en magnitudes como son la temperatura de inflamación y la presión parcial, además de valores experimentales como lo es el IDLH. Por lo tanto, la fórmula anterior hace que para cada una de las subcategorías aquella sustancia cuyo valor de I_i^{cS} multiplicado por la su correspondiente corriente específica sea superior al del resto de las sustancias, representa el peligro de toda la ruta. Este enfoque es muy útil de cara a determinar el origen principal del riesgo en cuanto a términos de seguridad se refiere. Sin embargo, cuando se disponen de datos más detallados (como por ejemplo en las etapas de diseño conceptual, CDI y CDII), se pueden incluir otras sustancias auxiliares y compuestos que hasta ahora no se habían tenido en cuenta, quedándose la fórmula de la siguiente manera:

$$SH_{CDI/II}^r = \sum_{cS} \max_F \left(\sum_i m_i^F \cdot I_i^{cS} \right) \quad (Ec. 14)$$

En este caso la subcategoría no queda definida por la sustancia más peligrosa dentro de la corriente, sino que esta vez se escoge la corriente F más peligrosa del proceso r , para cada una de las subcategorías cS , y que es la suma de los valores de dicha subcategoría para cada una de las sustancias que conforman la corriente. Quedando, por tanto, el subíndice de peligrosidad SH del proceso o ruta r , como la suma de los valores de las corrientes más peligrosas para cada una de las subcategorías cS .

Por otro lado, el cálculo del **subíndice de salud** ($HH_{PCII/CDI/CDII}^r$, en kg/kg_{Producto}) se lleva a cabo de igual manera para cada una de las etapas de desarrollo que explicaba Sugiyama, sin embargo, la diferencia entre ellas sigue siendo el detalle y la precisión de los datos con los que se trabaja:

$$HH_{PCII/CDI/CDII}^r = \sum_{cH} \max_i (m_i^{UN} \cdot I_i^{cH}) \quad (Ec. 15)$$

Al igual que la fórmula para el subíndice de seguridad, este subíndice aparece como la suma de los valores de más altos de cada sustancia para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice de salud HH para el proceso r . Siendo estos valores los calculados a partir de la multiplicación de la corriente específica unitaria (m_i^{UN} , 1 kg/kg_{Producto}) de la sustancia i por el valor de la subcategoría CH para dicha sustancia (I_i^{CH}). En este caso se coge una corriente unitaria ya que los valores de las categorías con las que se trabaja en el HH no dependen de la cantidad de sustancia con la que se trabaje. De esta manera al igual que el SH , el valor máximo de cada sustancia dentro de cada subcategoría (y que se da en una corriente determinada) representa el riesgo para la salud del resto de etapas del proceso r .

Por último, para el cálculo del **subíndice de riesgo o peligro ambiental** ($EH_{PCII/CDI/CDII}^r$, en kg/kg_{Producto}) se utiliza una fórmula que tiene en cuenta varias corrientes en el cálculo de esta:

$$EH_{PCII/CDI/CDII}^r = \sum_{cE} \sum_i \left(z \cdot \max_F(m_i^F) \cdot I_i^{cE} \right) + \sum_{cE} \sum_j (m_j^{Out} \cdot I_j^{cE}) \quad (Ec. 16)$$

En esta ecuación se ha introducido un nuevo elemento, que es el cociente z , este cociente hace referencia a la fracción de masa emitida al ambiente en caso de accidente, con respecto a la cantidad máxima de masa presente en el proceso completo. Sugiyama y Patel utilizaron un valor próximo al 10% para este cociente. En lo que respecta al resto de la ecuación, se diferencian dos partes o términos dentro de la misma. El primero de estos términos se refiere a la posibilidad de accidente y el impacto que el proceso ocasionaría en sus alrededores, mientras que el segundo es referido a la cantidad de masa que sale regularmente del proceso al sistema de tratamiento de residuos con el proceso continuo, siendo m_j^{Out} esta corriente de salida de salida en kg/kg_{Producto}. Por lo tanto, el subíndice ambiental quedaría como la suma de estos dos términos para cada una de las sustancias i, j que se evalúan en cada subcategoría cE , para el proceso r . El cálculo de este subíndice no varía al pasar de una etapa de desarrollo del proceso a otra, por lo que se irá actualizando con los datos que se tengan disponibles en cada una de ellas.

Hay que comentar que una vez calculados cada uno de los subíndices, se debe llevar a cabo una suma de estos multiplicados por sus correspondientes factores de peso o importancia relativa:

$$EHSI_X = (w_{EH} \cdot EH_X^r + w_{SH} \cdot SH_X^r + w_{HH} \cdot HH_X^r) \quad (Ec. 17)$$

Donde w es el peso o importancia que se le atribuya al subíndice (EH , SH ó HH). Esta ecuación se utilizaría indistintamente para la etapa de desarrollo X en la que se estuviese trabajando, para cada ruta química o proceso r .

3.2.4.2 Modificaciones de Patel et al.

Los estudios de Patel et al. utilizaron para este índice todos los conceptos que Sugiyama desarrollo en su trabajo, sin embargo, en este último índice hay que destacar la posibilidad de tener varias etapas de reacción, o que el proceso se divida en varias etapas (Todas ellas con su propio sistema de reacción y separación). Si esto ocurriese, Patel et al. Propusieron dos vías para tratar esta problemática [70]: Una primera aproximación aplicando el análisis del EHSI a cada etapa de manera individual, y una segunda que se basa en un estudio general del proceso como un conjunto, y no como etapas separadas. La primera vía o metodología tiene su sentido en aquellos procesos que poseen varias etapas que no está integradas o que requieren de transportes, almacenamiento o entradas adicionales entre una etapa y otra, y que hacen que al final el índice final (al aplicarlo a cada etapa individual) sea mayor. Sin embargo, cuando las etapas de un proceso están integradas, la mejor aproximación podría ser el tratarlas como un conjunto y no de manera individual.

Además de esto hay que tener en cuenta que Patel et al. introdujeron un coeficiente más a la hora de calcular el valor final del índice, quedándose la Ec. 17 de la siguiente manera:

$$EHSI_X = AF_n \cdot (w_{EH} \cdot EH_X^r + w_{SH} \cdot SH_X^r + w_{HH} \cdot HH_X^r) \quad (Ec. 18)$$

Donde AF_n es el factor de distribución del producto principal n , introducido por Patel et al. para aquellos procesos multiproducto, y que se explica con más detalle en el subapartado 3.2.2.2 del presente proyecto.

3.2.4.3 Metodología aplicada en el proyecto

Este índice se calculará utilizando las ecuaciones y fórmulas desarrolladas en el Anexo IV del presente

proyecto, y que se han llevado a cabo con la ayuda de los datos y tablas obtenidos del trabajo de Sugiyama [66], y que a su vez adapto dichas tablas a sus estudios a partir de los trabajos realizados por Koller et al. [75]. Estas fórmulas se utilizarán para el cálculo de los subíndices (**Ec. 14**, **Ec. 15** y **Ec. 16**) y posteriormente se calculará el índice final mediante la utilización de la ecuación **Ec. 18**.

Se han necesitado numerosos datos obtenidos de base de datos, fichas de seguridad y de los propios balances de materia para poder tener toda la información que en este índice se requería, y que se especificará con más detalle en el siguiente capítulo. Como se verá en capítulos posteriores, los valores de los coeficientes de ponderación se han tomado por defecto iguales para los tres subíndices, sin embargo, como se explicará más avanzado el proyecto, se deja lugar a un análisis de sensibilidad que permita saber cómo afecta cada uno de los valores de dichos coeficientes al resultado final del análisis.

3.2.5 Incertidumbre del Proceso (RA)

Este último índice intenta medir como se vería afectado el proceso por los factores de mercado y futuros cambios en la demanda del producto producido.

3.2.5.1 Metodología Sugiyama

Sugiyama no utilizó este tipo de índice en sus análisis, pero sí que expuso la idea de utilizar algunos parámetros adicionales como la estabilidad del producto en el mercado o la disponibilidad de las materias primas en la región donde se llevara a cabo, para darle algo más de detalle al análisis que se llevaba a cabo de cada proceso.

3.2.5.2 Desarrollos de Patel et al.

Como ya se comentó en el Índice Económico, este no está completo, y hay ciertos factores o aspectos del mercado que no se tienen en cuenta, sobre todo en aquellos procesos recién desarrollados que hasta su completa implantación pasan bastantes años. Estos aspectos están relacionados con aspectos técnicos y de producción de las moléculas objetivo. De esta manera Patel et al. propusieron un nuevo índice o factor de comparación que permitiera tener en cuenta algunos riesgos asociados al mercado y a la tecnología que se está intentando desarrollar. Este nuevo índice está pensado para tener en cuenta a proyectos cuyo marco de tiempo previsto para la primera implementación a gran escala es de 10 a 15 años [70]. Los indicadores se han elegido en consecuencia, están dirigidos principalmente a procesos para productos químicos y combustibles bases para la industria química o commodities. Los indicadores considerados se muestran a continuación:

- ✓ **Riesgos en el suministro de materias primas:** Este indicador tiene en cuenta la disponibilidad global de materia prima. Técnicamente hablando, una gran parte de la materia prima disponible solo estará disponible si la aplicación propuesta tiene un valor más alto que la aplicación actual. Para una aplicación propuesta de menor valor, es necesario producir materia prima adicional, ya que la materia prima disponible actualmente no se desviará de una aplicación de mayor valor.
- ✓ **Disponibilidad de materias primas:** Referente a la disponibilidad de materias primas en la región de desarrollo.
- ✓ **Disponibilidad de infraestructuras.** Supone un gran coste y esfuerzo tener que comenzar con la construcción de una nueva planta o zona de proceso, pudiendo ser una gran oportunidad reciclar una ya existente o acoplar el nuevo proceso al sistema de producción ya existente.
- ✓ **Riesgos de mercado:** Con este indicador se intenta tener en cuenta las fluctuaciones en el mercado y el cambio de tendencias en cuanto a la demanda, sobre todo en proyectos a largo plazo.
- ✓ **Aspectos técnicos.** Se tienen en cuenta varios aspectos químicos relacionados con las tecnologías y usos actuales de los compuestos químicos.

Cada uno de estos indicadores posee un peso propio dentro del índice global (RA). Los pesos respectivos se basan en la opinión de expertos dentro del equipo del proyecto CatchBio (evaluación socioeconómica) [50], en el que Patel et al. desarrollaron algunos de sus trabajos relacionados con el tema de la sostenibilidad. Cada indicador tiene asociada una puntuación, la cual se elige dependiendo de cuál de las afirmaciones asociadas a cada puntuación se asemeje más a la realidad de mercado o tecnológica. Cada proceso se evalúa en base a las

declaraciones de puntuación (frases cualitativas) para cada indicador. De esta manera Patel et al. quiere tener en cuenta aspectos relacionados con la macroeconomía y que pueden variar a lo largo de los años en que se desarrolla el proceso. Las frases cualitativas y los valores asociados se resumen en la Tabla 3.3.

Hay que destacar que en uno de los indicadores, mas concretamente en los Aspectos Técnicos, se tienen cuatro subcategorías divididas (línea intermitente), las cuales se agrupan en parejas, por un lugar aquellas destinadas a evaluar al producto como un químico, y por otro las que tienen en mente al producto como un combustible. Dependiendo del uso final que se le de al producto o compuesto químico, se deberán rellenar una u otra pareja de subcategorías (dejando la otra sin contestar).

Una vez se hayan asociado los valores correspondientes a cada indicador se debe llevar a cabo la suma de ellos, teniendo en cuenta el factor de peso que se le haya dado a cada uno de ellos.

<i>Indicador</i>	<i>Subcategoría</i>		<i>Ponderación</i>	
Suministro de materia prima	Disponible en grandes cantidades (commodity) y sus aplicaciones habituales tienen un valor menor que la desarrollada.		0,00	
	Potencialmente disponible. Otras aplicaciones tienen el mismo o menor valor que la desarrollada. Obtención de materia prima se encuentra en desarrollo.		0,50	
	La producción de la materia prima necesita ser desarrollada. Otras aplicaciones tienen un mayor valor que el propuesto.		1,00	
<i>Indicador</i>	<i>Subcategoría</i>		<i>Ponderación</i>	
Disponibilidad cercana de materia prima	Disponible en grandes cantidades en la misma región.		0,00	
	Disponible en otras partes del mundo, en mercados libres y abiertos.		0,50	
	Disponible en mercados regulados o con acceso limitado.		1,00	
<i>Indicador</i>	<i>Subcategoría</i>		<i>Ponderación</i>	
Riesgo del mercado del producto	Mercado ya existente y amplio.		0,00	
	Amplio mercado como commodity.		0,33	
	Potencial a corto plazo.		0,66	
	Potencial a largo plazo.		1,00	
<i>Indicador</i>	<i>Subcategoría</i>		<i>Ponderación</i>	
Disponibilidad de infraestructuras	El proceso puede ser integrado en una infraestructura existente. El producto deseado es parte de un proceso existente.		0,00	
	Se requieren nuevas planta basadas en tecnología conocida. El producto deseado es parte de un proceso existente.		0,30	
	Se requieren nuevas planta basadas en tecnología conocida. El producto deseado es nuevo, se necesitan nuevos procesos.		0,66	
	Se necesita nuevas plantas con nueva tecnología. El producto deseado es nuevo, se necesitan nuevos procesos.		1,00	
<i>Indicador</i>	<i>Subcategoría</i>	<i>Ponderación</i>	<i>Grupo</i>	<i>Ponderación</i>
Aspectos técnicos	Químico: grupos funcionales	0,50	Entre 2 y 4 grupos funcionales. Amplias aplicaciones como compuesto de partida para otros productos.	0,00
			Más de 4 grupos funcionales. Reducido potencial de aplicación como compuesto de partida.	0,50
			Un grupo funcional. Potencial limitado como compuesto de partida para otros productos.	1,00

	Químico: funcionalidad de la materia prima	0,50	Se mantiene la funcionalidad de la materia prima. Se puede mejorar su potencial.	0,00
			Limitada modificación de funcionalidad.	0,50
			Se elimina toda la funcionalidad. Bajo potencial de mejora.	1,00
	Combustible: contenido energético	0,50	Alta densidad energética. Mayor o equivalente a gasolina/diésel.	0,00
			Densidad energética del 80-90% de la gasolina/diésel.	0,50
			Densidad energética <80% de la gasolina/diésel.	1,00
	Combustible: compatibilidad con motores	0,50	Perfectamente compatible. Equivalente a la gasolina/diésel. No requiere modificaciones del motor.	0,00
			Uso en motores existentes mezclado con gasolina/diésel.	0,50
			Necesaria modificación del motor para su uso.	1,00

Tabla 3.3: Valores y frases cualitativas que conforman el índice RA.

3.2.5.3 Metodología aplicada en el proyecto

En el análisis que en este proyecto se va a llevar a cabo se usarán las frases y valores mostrados en la tabla 3.3. Este es un índice algo más subjetivo que los anteriores, por lo que hay más posibilidades de que la exactitud de los datos no sea la adecuada. Por ello, y como se mostrará en el capítulo siguiente (*Desarrollo de la Herramienta*) se usará un factor de ponderación menor para este índice como valor por defecto, debido a que se quiere que la subjetividad de los datos no afecte al resultado final del análisis.

3.2.6 Normalización de índices y Valor Final

Tanto Sugiyama como Patel se tuvieron que enfrentar al hecho de tener varios índices o factores de sostenibilidad y unirlos de alguna manera para conseguir obtener un único valor que tuviera en cuenta todos los aspectos recogidos en el significado de sostenibilidad. Para llevar a cabo dicha tarea se pueden usar varias metodologías de análisis multicriterio, como, por ejemplo, la aproximación de Pareto, sin embargo, tanto Patel como Sugiyama propusieron un enfoque o aproximación basado en la agregación de los coeficientes o índices normalizados, usando a la vez unos criterios o factores de relevancia en la suma o unión de los índices.

De esta manera ambos autores propusieron un método de normalización de los diferentes aspectos o índices que se han explicado anteriormente, dejándolos como un número comprendido entre 0 y 1. Esto se consigue mediante la división de cada uno de los índices obtenidos entre el máximo valor de ese mismo índice, sacado de la comparación entre los procesos, es decir, se dividirá entre el índice más alto que se tenga de ese aspecto o área que se esté evaluando:

$$\bar{X}_{s,i}^r = \frac{X_{s,i}^r}{\max_r(X_{s,i}^r)} \quad (Ec. 19)$$

Siendo X el valor de cada uno de los índices o factores en los que se ha dividido el análisis y que se explicaron anteriormente, indicando r la ruta química o proceso que se está evaluando, s la etapa en la que se ha calculado el índice, y siendo i la categoría o aspecto que se está calculando, entre los cuales están los que ya se explicó en

los apartados anteriores: EC, EIRM, EHSI, RA, PCEI. Cada una de las $\bar{X}_{s,j}^r$ representa el índice normalizado correspondiente a una de las categorías o aspectos, de cada uno de los procesos que se están evaluando. Sin embargo, este es solo el paso previo ya que aún quedaría unirlos todos en un único factor de comparación o índice final de sostenibilidad. Para ello tanto Patel como Sugiyama propusieron una serie de factores de preponderancia o peso, los cuales se asignaban a cada uno de los aspectos que se están evaluando:

$$T_s^r = \sum_i w_{s,i} \cdot \bar{X}_{s,i}^r \quad (Ec. 20)$$

$$\text{siendo } \sum_i w_{s,i} = 1$$

Siendo T_s^r el valor final del índice multiobjetivo de sostenibilidad del proceso r en la etapa de desarrollo s , y $w_{s,i}$ el factor de peso de la categoría i en la etapa de desarrollo s .

Este método de agregación de índices en único índice multiobjetivo (T_s^r) puede ser aplicado en las diferentes etapas de desarrollo del proyecto en los que se tengan datos para evaluar los distintos aspectos de la sostenibilidad, y se quiera obtener un único resultado, en vez de trabajar a la vez con varios criterios o índices.

Por otro lado, en lo que se refiere a la selección del valor de los factores de peso se hace con respecto a los intereses de la persona o empresa que esté llevando a cabo el estudio, es decir, tanto Patel como Sugiyama se basaron en la opinión de expertos que le dan una mayor importancia a uno u otro aspecto dependiendo del tipo de industria química que se quiera llevar a cabo. De esta manera la industria química base asignará unos valores diferentes a los factores de peso de los que podría darles la industria química fina, en donde las materias primas cobran una mayor relevancia, y por tanto los factores de peso relacionados con el coste e impacto de las materias primas cobrarían más importancia. Asimismo, también hay que destacar que estos factores pueden variar su importancia dependiendo de la etapa de desarrollo en la que se lleven a cabo, dado que a nivel de laboratorio se le puede dar una determinada importancia a un aspecto que, en etapas posteriores, y al tener datos e información más detallado, pueda variar. De esta manera los factores de peso ofrecen una importante oportunidad de obtener un resultado final, teniendo en cuenta las preferencias de la persona o empresa que lleve a cabo el análisis.

En el caso de Patel y Sugiyama los valores e importancia de los diferentes aspectos de la sostenibilidad son prácticamente iguales, diferenciándose en el número de pasos que llevan a cabo antes del cálculo del valor o índice final. Sugiyama dividía cada uno de los índices en varios subíndices, por lo que el número de veces que tenía que aplicar la Ec. aumentaba, hasta llegar a obtener tres índices normalizados únicamente: uno referido al Coste, otro al CED o impacto del proceso, y otro referido a los riesgos de salud, seguridad e impactos ambientales. Dado estos tres índices, repartía los factores de peso de tal manera que la parte económica o monetaria (Coste) igualase a la no monetaria (Riesgos e impacto del proceso). Por su parte, y acorde a la metodología que se va a seguir en la herramienta desarrollada en este proyecto, Patel et al. usaban directamente los cinco índices (EC, EIRM, EHSI, RA, PCEI) con sus respectivos factores para el cálculo del valor final.

Estos factores de peso introducían cierta incertidumbre en el proceso, ya que se trataba de un factor subjetivo que podía variar de gran manera dependiendo de la persona o empresa que llevara a cabo el análisis, además de esto hay que tener en cuenta los cambios en la economía global y por factores políticos y sociales, que pueden afectar de manera significativa a los diferentes índices calculados. Para hacer que estas incertidumbres afectaran lo menos posible al resultado final, Patel et al. llevaron a cabo una serie de análisis utilizando la técnica de Monte Carlo. El método de Monte Carlo es uno de los muchos métodos para el análisis de propagación de la incertidumbre, donde el objetivo es determinar cómo una variación aleatoria en la cantidad de entrada o error afecta a la sensibilidad, el rendimiento o la confiabilidad del sistema que se está modelando. Este método es clasificado como un método de muestreo, porque las cantidades de entradas se generan aleatoriamente a partir de una función de densidad de probabilidad (Probability Density Function: PDF) para simular el proceso de toma de muestras de una población real. De esta manera, y basándose en datos históricos de precios de mercado de las materias primas clave y en variaciones en el CED y GHG de las materias primas, propusieron un análisis general de incertidumbres que dio como resultado unos rangos de valores para los factores de peso para los procesos con los que estaban tratando de comparar (producción de 1,3-butadieno a partir de bioetanol y por vías petroquímicas). En la Tabla 3.3 se observa los rangos de valores de los distintos

factores de peso, en el caso de Patel et al. decidieron dividir el EIRM en otros dos subíndices: el CED y el GHG. Con esto se intentaba disminuir las incertidumbres y ajustar el resultado más a la realidad.

Indice	Factor de Peso		
	Valor por Defecto	Min	Max
EC	0,3	0,25	0,60
PCEI	0,2	0,15	0,35
EIRM	0,2	-	-
- CED	0,1	0,05	0,30
- GHG	0,1	0,05	0,30
EHSI	0,2	0,05	0,30
RA	0,1	0,05	0,25

Tabla 3.4: Rangos de valores que Patel et al. estimaron para cada uno de los factores de peso para disminuir la incertidumbre. Fuente: Sustainability assesment of novel chemical processes at early stage... [70].

En la tabla se puede observar como a pesar de estar repartido entre más índices, en algunos de sus análisis de sostenibilidad el aspecto monetario o económico tiene casi la misma importancia que el que le daba Sugiyama, ya que el aspecto económico se ve principalmente influido por el EC y PCEI, y en menor medida por el RA. Dado que en este proyecto se van a comparar diferentes procesos en desarrollo basados en el bioetanol con sus respectivos procesos petroquímicos convencionales, se usará un factor de comparación entre ellos, que permita hacer una idea de cómo de sostenible es la alternativa comparada con el proceso industrial ya implantado:

$$I_{B,P} = T_B / T_P \quad (Ec. 21)$$

Este índice permite establecer una comparación entre los procesos basados en el bioetanol (B) y en los petroquímicos (P), de tal manera que cuanto mayor sea el valor de $I_{B,P}$ con respecto a uno, menos sostenible será el proceso “bio” con respecto al convencional, mientras que contra más cercano este el valor de $I_{B,P}$ a cero, mayor será el beneficio en cuanto a sostenibilidad se refiere del primero con respecto al segundo.

4 DESARROLLO DE LA HERRAMIENTA

Como se ha ido describiendo en los capítulos anteriores, el análisis de Sostenibilidad de los procesos deseados se tendría que llevar a cabo de manera que permita la mayor facilidad posible a la hora de llevar a cabo la comparación entre los procesos, es decir, en este tipo de operaciones se manejarán numerosos datos y resultados procedentes de estudios de laboratorio y otras escalas de menor tamaño o similar. Para procesar dicha cantidad de información, el análisis se tendría que llevar a cabo en un entorno que permitiese el orden y clasificación de dichos datos, permitiendo así un mejor análisis de los resultados, pudiendo detectar con ello posibles fallos o deficiencias en los diferentes escalones o etapas de los procesos con los que se está trabajando.

Además de lo comentado anteriormente esta herramienta tiene que ser capaz de analizar los datos introducidos en los campos correspondientes y saber tratarlos correctamente, de tal manera, que el proceso sea lo más automatizado posible, siendo capaz de generar unos resultados automáticamente al introducir los datos necesarios para ello. Esto hace que se tengan que tener en cuenta muchas posibilidades a la hora de insertar los datos ya que puede haber grandes variaciones dependiendo de las unidades en que introduzcamos los datos o atendiendo a las condiciones en las que fueron tomados dichos datos. Por lo tanto, y tal y como se mostrará en los siguientes apartados se ha intentado diseñar una herramienta que a la vez permita una sencillez a la hora de introducir los datos, pero que, por el contrario, pueda trabajar con gran cantidad de datos y unirlos todos de tal manera que de un único resultado.

4.1 Excel como Herramienta

Atendiendo a los criterios anteriormente comentados y tras anteriores trabajos similares se ha decidido intentar crear la herramienta de comparación y análisis a partir de una hoja de cálculo de Excel. Esto es así por varios motivos:

- 1) Disponibilidad total del software. Dada la condición de estudiante la Universidad con la que se está llevando a cabo este estudio, pone en disposición y de manera completamente gratuita este software, al cual se podrá acceder desde cualquier portátil que posea dicho software también, así como también se podrán usar todas las herramientas o comandos que dicho programa ofrece, sin ninguna restricción o necesidad de pago.
- 2) Excelente herramienta de cálculo y organización de los datos. Excel no solo permite realizar cálculos matemáticos de gran complejidad, así como operaciones de tipo lógico, sino que además permite una buena organización de los datos con los que se trabaja, permitiendo así una mayor facilidad para encontrar defectos en nuestros cálculos o para entender de mejor manera los análisis que se van a llevar a cabo.
- 3) Permite la automatización completa de la herramienta. Para llevar a cabo esto se requiere un nivel de programación más avanzado, pero se pueden plantear la realización de macros sencillas que permitan tener un proceso más generalizado y automático, pudiendo así, llevar a cabo variaciones con respeto a las condiciones base de una manera más sencilla.

Además de las razones anteriores hay que tener en cuenta que el proyecto que servirá como base y antecedente a este [13] utiliza la herramienta Excel como medio para la realización del estudio.

En este apartado se explicará detalladamente como se ha creado la herramienta a partir de una hoja de cálculo de Excel, así como los métodos en los que se han insertado los datos y ecuaciones en la misma, con el fin de dar unas nociones fundamentales para seguir de mejor manera los resultados y conclusiones a las que se llega en este proyecto.

Debido a que el software Excel permite la creación de varias pestañas u hojas de cálculo interrelacionadas entre sí, se ha optado por la creación de varias hojas de cálculo que permiten una mejor diferenciación entre los tipos de aspectos de la sostenibilidad que se están tratando, así como la modificación más detallada de los valores que se insertan en la hoja de cálculo. De esta manera se han creado cinco hojas de cálculo,

correspondientes a cada uno de los índices de sostenibilidad que se van a calcular: EC, EIRM, PCEI, EHSI y RA. Además de esto se cuenta con una pestaña de resultados finales (Índices Finales), y dos pestañas adicionales para la entrada de datos más generales como los balances de materia y los precios con los que se va a trabajar (Procesos y Precios, respectivamente). En los siguientes apartados se irá explicando el funcionamiento de cada una de estas hojas de cálculo.

4.1.1 Pestañas de Entrada de Datos

Estas pestañas están pensadas para la introducción de los datos fundamentales a partir de los cuales se basarán el resto de las pestañas, es decir, el cálculo del resto de índices. Son hojas de Excel en donde apenas se realizan cálculos especializados, pero en las que la cantidad de datos a introducir es bastante importante, y sin los cuales el resto de las pestañas no funcionarían.

La principal pestaña de entrada de datos es aquella en la que se reflejan los datos correspondientes a balances de materia llevados a cabo y detallados en el Anexo I. Esta primera pestaña recibe el nombre de Procesos, dado que en ella se reflejan los balances de materia de cada uno de los procesos que se quieren comparar. Además, de esta también se puede encontrar una pestaña en la que se introducirán los precios de los productos y materias primas, dejando a cero el precio de todos los compuestos residuales o que van a la sección de tratamiento para su posterior eliminación eficiente, y que se explicará con más detalle al final de este apartado.

La pestaña con los balances de materia consta de varias tablas (correspondiente a cada uno de los productos con los que se trabaja), las cuales a su vez se dividen en tantas subtablas como rutas químicas se quiera comparar en cada uno de los productos, siendo en este caso solo dos las rutas en las que se quiere comparar un determinado producto: Una petroquímica y la otra en base al bioetanol. En cada una de estas subtablas se ha ido diferenciando entre seis grupos de corrientes que posteriormente se usarán para el cálculo del resto de coeficientes de sostenibilidad en las distintas pestañas de la Excel: Entradas al proceso (materias primas), impurezas, producto principal, subproductos, residuos, corriente a reciclar e intermedios. Los dos primeros grupos se refieren a las corrientes de entrada al proceso, mientras que los tres siguientes están relacionadas con las corrientes obtenidas tras el reactor y someterlas a la sección de separación y purificación, así como la recirculación propia del proceso. Por último, se ha decidido también tener en cuenta aquellas corrientes intermedias que se encuentran entre etapas de reacción dentro de un mismo proceso o ruta química. Este grupo únicamente tendrá sentido, por tanto, en aquellos casos en los que la producción de un determinado producto se tiene que llevar a cabo en varias etapas de reacción bien diferenciadas.

Se ha optado por diferenciar mediante colores aquellas celdas pensadas para la introducción de datos y las que directamente realizan operaciones con esos datos y en las que no se debe introducir nada, tal y como se muestra en la figura 4.1.

Datos de conversión y precios				Etileno				Petroquímica							
Bioetanol				Etileno				Petroquímica							
Compuesto	Caudal másico (kg/h)	Composición n(%)	Precio (€/t)	Compuesto	Caudal másico (kg/h)	Composición (%pp)	Precio (€/t)	Compuesto	Caudal másico (kg/h)	Composición (%pp)	Precio (€/t)	Compuesto	Caudal másico (kg/h)	Composición (%pp)	Precio (€/t)
Entrada				Salida				Entrada				Salida			
(Entradas al proceso)				(Producto principal)				(Entradas al proceso)				(Producto principal)			
Etileno	5337,50	95,00%	378,80	Etileno	3571,70	57,18%	934,30	Nafta	12374,17	100,00%	467,74	Etileno	3571,70	28,86%	934,30
(Impurezas)				(Subproductos)				(Impurezas)				(Subproductos)			
Agua	312,50	5,00%	0,00		0,00	0,00%	0,00					Compuestos C3	190,34	1,54%	0,00
												Etano	571,62	4,62%	0,00
				Dietiléter	2,48	0,04%	0,00					Compuestos C4	1237,48	10,00%	0,00
				Acetaldehído	11,35	0,18%	0,00					Aromáticos	1533,83	12,40%	0,00
				Metano	2,42	0,04%	0,00					Hidrógeno	118,58	0,94%	0,00
				Ac. Acético	0,00	0,00%	0,00					Gasolina	1042,81	8,43%	0,00
				Etano	10,46	0,17%	0,00					Fuel oil	367,65	2,97%	0,00
				Propileno	4,88	0,08%	0,00					Propileno	1920,08	15,52%	814,58
				buteno	18,08	0,29%	0,00					Metano	1818,54	14,68%	0,00
				CO	0,25	0,00%	0,00					(Residuos)			
				CO2	6,24	0,10%	0,00					Dióxido de Carbono	0,00	0,00%	0,00
				Hidrógeno	0,40	0,01%	0,00					Monóxido de Carbono	5,46	0,04%	0,00
				Agua	2618,58	41,32%	0,00					Sulfuro de Hidrógeno	0,00	0,00%	0,00
				(Recirculaciones)								(Recirculaciones)			
				Agua	19375,00	-	0,00					Agua	19374,32	-	0,00
	6250,00	100,00%			6246,62	100,00%			12374,17	100,00%			12374,07	100,00%	

Figura 4.1: Imagen de ejemplo de una de las tablas en las que se divide la pestaña de entrada de datos. En azul se muestran aquellas celdas en las que se podría introducir datos, mientras que las rojas mostrarían el resultado de cierta operación.

La última columna de cada tabla se ha dejado para reflejar los valores de los precios de cada uno de los

compuestos, siendo en este caso cero, para los grupos de impurezas, residuos, corrientes a reciclar e intermedios. Todas estas celdas obtienen sus datos de la pestaña de precios que se explicará más adelante, sin embargo, dado que un mismo compuesto puede ser residuo o subproducto dependiendo del proceso en el que se trabaje, se permite modificar dichas celdas para introducir el valor de los precios como se desee. Además de esto se puede modificar el año del cual se cogen los precios, con el fin de posibilitar un mejor análisis de sensibilidad en los que se refiere a índices que dependen del precio de materia prima y productos, a saber, el índice económico (EC).

4.1.1.1 Pestaña de Precios

Dado que se está trabajando con un gran número de datos y de corrientes, convendría reunir todos aquellos datos que puedan variar considerablemente con el tiempo o con los que se quiera hacer cualquier análisis de sensibilidad, en una misma tabla, de la cual se servirán el resto de las pestañas para extraer los datos necesarios. Este es el caso de los precios de los productos químicos con los que se pudiera trabajar en alguna de las múltiples vías o rutas químicas que se están estudiando. De ahí que se haya creado una perspectiva únicamente para la inserción de los precios a lo largo de los años en los que se quiera observar su desarrollo y modificaciones.

Esta pestaña consta de una única tabla en donde se mostrarán todos y cada uno de los compuestos químicos que se pueden encontrar en alguna de las corrientes de las diferentes rutas químicas. La tabla está compuesta por un número de columnas igual al número de años que se quieren estudiar, mientras que cada una de las filas en las que se divide la tabla se corresponde a un compuesto químico. Aquellos compuestos de los que no se tengan los datos de los precios, o cuyos precios no sean necesarios (ya que se consideran un residuo o una recirculación) se pueden dejar en blanco o se pueden marcar de cualquier manera, tal y como se muestra en la figura 4.2. Sin embargo, en este caso aquellas celdas en las que no se dispongan de datos o no hagan falta se ha decidido marcarla con un guión, por motivos de uniformidad.

	2007	2008	2010	2012	2013	2014	2015	2017	2018
2-Etilbutanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Etilhexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ac. Acético	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetaldehído	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetato de etilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua									
Benceno	850,44	1020,31	688,86	956,75	990,00	1218,00	577,04	683,18	712,96
Butadieno	972,05	1212,72	1307,97	2466,27	1233,14	1233,13	935,48	878,78	964,00
Butano									
Buteno									
Diétiléter									
Dióxido de carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estireno									
Etano									
Etanol	620,80	625,20	545,97	651,63	647,20	607,60	424,00	432,64	378,80
Etilbenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etileno	904,44	1067,01	852,99	978,01	1063,05	1211,87	722,87		934,30
Etino	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fuel oil (de pirólisis)									
Gasolina (de pirólisis)									
Heavy Ends	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadieno									
Hidrógeno									
i-Butanol									
iso-Butilaldehído									

Figura 4.2: Ejemplo de la tabla de precios.

Las unidades de las cifras no vienen reflejadas ya que cada persona podría poner aquella unidad que considere más oportuna, sin embargo, esto debe de ir en concordancia a la columna de precios de cada una de las tablas de la pestaña Procesos. Debe de quedar claro que los precios finales, independientemente de la moneda usada, deben ir reflejados en función de una unidad másica, con el fin de homogeneizar los datos con los que se trabajan. Siendo lo normal usar el kg como unidad fundamental de masa para las cantidades y compuestos con los que se trabaja.

4.1.2 Pestaña de Índice Económico (EC)

Esta es la primera pestaña en la que se calculará uno de los índices de sostenibilidad: el Índice Económico. Este primer índice depende en gran medida de la pestaña de precios y de la de los balances de materia. Debido a esta dependencia se puede observar que ambas pestañas se parecen en gran medida, dividiéndose esta pestaña, por tanto, en el mismo número de tablas que se pueden encontrar en la pestaña de introducción de datos (balances de materia). Sin embargo, a diferencia de esta última, ya no es necesario introducir tal cantidad de datos, sino que estos se cogen automáticamente de la pestaña de introducción de datos (o Procesos).

En cada una de las tablas se pueden observar tres columnas de datos por cada ruta o vía química. En la primera columna se muestra una relación en masa entre la cantidad de ese compuesto y la producción total de producto. Esto es útil ya que como la finalidad última de la herramienta es la comparación de procesos, es tener los datos relacionado con la cantidad de producto final producido, ayuda a tener una mejor referencia en la comparación. La siguiente columna muestra los precios por tonelada, con el fin de trabajar con números mucho más cómodos que si se hiciese mediante kg. Por último, la multiplicación entre las dos primeras columnas se muestra en la última de ellas, en donde el precio se verá ya reflejado en función de la unidad másica de producto.

Bioetanol				Etileno				Petroquímica							
Entrada		Salida		Entrada		Salida		Entrada		Salida					
Compuesto	Caudal relativo (kg/kg Prod.)	Precio por MP (€/kg MP)	Precio por Prod. (€/kg Prod.)	Compuesto	Caudal relativo (kg/kg Prod.)	Precio por MP (€/tn MP)	Precio por Prod. (€/tn Prod.)	Compuesto	Caudal relativo (kg/kg Prod.)	Precio por MP (€/tn MP)	Precio por Prod. (€/tn Prod.)				
(Entradas al proceso)				(Producto principal)				(Entradas al proceso)				(Producto principal)			
Etolanol	1,75	0,38	0,66	Etileno	1,00	0,9343	0,93	Nafta	3,46	0,47	1,62	Etileno	1,00	0,93	0,93
(Impurezas)				(Subproductos)				(Impurezas)				(Subproductos)			
Agua	0,03	0,00	0,00	-	0,00	0	0,00					Compuestos C3	0,05	0,00	0,00
				(Residuos)											
				Dietiléter	0,00	0	0,00					Etano	0,16	0,00	0,00
				Acetaldehído	0,00	0	0,00					Compuestos C4	0,35	0,00	0,00
				Metano	0,00	0	0,00					Aromáticos	0,43	0,00	0,00
				Ac. Acético	0,00	0	0,00					Hidrógeno	0,03	0,00	0,00
				Etano	0,00	0	0,00					Gasolina	0,23	0,00	0,00
				Propileno	0,00	0	0,00					Fuel oil	0,10	0,00	0,00
				buteno	0,01	0	0,00					Propileno	0,54	0,81	0,44
				CO	0,00	0	0,00					Metano	0,51	0,00	0,00
				CO2	0,00	0	0,00					(Residuos)			
				Hidrógeno	0,00	0	0,00					Dióxido de Carbono	0,00	0,00	0,00
				Agua	0,73	0	0,00					Monóxido de Carbono	0,00	0,00	0,00
				(Recirculaciones)								Sulfuro de Hidrógeno	0,00	0,00	0,00
				Agua	3,32	0	0,00					(Recirculaciones)			
												Agua	2,83	0,00	0,00

Figura 4.3: Tabla que se crea en la pestaña de Análisis Económico y cuyos datos son extraídos de la pestaña de Procesos.

Finalmente, y con los datos reflejados en las columnas de precios por unidad de producto, se obtendrán los valores de los índices económicos de cada una de las rutas químicas. Para ello se usarán la ecuación **Ec.4**, descrita en el apartado 3.2.1. Análisis Económico. En la figura siguiente se muestra un ejemplo de cómo sería el cuadro en el que se muestran los resultados finales para esta pestaña.

Análisis económico (EC)						
Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Ruta Química						
Análisis económico (EC)	xxx	yyy	zzz	hhh	eee	uuu

Figura 4.4: Ejemplo de Tabla con los resultados de los índices referentes al Análisis Económico.

4.1.3 Pestaña Impacto Ambiental Materia Prima (ERMI)

Como ya se ha descrito en anteriores capítulos de este proyecto, en esta pestaña se evaluará el impacto que tiene la obtención de las materias primas necesarias para cada una de las rutas químicas que se están estudiando y comparando.

En el apartado 3.2.2. Impacto Ambiental de las Materias Primas, se describe con detalle cada uno de los valores o magnitudes de las que depende el índice que en esta pestaña se va a calcular. Por lo que en este

apartado se hará más hincapié en la manera final en la que se tratan los datos, más que en el porqué de usar esos mismos datos para el cálculo de dicho índice. Dado que el valor final se calcula de la suma de dos subvalores, en la pestaña se pueden encontrar dos tablas principales, una referida al cálculo del CED, y la otra al del GHG. Tal y como se explicó en el correspondiente apartado dentro de la explicación de la metodología empleada, el cálculo del CED y GHG se lleva a cabo mediante los datos obtenidos con la ayuda de la base de datos de ecoinvent y mediante el software de simulación SimaPro. Además de esto se han necesitado de algunos datos adicionales como son el contenido en carbono (kg CO₂/kg) de los productos finales, así como su poder calorífico (MJ/kg), tal y como se muestra en la figura 4.8. El contenido en carbono fósil de cada una de las materias primas se ha calculado como la masa total de CO₂ emitida si se quemase completamente el compuesto químico, por unidad de masa de este.

Impacto ambiental de la materia prima (EIRM)						
Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Demanda energética acumulada (CED), MJ/kg Prod.	x	y	z	u	h	e

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Emisiones de gases de efecto invernadero (GHG), kgCO ₂ /kg Prod.	xx	yy	zz	uu	hh	ee

Figura 4.5: Ejemplo del formato en que se muestra la tabla con los cálculos del CED y GHG.

Además de los valores del GHG y CED se utilizará otro coeficiente adicional introducido por Patel: el coeficiente de distribución. Este coeficiente, tal y como se explicó en anteriores capítulos, permite repartir el efecto o impacto del proceso entre el producto principal y los subproductos. En la figura 4.6 se puede ver cómo quedaría el cuadro de resultados del coeficiente de distribución o asignación económica, el cual se calcula como la fracción entre el valor específico másico del producto principal, y el total de los valores de todos aquellos productos obtenidos del mismo proceso. Los valores se obtendrán directamente de la pestaña de del índice de precios, ya que esta posee los valores que se desean ya calculados, lo cual no implica que unos índices dependan de otros, sin embargo, se comprueba que los datos usados en uno y otro índice sean los correctos (o por lo menos sean los mismos).

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Factor de Distribución (AFn)	xxx	yyy	zzz	uuu	hhh	eee

Figura 4.6: Ejemplo del formato en que se muestra el factor de distribución calculado en la pestaña del EIRM.

Finalmente, y una vez calculados ambos subíndices, se llevará a cabo su suma, para así completar el cálculo del valor final del índice referente al impacto de las materias primas. Para este cálculo se usará la ecuación **Ec.10** del apartado 3.2.2 (Impacto Ambiental de la Materia Prima). Para ello primeramente se compararán entre ellos el CED y GHG de cada una de las rutas químicas referidas a un mismo producto, para así tener ambos datos en la misma escala y poder sumarlas de manera adecuada. Los valores de los factores de peso se pueden modificar al gusto de la persona que esté realizando el análisis (en la columna de Ponderación tal y como se muestra en la figura 4.7), para que así se le pueda ir dando mayor prioridad o peso al CED o GHG según se quiera.

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol		
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	
Impacto Ambiental (EI)	0,749	0,755	0,740	0,736	0,696	0,711	Ponderación
CED	1,000	0,509	1,000	0,473	1,000	0,422	0,50
GHG	0,498	1,000	0,479	1,000	0,392	1,000	0,50

Figura 4.7: Ejemplo del formato de tabla en que se muestra los valores finales del índice en la pestaña EIRM.

Como ya se ha comentado anteriormente los valores se han calculado con la ayuda de datos introducidos a través de una tabla de introducción de datos adicional que se encuentra en la parte inferior de dicha pestaña y en la que solo aparecen reflejados aquellos compuestos que se consideraron como materias primas, ya sea de una o más rutas químicas, ya que los valores que se están introduciendo dependen del propio compuesto, y no del producto o ruta química que se vaya a seguir.

Datos Impacto ambiental														
Ruta Química			Bioetanol						Petroquímica					
Producto	PC (MJ/kg)	Contenido en Carbono (kg CO2/kg)	Compuesto	PC (MJ/kg)	CED (MJ/kg)	GHG (kg CO2 eq./kg)	CED (MJ/kg Prod.)	GHG (kg CO2 eq./kg Prod.)	Compuesto	PC (MJ/kg)	CED (MJ/kg)	GHG (kg CO2 eq./kg)	CED (MJ/kg Prod.)	GHG (kg CO2 eq./kg Prod.)
Etileno	47,17	3,14	Etanol	26,70	73,40	-0,76	122,02	-1,26	nafta	44,90	56,60	0,45	196,09	1,56
Butadieno	44,50	3,26	Etanol	26,70	73,40	-0,76	187,83	-1,94	nafta	44,90	56,60	0,45	1127,43	8,96
Butanol	34,40	2,38	Etanol	26,70	73,40	-0,76	151,84	-1,57	Propileno	45,77	68,50	1,50	41,32	0,90
									Singas		7,17	-0,30	3,11	-0,13
									Hidrógeno	120,50	15,60	0,89	0,42	0,02

Figura 4.8: Formato de tabla de entrada de datos necesarios para el cálculo del CED y GHG en la pestaña del índice EIRM.

4.1.4 Pestaña Coste e Impacto del Proceso (PCEI)

En esta pestaña se calculará el índice de Impacto del Proceso, el cual se explicó con más detalle en el apartado 3.2.3 (Coste e Impacto del Proceso). Dado que este índice está compuesto por varios subíndices (referidos a cada uno de los aspectos fundamentales del proceso), se ha decidido crear una tabla en la que se puede observar como cada fila representa un subíndice (p.e. PCEI1: Presencia de Agua). Además de esto, y dado que cada uno de estos valores depende de una magnitud distinta (concentración, entalpía, temperatura, etc.), cada fila de subíndices va acompañada de la ecuación y la magnitud a partir de la cual se calculará su valor, tal y como se muestra en la figura 4.9. En esta tabla se muestran los valores finales de los subíndices, los cuales se encuentran siempre comprendidos entre 0 y 1.

Para el cálculo final del índice, se incluye una columna adicional dónde se introducen los valores de ponderación de cada uno de los subíndices dentro del índice final. Los valores de ponderación deberían estar entre 0 y 1, siendo la suma de todos ellos igual a 1. Esto es así por simplicidad a la hora de evaluar cuanto afectan cada uno de los subíndices en el resultado final.

Coste e impacto del proceso (PCEI)														
Presencia de agua/PCEI1 Valor a insertar Referencia Coeficiente Ecuación Agua a la salida del reactor NO (0) 0,5 Distribución discreta Necesario destilar 1 $NO=0/Algo=0,5/Destilar=1$										Valores de los coeficientes				Ponderación
										PCEI1				
Concentración del producto (% molar)/PCEI2 Valor a insertar Referencia Coeficiente Ecuación Cn (% mol mol) 25% 0,5 $1 - (1/2) \cdot (\log_{10}(100 - C_n))$ 1% 1										PCEI2				0,2
										PCEI2				
Mínima diferencia puntos de ebullición/PCEI3 Valor a insertar Referencia Coeficiente Ecuación ΔT_{min} (°C) >20 0 $1 - (1/2) \cdot (\log_{10}(\Delta T_{min}/5))$ 10 0,5 <5 1										PCEI3				0,2
										PCEI3				
Fracción de compuestos insaturados (MI) /PCEI4										PCEI4				0,2

Figura 4.9: Ejemplo del formato de tabla en que se muestran los valores de los subíndices dentro del índice PCEI.

La tabla en donde se reflejan los valores finales de los índices para cada una de las rutas o alternativas de cada producto que se está estudiando, es similar a la de las pestañas explicadas anteriormente.

Para el cálculo de cada uno de los subíndices se requieren de algunos datos referentes a cada proceso en particular y que se sustituirán en su correspondiente ecuación dentro de la tabla de la figura 4.9. Todos estos datos se podrán introducir a través de una tabla situada en la parte inferior de la pestaña del índice, en donde se diferencia en cada fila, cada uno de los productos que se están analizando. Dentro de cada una de estas filas distinguimos dos conjuntos de columnas, cada uno de estos se refiere a una de las rutas o vías químicas en que dicho producto se puede obtener. Al igual que otras tablas de la herramienta, se ha distinguido aquellas filas que son utilizadas para la introducción de los datos (azules), de las que solo muestran el resultado de una operación (rojas). En este caso se puede observar como el número de columnas dentro de cada ruta es igual al número de subíndices que se usan para el cálculo del índice final, dado que en cada columna se introduce la magnitud necesaria para el cálculo del correspondiente subíndice, y justo debajo se muestra el resultado de sustituir el valor de dicha magnitud en la ecuación respectiva.

Datos sobre PCEI																
Ruta Química	Bioetanol								Petroquímica							
Producto	Agua salida del reactor	Cn (mol/mol)	ΔTmin (°C)	T (°C)	MLI	ΔH (kJ/mol)	Nop	Pretratamiento	Agua salida del reactor	Cn (mol/mol)	ΔTmin (°C)	T (°C)	MLI	ΔH (kJ/mol)	Nop	Pretratamiento
Etileno	1,00	0,14	15,00	400,00	0,73	47,21	0,00	0,00	0,00	0,13	15,00	825,00	0,00	800,00	3,00	0,00
		0,19	0,21	-	0,13	-0,26	-0,25			0,20	0,21	-	0,00	3,50	1,06	
Butadieno	1,00	0,13	20,00	325,00	0,00	69,13	1,00	0,00	0,00	0,01	2,00	825,00	0,00	8800,00	10,00	0,00
		0,20	0,00	-	0,00	-0,15	0,02			0,34	1,66	-	0,00	43,50	1,05	
	0,00	0,31	2,00	350,00	0,91	40,60	6,00	1,00								
		-0,06	1,66	-	0,14	-0,30	0,89									
Butanol	1,00	0,04	16,00	180,00	6,76	-131,01	1,00	0,00	0,00	0,90	1,00	0,00	0,04	-155,47	1,00	0,00
		0,56	0,16	180,00	0,44	-0,16	0,02			-0,40	2,16	0,00	0,01	-0,28	0,02	
									0,50	1,00	8,00	0,00	0,01	-34,89	0,00	1,00
										-0,43	0,66	0,00	0,00	0,03	-0,25	

Figura 4.10: Ejemplo del formato de tabla en la que se insertan los datos necesarios para el cálculo de cada uno de los subíndices, dentro del índice PCEI.

Como se puede observar de la figura 4.10, algunos de los productos tienen más filas asociadas a él que el resto, siendo esto debido a que estos procesos poseen más de una etapa de reacción. Como ya se explicó en anteriores apartados, en ciertos índices, como por ejemplo el referido al proceso, el número de etapas de reacción (incluyendo sus respectivas etapas de separación entre cada una de las etapas de reacción), puede influir de manera importante en el resultado del índice. En este caso, el cálculo de cada subíndice se llevará a cabo mediante la suma de los valores de este en cada etapa en que se divide el proceso, para posteriormente comprobar si dicho valor se encuentra entre 0 y 1. Por lo que, si dicho valor es superior o menor a 1 y 0 respectivamente, el valor final que se mostrará en la tabla de la figura 4.9 será 1 o 0 según corresponda.

4.1.5 Pestaña Peligrosidad del Proceso (EHSI)

Esta pestaña es la más compleja dado que el valor del índice principal (EHSI) se calcula mediante la evaluación de tres aspectos fundamental: Medio Ambiente, Salud y Seguridad. Cada uno de estos tres aspectos se estima mediante una serie de subcategorías en las que se dividen los mismos, y que ayudan a estimar de mejor manera un valor cuantitativo al impacto que podría causar el proceso dentro de cada uno de ellos.

En este caso se distingue una única tabla principal formada por conjuntos de filas asociadas a cada una de las rutas químicas o alternativas de cada producto, y que a la vez se dividen en tantas filas como productos se puedan encontrar o trabajar en dicha ruta o vía química. Cada uno de estos conjuntos de filas tienen asociadas a su vez, un conjunto común de columnas, y que se asocian a cada una de las subcategorías en que se dividen los tres aspectos que se tienen en cuenta en este índice.

En la figura 4.11 se puede observar un ejemplo (dado que la tabla final es demasiado grande como para plasmarla en una única imagen) de lo que serían las columnas asociadas a uno de los aspectos en particular, en este caso, el medio ambiente. Como se podrá observar, cada una de las subcategorías está formada por dos columnas, la primera de ellas para introducir el valor de la magnitud mediante la cual se evalúa una subcategoría en particular (Valor), y la segunda es en la que se muestra el valor que tiene el mismo en la escala de 0 a 1 (Índice), correspondiente a la magnitud que se está evaluando. Hay que destacar también que algunas de las subcategorías, como por ejemplo el “Riesgo al agua”, pueden ser estimadas mediante tres magnitudes

distintas (LC50, Frases R y WGK), habiendo diferentes prioridades a la hora de tomar como valor final una u otra de ellas. En el caso de que se tengan varias magnitudes o tipos de valores para evaluar una misma subcategoría, se debe de escoger como valor final una de ellas, dando prioridad siempre a esta con respecto al resto. Por norma general se debería de dar prioridad a aquella cuyos datos sean más precisos y cuantitativos posibles. Como ya se explica en el Anexo III, las prioridades y metodología aplicada para el cálculo de los valores de cada subcategoría viene heredada de la metodología de Sugiyama. Los recuadros en rojo justo debajo de cada tipo de magnitud dentro de la subcategoría (y en la misma fila que el tipo de ruta química seguida dentro de un producto determinado) muestran el valor de la subcategoría calculado para esa magnitud en particular y cuyo cálculo es en función del aspecto que se esté evaluando. Las ecuaciones de cálculo de cada aspecto vienen definidas y explicada en el apartado 3.2.4 (Ec. 14, Ec. 15 y Ec. 16).

Peligrosidad del proceso (EHSI)													
MEDIO AMBIENTE													
Persistencia		Riesgo al aire				Riesgo al agua						Residuos sólidos	
Vm en agua (días)		Ind. Toxic.		LC50 (mg/l)		Frases R		WGK		Tipo de sustancia			
Etileno		bioetanol		petroquímica		Compuesto		Fórmula		Valor		Índice	
Compuesto	Fórmula	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice
Ac. Acético	CH3COOH	2,85	0,23			128,20	0,18	Otros	0,00	1	0,10	0	0,00
Acetaldehído	CH3CHO	1,97	0,15			11,40	0,48	Otros	0,00	1	0,10	0	0,00
Agua	H2O	8,20	0,46			N.A.	0,00	N.A.	0,00	N.A.	0,00	0	0,00
Buteno	C4H8		0,00				0,00	Otros	0,00		0,00	0	0,00
Dietiléter	(C2H5)2O		0,00				0,00	Otros	0,00		0,00	0	0,00
Dióxido de carbono	CO2	8,56	0,47			21,00	0,41	N.A.	0,00	0	0,00	0	0,00
Etano	C2H6		0,00				0,00	Otros	0,00		0,00	0	0,00
Etanol	C2H5OH	3,66	0,28			11,80	0,48	Otros	0,00	0	0,00	0	0,00
Etileno	C2H4	8,34	0,46			5,40	0,58	Otros	0,00	0	0,00	0	0,00
Hidrógeno	H2	7,99	0,45			26,50	0,37	Otros	0,00	0	0,00	0	0,00
Metano	CH4	10,03	0,50			658,00	0,00	Otros	0,00	N.A.	0,00	0	0,00
Monóxido de carbono	CO	8,35	0,46			658,00	0,00	Otros	0,00	0	0,00	0	0,00
Propileno	C3H6	11,45	0,53			N.A.	0,00	Otros	0,00	0	0,00	0	0,00
petroquímica		0,238	0,629	0,000	0,000	0,059	0,012	0,225	0,000	0,005	0,050	0,000	0,000
Compuesto	Fórmula	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor	Índice
Agua	H2O	8,20	0,46			N.A.	0,00	N.A.	0,00	N.A.	0,00	0	0,00

Figura 4.11: Ejemplo del formato de tabla para uno de los aspectos estudiados dentro del índice EHSI.

Entre la tabla de la figura 4.13 y la figura 4.11, se puede encontrar con una tabla adicional, en donde se lleva a cabo el sumatorio de los valores de las subcategorías, previo a la suma total de cada uno de los valores de los tres aspectos en que se divide el EHSI.

Producto	Medio Ambiente						Salud					
	Etileno		Butadieno		Butanol		Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Impacto Ambiental (EI)	0,666	1,876	0,905	15,792	0,667	0,113	0,339	2,507	1,751	18,401	2,482	0,921

Ruta Química	Seguridad					
	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
1	7,110	7,622	7,699	43,817	17,782	2,449

Figura 4.12: Ejemplo de la tabla sumatorio previo al cálculo final de los índices.

Con los valores calculados en la tabla principal (de subcategorías y aspectos principales), se procede al cálculo final de cada uno de los índices correspondiente a cada ruta o vía química de los productos que se están estudiando. El cálculo se llevará a cabo mediante la Ec.18 (Apartado 3.2.4), por lo que también se deben de introducir los valores de los coeficientes de peso correspondientes a cada uno de los aspectos en los que se divide el índice EHSI (figura 4.13).

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
EHS Index	2,705	1,617	2,465	1,886	5,029	1,161

Ponderaciones Índices	Medio Ambiente	0,33	Salud	0,33	Seguridad	0,33
-----------------------	----------------	------	-------	------	-----------	------

Figura 4.13: Ejemplo del formato de tabla de resultados en donde se muestran los valores del EHSI para cada uno de las rutas y productos que se están estudiando.

4.1.6 Incertidumbre del Proceso (RA)

Como último índice principal se tiene aquel que intenta evaluar de manera más o menos cuantitativa, los riesgos asociados a cada uno de los procesos o alternativas químicas, y que son de carácter más cualitativo que los evaluados anteriormente.

Como ya se explicó anteriormente, este índice está compuesto por una serie de valores obtenidos al contestar a varias preguntas (en general relacionadas con aspectos del mercado global), las cuales tendrán una puntuación u otra en función de dichas respuestas. Para hacer lo más cómoda posible la utilización de esta pestaña de la herramienta, se ha decidido crear una tabla por cada una de las categorías o cuestiones que tratan de cubrir todos los aspectos a los que se refiere con este índice (y que se explicaron con más detalle en el apartado 3.2.5). En la figura 4.14 se muestran dos ejemplos de estos cuadros o tablas, en donde en cada una de ellas se trata de dar respuesta a una de las preguntas a las que se hace alusión en dicho índice. Como se puede observar, cada categoría se encuentra dividida en tres posibles respuestas, teniendo que poner un 1 en aquella respuesta que más encaje con la realidad de la ruta o vía química a la que se refiera. La puntuación final se recoge en la última fila de cada tabla, y finalmente teniendo en cuenta las ponderaciones de cada una de las categorías (cuadro azul en la parte superior de cada tabla), se hará la suma de todas las categorías para dar lugar a los resultados de la tabla de la figura 4.15 (tabla de resultados).

Incertidumbre del proceso (RA)							
Suministro de materia prima	0,25	Etileno		Butadieno		Butanol	
Subcategoría	Ponderación	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Disponible en grandes cantidades (commodity) y sus aplicaciones habituales tienen un valor menor que la desarrollada.	0,00	1	1	1	1	1	1
Potencialmente disponible. Otras aplicaciones tienen el mismo o menor valor que la desarrollada. Obtención de materia prima se encuentra en desarrollo.	0,50						
La producción de la materia prima necesita ser desarrollada. Otras aplicaciones tienen un mayor valor que el propuesto.	1,00						
		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Disponibilidad cercana de materia prima	0,15	Etileno		Butadieno		Butanol	
Subcategoría	Ponderación	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Disponible en grandes cantidades en la misma región.	0,00	1		1		1	
Disponible en otras partes del mundo, en mercados libres y abiertos.	0,50		1		1		1
Disponible en mercados regulados o con acceso limitado.	1,00						
		0,00	0,50	0,00	0,50	0,00	0,50

Figura 4.14: Ejemplo del formato de tabla para dos de las categorías en las que se divide el índice RA.

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Incertidumbre del Proceso (RA)	0,060	0,075	0,143	0,158	0,252	0,158

Figura 4.15: Ejemplo en el que se muestra el formato de la tabla de resultados para el índice RA.

Hay que comentar que una de las categorías en particular está dividida en varias subcategorías y que, a su vez, estas se dividen en varios grupos. Este es el caso de los Aspectos Técnicos. Esta tabla tiene que tratarse de una manera especial, ya que solo se rellenarán aquellos grupos que se correspondan con uno de los conjuntos de

subcategorías, es decir, habrá que elegir si se está trabajando con un producto químico, o con un combustible. En la figura 4.16 se muestra un ejemplo de cómo debería de rellenarse dicha tabla en el caso de trabajar con un producto químico, en vez de con un producto encaminado a convertirse en combustible.

Subcategor	Ponderac	Aspectos técnicos		Etileno		Eutadieno		Butanol	
		Grupo	0,15 Pondera	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Químico: grupos funcionales	0,50	Entre 2 y 4 grupos funcionales. Amplias aplicaciones como compuesto de partida para otros productos.	0,00	1	1	1	1	1	1
		Más de 4 grupos funcionales. Reducido potencial de aplicación como compuesto de partida para otros productos.	0,50						
		Un grupo funcional. Potencial limitado como compuesto de partida para otros productos.	1,00						
Químico: funcionalidad de la materia prima	0,50	Se mantiene la funcionalidad de la materia prima. Se puede mejorar su potencial.	0,00	1	1	1	1		1
		Limitada modificación de funcionalidad.	0,50					1	
		Se elimina toda la funcionalidad. Bajo potencial de mejora.	1,00						
Combustible: contenido energético	0,50	Alta densidad energética. Mayor o equivalente a gasolina/diésel.	0,00						
		Densidad energética del 80-90% de la gasolina/diésel.	0,50						
		Densidad energética <80% de la gasolina/diésel.	1,00						
Combustible: compatibilidad con motores	0,50	Perfectamente compatible. Equivalente a la gasolina/diésel. No requiere modificaciones del motor.	0,00						
		Uso en motores existentes mezclado con gasolina/diésel.	0,50						
		Necesaria modificación del motor para su uso.	1,00						
				0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00

Figura 4.16: Ejemplo de cómo debería de rellenarse la tabla de Aspectos Técnicos en el caso en el que se haya decidido tratar al producto final como químico, en vez de como combustible.

4.1.7 Pestaña de Normalización y Resultados Finales (Indices Finales)

En esta pestaña final se recogen los valores de cada uno de los índices calculados en las pestañas anteriores, para poder de esta manera, comparar las diferentes rutas químicas de mejor manera entre ellas. Dado que en esta pestaña solo se trabajará con los resultados calculados en el resto de las pestañas, no hay que introducir casi ningún dato, y se trabajará con tablas con la forma que se muestra en la figura 4.17.

Process cost and environmentia impact (PCEI)						
Índice	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Índ. Norm.	a/MAX(a,b)	b/MAX(a,b)	c/MAX(c,d)	d/MAX(c,d)	e/MAX(e,f)	f/MAX(e,f)

Figura 4.17: Ejemplo del formato de tabla de resultados para uno de los índices (en este caso el PCEI).

Estas tablas están formadas por dos filas:

- 1) La primera fila es donde se recogen los valores de los índices calculados en las pestañas de índices explicadas anteriormente.
- 2) En la segunda fila se muestra el resultado de comparar las diferentes rutas o vías químicas de cada producto entre ellas. De esta manera se mostrará con un uno la alternativa que sea mayor, siendo el resto de ellas (referidas a un mismo producto) menores que uno.

Hay que destacar que en la segunda fila se mostrarán los resultados normalizados de los índices y se está trabajando con unas ecuaciones y datos que hacen que, **contra mayor sea el valor de un índice referido a un**

determinado aspecto de la sostenibilidad de una alternativa o ruta química, menor será la sostenibilidad referida a ese aspecto en esa ruta.

La división que se lleva a cabo entre los valores de la primera fila de la tabla de la figura se lleva a cabo para la mejor normalización de los índices previo a su suma total para obtener el resultado final en donde se evalúa la mayor o menor sostenibilidad de una ruta con respecto a otra. Estos resultados se mostrarán en la tabla de resultado finales de la figura 4.18. En esta tabla se mostrará también el ratio o comparación entre los valores de las rutas químicas asociadas a cada producto, es decir, entre la petroquímica y la basada en el bioetanol. De esta manera si **el ratio es mayor que uno se comprobará que la sostenibilidad del proceso basada en el bioetanol será menor que el petroquímico.**

Índices globales	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
	aa	bb	cc	dd	ee	ff
Ratio	aa/bb		cc/dd		ee/ff	

Figura 4.18: Ejemplo de tabla para el cálculo del ratio de sostenibilidad final de las rutas asociadas a cada compuesto o producto final.

Por último, y tal y como se explicó en los apartados anteriores a este capítulo, la suma de todos los índices referidos a una misma ruta química se hace teniendo en cuenta factores de peso de cada uno de los índices que se han calculado, para así dejar una mayor libertad a la hora de decidir que aspecto de la sostenibilidad tiene prioridad sobre el resto. Los valores de los factores de peso de cada uno de los índices se hacen introduciendo los mismos en la tabla que se muestra en la figura 4.18. Lo ideal sería que la suma total de los valores de los factores de fuera igual a 1, sin embargo, dado que en la ecuación final se divide por la suma final, el hecho de que la suma final sea 1 o no, no debería de afectar al resultado final.

Ponderación de parámetros	EC	0,3
	EI	0,2
	PCEI	0,2
	EHSI	0,1
	RA	0,1

Figura 4.19: Tabla de ponderaciones para la suma final de los índices calculados.

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Resultados con Datos Actuales

Una vez finalizada la herramienta y obtenidos todos los datos necesarios para la evaluación (lo más detallada posible) de las diferentes rutas o vías químicas, se procede a estudiar las diferentes posibilidades y resultados que esta herramienta podría ofrecer.

Dada la amplia gama de análisis que se pueden realizar se ha optado por un primer análisis en la actualidad, es decir, analizar los resultados de la herramienta a fecha de año en que se desarrolla este proyecto, es decir, 2018. Gracias a esto, posteriormente se podrán estudiar de mejor manera cuál es el grado de variación de los resultados que se obtendrían para diferentes años y situaciones que se puedan dar (variando los diferentes parámetros de los que dependen los índices), ofreciendo un abanico más amplio de posibilidades para la toma de decisiones a la hora de evaluar la sostenibilidad de los procesos.

5.1.1 Restricciones Económicas

Este primer índice tiene un componente claramente económico, y ayuda a analizar cómo de rentable o económicamente viable es un proyecto o proceso químico. Para ello se han evaluado los precios tanto de las materias primas como de los productos y subproductos originados en dicho proceso y a los que posteriormente se les sacará una rentabilidad.

En este primer análisis, se han evaluado los precios en el 2018. Como ya se comprenderá, los precios han sido tomados como una media de los precios de un producto a lo largo del año, ya que alguno de ellos sufre importantes variaciones de un mes a otro (incluso de un día a otro). En el Anexo II se muestra de donde se han obtenido la lista de precios para los diferentes compuestos que intervienen en este índice.

Si se evaluará el índice EC a fecha de 2018, los resultados obtenidos para cada una de las vías, se obtendrían los resultados que se muestran en la tabla 5.1. De la tabla se puede observar que, como más o menos se sospechaba, los índices de precios asociados a las rutas de bioetanol son ligeramente superiores a los obtenidos en las rutas petroquímicas. Esto quiere decir que, desde el punto de vista puramente económico, seguirían siendo más interesantes las rutas convencionales.

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Análisis económico (EC)	0,709	0,701	0,756	0,701	0,792	0,734

Tabla 5.1: Resultados para los índices EC de cada ruta para cada producto químico.

Los resultados obtenidos a priori pueden chocar con los valores que se manejan en cuanto a precios de materias primas, es decir, esto es algo interesante de estudiar, ya que como se puede observar en los valores de los precios actualmente, el bioetanol tiene por norma general, un precio más bajo que el de sus equivalentes en las respectivas rutas convencionales. Entonces, ¿Dónde se está dando la principal diferencia entre unos procesos y otros como para que aún no sean tan rentables los basados en el bioetanol que los convencionales? Pues dado que los cálculos se han realizado con la intención de obtener la misma cantidad de producto principal en uno y otro proceso, las diferencias se dan en la rentabilidad que se obtiene en el aprovechamiento de las materias primas para la producción de los productos finales, es decir, se podría decir que los procesos convencionales necesitarían menores cantidades de materia prima por unidad de producto, o que la suma total entre productos y subproductos supera en ganancias a los obtenidos de los no convencionales.

En resumen, esto se debería al hecho de que los procesos convencionales tienen una mayor madurez en cuanto a implantación y rendimiento, pudiéndose obtener de ellos una gran cantidad de productos y subproductos que serán vendidos a diferentes precios. Por supuesto esto también afectará al coste de producción, ya que el trabajar con más productos, se requerirán mayores costes (algo que se verá con más detalle en siguientes apartados).

Conviene destacar en el caso de las rutas para la obtención de butanol, ya que en ellas la principal diferencia no está en el número de productos o subproductos obtenidos, sino en el rendimiento de la propia operación, siendo muy superior en la convencional, y a pesar de ser muy superior el precio del propileno (materia prima principal del proceso convencional), la cantidades de etanol que se tienen que manejar en el proceso en base a bioetanol, hacen que los costes por materia prima sean superiores en este último.

A pesar de tener índices más altos (y por lo tanto peores) los procesos “bio”, conviene destacar lo aproximados que están unos índices y otros. Esto es algo que se podrá ver mejor llevando a cabo un análisis de sensibilidad de precios en diferentes años (algo que se verá posteriormente).

En todo caso, el índice económico depende fuertemente de los precios de mercado de los diferentes productos y materias primas, que son muy volátiles. Esto hace que dicho índice sea variable en cada momento del año, lo que lo hace ideal para observar tendencias temporales en vez de valores puntuales.

5.1.2 Impacto Ambiental de las Materias Primas Utilizadas

Como ya se explicó en anteriores capítulos, con este índice se intenta evaluar los impactos que se generan en etapas anteriores al propio proceso que se está estudiando, y que tienen que ver directamente con la materia prima a utilizar. Como se explicó en el correspondiente capítulo, el índice viene determinado por la suma ponderada de dos subíndices, la demandada acumulada de energía (CED, en inglés) y las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG, en inglés).

Antes de analizar los resultados, se dejarán claros los valores utilizados para este primer análisis. Los datos que se han usado se corresponden con aquellos que más se dan en la actualidad, es decir, aquellas materias primas que más se usan hoy en día para la producción del compuesto en sus respectivas rutas químicas. De esta manera, se han usado para cada compuesto y ruta las siguientes materias primas (con su respectivo origen):

- Etileno: Tal y como se explicó en el capítulo referente a las diferentes rutas químicas, actualmente la principal materia prima para la producción del etileno es la nafta. En este caso, y usando la base de datos de ecoinvent a través de la aplicación de SimaPro, se ha estimado el valor del CED para dicha materia prima. En este caso se ha usado el valor medio para la industria en Europa, y siendo la nafta, obtenida a partir de las fracciones pesadas del crudo en una refinería.
- Butadieno: En el caso del butadieno se ha decidido usar la misma materia y valor que el usado en el etileno, ya que el proceso del butadieno es similar al del etileno, a excepción de un número mayor de etapas de separación, tal y como se explicó en capítulos anteriores.
- Butanol: En el caso del butanol por vía convencional se requieren de tres materias primas principales, la primera de ellas el propileno, la segunda el gas de síntesis y, por último, el hidrógeno utilizado en la segunda etapa de reacción. Todos ellos se han estimado gracias al programa SimaPro y con la ayuda de los datos de ecoinvent. En este caso también se ha vuelto a usar el valor medio estimado para la industria europea, siendo el caso del gas de síntesis algo más especial, ya que de este solo se tiene información de la industria sueca, que se ha usado como referencia para el cálculo de dicho valor a nivel europeo. El propileno es el procedente del steam craking de la nafta. Por otro lado, el hidrógeno como materia prima se ha estimado a partir de su producción procedente del hidrocrackeo de hidrocarburos de las diferentes fracciones del crudo o petróleo, mientras que el gas de síntesis se ha obtenido mediante gasificación de restos de madera en lecho fijo. Esta vía para la obtención del gas de síntesis no es la más común (ruta no convencional), sin embargo, es la única a la que se hacía referencia en el programa de SimaPro y en la base de datos. Aun así, esto no hace que los resultados varíen en exceso con respecto a la ruta más común (comparando los resultados con los obtenidos por Patel et al. [50]): gasificación del carbón o mediante steam reforming del gas natural.

	Étileno	butadieno	butanol
Ruta NO Convencional	Etanol procedente de desechos forestales		
Ruta Convencional	Nafta	Nafta	Propileno Gas síntesis Hidrógeno

Tabla 5.2: Resumen de las materias primas utilizadas para el análisis inicial de las rutas químicas.

La última materia prima de la que se debería hacer referencia es el etanol, común para los tres productos en cada una de las rutas no convencionales. El etanol puede tener una gran variedad de fuentes de producción, las cuales se estudiarán con algo más de detalle en apartados posteriores, sin embargo, en este caso se ha optado por elegir un valor que sea de una ruta aún en investigación y que no se encuentra el mercado, y que a la vez sea un valor medio acorde con los valores que se obtendrían para el CED y GHG de cada una de sus vías de producción. En este caso se ha decidido escoger el etanol producido mediante desechos de madera y forestales (etanol de segunda generación), ya que los valores están en rangos intermedios con respecto al resto de rutas, además de poseer un amplio y detallado registro de datos para dicha producción en Europa (que será la región de referencia).

Datos Impacto ambiental

Ruta Química			Bioetanol					
Producto	PC (MJ/kg)	Contenido en Carbono (kg CO2/kg)	Compuesto	PC (MJ/kg)	CED (MJ/kg)	GHG (kg CO2 eq./ kg)	CED (MJ/kg Prod)	GHG (kg CO2 eq./ kg Prod)
Étileno	47,17	3,14	Etanol	26,70	73,40	-0,76	122,02	-1,26
Butadieno	44,50	3,26	Etanol	26,70	73,40	-0,76	187,83	-1,94
Butanol	34,40	2,38	Etanol	26,70	73,40	-0,76	151,84	-1,57

Petroquímica					
Compuesto	PC (MJ/kg)	CED (MJ/kg)	GHG (kg CO2 eq./ kg)	CED (MJ/kg Prod)	GHG (kg CO2 eq./ kg Prod.)
5 nafta	44,90	56,60	0,45	196,09	1,56
4 nafta	44,90	56,60	0,45	1127,43	8,96
7 Propileno	45,77	68,50	1,50	41,90	0,92
Singas	15,70	8,63	-0,30	3,79	-0,13
Hidrógeno	120,50	72,50	0,89	1,99	0,02

Figura 5.1: Valores usados para el cálculo de los índices EIRM.

Con estos datos y los necesarios (caudales y poderes caloríficos) calculados para cada ruta, se han llegado a los resultados de la tabla 5.3, que muestran los cálculos del GHG y CED, así como el valor final de los índices para cada una de las rutas.

Sin embargo, antes de ver los resultados finales, quizás sería más interesante los valores calculados del CED y GHG de cada una de las rutas, y sin llevar a cabo ninguna ponderación. Esto último se muestra en la figura 5.2, en la cual se puede ver claramente un efecto contrapuesto que se da en todos los casos, y es la “compensación” que se da entre los valores del CED y GHG (ver flecha roja en figura 5.2). Esto es interesante, ya que en los procesos convencionales se puede ver como se tienen menores necesidades energéticas a la hora de extraer las materias primas, sin embargo, se producen mayores impactos ambientales en lo referente a emisiones. Sin embargo, en las materias primas para la obtención del etanol, el impacto en cuanto a gases de

efecto invernadero es menor, pero perjudicando las necesidades energéticas para obtener la materia prima. Esto podría llevar a la conclusión de que procesos que impliquen un menor impacto en cuanto a emisiones al medio ambiente, requieren por norma general, una mayor inversión energética.

Impacto ambiental de la materia prima (EIRM)

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Demanda energética acumulada (CED), MJ/kg Prod.	124,80	63,55	129,84	61,40	103,97	43,88

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Emisiones de gases de efecto invernadero (GHG), kgCO ₂ /kg Prod.	1,88	3,77	1,87	3,91	1,25	3,19

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Factor de Distribución (AFn)	1,00	0,40	0,71	0,07	0,72	1,00

Figura 5.2: Valores calculados (no normalizados) del CED y GHG.

Otro valor importante que se puede ver es la figura 5.2 (circunferencia roja) es el factor de distribución (AFn), que muestra como en las rutas no convencionales para el etileno y el butadieno, el valor es más pequeño, lo cual nos indicará que los impactos asociados a la materia prima, se distribuirán entre un mayor número de productos y subproductos. Esto sucede al contrario para los procesos no convencionales (del butadieno y etileno) cuyos impactos recaerán principalmente en un único producto final al que están encaminadas las materias primas. El AFn influirá en gran manera en el valor final del índice de cada una de las rutas químicas.

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Coste e Impacto de la Materia Prima (EIRM)	0,749	0,755	0,740	0,736	0,696	0,711
CED	1,000	0,509	1,000	0,473	1,000	0,422
GHG	0,498	1,000	0,479	1,000	0,392	1,000

Tabla 5.3: Resultados para los índices EIRM de cada ruta para cada producto químico.

En la tabla 5.3 se muestran no solo los resultados finales de los índices, sino los valores correspondientes al CED y GHG calculados para cada producto, y que se han normalizado entre las rutas convencionales y no convencionales correspondientes a cada producto químico final.

Lo que se podría sacar en claro es que todas las rutas químicas basadas en el bioetanol tienen en común el poseer un valor bajo de GHG, lo cual implica que su impacto en cuanto a emisiones de CO₂, su impacto es menor, sin embargo, se da el caso contrario en cuanto a los valores de CED. Esto podría indicar que, a la hora de realizar un estudio de la cantidad de energía necesaria para la producción de dicha materia prima, las rutas basadas en el bioetanol cuentan con valores superiores a las convencionales.

Los valores finales de los índices se calculan a partir de la suma ponderada del CED y GHG normalizados en cada una de las rutas estudiadas. En este caso, los factores de ponderación son iguales para cada uno de los

subíndices (CED y GHG), de ahí que los valores finales sean muy parecidos, ya que el valor de un subíndice se compensa con el otro. Aquí entra la importancia de la correcta elección de los valores de los factores de ponderación en función de a qué aspecto se le quiera dar mayor importancia, si al impacto causado por las emisiones de CO₂ equivalente, o a la energía necesaria en el proceso de obtención de la materia prima. Esto es algo que se deja a elección de la persona que quiera realizar el estudio de las diferentes rutas.

5.1.3 Impacto del Proceso

El coste y rendimiento del proceso es algo que en cierta medida se pudo observar en el índice EC, ya que los precios y costes obtenidos dependían directamente de los caudales con los que trabajaba, algo que está influido por el rendimiento del proceso (y que se refleja en las conversiones y selectividades que se usaron para el cálculo de las corrientes). Sin embargo, en esta sección se evalúan más cosas aparte del rendimiento en el propio reactor (parte central de todo proceso químico). Como ya se vio en anteriores apartados, es difícil evaluar los procesos completos sin datos detallados de equipos, rendimientos y precios exactos de los mismos, pero con los datos con los que se trabajan se puede hacer una idea de cuan de sostenible (a nivel de operación) es cada proceso.

Los datos utilizados en cada una de las rutas se muestran en la figura (Captura directa de los datos de la Herramienta). Esta es un resumen, pero ayuda a hacer una idea de los valores utilizados en cada ruta. Algunas de ellas poseerán más de dos filas, ya que el proceso se divide en varias etapas.

Datos sobre PCEI									
Ruta Química	Bioetanol								
Producto	Agua salida del reactor	Cn (mol/mol)	ΔT_{min} (°C)	T (°C)	MLI	ΔH_r (kJ/mol)	Ncp	Pretratamiento	
Etileno	1,00	0,14	15,00	400,00	0,79	47,21	0,00	0,00	
		0,19	0,21	-	0,13	-0,26	-0,25		
Butadieno	1,00	0,13	20,00	325,00	0,00	69,13	1,00	0,00	
		0,20	0,00	-	0,00	-0,15	0,02		
	0,00	0,31	2,00	350,00	0,91	40,60	6,00	1,00	
		-0,06	1,66	-	0,14	-0,30	0,89		
Butanol	1,00	0,04	16,00	180,00	6,76	-131,01	1,00	0,00	
		0,56	0,16	180,00	0,44	-0,16	0,02		

Petroquímica								
Agua salida del reactor	Cn (mol/mol)	ΔT_{min} (°C)	T (°C)	MLI	ΔH_r (kJ/mol)	Ncp	Pretratamiento	
0,00	0,13	15,00	825,00	0,00	800,00	9,00	0,00	
	0,20	0,21	-	0,00	3,50	1,06		
0,00	0,01	2,00	825,00	0,00	8800,00	10,00	0,00	
	0,94	1,66	-	0,00	43,50	1,05		
0,00	0,90	1,00	0,00	0,04	-155,47	1,00	0,00	
	-0,40	2,16	0,00	0,01	-0,28	0,02		
0,50	1,00	8,00	0,00	0,01	-94,89	0,00	1,00	
	-0,43	0,66	0,00	0,00	0,03	-0,25		

Figura 5.3: Valores usados para el cálculo de los índices PCEI.

En la tabla 5.4 se muestran los valores de cada uno de los subíndices que se usarán para el cálculo del índice PCEI (ver apartado 3.2.3). además del factor de peso que se le da a cada uno de ellos. Siguiendo con la metodología de Patel et al. [70] [50], se van a usar los mismos factores de peso para cada uno de estos valores. De la tabla se pueden destacar también como por norma general (y en parte al trabajar con corrientes de etanol que podrían contener cierta cantidad de agua) los procesos no convencionales poseen en sus corrientes de proceso, destacables cantidades de agua, además de poseer una mayor fracción de compuestos indeseados, lo que podría hacer pensar que son procesos que aún les queda por mejorar su rendimiento. Por otro lado, los procesos convencionales del etileno y butanol se puede observar como los requisitos energéticos en el proceso

son superiores a sus equivalentes no convencionales.

	Peso	Etileno		Butadieno		Butanol	
		Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Presencia de agua	0,2	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,50
Concentración productos	0,2	0,19	0,20	0,20	0,94	0,56	0,00
Minima diferencia puntos ebullición	0,2	0,21	0,21	1,00	1,00	0,16	1,66
Fracción compuestos indeseados	0,2	0,13	0,00	0,14	0,00	0,44	0,01
Entalpia reacción / Demanda Energía	0,2	0,00	1,00	0,00	1,00	-0,16	-0,25
Productos secundarios	0,2	0,00	1,00	0,91	1,00	0,02	0,02
Pretratamiento alimentación	0,2	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00

Tabla 5.4: Valores de los subíndices calculados para cada una de las rutas.

Como ya se comentó anteriormente, este índice está compuesto por otros cinco subíndices, los cuales se calcularán con los datos que se muestran en la figura 5.3. Los resultados obtenidos son los reflejados en la tabla 5.5.

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Coste e Impacto del Proceso (PCEI)	0,218	0,344	0,606	0,563	0,290	0,419

Tabla 5.5: Resultados para los índices PCEI de cada ruta para cada producto químico.

En este caso hay bastante discordia entre unas parejas de procesos y otras. En el caso del etileno y butanol, parece que las alternativas basadas en el bioetanol son más eficientes en cuanto costes e impactos del proceso. Esto es así debido a varios motivos, que son diferentes dependiendo del producto del que se trate:

- ✓ Caso etileno: En este caso el motivo se debe a la gran energía que se requiere para llevar a cabo la reacción de craqueo de la nafta, y a la gran cantidad de productos secundarios con los que hay que trabajar, que hace que se tengan que emplear mayores esfuerzos en la separación de estos y del producto principal.
- ✓ Caso butanol: La ruta petroquímica presenta dos etapas bien diferenciadas que hacen que las etapas de separación conlleven un importante consumo energético, mayor que el que a priori se tendría en el proceso en una etapa del basado en el bioetanol. Además, hay que destacar la importante necesidad del pretratamiento de la materia prima a la entrada del segundo reactor, ya que ciertos compuestos de la primera reacción (como el monóxido de carbono) constituyen un veneno para el catalizador de esta segunda reacción.

Hay que destacar que uno de los problemas que se pueden encontrar en los procesos basados en el bioetanol, es el hecho de trabajar con importantes cantidades de agua (que se genera en las reacciones o que viene presente con el etanol a la entrada del proceso), que hace que los costes energéticos sean mayores. Además, hay otros factores como la formación de azeótropos que no se están teniendo en cuenta directamente en el cálculo del índice.

El butadieno presenta un caso especial ya que se puede interpretar de varias maneras. Una primera interpretación general (basada en el índice final) indica que el proceso “petro” parece ser más eficiente si se compara directamente con su proceso “bio”, sin embargo, en comparación con su homólogo en el etileno, se trata de un proceso mucho menos eficiente, debido principalmente a la menor concentración del butadieno a la

salida del reactor, en comparación a la que se obtuvo con el etileno. En el caso del proceso basado en el bioetanol para la producción de butadieno, la presencia de agua y el hecho de tener que tratar la corriente de entrada al segundo reactor (para eliminar el hidrógeno), perjudica el valor del índice para este proceso.

Por otro lado, hay que comentar que en este análisis se han usado factores de ponderación iguales para todos los subíndices. Si se cambiasen estos factores habría que prestar una mayor atención a los datos que se utilizan ya que podrían afectar de manera más significativa en el resultado final.

La diferencia de resultados obtenidos entre los respectivos procesos “bio” y “petro” para los productos butadieno y butanol, se asemejan a los ya calculado por Patel [50] [70] .

5.1.4 Impacto Ambiental y en la Seguridad y Salud

En este punto se pasa a comentar uno de los índices de mayor importancia y dónde los autores en los que se basa gran parte de este proyecto centraron la mayoría de sus esfuerzos.

Como ya se explicó en anteriores apartados, este índice se divide en tres categorías, las cuáles, por media de una serie de indicadores o magnitudes, se calcularán con un valor determinado para cada ruta en función de los compuestos que en los procesos se puedan encontrar (en cantidades importantes o por lo menos que sean significativas para el estudio). De esta manera en los gráficos de los apartados siguientes se pueden observar los valores de las diferentes magnitudes en función del tipo de materia prima y el tipo de producto que se quiere obtener.

En el primero de ellos se puede observar los impactos medioambientales. Como posteriormente se verá en el resto de las gráficas, los valores asociados al proceso petroquímico del butadieno son evidentemente superiores, debido fundamentalmente a que los caudales de las corrientes que en su proceso se manejan son muy superiores a los del resto de rutas (ya que en los seis procesos se intenta producir la misma cantidad de producto final).

5.1.4.1 Medio Ambiente

Antes de comentar los resultados finales de este subíndice sería interesante mostrar de dónde se han obtenido dichos valores, lo cual permitirá analizar de mejor manera dónde están los puntos críticos asociados a cada ruta.

	SUBCATEGORIA	MAGNITUD	ETILENO		BUTADIENO		BUTANOL		
			Etanol	Fosil	Etanol	Fosil	Etanol	Fosil	
MEDIO AMBIENTE	Persistencia	Vm en agua (días)	0,280	0,238	0,171	1,366	0,332	0,055	
			0,354	0,629	0,526	6,256	0,262	0,014	
	Riesgo al aire	Ind. Toxic.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
	Riesgo al agua	L(E)C50 aq(mg/l)	0,029	0,337	0,091	2,034	0,008	0,037	
			0,003	0,672	0,117	6,136	0,084	0,008	
		Frases R	0,000	0,225	0,000	1,295	0,000	0,000	
			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
	WGK	0,000	0,005	0,012	0,025	0,000	0,001		
		0,000	0,050	0,016	0,285	0,000	0,005		
	Residuos sólidos	Tipo de sustancia	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
	Subtotal Medio Ambiente			0,666	1,876	0,905	15,792	0,687	0,113

Tabla 5.6: Valores calculados para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice medio ambiental.

En la tabla 5.6 se muestran los valores calculados en cada subcategoría, donde la primera fila y segunda fila de valores se corresponden con el primer y segundo sumatorio de la Ec. 16 (ver apartado 3.2.4), en donde se explica el cálculo de este subíndice. Esta tabla también permite saber en cual de las subcategorías cada ruta tiene un mayor impacto.

Con los valores de la tabla anterior, se llega a la figura 5.4, donde se puede ver el gráfico con los valores de los subíndices antes de la normalización, y para cada una de las rutas. En dicha gráfica, tanto en el butadieno como en el etileno, el proceso petroquímico tiene un mayor valor en cuanto a este subíndice se refiere, sin embargo, convendría analizar en cada producto cuáles serían las razones para dichos valores:

- Etileno: Debido a compuestos como el etilbenceno, la nafta (materia prima) y el sulfuro de hidrógeno, todos ellos compuestos de especial toxicidad acuática, los valores para el subíndice medio ambiental para la ruta petroquímica son a priori mayores, sin embargo, a la hora de repartir el impacto entre los productos y subproductos del proceso, estos mayores valores disminuyen hasta el punto de ser mayores para el caso no convencional, tal y como se describe en los resultados finales del EHSI.
- Butadieno: En este caso pasa exactamente igual que en el etileno, pero siendo la diferencia mucho mayor, debido a las grandes corrientes de producto con las que se trabaja.
- Butanol: En este caso la ruta petroquímica tiene un valor menor que su correspondiente ruta no convencional. Esto es debido a menor cantidad de residuos por kg de producto que se producen en esta ruta por kg de producto, en comparación con el basado en el bioetanol. Además de esto, el hecho de tratar con grandes cantidades de etanol hace que, incluso trabajando con compuestos con mayor de riesgo medio ambiental en la producción mediante propileno, el primero tenga un mayor valor total en este subíndice. En general hay que decir también, que ambos procesos para la producción del butanol se trabajan con compuestos que poseen menores riesgos medio ambientales que los otros cuatro de los que se comparan en este proyecto.

Del análisis anterior se pueden sacar un par de ideas que influyen en gran medida en los resultados obtenidos para este estudio en particular, y que hacen que el subíndice medio ambiental aumente (indicando, por tanto, un mayor impacto):

- ✓ La existencia de ciertos compuestos que poseen grandes riesgos acuáticos y persistencia en el agua como, por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno, el tolueno, el etilbenceno y la nafta.
- ✓ El hecho de poseer mayores caudales de residuos a la salida del proceso por kg de producto producido.

Además de esto hay que destacar el caso de la enorme diferencia entre el proceso “petro” y “bio” del butadieno, que se debe (además de los motivos anteriormente mencionados) a la gran cantidad de compuestos y corrientes con los que hay que trabajar, para producir una cantidad equivalente de producto en ambos procesos.

Hay que destacar, que muchos de los compuestos no tienen disponible toda la información que se requiere para la completa comparación de las rutas, sin embargo, se ha podido comprobar que mientras estén definidas las sustancias significativas (en lo que a la subcategoría se refiere), o que se trabajan con grandes cantidades de ellas, la diferencia entre los subíndices de los procesos, apenas varía si solo se tiene en cuenta una de las subcategorías, o todas las que definen dicho subíndice.

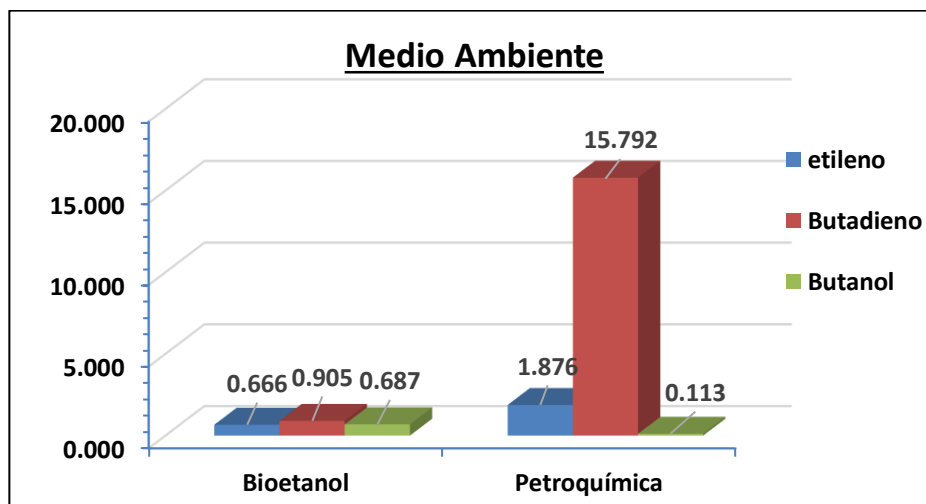


Figura 5.4: Gráfico con los valores de los subíndices de impacto medioambiental de cada una de las rutas estudiadas.

5.1.4.2 Salud

En cuanto al subíndice de salud, se medirán dos subcategorías diferentes: Irritabilidad y toxicidad crónica. Estas dos categorías se medirán mediante distintas magnitudes que ya se explicaron en anteriores capítulos (ver apartado 3.2.4). En la tabla 5.7 se pueden ver los valores calculados para cada una de esas subcategorías.

	SUBCATEGORIA	MAGNITUD	ETILENO		BUTADIENO		BUTANOL		
			Etanol	Fosil	Etanol	Fosil	Etanol	Fosil	
SALUD	Irritabilidad	EU-class	0,000	2,148	0,011	12,350	0,000	0,000	
		Frases R	0,002	2,148	0,751	12,350	0,620	0,620	
		LD50 (mg/kg, dérmico)	0,503	1,181	0,416	6,790	1,099	0,379	
	Toxicidad Crónica	MAK (mg/m ³)	0,337	0,358	1,000	6,051	1,862	0,301	
		EU-class	0,003	1,733	0,500	9,960	0,350	0,300	
		GK	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
		Frases R	0,002	3,465	1,000	19,919	0,700	0,405	
	Subtotal SALUD			0,339	2,507	1,751	18,401	2,482	0,921

Tabla 5.7: Valores calculados para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice de salud.

Al igual que en el análisis anterior (sobre el medio ambiente), las dos rutas petroquímicas para producir etileno y butadieno generan valores de los subíndices de salud mayores, lo cual indica que estos procesos (a priori) implican mayores riesgos para la salud que sus equivalentes basados en el bioetanol. En el caso del butanol se produce el caso contrario al anterior, siendo mayor el subíndice para la ruta no convencional que la convencional:

- Etileno y butadieno: Los mayores valores de los subíndices asociados a las rutas petroquímicas se deben a que tanto en irritabilidad, como en toxicidad, los valores para estas rutas son mayores, lo cual viene como resultado de:
 - Naturaleza de los compuestos: En los casos petroquímicos se pueden encontrar compuestos

que, en lo que a las magnitudes que se están evaluando aquí, los valores de peligrosidad son mayores. Este es el caso de la nafta y del sulfuro de hidrógeno, entre otros.

- Concentraciones de sustancias peligrosas: A lo expuesto antes, hay que añadirle el hecho de la mayor concentración de compuestos corrosivos o irritantes en las rutas petroquímicas, ya que a pesar de tener en las rutas “bio” compuestos como el etileno o el ácido acético, su baja concentración hace que apenas aumenten el valor del subíndice. Aun así, conviene que queden reflejados estos compuestos, ya que, aunque sean en poca cantidad, en caso de accidente en el proceso convendría tener en cuenta medidas especiales para estos compuestos.

Además, habría que destacar que, en el caso del butadieno, la diferencia de valores se dispara debido a las grandes corrientes con las que se trabaja por kg de producto que se quiere producir.

- Butanol: El butanol vuelve a mostrar resultados opuestos al de los otros productos. En este caso también vuelven a ser mayores los valores en una ruta con respecto a la otra, tanto en irritabilidad como en toxicidad. Esto se debe principalmente a la gran concentración de etanol en la ruta basada en dicha materia prima. Esto hace que, a pesar de no ser un compuesto muy irritante o tóxico, hace que los valores aumenten al tener en cuenta las concentraciones con las que se trabaja por kg de producto. También hay que destacar que, en el caso petroquímico, las concentraciones de compuestos como el monóxido de carbono son menores que las del proceso basado en el etanol, lo cual hace que los valores de este último sean mayores.

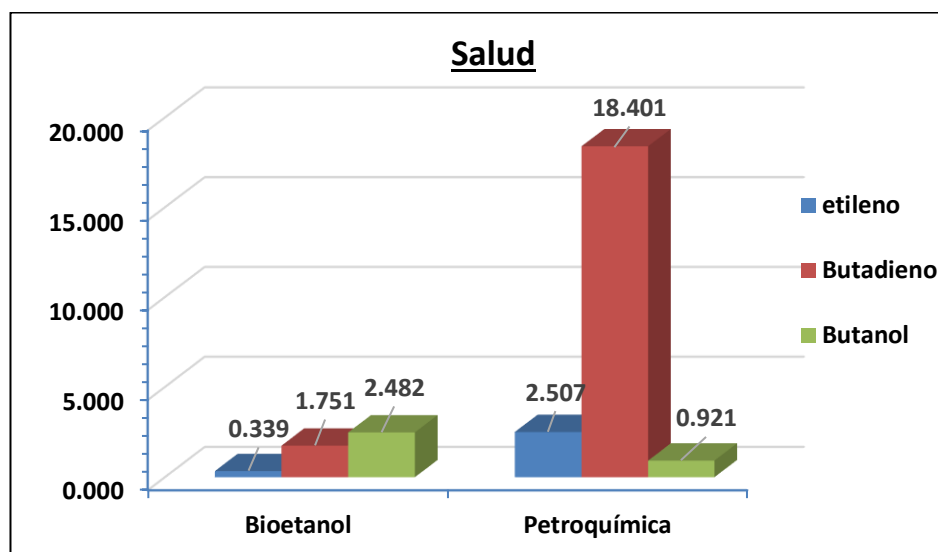


Figura 5.5: Gráfico con los valores de cada uno de los subíndices de salud en cada una de las rutas estudiadas.

5.1.4.3 Seguridad

En este caso son cuatro las categorías en las que se divide el subíndice: Movilidad, inflamabilidad, reactividad y toxicidad aguda. Al trabajar con tantas categorías, cada una de las cuales adquiere su valor de magnitudes que a priori son difícil de comparar entre sí, hay que tener cuidado con el análisis que se va a llevar a cabo ya que no solo habrá que fijarse en los valores finales, sino también individualmente en cada sustancia con la que se trabaja, y la magnitud que se está midiendo. En la tabla 5.8 se puede ver los valores calculados para cada una de las subcategorías en las que se divide el índice.

	SUBCATEGORIA	MAGNITUD	ETILENO		BUTADIENO		BUTANOL		
			Etanol	Fosil	Etanol	Fosil	Etanol	Fosil	
SEGURIDAD	Movilidad	Presión parcial (bar)	2,037	2,781	2,017	15,986	5,329	0,635	
		Δ punto ebullición (°C)	2,048	2,633	2,042	15,138	5,395	0,587	
	Inflamabilidad/ Explosión	Δ flash point (°C)	3,584	2,481	3,271	14,260	8,642	0,980	
		Frases R	1,463	3,465	3,062	19,919	8,091	0,860	
	Reactividad/ Descomposición	NFPA - reactividad	0,800	0,800	0,969	4,600	0,000	0,381	
		Frases R	0,001	0,025	0,314	0,146	0,000	0,000	
	Toxicidad aguda	IDLH (mg/m3)	0,689	1,561	1,442	8,971	3,810	0,453	
		EU-class	0,003	2,148	0,620	12,350	0,434	0,380	
		GK	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
		Frases R	0,000	0,146	0,149	0,836	0,434	0,380	
	Subtotal SEGURIDAD			7,110	7,622	7,699	43,817	17,782	2,449

Tabla 5.8: Valores calculados para cada una de las subcategorías en que se divide el subíndice de seguridad.

En términos de seguridad parece que se sigue manteniendo la misma dinámica, siendo los procesos petroquímicos (del etileno y el butadieno) los que mayor valor tienen para este subíndice, y por tanto los que entrañan un mayor riesgo en lo que a seguridad del proceso se refiere:

- Etileno y butadieno: En el caso del butadieno las razones de sus mayores valores se encuentran en las grandes corrientes con las que se trabaja. Sin embargo, en el caso del etileno, las diferencias con respecto al valor del subíndice del caso “bio”, hace que se tenga que observar más detalladamente los valores. Los valores entre una y otra ruta (“bio” y “petro”) son muy parecidos, siendo las materias primas las que más influyen en los valores de los subíndices. Además, habría que destacar que el mayor valor del subíndice de la ruta petroquímica viene influenciado por la mayor toxicidad de los compuestos que se podrían encontrar en dicho proceso. En el caso de la ruta “bio”, el valor del subíndice se incrementa debido a la cantidad de agua con la que se trabaja en las corrientes del proceso, y que tal y como está planteado el subíndice (y debido a su punto de ebullición), hace que esta sustancia aumente su valor. Debido a esto, y a pesar de estar muy igualados, se podría decir que el proceso petroquímico debería tener un valor un poco más diferenciado, en cuanto a seguridad, con respecto a su equivalente basado en el etanol.
- Butanol: En este caso habría que destacar de nuevo los mayores valores en la ruta basada en el etanol, causados de nuevo por las grandes cantidades de materia prima. Los compuestos de la ruta petroquímica podrían presentar, a priori, un mayor problema en cuanto a seguridad (sobre todo en cuanto a toxicidad y movilidad), sin embargo, las cantidades y concentraciones de los compuestos más peligrosos son mínimas, lo que hace que apenas aumente el valor final del subíndice.

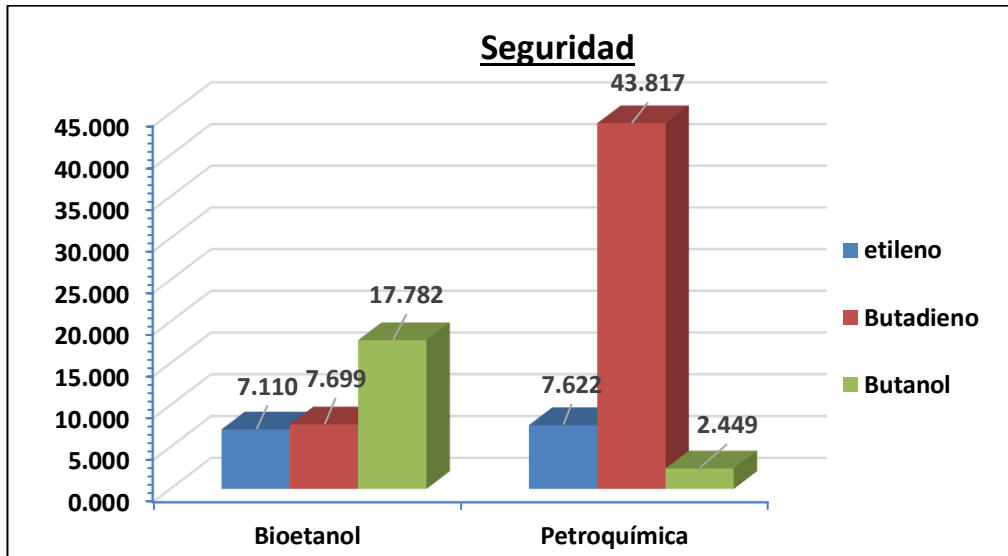


Figura 5.6: Gráfico con los valores de los subíndices de seguridad para cada una de las rutas químicas estudiadas.

5.1.5 Resultado del EHSI

Este índice hay que analizarlo con cuidado, de ahí que cada uno de los subíndices se hayan evaluado previamente de manera individual. Esto último es necesario ya que los valores finales del índice EHSI dependen de dos factores adicionales a los valores de los subíndices: El factor de distribución y los factores de ponderación.

El factor de distribución ya se explicó en anteriores apartados y varía en gran medida el valor final de los índices para cada ruta. Tanto es así, que como se podrá observar, tanto para la ruta petroquímica del etileno y butadieno, los valores en cuanto a seguridad, salud y medio ambiente son menores. Esto se debe a que los impactos en cada uno de estos aspectos por kg de producto producido son menores en estas rutas, que en las basadas en el etanol, es decir esto provoca que el impacto ambiental y de seguridad y salud se reparta entre los diferentes productos y subproductos. Obviamente, si se omitiera los factores de distribución, se obtendría como resultado que los procesos petroquímicos representan un mayor riesgo en cada uno de estos aspectos. En el caso del butanol, este factor apenas afecta al resultado esperado ya que, en ambas rutas, la cantidad de producto y, principalmente de subproductos generados, apenas varía.

Por otro lado, los factores de ponderación se están tomando de manera que sean iguales para los tres subíndices, algo que podría variarse atendiendo al detalle de los datos que se tengan de cada uno de los subíndices. Con esto se quiere hacer hincapié en que, si en alguno de los subíndices se dispone de datos menos detallados o que no están claros, se podría dar prioridad a los otros coeficientes, de tal manera que la falta de datos no afecte al resultado final obtenido.

Los resultados obtenidos están claramente afectados por los productos obtenidos en cada uno de los procesos, algo que podría malinterpretarse y que se deja en cuestión dentro del capítulo de propuestas de mejora en cuanto al análisis de los procesos. También cabría destacar que los resultados obtenidos se acercan bastante a los ya expuestos por Patel et al. en sus estudios [50].

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
EHS Index	2,705	1,627	2,465	1,886	5,029	1,161

Tabla 5.9: Resultados para los índices EHSI de cada ruta para cada producto químico.

5.1.6 Riesgos asociados al Proceso

Este índice es el más culitativo de todos con los que se está trabajando. En el se quiere hacer una referencia al contexto global del proceso, en cuanto a mercado y oportunidades de futuro se refiere. Se trata de un índice que puede variar con las fluctuaciones de mercado y de la región en la que se lleve a cabo el proceso.

Producto		ETILENO		BUTADIENO		BUTANOL	
Ruta Química		Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Suministro de materia prima	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Disponibilidad cercana de materia prima	0,15	0,00	0,50	0,00	0,50	0,00	0,50
Riesgo del mercado del producto	0,25	0,00	0,00	0,33	0,33	0,33	0,33
Disponibilidad de infraestructuras	0,20	0,33	0,00	0,33	0,00	0,66	0,00
Aspectos técnicos	0,15	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Tabla 5.10: Valores asignados a cada uno de los aspectos que se evalúan en los riesgos de mercado asociados a cada ruta (Obtenida de la Herramienta).

En la tabla 5.10 se muestran los valores para el cálculo del índice RA asociado a cada ruta que se está estudiando. Con ayuda de esta tabla se podrá analizar de mejor manera los resultados obtenidos para el índice.

En lo que se refiere a los valores de los índices, se podría destacar que a favor de aquellos procesos basados en el etanol se encuentra el hecho de tener una mayor disponibilidad de materia prima para los procesos, algo que puede ser una penalización para los procesos petroquímicos, cuya materia prima sí que está localizada en ciertas regiones o áreas de producción. Por el contrario, los procesos petroquímicos muestran la ventaja de trabajar con tecnologías mucho más estudiadas y optimizadas, que suelen permitir el uso de los equipos de los procesos o las líneas de este para adaptar o ampliar la producción.

En este caso los resultados obtenidos muestran como los procesos basados en el etanol, tanto para el etileno como el butadieno, los riesgos en cuanto a mercado se refiere son muy parecidos, diferenciándose en los puntos que se han comentado antes. Para el caso del butanol convendría intentar adaptar de mejor manera las tecnologías existentes, al proceso que se está intentando desarrollar a partir de etanol.

Producto	Etileno		Butadieno		Butanol	
Ruta Química	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
Incertidumbre del Proceso (RA)	0,060	0,075	0,143	0,158	0,252	0,158

Tabla 5.11: Resultados para los índices RA de cada ruta para cada producto químico.

Para el cálculo de los factores anteriores se han usados factores de ponderación iguales para cada uno de los aspectos, sin embargo, sí que quiera dar más importancia a uno de ellos, podría variar de manera importante el resultado final.

Los resultados obtenidos muestran como a nivel de mercado, los procesos basados en una nueva materia prima como lo es el etanol permiten una oportunidad de futuro con respecto a los convencionales, lo cuales han alcanzado un grado de mejora e implementación difícil de mejorar.

5.1.7 Comparación de Sostenibilidad

Con los resultados calculados para todos los índices anteriores, se procede a la suma ponderada de todos ellos para el cálculo final del índice de sostenibilidad, para finalmente calcular el ratio de comparación entre cada par de rutas para cada uno de los productos químicos que se están estudiando, y de esta forma tener una medida de la sostenibilidad que implica la sustitución de cada ruta procedente del petróleo por su equivalente del etanol.

Como ya se mencionó en capítulos anteriores, la suma de los índices depende en gran medida de los factores de ponderación que se estén utilizando, dándole mayor o menor importancia a unos aspectos que a otros. Para esta primera evaluación se ha decidido usar los valores predeterminados por Patel et al. para la evaluación de las rutas “bio” y “petro” del butadieno [70], y que se muestran en la tabla siguiente:

		Modificados	Originales
Ponderación de parámetros	EC	0,30	0,30
	EIRM	0,20	0,20
	PCEI	0,25	0,20
	EHSI	0,15	0,20
	RA	0,10	0,10

Tabla 5.12: Valores de ponderación usados para el cálculo del valor final de sostenibilidad.

Estos valores se han modificado en cierta medida, aumentando el valor que se le atribuye al PCEI y al EHSI. Con esto se ha querido dar una mayor importancia al desarrollo del rendimiento y el impacto del proceso en sí, además de darle mayor valor a los datos usados para el cálculo de la seguridad y salud del proceso, que a los datos subjetivos usados para el RA. En cuanto al EC, queda claro que tanto Patel como el resto de los autores de estudios similares, daban gran importancia al factor económico, ya que una determinada ruta química no se desarrollará si no es interesante desde el punto de vista de la rentabilidad económica. También el hecho de aumentar tanto el PCEI y EHSI hace que el factor económico incluso adquiera algo más de importancia debido a que en ambos valores afecta de manera indirecta debido al factor de distribución.

Con los valores que se muestran en la tabla 5.8, se ha llegado a los valores que se muestran abajo:

Índices globales	Etileno		Butadieno		Butanol	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
	0,897	0,936	0,994	0,924	0,919	0,843
Ratio	0,958		1,075		1,089	

Tabla 5.13: Resultados de la suma ponderada de los índices de sostenibilidad, y cálculo de los ratios de sostenibilidad para cada producto químico.

Los valores de la tabla anterior muestran como con los factores de ponderación actuales, la única ruta que parece factible desde el punto de vista de la sostenibilidad y que esta basada en el etanol (en comparación con su respectiva ruta convencional), es la del etileno. Se da la casualidad de que hoy en día, es la ruta (basada en el etanol), que está más desarrollada e implantada a nivel industrial. Las rutas “bio” para el butanol y el butadieno siguen sin ser del todo sostenibles con respecto a sus respectivas rutas convencionales. Sin embargo, estos resultados podrían alterarse mediante el cambio de los valores de los factores de ponderación, algo que se estudiará con algo más de detalle en apartados posteriores.

5.2 Cambios de Precios en el Mercado

Una vez estudiados los resultados obtenidos para el año 2018, sería interesante estudiar ver como varían dichos resultados conforme han ido cambiando los precios de mercado con los años. Este análisis podría ser interesante para ver la tendencia que desde el punto de vista económico adquieren cada una de las rutas basadas en el etanol (y que no están tan desarrolladas como las convencionales) en comparación con sus homólogas basadas en materias petroquímicas.

Los valores usados para los precios de los distintos subproductos, productos y materias primas, en cada uno de los años evaluados, se muestran en el Anexo II. Los años estudiados engloban desde principios de siglo (2007) hasta hoy en día (2018), esto se ha hecho así debido a la baja disponibilidad de datos económicos que se poseen de algunos de los subproductos producidos en las reacciones estudiadas. Sin embargo, lo más recomendable sería realizar el análisis de los precios desde los años en que los procesos que se van a comparar estén bien definidos, de esta manera los datos y resultados se corresponderán de mayor manera con la realidad.

En la figura 5.7 se muestran las variaciones de los precios asociados a las materias primas y los principales productos químicos que se están estudiando en este proyecto, y en donde se puede observar cuál de ellos supone una mayor inversión, y cual una menor. Además de esto, se ha reflejado adicionalmente el precio del crudo en la OPEP, como una medida de comparación de los precios con los que se está trabajando.

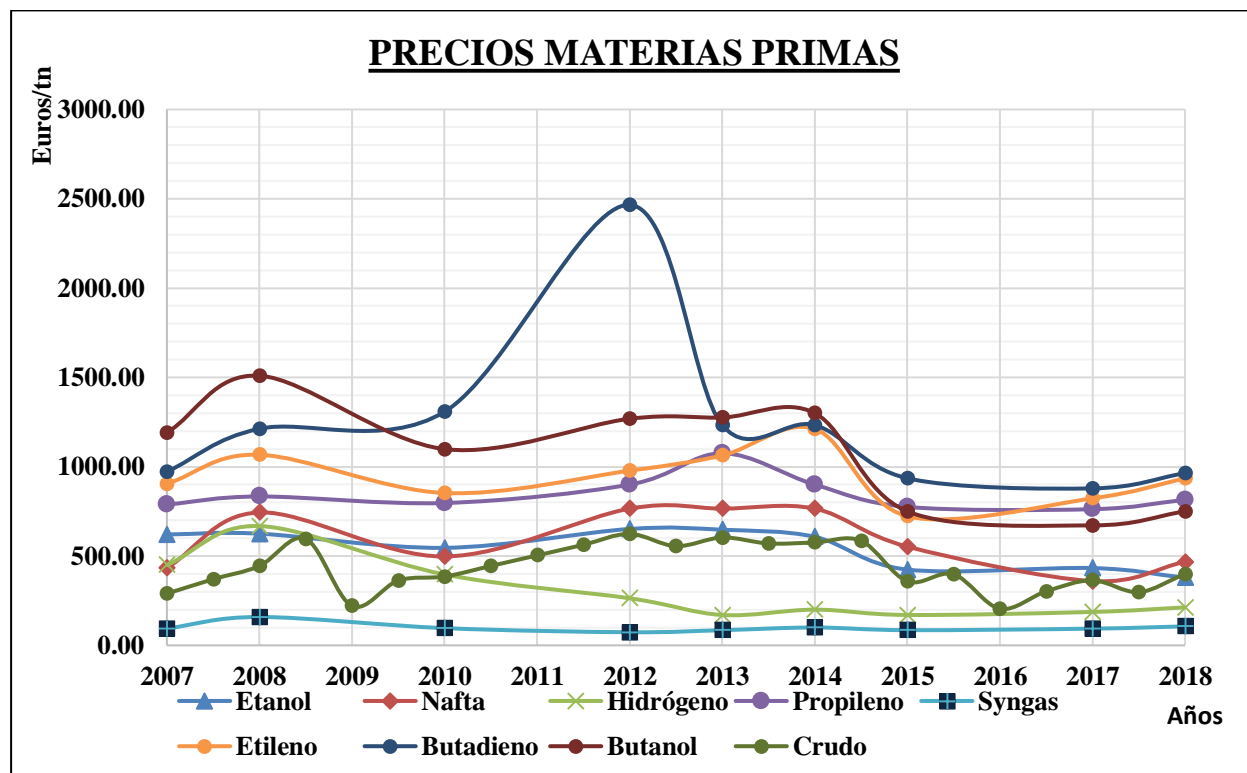


Figura 5.7: Variaciones de precios de los principales productos y materias primas de las rutas estudiadas.

Como se puede ver en la gráfica anterior, los precios de los productos parecen ser más estables que los de las materias primas, con la excepción del butadieno, el cual ha sufrido importantes cambios en su precio de mercado a lo largo del tiempo. El resto de precios de compuestos químicos (que conforman los subproductos de cada una de las rutas), se asemejan a bastante a los que ya se muestran en la figura, atendiendo a la familia o grupo químico al que pertenezcan.

5.2.1 Aspecto Económico

Lo primero y principal en este tipo de análisis será observar como varían los índices EC de cada uno de los

productos químicos principales en diferentes años. En la tabla de abajo se muestran los valores calculados del índice EC para cada uno de los años y productos que se están evaluando.

Año	ETILENO		BUTADIENO		BUTANOL	
	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica	Bioetanol	Petroquímica
	0,709	0,701	0,756	0,701	0,792	0,734
2007	1,201	0,645	1,203	0,645	0,918	0,450
2008	1,025	0,907	0,976	0,907	0,739	0,396
2010	1,120	0,738	0,858	0,738	0,871	0,492
2012	1,166	0,935	0,602	0,935	0,902	0,465
2013	1,065	0,947	1,030	0,947	0,877	0,548
2014	0,877	0,911	0,941	0,911	0,788	0,461
2015	1,026	0,994	0,923	0,994	0,946	0,688
2017	0,920	0,599	0,957	0,599	1,015	0,763
2018	0,709	0,701	0,756	0,701	0,792	0,734

Tabla 5.14: Valores de los índices EC de cada uno de los productos, previo a su normalización.

Los datos y valores reflejados en las gráficas que se muestran en los siguientes párrafos, son los valores normalizados entre los procesos “bio” y “petro” asociados a cada uno de los productos químicos con los que se trabaja en este proyecto. Esto quiere decir que, si en cierto momento la línea correspondiente a los procesos convencionales superase a los basados en el etanol, significaría que, desde el punto de vista económico, podría ser más interesante la ruta no convencional que su respectiva convencional.

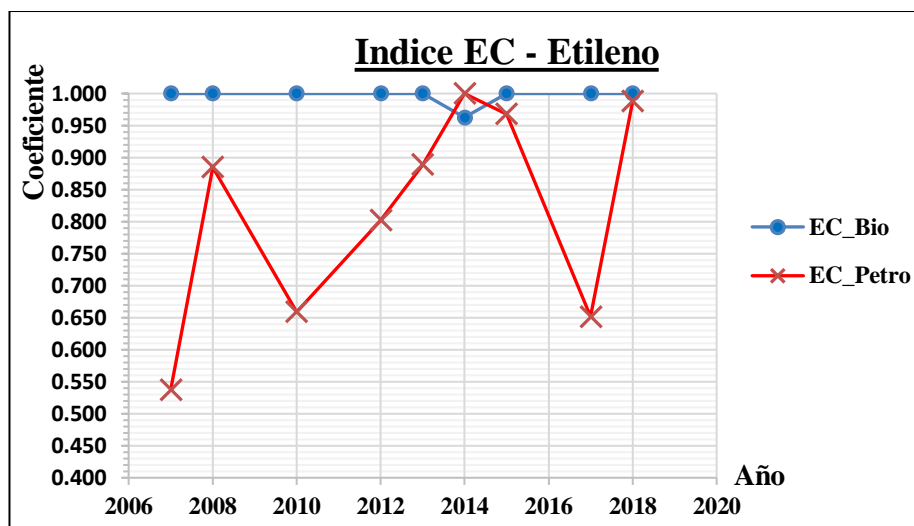


Figura 5.8: Gráfico con los valores de los índices EC para las rutas convencional y no convencional del etileno.

La gráfica superior muestra los resultados obtenidos para el etileno, el cual presenta grandes variaciones del índice para el caso de la ruta convencionales, esto es debido a los diferentes precios con los que se trabaja en dicha ruta, y en la que los subproductos son muy numerosos y se presentan en importantes cantidades. Sin embargo, y tal y como se puede observar en la gráfica del butadieno, estas variaciones se presentan con mayor frecuencia en esta última ruta, debido principalmente a que el producto principal no es el mayoritario. También se debe a que los valores económicos calculados para la ruta basada en el etanol para el butadieno varían en mayor medida con el tiempo, debido a que muestra un mayor número de subproductos que en el etileno.

De las gráficas siguientes se podría deducir que el valor del índice económico y las oportunidades desde el dicho punto de vista, dependerían en gran medida del año en que se esté evaluando el proceso, mostrándose más prometedor para el caso de la producción de butadieno a partir de etanol, que la del etileno. Sin embargo, hay que destacar la gran rentabilidad y rendimiento que se tiene en la producción de etileno por medio de rutas petroquímicas.

También habría que comentar que entre los años 2012 y 2015 se obtendrían los mejores resultados para este índice en lo que se refiere a las rutas basadas en el bioetanol en comparación con sus equivalentes rutas petroquímicas, tanto para el etileno como para el butadieno. Estos años coincidirían con un mayor precio de la materia prima, la nafta. En el caso del butadieno, esto hecho se nota aún más en los años posteriores debido a un brusco descenso del precio del etileno (principal “subproducto” en su proceso) y del propio butadieno, que no afectaría tanto al resultado de la ruta basada en el etanol, debido a que esta sufriría también en esos años un descenso en el precio de dicha materia prima, todo esto entre los años 2014-2015.

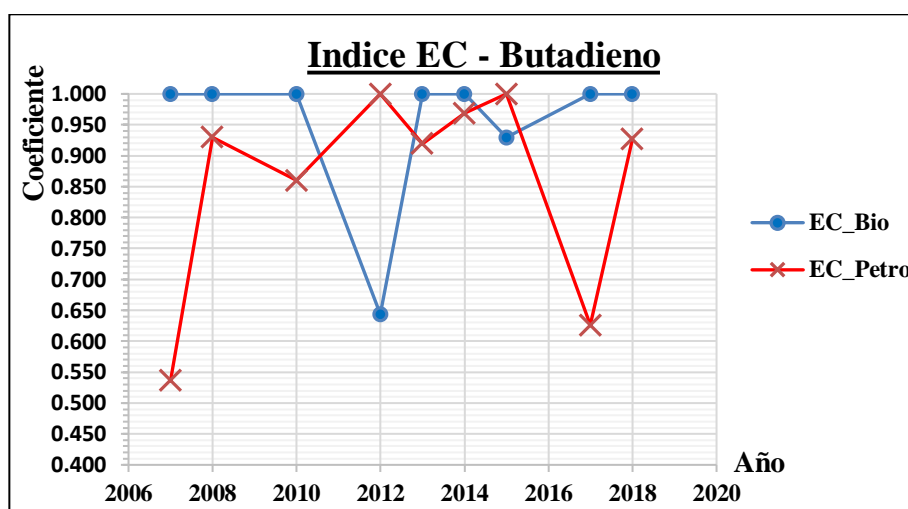


Figura 5.9: Gráfico con los valores de los índices EC para las rutas convencionales y no convencionales del butadieno.

Por otro lado, tenemos la gráfica del butanol, en la cual se puede observar una tendencia claramente creciente en el valor del índice EC para la ruta convencional. Esto puede hacer pensar que la ruta basada en el etanol pueda superar a su correspondiente ruta petroquímica en unos años, si los precios de las materias primas y productos siguieran bajando y subiendo, respectivamente. Si se fija la atención en los valores de la tabla 5.14, se puede ver como las variaciones se dan en el caso de la ruta petroquímica, ya que los valores obtenidos para la ruta basada en el bioetanol permanecen más o menos constantes. Estas variaciones del valor de la ruta “petro” se pueden deber tanto a la variación del precio de las materias primas como de los productos, en el caso del gas de síntesis y del hidrógeno, el precio de ambos permanece más o menos constante, sin embargo, se puede observar como el precio del butanol desciende con el tiempo, mientras que el del propileno en los últimos años, puede llegar a superarlo, esto hace que la balanza coste-ganancias en cuanto a materias primas-productos, tienda a inclinarse hacia el lado de los costes, de ahí que el valor del índice sea cada vez mayor. Sin embargo, esto no pasa con la ruta basada en el etanol, ya que este siempre posee un precio inferior al del butanol, y parece tener una tendencia o variaciones muy parecida a este último. Las variaciones que se podrían dar en la ruta “bio”, vendrían dadas de la variación en los precios de venta de los subproductos obtenidos en el proceso, como es el caso del n-Hexanol.

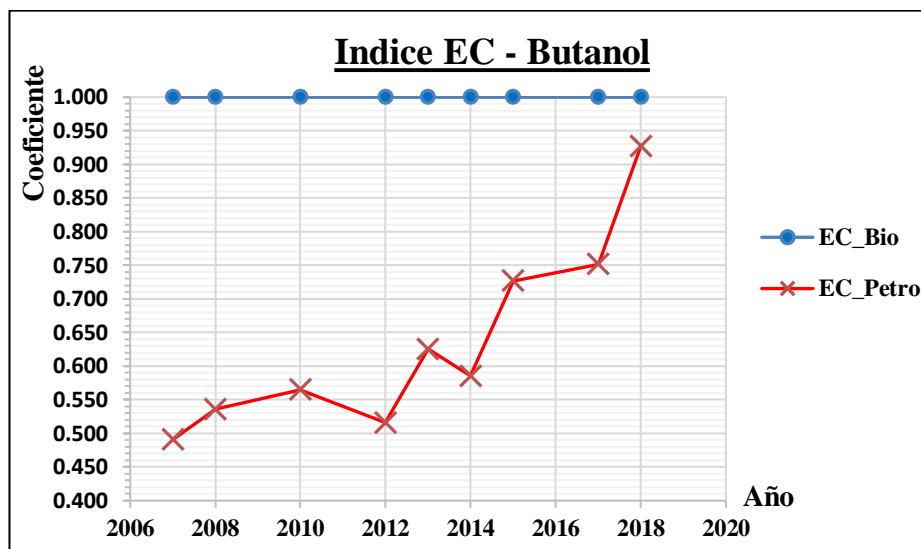


Figura 5.10: Gráfico con los valores de los índices EC para las rutas convencionales y no convencionales del butanol.

5.2.2 Otros Índices y Aspectos

El resto de los índices a priori no deberían verse afectados por el cambio en los valores de los precios de los compuestos químicos, tal es el caso de los índices referidos al proceso (PCEI) y a los riesgos de mercado (RA). Sin embargo, los índices de seguridad y salud (EHSI), así como el referido a las materias primas (ERMI), se ven afectados indirectamente debido al valor que toma el factor de distribución, el cual depende de la cantidad de subproductos y productos obtenidos, y del precio que estos poseen, siendo el valor económico de los mismos, un criterio de reparto del impacto de cada producto en el proceso.

El factor de distribución no debería de alterar en gran medida los valores obtenidos originalmente para el EHSI y el EIRM, sin embargo, sí que se podría ver algunas pequeñas variaciones, sobre todo en aquellas rutas en las que se tienen un importante número de productos y subproductos:

- EIRM: Permanece más o menos constante tanto para las rutas del etileno como las del butanol, siendo mayores los valores de la ruta convencional para el butanol, y muy parecidas para las rutas convencionales y no convencionales del etileno. Sin embargo, en el caso del butadieno se observa como las variaciones del EIRM se asocian con las subidas y bajadas que se dan en el índice EC, pero siendo algo más suaves que las que se dieron en este último.

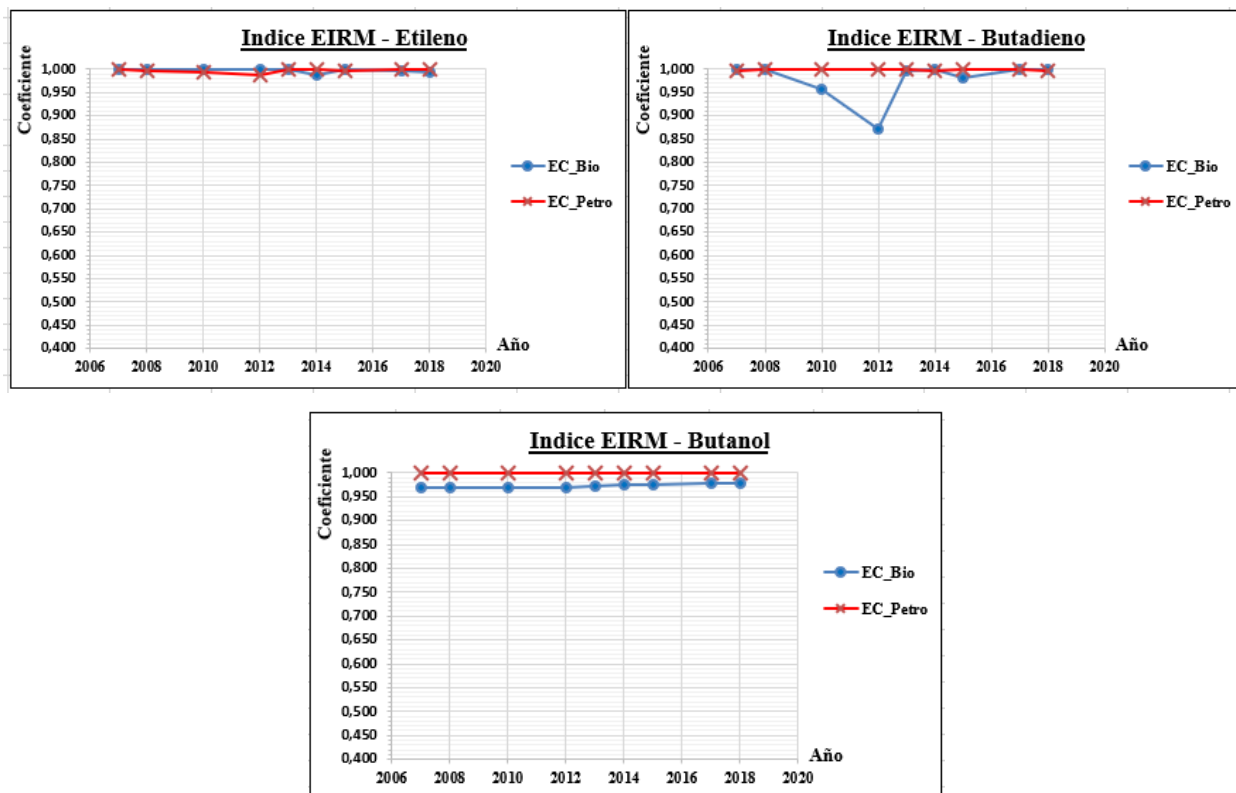


Figura 5.11: Gráficas con los valores normalizados para diferentes años del índice EIRM.

- EHSI: Aquí hay que destacar la invariabilidad de los resultados obtenidos, en cuanto a comparaciones entre rutas convencionales y no convencionales. Esto podría ser debido a la gran diferencia de valores que se dan entre una ruta y otra para cada uno de los productos estudiados.

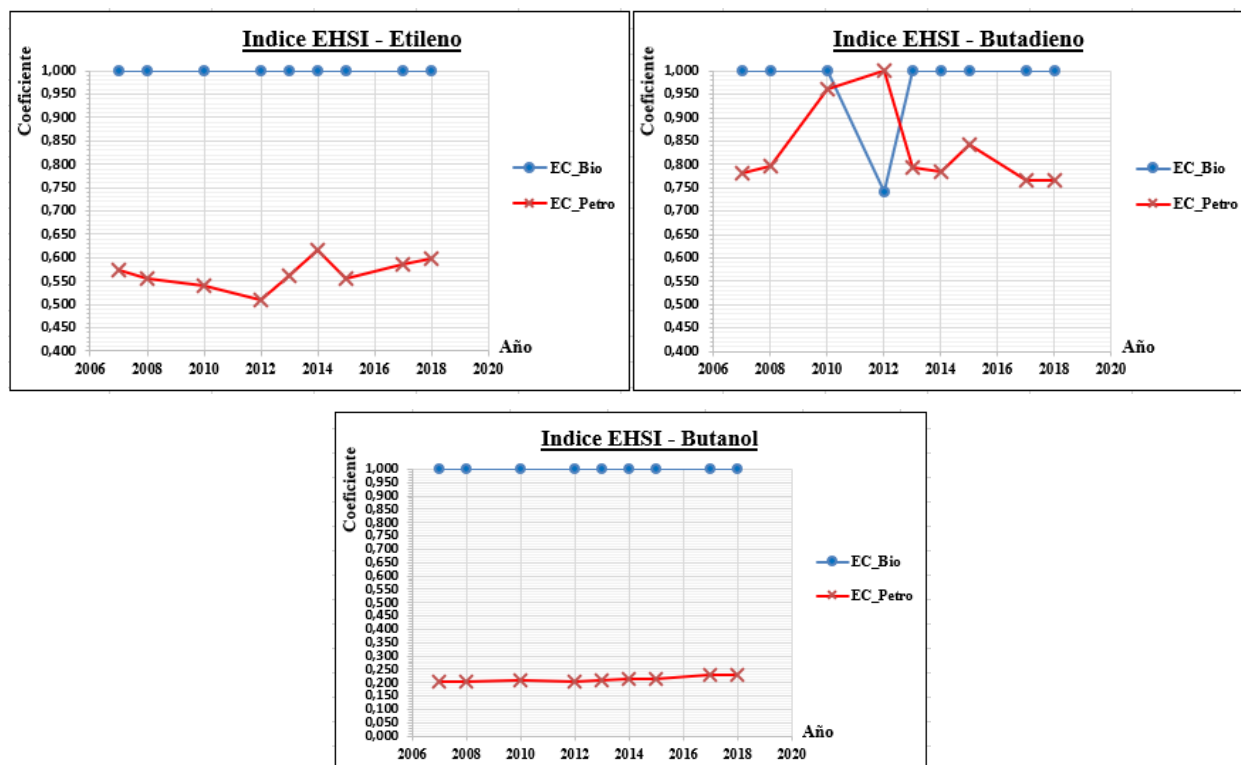


Figura 5.12: Gráficas con los valores normalizados para diferentes años del índice EHSI.

5.2.3 Comparación de Sostenibilidad

Finalmente se ha decidido mostrar los valores de los índices de sostenibilidad finales en el análisis de sensibilidad con respecto a los precios de las sustancias químicas, que en mayor o menor medida intervienen en el proceso. En lo que se refiere al butanol, y en menor medida al etileno, se puede observar una tendencia a un ratio cada vez más descendente, lo que significa que desde el punto de vista de la sostenibilidad son cada vez más atractivas.

ETILENO	Índices globales			
	Año	Bioetanol	Petroquímica	Ratio
	2007	0,898	0,797	1,126
	2008	0,898	0,898	1,000
	2010	0,898	0,827	1,086
	2012	0,898	0,864	1,039
	2013	0,898	0,901	0,997
	2014	0,885	0,942	0,939
	2015	0,898	0,923	0,973
	2017	0,897	0,833	1,077
	2018	0,897	0,936	0,958

Tabla 5.15: Valores de los índices finales de sostenibilidad para el etileno.

En el caso del etileno parece deducirse una cierta tendencia hacia valores cada vez más bajos o que se mantienen por debajo del 1 en el *Ratio* de Sostenibilidad.

Para el butanol, y dado que se están variando los precios (y por tanto los mayores cambios se notarán en el índice EC), las variaciones en los *ratios* serán más acusadas en el caso de este producto. Se puede observar que al descender con los años el EC, el ratio de sostenibilidad comienza a bajar, lo cual indica que el proceso basado en el bioetanol aparece a cada año que pasa como más sostenible con respecto a su ruta convencional.

BUTANOL	Índices globales			
	Año	Bioetanol	Petroquímica	Ratio
	2007	0,919	0,708	1,294
	2008	0,916	0,722	1,270
	2010	0,917	0,731	1,255
	2012	0,917	0,716	1,281
	2013	0,917	0,749	1,224
	2014	0,918	0,738	1,243
	2015	0,918	0,781	1,175
	2017	0,918	0,790	1,162
	2018	0,919	0,843	1,089

Tabla 5.16: Valores de los índices finales de sostenibilidad para el butanol.

Por último, en el caso del butadieno no presenta ninguna tendencia clara, esto puede ser debido a que, en ambas rutas, tanto convencional como no convencional, se está trabajando con una gran cantidad de subproductos, que hacen que el valor de los índices que dependan de los datos económicos, varíen de manera importante. Por lo que se puede observar, solo en el año 2012, se bajaría el *Ratio* del valor de 1. Esto coincide

con la subida de precios del butadieno, esto es algo que también pasa (pero en menor medida) en el 2010. En el 2015, el resultado se puede deber a la drástica bajada del precio de la materia prima (que contrarresta la bajada de precio del butadieno), que hace que el Ec disminuya, pero no a los niveles del 2012.

BUTADIENO	Índices globales			
	Año	Bioetanol	Petroquímica	Ratio
	2007	0,994	0,809	1,227
	2008	0,994	0,930	1,068
	2010	0,985	0,934	1,054
	2012	0,822	0,982	0,837
	2013	0,993	0,927	1,071
	2014	0,994	0,940	1,057
	2015	0,968	0,958	1,010
	2017	0,994	0,835	1,190
	2018	0,994	0,924	1,075

Tabla 5.17: Valores de los índices finales de sostenibilidad para el butadieno.

En la figura que abajo se muestran los valores de los ratios de comparación entre las rutas “bio” y “petro” de cada una de las rutas químicas que en este proyecto se están estudiando. Como ya se ha explicado anteriormente, aquellos cuyo valor esté por debajo de uno, indicará que en la comparación sostenible entre la ruta convencional y no convencional (para un producto determinado), sería la segunda la que tuviese mejor puntuación en cuanto a sostenibilidad se refiere.

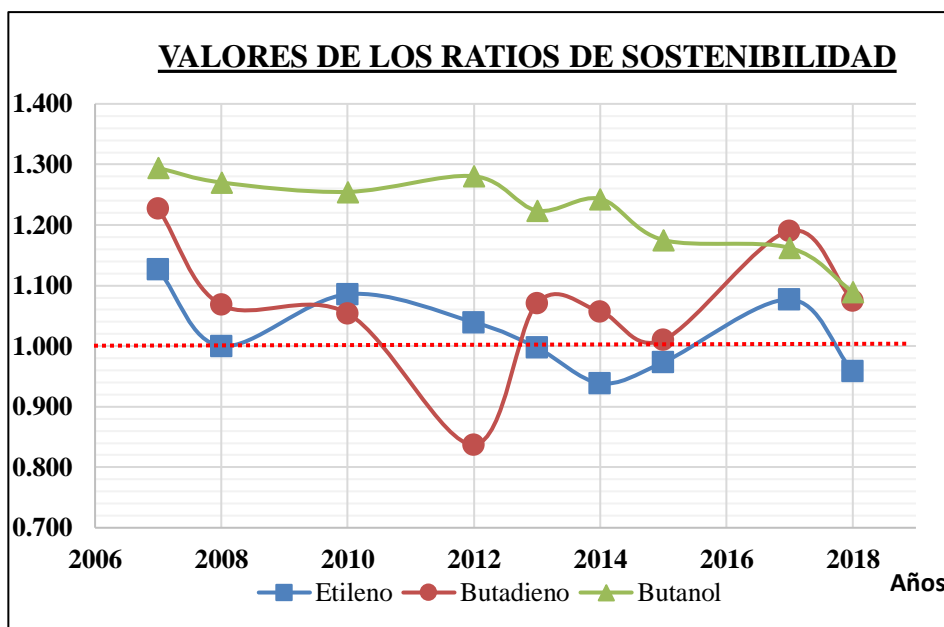


Figura 5.13: Valores de los ratios de sostenibilidad modificados con los años.

5.3 Sensibilidad respecto al Origen (o Materia Prima) del Bioetanol

En tanto que la herramienta evalúa la sostenibilidad de unas rutas químicas derivadas del etanol con respecto a sus equivalentes convencionales en el mercado, tiene trascendencia precisamente el origen de este etanol, ya que esta materia se produce, y que se podría producir, a partir de numerosas materias primas diferentes, y que a priori pueden tener diferentes grados de sostenibilidad. Por ello adicionalmente al estudio de la sensibilidad respecto a los precios de mercado de cada una de las sustancias químicas que componen los productos y subproductos a lo largo de diferentes años, se podría estudiar cómo afectaría el origen de las materias primas en la sostenibilidad.

La sostenibilidad de las materias primas, de la que proviene el bioetanol, se cuantifica a través de la demanda acumulada energética (CED) y de la cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera (GHG) como consecuencia del proceso. En este caso la variación de los valores solo afectaría, de manera fundamental, al índice referido al impacto de las materias primas (EIRM), quedándose el resto con el mismo valor. Por lo que en este apartado se va a centrar principalmente la atención en el índice anteriormente referido. De esta forma, el valor del índice final de sostenibilidad se va a ver poco afectado, ya que el impacto en un solo índice estará amortiguado por los factores de ponderación, aunque como ya se comentó en anteriores apartados, esto dependerá en gran medida de los valores que se les dé a los factores de ponderación a la hora de sumar los distintos índices.

En cuanto al análisis de la variación en el origen de las materias primas, se centrará la atención en una de ellas en particular: el bioetanol. En este caso no tiene mucho sentido estudiar la variación en cuanto al origen de las materias primas de las rutas convencionales, ya que las rutas que se han seleccionado son las que están implantadas en la industria, por lo que están suficientemente definidas y estudiadas. Esto pasa de la misma manera con las materias primas de las que se obtienen, que pertenecen a una industria (petroquímica) cuyos procesos de obtención están completamente implantados a nivel industrial. Por otro lado, el bioetanol, tal y como se explicó en su correspondiente capítulo, puede ser obtenido mediante muchas vías o rutas. Algunas de ellas están ya bastante asentadas (sobre todo las que se refieren a los alcoholes de primera generación), sin embargo, siempre se está en constante estudio para descubrir nuevas oportunidades para su producción suficiente y eficiente.

En este apartado se variarán los valores para el CED y GHG del etanol para cada una de las rutas no convencionales. Las diferentes rutas que se evaluarán son aquellas a las que se hace referencia en la base de datos de ecoinvent, y de las que se obtuvieron los datos a partir del software SimaPro, y cuyos valores se muestran en el Anexo II y en la tabla de abajo.

FUENTE	CED (MJ/kg Etanol)	GHG (kg_{eq} CO₂/kg Etanol)
Maiz	41,900	-0,330
Madera (Materia Lignocelulósica)	73,400	-0,530
Lactosuero	15,000	0,800
Sorgo dulce	27,900	1,610
Centeno	47,700	-1,390
Caña de azúcar	102,000	2,140
Co-producción de azúcar de caña	37,600	0,550
Combinación (Media Producción global)	37,200	0,760

Tabla 5.18: Valores utilizados para el análisis de sensibilidad del índice EIRM.

Los resultados del análisis de sostenibilidad para las rutas estudiadas, pero teniendo en cuenta las diferentes vías de obtención de la materia prima (en este caso el etanol), se muestran en las tablas de abajo. Para visualizar mejor los cambios en los valores que provoca una ruta con respecto a otra, se ha decidido presentar los valores calculados de los subíndices CED y GHG antes de ser normalizados para su suma, el resto de los valores de índices finales, se corresponderían con los valores normalizados con sus respectivas rutas convencionales, de ahí que se diferencien tres tablas, una para cada producto químico final.

ETILENO	Subíndices		Índices Finales		Incr. EIRM	Incr. Ind. Final
	Fuente	CED	GHG	Valor EIRM		
Maíz	72,440	2,590	0,899	0,938	15,64%	3,93%
Madera (Materia Lignocelulósica)	124,800	1,880	0,993	0,958	20,05%	0,52%
Lactosuero	27,720	4,470	0,779	0,912	28,19%	6,55%
Sorgo dulce	49,160	5,810	1,000	0,974	11,32%	0,21%
Centeno	82,080	0,830	0,687	0,893	39,02%	8,56%
Caña de azúcar	172,350	6,700	1,000	1,083	0,00%	-10,95%
Coproducción de azúcar de caña	65,290	4,050	1,000	0,970	0,00%	0,69%
Combinación (Media Producción global)	64,620	4,400	1,000	0,976	0,00%	0,00%

Tabla 5.19: Valores de los subíndices del EIRM, así como valores finales del índice de sostenibilidad para cada una de las rutas de obtención del etanol para el etileno.

En el caso del etileno habría que destacar la gran ventaja que supondría el trabajar con etanol obtenido a partir de centeno o similares, en donde a pesar de tener un CED con valores intermedios, la cantidad de CO₂ emitido durante el proceso de elaboración es mínima, lo que hace que el valor del EIRM sea bastante bajo, por otro lado habría que destacar que salvo en el caso de la materia lignocelulósica y la caña de azúcar, el resto de procesos tienen valores del CED muy parecidos. El hecho de que el CED y el GHG sean muy elevados en la caña de azúcar puede deberse al uso de la tierra para el cultivo de la materia prima (en este caso, caña de azúcar), esto se deduce de los valores obtenidos en SimaPro, en donde al desglosar los impactos de cada uno de los procesos, se puede ver como menos de un 1% impacto se deduce del proceso de producción de etanol (SimaPro, producción de etanol al 95% a partir de caña de azúcar [76]), mientras que el resto proviene de uso y aprovechamiento de las tierras de cultivo. Además de esto comentar que hoy en día, la caña de azúcar es la principal materia prima para la producción de etanol, siendo Brasil (región de donde se saca la información para el CED y GHG) el mayor representante, junto con EEUU, de este tipo de producción. Hay que decir que la producción y economía basada en el etanol como biocombustible en esta región, la ha hecho un gran ejemplo de eficiencia en la producción de etanol a partir de caña de azúcar [77]. Al ser este el proceso o tecnología que está más implantada a nivel mundial, el resto de rutas no son tan comunes y aún están en estudio y desarrollo, por lo que los resultados no se acercan tanto a la realidad en la producción de etanol por kg de materia prima, como los resultados que se obtienen con la caña de azúcar.

El sorgo dulce se destacaría por la gran emisión en cuanto a CO₂ de origen biogénico, sin embargo, la baja necesidad energética en el proceso de elaboración del etanol a partir de él hace que el índice de impacto final sea bastante reducido, y que por tanto aparezca como una muy buena alternativa sostenible.

En la tabla de arriba también se puede ver como los resultados se ven amortiguados, ya que los valores de los factores CED y GHG se reparten de igual manera a la hora de calcular el EIRM con la ayuda de los factores de ponderación.

Si además de estudiar los valores obtenidos para el año 2018, se analizaran los valores de los ratios de sostenibilidad de cada uno de los productos químicos conformen cambian los precios asociados a los mismos, se obtendría la siguiente tabla, en donde los valores más verdes simbolizan las mejores puntuaciones del ratio de sostenibilidad, mientras que las rojas, indicarán justo lo contrario. Los resultados del ratio de sostenibilidad

calculado para el etileno (variando los parámetros de las materias primas en la ruta basada en el etanol):

	0,976	2007	2008	2010	2012	2013	2014	2015	2017	2018
maiz	1	1,103	0,980	1,064	1,019	0,977	0,919	0,953	1,055	0,938
madera	2	1,144	1,014	1,102	1,055	1,011	0,952	0,987	1,094	0,971
lactosuero	3	1,072	0,952	1,033	0,989	0,950	0,894	0,927	1,026	0,912
sorgo	4	1,149	1,018	1,107	1,059	1,015	0,955	0,990	1,098	0,974
centeno	5	1,049	0,931	1,011	0,967	0,929	0,874	0,906	1,004	0,893
caña	6	1,302	1,136	1,248	1,186	1,133	1,061	1,102	1,237	1,083
caña-azucar	7	1,143	1,014	1,102	1,055	1,011	0,950	0,986	1,092	0,970
media	8	1,152	1,021	1,111	1,063	1,018	0,956	0,993	1,100	0,976

Tabla 5.20: Tabla con los valores del ratio de sostenibilidad para el etileno en el análisis de las diferentes materias primas para la obtención del etanol.

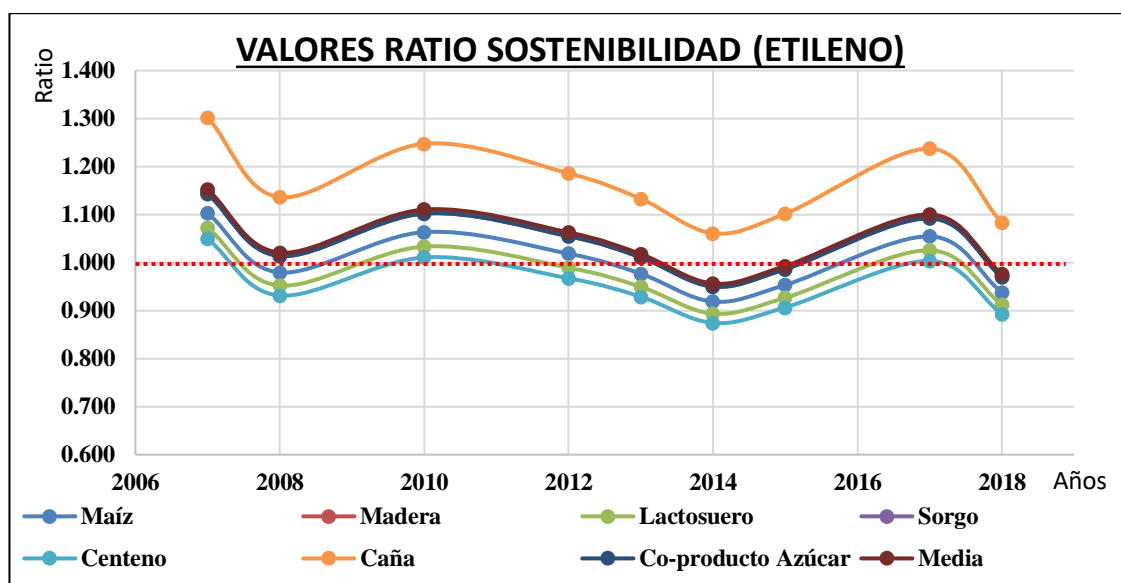


Figura 5.14: Variación de los ratios de sostenibilidad con los años y con las materias primas en el etileno.

En la tabla y gráfica superiores se puede observar de mejor manera las tendencias y resultados de cada uno de los ratios atendiendo a la materia prima de la que se obtiene el etanol para los procesos no convencionales. En ella se puede destacar como los años posteriores al 2014 se presentan más interesantes desde el punto de vista de la sostenibilidad para todos los tipos de orígenes del etanol, siendo el centeno y el lactosuero los más prometedores, aunque todos (salvo la excepción de la caña) consiguen bajar de 1 el valor del ratio de sostenibilidad en alguno de los años en que se analizan las rutas. El valor obtenido con los valores medios se muestra en la esquina superior izquierda de la tabla.

Como se puede observar de los valores de la tabla 5.20, el centeno y el lactosuero tiene valores muy distintos en cuanto a CED y GHG, sin embargo, al tener ambos valores la misma importancia a la hora de sumarlos, el aumento en uno se compensa con la bajada en el otro. Además de esto se podría destacar que con alguno de los tipos de materia prima se podrían obtener resultados de hasta casi un 40% de mejora con respecto al valor obtenido como media global (en cuanto a impacto en CED y GHG), y que se traduce en una mejora del ratio final de casi un 9%.

Cuando se pasa a estudiar las rutas relacionadas con el butadieno, el cambio de la materia prima para la obtención del etanol no hace que el butadieno no convencional supere (a priori y con los valores actuales de los factores de ponderación), en cuanto a sostenibilidad se refiere, a su correspondiente ruta convencional. Sin embargo, al igual que en el caso anterior el centeno, el maíz y el lactosuero son rutas que convendría estudiar para la producción industrial de etanol en la producción de butadieno.

BUTADIENO Fuente	Subíndices		Indices Finales		Incr. EIRM	Incr. Ind. Final
	CED	GHG	Valor EIRM	Ratio		
Maíz	72,280	2,660	0,908	1,054	16,02%	3,92%
Madera (Materia Lignocelulósica)	129,840	1,870	1,000	1,091	20,70%	0,57%
Lactosuero	23,120	4,720	0,753	1,020	31,17%	6,97%
Sorgo dulce	46,690	6,200	1,000	1,091	11,98%	0,52%
Centeno	82,870	0,720	0,680	1,005	40,79%	8,41%
Caña de azúcar	182,100	7,170	1,000	1,221	0,00%	-11,34%
Coproducción de azúcar de caña	64,420	4,270	1,000	1,089	0,00%	0,71%
Combinación (Media Producción global)	63,690	4,650	1,000	1,097	0,00%	0,00%

Tabla 5.21: Valores de los subíndices del EIRM, así como valores finales del índice de sostenibilidad para cada una de las rutas de obtención del etanol para el butadieno.

Tal y como se puede ver en la tabla 5.21, con alguna de las materias primas se obtienen mejoras de resultados en cuanto al índice EIRM del 40%, y que se traducen en mejoras en el ratio global de más del 8%. Sin embargo, se puede ver como incluso con estas mejoras, no son suficientes para conseguir que el ratio sea inferior a 1. Esto da una idea de hasta cuanto podría influir el valor del CED y GHG en el resultado final de la sostenibilidad. En el caso del butadieno vemos como los porcentajes de mejora (y en el caso de la caña, de empeoramiento) son superiores a los que se dieron en el etileno. Esto se debe a que los cálculos del índice con el CED y el GHG dependen de valores que varían en función del proceso y de la molécula con la que se trabaje.

Una vez vistos los resultados en un año en particular (2018), se pasará a evaluar dichos resultados con el paso de los años, y la variación de los precios de mercado.

	1,097	2007	2008	2010	2012	2013	2014	2015	2017	2018
maiz	1	1,203	1,047	1,033	0,815	1,050	1,036	0,990	1,167	1,054
madera	2	1,248	1,083	1,070	0,851	1,087	1,072	1,026	1,210	1,091
lactosuero	3	1,165	1,014	1,002	0,791	1,017	1,004	0,958	1,130	1,020
sorgo	4	1,247	1,083	1,070	0,852	1,088	1,072	1,027	1,211	1,091
centeno	5	1,148	0,999	0,985	0,773	1,001	0,988	0,942	1,112	1,005
caña	6	1,420	1,211	1,204	0,964	1,219	1,198	1,149	1,374	1,221
caña-azucar	7	1,244	1,081	1,066	0,845	1,085	1,070	1,024	1,209	1,089
media	8	1,254	1,088	1,075	0,853	1,093	1,077	1,032	1,218	1,097

Tabla 5.22: Tabla con los valores del ratio de sostenibilidad para el butadieno en el análisis de las diferentes materias primas del etanol.

Los valores de la tabla (tabla 5.22) y la gráfica (gráfica 5.15) muestran como para el butadieno, el rango de valores del ratio de sostenibilidad es mayor que el que se da para el resto de las rutas. Se podría llegar a la conclusión, que la ruta no convencional del butadieno tendría muchas posibilidades de convertirse en una vía más sostenible que la convencional, ya que los valores obtenidos del ratio para algunos años, son bastante bajos. Además de esto se puede ver como en el 2012 y los años cercanos a este, todas las materias primas consiguen bajar el ratio por debajo de 1, lo cual indica, que con el precio adecuado del butadieno en el mercado, se podrían tener como viables todas las materias primas para la producción de etanol desde el punto de vista de la sostenibilidad. Al igual que en el etileno, el lactosuero y el centeno son las materias primas más prometedoras, con los valores utilizados.

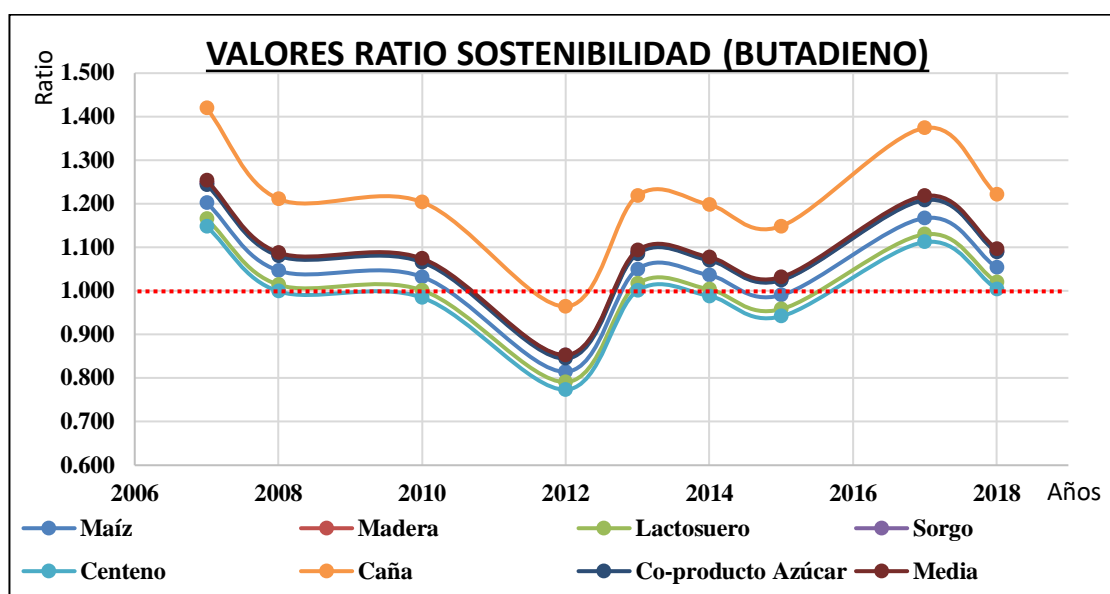


Figura 5.15: Variación de los ratios de sostenibilidad con los años y con las materias primas en el butadieno.

El último compuesto estudiado es el butanol. Los resultados de la tabla 5.23, muestran como siempre aparece como más sostenible la ruta convencional, a pesar de cambiar la materia prima para la obtención del etanol para la producción del primero.

En el caso del butanol, el resultado obtenido es el mismo que con el butadieno, ya que no solo habría que mejorar el proceso de obtención de la materia prima, sino que había que fijarse también en otros aspectos de la sostenibilidad. Sin embargo, en este caso son más las posibilidades para la producción de etanol que podrían ser sostenibles a largo plazo desde el punto de estudio de impacto de la materia prima (EIRM), ya que incluso con los valores obtenidos de la materia lignocelulósica habría posibilidades de conseguir un menor valor del ratio de sostenibilidad.

Los porcentajes varían más en el caso del butanol que en el resto de compuesto, sin embargo, ninguno de ellos hace que el valor del ratio de sostenibilidad disminuya por debajo de 1, incluso a pesar de que los valores del CED y GHG puedan modificar el valor final del ratio hasta casi un 10%. Esto hace pensar que aún quedaría mucha mejora pendiente en el resto de índices de los que depende la sostenibilidad.

BUTANOL Fuente	Subíndices		Índices Finales		Incr. EIRM	Incr. Ind. Final
	CED	GHG	Valor EIRM	Ratio		
Maíz	57,040	1,890	0,900	1,071	20,40%	4,66%
Madera (Materia Lignocelulósica)	103,970	1,250	0,979	1,089	25,07%	1,35%
Lactosuero	16,970	3,570	0,733	1,031	30,66%	8,20%
Sorgo dulce	36,190	4,780	1,000	1,117	8,76%	0,52%
Centeno	65,690	0,310	0,658	1,013	45,15%	9,78%
Caña de azúcar	146,580	5,570	1,000	1,264	0,00%	-12,50%
Coproducción de azúcar de caña	50,640	3,200	1,000	1,113	0,00%	0,95%
Combinación (Media Producción global)	50,040	3,510	1,000	1,123	0,00%	0,00%

Tabla 5.23: Valores de los subíndices del EIRM, así como valores finales del índice de sostenibilidad para cada una de las rutas de obtención del etanol para el butanol.

En la tabla 5.24 se muestra el análisis con los años de los valores de los ratios de sostenibilidad del butanol

para cada una de las rutas para la obtención del etanol. En la tabla se ve claramente que no se da el caso de un ratio menor que 1, y como para la producción a partir de la caña de azúcar, los valores tan altos del CED y GHG hacen que los ratios se disparen, destacándose sobre el resto de las vías. Al igual que en anteriores análisis con respecto a los años, se puede ver como la tendencia del valor del ratio de sostenibilidad, es a disminuir cada vez más su valor (se pasa de una tonalidad rija oscura a blanco).

	1,123	2007	2008	2010	2012	2013	2014	2015	2017	2018
maiz	1	1,277	1,254	1,237	1,263	1,206	1,224	1,157	1,142	1,071
madera	2	1,323	1,298	1,281	1,308	1,249	1,268	1,198	1,183	1,108
lactosuero	3	1,224	1,201	1,186	1,211	1,157	1,176	1,112	1,100	1,031
sorgo	4	1,344	1,320	1,302	1,329	1,267	1,285	1,213	1,194	1,117
centeno	5	1,196	1,173	1,160	1,184	1,133	1,152	1,089	1,081	1,013
caña	6	1,566	1,534	1,508	1,546	1,462	1,485	1,389	1,362	1,264
caña-azucar	7	1,340	1,317	1,298	1,325	1,263	1,281	1,208	1,189	1,113
media	8	1,357	1,332	1,313	1,341	1,278	1,295	1,221	1,201	1,123

Tabla 5.24: Tabla con los valores del ratio de sostenibilidad para el butanol en el análisis de las diferentes materias primas del etanol.

Como ya se vió en el estudio de las variaciones de precios de mercado, aquí también se observa una mejora conforme más se acercan los precios a la actualidad (sin llegar a bajar de 1 el valor del ratio de sostenibilidad). En este caso se podría decir que con la tendencia de la gráfica, se podría hablar que en 2030, los valores de los ratios para todos los orígenes del etanol, podrían estar por debajo de 1.

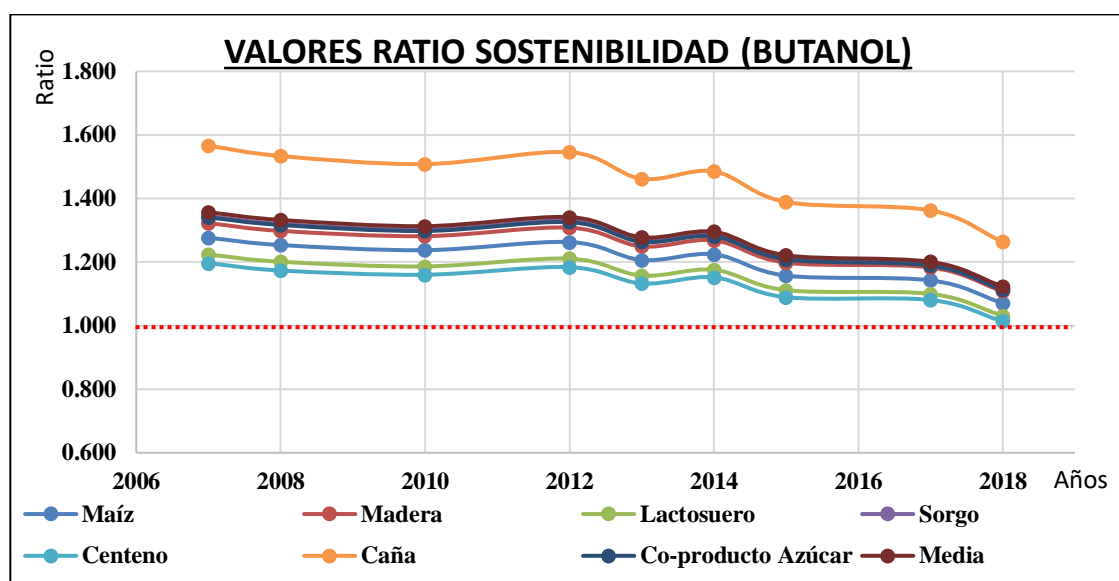


Figura 5.16: Variación de los ratios de sostenibilidad con los años y con las materias primas en el butanol.

Está claro que estos valores son claramente orientativos, ya que dependen de muchos factores, como lo son la situación geográfica o el hecho de tener en cuenta o no las infraestructuras necesarias. Además, los valores tampoco reflejan la capacidad para producir las cantidades necesarias de etanol de cada una de las materias primas. Esto explicaría porque la caña de azúcar tiene valores tan altos del CED y GHG, y aun así sea una de las materias primas más usadas hoy en día para la producción de etanol.

También hay que tener en cuenta que los diferentes procesos o materias primas de las que se obtiene el etanol, darán lugar a diferentes precios de mercado de dicha materia. Esto es algo que no se ha podido tener en cuenta ya que no se disponen de los datos necesarios y se está tomando un precio medio y orientativo de mercado (por lo que las diferencias entre uno y otro son menores), pero que provocaría que no solamente se varíe el

EIRM, sino que también pueda verse afectado el EC y todos aquellos índices en donde intervenga algún factor económico (como puede ser el factor de distribución, *AFn*). Esto hace que a la hora de llevar un análisis totalmente detallado, se tenga que tener en cuenta los precios de cada tipo de etanol, en función de su procedencia.

Como resumen de lo visto en este apartado se podría decir que los valores del CED y GHG podrían afectar al valor final del ratio de sostenibilidad hasta un 10%, siendo en el caso del butanol, donde estos valores parecen variar más de una ruta a otra (comparando con los valores medios globales). Por otro lado, el butadieno no convencional parece que es la ruta en la que con cualquier fuente de procedencia del etanol, se puede producir una reducción del ratio por debajo de 1, sin embargo, el etileno es el que mejores resultados presenta en cuanto a sostenibilidad en general se refiere. En lo que se refiere a orígenes del etanol, los que mejores resultados han dado han sido el lactosuero y el centeno, seguidos por el maíz.

5.4 Comparación entre Procesos basados en Etanol

Otro análisis interesante que se podría realizar en base a la herramienta desarrollada y los datos introducidos es la comparación entre los diferentes procesos basados en la misma materia prima, es decir, comparar entre sí la sostenibilidad de las moléculas a partir del etanol, en lugar de comparar cada ruta con su par convencional. Este tipo de análisis podría ser interesante en el caso en el que se esté hablando de una materia prima que posee una gran versatilidad y sea solicitada, por tanto, para una gran variedad de usos. Este es el caso del etanol, el cual como ya se vio en apartados anteriores, puede usarse como materia prima para multitud de procesos distintos.

Como ya se explicó en el apartado 2.2 (Etanol como Materia Prima), su producción está en aumento, sin embargo, su demanda crece en igual medida debido a diversos factores (políticas de medio ambiente, producción más eficiente, menor uso de fuentes petroquímicas, etc.). Por todo esto, se debe analizar bien, cuál será el uso final que se le dará al etanol producido, y cuál de sus posibles vías de aprovechamiento es la más sostenible de cara al futuro.

Esta comparación no es el uso final al que está enfocada la herramienta, sin embargo, debido a lo expuesto en el párrafo anterior, podría ser interesante como podría afectar esto a las decisiones finales de cara a un supuesto en el que se tengan varias alternativas para la misma materia prima y que todas ellas tengan un alto valor de sostenibilidad. Se debe tener en cuenta, que en tanto que estos productos son rutas de sustitución de otras cuya producción está totalmente implantadas, la sostenibilidad de cada una es algo relativo, es decir, son sostenibles en tanto que mejoren el desempeño de la ruta a la que sustituyen. No obstante, la comparación entre rutas también tiene cierto interés y se podrán sacar algunas conclusiones.

Para llevar a cabo este análisis se tendrán que hacer algunas modificaciones, principalmente para evitar la normalización que se hace entre procesos “bio” y “petro”. Haciendo dicha normalización ahora, entre los procesos basados en el bioetanol.

De esta manera, el único índice que habría que modificar sería el EIRM, ya que en este se hace una normalización previa a la que se realizará en la pestaña de *Indices Finales*. La normalización de los índices previa a su suma final ponderada se hará dividiendo el valor de cada uno de los tipos de índices por el máximo valor de entre las diferentes rutas o vías que se estén evaluando, esto es, igual que la **Ec. 19** (Apartado 3.2.6 Normalización de Indices y Valor Final), pero solo utilizando los índices de las rutas basadas en el etanol. Una vez hechas las modificaciones, se procedió a la comparación de las diferentes rutas químicas basadas en el etanol.

Los resultados de los índices normalizados se muestran en la gráfica de más abajo (figura 5.7). En ella se muestra en cada una de las columnas los valores asociados a cada producto final.

	ETILENO	BUTADIENO	BUTANOL
EC	0,709	0,756	0,792
EIRM	0,981	0,999	0,733
PCEI	0,218	0,606	0,290
EHSI	2,705	2,465	5,029
RA	0,135	0,218	0,290

Tabla 5.25: Valores no normalizados de cada uno de los índices calculados para las rutas basadas en el bioetanol.

Como se puede observar la ruta para la producción de etileno es la que parece ser más la más sostenible, con respecto al resto. Hay que destacar de esta ruta su bajo valor del índice PCEI, EC y RA. Esto se debe a dos factores fundamentales: El amplio mercado del etileno (que lo convierte en uno de los principales compuestos químicos de la industria) y el mayor desarrollo y rendimiento del proceso de producción a partir del etanol (que provoca la generación de menos subproductos y, a priori, con mayor facilidad de separación que el resto de las rutas). En lo que se refiere a la otras vías o productos, tanto el butanol como el butadieno, tienen valores finales de sostenibilidad muy parecidos, siendo algo más bajo para el butanol (lo que indica que este sería más sostenible). El butadieno sería una ruta más interesante desde el punto de vista de la seguridad e impacto ambiental, mientras que el butanol sería la ruta más interesante desde el punto de vista del impacto de las materias primas (en estos casos, el bioetanol) en la producción del producto final.

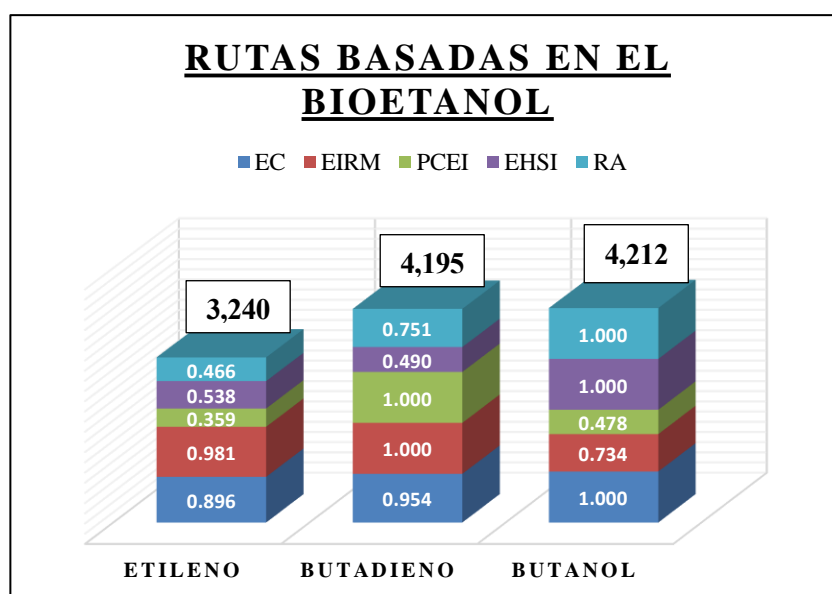


Figura 5.17: Valores de los diferentes índices de sostenibilidad de cada una de las rutas basadas en el etanol.

En lo que se refiere al butadieno y butanol, habría que estudiar con más detalle los valores de cada índice, así como el valor final obtenido:

- ✓ EC: Como se puede ver en las gráficas de variaciones de precios (figuras 5.8, 5.9 y 5.10), la ruta para la producción de butanol a partir de etanol tiene una tendencia positiva con respecto a su ruta petroquímica, mientras que la del butadieno sí que es más variable con los años. Este índice es muy parecido para ambos productos, pero en el caso del butanol, la ruta petroquímica tiene una tendencia ascendente en cuanto al valor del índice económico se refiere.
- ✓ EIRM: La diferencia que se da en el cálculo de este índice se debe a las propiedades del butanol, el cual reduce su valor con respecto al butadieno y al etileno referidos a los valores del poder calorífico del producto principal y el carbono integrado en el mismo y (PC_{fn} y FC_{fn} , respectivamente en las E_c .

7 y Ec. 8 del apartado 3.2.2). Estas variaciones se deben a la propia molécula que se obtiene como producto final del proceso.

- ✓ PCEI: En este caso, el butadieno cuenta con el problema de los subproductos creados como consecuencia de sus reacciones principales, y el hecho de tener dos etapas de reacción, hace que, junto con el hecho de trabajar con mayor número de compuestos, aumenten las complicaciones a la hora de separar el producto deseado del resto de sustancias. También hay que destacar el necesario tratamiento de una de las corrientes de entrada al reactor (en este caso, al segundo).
- ✓ EHSI: Aquí el hecho de trabajar con grandes cantidades de etanol debida a la baja conversión obtenida en el reactor para producir butanol hace que el subíndice de seguridad se dispare. Por otro lado, los subíndices de salud y seguridad para ambos productos se parecen en gran medida, siendo algo superiores para el butanol debido al motivo mencionado anteriormente (grandes corrientes de etanol con las que se trabajan)
- ✓ RA: Tanto el butadieno como el butanol conforman parte de la base en la que se apoya la industria química, sin embargo, y a pesar del importante crecimiento en la demanda del butanol para combustibles, así como su uso en disolventes, la demanda de butadieno a nivel global aumenta en mayor medida de lo que lo hace su producción, algo a tener muy en cuenta de cara a posibilidades de futuro. En lo que se refiere al resto de puntos, ambas rutas se parecen en gran medida.

Además de todo lo comentado anteriormente, hay que decir que dependiendo del valor que se les dé a los factores de ponderación, el butadieno o el butanol puede aparecer más sostenible con respecto al otro, pero esto es algo que se podrá ver con mayor facilidad en el siguiente apartado (apartado 5.5, Importancia de los Factores de Ponderación). Por ejemplo, si se le diese una mayor importancia al proceso y al impacto ambiental en general de la materia prima y el producto, el butanol aparecería como la ruta más sostenible, sin embargo, si prevaleciese la seguridad, medio ambiente, salud y el mercado y oportunidades futuras del producto en el mercado global, el butadieno aparecería como la mejor opción.

Si se observa la variación de los índices a lo largo del tiempo (variando el coste y venta de las materias primas y los productos, respectivamente), se puede hacer una idea de la tendencia de dichos procesos o vías en lo que a términos de sostenibilidad (marcados y definidos en esta herramienta) se refiere.

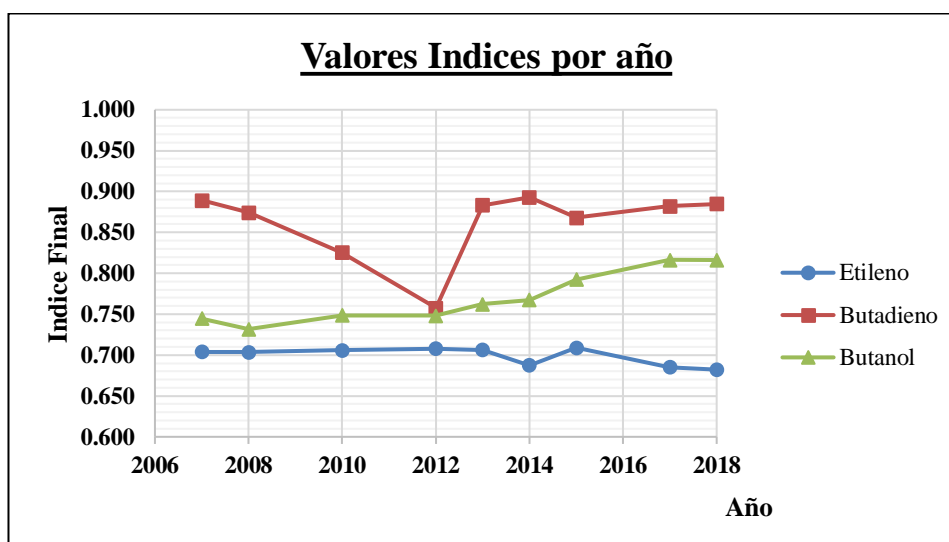


Figura 5.18: Variaciones de los valores del índice final de sostenibilidad de las rutas no convencionales con el tiempo (Variaciones en los precios de las sustancias).

En la gráfica superior (figura 5.18) se muestran los valores de los índices finales de cada una de las rutas basadas en el etanol, y cómo variarían con los precios en el mercado. Se puede observar como el etileno seguiría siendo la ruta más sostenible y como el butanol, se muestra más interesante que el butadieno desde el punto de vista de la sostenibilidad, con los valores de ponderación que se usaron para el primer análisis (EC:

0,3; EIRM: 0,2; PCEI: 0,25; EHSI: 0,15; RA: 0,1). Sin embargo habría que destacar que el butanol no convencional aumenta el valor de su índice final a medida que pasan los años, por lo que esta tendencia podría hacer, con el tiempo, más interesante desde el punto de la sostenibilidad al butadieno basado en el etanol.

Está claro que si se aumentasen los valores de aquellos factores de ponderación asociados a los índices en los que una ruta es más favorable a otra, esta pasaría a ser cada vez más sostenible en el valor final. De esta manera se podría decir que el etileno aparece como el más sostenible desde el punto de vista económico, de proceso y a nivel global de mercado, siendo la ruta del butadieno la que menor peligro y riesgos de proceso tiene y, por último, siendo el butanol el que menos impactos causaría a nivel de materia prima. Siendo el 2012 el único año en el que el butadieno iguala al butanol, y disminuye el valor de su índice. Este año coincide con el importante pico en el precio de mercado del butadieno, que hacía también que el proceso no convencional asociado al mismo, diese mejores valores de sostenibilidad que su respectivo proceso convencional.

Un dato a destacar es que el butadieno obtenido mediante el etanol es menos sostenible que el butanol, pero al comparar con los convencionales, el butanol no convencional era menos sostenible que su par en todos los años, esto implica que el butanol no convencional compite con una ruta en general más sostenible, a pesar de ser aparentemente mejor en comparación con la ruta “bio” del butadieno. El etileno en cambio, siempre es más sostenible, tanto contra otras moléculas, como contra su par. Esto es debido a que se trata de un proceso extremadamente sencillo que conlleva un sensiblemente menor coste operativo y menor riesgo ambiental y operativo que las otras alternativas.

Estos resultados obtenidos curiosamente coinciden con la realidad actual en cuanto a nivel de desarrollo de cada una de estas rutas químicas, es decir, el etileno basado en el etanol es un proceso que actualmente tiene varios ejemplos de producción industrial, mientras que el siguiente en grado de desarrollo sería el butanol y, por último, el butadieno, cuyo proceso aún está en estudio para conseguir pasarlo a nivel de planta piloto o semiindustrial.

Hay que volver a destacar que los resultados obtenidos dependen en gran medida de los valores que se les dé a los factores de ponderación a la hora de sumar los diferentes índices. Esto es algo a tener muy en cuenta, de ahí que se le dedique una reflexión propia en el siguiente apartado. Esto es una forma de comprobar por “sentido común” que el parámetro de sostenibilidad es una medida del sentido que tiene la producción industrial en una determinada ruta.

5.5 Importancia de los Factores de Ponderación

Por último, convendría hacer un último análisis relacionado con los factores de ponderación a la hora de la suma final de los diferentes índices, y también dentro de los propios índices a la hora de juntar los valores de los diferentes subíndices.

Como ya se vio en los anteriores apartados, los valores que se le den a dichos factores afectan de manera significativa al resultado final obtenido, ya que se le estará dando mayor valor a unos aspectos que otros dentro de la sostenibilidad, con un criterio claramente subjetivo.

Tanto Patel como Sugiyama establecieron una serie de franjas o rangos entre los que variar dichos valores para comprobar que se tenían en cuenta todas las variaciones debida a inexactitudes en los valores de los datos para el cálculo de los índices. Para tener un modelo que seguir, se van a usar dichos rangos como orientaciones para la variación de los valores de los factores de ponderación. Dado a que actualmente se usan cinco factores, resulta bastante difícil llevar a cabo un análisis en el que se varíen simultáneamente los cinco factores, eso sin contar con los propios factores de peso dentro de cada índice de sostenibilidad. Esto hace que se tenga que plantear otro punto de vista para el análisis de las diferentes casuísticas. Por lo que se ha propuesto llevar a cabo el análisis de sostenibilidad variando los factores de dos en dos, teniendo en cuenta los tres aspectos fundamentales en los que se divide la sostenibilidad: Económico, ambiental y social. De esta manera cuando se vaya a estudiar el aspecto económico, se van a modificar aquellos índices afectados principalmente por los precios, en este caso, el EC y el PCEI. En el caso del aspecto ambiental se variarán el EIRM y el EHSI. Mientras que para el aspecto social resulta difícil ver claramente cómo afectaría de manera directa el resultado de los índices distintos al EHSI, sin embargo, se ha decidido darle algo más de importancia al RA, ya que en cierta medida podría ser un indicador del mercado, que al fin y al cabo está dirigido por las necesidades y demandas de la población.

Partiendo de la base anteriormente explicada, se van a ver con algo más de detenimiento los resultados obtenidos.

5.5.1 Aspecto Económico

En este caso, se ha hecho el análisis de tal manera que se modifiquen los valores de los factores de ponderación EC y PCEI, para que así la suma de estos suponga un cambio en el tanto por cierto que suponga su suma con respecto al total de los valores de los factores. De esta manera el valor sumado de ambos índices se variará pasando del 10% al 90%. Estas variaciones se han estudiado para cada uno de los productos principales, mostrando las variaciones de los ratios de sostenibilidad entre procesos convencionales y no convencionales.

En las tablas mostradas a continuación se puede observar como la diagonal de estas está resaltada, para mostrar los valores correspondientes cuando el valor de los factores EC y PCEI sumados suponen el 10, 20, 30... y 90% del valor total sumado de todos los factores.

En el caso del etileno se puede observar que cuanto mayor sea el porcentaje que se le da a la parte económica, menor ratio de sostenibilidad tendrá, esto es, más interesante será, desde el punto de la sostenibilidad, la ruta no convencional. Sin embargo, se puede apreciar como esta mejoría es mayor en el caso en el que se le dé más importancia al proceso, que al propio balance económico entre productos y materias primas que se realiza en el índice EC. Esto sugiere que el etileno es un producto cuyo proceso “bio” es menos sostenible desde el punto de vista puramente económico, pero que obtiene mejor resultado al dar más importancia a la eficiencia del propio proceso. Se puede observar como al dar al factor económico un valor superior al 50%, la sostenibilidad del proceso no convencional, superaría a la del convencional.

PCEI/EC	Etileno								
	0,050	0,081	0,121	0,175	0,250	0,363	0,550	0,925	2,050
0,976	0,050	0,081	0,121	0,175	0,250	0,363	0,550	0,925	2,050
0,000	1,158	1,148	1,137	1,125	1,112	1,097	1,080	1,060	1,038
0,031	1,122	1,115	1,107	1,099	1,089	1,078	1,065	1,050	1,033
0,071	1,082	1,078	1,074	1,068	1,062	1,055	1,047	1,038	1,026
0,125	1,039	1,037	1,036	1,034	1,032	1,029	1,026	1,022	1,018
0,200	0,990	0,991	0,992	0,993	0,995	0,997	1,000	1,003	1,007
0,313	0,935	0,938	0,942	0,946	0,952	0,958	0,966	0,977	0,991
0,500	0,874	0,878	0,884	0,890	0,898	0,909	0,922	0,941	0,968
0,875	0,804	0,809	0,815	0,822	0,832	0,844	0,862	0,887	0,930
2,000	0,725	0,729	0,733	0,739	0,747	0,757	0,774	0,800	0,854

Tabla 5.26: Valores obtenidos del análisis del aspecto económico de los factores de ponderación del etileno.

Al contrario que pasa con el etileno, el ratio del butadieno apenas muestra variaciones con el cambio en los factores de ponderación, esto se puede deber a la gran diferencia que hay entre la ruta convencional y no convencional en lo que se refiere al resto de índices. Se puede comprobar que, desde el punto de vista económico, el butadieno basado en el etanol no supera a su alternativa petroquímica.

PCEI/EC	Butadieno								
	0,050	0,081	0,121	0,175	0,250	0,363	0,550	0,925	2,050
1,097	0,050	0,081	0,121	0,175	0,250	0,363	0,550	0,925	2,050
0,000	1,118	1,115	1,112	1,109	1,106	1,102	1,098	1,092	1,086
0,031	1,115	1,113	1,110	1,108	1,105	1,101	1,097	1,092	1,086
0,071	1,112	1,110	1,108	1,106	1,103	1,100	1,096	1,091	1,086
0,125	1,109	1,107	1,106	1,104	1,101	1,099	1,095	1,091	1,085
0,200	1,105	1,104	1,103	1,101	1,099	1,097	1,094	1,090	1,085
0,313	1,101	1,100	1,099	1,098	1,097	1,095	1,092	1,089	1,085
0,500	1,096	1,096	1,095	1,094	1,093	1,092	1,090	1,088	1,084
0,875	1,091	1,090	1,090	1,090	1,089	1,088	1,087	1,086	1,083
2,000	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,083	1,083	1,082

Tabla 5.27: Valores obtenidos del análisis del aspecto económico de los factores de ponderación del butadieno.

Por último, el butanol muestra como a medida que se le da mayor importancia al proceso en sí y a sus impactos económicos, menor será el ratio de sostenibilidad, a favor de la ruta basada en el etanol. En la tabla también se puede observar como no se tiende a los externos de los valores, sino que se puede encontrar un punto óptimo, maximizando el valor que se le da al factor de ponderación asociado al PCEI, mientras que el factor asociado al EC no debería de maximizarse. Esto se debe fundamentalmente, a que como se vio en el primer apartado del presente capítulo, el EC del butanol convencional es menor que el no convencional, mientras que con el PCEI es al revés (y la diferencia es mayor que en el primero). De esta manera se podría decir que el aumento de la importancia del factor económico provocaría que el butanol no convencional tuviese mejores valores de sostenibilidad, algo que no llegaría hasta darle a dicho factor una importancia de más del 80% en total.

PCEI/EC	Butanol								
	0,050	0,081	0,121	0,175	0,250	0,363	0,550	0,925	2,050
1,123	0,000	0,031	0,071	0,125	0,200	0,313	0,500	0,875	2,000
0,000	1,471	1,441	1,407	1,371	1,333	1,291	1,245	1,194	1,139
0,031	1,406	1,382	1,356	1,328	1,297	1,262	1,224	1,181	1,133
0,071	1,336	1,319	1,300	1,279	1,256	1,230	1,199	1,165	1,125
0,125	1,262	1,251	1,239	1,225	1,209	1,191	1,170	1,145	1,115
0,200	1,182	1,177	1,171	1,164	1,156	1,146	1,134	1,120	1,102
0,313	1,098	1,097	1,096	1,095	1,093	1,092	1,090	1,087	1,083
0,500	1,007	1,009	1,012	1,016	1,020	1,025	1,032	1,042	1,056
0,875	0,909	0,913	0,918	0,924	0,932	0,942	0,956	0,977	1,012
2,000	0,804	0,808	0,812	0,817	0,825	0,835	0,850	0,875	0,926

Tabla 5.28: Valores obtenidos del análisis del aspecto económico de los factores de ponderación del butanol.

5.5.2 Aspecto Ambiental

Al igual que en el caso anterior, se variará el valor de los factores de ponderación que más puedan afectar a este aspecto, siendo en este análisis, los factores EHSI y EIRM los que se variarán. Sin embargo, en este caso hay que destacar una variación adicional con respecto al análisis anterior, y es el hecho de que el índice EHSI se divide a su vez en tres subíndices que estudian cada una de las tres partes en que se divide el primero. Como en este análisis se le da mayor importancia al impacto ambiental, se modificará (únicamente para esta ocasión) el valor de las ponderaciones de cada uno de estos subíndices.

Actualmente el valor asociado a cada uno de esos subíndices en la suma final de los mismo es igual para los tres, sin embargo, para el estudio del aspecto ambiental, se aumentará el valor del factor ambiental hasta el 80% (dejando los otros dos al 10% cada uno de ellos). Con esto se tendrán más en cuenta los valores usados para evaluar el impacto ambiental de cada uno de los compuestos intervinientes en las respectivas rutas.

Con las variaciones explicadas anteriormente se obtienen los resultados de las tablas de abajo. Como se puede observar, y tal y como se vio en anteriores apartados, en aquellos productos en los que el índice EHSI era mayor en la ruta convencional que en la no convencional, las tonalidades verdes (menores valores del ratio) coinciden con menores valores de los factores de ponderación relacionados con los índices relacionados con el impacto ambiental.

En el etileno se puede ver como el dar menor importancia al factor ambiental, favorecería a la ruta no convencional, por lo que a partir de adjudicarle una importancia del 50% del valor de ponderación, se podría producir el cambio de un valor superior a 1, a uno inferior.

<i>EHSI/EIRM</i>	<u>Etileno</u>								
0,946	0,061	0,106	0,164	0,242	0,350	0,513	0,783	1,325	2,950
0,011	0,872	0,884	0,898	0,913	0,931	0,951	0,976	1,006	1,042
0,056	0,891	0,901	0,913	0,926	0,942	0,961	0,983	1,010	1,044
0,114	0,912	0,921	0,931	0,942	0,956	0,972	0,992	1,016	1,047
0,192	0,937	0,944	0,952	0,961	0,973	0,986	1,003	1,024	1,051
0,300	0,966	0,971	0,977	0,984	0,993	1,003	1,016	1,033	1,056
0,463	1,001	1,005	1,008	1,013	1,019	1,025	1,034	1,046	1,063
0,733	1,044	1,046	1,047	1,049	1,052	1,055	1,059	1,065	1,073
1,275	1,098	1,098	1,097	1,097	1,096	1,096	1,095	1,094	1,091
2,900	1,166	1,165	1,164	1,162	1,160	1,157	1,152	1,144	1,129

Tabla 5.29: Valores obtenidos del análisis del aspecto ambiental de los factores de ponderación del etileno.

En el butadieno es donde se puede ver como la ruta no convencional aparece más sostenible si se le da mayores valores al factor de ponderación del EHSI, no siendo así con el factor del EIRM. En general el butadieno basado en el bioetanol aparece como una alternativa que causa menor impacto ambiental que la correspondiente ruta petroquímica con la que se compara.

<i>EHSI/EIRM</i>	<u>Butadieno</u>								
1,035	0,061	0,106	0,164	0,242	0,350	0,513	0,783	1,325	2,950
0,011	1,056	1,059	1,062	1,066	1,070	1,075	1,081	1,088	1,097
0,056	1,044	1,047	1,051	1,056	1,061	1,067	1,074	1,083	1,094
0,114	1,031	1,035	1,039	1,045	1,050	1,058	1,066	1,077	1,090
0,192	1,017	1,021	1,026	1,031	1,038	1,046	1,056	1,069	1,085
0,300	1,001	1,005	1,010	1,016	1,023	1,032	1,044	1,059	1,079
0,463	0,982	0,986	0,992	0,998	1,006	1,015	1,028	1,045	1,070
0,733	0,961	0,965	0,970	0,976	0,984	0,994	1,007	1,027	1,057
1,275	0,936	0,939	0,944	0,949	0,956	0,966	0,979	1,000	1,035
2,900	0,907	0,909	0,912	0,915	0,920	0,927	0,938	0,955	0,992

Tabla 5.30: Valores obtenidos del análisis del aspecto ambiental de los factores de ponderación del butadieno.

El butanol en este caso al igual que el etileno, también sería preferible producirlo mediante la ruta convencional, si en lo que se centra el análisis es el impacto ambiental. Sin embargo, en este caso las variaciones son mayores, ya que las diferencias entre los índices de las rutas “bio” y “petro” del butanol son bastante importantes.

<i>EHSI/EIRM</i>	<u>Butanol</u>								
1,123	0,061	0,106	0,164	0,242	0,350	0,513	0,783	1,325	2,950
0,011	0,969	0,978	0,987	0,999	1,011	1,026	1,044	1,064	1,089
0,056	1,021	1,027	1,033	1,040	1,048	1,058	1,069	1,083	1,100
0,114	1,085	1,087	1,089	1,092	1,095	1,098	1,102	1,107	1,113
0,192	1,167	1,165	1,162	1,159	1,155	1,150	1,145	1,139	1,131
0,300	1,276	1,267	1,258	1,248	1,235	1,220	1,203	1,181	1,155
0,463	1,425	1,410	1,392	1,372	1,348	1,320	1,286	1,244	1,190
0,733	1,643	1,619	1,591	1,558	1,520	1,473	1,415	1,342	1,248
1,275	1,995	1,960	1,918	1,869	1,809	1,736	1,643	1,522	1,357
2,900	2,654	2,609	2,555	2,489	2,406	2,298	2,154	1,951	1,643

Tabla 5.31: Valores obtenidos del análisis del aspecto ambiental de los factores de ponderación del butanol.

5.5.3 Aspecto Social

Como ya se describió anteriormente, en este caso se ha decidido variar los valores de los factores de peso EHSI y RA. Sin embargo, y al igual que en el caso anterior, este último se modificará internamente (solo para este análisis en particular), de tal manera que la parte social sea la que más predomine dentro del propio índice.

Por lo expuesto en el párrafo anterior, se modificarán los valores de los factores de ponderación para la suma de los subíndices del EHSI, pasando el valor del factor de peso ambiental al 20%, y los otros dos al 40% cada uno de ellos.

La tabla 5.32 es un claro ejemplo en la que se puede ver como uno de los índices cuyo factor se va a cambiar, es menos favorable para la ruta convencional, mientras que el otro no. En el caso del etileno, el EIRM al ser mayor en la ruta “bio” que en la “petro”, hace que aumentar la importancia de su factor de ponderación, aumente el valor final del ratio. El variar la importancia del RA o del EIRM va a provocar que el ratio de sostenibilidad para la producción de este producto sea superior o inferior a 1.

RA/EHSI	Etileno								
0,980	0,067	0,119	0,186	0,275	0,400	0,588	0,900	1,525	3,400
0,017	0,942	0,972	1,006	1,048	1,099	1,162	1,244	1,354	1,508
0,069	0,940	0,967	1,000	1,040	1,089	1,150	1,231	1,340	1,497
0,136	0,937	0,962	0,993	1,031	1,077	1,136	1,215	1,323	1,482
0,225	0,933	0,957	0,985	1,020	1,064	1,120	1,196	1,302	1,464
0,350	0,930	0,951	0,976	1,008	1,048	1,101	1,173	1,277	1,441
0,538	0,925	0,944	0,966	0,994	1,030	1,077	1,144	1,244	1,410
0,850	0,921	0,935	0,954	0,977	1,007	1,048	1,108	1,200	1,365
1,475	0,915	0,926	0,939	0,957	0,980	1,012	1,060	1,139	1,295
3,350	0,908	0,914	0,922	0,932	0,945	0,964	0,995	1,049	1,172

Tabla 5.32: Valores obtenidos del análisis del aspecto social de los factores de ponderación del etileno.

En el caso del butadieno se produce un caso diferente al que se vio en el análisis de impacto ambiental, de esta manera, el proceso convencional para la producción de butadieno aparece más interesante que su correspondiente ruta no convencional, si el interés se centrara en el impacto social de las distintas rutas. Está claro que este resultado dependerá de los valores que se les dé a los factores de ponderación de los propios subíndices dentro del EHSI, además de elegir una u otra categorías dentro de los mismos. Sin embargo, y al igual que el etileno, parece que la ruta basada en el etanol tiene más posibilidades de futuro en el mercado global.

RA/EHSI	Butadieno								
1,105	0,067	0,119	0,186	0,275	0,400	0,588	0,900	1,525	3,400
0,017	1,101	1,115	1,131	1,149	1,171	1,197	1,229	1,270	1,321
0,069	1,091	1,104	1,120	1,138	1,159	1,186	1,219	1,260	1,315
0,136	1,079	1,092	1,107	1,124	1,146	1,172	1,206	1,249	1,307
0,225	1,066	1,078	1,092	1,109	1,130	1,157	1,190	1,235	1,298
0,350	1,051	1,062	1,075	1,092	1,112	1,138	1,171	1,218	1,285
0,538	1,034	1,044	1,056	1,071	1,090	1,115	1,148	1,195	1,267
0,850	1,014	1,023	1,034	1,047	1,064	1,086	1,117	1,164	1,241
1,475	0,992	0,999	1,007	1,017	1,031	1,050	1,077	1,120	1,199
3,350	0,966	0,970	0,975	0,981	0,990	1,002	1,020	1,053	1,123

Tabla 5.33: Valores obtenidos del análisis del aspecto social de los factores de ponderación del butadieno.

En el caso del butanol, tal y como se reparten los valores de los resultados se puede ver como en ninguno de los índices cuyos factores se modifica, el butanol no convencional saldría ganando (en lo referente a términos de sostenibilidad) con respecto a su correspondiente ruta convencional. De esta manera se puede ver como al

dar más importancia al factor social, menor valor tendrá la ruta basada en el etanol.

RA/EHSI	Butanol								
1,123	0,067	0,119	0,186	0,275	0,400	0,588	0,900	1,525	3,400
0,017	1,028	1,081	1,147	1,231	1,341	1,492	1,713	2,065	2,717
0,069	1,040	1,090	1,152	1,232	1,336	1,481	1,693	2,035	2,677
0,136	1,053	1,100	1,158	1,232	1,331	1,467	1,669	1,998	2,629
0,225	1,068	1,111	1,165	1,233	1,325	1,452	1,642	1,955	2,570
0,350	1,086	1,124	1,173	1,235	1,317	1,433	1,608	1,902	2,495
0,538	1,107	1,140	1,182	1,236	1,308	1,411	1,568	1,835	2,397
0,850	1,132	1,159	1,193	1,237	1,298	1,384	1,517	1,750	2,264
1,475	1,161	1,181	1,206	1,239	1,284	1,349	1,452	1,637	2,073
3,350	1,198	1,209	1,223	1,242	1,267	1,305	1,366	1,480	1,775

Tabla 5.34: Valores obtenidos del análisis del aspecto social de los factores de ponderación del butanol.

5.6 Comparación Resultados obtenidos con Estudios Previos

Los resultados obtenidos se podrían comparar también, en cierta medida, con los obtenidos por Patel et al. [50] años anteriores a los estudios actuales. Esto podría servir como punto de referencia para valorar cuán de fiables son los resultados obtenidos, ya que la metodología usada parte de la base que establecieron estos autores para la comparación de sostenibilidad de varias rutas químicas, analizando por parejas las rutas convencionales y no convencionales.

Los resultados obtenidos por estos autores para el butanol y el butadieno (ver figura 5.19) muestran como para estos productos (y con los valores de los factores de ponderación de la tabla 3.4), los resultados de los ratios de sostenibilidad son mayores que uno, apareciendo por tanto, la ruta convencional como la más sostenible. Estos autores dividen los resultados obtenidos en actuales y futuros, variando los parámetros que consideraron oportunos para presuponer una situación futura, que en la mayoría de los casos hacen que los ratios o resultados bajen para todas las parejas que se comparan.

En lo que se refiere al butadieno los resultados obtenidos muestran como en la fecha en la que se realizó el estudio el ratio era algo superior a uno, sin embargo, las perspectivas de futuro hacen que este índice bajara de ese valor. En sus artículos se hacía referencia a una mejora futura del PCEI, debido al mejor rendimiento del proceso y a la menor producción de subproductos, que encarecen la separación del producto principal, aumentando el impacto de este tanto económica como ambientalmente. El resultado obtenido con la actual herramienta muestra un valor un poco superior al obtenido por Patel, sin embargo, hay que destacar que entra dentro del rango de incertidumbre que marcó dichos autores en sus estudios. Además, hay que añadir, que la mayoría de los índices se asemejan a los obtenidos por ellos, salvo en el caso del EHSI que, para los valores y corrientes utilizadas en el actual trabajo, este índice es mayor en el caso del etanol. Esto es algo que tanto Patel como en este trabajo se quiere remarcar, y es el hecho de la necesidad de reducir la peligrosidad del proceso, ya que como se sabe el butadieno es un producto con un alto impacto en la seguridad y la salud, siendo un factor importante reducir el número y la cantidad de productos con alto riesgos dentro de este proceso. De esta manera la variación de los factores de ponderación y las posibles mejoras del proceso hacen que se tengan bastantes posibilidades de mejora y, por tanto, la ruta del butadieno aparezca como una importante alternativa sostenible para el futuro.

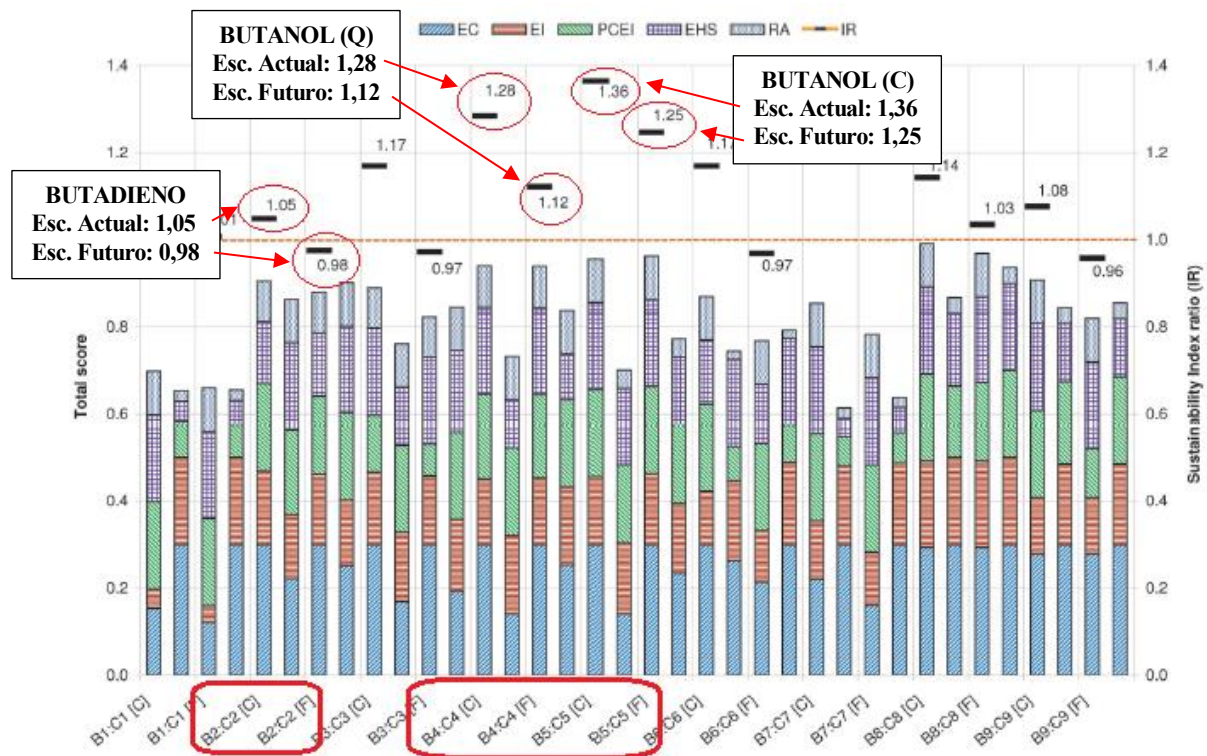


Figura 5.19: Gráfica con los resultados obtenidos por Patel et al. en sus estudios sobre sostenibilidad de rutas químicas. Fuente: Early-Stage Comparative... [50]

En la gráfica superior se han resaltado los valores obtenidos para la ruta convencional y basada en el etanol, tanto para el butadieno ($B2:C2$), como para el butanol ($B4:C4$ y $B5:C5$). En el caso del butanol se estudió desde el punto de vista de su uso futuro como combustible ($B5:C5$), o como intermedio en la industria química ($B4:C4$). Además de esto también se hace una distinción entre la situación actual ($[C]$) y en un escenario futuro ($[F]$).

En los dos casos de estudio del butanol (como combustible y como materia prima para la industria química), la alternativa convencional aparece como la más sostenible, incluso evaluando posibles escenarios futuros. Sin embargo, la importante disminución de los ratios en escenarios futuros y los resultados obtenidos en este proyecto con respecto a la tendencia del EC, hacen posible creer que, desde el punto de vista económico, el butanol no convencional podría ser interesante a nivel industrial con respecto al convencional. Sin embargo, haría falta aún mucha investigación pendiente por realizar para mejorar y optimizar el proceso convencional. Los análisis llevados a cabo por la herramienta muestran un resultado similar a los encontrados por Patel et al. para el butanol de uso químico ($B4:C4$), y por lo tanto llevan a una conclusión muy parecida, que es la búsqueda de un mejor rendimiento y conversión dentro del proceso, que se define con el estudio de nuevos catalizadores para la reacción, que en el caso de los estudios pasados, también afectaba de manera importante al EC y EHSI, ya que la pérdida de catalizador suponía un importante impacto económico y ambiental.

En lo que se refiere al etileno, no hay constancia de estudios específicos de comparación de la sostenibilidad en sus fases de desarrollo con respecto a su ruta convencional, lo que se puede deber a que pueden ser estudios más antiguos, en los que este tipo de análisis aún no estaba muy desarrollado. Hay que destacar que el etileno vía etanol es el proceso, basado en esta materia prima, que más implantado está industrialmente, de ahí que pueda explicarse el porqué estos autores no lo incluyeron en sus estudios (ya que no era un proceso en vías de “desarrollo”).

6 CONCLUSIONES

Este proyecto ha tenido varios objetivos o metas cuyo fin último era el desarrollo de una herramienta para la comparación y evaluación cuantitativa de la sostenibilidad de un proceso químico en desarrollo, y aplicar dicha herramienta a un caso práctico. Las conclusiones sobre cada una de ellas se describen de manera resumida en los siguientes apartados.

Para exponer las conclusiones a las que se ha llegado en relación con ambos objetivos, se han decidido diferenciarlas en dos partes, una primera parte dedicada a las conclusiones teóricas, que hacen referencia a las conclusiones que se han ido sacando durante el desarrollo de la herramienta, y el uso de las metodologías utilizadas para la misma. Una segunda parte que trata sobre los resultados obtenidos del uso de la herramienta en los casos prácticos propuestos para tal fin.

6.1 Conclusiones Teóricas

6.1.1 Concepto de Sostenibilidad

Lo primero que cabría destacar es la propia definición de sostenibilidad, la cual es necesaria entender antes de llevar a cabo cualquier intento de herramienta. Tras lo visto en todo el proyecto se puede llegar a la conclusión de que la sostenibilidad es un concepto que engloba tres ámbitos o aspectos: Ambiental, social y económico. Cuanto más se cumpla con los tres aspectos a la vez, más sostenible será un proceso.

Sin embargo, y pese a lo referido anteriormente, los autores no dejan claro si esa importancia debería de repartirse de igual manera entre los tres. Está claro que cualquier proceso industrial debería de buscar un beneficio económico, a la par de que ser respetuoso con el medio ambiente, y que no implique un problema de seguridad para las personas. Esto a menudo choca en la vida real, y por tanto se le tiende a dar un mayor valor al factor económico. Sin embargo, esto último está cambiando en las últimas décadas, y tal y como se podría observar de la definición que los autores de anteriores estudios dan a la sostenibilidad, esta es un término que engloba cada vez más al medio ambiente y la seguridad de las personas, enfocando el aspecto económico a la obtención de una materia prima abundante y que no provoque problemas de abastecimiento de cara al futuro.

Por tanto se podría decir, que tras mucha búsqueda de información y comparación, la sostenibilidad es un concepto que engloba tres aspectos (económico, ambiental y social), pero que a la hora de la verdad siempre se le tiende a dar una mayor importancia al factor económico.

6.1.2 Metodologías

Con la idea expuesta anteriormente se ha podido ver de la bibliografía como este campo de estudio es muy amplio y abarca numerosas metodologías, que no solo se diferencian por los datos utilizados, sino en la etapa en la que se utilizan para evaluar un determinado proceso. De la tendencia de los últimos estudios se puede ver como se han ido evolucionando de unas primeras metodologías que únicamente buscaban la definición de la sostenibilidad mediante diversos indicadores o aspectos del proceso, la mayoría de ellos de carácter cualitativo, hasta el desarrollo de programas informáticos que permitan la evaluación de los impactos de los procesos en los tres aspectos en que se divide la sostenibilidad, enfocando una parte de su interés en el análisis del ciclo de vida. Sin embargo, una pequeña tendencia se dedicó al estudio comparativo de rutas en fases tempranas de desarrollo, proponiendo esto como método para el ahorro y la mejor inversión en procesos que tienen un futuro incierto.

El estudio de las metodologías de Patel y Sugiyama muestra un importante intento de conseguir una mayor importancia del factor cuantitativo frente al cualitativo, algo que habría que destacar y cuyo análisis ha llevado a las siguientes conclusiones acerca de la metodología empleada. A favor de la metodología se puede decir:

- ✓ Paso del método cualitativo al cuantitativo. Esto es algo que ayuda enormemente a analizar los procesos y ver donde podrían estar sus puntos críticos o de mejora.
- ✓ Se abarcan los tres aspectos de la sostenibilidad, los cuales pueden ser estudiados desde diferentes

puntos de vista (gracias a los factores de ponderación).

- ✓ Se trata de una metodología muy modificable y adaptable a los estudios que se quieran llevar a cabo, que se puede aplicar de manera general tanto a procesos con un solo producto como multiproducto.
- ✓ Metodología general que trata de ser aplicable a todos los procesos en etapas en las que la información disponible es escasa (etapas tempranas de desarrollo).

Pero también se han podido encontrar puntos en contra de la metodología:

- Necesidad de una gran cantidad de datos. Esto se hace especialmente tedioso en el caso de procesos que posean más de diez sustancias a destacar en su proceso. Con tanta información a buscar, y a menudo de diferentes fuentes, hace que el factor de incertidumbre se incremente, ampliando el rango de error que se podría cometer.
- Gran dependencia de la importancia relativa de los índices. Esto hace referencia a la gran influencia que tienen los factores de ponderación a la hora del cálculo de los resultados, y que pueden hacer llegar a conclusiones erróneas si no se definen correctamente.
- Metodología muy enfocada al descarte de procesos entre un gran número de alternativas, sin llegar a dar una respuesta única y definitiva, sino que esta dependerá del aspecto de la sostenibilidad al que se le de mayor importancia.

Todo esto lleva a la conclusión de que aún hay bastante margen para la mejora de las metodologías empleadas para la comparación de los procesos químicos, las cuales deberían de ir enfocadas a su uso en etapas tempranas de desarrollo de nuevas rutas, con el fin de ahorrar grandes inversiones de dinero, sin tener alguna certeza de que dicho proceso tiene oportunidades de ser más sostenible que los que actualmente se tienen implantados. Para ello convendría definir de mejor manera como se calculan cada uno de los aspectos a evaluar en la sostenibilidad, además de definir los parámetros necesarios y su valor correspondiente en cada una de las rutas estudiadas, evitando en la medida de lo posible las subjetividades de algunos índices, y dependiendo principalmente de valores cuantitativos obtenidos de la experiencia y de las pruebas en plantas piloto y laboratorios.

6.2 Conclusiones Prácticas

Tras el análisis de la teoría y la ejecución de la herramienta, y al aplicarse al caso práctico de tres rutas de producción de productos químicos diferentes (etileno, butadieno y n-butanol) a partir de bioetanol, se obtuvieron de estas unos resultados que llevan a las siguientes conclusiones.

6.2.1 Procesos Seleccionados para Estudio

Los productos seleccionados para el caso práctico han sido buenos ejemplos para la herramienta ya que se dispone de bastante información sobre los procesos de producción, y también porque representan los tres, un ejemplo de producto principal en el mercado químico y además:

- ✓ Cada uno de ellos (refiriéndose a la ruta basada en el bioetanol), representa un estadio diferente en las etapas o desarrollo de nuevos procesos.
- ✓ Se pueden encontrar ejemplos de estudios de sostenibilidad previos al realizado con esta herramienta.
- ✓ La comparación entre rutas “bio” y “petro” ha permitido aplicar la herramienta a casos en donde se trabaja con gran cantidad de subproductos (en el caso de las rutas convencionales) y a otros casos en los que el proceso da como resultado a un único producto (como se puede ver de aquellos basados en el etanol).

Lo último habría que destacar es que el hecho de usar esta herramienta en fases tempranas de desarrollo de los procesos, provoca que la información que se tiene disponible de ellos sea a veces escasa.

6.2.2 Herramienta para la Comparación de Sostenibilidad

La herramienta diseñada para el análisis de las rutas seleccionadas ha permitido realizar un gran trabajo de

investigación y el hecho de haber usado la metodología anteriormente comentada y un software relativamente fácil de usar han hecho que:

- ✓ Permite calcular una medida de la sostenibilidad de los diferentes procesos totalmente justificable y defendible, además de ser mayormente cuantitativa.
- ✓ Herramienta abierta, fácil de manejar y modificar y que permite ver los cálculos realizados hasta el más bajo nivel y modificarlos en consecuencia, o refrescarlos.
- ✓ Software de uso masivo, sin altos costes de mantenimiento ni de adquisición. Aunque habría que destacar que alguno de los datos obtenidos para el cálculo de los resultados implica el uso de ciertas bases de datos.
- ✓ Fácil de replicar a otros procesos, dejando aparte la tediosidad de la búsqueda de los parámetros.
- ✓ Esta pensada (y probada con alto grado de utilidad) para procesos muy emergentes, que mediante su uso permite obtener conclusiones preliminares sobre los procesos que pueden permitir ahorrar esfuerzos de desarrollo en balde o inversiones económicas.
- ✓ Es modulable a la percepción de lo que es la sostenibilidad, y se puede enfocar según se desee darle mayor relevancia al aspecto económico o de mercado, al medio ambiental o al social.
- ✓ La herramienta está orientada a la comparación de rutas convencionales con sus correspondientes alternativas no convencionales, sin embargo, puede ser modificada con facilidad para comparar varios procesos (más de dos) entre sí.
- ✓ La herramienta permite la comparación de rutas para la obtención de distintos productos, que parten de la misma materia prima, y permite saber en que aspecto debe mejorar cada ruta.

6.2.3 Comparación de la Sostenibilidad

En general los procesos convencionales superan en términos de sostenibilidad a los no convencionales, principalmente en términos económicos, y sorprendentemente, también en términos de seguridad. Sin embargo, se puede observar que estos resultados pueden variar no solo con la importancia de uno u otro aspecto dentro de la sostenibilidad, sino también con los años. En la herramienta se ha podido destacar como simplemente con la variación en los precios de las materias primas y los productos, se pueden obtener resultados opuestos.

A pesar de tener una gran variedad de resultados y conclusiones a las que poder llegar, se han podido llegar a una serie de conclusiones con motivo de los análisis de sensibilidad de las diferentes variables que la herramienta ofrecía:

- ✓ En lo referente a los resultados generales, se podría decir que aquellos procesos que más implantados se encuentran en la industria, es decir, los convencionales, muestran mejores valores para los índices de sostenibilidad, destacando los asociados al proceso (PCEI) y al ambiental y de seguridad (EHSI), este último debido al reparto del impacto entre los productos obtenidos.
- ✓ Entre los productos estudiados, se puede ver como el etileno convencional es el que mejores valores de sostenibilidad posee.
- ✓ El punto anterior hace que el etileno no convencional no siempre aparezca como la mejor opción comparado con el petroquímico, sin embargo, si se compara con los otros procesos basados en el bioetanol, se puede ver como esta ruta para producir este producto es la más prometedora desde el punto de vista de la sostenibilidad. Esto hace llegar a la conclusión de que los resultados a los que se puede llegar dependen de con quién se comparen unas rutas y otras.
- ✓ Los precios han influido de manera fundamental en la mayoría de los resultados obtenidos en los análisis de sensibilidad, por lo que se podría decir que el factor económico es el más predominante en este estudio, y en la metodología en general.
- ✓ Si se comparan los procesos convencionales y no convencionales la herramienta permite destacar aquellos puntos que deberían de mejorarse en cada una de estas rutas, como los valores del CED para las rutas basadas en el etanol, así como la conversión para el butanol (que disminuiría en gran medida

las corrientes con las que se trabaja) y la selectividad en el butadieno (que provocaría un menor número de compuestos secundarios).

- ✓ El análisis de los factores de ponderación muestra como dependiendo del valor que se le de a cada aspecto en que se divide la sostenibilidad, así variarán los resultados obtenidos.

Como conclusión final se podría decir que el etileno procedente de etanol es la ruta no convencional más prometedora en comparación con el resto de las rutas “bio” y con su respectiva ruta convencional. En el caso de las rutas no convencionales para el butadieno y el butanol, se podría decir que la segunda tiene mejores valores de sostenibilidad que la primera, sin embargo, si los comparamos con sus respectivos procesos convencionales, el butadieno saldría ganando. Dado que la intención final de estos procesos es sustituir a los que actualmente existen, y que se basan en materias primas fósiles, la opción del butadieno debería de estudiarse con bastante más detalle.

6.3 Propuestas de Mejora

En este último apartado, y al hilo de las conclusiones a las que se ha llegado tras la finalización de este proyecto, se ha decidido dar unas pautas o recomendaciones de mejora de la herramienta, en vista de posibles aplicaciones en el futuro, como herramienta para el apoyo a la hora de la toma de decisiones en cuanto a comparación de sostenibilidades entre diferentes rutas químicas.

6.3.1 Mejoras de la Metodología

Con el uso de la herramienta y el estudio de los resultados se ha podido comprobar algunas deficiencias a la hora de tratar los datos en algunos de los índices, y que los autores de anteriores estudios no dejan claro cómo se deberían usar de manera correcta los mismos. Los principales puntos de mejora que se han detectado serían en los índices:

- ✓ EC: No se tiene en cuenta la posible inversión que se debería acometer para llevar a cabo la implantación del proceso, sin embargo, habría que destacar que la herramienta está pensada para evaluación en etapas tempranas de desarrollo, liberando de la necesidad de disponer de datos muy detallados sobre el proceso. Pero habría que destacar que desde el punto de vista económico, es importante este factor, que puede hacer a unas tecnologías más sostenibles que otras, a igualdad de condiciones.
- ✓ EIRM: Este parámetro requiere de un estudio más detallado del que actualmente se le aplica, ya que se basa en datos que derivan del ACV, no siendo del todo exacta la aproximación que se hace al mismo mediante los valores del CED y GHG, y teniendo el ACV (según la ISO14040) numerosos parámetros adicionales como lo son la contaminación del agua, el agotamiento de recursos fósiles, etc. y que se ignoran en mayor o menor medida en este proyecto.
- ✓ PCEI: En este índice se echa en falta algún parámetro que permita la evaluación de la mayor dificultad en la separación de los compuestos (aparte de la concentración o el número de productos), ya que el hecho de tener azeótropos hace que la separación sea más costosa que incluso si se tuvieran que separar varias sustancias, pero que no presentasen ningún azeótropo. De esta manera convendría quizás tener en cuenta parámetros como coeficientes de separación, en vez de puntos de ebullición, y destacar el hecho de tener o no azeótropos.
- ✓ EHSI: Este índice implica el uso de una gran cantidad de datos, que hace que sea un valor que pueda variar mucho atendiendo al detalle y grado de exactitud de esos datos. Los autores de estudios anteriores dieron unas pautas para el valor que se le debería dar a cada parámetro o magnitud, y cuáles se deberían de usar para el cálculo de cada uno de los subíndices. Sin embargo, hay ciertos parámetros que no son fáciles de obtener o que no están estimados para todas las sustancias con las que se trabaja, por eso se recomienda adaptar los parámetros a usar con la información que se dispone de las sustancias. Además de esto habría que destacar que en el subíndice de salud no se está teniendo en cuenta los valores absolutos de las magnitudes de peligrosidad, y se está reflejando en función de su concentración. Habría que evaluar con más detalle si el trabajar con un compuesto supone un limitante a pesar de su baja concentración.

Además de lo comentado anteriormente, en todos los subíndices (dentro del EHSI) que se evalúen, se debería comprobar la correlación entre las magnitudes de las subcategorías que se vayan a utilizar en su evaluación, para evitar grandes diferencias en cuanto a los valores alcanzados. Esto se nota en alguno de los subíndices en los cuales el valor que adquiere puede variar en función de la magnitud escogida para obtener su valor final.

- ✓ RA: Este índice es bastante subjetivo y puede mejorarse desde distintos puntos de vista, atendiendo a los pareceres del autor que realice el estudio. En este caso se propone un cambio en los aspectos a evaluar a nivel de riesgos de mercado: por ejemplo, facilidades en el transporte y legislación ambiental. Estos factores son de vital importancia y deberían de tenerse en cuenta para ver las facilidades de trabajar con una u otra materia prima o producto. Otro factor importante, y muy destacable dependiendo de la región en la que se implante el proceso, es la posibilidad de efectos positivos en la misma como lo es la creación de puestos de trabajo y el aumento de la riqueza. Estos aspectos son difíciles de evaluar, pero que darían más riqueza al estudio del factor social de la herramienta.

Todas estas conclusiones son propuestas de mejora que deberían de estudiarse si son posibles para su inserción en la propia herramienta, y que no afecten negativamente a los resultados obtenidos.

6.3.2 Mejoras de la Herramienta

De la elaboración de la herramienta, y la realización de los diferentes análisis y su posterior comparación con resultados obtenidos en estudios anteriores, se ha podido llegar a la conclusión de que se podrían llevar a cabo algunas mejoras en la herramienta. Estas mejoras no son tanto a nivel de metodología, sino más bien, referidos al formato en que se presentan los resultados y las posibilidades que la herramienta tiene para el análisis de dichos resultados.

Con la colaboración necesaria entre diferentes disciplinas, ingeniarías químicas y de la información, se podría construir una herramienta que pudiera ofrecer los resultados necesarios para llevar a cabo los análisis de sensibilidad entre dos o más rutas químicas, dentro de una herramienta sencilla e intuitiva, en la que no hubiera que dedicarle demasiado tiempo a la inserción de los datos necesarios, sino al propio análisis en sí.

6.3.2.1 Diseño de Macros

Una importante mejora sería la automatización en la creación de las tablas asociadas a cada uno de los índices que se quieren evaluar. Para ello sería necesario crear una nueva ventana dentro de la herramienta en la que se permitiesen insertar:

- ✓ Numero de rutas a evaluar (organizadas por parejas)
- ✓ Numero de sustancias químicas con las que se trabajaría en cada ruta, separados en los seis grupos que se tienen en las tablas de entrada de datos: Materia prima, impurezas, productos, subproductos, residuos y recirculación.
- ✓ Años en los que se dividirá el análisis de los precios.

Con estos tres parámetros y dejando definidos el resto de los parámetros de comparación y análisis, resultaría más cómodo y personalizado para el usuario que utilizará la herramienta. Sin embargo, dada la gran cantidad de variables y datos con los que se trabaja, este diseño requeriría de expertos en la programación y el desarrollo de softwares.

6.3.2.2 Base de Datos

Por otro lado, se comentó en las conclusiones la dificultad encontrada en la búsqueda de una información completa para rellenar todos aquellos aspectos que se están teniendo en cuenta en esta herramienta. Entre ellos encontramos las propiedades de seguridad y salud de los compuestos, así como su precio aproximado de mercado. El uso de la herramienta queda muy limitado al acceso a buenas fuentes de información de cada una de las sustancias con las que se trabajaría en cada una de las rutas evaluadas. Esto hace fundamental el desarrollo con el tiempo de una base de datos común a la que pueda accederse desde la herramienta, para así al localizar la sustancia determinada se rellenasen todos aquellos campos que de ella se solicitan en la

herramienta.

6.3.2.3 Análisis de Sensibilidad

Por último, se quiere hacer una pequeña reflexión para la mejora en cuanto al formato y a la forma en que se presentan los resultados, los cuales en un primer momento no están diseñados para facilitar un análisis de sensibilidad completo. Se han tenido que crear varios formatos o modelos de herramienta para cada uno de los estudios que se realizaron en el capítulo 5 de este proyecto. Esto hace que, de cara a un uso más extendido de la herramienta, se requeriría de un importante conocimiento de esta para su uso. Por lo que un punto de mejora de esta es la mejora en el análisis y obtención de los resultados, permitiendo que en las diferentes ventanas que permite tener el software Excel, se dedicase cada una de ellas a la variación de aquellas variables fundamentales para el estudio de las diferentes alternativas o posibilidades que se podrían obtener en los resultados.

Otra posible mejora es con relación a la toma de decisiones y suposiciones en la herramienta, algo que es de vital importancia, ya que afecta en mayor o menor medida en el resultado obtenido con la misma. Por lo tanto, convendría crear una metodología que permita definir de mejor manera como se tienen que elegir dichas variables de entrada. Un buen ejemplo para llevar a cabo esto ya se destacó en anteriores capítulos, y es el análisis de posibilidades e incertidumbre, como puede ser el análisis de Montecarlo. Este análisis no debe de usarse como forma fundamental para la selección de variables, pero puede ayudar en la toma de decisiones y despejar incógnitas a la hora de seleccionar las variables de entrada a la herramienta.

7 REFERENCIAS

- [1] W. A. Salas-Zapata & L. A. Ríos-Osorio, «Ciencia de la sostenibilidad, sus características metodológicas y alcances en procesos de toma de decisiones,» *Revista de Investigación Agraria y Ambiental UNAD*, vol. 4, pp. 101-112, 2013.
- [2] M. Luffiego García, «La evolución del concepto de sostenibilidad y su introducción en la enseñanza,» *Historia y Epistemología de las Ciencias*, nº 18, pp. 473-486, 2000.
- [3] G. Sánchez Fernández, «Análisis De La Sostenibilidad Agraria Mediante Indicadores Sintéticos : Aplicación Empírica para Sistemas Agrarios,» Universidad Politécnica de Madrid.
- [4] W. A. Salas-Zapata, L. A. Ríos-Osorio y & J. A. Del. Castillo, «Bases conceptuales para una clasificación de los sistemas socioecológicos de la investigación en sostenibilidad,» *Revista Lasallista de Investigación*, nº 8, p. 136–142, 2011.
- [5] L. Ríos-Osorio, I. Cruz-Barreiro & C. Welsh-Rodrig, «Chapter 2: The concept of sustainable development from an ecosystem perspective: history, evolution, and epistemology,» de *Ecological Dimensions for Sustainable Socio Economic Development*, Southampton, Boston, Wit Press, 2013, pp. 29-46.
- [6] Luisa Cecilia Rodríguez Guerra y Leonardo Alberto Ríos-Osorio, «Evaluación de Sostenibilidad con Metodología GRI,» 2016. [En línea]. Available: <http://dx.doi.org/10.15665/rde.v14i2.659>. [Último acceso: 2018].
- [7] Ramon Mestres, «Química Sostenible: Naturaleza, fines y ámbito,» *Educ. quím.*, vol. 24, pp. 103-112, 2013.
- [8] José R. Ochoa-Gómez, «Industria Química basada en Biomasa: Implicaciones Tecnológicas,» LEIA: Centro de Desarrollo Tecnológico, 2007.
- [9] Jacobo Hernández Espinosa, «etsEQ,» Abril 2006. [En línea]. Available: www.etsq.urv.es/web/downloads/industria/Reflexiones%20%20Petroquimica011.pdf. [Último acceso: Octubre 2018].
- [10] Lipeng Wu, Takahiko Moteki, Amit A. Gokhale, David W. Flaherty y F. Dean Toste, «Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond,» *Chem*, vol. 1, p. 32–58, 2016.
- [11] Belén García Sánchez, «Impacto Ambiental en la Producción de Bioetanol,» Trabajo de Fin de Grado en Ing. Química, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2015.
- [12] Antonio López Paneque, *Producción Industrial de Bioetanol: Comparativa y Análisis Técnico-Económico*, Sevilla: Universidad de Sevilla; Escuela Superior de Ingenieros, 2015.
- [13] Ramon Moreno Sanabria, *Herramienta para la comparación técnico-económica de las diferentes vías de producción de bioproductos a partir de bioetanol.*, Sevilla: Universidad de Sevilla (Trabajos de Fin

- de Grado), 2016.
- [14] IHS Markit, «Ethylene, Chemical Economics Handbook,» Mayo 2017. [En línea]. [Último acceso: Octubre 2018].
- [15] Francisco José Calvo Ganfornina, «Ingeniería básica de una planta de producción de etileno a partir de etanol de maíz,» Dep. de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2015.
- [16] Eunjung Joo, Sunwon Park y Moonyong Lee, «Modeling of industrial naphtha cracking furnaces,» *IFAC Proceedings Volumes*, vol. 34, n° 25, pp. 269-273, 2001.
- [17] P. Kumar y D. Kunzru, «Modeling of naphtha pyrolysis, industrial & engineering chemistry,» *Process Des. Dev.*, vol. 24, pp. 774-782, 1985.
- [18] G.Y. Gao, M. Wang, C.C. Pantelides, X.G. Li y H. Yeung, «Mathematical deling and timal eration of Industrial Tubular Reactor for Naphtha Cracking,» *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 501-506, 2009.
- [19] M. T. E. O. Winter, *Chem. Informationsdienst*, vol. 8, n° 11, 1977.
- [20] A. Morschbacker, *Polym. Rev.*, vol. 49, n° 2, pp. 79-84, 2009.
- [21] Valladares Barrocas H.V., de Castro M. da Silva J.B. y Coutinho de Assis R., «Process for preparing ethene». EEUU 4 Noviembre 1980.
- [22] Kochar N.K., Merims R. y Padia A.S., «Ethylene from ethanol,» *Chemical Engineering Progress, AIChE*, vol. 6, n° 77, pp. 66-70, 1981.
- [23] Maria Arvidsson y Björn Lundin, «Process integration study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic feedstock for a chemical cluster,» Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2011.
- [24] IHS Markit, «Butadiene. Chemical Economics Handbook,» Enero 2018. [En línea]. Available: <https://ihsmarkit.com/products/butadiene-chemical-economics-handbook.html>. [Último acceso: Julio 2018].
- [25] Task Group, «Butadiene, Producto Stewardship Guidance Manual,» 2010.
- [26] Saúl Rodríguez Martín, Fco. Javier Pérez Urbano y Carlos Felipe Muñoz Arenas, «Planta de Producción de Butadieno a partir de Etanol en Grano,» Universidad de Sevilla, Sevilla, 2016.
- [27] B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley y E. E. Stahly, «Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes,» *Ind. Eng. Chem*, vol. 2, n° 42, pp. 359-373, 1950.
- [28] C. Angelici, B. M. Weckhuysen y P. C. A. Bruijninx., «Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals,» *Chemsuschem reviews*, vol. 6, pp. 1595-1614, 2013.
- [29] MicroMarket Monitor, «PRWeb,» 2018. [En línea]. Available: <http://www.prweb.com/releases/n-butanol/market/prweb11991339.htm>. [Último acceso: Julio 2018].
- [30] Abengoa, «Abengoa News,» Junio 2014. [En línea]. Available: <http://www.abengoa.com/htmlsites/boletines/junio2014/files/assets/basichtml/page2.html>. [Último

acceso: Julio 2018].

- [31] Grand View Research, «GVR Web,» [En línea]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-butanol-industry>. [Último acceso: Enero 2019].
- [32] MicroMarket Monitor, «MICROMARKETMONITOR,» [En línea]. Available: <http://www.micromarketmonitor.com/market/asia-pacific-n-butanol-2714757726.html>. [Último acceso: Julio 2018].
- [33] Maarten Uyttebroek, Wouter Van Hecke y Karolien Vanbroekhoven, «Sustainability metrics of 1-butanol,» *Catalysis Today*, 2013.
- [34] Abengoa, «Desarrollo Comercial: n-Butanol y alcoholes superiores,» *Tecnología, Abengoa Research*, p. 32, Junio 2014.
- [35] Richard Tudor y Michael Ashley, «Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes by the Adoption of Rhodium-Based Catalyst: Part I,» *Platinum Metals Rev*, vol. 51, n° 3, pp. 116-126, 2007.
- [36] Hans-Jürgen Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, fifth edition, Weinheim: WILEY-VCH, 2010.
- [37] Haibin Jiang, Shuliang Lu, Xiaohong Zhang, Hui Peng, Wei Dai y Jinliang Qiao, «Polymer-Supported Catalysts for Clean Preparation of n-Butanol,» *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, n° 1, pp. 1-5, 2013.
- [38] E. M. Green, *Curr. Opin. Biotechnol.*, n° 22, p. 337 – 343, 2011.
- [39] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.-F. Lee y J. Ji, «An amount of 1.3 gallons (US) of butanol per bushel (US) of corn, equivalent to 0.157 kg of butanol per kilogram of corn,» *Renewable Sustainable Energy Rev.*, n° 15, p. 4080 – 4106, 2011.
- [40] Takashi Tsuchida, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi y Wataru Ueda, «Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, n° 45, pp. 8634-8642, 2006.
- [41] V. Nagarajan, «Kinetics of a complex reaction systems-preparation of n-butanol from ethanol in one step,» *Indian J. Technol.*, n° 9, pp. 380-386, 1971.
- [42] C. Yang y Z. Meng, «Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkali cation zeolites,» *J. Catal.*, n° 142, pp. 37-44, 1993.
- [43] A. S. Ndou, N. Plint y N. J. Coville, «Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts,» *Appl. Catal.*, n° 251, pp. 337-345, 2003.
- [44] G. R. M. Dowson, M. F. Haddow, J. Lee, R. L. Wingad y D. F. Wass, «Catalytic Conversion of Ethanol into an Advanced Biofuel: Unprecedented Selectivity for n-Butanol,» *Angew. Chem. Int.*, n° 52, p. 9005 –9008, 2013.
- [45] C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchio, M. Noviello, A. M. Raspolli Galletti y G. Sbrana, *J. Mol. Catal.*, vol. 200, p. 137–146, 2003.
- [46] J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii y T. Tatano, *J. Polym. Sci. 1959*, 36, 546, vol. 36, n° 546,

1959.

- [47] John A. Posada, Akshay D. Patel, Alexander Roes, Kornelis Block, André P. C. Faaij y Martin K. Patel, «Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products,» *Bioresource Technology*, vol. 135, pp. 490-499, 2013.
- [48] IHS Markit, «Ethanol, Chemical Economics Handbook,» Enero 2018. [En línea]. Available: <https://ihsmarkit.com/products/ethanol-chemical-economics-handbook.html>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [49] PRNewswire, «CISION, PR Newswire,» Octubre 2017. [En línea]. Available: <https://www.prnewswire.com/news-releases/bioethanol---global-market-outlook-2017-2023-300530247.html>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [50] Akshay D. Patel, Koen Meesters, Herman den Uil, Ed de Jong, Ernst Worrell y Martin K. Patel, «Early-Stage Comparative Sustainability Assessment of New Bio-based Processes,» *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1724-1736, 2013.
- [51] Energías Renovables, «Energías Renovables,» [En línea]. Available: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/biomasa/tipos-biocombustibles/>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [52] Alison Mohr y Sujatha Raman, «Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels,» *Energy Policy*, n° 63, p. 114-122, Dic 2013.
- [53] María Luisa Siliceo Rodríguez, «Análisis de la productividad industrial de bioetanol,» UNIVERSIDAD VERACRUZANA, Veracruz, México, 2014.
- [54] Grand View Research, «GVR,» Agosto 2017. [En línea]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fuel-ethanol-market>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [55] RENOVETEC, «PlantasDeBiomasa. Etanol,» 2013. [En línea]. Available: <http://www.plantasdebiomasa.net/bioetan.html>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [56] Josip k. Baras, Slobodan B. Gacesa y Dusanka J. Pejin, «Ethanol is an strategic raw material,» Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade & Faculty of Technology, Novi Sad, Beograd, 2002.
- [57] J. Schwan, B. Beloff y E. Beaver, «Use Sustainability Metrics to Guide Decision Making,» *AIChE, Chem. Eng. Prog.*, vol. 100, n° 7, pp. 58-63, 2002.
- [58] Subhas K. Sikdar, «Sustainable Development and Sustainability Metrics,» *AIChE Journal*, vol. 49, n° 8, pp. 1928-1932, 2003.
- [59] A. Millington, A. Collet y A. Azapagic, «A Methodology for Integrating Sustainability Considerations into Process Design,» *ICHEME, Chemical Engineering Research and Design*, n° 84(A6), p. 439-452, 2006.
- [60] Adisa Azapagic, Alan Howard, Alan Parfitt, Bill Tallis, Charles Duff, Clive Hadfield, Colin Pritchard, John Gillett, Judith Hackitt, Miles Seaman, Richard Darton, Richard Rathbone, Roland Clift, Steve Watson y Steven Elliot, «Sustainable Development Progress Metrics recommended for use in the Process Industries,» de *The Sustainability Metrics*, Rugby, UK, IChemE.

- [61] Julio C. Sacramento-Rivero, «A methodology for evaluating the sustainability of biorefineries framework and indicators,» *Biofuels, Bioproducts & Biorefineries*, vol. 6, pp. 32-44, 2012.
- [62] BASF, «SEEBALANCE,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.basf.com/ar/es/company/sustainability/management-and-instruments/quantifying-sustainability/seebalance.html>. [Último acceso: Octubre 2018].
- [63] Michael A. Gonzalez y Raymond L. Smith, «A Methodology to Evaluate Process Sustainability,» *Environmental Progress*, vol. 22, n° 4, pp. 269-276, 2003.
- [64] Instituto superior del Medio Ambiente, «ISM. Análisis del Ciclo de Vida.,» [En línea]. Available: <http://www.ismedioambiente.com/programas-formativos/analisis-del-ciclo-de-vida-conceptos-y-metodologia>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [65] M^a Teresa Romero Díaz de Avila, «Análisis del Ciclo de Vida (ACV). Herramienta de Gestión Ambiental,» Escuela de Negocios. EOI., Sevilla.
- [66] Hirokazu Sugiyama, *Decision-making Framework for Chemical Process Design Including Different Stages of Environmental, Health and Safety (EHS) Assessment.*, Tokyo: ETH Zurich, 2007.
- [67] Paula Saavalainen, Esa Turpeinen, Linda Omodara, Satish Kabra, Ganapati D. Yadav, Riitta L. Keiski, Eva Pongrácz y Kati Oravisjärvi, «Developing and testing a tool for sustainability assessment in an early process design phase e Case study of formic acid production by conventional and carbon dioxide-based routes,» *Journal of Cleaner Production*, pp. 1636-1651, 2017.
- [68] J. García-Serna, L. Pérez-Barrigón y M. J. Cocero, «New trends for design to sustainability in chemical engineering: green engineering,» *Chem. Eng. J.*, pp. 7-30, 2007.
- [69] S. Haile y J. Glassey, «Teaching of Sustainability: Higher Education (HE) Case Studies,» de *Handbook of Research on Pedagogical Innovations for Sustainable Development*, Newcastle, UK, Newcastle University, 2014, pp. 398-409.
- [70] Akshay D. Patel, Koen Meesters, Herman den Uil, Ed de Jong, Kornelis Blok y Martin K. Patel, «Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage: Application to biobased processes,» *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 8430-8444, 2012.
- [71] Pintaric ZN y Kravanja Z., «Selection of the economic objective function for the optimization of process flow sheets,» *Ind Eng Chem Res.*, vol. 45, pp. 4222-4232, 2006.
- [72] Huijbregts MAJ, Rombouts LJA, Hellweg S, Frischknecht R, Hendriks AJ, Van de Meent D, Ragas AMJ, Reijnders L y Struijs J, «Is cumulative fossil energy demand a useful indicator for the environmental performance of products?,» *Environ Sci Technol.*, vol. 40, n° 6, pp. 641-648, 2006.
- [73] RA. Sheldon , «Catalysis: The key to waste minimization,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 68, n° 4, pp. 381-388, 1997.
- [74] Elmar Heinzle, Diane Weirich, Franz Brogli, Volker H. Hoffmann, Guntram Koller, Marcel A. Verduyn y Konrad Hungerbühler, «Ecological and Economic Objective Functions for Screening in Integrated Development of Fine Chemical Processes. 1. Flexible and Expandable Framework Using Indices,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, n° 8, pp. 3395-3407, 1998.
- [75] Guntram Koller, Ulrich Fischer y Konrad Hungerb, «Assessing Safety, Health, and Environmental

- Impact Early during Process Development,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 960-972, 2000.
- [76] SimaPro, *Base de datos de Ecoinvent*, 2019.
- [77] «Wikipedia,» [En línea]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel_in_Brazil. [Último acceso: Mayo 2019].
- [78] Heinz Zimmermann y Roland Walzl, «Ethylene,» de *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 467-529.
- [79] Gregory Cameron, Linda Le, Julie Levine y Nathan Nagulapalli, «Process Design for the Production of Ethylene from Ethanol,» Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Pennsylvania, Pennsylvania, 2012.
- [80] Denise Fan, Der-Jong Dai y Ho-Shing Wu, «Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations,» *Materials*, vol. 6, pp. 101-115, 2012.
- [81] E. E. Stahly et al., «Butadiene from Ethanol,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, nº 12, pp. 2301-2303., 1948.
- [82] Jonathan Burla, Ross Fehnel, Philip Louie y Peter Terpeluk, «Two-Step Production of 1,3-Butadiene from Ethanol,» School of Engineering & Applied Science, University of Pennsylvania, Pennsylvania, 2012.
- [83] Guillermo Ceba Alcón, «Análisis técnico-económico de la producción de butanol a partir de bioetanol,» Escuela Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2017.
- [84] Shawna Downing, Catharine Haak, Nader Jouzy y Kyle Sarnataro, «Process Design for the Production of N-Butanol from Ethanol,» School of Engineering and Applied Science, University of Pennsylvania, Pennsylvania, 2014.
- [85] Frischknecht R. y Jungbluth N., «Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods,» Final report ecoinvent 2000, Suecia, 2003.
- [86] Stefan Bengtsson, «Dantes project,» 23 Octubre 2006. [En línea]. Available: http://dantes.portal.chalmers.se/Publications/Publications-info/publ_BASF%20EcoEfficiency.html. [Último acceso: Noviembre 2017].
- [87] Sami Matar y Lewis F. Hatch, *Chemistry of PetroChemical Processes* (2nd Edition), Houston (Texas): Gulf Publishing Company, 2000.
- [88] F. Putzhuber y H. Hasenauer, «Deriving sustainability measures using statistical data: A case of study from Eisenwurzen, Austria,» *Ecol. Inicat*, p. doi:10.1016/j.ecolind.2009.04.019, 2009.
- [89] ResearchAndMarkets, «Business Wire,» Enero 2018. [En línea]. Available: <https://www.businesswire.com/news/home/20180112005336/en/Global-N-Butanol-Market-Analysis-2015-2017-Forecasts-2020>.
- [90] ResearchAndMarkets, «ResearchAndMarkets,» Mayo 2018. [En línea]. Available: <https://globenewswire.com/news-release/2018/05/11/1500946/0/en/N-Butanol-Market-Global-Forecast-to-2022-Leading-Companies-Include-The-Dow-Chemical-Company-OXEA-and-Mitsubishi-Chemical-Corp.html>. [Último acceso: Julio 2018].

- [91] Abas Mohsenzadeh, Akram Zamani y Mohammad J. Taherzadeh, «Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation,» *ChemBioEng Reviews*, vol. IV, n° 2, p. 75–91, 2017.
- [92] Solange I. Mussatto, Giuliano Dragone, Pedro M.R. Guimarães, João Paulo A. Silva, Livia M. Carneiro, Inês C. Roberto, António Vicente, Lucília Domingues y José A. Teixeira, «Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production,» *Biotechnology Advances*, n° 28, p. 817–830, 2010.
- [93] Xochitl Abigail Luna Lagunes, «Gestiopolis. Análisis del Ciclo de Vida e Impacto Ambiental de un producto,» WebProfit Ltda, Junio 2016. [En línea]. Available: <https://www.gestiopolis.com/analisis-del-ciclo-vida-e-impacto-ambiental-producto/>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [94] Esperanza Haya Leiva, «Análisis de Ciclo de Vida,» EOI. Master en Ingeniería y Gestión Medioambiental, Sevilla, 2016.
- [95] William M. Barrett Jr. y Jasper van Baten, «Evaluating Process Sustainability Using Flowsheet Monitoring,» *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, n° 8, pp. 1405-1411, 2012.
- [96] Dimitris Mourtzis, Sophia Fotia y Ekaterini Vlachou, «PSS Design Evaluation via KPIs and Lean Design assistance supported by Context Sensitivity tools,» de *9th International Conference on Digital Enterprise Technology - DET 2016 – “Intelligent Manufacturing in the Knowledge Economy Era”*, Patras, Grecia, 2016.
- [97] Olamide O. Shadiya y Karen A. High, «Designing Processes of Chemical Products for Sustainability: Incorporating Optimization and the SUSTAINABILITY EVALUATOR,» *AIChE: Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 32, n° 32, 2012.
- [98] Claude Villeneuve, David Tremblay, Olivier Riffon, Georges Y. Lanmafankpotin y Sylvie Bouchard, «A Systemic Tool and Process for Sustainability Assessment,» *Sustainability (MDPI)*, vol. 9, p. 29, 2017.
- [99] María Isabel Montoya Rodríguez y Julián Andrés Quintero Suárez, «Esquema tecnológico integral de la producción de bioetanol carburante,» Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia, 2005.
- [100] Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI), «ifeu: Institut Für Energie-Und Umweltforschung,» Octubre 2007. [En línea]. Available: https://www.ifeu.de/landwirtschaft/pdf/VCI_IFEU_Biomass_Chemical_Industry.pdf. [Último acceso: Julio 2018].
- [101] Amory B. Lovins et al., «Winning the Oil Endgame: Innovation for Profits, Jobs and Security,» Rocky Mountain Institute, 2004.
- [102] U.S. Department of Energy, «Multiyear Program Plan 2007-2012,» 2005.
- [103] The National Institute for Occupational Safety and Health, «Centers for Disease Control and Prevention,» U.S. A. government, [En línea]. Available: <https://www.cdc.gov/niosh/index.htm>. [Último acceso: Enero 2019].
- [104] World Health Organization (WHO), «International Programme on Chemical Safety (IPCS),» [En línea]. Available: <http://www.inchem.org/>. [Último acceso: 2019-2018].
- [105] LabChem Inc, «LabChem: Performance through chemistry,» 1994. [En línea]. Available:

- <http://www.labchem.com/>. [Último acceso: 2019].
- [106] Central Drug House (P) Ltd., «CDH: An ISO 9001 : 2008 Certified Company,» [En línea]. Available: <https://www.cdhfinechemical.com/>. [Último acceso: 2019].
- [107] United States Environmental Protection Agency, «EPA,» U.S.A. Government, [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/>. [Último acceso: 2019].
- [108] The Linde Group, «Linde,» [En línea]. Available: <https://www.linde.es/es/index.html>. [Último acceso: 2019].
- [109] Thermo Fisher Scientific Inc., «Fisher Scientific Home,» [En línea]. Available: <http://www.fishersci.es/es/es/home.html>. [Último acceso: 2019].
- [110] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, «the MAK Collection,» 2017. [En línea]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527600418>. [Último acceso: 2019].
- [111] S&P Global Platts, 2019. [En línea]. Available: <https://www.platts.com.es/>.
- [112] Intratec Solutions, LLC, 2019. [En línea]. Available: <https://www.intratec.us/>.
- [113] Tradings Economics, 2019. [En línea]. Available: <https://tradingeconomics.com/>.
- [114] IndexMundi, 2017. [En línea]. Available: <https://www.indexmundi.com/>.
- [115] Tecnon OrbiChem, 2004-2019. [En línea]. Available: <https://www.orbichem.com/>.

GLOSARIO

Análisis de Pareto: Se trata de la realización de un Diagrama de Pareto con los datos con los que se está trabajando. El diagrama de Pareto, también llamado curva cerrada o Distribución A-B-C, es una gráfica para organizar datos de forma que estos queden en orden descendente, de izquierda a derecha y separados por barras. El principal uso que tiene el elaborar este tipo de diagrama es para poder establecer un orden de prioridades en la toma de decisiones dentro de una organización. Evaluar todas las incertidumbres, y establecer una serie de medidas para intentar corregirlas.

LD₅₀: LD son las siglas de "Dosis letal". LD50 es la cantidad de un material determinado completo de una sola vez, que provoca la muerte del 50% (una mitad) de un grupo de animales de prueba. El LD50 es una forma de medir el envenenamiento potencial a corto plazo (toxicidad aguda) de un material.

LC₅₀ (Aq): Concentración a la cual se produce la muerte o defunción del 50% de los organismos ensayados en un periodo definido de tiempo, generalmente 12, 24 o 96 horas. En este caso la concentración se ha llevado en un medio acuático. Este crustáceo, al igual que muchos otros animales, son susceptibles a la intoxicación por alcohol, y son sujetos de prueba excelentes en lo que respecta a los depresores del sistema nervioso, gracias al exoesqueleto translúcido y la visibilidad de la alteración del ritmo cardíaco.

MAK: El valor MAK es la concentración máxima permitida de una sustancia como un gas, vapor o aerosol en el aire en el lugar de trabajo que, según el conocimiento actual, normalmente no afecta la salud del trabajador o causa molestias no razonables incluso con la exposición repetida y prolongada, generalmente 8 horas al día, pero suponiendo un tiempo de trabajo semanal promedio de 40 horas.

IDLH: El término Inmediatamente Peligroso para la Vida o la Salud (IDLH, en inglés) es definido por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, en inglés) de los EE. UU. como: Exposición a contaminantes en el aire que pueden causar la muerte o efectos adversos permanentes inmediatos o retardados para la salud. Generalmente se determina para los riesgos químicos por inhalación. No obstante, también se refieren a atmosferas que implican una amenaza inmediata de exposición grave a contaminantes como materiales radiactivos, los cuales tienen una probabilidad de causar efectos adversos acumulativos o tardíos en la salud.

CED: El análisis de la Demanda Acumulada de Energía (DAE) consiste en la cuantificación de toda la energía consumida directa o indirectamente a lo largo del ciclo de vida del producto. Para cada etapa del ciclo de vida pueden calcularse diferentes consumos de energía dependiendo del alcance que se quiera dar al análisis:

- Consumo directo de energía durante la extracción y transporte de las materias primas, la fabricación, distribución, utilización y tratamiento de los residuos del producto
- Consumo de energía asociada a los materiales
- Consumo indirecto de energía relacionado con las infraestructuras necesarias para utilizar el producto como, por ejemplo, la producción de electricidad, combustibles, maquinaria, camiones, etc.

GHG: El Protocolo de gases de efecto invernadero es la herramienta contable internacional más utilizada por los gobiernos y los líderes empresariales para comprender, cuantificar y gestionar las emisiones de GEI. Sirve como la base para casi todos los estándares y programas de GEI en el mundo, incluidas las actuales Pautas de informes de gases de efecto invernadero de Defra. En este caso se trata de un valor para la medición de la cantidad equivalente de CO₂ que es emitido a la atmósfera como resultado de un proceso químico o industrial por unidad de producto obtenida.

Dahpnia Magna: Es un pequeño crustáceo del orden de los cladóceros, Es conocido vulgarmente como pulga de agua, dafnias, lias de agua. Su desplazamiento es por saltos sucesivos debidos a las contracciones de sus antenas plumosas, lo que justifica su nombre de pulga de agua.

Níquel Raney: catalizador sólido compuesto por granos muy finos de una aleación de níquel-aluminio. Debido a que Raney es una marca registrada por W.R. Grace & Co., sólo los productos de Grace Davidson son llamados "Níquel Raney"; los catalizadores producidos mediante esta técnica se denominan "catalizadores

porosos" o "catalizadores de esponja metálica", ya que tienen propiedades parecidas al níquel Raney.

Net Present Value (NPV): El valor presente neto (VPN) es la diferencia entre el valor presente de las entradas de efectivo y el valor presente de las salidas de efectivo durante un período de tiempo. El VPN se utiliza en la elaboración de presupuestos de capital y en la planificación de inversiones para analizar la rentabilidad de una inversión o proyecto proyectado. El cálculo de dicho valor se realiza mediante la fórmula:

$$NPV = \sum_{t=0}^n \frac{Rt}{(1+i)^t}$$

Siendo Rt las entradas netas de efectivo en un solo período t , e i la tasa de descuento o retorno que podría obtenerse en inversiones alternativas.

ANEXO I: BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

ETILENO CONVENCIONAL

La alimentación al proceso petroquímico se hace en **base al producto obtenido en el del bioetanol**, es decir, en este caso se parte de una producción impuesta (proveniente de la ruta “Bio”), teniendo que averiguar el caudal másico de alimentación que se requiere para producir dicha corriente de producto (Horas trabajadas al año: 8000h/a). La producción de etileno dependerá del tipo de alimentación y de las condiciones que se quieran tener en el reactor.

Una peculiaridad de los procesos mediante craqueo con vapor es la escasa información acerca de las selectividades y la producción con detalle de los compuestos secundarios que se generan en el reactor, por lo que en este apartado se tratan las composiciones típicas a la salida del reactor. Por un lado, se han buscado las composiciones en las condiciones que más favorecen al etileno (alta severidad y bajo tiempo de residencia), mientras que, por otro, las que menos lo favorecen. Las condiciones de severidad (relación de propeno a etileno en kg/kg) van desde 0,65 (baja severidad) hasta 0,45 (alta severidad), con una relación de vapor que va desde 0,4 (kg/kg) para la primera hasta 0,5 para la segunda. Una vez hecho esto se han hecho los promedios de dichas composiciones y se han usado dichos valores para el cálculo de las corrientes. Además de esto, dado que no se puede tener un peso molecular exacto de la nafta se ha decidido poner como alimentación una corriente igual al caudal másico de salida de la planta (sin contar con el vapor u agua que ya entra con la corriente).

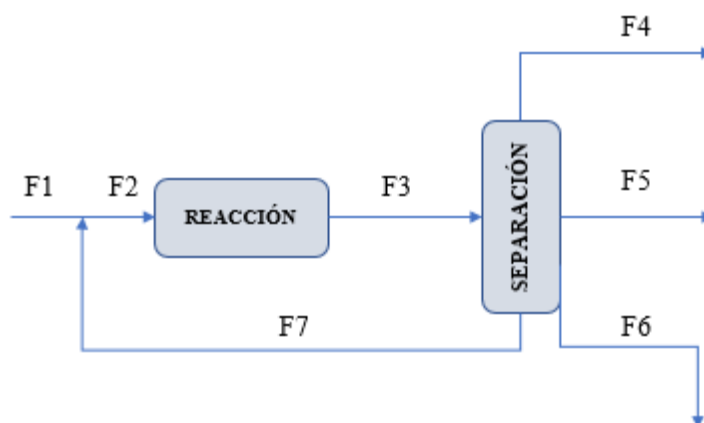


Figura I.0.1: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de etileno a partir de nafta.

Se puede observar como en la corriente de entrada al reactor se juntan el vapor necesario para el craqueo (Corriente F7) y la alimentación de nafta (Corriente F1). El porcentaje de vapor que entra al reactor junto con la nafta se ha calculado por tanto mediante una **relación promedio en peso del 45% del vapor con respecto a la alimentación**. Las composiciones a la salida dependerán del tipo de nafta y de las condiciones de presión, temperatura, severidad y vapor de agua. El proceso en sí no tiene una corriente de recirculación, ya que por norma general todos los productos y subproductos generados se extraen y aprovechan de una manera u otra (agrupándolos en diferentes grupos de moléculas con propiedades similares o como medio para la obtención de energía para el proceso). El etano y propano formados sí que se pueden aprovechar para formar más etileno o para generar más productos, mientras que el etino se convertiría en etano mediante una hidrogenación.

La materia prima que se ha utilizado y que ha servido de base para los cálculos de los balances de materia del proceso, es una nafta cuyas propiedades son las que se muestran en las tablas siguientes (Tabla I.1):

Densidad a 20°C: 0.692 g/mL Azufre contenido: 55 mg/kg Hidrógeno contenido: 15.17 wt% Carbono contenido: 84.80 wt% Masa molar media: 92 g/mol	Boiling curve (ASTM D 86) initial boiling point 26 _C 5 vol% 49 _C 10 vol% 53 _C 20 vol% 58 _C 30 vol% 64 _C 40 vol% 70 _C 50 vol% 77 _C 60 vol% 86 _C 70 vol% 99 _C 80 vol% 116 _C 90 vol% 138 _C 95 vol% 152 _C final boiling point 183 _C
Análisis PIONA n-Parafinas: 36.13 wt% Isoparafinas: 36.62 wt% Olefinas: 0.21 wt% Naftenos: 21.06 wt% Aromáticos: 5.98 wt%	

Tabla I.0.1: Propiedades de la nafta usada en el proceso.

Dado que la nafta es una fracción de hidrocarburos de refinería con un rango de ebullición de 35–180°C (que puede variar en composición y rango de ebullición, dependiendo de las condiciones de la fuente y la refinería) es difícil asignarle una conversión a la misma en su paso por el reactor, de ahí que se en la mayoría de los documentos relacionados solo muestren las composiciones comunes obtenidas a la salida del reactor. Se puede procesar cortes de nafta de 35 a 90 ° C (nafta ligera), 90-180 ° C (nafta pesada) y 35-180 ° C (nafta de rango completo). En Europa y Asia / Pacífico, la nafta es la principal materia prima para el craqueo de etileno, donde se procesan las naftas de rango completo.

Etapas de Reacción	Reacciones	Selectividad	Conversión y Condiciones de Reacción	Referencias
Craqueo con Vapor de la Nafta	$\text{Nafta} \rightarrow a\text{H}_2 + b\text{CH}_4 + c\text{C}_2\text{H}_4 + d\text{C}_2\text{H}_6 + e\text{C}_3\text{H}_6 + f\text{C}_3\text{H}_8 + g\text{C}_4\text{H}_{10} + h\text{C}_4\text{H}_8 + i\text{C}_4\text{H}_6 + j\text{C}_4\text{H}_4$	No se tienen datos en las referencias sobre selectividades de cada uno de los compuestos.	Se trabaja con temperaturas que van desde los 500-680°C (In) hasta los 775-875°C (Out). La presión a la que se suele operar es de 1atm (aprox.). Los tiempos de residencia se han escogido para favorecer la producción de etileno: $t_{\text{RESIDENCIA}} = 0,1\text{s}$. La reacción se lleva a cabo en condiciones gaseosas, debido a las altas temperaturas y relativamente bajas presiones.	[78] Heinz Zimmermann et al.
	Compuestos salida Reactor	Composición salida Reactor		
	Agua	45,00%		
	Etileno	28,81%		
	Propileno	15,49%		
	Metano	14,65%		
	Gasolina (de pirólisis)	8,41%		
	Benceno	6,76%		
	Buteno	4,52%		
	Etano	3,88%		
	Butadieno	5,01%		
	Tolueno	2,86%		
	Fuel oil (de pirólisis)	2,97%		
	Xileno	1,06%		
	Estireno	1,10%		
	Hidrógeno	0,94%		
	Dióxido de carbono	0,00%		
	Monóxido de carbono	0,05%		
	Sulfuro de hidrógeno	0,00%		
	Etino	0,73%		
Propino	1,04%			
Propano	0,50%			
Butano	0,45%			
Etilbenceno	0,60%			

Tabla I.0.2: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.

Compuestos	Corrientes													
	F1		F2		F3		F4		F5		F6		F7	
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P
<i>Agua</i>			10124,32	2,83	10124,32	2,83	0,00	0,00			0,00	0,00	9911,18	2,83
<i>Benceno</i>					838,21	0,23	838,21	0,23						
<i>Butadieno</i>					621,22	0,17	621,22	0,17						
<i>Butano</i>					55,88	0,02	55,88	0,02						
<i>Buteno</i>					560,46	0,16	560,46	0,16						
<i>Dióxido de carbono</i>					0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	0,00		
<i>Estireno</i>					136,40	0,04	136,40	0,04						
<i>Etano</i>					481,10	0,13	481,10	0,13						
<i>Etilbenceno</i>					73,78	0,02	73,78	0,02						
<i>Etileno</i>					3571,70	1,00	0,00	0,00	3571,70	1,00				
<i>Etino</i>					90,52	0,03	90,52	0,03						
<i>Fuel oil (de pirólisis)</i>					367,65	0,10	367,65	0,10						
<i>Gasolina (de pirólisis)</i>					1042,81	0,29	1042,81	0,29						
<i>Hidrógeno</i>					116,56	0,03	116,56	0,03						
<i>Metano</i>					1816,54	0,51	1816,54	0,51						
<i>Monóxido de carbono</i>					5,58	0,00	0,00	0,00			5,58	0,00		
<i>Nafta</i>	12374,17	3,46	12374,17	3,46	0,00	0,00	0,00	0,00						
<i>Propano</i>					62,00	0,02	62,00	0,02						
<i>Propileno</i>					1920,08	0,54	1920,08	0,54						
<i>Propino</i>					128,34	0,04	128,34	0,04						
<i>Sulfuro de hidrógeno</i>					0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	0,00		
<i>Tolueno</i>					354,01	0,10	346,56	0,10						
<i>Xileno</i>					131,44	0,04	131,44	0,04						

Tabla I.0.3: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.

ETILENO A PARTIR DE ETANOL

El balance de materia se ha llevado a cabo para trabajar con respecto a una alimentación base de **50000 t/a** de etanol al **95% (p/p)**. Es decir, el cálculo de las corrientes se llevará a cabo mediante esta cantidad alimentada al proceso (teniendo en cuenta posibles impurezas). Tras la fase de reacción que se lleva en una sola etapa, el etanol no reaccionado se recirculará junto con gran parte del agua (debido al azeótropo que forman ambos), y que formarán la corriente F7. Esto requiere una serie de etapas de separación y purificación, para separar el producto, la recirculación y la corriente residual. Dada la baja concentración de otros compuestos en la corriente de salida del reactor, no es conveniente la utilización de más sistemas de separación. Los compuestos de reacciones secundarias saldrán como parte de los residuos o como impurezas de la corriente de producto final. Algunos compuestos como el etano, buteno y propileno se podrían separar del etileno en la torre criogénica y utilizarlos como combustible o como parte adicional de calor, sin embargo, esta consideración no se tendrá en cuenta a la hora del cálculo de los beneficios por la venta de los productos y subproductos. La corriente F4 está vacía ya que no se tiene ningún subproducto aprovechable (desde el punto de vista de la venta en el mercado) de la corriente de salida del reactor. Se puede observar una gran cantidad de agua en recirculación (Corriente F7), esto es debido a que, junto con la corriente de alimentación al proceso, se alimenta al reactor una corriente de vapor sobrecalentado (650°C, 11Bar aprox.), la cual se utiliza para evitar la formación de coque y que el catalizador dure más, además de aportar el calor necesario para que la reacción se lleve a cabo. La proporción utilizada para el cálculo de dicha corriente es de 2:1 en peso con respecto al etanol (Sacado de las referencias de la Tabla I.4).

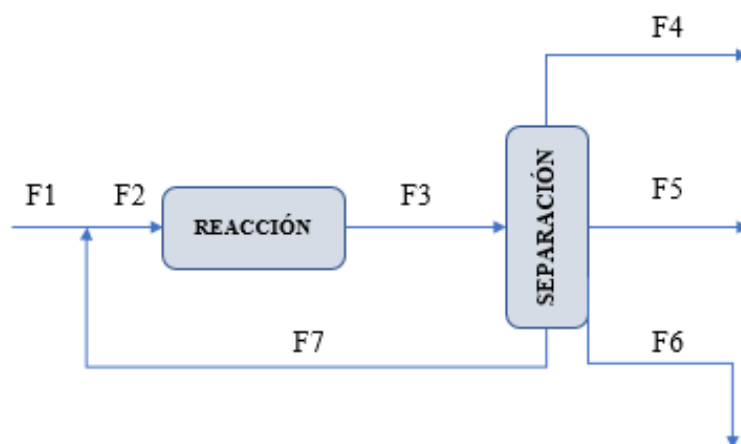


Figura I.0.2: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de etileno a partir de etanol.

Etapas de Reacción	Reacciones	Selectividad	Conversión y Condiciones de Reacción	Referencias
Deshidrogenación	$C_2H_5OH \rightarrow H_2O + C_2H_4$	98,800%	Con los catalizadores industriales y trabajando a condiciones de Temperatura entre 320-500°C y Presiones entre 1,4-24 Bar, se consiguen conversiones del 99,9% del etanol alimentado. La reacción se lleva a cabo en fase vapor.	[15] Francisco José Calvo Ganfornina. [23] Maria Arvidsson et al. [79] Gregory Cameron et al. [80] Denise Fan et al.
	$(C_2H_5)_2O \rightarrow C_2H_4$	-		
	$2C_2H_5OH \rightarrow H_2O + (C_2H_5)_2O$	0,052%		
	$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_3CHO$	0,200%		
	$C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow H_2O + 2CH_4$	-		
	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2H_2 + CH_3COOH$	-		
	$C_2H_5OH + H_2 \rightarrow H_2O + C_2H_6$	0,270%		
	$3C_2H_5OH \rightarrow 2C_3H_6 + 3H_2O$	0,060%		
	$2 C_2H_5OH \rightarrow C_4H_8 + 2 H_2O$	0,500%		
	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$	0,007%		
	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + 2 H_2$	0,110%		

Tabla I.0.4: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.

Compuestos	Corrientes													
	F1		F2		F3		F4		F5		F6		F7	
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P
Ac. Acético					0,00	0,00	-	-			0,00	0,00		
Acetaldehído					11,35	0,00	-	-			11,35	0,00		
Agua	312,50	0,09	12187,50	3,41	14493,56	4,06	-	-			2618,56	0,73	11875,00	3,32
Buteno					18,08	0,01	-	-			18,08	0,01		
Dietiléter					2,48	0,00	-	-			2,48	0,00		
Dióxido de carbono					6,24	0,00	-	-			6,24	0,00		
Etano					10,46	0,00	-	-			10,46	0,00		
Etanol	5937,50	1,66	5937,50	1,66	0,00	0,00	-	-						
Etileno					3571,70	1,00	-	-	3571,70	1,00				
Hidrógeno					0,40	0,00	-	-			0,40	0,00		
Metano					2,42	0,00	-	-			2,42	0,00		
Monóxido de carbono					0,25	0,00	-	-			0,25	0,00		
Propileno					4,88	0,00	-	-			4,88	0,00		

Tabla I.0.5: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.

BUTADIENO CONVENCIONAL

El butadieno, como ya se comentó en el capítulo explicativo del proceso de producción de este, se genera en la industria convencional como un subproducto en la producción del etileno. De esta manera los cálculos y las condiciones de operación en el reactor serán similares a las ya expuestas en la sección “ETILENO CONVENCIONAL” de este anexo. Las composiciones, así como las condiciones de operación serán iguales a las que se utilizan en la producción de etileno mediante craqueo, debido a que con tiempos de residencia bajos (0,1 s aprox.) también se consiguen mejores producciones de butadieno, por otro lado, la producción de este compuesto apenas varía con el cambio de severidad en la realización de la reacción.

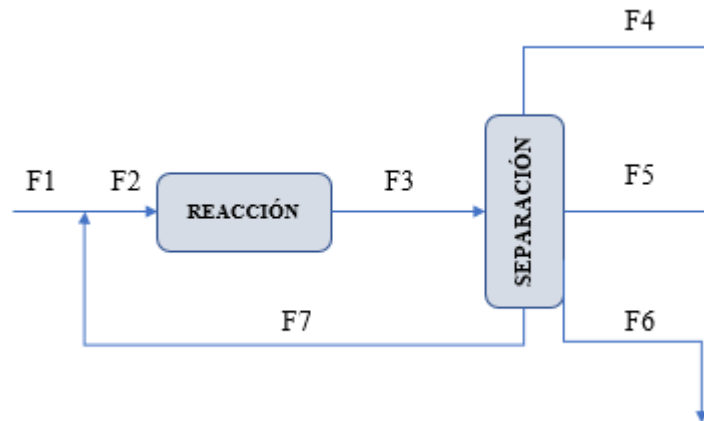


Figura I.0.3: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butadieno por vía convencional.

Etapas de Reacción	Reacciones	Selectividad	Conversión y Condiciones de Reacción	Referencias
Craqueo con Vapor de la Nafta	$\text{Nafta} \rightarrow a\text{H}_2 + b\text{CH}_4 + c\text{C}_2\text{H}_4 + d\text{C}_2\text{H}_6 + e\text{C}_3\text{H}_6 + f\text{C}_3\text{H}_8 + g\text{C}_4\text{H}_{10} + h\text{C}_4\text{H}_8 + i\text{C}_4\text{H}_6 + j\text{C}_4\text{H}_4$	No se tienen datos en las referencias sobre selectividades de cada uno de los compuestos.	T: 500-680°C (In)/ 775-875°C (Out). P: 1atm (aprox.) t _{RESIDNCIA} : 0,1s	[78] Heinz Zimmermann et al.

Tabla I.0.6: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.

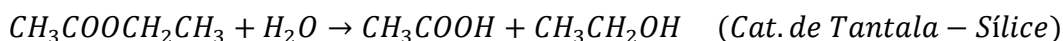
Compuestos	Corrientes														
	F1		F2		F3		F4		F5		F6		F7		
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	
<i>Agua</i>			37815,28	16,30	37815,28	16,30								37815,28	16,30
<i>Benceno</i>					3130,80	1,35	3130,80	1,35							
<i>Butadieno</i>					2320,31	1,00			2320,31	1,00					
<i>Butano</i>					208,41	0,09	208,41	0,09							
<i>Buteno</i>					2093,38	0,90	2093,38	0,90							
<i>Dióxido de carbono</i>					0,00	0,00					0,00	0,00			
<i>Estireno</i>					509,45	0,22	509,45	0,22							
<i>Etano</i>					1796,97	0,77	1796,97	0,77							
<i>Etilbenceno</i>					275,57	0,12	275,57	0,12							
<i>Etileno</i>					13340,64	5,75	13340,64	5,75							
<i>Etino</i>					338,09	0,15	338,09	0,15							
<i>Fuel oil (de pirólisis)</i>					1373,20	0,59	1373,20	0,59							
<i>Gasolina (de pirólisis)</i>					3894,98	1,68	3894,98	1,68							
<i>Hidrógeno</i>					435,35	0,19	435,35	0,19							
<i>Metano</i>					6784,95	2,92	6784,95	2,92							
<i>Monóxido de carbono</i>					20,84	0,01					20,84	0,01			
<i>Nafta</i>	46218,68	19,92	46218,68	19,92	0,00	0,00									
<i>Propano</i>					231,57	0,10	231,57	0,10							
<i>Propileno</i>					7171,66	3,09	7171,66	3,09							
<i>Propino</i>					479,35	0,21	479,35	0,21							
<i>Sulfuro de hidrógeno</i>					0,00	0,00					0,00	0,00			
<i>Tolueno</i>					1322,25	0,57	1322,25	0,57							
<i>Xileno</i>					490,92	0,21	490,92	0,21							

Tabla I.0.7: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.

BUTADIENO A PARTIR DE ETANOL

Al igual que en el resto de los procesos en base al etanol, este se va a diseñar en base a una alimentación de etanol al 95% de pureza (p/p) de 50000 t/a (con horas de trabajo iguales a 8000 h/a). Sin embargo, hay que destacar que este proceso se divide en dos etapas de reacción bien diferenciadas, de esta manera se trabajará con un gran número de compuestos y corrientes. La distribución de subproductos fue especificada por la Carbide and Carbon Chemicals Corporation, es decir, gracias a los diferentes estudios llevados a cabo se han obtenido conversiones y selectividades con las que se trabaja en las condiciones y en presencia de los catalizadores que se muestran en la tabla I.8. Durante la primera etapa los subproductos que se pueden encontrar en esta reacción son: monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, ácido acético, acetato de etilo, éter dietílico y agua. Tras el primer reactor se puede distinguir una etapa en la que se separará el hidrógeno producido en este reactor como subproducto. La separación de este compuesto se realiza en esta parte ya que al haber menor número de compuestos su separación será más sencilla ahora que tras el segundo reactor, además el separar este compuesto hace que los costes de operación al impulsar las corrientes por la planta serán menores (al haber un menor caudal que si hubiera también hidrógeno).

En la segunda etapa se consigue que el etanol y el acetaldehído producido en la primera reacción dando lugar al butadieno y a un gran número de subproductos entre los cuales se diferencian: butanol, buteno, etileno, ácido acético, acetato de etilo, éter dietílico, agua y hexadieno. La relación entre el etanol y el acetaldehído que entran al segundo reactor viene dada por estudios de la Carbide and Carbon Chemicals Corporation, la cual ha establecido la relación molar de etanol a acetaldehído óptima para este catalizador de Tántala-Sílice a 2,75:1 como la composición de entrada óptima del segundo reactor (lo cual permite el cálculo del caudal de alimentación). Este es uno de los motivos por el cual se divide la alimentación de etanol al proceso en dos, consiguiendo además que en la primera etapa los caudales sean menores, reduciendo así costes de transporte, aporte de energía y de inversión en materiales de equipos. Además de esto, es posible aumentar el rendimiento de la segunda reacción reciclando el acetato de etilo, que reacciona rápidamente para formar etanol en el segundo reactor:



Basándose en las conversiones especificadas, la utilización de acetato de etilo incrementaría la producción de butadieno en un 2% [81]. Sin embargo, en este proyecto no se tendrá en cuenta esta reacción debido a la escasa información sobre en qué medida se produce esta reacción, pero sí que se conoce que se produce con bastante frecuencia en presencia de un catalizador de tantala-sílice.

Ambas reacciones son endotérmicas por lo que se requiere aporte de calor para mantener las condiciones de operación. Al ser una reacción endotérmica, la conversión en el equilibrio de la reacción principal se verá favorecida mediante altas temperaturas, sin embargo, tendrán un límite debido a que se favorecerán también otras reacciones secundarias, así como la degradación del producto.

Se puede destacar una corriente de recirculación mediante la cual se aprovecha el reactivo sin reaccionar en la segunda etapa, la cual posee una conversión no muy alta.

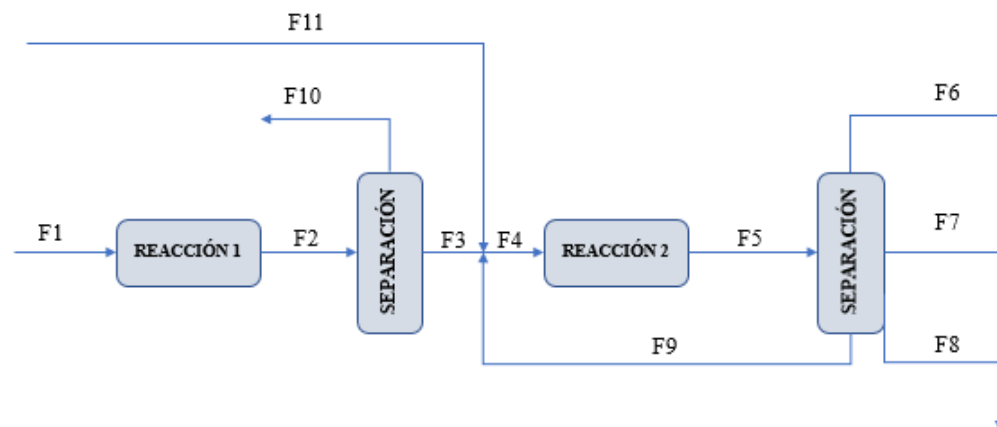


Figura I.0.4: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butadieno a partir de etanol.

Etapas de Reacción	Reacciones	Selectividad	Conversión y Condiciones de Reacción	Referencias
1. Deshidrogenación Etanol	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ $CH_3CH_2OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$ $CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + 2H_2$ $CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$ $CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$ $2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$	92% 0,75% 0,75% 2,50% 1,50% 2,50%	Reacción en fase vapor con temperaturas entre los 300-350°C (dependiendo del catalizador), y presiones no superiores a 3Bar. Catalizador heterogéneo de Cobre y Cromita, obteniendo conversiones del 52% (Con respecto al etanol).	[82] Jonathan Burla et al. [26] Saúl Rodrigues et al. [25] Task Group
2. Reacción Etanol y Acetaldehído	$CH_3CH_2OH + CH_3CHO \rightarrow CH_2CHCHCH_2 + 2H_2O$ $2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3$ $2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$ $2CH_3CH_2OH \rightarrow C_4H_8OH + H_2O$ $2CH_3CH_2OH \rightarrow C_4H_8 + 2H_2O$ $CH_3CH_2OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ $CH_3CH_2OH + CH_3CHO + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{10} + 2H_2O$	55% 9% (*) 20% 5% 5% 10% 5%	Las condiciones en esta segunda etapa son similares a la primera: 350°C y 2 Bar. Catalizador de Tántalo y Sílice, obteniendo conversiones del 44,5% (con respecto al etanol).	[82] Jonathan Burla et al. [26] Saúl Rodrigues et al. [25] Task Group

*Selectividad con respecto al acetaldehído.

Tabla I.0.8: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.

Compuestos	Corrientes													
	F1		F2		F3		F4		F5		F6		F7	
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P
<i>Acetaldehído</i>			2062,50	0,89	2062,50	0,89	2808,99	1,21	746,49	0,32				
<i>Acetato de etilo</i>			67,26	0,03	67,26	0,03	67,26	0,03	67,26	0,03				
<i>Ácido acético</i>			30,57	0,01	30,57	0,01	30,57	0,01	30,57	0,01				
<i>Agua</i>	237,22	0,10	246,39	0,11	246,39	0,11	312,50	0,13	2588,60	1,12				
<i>Butadieno</i>									2320,31	1,00	2320,31	1,00		
<i>Butanol</i>									144,53	0,06			144,53	0,06
<i>Buteno</i>									109,38	0,05			109,38	0,05
<i>Dietiléter, DEE</i>			47,13	0,02	47,13	0,02	332,11	0,14	910,24	0,39			625,25	0,27
<i>Dióxido de carbono</i>			16,81	0,01	16,81	0,01	16,81	0,01	16,81	0,01				
<i>Etanol</i>	4507,21	1,94	2163,46	0,93	2163,46	0,93	8075,84	3,48	4482,09	1,93				
<i>Etileno</i>									109,38	0,05			109,38	0,05
<i>Hexadieno</i>									320,31	0,14			320,31	0,14
<i>Hidrógeno</i>			98,08	0,04					0,00	0,00				
<i>Metano</i>			12,23	0,01	12,23	0,01	12,23	0,01	12,23	0,01				
<i>Monóxido de carbono</i>			10,70	0,00	10,70	0,00	10,70	0,00	10,70	0,00				

Tabla I.0.9: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.

Compuestos	Corrientes							
	F8		F9		F10		F11	
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P
<i>Acetaldehído</i>			746,49	0,32				
<i>Acetato de etilo</i>	67,26	0,03						
<i>Ácido acético</i>	30,57	0,01						
<i>Agua</i>	2395,89	1,03	192,71	0,08			75,28	0,03
<i>Butadieno</i>								
<i>Butanol</i>								
<i>Buteno</i>								
<i>Diétiléter, DEE</i>			284,98	0,12				
<i>Dióxido de carbono</i>	16,81	0,01						
<i>Etanol</i>			4482,09	1,93			1430,29	0,62
<i>Etileno</i>								
<i>Hexadieno</i>								
<i>Hidrógeno</i>					98,08	0,04		
<i>Metano</i>	12,23	0,01						
<i>Monóxido de carbono</i>	10,70	0,00						

Tabla I.0.10: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto (Cont.).

BUTANOL CONVENCIONAL

Como ya se explicó en el desarrollo del proyecto, la ruta seleccionada para la producción convencional de butanol era la que se basaba en la hidroformilación y posterior deshidrogenación del propileno. Los balances de materia en cada una de las corrientes especificadas en el esquema de la figura I.5 se han calculado para satisfacer una producción igual a la que se tendría en el proceso en base a etanol, de esta manera se igualarían producciones, diferenciándose en la cantidad de materia prima a utilizar en el proceso.

Al igual que en el proceso de producción de butadieno a partir de etanol, este proceso consta de dos etapas bien diferenciadas entre ellas, una primera para la hidroformilación, y una segunda para la deshidrogenación del principal producto de la primera: el n-butiraldehído. Las condiciones de operación se han hecho acorde a la tendencia industrial actual, que se basa en el uso de catalizadores de Rh [36].

La selectividad en la primera reacción se ha hecho acorde a los datos facilitados de plantas que trabajan con condiciones similares a las mostradas en la tabla I.11, de tal manera que **la proporción de formación entre n e iso-butiraldehído de 95/5**. Dado que no se ha podido encontrar datos específicos de selectividades, se han usado como alternativa para su cálculo las composiciones típicas % en peso de las corrientes de salida del reactor de hidroformilación. Como principales compuestos secundarios formados en el primer reactor se encontrarían el n-butanol y el iso-butiraldehído, y como elementos a eliminar se encontrarían los compuestos pesados o “Heavy Ends”, los cuales se eliminarían en la primera etapa de separación (Corriente F7), junto con el CO no reaccionado, ya que este podría afectar negativamente al catalizador de la segunda reacción. El iso-butiraldehído se eliminará de la corriente de entrada al segundo reactor para evitar reacciones secundarias que provoquen la formación de iso-butanol en el segundo reactor (lo cual incrementa la dificultad de separación y purificación del n-butanol). El n-butanol al estar en pequeña proporción no afectará al resultado final de la reacción llevada a cabo en este segundo reactor. En lo que se refiere a la alimentación al primer reactor, dado que no se tenía demasiada información sobre las proporciones de entrada, se ha supuesto una entrada estequiométrica de singas para conseguir que todo el propileno reaccione. Además, la relación típica de H₂ y CO que se suele utilizar en estas operaciones es de 1 (relación H₂/CO). También se ha supuesto que **el propileno y el syngas no entran con impurezas (CH₄, CO₂, N₂, C₃H₈)**. Esto también hace que se requiera un sistema de tratamiento de las materias primas (algo que se reflejará en el índice PCEI).

Al segundo reactor entran las corrientes de n-butiraldehído (con algo de n-butanol) y de hidrógeno necesario para la hidrogenación del primero. Hay que tener especial cuidado en la separación del CO debido a que este constituye un agente contaminante del catalizador de la segunda etapa, la hidrogenación.

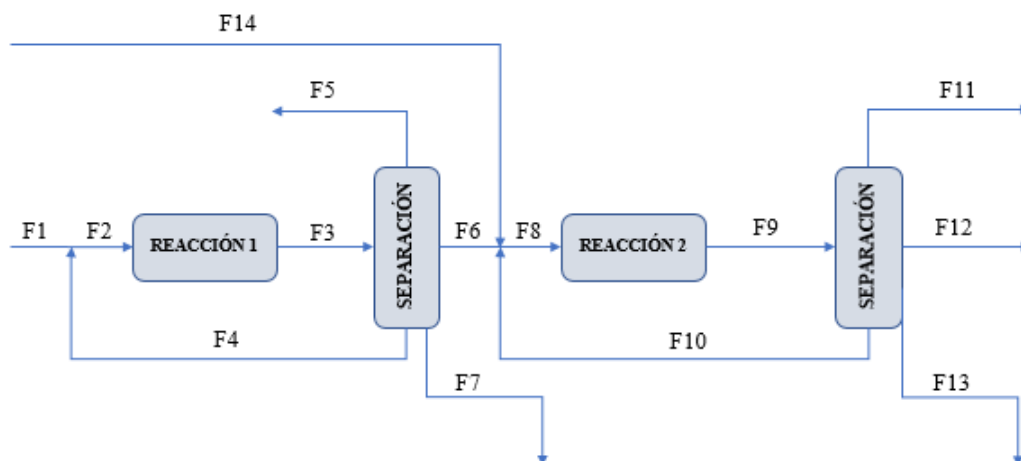


Figura I.0.5: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butanol a partir de propileno.

Las condiciones y reacciones que se dan en el reactor de hidrogenación se pueden ver en la tabla I.11. En esta tabla se muestra como la principal reacción secundaria es la correspondiente al dibutiléter (DBE). En la actualidad, este compuesto es el más problemático: Su separación de la corriente de producto es muy costosa energéticamente, debido al **azeótropo que forma con el butanol**. Esto hace que, a pesar de tener esta reacción una alta selectividad y una conversión casi completa [Referencia], se sigan estudiando diferentes soportes para

los catalizadores, que permitan reducir la acidez debido a los soportes convencionales, permitiendo reducir la reacción secundaria que da lugar al DBE. Los datos utilizados para el cálculo de las corrientes en el segundo reactor se han obtenido de datos de laboratorio, en donde se disponían de las cantidades producidas de DBE para diferentes condiciones de operación y tipos de catalizadores.

Etapas de Reacción	Reacciones	Selectividad	Conversión y Condiciones de Reacción	Referencias
1. Hidroformilación	$2CH_3CH=CH_2 + 2CO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + (CH_3)_2CHCHO$ $CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	La selectividad hacia los aldehídos es del 99% aprox., mientras que para los compuestos C4 es mayor al 99,5%.	Las condiciones típicas de operación varían entre una Presión de 10-50 Bar y una Temperatura entre 85-120°C. La conversión típica obtenida en estas condiciones es del 95%. El catalizador utilizado es el típico del proceso LPO: Catalizador de Rodio-Fosfina.	[36] Hans Jorgen Arpe. Pto. 2.1 Carbon Monoxide and Synthesis Gas Chemistry.
	<p style="text-align: center;">Compuestos salida Reactor</p> n-butiraldehído iso-butiraldehído n-Butanol i-butanol Heavy Ends	<p style="text-align: center;">Selectividad</p> 94,05% 4,95% 0,60% - 0,40%		
2. Hidrogenación	$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ $(CH_3)_2CHCHO + H_2 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2OH$ $2C_4H_{10}O \rightarrow C_8H_{18}O + H_2O$	100% - (*) 0,98% (**) 	Las condiciones de operación para estos resultados son de 4MPa de Presión y una Temperatura de 100-140°C. La conversión observada es del 100%. El catalizador es el tradicional: Raney Ni (Soportado en Al ₂ O ₃).	[37] Haibin Jiang et al.

(*) Dado que el iso-butiraldehído fue eliminado en la etapa anterior de separación, no es muy probable la generación de iso-butanol a partir de la alimentación que entra al segundo reactor.

(**) Esta no es la selectividad en sí, se refiere al número de moles de DBE producidos por mol de butanol producido en la reacción. Se ha obtenido de datos de experiencias de laboratorio.

Tabla I.0.11: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.

Compuestos	Corrientes													
	F1		F2		F3		F4		F5		F6		F7	
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P
<i>Dióxido de carbono</i>														
<i>Heavy Ends</i>					12,07	0,00							12,07	0,00
<i>Hidrógeno</i>														
<i>i-Butanol</i>														
<i>iso-Butiraldehído</i>					149,40	0,05			149,40	0,05				
<i>Metano</i>														
<i>Monóxido de carbono</i>													7,02	0,00
<i>n-Butanol</i>					18,11	0,01					18,11	0,01		
<i>n-Butiraldehído</i>					2830,69	0,99					2830,69	0,99		
<i>n-DBE</i>														
<i>Nitrógeno</i>														
<i>Propano</i>														
<i>Propileno</i>	1755,70	0,61	1848,10	0,64	92,41	0,03	92,41	0,03						
<i>Syngas</i>	1261,59	0,44	1261,59	0,44										
<i>(H2)</i>	84,11	0,03	84,11	0,03										
<i>(CO)</i>	1177,49	0,41	1177,49	0,41	7,02	0,00					7,02	0,00		

Tabla I.0.12: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.

Compuestos	Corrientes													
	F8		F9		F10		F11		F12		F13		F14	
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P
<i>Dióxido de carbono</i>					-	-	-	-						
<i>Heavy Ends</i>					-	-	-	-						
<i>Hidrógeno</i>	78,63	0,03			-	-	-	-					78,63	0,03
<i>i-Butanol</i>					-	-	-	-						
<i>iso-Butiraldehído</i>					-	-	-	-						
<i>Metano</i>					-	-	-	-						
<i>Monóxido de carbono</i>					-	-	-	-						
<i>n-Butanol</i>	18,11	0,01	2870,46	1,00	-	-	-	-	2870,46	1,00				
<i>n-Butiraldehído</i>	2830,69	0,99			-	-	-	-						
<i>n-DBE</i>			50,43	0,02	-	-	-	-			50,43	0,02		
<i>Nitrógeno</i>					-	-	-	-						
<i>Propano</i>					-	-	-	-						
<i>Propileno</i>					-	-	-	-						
<i>Syngas</i>					-	-	-	-						
<i>(H2)</i>					-	-	-	-						
<i>(CO)</i>					-	-	-	-						

Tabla I.0.13: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto (Cont.).

BUTANOL A PARTIR DE ETANOL

Los cálculos de las corrientes del proceso se hicieron acorde al resto de procesos en base al bioetanol: un caudal de alimentación de etanol de 50000 t/a (con 8000h de trabajo al año) y con un 95% de pureza (%p/p).

Para este proceso se pueden encontrar numerosos resultados en cuanto a conversión y selectividad a la hora de llevar a cabo el mismo con diferentes catalizadores. Los datos que se han mostrado en la tabla I.14 son los obtenidos a partir de la patente de Estados Unidos 8.318.990 (Tanaka y Utsunomiya), la cual se ha utilizado como base para el diseño de este tipo de proceso y planta por algunos autores, con varias suposiciones y optimizaciones de este. Se ha comprobado que el catalizador usado en esta patente obtiene muy buenos resultados. Este catalizador estará presente en forma de empaquetamiento esférico en un reactor de lecho empacado. La reacción es exotérmica y tiene una selectividad de butanol de aproximadamente el 90% y un rendimiento de una sola pasada de aproximadamente el 20%, dependiendo de la presión parcial de hidrógeno gas en el reactor. En trabajos previos al actual, en donde se buscaba realizar el análisis tecno-económico de la producción de butanol a partir de etanol, se ha podido comprobar que dependiendo del tipo de catalizador y condiciones de operación utilizados, la selectividad y conversión obtenidas pueden variar entre rangos de conversión que van desde el 10% hasta el 50% y selectividades hacia el butanol que pueden ir desde apenas un 20% hasta ser superiores al 90% [83].

En este proceso se generan pocos compuestos secundarios a destacar en el reactor (2-etilbutanol, 2-etilhexanol, n-hexanol, n-octanol y agua), de los cuales solo el n-hexanol es el único que se genera en cantidades suficientes como para que sea atractivo económicamente el separarlo del resto, de ahí que este se vaya por la corriente de subproductos F4, mientras que el resto pase a la F6 (Corriente residual a tratar). El hidrógeno que se encuentra en la corriente de recirculación F7 no es una materia prima en sí, sino más bien una recirculación interna del proceso, que ayuda a tener las correctas condiciones de proceso. La presencia de hidrógeno en el proceso ayuda a un mejor rendimiento de la reacción y se introduce con una relación molar de 8:1 con respecto al etanol (mol Etanol/ mol Hidrógeno). Dado que la conversión no es muy alta, se tiene que recircular el etanol junto con una determinada cantidad de agua (y el hidrógeno presente en la reacción). Esta cantidad de agua se ha determinado suponiendo que la mezcla etanol-agua que se recirculará será en la composición del azeótropo que forman ambos, es decir, al 90,10% en peso de etanol en la mezcla. Hay que destacar, de que a pesar de que en este caso se ha tenido en cuenta que la corriente de entrada al proceso es la de **etanol con impurezas**, habría que señalar que en este proceso **conviene el tratamiento de la misma**, con el fin de la eliminación del agua que viene con el etanol, esto es debido a motivos económicos en cuanto al tamaño de los equipos, ya que se tienen grandes recirculaciones, y quizás sea una buena alternativa la eliminación de dicha agua tanto de la corriente de recirculación como de la de alimentación, aunque los costes de operación y energéticos sean mayores debido al hecho de tener que superar el azeótropo formado entre el agua y el etanol. Esto último se tendrá en cuenta a la hora de evaluar el PCEI.

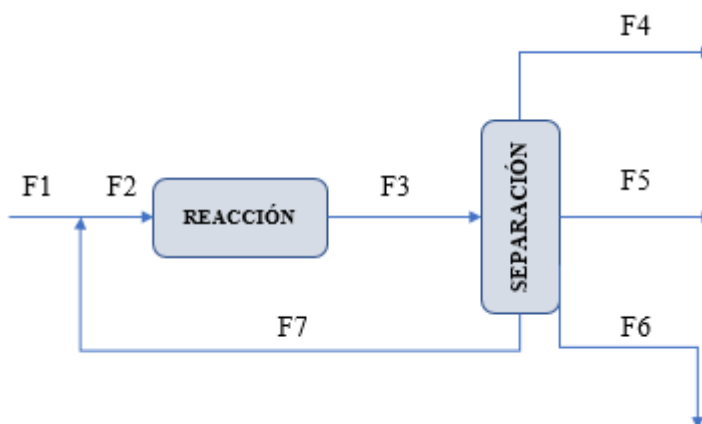


Figura I.0.6: Esquema o diagrama de flujo simplificado de la producción de butanol a partir de etanol.

Etapas de Reacción	Reacciones	Selectividad	Conversión y Condiciones de Reacción	Referencias
Reacción de Guerbet	$2C_2H_5OH \rightarrow n-C_4H_9OH + H_2O$	85,10%	La Temperatura en el reactor es de 180°C y la Presión de casi 50 Bar. El catalizador usado es Ru(acac) ₃ . En estas condiciones la conversión que se obtiene es del 22,5%.	[84] Shawna Downing et al.
	$C_2H_5OH + n-C_4H_9OH \rightarrow C_2H_5CH(C_2H_5)CH_2OH + H_2O$	3,30%		
	$C_2H_5OH + n-C_6H_{13}OH \rightarrow C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH + H_2O$	1,40%		
	$C_2H_5OH + n-C_4H_9OH \rightarrow n-C_6H_{13}OH + H_2O$	9,20%		
	$C_2H_5OH + n-C_6H_{13}OH \rightarrow n-C_8H_{17}OH + H_2O$	1,00%		

Tabla I.0.14: Datos referentes a las reacciones y las condiciones de operación utilizadas para el cálculo de los balances de materia.

Compuestos	Corrientes															
	F1		F2		F3		F4		F5		F6		F7			
	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P	kg/h	kg/kg P		
2-Etilbutanol					434,47	0,15							434,47	0,15		
2-Etilhexanol					234,92	0,08							234,92	0,08		
Agua	312,50	0,11	1191,82	0,42	2526,60	0,88							1647,28	0,57	879,32	0,31
Etanol	5937,50	2,07	26388,89	9,19	20451,39	7,13									20451,39	7,13
Hidrógeno			143,42	0,05	143,42	0,05									143,42	0,05
Monóxido de carbono			2007,85	0,70	2007,85	0,70									2007,85	0,70
n-Butanol					2870,26	1,00			2870,26	1,00						
n-Hexanol					895,27	0,31	895,27	0,31								
n-Octanol					167,80	0,06							167,80			

Tabla I.0.15: Corrientes de materia absolutas (kg/h) y específicas (con respecto al producto, kg/kg P) de cada compuesto.

ANEXO II: DATOS DE REFERENCIA PARA EL PROYECTO

En este anexo se incluirán todas las tablas y datos necesarios para el análisis mediante la herramienta. En ella se recogen datos referentes a los tres aspectos o áreas que se estudiarán en el análisis: Economía (DATOS ECONÓMICOS), Sociedad (SEGURIDAD Y SALUD) y Medio Ambiente (IMPACTO AMBIENTAL). En cada una de las tablas se muestran los valores que servirán para el cálculo de los índices. También se puede ver observar una tabla de propiedades físicas y químicas de los compuestos (PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS), necesaria para el cálculo de algunos índices como el PCEI y el ERMI.

Los compuestos que se muestran en la tabla son todos aquellos que se pueden encontrar en alguno de los procesos que se están estudiando en este proyecto. Como algunos de estos compuestos son o pueden ser una mezcla de diferentes componentes o pueden poseer diferentes isómeros (que no queda claro cuál de ellos es con el que realmente se está trabajando en el proceso), se han llevado a cabo una media ponderada de los valores de la magnitud estudiada, en función de la mayor o menor existencia de cada uno de los isómeros existentes o de la media de las diferentes mezclas con las que se trabaja en la industria, como es el ejemplo de la nafta.

El análisis de la Demanda Energética Acumulada (DEA o CED, en inglés) tiene como objetivo investigar el uso de energía a lo largo del ciclo de vida de un bien o un servicio. Esto incluye los usos directos, así como el consumo indirecto o gris de energía, siendo evaluados los en dicha demanda los siguientes puntos:

- ✓ Consumo directo de energía durante la extracción y transporte de las materias primas, la fabricación, distribución, utilización y tratamiento de los residuos del producto
- ✓ Consumo de energía asociada a los materiales
- ✓ Consumo indirecto de energía relacionado con las infraestructuras necesarias para utilizar el producto como, por ejemplo, la producción de electricidad, combustibles, maquinaria, camiones, etc.

Este método se desarrolló a principios de los años setenta después de la primera crisis del precio del petróleo y tiene una larga tradición (Boustead y Hancock, 1979; Pimentel, 1973). Actualmente existen diferentes metodologías para determinar el requerimiento de energía primaria. En este proyecto se obtendrán los datos de la base de datos deecoinvent, la cual propone su propia metodología basándose en la división de la energía primaria en seis categorías principales: No renovables fósiles, nuclear y biomasa, renovable proveniente de biomasa, energías renovables (eólica, solar y geotérmica) y agua. [85]

Por otro lado, el término GHG (GreenHouse Gas) hace referencia al cálculo del parámetro obtenido en el Protocolo de Gases de Efecto Invernadero (GHG Protocol), el cual es la herramienta internacional más utilizada para el cálculo y comunicación del Inventario de emisiones. El GHG Protocol ha sido desarrollado entre el World Resources Institute (WRI) y el World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), junto con empresas, gobiernos y grupos ambientalistas de todo el mundo, con el fin de construir una nueva generación de programas efectivos y creíbles para abordar el cambio climático. La utilidad de esta herramienta se resume en los siguientes puntos:

- ✓ Permite preparar inventarios de los GEI
- ✓ Simplifica y reduce costos de inventariar los GEI
- ✓ Ofrece información para planear estrategias de gestión y reducción
- ✓ Facilita la transparencia en el sistema de contabilización

Los datos obtenidos enecoinvent son aquellos calculados a partir de este protocolo, obteniendo los kg de CO₂ equivalente.

DATOS ECONÓMICOS

Nº	Nº CAS	Compuesto	Precios (€/ton)									Fuente	
			2007	2008	2010	2012	2013	2014	2015	2017	2018		
1	97-95-0	2-Etilbutanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	104-76-7	2-Etilhexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	64-19-7	Ac. Acético	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	75-07-0	Acetaldehído	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	141-78-6	Acetato de etilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	7732-18-5	Agua	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
7	71-43-2	Benceno	850,44	1020,31	688,86	956,75	990,00	1218,00	577,04	683,18	712,96	964,00	Platts
8	106-99-0	Butadieno	972,05	1212,72	1307,97	2466,27	1233,14	1233,13	935,48	878,78	964,00	964,00	Platts
9	106-97-8	Butano	530,00	850,00	667,59	693,53	495,37	475,00	260,00	380,00	475,00	475,00	Intratec
10	106-98-9	Buteno	810,00	1120,00	1062,86	1066,96	762,11	719,23	400,00	600,00	730,77	730,77	Estimado
11	60-29-7	Dietiléter (*)	904,44	1067,01	852,99	978,01	1063,05	1211,87	722,87	823,00	934,30	934,30	-
12	124-38-9	Dióxido de carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13	100-42-5	Estireno	898,00	916,41	939,73	1176,44	1419,84	1200,00	871,70	1190,61	978,00	978,00	Platts
14	74-84-0	Etano	450,00	667,70	396,87	263,64	170,10	200,00	170,10	187,09	212,61	212,61	Tr. Econom.
15	64-17-5	Etanol	620,80	625,20	545,97	651,63	647,20	607,60	424,00	432,64	378,80	378,80	Tr. Econom.
16	100-41-4	Etilbenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
17	74-85-1	Etileno	904,44	1067,01	852,99	978,01	1063,05	1211,87	722,87	823,00	934,30	934,30	Platts
18	74-86-2	Etino	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
19	-	Fuel oil (de pirólisis)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
20	68606-28-0	Gasolina (de pirólisis)	433,61	662,45	481,79	710,86	770,86	629,07	475,03	509,72	592,62	592,62	IndexMundi
21	-	Heavy Ends	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
22	592-45-0	Hexadieno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
23	1333-74-0	Hidrógeno (*)	450,00	667,70	396,87	263,64	170,10	200,00	170,10	187,09	212,61	212,61	-
24	78-83-1	i-Butanol (**)	892,95	1132,14	823,86	951,43	956,74	975,00	562,50	503,88	562,50	562,50	-
25	78-84-2	iso-Butiraldehído	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
26	74-82-8	Metano	190,00	317,50	192,77	146,90	170,10	200,00	170,10	187,09	212,61	212,61	Tr. Econom.
27	630-08-0	Monóxido de Carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
28	68527-27-5	Nafta	433,72	744,13	497,50	765,39	765,39	765,39	552,78	360,00	467,74	467,74	OrbiChem
29	71-36-3	n-Butanol	1190,60	1509,52	1098,48	1268,57	1275,65	1300,00	750,00	671,84	750,00	750,00	Platts
30	123-72-8	n-Butiraldehído	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
31	142-96-1	n-DBE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
32	111-27-3	n-Hexanol (*)	904,44	1067,01	852,99	978,01	1063,05	1211,87	722,87	823,00	934,30	934,30	-
33	7727-37-9	Nitrógeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
34	111-87-5	n-Octanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
35	7782-44-7	Oxígeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
36	74-98-6	Propano	624,96	624,96	602,64	524,52	401,76	580,32	267,84	290,16	401,76	401,76	Tr. Econom.
37	115-07-1	Propileno	788,35	833,43	796,86	900,00	1075,00	900,00	775,00	762,20	814,58	814,58	Platts
38	74-99-7	Propino (**)	624,96	624,96	602,64	524,52	401,76	580,32	267,84	290,16	401,76	401,76	-
39	7783-06-4	Sulfuro de hidrógeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
40	108-88-3	Tolueno	680,35	722,87	595,31	828,86	1062,41	1230,84	777,38	586,65	645,67	645,67	Platts
41	1330-20-7	Xileno	935,48	1148,09	850,44	944,67	1038,90	1240,00	777,00	586,30	631,67	631,67	Platts

(*) Valores estimados a partir del precio de la materia prima más utilizada para su obtención en la actualidad.

(**) El valor utilizado es el del compuesto que en el mercado más se parece a él (misma familia).

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

N°	Pto Ebullición		Presión de Vapor		Entalpía Combustión		Fuente
	Valor	Unidad	Valor	Unidad	Valor	Unidad	
1	420,00	K	0,17	kPa	3,67	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
2	457,60	K	0,02	kPa	4,89	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
3	390,90	K	2,08	kPa	0,81	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
4	294,00	K	118,07	kPa	1,10	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
5	350,06	K	12,43	kPa	2,06	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
6	373,00	K	3,17	kPa	-	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
7	353,09	K	12,64	kPa	3,14	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
8	268,59	K	281,28	kPa	2,41	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
9	272,50	K	N.D.	kPa	2,66	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
10	266,76	K	302,60	kPa	2,54	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
11	307,43	K	71,73	kPa	2,50	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
12	194,55	K	6436,36	kPa	-	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
13	418,16	K	0,82	kPa	4,22	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
14	184,40	K	4187,44	kPa	1,43	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
15	351,29	K	7,92	kPa	1,24	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
16	409,20	K	1,28	kPa	4,34	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
17	169,26	K	6964,31	kPa	1,32	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
18	189,05	K	4870,24	kPa	1,26	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
19	-		-		-	GJ/kmol	
20	400,50	K (*)	75,84	kPa	-	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
21	-		-		-	GJ/kmol	
22	332,46	K (**)	29,59	kPa	3,62	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
23	20,24	K	1442530,00	kPa	0,24	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
24	380,66	K	N.D.	kPa	2,45	GJ/kmol	
25	337,10	K	21,06	kPa	2,29	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
26	111,51	K	36767,07	kPa	0,80	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
27	81,55	K	91503,07	kPa	0,28	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
28	400,50	K	103,00	kPa	-	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
29	391,75	K (*)	0,9	kPa	2,45	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
30	347,79	K	15,16	kPa	2,30	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
31	414,00	K	0,84	kPa	4,95	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
32	429,75	K	0,10	kPa	3,68	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
33	77,19	K	98674,16	kPa	-	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
34	466,95	K	0,01	kPa	4,90	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
35	90,038	K	78842,69	kPa	0	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
36	230,96	K	953,26	kPa	2,04	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
37	225,30	K	1168,45	kPa	1,93	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
38	249,79	K	581,35	kPa	1,85	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
39	212,65	K	2016,87	kPa	0,52	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
40	383,63	K	3,80	kPa	3,73	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)
41	414,00	K (**)	1,12	kPa	4,33	GJ/kmol	Aspen Plus (2018)

(*) Conjunto de compuestos que comprende una franja de Pto de ebullición entre los 35-220°C.

(**) Se ha elegido aquel compuesto que me pueda generar el mayor riesgo para la salud humana, seguridad e impacto ambiental.

IMPACTO AMBIENTAL

N°	N° CAS	Compuesto	Solubilidad en agua		
			Valor	Unidad	Fuente
1	97-95-0	<i>2-Etilbutanol</i>	N.D.		
2	104-76-7	<i>2-Etilhexanol</i>	0,11	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
3	64-19-7	<i>Ac. Acético</i>	100,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
4	75-07-0	<i>Acetaldehído</i>	100,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
5	141-78-6	<i>Acetato de etilo</i>	8,70	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
6	7732-18-5	<i>Agua</i>	N.A.	g/100ml (20°C)	
7	71-43-2	<i>Benceno</i>	0,18	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
8	106-99-0	<i>Butadieno</i>	0,10	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
9	106-97-8	<i>Butano</i>	6,10E-03	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
10	106-98-9	<i>Buteno</i>	20,00	g/100ml (20°C)	EcuRed
11	60-29-7	<i>Dietiléter</i>	6,90	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
12	124-38-9	<i>Dióxido de carbono</i>	0,17	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
13	100-42-5	<i>Estireno</i>	0,03	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
14	74-84-0	<i>Etano</i>	5,77E-03	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
15	64-17-5	<i>Etanol</i>	100,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
16	100-41-4	<i>Etilbenceno</i>	1,50E-02	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
17	74-85-1	<i>Etileno</i>	1,50E-02	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
18	74-86-2	<i>Etino</i>	0,12	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
19	-	<i>Fuel oil (de pirólisis)</i>	-		
20	68606-28-0	<i>Gasolina (de pirólisis)</i>	0,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
21	-	<i>Heavy Ends</i>	-		
22	592-45-0	<i>Hexadieno</i>	1,69E-02	g/100ml (25°C)	IPCS INCHEM
23	1333-74-0	<i>Hidrógeno</i>	1,62E-04	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
24	78-83-1	<i>i-Butanol</i>	8,70	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
25	78-84-2	<i>iso-Butilaldehído</i>	6,70	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
26	74-82-8	<i>Metano</i>	2,20E-03	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
27	630-08-0	<i>Monóxido de Carbono</i>	2,80E-03	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
28	68527-27-5	<i>Nafta</i>	0,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
29	71-36-3	<i>n-Butanol</i>	7,70	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
30	123-72-8	<i>n-Butilaldehído</i>	7,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
31	142-96-1	<i>n-DBE</i>	0,05	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
32	111-27-3	<i>n-Hexanol</i>	0,59	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
33	7727-37-9	<i>Nitrógeno</i>	2,45E-03	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
34	111-87-5	<i>n-Octanol</i>	0,03	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
35	7782-44-7	<i>Oxígeno</i>	4,13E-03	g/100ml (20°C)	The Engineering ToolBox
36	74-98-6	<i>Propano</i>	7,00E-03	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
37	115-07-1	<i>Propileno</i>	3,32E-03	g/100ml (20°C)	Praxair
38	74-99-7	<i>Propino</i>	0,36	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
39	7783-06-4	<i>Sulfuro de hidrógeno</i>	0,50	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
40	108-88-3	<i>Tolueno</i>	4,70E-02	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM
41	1330-20-7	<i>Xileno</i>	0,00	g/100ml (20°C)	IPCS INCHEM

N°	EC ₅₀ Aq (Agudo, 48h, Daphnia Magna)			LD ₅₀ (dérmico, conejos)		
	Valor	Unidad	Fuente	Valor	Unidad	Fuente
1	-			-		
2	39	mg/L	Sigma Aldrich	2800	mg/kg	Sigma Aldrich
3	300,82	mg/L	Hoja Seguridad	1112	mg/kg	Hoja Seguridad
4	30	mg/L	pdf Japón	3540	mg/kg	
5	110	mg/L	Sasol	2100	mg/kg	Sasol
6	N.A.			N.A.		
7	9,2	mg/L	Sigma Aldrich	8263	mg/kg	Sigma Aldrich
8	24	mg/L	Linde	N.D.		
9	14,2	mg/L	Air Liquide	N.A.		Air Liquide
10	N.D.			N.D.		
11	165	mg/L(*)	CDH Chemical	14200	mg/kg	CDH Chemical
12	N.A.		Dow Chemical	N.A.		Dow Chemical
13	23	mg/L	Henkel	N.D.		
14	46,6	mg/L	Linde	N.A.		Linde
15	9268	mg/L	LabChem	16000	mg/kg	LabChem
16	2,2	mg/L	CDH Chemical	15433	mg/kg	CDH Chemical
17	53	mg/L	InChem	475	mg/kg	InChem
18	242	mg/L	Linde	N.D.		
19	-			-		
20	5	mg/L(**)	U.S. Environmental Protection Agency	2100	mg/kg	U.S. Environmental Protection Agency
21	-			-		
22	N.D.			N.D.		
23	N.D.			N.A.		Air Liquide
24	1300	mg/L	InChem	2460	mg/kg	InChem
25	277	mg/L	InChem	1500	mg/kg	
26	69,4	mg/L	Air Liquide	N.A.		Air Liquide
27	N.A.		Air Liquide	N.A.		Air Liquide
28	2,1	mg/L(***)	Vitol	2100	mg/kg	Vitol
29	1328	mg/L	InChem	4351	mg/kg	InChem
30	195	mg/L(*)	CDH Chemical	1370	mg/kg	CDH Chemical
31	26	mg/L	CDH Chemical	7741	mg/kg	CDH Chemical
32	201	mg/L(*)	Fisher Scientific	1500	mg/kg	Fisher Scientific
33	N.A.		Air Liquide	N.A.		Air Liquide
34	47	mg/L(*)	Henkel	3000	mg/kg	Henkel
35	N.A.		Air Liquide	N.A.		Air Liquide
36	27,1	mg/L	Linde	N.A.		Linde
37	28,2	mg/L	Air Liquide	N.D.		
38	N.D.			N.D.		
39	0,12	mg/L	Linde	N.A.		Linde
40	4,1	mg/L	LabChem	5200	mg/kg	LabChem
41	150	mg/L	LabChem	4400	mg/kg	LabChem

(*) Valor obtenido con un rango temporal de 24h, en vez de 48h.

(**) Los componentes mas mayoritarios son el bencen, tolueno y xileno.

(***) Se ha cogido el valor mas restrictivo entre todos sus componentes.

SEGURIDAD Y SALUD

N°	N° CAS	Compuesto	IDLH		Fuente
			Valor	Unidad	
1	97-95-0	<i>2-Etilbutanol</i>	N.D.		
2	104-76-7	<i>2-Etilhexanol</i>	N.D.		
3	64-19-7	<i>Ac. Acético</i>	134,00	mg/m3	NIOSH
4	75-07-0	<i>Acetaldehído</i>	3931,00	mg/m3	NIOSH
5	141-78-6	<i>Acetato de etilo</i>	7300,00	mg/m3	NIOSH
6	7732-18-5	<i>Agua</i>	N.A.		
7	71-43-2	<i>Benceno</i>	1700,00	mg/m3	NIOSH
8	106-99-0	<i>Butadieno</i>	4450,00	mg/m3	NIOSH
9	106-97-8	<i>Butano</i>	3900,00	mg/m3	NIOSH
10	106-98-9	<i>Buteno</i>	N.D.		
11	60-29-7	<i>Dietiléter</i>	5800,00	mg/m3	NIOSH
12	124-38-9	<i>Dióxido de carbono</i>	78540,00	mg/m3	NIOSH
13	100-42-5	<i>Estireno</i>	3000,00	mg/m3	NIOSH
14	74-84-0	<i>Etano</i>	N.D.		
15	64-17-5	<i>Etanol</i>	6250,00	mg/m3	NIOSH
16	100-41-4	<i>Etilbenceno</i>	435,00	mg/m3	NIOSH
17	74-85-1	<i>Etileno</i>	N.D.		
18	74-86-2	<i>Etino</i>	1850	mg/m3	NIOSH
19	-	<i>Fuel oil (de pirólisis)</i>	N.D.		
20	68606-28-0	<i>Gasolina (de pirólisis)</i>	1200	mg/m3	Estimado a partir de su composición (Shell)
21	-	<i>Heavy Ends</i>	N.D.		
22	592-45-0	<i>Hexadieno</i>	N.D.		
23	1333-74-0	<i>Hidrógeno</i>	N.A.		
24	78-83-1	<i>i-Butanol</i>	4900,00	mg/m3	NIOSH
25	78-84-2	<i>iso-Butilaldehído</i>	N.D.		
26	74-82-8	<i>Metano</i>	N.D.		
27	630-08-0	<i>Monóxido de Carbono</i>	1500,00	mg/m3	NIOSH
28	68527-27-5	<i>Nafta</i>	4400,00	mg/m3	NIOSH
29	71-36-3	<i>n-Butanol</i>	4250,00	mg/m3	NIOSH
30	123-72-8	<i>n-Butilaldehído</i>	N.D.		
31	142-96-1	<i>n-DBE</i>	N.D.		
32	111-27-3	<i>n-Hexanol</i>	N.D.		
33	7727-37-9	<i>Nitrógeno</i>	N.A.		
34	111-87-5	<i>n-Octanol</i>	N.D.		
35	7782-44-7	<i>Oxígeno</i>	N.A.		
36	74-98-6	<i>Propano</i>	3800,00	mg/m3	NIOSH
37	115-07-1	<i>Propileno</i>	N.D.		
38	74-99-7	<i>Propino</i>	2800,00	mg/m3	NIOSH
39	7783-06-4	<i>Sulfuro de hidrógeno</i>	15,00	mg/m3	NIOSH
40	108-88-3	<i>Tolueno</i>	2055,00	mg/m3	NIOSH
41	1330-20-7	<i>Xileno</i>	4000,00	mg/m3	NIOSH

N°	Flash Point			Pto de Autoignición		
	Valor	Unidad	Fuente	Valor	Unidad	Fuente
1	330	K	NFPA.org	331	K	IPCS INCHEM
2	346	K	IPCS INCHEM	543	K	IPCS INCHEM
3	312	K	IPCS INCHEM	758	K	IPCS INCHEM
4	235	K	IPCS INCHEM	458	K	IPCS INCHEM
5	269	K	IPCS INCHEM	700	K	IPCS INCHEM
6	N.A.			N.A.		
7	262	K	IPCS INCHEM	771	K	IPCS INCHEM
8	197	K	IPCS INCHEM	687	K	IPCS INCHEM
9	213	K (*)	IPCS INCHEM	638	K	IPCS INCHEM
10	273	K	IPCS INCHEM	273	K	IPCS INCHEM
11	228	K	IPCS INCHEM	443	K (***)	IPCS INCHEM
12	N.A.			N.A.		
13	304	K	IPCS INCHEM	763	K	IPCS INCHEM
14	138	K (**)	IPCS INCHEM	745	K	IPCS INCHEM
15	286	K	IPCS INCHEM	636	K	IPCS INCHEM
16	291	K	IPCS INCHEM	705	K	IPCS INCHEM
17	137	K (**)	IPCS INCHEM	763	K	IPCS INCHEM
18	255	K (**)	IPCS INCHEM	578	K	IPCS INCHEM
19	-			-		
20	263	K	Ficha Seguridad (Shell Chemicals)	621	K	Ficha Seguridad (Shell Chemicals)
21	-			-		
22	247	K	IPCS INCHEM	N.D.		
23	Gas Inflam.	K	IPCS INCHEM	833	K	IPCS INCHEM
24	301	K	IPCS INCHEM	688	K	IPCS INCHEM
25	249	K	IPCS INCHEM	438	K	IPCS INCHEM
26	Gas Inflam.	K	IPCS INCHEM	810	K	IPCS INCHEM
27	Gas Inflam.	K	IPCS INCHEM	878	K	IPCS INCHEM
28	233	K	IPCS INCHEM	638	K (***)	IPCS INCHEM
29	302	K	IPCS INCHEM	618	K	IPCS INCHEM
30	261	K	IPCS INCHEM	503	K	IPCS INCHEM
31	298	K	IPCS INCHEM	448	K	IPCS INCHEM
32	336	K	IPCS INCHEM	563	K	IPCS INCHEM
33	N.A.			N.A.		
34	354	K	IPCS INCHEM	526	K	IPCS INCHEM
35	N.A.			N.A.		
36	169	K	IPCS INCHEM	723	K	IPCS INCHEM
37	165,2	K (**)	Praxair	733	K	Praxair
38	222	K (**)	ChemicalBook	N.D.		
39	Gas Inflam.	K	IPCS INCHEM	543	K	IPCS INCHEM
40	277	K	IPCS INCHEM	753	K	IPCS INCHEM
41	305	K	IPCS INCHEM	773	K	IPCS INCHEM

(*) Valor obtenido en condiciones abiertas, el resto en condiciones cerradas. En el caso del xileno los valores están entre 30-34,4 °C.

(**) Gas inflamable.

(***) La franja en la que se puede encontrar el Pto en el dietiléter es: 160-180 °C. La franja en la que se puede encontrar este Pto en la nafta atendiendo a su composición es: 280-450°C.

N°	LEL (Límite de Explosividad Inferior)		UEL (Límite de Explosividad Superior)			MAK-CH		
	Valor	Unidad	Valor	Unidad	Fuente	Valor	Unidad	Fuente
1	1,10	% Vol.	7,00	% Vol.	IPCS INCHEM	70(*)	mg/m3	MAK Collection
2	0,88	% Vol.	9,70	% Vol.	IPCS INCHEM	54	mg/m3	MAK Collection
3	6,00	% Vol.	17,00	% Vol.	IPCS INCHEM	10 (25)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
4	4,00	% Vol.	60,00	% Vol.	IPCS INCHEM	50 (91)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
5	2,00	% Vol.	12,80	% Vol.	IPCS INCHEM	200 (750)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
6	N.A.		N.A.			N.A.		
7	1,20	% Vol.	8,00	% Vol.	IPCS INCHEM	0(**)		MAK Collection
8	1,10	% Vol.	16,30	% Vol.	IPCS INCHEM	0(**)		MAK Collection
9	1,80	% Vol.	8,40	% Vol.	IPCS INCHEM	1000 (2400)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
10	-	% Vol.	-	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		
11	1,70	% Vol.	48,00	% Vol.		400 (1200)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
12	N.A.		N.A.			5000 (9100)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
13	0,90	% Vol.	6,80	% Vol.	IPCS INCHEM	20 (86)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
14	3,00	% Vol.	12,50	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		
15	3,30	% Vol.	19,00	% Vol.	IPCS INCHEM	500 (960)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
16	1,00	% Vol.	6,70	% Vol.	IPCS INCHEM	88		MAK Collection
17	2,70	% Vol.	36,00	% Vol.	IPCS INCHEM	0(**)		MAK Collection
18	2,50	% Vol.	100,00	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		
19	-		-			-		
20	1,4	% Vol.	7,60	% Vol.	IPCS INCHEM	0(***)		MAK Collection
21	-		-			-		
22	2,00	% Vol.	6,10	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		
23	4,00	% Vol.	75,00	% Vol.	IPCS INCHEM	N.A.		MAK Collection
24	1,70	% Vol.	10,90	% Vol.	IPCS INCHEM	100 (310)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
25	1,60	% Vol.	10,60	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		
26	5,00	% Vol.	15,00	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		
27	12,50	% Vol.	74,50	% Vol.	IPCS INCHEM	30 (35)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
28	1,50	% Vol.	7,60	% Vol.	IPCS INCHEM	300	mg/m3	MAK Collection
29	1,40	% Vol.	11,30	% Vol.	IPCS INCHEM	100 (310)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
30	1,90	% Vol.	12,50	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		MAK Collection
31	0,90	% Vol.	8,50	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		MAK Collection
32	1,20	% Vol.	7,70	% Vol.	IPCS INCHEM	N.D.		MAK Collection
33	N.A.		N.A.			N.A.		MAK Collection
34	0,20	% Vol.	30,00	% Vol.	IPCS INCHEM	10 (54)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
35	N.A.		N.A.			N.A.		MAK Collection
36	2,10	% Vol.	9,50	% Vol.	IPCS INCHEM	1000 (1800)	ppm (mg/m3)	Linde
37	2,40	% Vol.	10,30	% Vol.	Praxair	17500	mg/m3	Sugiyama
38	2,40	% Vol.	11,70	% Vol.	ChemicalBook	1650	mg/m3	Linde
39	3,90	% Vol.	45,50	% Vol.	IPCS INCHEM	5 (7,10)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
40	1,10	% Vol.	1,70	% Vol.	IPCS INCHEM	50 (N.D.)	ppm (mg/m3)	MAK Collection
41	1,00	% Vol.	7,00	% Vol.	IPCS INCHEM	100 (440)	ppm (mg/m3)	MAK Collection

(*) El valor se ha estimado a partir del calculado para el metilbutanol.

(**) Sustancias cuyo MAK no ha podido establecerse pero se encuentran en una lista especial por alto riesgo, como por ejemplo, por ser cancerígenas.

(***) Se ha decidido tomar el valor más restrictivo de entre todos los compuestos que a forman, en este caso, el valor del benceno.

N°	EU Class	Frases R	NFPA				
	Valor	Valor	Fuente	Toxicidad	Inflamabilidad	Reactividad	Fuente
1	Xn	21, 22	IPCS INCHEM	3	2	0	CAMEO Chemicals
2				2	2	0	CAMEO Chemicals
3	C	10, 35	IPCS INCHEM	3	2	0	IPCS INCHEM
4	F+, Xn	12, 36/37, 40	IPCS INCHEM	2	4	2	IPCS INCHEM
5	F, Xi	11, 36, 66, 67	IPCS INCHEM	1	3	0	CAMEO Chemicals
6	N.A.	N.A.	IPCS INCHEM	N.A.	N.A.	N.A.	
7	F, T	45, 46, 11, 36, 38, 48, 23, 24, 25, 65	IPCS INCHEM	2	3	0	IPCS INCHEM
8	F+, T	45, 46, 12	IPCS INCHEM	2	4	2	CAMEO Chemicals
9	F+	12	IPCS INCHEM	1	4	0	IPCS INCHEM
10	F+	12	IPCS INCHEM	1	4	0	IPCS INCHEM
11	Xn, F+	12, 19, 22, 66, 67	IPCS INCHEM	1	4	1	IPCS INCHEM
12	N.A.	N.A.	IPCS INCHEM	N.D.	N.D.	N.D.	
13	Xn	10, 20, 36, 38	IPCS INCHEM	2	3	2	IPCS INCHEM
14	F+	12	IPCS INCHEM	1	4	0	IPCS INCHEM
15	F	11	IPCS INCHEM	0	3	0	IPCS INCHEM
16	F, Xn	11, 20	IPCS INCHEM	2	3	0	IPCS INCHEM
17	F+	12, 67	IPCS INCHEM	1	4	2	IPCS INCHEM
18	F+	5, 6, 12	IPCS INCHEM	1	4	3	IPCS INCHEM
19	-	-					
20	-	-		2	3	0	Ficha Seguridad (Shell Chemicals)
21	-	-					
22	Xi, F	36, 37, 38, 11	IPCS INCHEM	1	3	1	IPCS INCHEM
23	F+	12	IPCS INCHEM	0	4	0	IPCS INCHEM
24	Xi	10, 37/38, 41, 67	IPCS INCHEM	1	3	0	IPCS INCHEM
25	F, Xn	11, 22	IPCS INCHEM	2	3	1	IPCS INCHEM
26	F+	12	IPCS INCHEM	1	4	0	IPCS INCHEM
27	F+, T	12, 23, 48/23, 61	IPCS INCHEM	3	4	0	IPCS INCHEM
28	F, F+, Xi, Xn, N, T	11, 12, 38, 36/38, 45, 46, 62, 63, 64, 65, 67, 51/53, 48/20	IPCS INCHEM	1	4	0	IPCS INCHEM
29	Xn	10, 22, 37/38, 41, 67	IPCS INCHEM	1	3	0	IPCS INCHEM
30	F	11	IPCS INCHEM	3	3	0	IPCS INCHEM
31	Xi	10, 36/37/38, 52/53	IPCS INCHEM	1	3	1	CAMEO Chemicals
32	Xn	22	IPCS INCHEM	1	2	0	IPCS INCHEM
33	N.A.	N.D.	IPCS INCHEM	N.D.	N.D.	N.D.	
34	Xi, N	36/38, 52/53	Pag. Web	1	2	0	IPCS INCHEM
35	O	8	IPCS INCHEM	3	0	0	CAMEO Chemicals
36	F+	12	IPCS INCHEM	1	4	0	IPCS INCHEM
37	F+	12	Praxair	1	4	1	Praxair
38		12	ChemicalBook	1	4	3	CAMEO Chemicals
39	F+, T+, N	12, 26, 50	IPCS INCHEM	4	4	0	IPCS INCHEM
40	F, Xn	11, 38, 48/20, 63, 65, 67	IPCS INCHEM	2	3	0	IPCS INCHEM
41	Xn	10, 20/21, 38, 36/38	IPCS INCHEM	2	3	0	CAMEO Chemicals

ANALISIS DEL CICLO DE VIDA

N° CAS	Compuesto	Origen de la MP	GHG		CED		Fuente
			Valor	Unidad	Valor	Unidad	
64-17-5	<i>Etanol</i>	Maíz	-0,33	kgCO2 eq/kg	41,90	MJ/kg	Ecoinvent
		Materia Lignocelulósica	-0,53	kgCO2 eq/kg	73,40	MJ/kg	Ecoinvent
		Lactosuero	0,80	kgCO2 eq/kg	15,00	MJ/kg	Ecoinvent
		Sorgo dulce	1,61	kgCO2 eq/kg	27,90	MJ/kg	Ecoinvent
		Centeno	-1,39	kgCO2 eq/kg	47,70	MJ/kg	Ecoinvent
		Coproducción de azúcar	2,14	kgCO2 eq/kg	37,60	MJ/kg	Ecoinvent
		Caña de azúcar	0,55	kgCO2 eq/kg	102,00	MJ/kg	Ecoinvent
		Media global (Combinación) (*)	0,76	kgCO2 eq/kg	37,20	MJ/kg	Ecoinvent
1333-74-0	<i>Hidrógeno</i>	Hidrocraqueo de hidrocarburos del crudo o petróleo	1,80	kgCO2 eq/kg	72,50	MJ/kg	Ecoinvent
		Media global (Combinación)	2,20	kgCO2 eq/kg	79,40	MJ/kg	Ecoinvent
68527-27-5	<i>Nafta</i>	Producto de Refinería	0,46	kgCO2 eq/kg	56,50	MJ/kg	Ecoinvent
		Combinación	0,48	kgCO2 eq/kg	57,10	MJ/kg	Ecoinvent
-	<i>Gas de Síntesis</i>	A partir de astillas de madera (lecho fijo)	-0,25	kgCO2 eq/m3	8,20	MJ/m3	Ecoinvent
		A partir de astillas de madera (lecho fluidizado)	-0,27	kgCO2 eq/m3	9,81	MJ/m3	Ecoinvent
		Media global (Combinación)	-0,26	kgCO2 eq/m3	8,25	MJ/m3	Ecoinvent
115-7-1	<i>Propileno</i>	Craqueo con vapor de la nafta	1,50	kgCO2 eq/kg	57,10	MJ/kg	Ecoinvent
		Media global (Combinación)	1,50	kgCO2 eq/kg	68,50	MJ/kg	Ecoinvent

(*) Se obtienen los datos de la producción conjunta a partir de azúcar de caña, maíz y madera blanda residual húmeda en distintas proporciones [76].

ANEXO III: DETALLE DE LOS VALORES DEL EHSI

En esta sección se muestran las tablas de escalas de los valores de las subcategorías asociadas a cada uno de los tres aspectos en los que se divide el EHSI. En las siguientes tablas se muestran los valores del índice de peligro o de seguridad en diferentes subcategorías y en donde dentro de cada subcategoría se pueden ver las prioridades de cada una de las magnitudes a partir de las cuales se calcula el valor de la primera. Estos valores y escalas, así como las subcategorías elegidas y las magnitudes utilizadas son las propuestas por Sugiyama y Patel, modificando la metodología inicial propuesta por Koller et al., y cuyas modificaciones se explican en el apartado 3.3 del presente proyecto.

Index Value: Environment

	Priority	0	0.5	1						
Persistence	1	1	3.2	10	32	100	Half-life _{water} (days)			
	1	0		0.5		1	Index Value of Chronic Toxicity			
Water Hazard	1	1000		10		0.1	L(E)C _{50 aquatic} (mg/l)			
	2*	Other R-codes					52	51	50	R-codes
	2*		1		2		3		WGK	
Solid waste	1	H ₂ O, organics, gases			Other substances			Substance class		

WGK German water hazard class (Wassergefährdungsklasse)
 L(E)C_{50 aquatic} Aquatic lethal or effect concentration using daphnia magna

* maximum index value is taken when there in more than one parameter at the same priority.

Tabla III.0.1: Escalas de las magnitudes y subcategorías que definen el subíndice de impacto ambiental.

Index Value: Health

	Priority	0	0.5	1							
Irritation	1*	Xi			C	EU-class					
	1*	Other R-codes**					36,37,38	34	35	R-codes	
	2	50000	5000	500	50	5	LD _{50 dermal} (mg/kg)				
Chronic Toxicity	1	10000	100		1	0.1	MAK-CH (mg/m ³)				
	2*	Xn					T	T+	EU-class		
	2*	no	5	4	3	2	1	GK			
	2*	Other R-codes					31,33	42,43	29,32, 40,62, 48	63,64	45,46,47, 49,50,51

LD_{50 dermal} Lethal dose via dermal exposure using rat, mouse, rabbit
 MAK Workplace threshold value (Maximale Arbeitsplatz Konzentration)
 GK Giftklasse (Swiss poison class)

* maximum index value is taken when there is more than one parameter at the same priority.

** used only when there is no LD₅₀ value available.

Tabla III.0.2: Escalas de las magnitudes y subcategorías que definen el subíndice de salud.

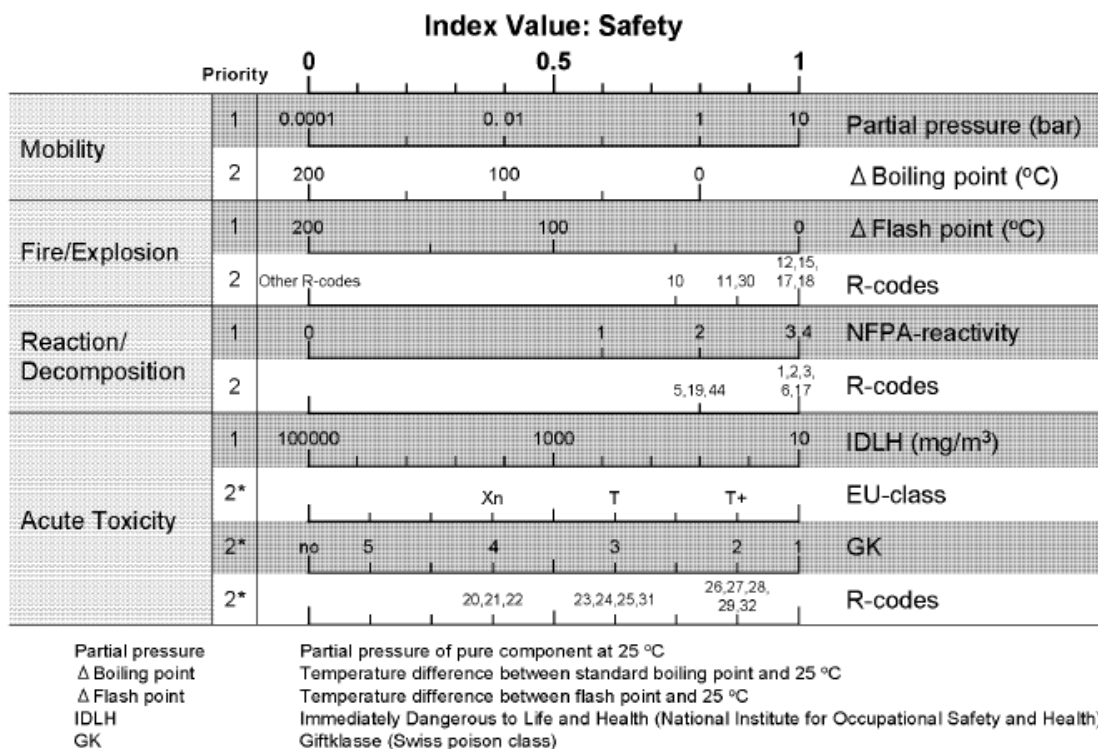


Tabla III.0.3: Escalas de las magnitudes y subcategorías que definen el subíndice de seguridad.

Hay que decir que en cada tabla se reflejan una serie de prioridades, atribuidas según la calidad de los datos. Si los datos de alta calidad (por ejemplo, revisados por un equipo de expertos) no están disponibles, se pueden aplicar los datos de menor prioridad estimados, por ejemplo, por QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) [75]. Dentro de la misma prioridad, lo ideal sería el cálculo promedio de los valores de cada una de las magnitudes medidas, sin embargo, en algunos casos se opta por coger siempre el máximo valor dentro de la misma prioridad (tal y como se observa en alguno de los puntos de las tablas anteriores). Si los datos no pueden obtenerse de las bases de datos ni estimarse, se asume un valor de error de acuerdo con el principio del caso más desfavorable. La toxicidad aguda (ver Tabla III.1), por ejemplo, primero utiliza valores de umbral establecidos por organizaciones gubernamentales u otras organizaciones profesionales (Directriz de Planificación de Respuesta de Emergencia 3 definida por la Asociación de Higiene Industrial de América, valor IDLH definido por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional), luego se utilizaría el esquema de clasificación de la comunidad europea, para finalmente usar otras clasificaciones como son la GK y las frases R, y si tampoco se tuviesen datos detallados acerca de estas clasificaciones, usar un valor de error de 1.

A pesar de tener todos estos valores escalados acorde a las tablas anteriores, en algunos de ellos se pueden hacer aproximaciones más exactas al comparar el valor de la magnitud con las escalas de las tablas. Para ello en aquellas magnitudes en las que sea posible, se ha intentado ajustar una curva de regresión a los datos que se muestran en las tablas para cada magnitud, consiguiendo así una ecuación en función de dicho valor. Esto permite tener una mayor precisión en aquellos valores intermedios de las escalas.

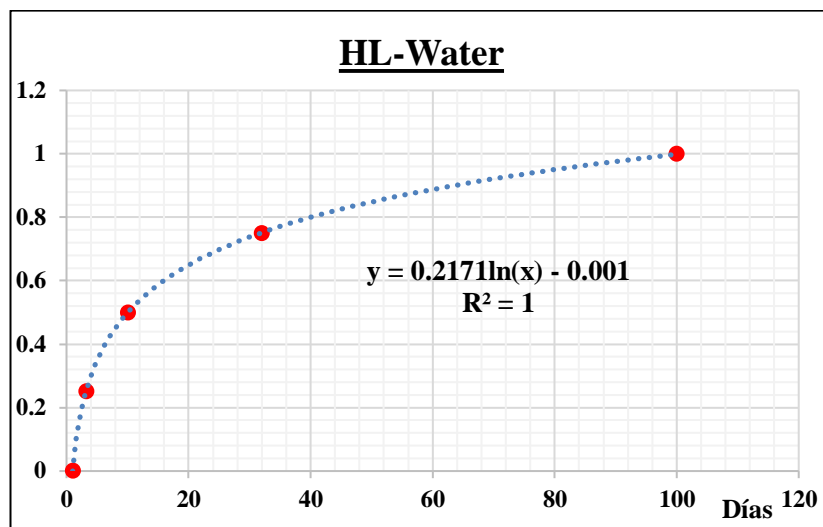


Figura III.0.1: Vida media del compuesto en días comparado con sus valores en la escala (Ptos).

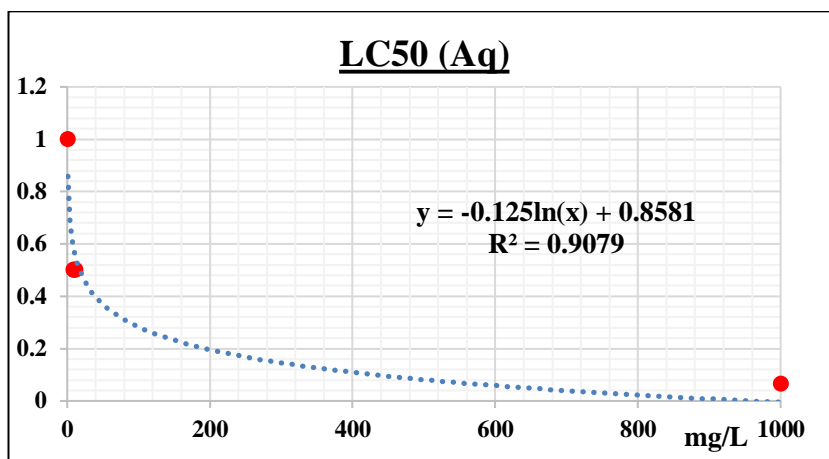


Figura III.0.2: Concentración Letal al 50% (medio acuático) y los valores marcados en la tabla de escalas (Ptos).

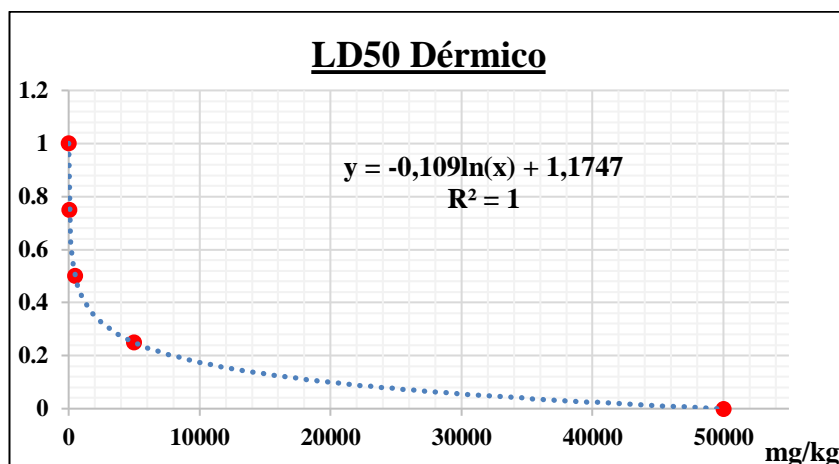


Figura III.0.3: Dosis Letal dérmica probada en pequeños mamíferos y contrastada con su escala (Ptos).

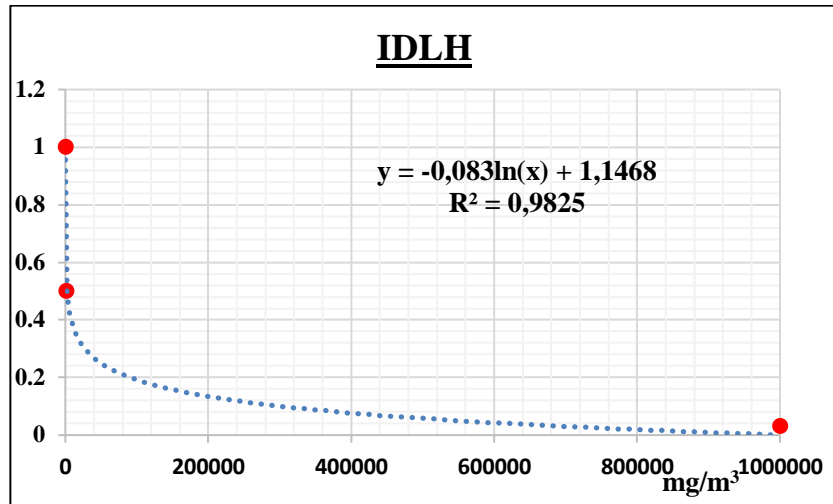


Figura III.0.4: IDLH comparado con los valores asignados en la escala de dicha magnitud (Ptos).

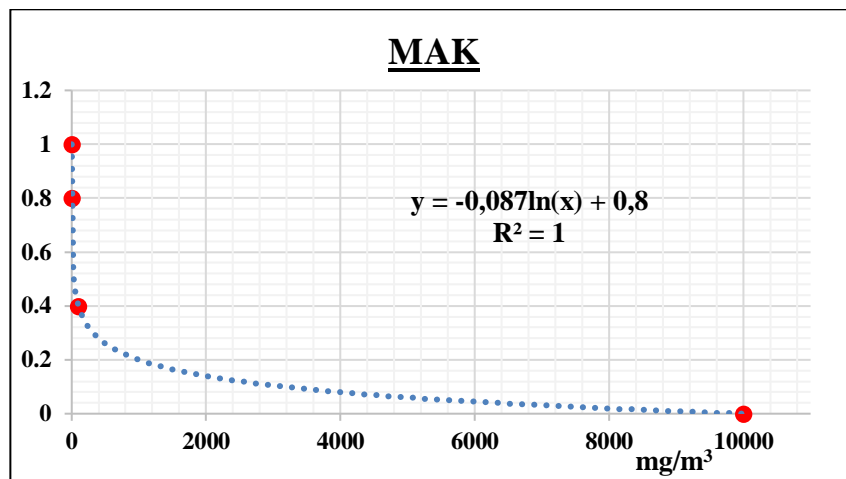


Figura III.0.5: Índice MAK y los diferentes valores tomados de las tablas (Ptos).

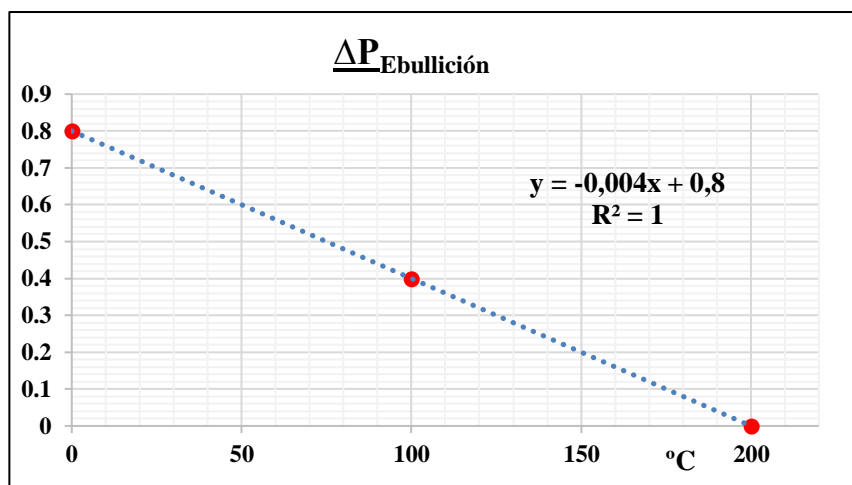


Figura III.0.6: Diferencias entre el punto de ebullición estándar de las sustancias y 25°C, representadas junto con los valores asignados en la escala a dichas diferencias (Ptos).

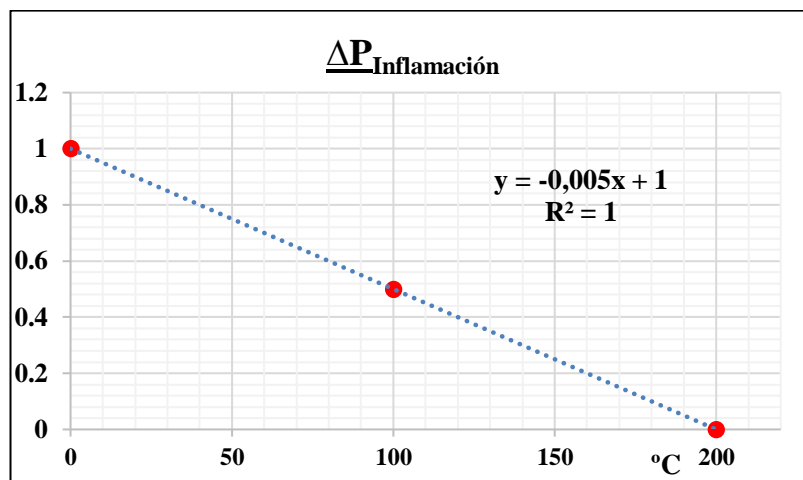


Figura III.0.7: Diferencias entre el punto de inflamación o flash point de las sustancias y 25°C, representadas junto con los valores asignados en la escala a dichas diferencias (Ptos).

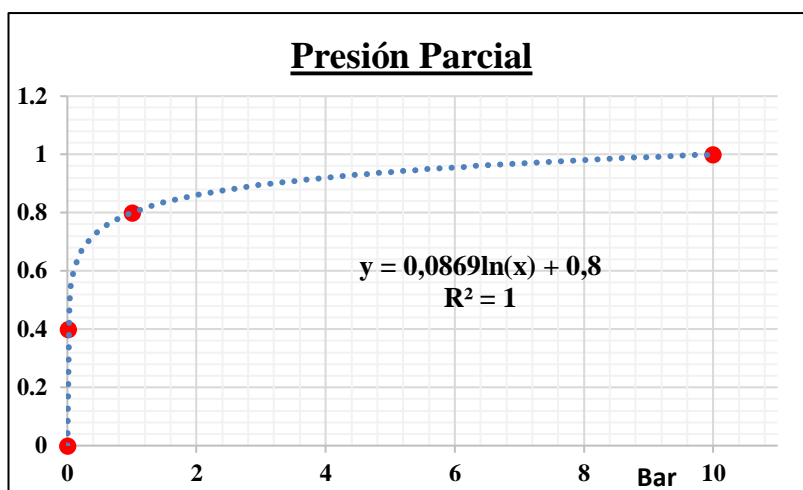


Figura III.0.8: Presión parcial del componente puro a 25°C, representado junto con los valores que se le asigna en las escalas a ciertos valores de la misma.

ANEXO IV: DETALLE DEL CÁLCULO DEL ELI

A continuación se muestran las escalas y los valores que toman cada uno de los factores o aspectos en los que se divide el cálculo del ELI, necesario para establecer el valor del PCEI: las tablas se han obtenido de los trabajos realizados por Patel, y que amplían los aspectos que se tienen en cuenta en el cálculo del ELI [70].

Water content at reactor outlet (discrete scale)	= 0%	> 0%	>>0% (to distill)
Index value	0	0.5	1
Molar concentration of product at reactor outlet	> 25%	5%	< 1%
Index value	0	0.5	1
Minimum boiling point difference between substances at reactor outlet	>20K	10K	<5K
Index value	0	0.5	1
Inherent reaction mass loss measured by MLI	<0.1	1	>10
Index value	0	0.5	1
Reaction enthalpy			
Heating/cooling duty	<100 kJ/mol	200 kJ/mol	>300 kJ/mol
Index value	0	0.5	1
Recovered energy (exothermic over 200°C)	<100 kJ/mol	200 kJ/mol	>300 kJ/mol
Index value	0	- 0.5	- 1
Number of co-products	1	3	>7
Index value	0	0.5	1
Pre-treatment requirement (discrete scale)	No pre-treatment		Pre-treatment required
Index value	0		1

Tabla IV.0.1: Escalas para el cálculo del ELI.

Estas tablas sirven como orientación para la decisión a la hora de asignar valores a cada una de las magnitudes, sin embargo, estas escalas no poseen la suficiente precisión que en un proyecto de análisis se requiere, por lo que para aumentar la precisión y fiabilidad de los datos, a partir de estas escalas Patel et al. plantearon una serie de ecuaciones en función de las magnitudes que se están midiendo en cada tabla, aportando algo más de precisión en la elección de los valores de cada aspecto entre 0 y 1 [47, p. 493]:

- En el primer subíndice solo se utilizarían tres valores, en función de si el agua presente hay que separarla de la corriente o no, o si simplemente no hay agua en el proceso.

$$\text{Presencia de Agua} = \text{PCEI}_1 \rightarrow \text{Distribución discreta}$$

→ Agua NO presente $\gg PCEI_1 = 0$

→ Agua SI presente, no destilación $\gg PCEI_1 = 0,5$

→ NECESARIA destilación del agua $\gg PCEI_1 = 1$

- El segundo subíndice se realiza en función de la concentración del producto principal a la salida del reactor (C_n en mol/mol):

$$\text{Concentración de Producto} = PCEI_2 = 1 - \frac{1}{2} \cdot \log_5(100 \cdot C_n)$$

- El tercer subíndice se realiza a partir de la diferencia del punto de ebullición (T_{bp} en K) entre el producto principal y el resto de los compuestos de la reacción que hay que eliminar de la corriente final del primero, en la siguiente ecuación se utiliza la mínima diferencia que se pueda encontrar:

$$\text{Mínima diferencia puntos de ebullición} = PCEI_3 = 1 - \frac{1}{2} \cdot \log_2\left(\frac{\Delta T_{bp}}{5}\right)$$

- La eficiencia de la reacción, y los posteriores esfuerzos para separar y tratar aquellos productos indeseados, se medirá mediante el MLI, y el subíndice se obtendrá a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Fracción de compuestos indeseados} = PCEI_4 = \frac{1}{2} \cdot \log_{10}(MLI + 1)$$

- El subíndice se calculará dependiendo de si la reacción es endotérmica o exotérmica, y si se da esta última, comprobando si la temperatura alcanzada es lo suficientemente alta como para aprovechar esa energía para generar vapor u aportar calor a los procesos que lo requieran:

$$\text{Entalpía de reacción} = PCEI_5$$

$$\rightarrow (\Delta H_{Rn}^\circ > 0) \text{ ó } (\Delta H_{Rn}^\circ < 0 \text{ y } T_{Rn} < 200^\circ\text{C}) \gg PCEI_5 = \frac{-100 + |\Delta H_{Rn}^\circ|}{200}$$

$$\rightarrow (\Delta H_{Rn}^\circ < 0 \text{ y } T_{Rn} > 200^\circ\text{C}) \gg PCEI_5 = \frac{100 - |\Delta H_{Rn}^\circ|}{200}$$

- El valor del subíndice, que se basa en el número de compuestos o coproductos que se forman en la reacción (N_{cp}), se calcula mediante la siguiente ecuación polinómica:

$$\text{Números de productos secundarios} = PCEI_6 = (-0,015) \cdot N_{cp}^2 + 0,28 \cdot N_{cp} - 0,25$$

- En este subíndice solo se admiten dos valores, uno negativo si hay que pretratar la alimentación al proceso, u otro positivo en caso contrario:

$$\text{Pretratamiento de la alimentación} = PCEI_7$$

$$\rightarrow SI \gg PCEI_7 = 1$$

$$\rightarrow NO \gg PCEI_7 = 0$$