

PRODUCCIÓN DE METIL TERBUTIL ETER
(*MTBE*)

INTRODUCCION

En este texto podremos encontrar información general, específica, cálculos y otro buen número de elementos necesarios para la producción de Metil Ter-butill Eter (MTBE), con la finalidad de poner en práctica la gama de diferentes situaciones en que nos podremos encontrar en un momento dado desempeñando nuestra labor como ingenieros químicos.

Para poder llevar esto a cabo tomamos como base que el ingeniero químico como tal, debe estar capacitado para desarrollar, diseñar, y llevar a cabo un determinado proceso industrial, y como lo es este caso, la producción de MTBE.

La amplitud y variedad de situaciones que reclama esta empresa se muestran a continuación.

a. PRODUCCIÓN MUNDIAL Y PRODUCCIÓN COLOMBIANA DE MTBE

PRODUCCION MUNDIAL

El MTBE es corrientemente usado como una fuente de oxígeno y octano en la gasolina. La demanda de metanol para producir MTBE a escala mundial es aproximadamente 7.8 millones de toneladas al año.

Más de la mitad o aproximadamente 4.3 millones de toneladas de la demanda de metanol para el MTBE es consumida en los estados unidos y 1.6 millones de toneladas de esta demanda para MTBE es consumida en California.

Tenemos que tener en cuenta que para la producción de aproximadamente 70000 barriles por día de MTBE se necesitaría aproximadamente unos 500 millones de galones de la demanda de metanol al año. Con el dato anterior mencionado podemos darnos una idea de cómo es la demanda de Etanol y de la forma de conseguirlo. Para las plantas pequeñas de MTBE, con una producción de 50 a 100 Kt / año. Es conveniente tener una reserva permanente de materia prima, en las refinerías de cracking catalítico, ya que en otros casos esto puede resultar a un alto costo.

Una planta promedio de MTBE produce aproximadamente 500 Kt / año.

Estos valores que registrados, anteriormente son para Norte América, que es donde más se está utilizando los compuestos oxigenados como el MTBE para satisfacer las leyes de exigen una menor volatilidad de la gasolina.

PLANTAS COMERCIALES:

Arco Chemical es el más grande productor de MTBE en el mundo. Cuatro plantas en EE. UU., dos en Europa, 27 en otros países, con una capacidad total de éteres de 140000 Bpd.¹

NORTE AMÉRICA

- 240,000 barriles por día (Dec 1999)
- 42 galones por barril => 10 millones galones por día
- Densidad = 0.74 1 galón de agua = 8.3 lb.
- 6.1 lb. MTBE por galón
- 60 millones libras por día.
- A 365 días => 22 billones de libras por año.

PERU

	Procedencia	Total. (MB/Año)
MTBE	Importado	12.2

1-Licencia: Arco Chemical Technology, LP.

b. UTILIZACIÓN O APLICABILIDAD DEL PRODUCTO.

- Es un éter utilizado para eliminar aditivos antidetonantes como el tetraetilplomo (perjudicial para los convertidores catalíticos de los tubos de escape).

-Para reducir los compuestos aromáticos de la familia del benceno. (éstos provocan riesgo de cáncer).

-Y principalmente...

para elevar el índice de octano en las gasolinas, esto se realiza con el fin de sustituir, a los compuestos de plomo.

y mejorar el rendimiento del motor, siendo este parte de la *gasolina reformulada (RFG)* con aditivos, que son una mezcla de 1 o más combustibles líquidos con algún contenido de oxígeno.

En el presente los más comunes aditivos son el:

- MTBE (Metil Tert-Butil Eter),
- ETBE (Etil Tert-butil Eter),
- TAME (Tert-amil Metil Eter),
- Etanol.

Las RFG requieren un contenido cercano al 2.1% de oxígeno en peso.

El oxígeno no es componente natural de la gasolina, por lo tanto debe ser agregado a esta. La gasolina oxigenada reduce las emisiones de Monóxido de Carbono (CO).

Los motores emiten una cantidad mayor de CO cuando están en un ambiente rico en mezclas de combustibles y aire, las mezclas contienen más combustible del que puede ser quemado por el oxígeno del aire en la mezcla, todo lo contrario ocurre con las RFG ya que estas requieren menos oxígeno del aire que un volumen igual de una gasolina convencional. Adicionar compuestos oxigenados a la gasolina es como adicionar más aire. Esto es más significativo en autos viejos que en los nuevos.

La RFG reduce las emisiones de VOC, el VOC es la suma de todas las emisiones de compuestos orgánicos excepto el metano producidas por el vehículo así:

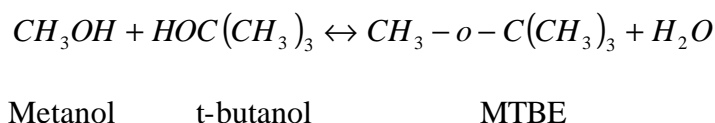
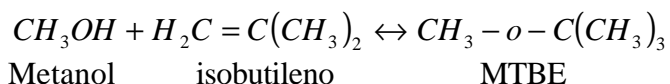
- * Pérdidas de vapor durante la combustión.
- * Pérdidas por evaporación del combustible.
- * Compuestos orgánicos en el exosto del vehículo.

Los requerimientos para una gasolina reformulada (RFG) son:

- Combustión más limpia,
- Menos Volatilidad,
- menos toxinas.

C. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CUAL ES EL MÁS USADO

El MTBE puede ser producido tanto en fase gaseosa como también en fase líquida a moderadas presiones y temperaturas, por reacción de Metanol con isobutileno o t-butanol.



PROCESO MAS UTILIZADO INDUSTRIALMENTE

La reacción con Isobutileno se lleva acabo por lo general en un proceso de destilación reactiva con temperaturas entre 60-90°C y presiones entre 700-2000 KPa. en fase líquida, además es el proceso más utilizado industrialmente ya que ofrece un producto de alta pureza satisfaciendo las demandas de la calidad del producto y una recirculación interna con aprovechamiento de la energía para la separación.

En la actualidad este es el método de síntesis más utilizado (la destilación reactiva), puesto que se presta con mayor facilidad, siendo un proceso más económico y cada día de mayor auge.

La reacción con t-butanol se realiza en un paso en presencia de un catalizador que puede ser una resina ácida macro reticular que continuamente reafirme el contacto entre el Metanol y t-butanol en una cantidad molar de 1:1 a 4:4 sobre la resina macro reticular, a una temperatura alrededor de 4-140°C y a presión de 500 psig.

PROCESO PHILLIPS (DE MTBE)

Se forma por la reacción catalítica de Metanol más Isobutileno a temperatura y presión moderadas.

Las concentraciones de Isobutileno necesitadas se pueden obtener de las corrientes efluentes, de un cracking fluido catalítico (FCC), y de un fraccionador de vapor. Concentraciones entre 50 y 60 % de Isobuteno se pueden hacer reaccionar hasta una conversión global del 96% con un MTBE de 99% de pureza. Los C₄ 's sin reaccionar pueden contener 5 ppm de MTBE y menos de 25 ppm de metanol.

El único obstáculo para no alimentar los C₄ 's a una planta de alquilacion HF, es el contenido de agua pero puede ser tratado por secado. La principal impureza en el MTBE es Terbutanol (TBA) que proviene del agua.

DESCRIPCION DEL PROCESO:

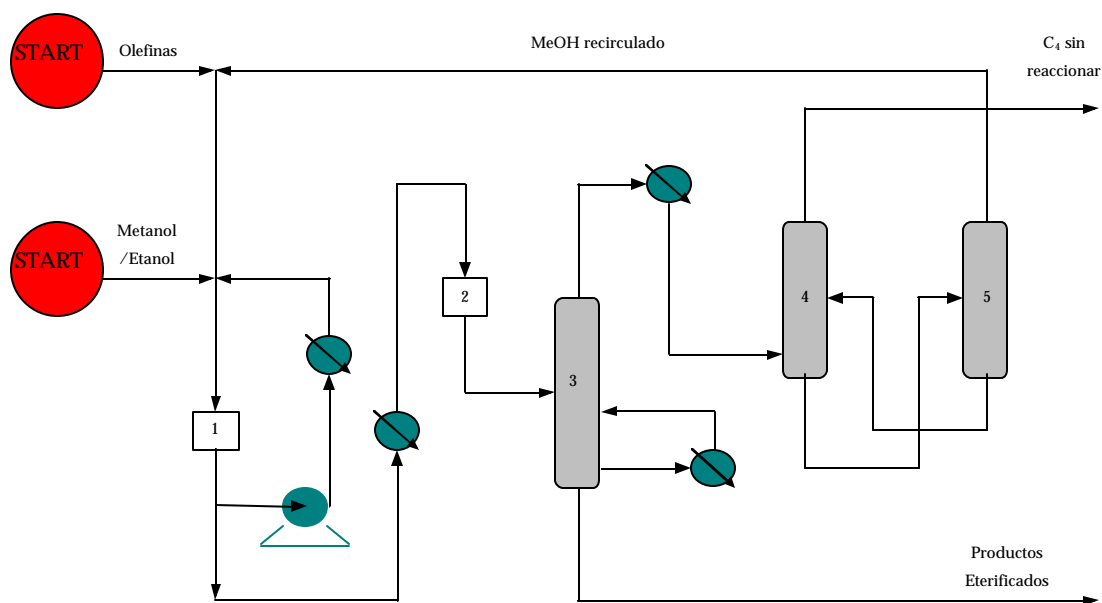
El Isobuteno concentrado junto con la alimentación fresca de metanol y una pequeña cantidad de metanol recirculado del fraccionador de metanol es alimentado a la sección de reacción, que contiene como catalizador una resina ácida intercambiadora de iones. El Isobutileno concentrado puede ser: Una mezcla de Olefinas de la unidad FCC o fraccionador de vapor o de la deshidrogenización del Isobut ileno, (proceso STAR PHILLIPS.).

La razón molar de alcohol a oleofina se mantiene 1 : 1, usando un microprocesador analizador. Esta relación resulta en los más bajos requerimientos para el equipo de fraccionamiento y baja formación de subproductos. La operación del reactor es en fase líquida a moderada temperatura y presión; se retira MTBE de alta pureza (99% en peso) como fondos del fraccionador MTBE (3) y todo el metanol sale como producto de cima. Esto reduce el consumo de vapor ya que no se necesita más separación para MTBE.

El producto de cima del fraccionador MTBE llega al extractor de metanol (4). El refinado del extractor de metanol contiene hidrocarburos apropiados para el proceso Star Phillips de deshidrogenización o para el proceso de alquilacion HF Phillips.

Los fondos del extractor de metanol son enviados al fraccionador (5). Agua pobre (fondos) se devuelven al extractor mientras el metanol de la cima es recirculado a la alimentación del reactor como se describió previamente.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PHILLIPS



VENTAJAS DEL PROCESO:

El esquema de proceso alcanzara 99% más de conversión de Isobutileno para MTBE.

El proceso es simple de operar y de mantener, usa operaciones unitarias de una refinería convencional. El proceso utiliza flujo de abajo, reactores de lecho fijo y no utiliza tecnología de destilación catalítica que acarrea bastantes problemas.

El proceso soporta altas corrientes ya que cualquier parte del sistema de reacción pueda apagarse mientras el resto de la unidad continua operando a baja conversión.

La relación molar de metanol a olefinas es 1 : 1 para mejorar la conversión y reducir la formación de subproductos y los costos de recuperación de metano.

El proceso utiliza tecnología Phillips que esta en operación en 2 de sus refinerías. Phillips ha desarrollado bastantes datos de cinética y equilibrio para asistir en el diseño y operación de una unidad de eterificación efectiva en costo.

Licencia: Phillips Petroleum Company

SINTESIS HÜLS PARA MTBE

Se forma por reacción catalizada entre metanol e Isobutileno.

Debido a la alta selectividad del proceso la alimentación puede ser de cualquier Isobutileno.

DESCRIPCION DEL PROCESO

Metanol y una mezcla de hidrocarburos C₄ se combinan, calientan y se cargan en la sección de reacción en donde la esterificación se lleva a cabo sobre catalizador sólido. La reacción es altamente selectiva excepto por la formación de di – isobutileno y reacciones laterales por presencia de impurezas. Por ejemplo el agua reacciona para formar TBA en el producto. Estos productos no presentan problemas ya que pueden ser usados como aditivos para gasolina y no necesitan separarse del MTBE.

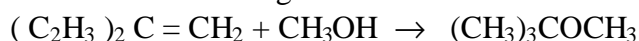
Los efluentes del reactor (MTBE, C₄ residual, subproductos y metanol sin convertir.) son separados en una columna de donde se recupera MTBE de alto grado en los fondos.

El metanol forma un azeótropo con el refinado C₄, Este se recupera completamente y se recircula, y se obtiene una mezcla de isómeros C₄ libre de metanol.

Se pueden obtener composiciones 99.9% de MTBE con una pureza de 99.9% en peso.

Normalmente se obtiene MTBE de 99.4%.

La reacción con un agente catalítico altamente selectivo es así:



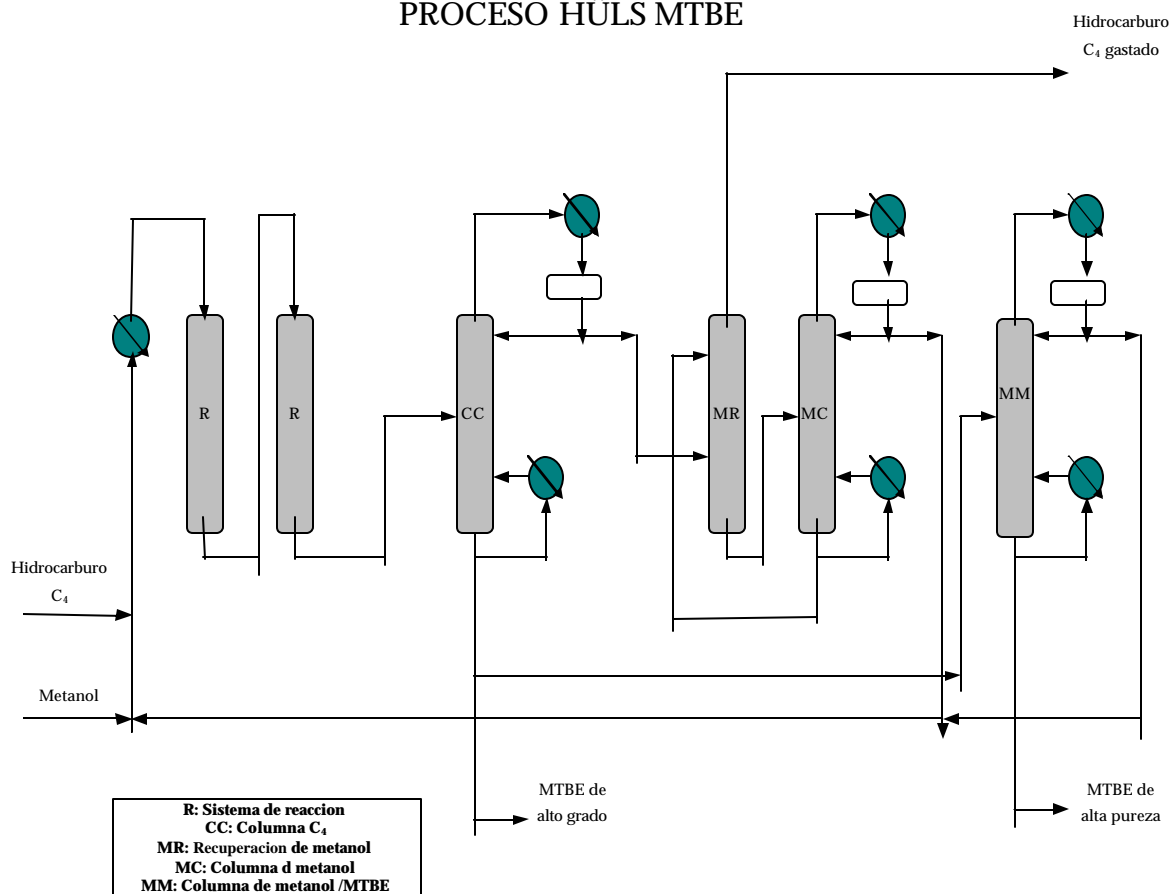
La concentración de la alimentación de Isobutileno no esta limitada.

El metanol puede ser proveniente de corrientes de hidrocarburos que contengan olefinas terciarias (Isobutileno, isoamileno, etc.). El proceso se puede diseñar para manejar alimentaciones de fraccionadores de vapor, deshidrogenación de isobutano, e isomerización de n – butano o amileno.

APLICACIÓN:

Se usa para producir varios oxigenados para el aumento del octano de la gasolina y fabricación de gasolina reformulada (RFG) y lograr los requerimientos del Acta de Aire Limpio de EE. UU. Los oxigenados primarios manufacturados son: MTBE, ETBE, TAME y TAAE o sus mezclas.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO HÜLS MTBE



proceso licenciado por arco chemical

ECONOMIA:

Para 15000 bpd de alimentación de mezcla de C₄.

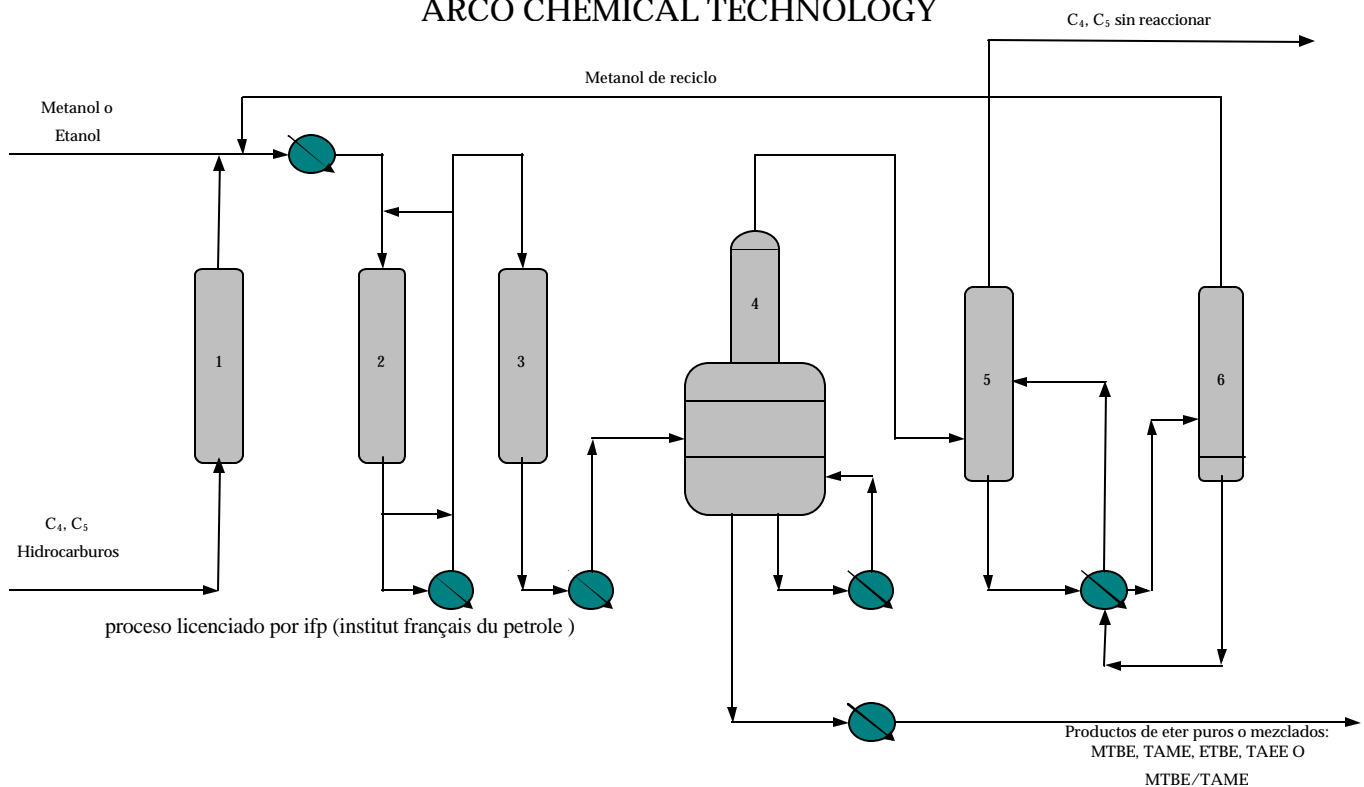
INVERSION:	Equipo IDL mayor,	
	US\$ / Bpd MTBE	1300
	Costo total instalado , US\$ / Bpd MTBE	5000
UTILIDADES:	Por libra de MTBE:	
	Electricidad, kw/h	0.005
	Vapor, libra	1.3
	Agua, enfriamiento (30°F), gal	3

RENDIMIENTO:

Bpd (97% de conversión isobutileno, 99% de selectividad).

Alimentación: C ₄	15000
MeOH	780
Productos: MTBE (99%),	2265
Refinado	12570

**DIAGRAMA DE FLUJO DEL
PROCESO DE OXIGENADOS DE
ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY**



APLICACIÓN :

Para la manufactura de oxigenados (MTBE, TAME, ETBE y/o éteres de alto peso molecular) como componentes de gasolina reformulada de alto octanaje desde alcoholes reactivos $C_1 - C_3$ e hidrocarburos reactivos de $C_4 - C_6$.

DESCRIPCION:

Se han demostrado diferentes arreglos dependiendo del tipo de alimentación. Todos usan resinas ácidas en toda la sección de reacción. El proceso incluye purificación del alcohol (1), purificación de hidrocarburos (2) y una sección de reacción principal. Aquí los reactantes se convierten a temperaturas y presiones por debajo de 90°C y 20 bar, dependiendo del proceso específico. Finalmente, los efluentes principales son purificados para reacciones posteriores o recirculación.

La sección principal de reacción incluye un reactor final de lecho fijo (4) operando en condiciones adiabáticas, fluido de arriba abajo y la temperatura más baja posible (entrada $60 - 50^{\circ}\text{C}$, salida 70°C). El reactor final, si existe, es alimentado con el efluente del reactor principal (3). Este último opera adiabáticamente, flujo hacia arriba, usando una tecnología de lecho expandido y reciclo frío. Esto permite una temperatura controlada (salida máx. 85°C y maximizar rendimiento y vida del catalizador.

Se lleva a cabo más del 90% de conversión total por paso en el reactor de lecho expandido. Los efluentes llegan a la sección de destilación en donde los éteres se separan de un refinado con exceso de alcohol. Esta destilación es equipada opcionalmente con una zona catalítica en donde se obtiene una conversión extra. La columna de reacción (5) (® CATACOL) es operada como una columna de destilación normal.

La tecnología ®CATACOL combina catálisis (en una bien controlada fase líquida) y destilación en secciones separadas. Esta tecnología patentada se basa en una zona catalítica (3 a 6 reactores pequeños separados por bandejas de destilación) que utiliza un catalizador de lecho fijo (resina) fácil de cargar y descargar. La última parte de la unidad remueve alcohol del refinado toso. Esto se hace a través del lavado típico (6) y una columna de destilación estándar.

RENDIMIENTO:

Los rendimientos son altamente dependientes de la composición del reactivo olefínico y la estructura química del alcohol pero también de los arreglos del proceso: alta producción de éteres y/o alta pureza final de refinados (C_4 's) alcanzados. La purificación del alimento y del producto es normal y opcional.

ECONOMIA:

El mismo catalizador barato, no sofisticado y de larga vida se utiliza en el reactor principal y en la región catalítica de la columna ®CATACOL.

PROCESO CDEETHEROL

Mediante este proceso se pueden producir éteres como el MTBE, el TAME y el ETBE, a partir de alcoholes e isolefinas en altas concentraciones.

Los éteres son formados por eterificación catalítica de isobutileno o isoamileno con metanol o etanol. La patente CDEETHEROL esta basada en un reactor de dos pasos consistente en un reactor eterol catalítico trifuncional, seguido por una conversión final en una columna de destilación catalítica. El proceso usa un catalizador trifuncional en el lecho fijo del reactor y una resina ácida de intercambio iónico para la destilación catalítica.

PROCESO CDMTBE

Este proceso es usado para la manufactura de oxigenantes tales como el metil- ter- butil éter (MTBE).

Mezclas de C₄ son combinadas con metanol fresco y de recicló, luego son precalentadas a un reactor de lecho adiabático de flujo descendente en el cual el líquido es calentado hasta la temperatura de ebullición por el calor de reacción y con una pequeña cantidad de vapor que elimina la necesidad de refrigerantes externos. Por combinación de reacción y destilación en una columna, el costo total instalado se reduce por la eliminación de equipo. El MTBE sale de la columna de reacción por el fondo mientras el metanol es destilado en la cabeza con el C₄ no reaccionado y es llevado a una columna de extracción de metanol. 13 plantas operando y más de 50 en diseño o construcción.

proceso CDMTBE
Licencia: CDTech.

PROCESO ETHERMAX

Este proceso es utilizado para producir TAME, TAEE, MTBE y ETBE.

En todos los casos la olefina reactiva es combinada con el alcohol sobre una resina de intercambio iónico a una temperatura media y presión moderada para producir el correspondiente éter.

En el caso de MTBE, el alimento pasa a través de un sistema de lavado para remover impurezas que pueden contaminar la resina. La mayoría de la reacción es llevada a cabo en un reactor simple de lecho fijo. El efluente del reactor es alimentado a una columna de destilación con reacción, donde simultáneamente ocurre la reacción remanente del isobuteno y la destilación.

La primera aplicación del proceso ETHERMAX fue hecha en Alemania en Abril de 1992..

proceso ETHERMAX
Licencia: Huls AG and UOP

PROCESO HULS AG AND UOP

Producción de alto octano por compuesto de baja presión de vapor como el TAME, el TAEE y MTBE para uso como componentes en las gasolinas mezcladas.

En todos los casos la olefina reactiva es combinada con el alcohol sobre una resina de intercambio iónico a temperatura moderada para producir el correspondiente éter.

La alimentación de butilenos pasa primero a través del un lecho de protección para eliminar los contaminantes que puedan afectar la resina, antes de mezclarse con el metanol. Luego el alimento es reactado sobre una resina de intercambio iónico en dos reactores adiabáticos. Si la concentración de la olefina reactiva en la alimentación es alta el primer reactor es isotérmico o adiabático, luego una pequeña parte de la corriente es enfriada y recirculada, esto es hecho para controlar el aumento de temperatura y la vida de la resina. El proceso es operado en condiciones medias lo cual permite la construcción en acero al carbono. El MTBE es recuperado en muy alta pureza en los fondos, la corriente de cima contiene el exceso de metanol y el hidrocarburo no reaccionado. El exceso de metanol es recuperado en un sistema simple de lavado con agua y reciclado al primer reactor. Este proceso es ambientalmente compatible y no produce residuos riesgosos. 16 unidades operando y 5 unidades bajo diseño y construcción. Licencia:

proceso HULS AG AND UOP
Huls AG and UOP.

d. Origen y accesibilidad a la materia prima.

ISOBUTILENO

Este puede ser obtenido de varias fuentes, así como una unidad de vapor de cracking catalítico fluidizado (FCC) o de una unidad de deshidrogenación. Además del que proviene de la corriente de C4 como cabeza de destilación.

METANOL

También llamado alcohol metílico, es un líquido derivado como producto secundario de los granos de maíz u otros granos.

Se produce primariamente del metileno y metano derivado del petróleo, de diversos granos, o de la melaza. Obviamente el empleo de petróleo para la producción de metanol no aliviaría la escasez del mismo. La producción de metanol partiendo de granos sería factible solamente si se encuentran disponibles sobrantes de los mismos en cantidades importantes, pero esto no es así en la realidad. La producción total de granos de estados unidos de Norteamérica podría brindar metanol en una cantidad cercana al 20% del consumo actual de gasolina. Se producirían aproximadamente 35 galones de metanol por acre anuales. Sin embargo en Norteamérica no existe disponibilidad de terreno para cultivar con el propósito de elaborar metanol destinado a combustible en gran escala. Con tal perspectiva, no podría contarse con significativas cantidades de metanol ni en corto ni en largo plazo.

El metanol se puede producir a partir de 3 principales tipos de materias primas como producto de cabeza en una torre de destilación antes de extraer el etanol:

Materias ricas en sacarosa como la caña de azúcar, la melaza y el sorgo dulce.

Materias ricas en almidón como los cereales (maíz, trigo, cebada, etc.) y los tubérculos (yuca, camote, papa, malanga, etc.).

Materias ricas en celulosa como la madera y los residuos agrícolas.

Desde el punto de vista técnico, la caña de azúcar es una de las materias primas más atractivas de biomasa. Lo anterior se debe a que los azúcares que contiene se encuentran en una forma simple de carbohidratos fermentables y además durante su procesamiento se genera el bagazo, que se usa como combustible en la producción de metanol. El principal inconveniente de la caña de azúcar son los costos de producción. Además, se requieren tierras fértiles para su cultivo las cuales podrían ser destinadas a la producción de alimentos.

Por su parte, las materias ricas en almidón contienen carbohidratos de mayor complejidad molecular que necesitan ser transformados en azúcares más simples por un proceso de conversión (sacarificación), además de la selección adecuada del microorganismo especializado en producir grandes cantidades de metanol y no de etanol, lo que introduce un paso más en la producción con el consiguiente aumento en los costos de capital y de operación. No obstante lo anterior, existen ciertos cultivos amiláceos como es el caso de la yuca, los cuales se pueden establecer con un mínimo de insumos y en tierras marginales en donde generalmente otras especies más exigentes no se desarrollan.

Finalmente, las materias primas ricas en celulosa son las más abundantes, sin embargo la complejidad de sus azúcares hacen que la conversión de estos en carbohidratos fermentables sea una tarea difícil y poco rentable en la actualidad. Los procesos de hidrólisis ácida y enzimática de sustratos celulósicos se encuentran poco desarrollados a nivel industrial, sin embargo se esperan avances importantes desde el punto de vista biotecnológico en los próximos años.

El metanol tiene las siguientes características cuando se encuentra mezclado con combustibles:

Propiedades del metanol para mezcla combustible

PROPIEDAD	VALOR
Punto de ebullición	64.4°C
RVP (Presión de vapor Reid)	60 psig
Indice de Octano promedio (RON + MON)/2*	120
Contenido de Oxígeno	50% peso

BROCKWELL et al. Hydrocarbon Processing. Vol 70. No 9, Septiembre 1991. Pag 133

También es soluble en hidrocarburos aromáticos, etanol y éter e insoluble en hidrocarburos alifáticos.

A pesar de sus excelentes propiedades como compuesto oxigenante e incrementador del número de octano, no se utiliza directamente como aditivo para la gasolina por su alto valor en la presión de vapor Reid (RVP) que está muy por encima del valor máximo permitido para la gasolina (RVP < 9 psig.)

El metanol también puede obtenerse de aquellas plantas cuyo propósito es producir ácido acético y formaldehído que usen como materia prima gas natural ; otras fuentes de obtención son:

- Destilación destructiva de la madera.
 - Vía sintética del hidrogeno y óxidos de carbono.
 - Oxidación catalítica de hidrocarburos.
 - Subproductos en la síntesis de Fisher Tropsch.
 - Síntesis de mezclas presurizadas de hidrógeno y monóxido, dióxido de carbono en fase gaseosa con catalizadores metálicos (óxido de zinc, cobre y cromo) a 400°C y 150 atm.
-

En Colombia es posible conseguir la en ECOPETROL tanto el Metanol como los C4 que contiene el reactivo isobutileno.

Los Sitios y precios para la venta de estos productos químicos a nivel mundial se muestran en la siguiente tabla:

Las cifras aquí mencionadas se refieren a dólares / tonelada.

SITIOS Y PRECIOS PARA LA COMPRA DE PRODUCTOS QUÍMICOS				
Producto	Asia / Sitios cerca al Pacífico.		USA/Contratos en Europa	
	Nordeste de Asia	Sudeste de Asia	USA	Noroeste de Europa
Isobutileno	720-750.	600.	573.	512.
Metanol	195-197 (China).	205-210.	205.	208.
MTBE	280-300 (Taiwan).	340 (Singapore)	No disponible	No disponible

Datos tomados de la revista MARKET TRENDS 28 Octubre – 3 Noviembre de 2002.

e. Tipo de reactores que se utilizan.

Para la selección del reactor se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1- Flujo continuo debido al menor costo de mano de obra, facilidad para la limpieza de superficies internas e implantación del control automático y mayor constancia en las condiciones de reacción, por lo tanto mayor constancia en la calidad del producto.
- 2- Exceso de metanol que permite una mayor selectividad con respecto a la reacción principal, inhibiendo la formación de productos indeseables. Además la utilización de un reactor CSTR presenta concentraciones bajas de reactantes lo cual favorece la anterior afirmación.
- 3- Las reacciones en fase líquida con velocidades de reacción moderadas se llevan a cabo más fácilmente en un reactor CSTR que en un PFR, y por tanto su construcción es más barata.
- 4- Las reacciones exotérmicas como la que se presenta en este caso, deben llevarse a cabo en un reactor CSTR ya que en los reactores de flujo pistón, la temperatura se eleva en forma excesiva y podría causar la aparición de reacciones secundarias, además la temperatura en el lecho catalítico será alta favoreciendo dichas reacciones.
- 5- Una de las grandes ventajas de los reactores CSTR, además de su sencillez de construcción, es la facilidad con que se realiza el control de temperatura. Los reactivos que entran a un reactor de este tipo entran a un gran volumen de fluido que ha reaccionado parcialmente y, debido a la agitación, no tienden a producirse puntos

calientes; ofrecen la oportunidad de proporcionar un área muy grande de superficie de enfriamiento.

- 6- Como en un PFR los niveles de conversión son más altos respecto de un CSTR, se eligen dos reactores CSTR en serie para contrarrestar dicho efecto.

En el primer reactor se empleará una temperatura superior a la del segundo reactor, para favorecer la velocidad de reacción en el primero de ellos y la conversión global.

f. Si el proceso es catalítico evaluar los criterios de selección y manejo del catalizador.

En la búsqueda de una alta selectividad varios catalizadores han sido probados, incluyendo varias resinas de intercambio iónico y zeolitas como:

El H-ZSM-5;

HY; BEA;

ZSM-5,-8,-11,-12,-23, y 35,

El Amberlyst 15

Las zeolitas son térmicamente estables y no producen efluentes ácidos siendo menos sensitivas a los reactantes.

El catalizador utilizado por nuestro proceso es una resina de intercambio iónico,

Siendo este el DIVINIL BENCENO.

Es macroreticular fuertemente ácida a una temperatura entre 40 y 100°C. y presiones entre 7 a 20 atm.

El desarrollo microcinético del modelo es independiente del grado de mezcla-enlace de la resina en un rango ya investigado de 7.5 – 20 % por unidad de peso de divinil benceno. La reacción puede ser canalizada por un ácido eléctrico. Así que el metanol prácticamente esté entre dos sectores.

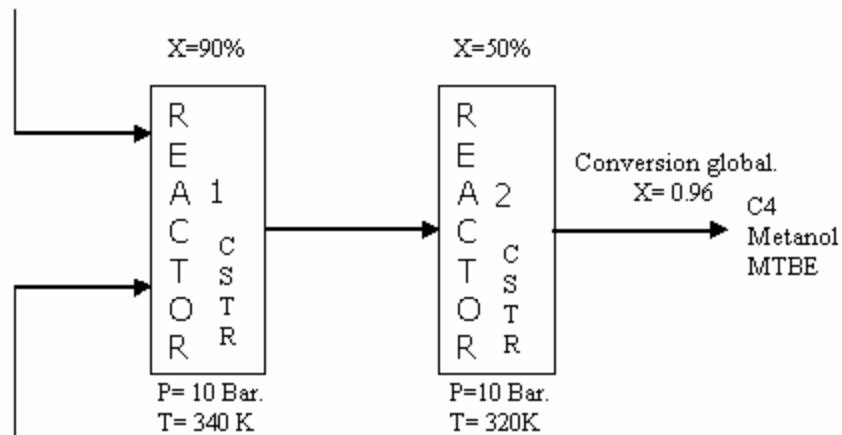
En adición para una resina comercial A-15, preparada así misma en comparación con resinas macro reticulares ácidas (RESINAS- CVT) que fueron algo usadas como catalizadores. El grado de entre cruzamiento, BET área superficial, y la capacidad de intercambio de la resina es del 20 % DVB, 49.4 m² /g y 4.9 meq/g para A-15, y 7.5 % DVB, 29.5 m² /g y 4.54 meq / g por la resina CVT. Para la distribución de partículas pequeñas caracterización de éstas por tamaño, que fueron estandarizadas éstas de acuerdo a al estado del agua por sus medidas del volumen esférico, y diámetro equivalente.

El tamaño de partícula usado en este caso varía entre (0.042 – 1.22 mm),

g. Diagrama de flujo utilizado.

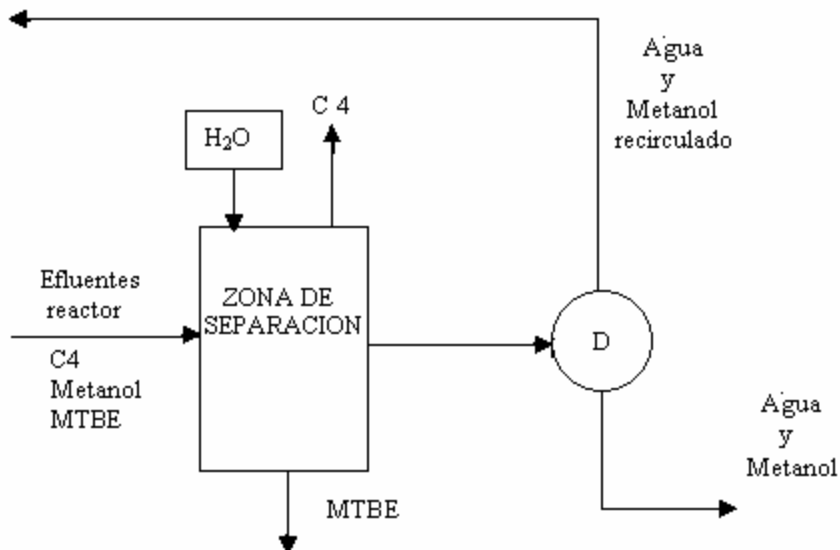
Zona de reacción simplificada.

Corriente de alimentación de C4, compuesta principalmente de isobutileno.



Corriente de alimentación de metanol y agua, compuesta principalmente de metanol.

Zona de separación simplificada.



Es justo aclarar que mas adelante ambas zonas serán mucho mejor explicadas.

h. EXIGENCIAS EN CUANTO A CALIDAD DEL PRODUCTO OBTENIDO

INCORPORACION DE ADITIVOS:

Los aditivos son compuestos químicos que tienen como objetivo limpiar y mantener libres de elementos extraños de los sistemas de entrada de combustible a los motores con el fin de evitar la formación de depósitos y gomas en estos sistemas y lograr que la mezcla aire combustible no varíe en el motor. Esta etapa se desarrolló en ECOPETROL a partir de 1993 mediante la incorporación de aditivos detergentes dispersantes a la gasolina.

INCORPORACION DE OXIGENADOS:

Los compuestos oxigenados son una alternativa para aumentar el octanaje de las gasolinas, además que mejoran el proceso de la combustión. La adición de compuestos como éteres y alcoholes tiene como objetivo ayudar a una combustión más eficiente, reduciendo las emisiones de CO e hidrocarburos sin quemar, especialmente en áreas de baja densidad de oxígeno por efecto de la altitud, como en el caso de Santa fe de Bogota.

ELIMINACION DE PLOMO:

Desde que se empezó a consumir la gasolina como combustible para automóviles y hasta la década de los 70s y 80s el plomo se adicionó a las gasolinas para elevar su nivel de octanaje, el cual era de 80 RON (Research Octane Number) para autos de modelos inferiores a 1980; los vehículos de modelos recientes requieren un octanaje mayor para poder operar eficientemente, por eso se decidió producir una gasolina corriente de 86 RON, y una extra de 94 RON. La utilización del plomo se hizo poco aconsejable debido a sus efectos nocivos en el organismo humano. A partir de 1991 toda la gasolina legal que se consume en Colombia no tiene plomo.

REDUCCION DE VOLATILIDAD:

Los componentes volátiles que lleva la gasolina son determinantes, ya que esta entra a la cámara de combustión en forma de vapor para que se produzca la ignición, estos componentes se miden como Presión de Vapor Reid. (RVP). Los vehículos requieren un máximo de 8.5 RVP, y la gasolina que se producía por las refinerías salía hasta con 11.5 RVP, esta diferencia hacía que la gasolina se evaporara antes de cumplir su misión.

En 1992 se rebajó la Presión de Vapor Reid a 8.5, esto también disminuyó el índice de octano lo cual se compensó con tecnología mejorada.

AUMENTO DE OCTANAJE:

El octanaje es la característica más importante de la gasolina, y está directamente relacionada con el rendimiento del motor. Se define como la capacidad antidetonante que debe tener el combustible para que no genere detonaciones en la cámara de combustión y se pueda regular su encendido a través de la chispa producida por la bujía. El aumento que se

requirió en el número de octanaje de la gasolina Colombiana se logró con la entrada en operación de una nueva unidad de ruptura catalítica en la refinería de Barrancabermeja. A partir de 1996 se surte al país con gasolina con la especificación de octanaje requerido.

REDUCCION DE AZUFRE:

Todas las gasolinas tienen un porcentaje de azufre, este reacciona con el oxígeno del aire en la combustión, formando óxidos de azufre que luego con la humedad del ambiente se convierten en ácido sulfúrico y en sulfatos que contaminan el medio ambiente y contribuyen a la formación de lluvias ácidas.

Entre 1995 y 1997 el nivel de azufre de las gasolinas Colombianas disminuyó de 0.15% a 0.12% en peso debido a la refinación de petróleos más livianos como el de Cusiana.

i. SEGURIDAD INDUSTRIAL

MTBE

Primeros auxilios

Tras inhalación: aire fresco. En caso necesario, respiración asistida o por medios instrumentales.

Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.

Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua. Si persisten los dolores, consultar un oftalmólogo.

Tras ingestión: Evitar vómito. ¡Riesgo de aspiración! Llamar al médico. Carbón activo (20-40g de suspensión al 10%).

Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados:

CO₂ , espuma, polvo. Extintor: polvo, CO₂ .

Riesgos especiales:

Inflamable. Vapores más pesados que el aire. Con aire se forman mezclas explosivas.

Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática.

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios:

Permanencia en el área de riesgo sólo con ropa protectora adecuada y con sistemas de respiración artificiales e independientes del ambiente.

Medidas de precaución relativas a las personas:

No inhalar los vapores/aerosoles.

Evitar el contacto con la sustancia.

Medidas de protección del medio ambiente:

No lanzar por el sumidero.

Procedimientos de recogida/limpieza:

Recoger con materiales absorbentes, p. ej. Con Chemizor.

Proceder a la eliminación de los residuos. Aclarar.

Manipulación:

Evitar la carga electroestática.

Mantener alejado de fuentes de ignición.

Almacenamiento:

Bien cerrado, en lugar bien ventilado, alejado de fuentes de ignición y de calor.

De +15°C a +25°C.

Protección personal:

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.

Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos. La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel.

Protección respiratoria:

Necesaria en presencia de vapores/aerosoles.

Protección de los ojos: precisa

Protección de las manos: precisa

Medidas de higiene particulares:

Trabajar bajo vitrina extractora.

No inhalar la sustancia.

Evítese la generación de vapores/aerosoles.

Sustituir inmediatamente la ropa contaminada.

Protección preventiva de la piel.

Lavar cara y manos al término del trabajo.

Materias a evitar

Oxidantes, ácidos fuertes; luz (Formación posible de peróxidos.)

El producto debe manejarse con las precauciones apropiadas para los productos químicos.

Fácilmente inflamable.

Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas

No fumar.

Información toxicológica

Toxicidad aguda

DL 50 (oral, rata): 3870 mg/kg.

CL 50 (inhalativo, rata): 85 mg/l /4 h.

DL 50 (dermal, rata): 4000 mg/kg.

Síntomas específicos en ensayos sobre animales:

Test de sensibilización de la piel (conejos): Irritaciones leves.

Test de irritación ocular (conejos): Sin irritación

Toxicidad subaguda a crónica

Mutagenicidad bacteriana:

Informaciones adicionales sobre toxicidad

Tras inhalación de vapores: irritación de las mucosas, Irritaciones en las vías respiratorias.

A concentraciones altas: pérdida de conocimiento.

Tras contacto con la piel: leves irritaciones. Riesgo de absorción por la piel.

Acción desengrasante con formación de piel resquebrajada y agrietada.

Tras ingestión: náuseas y vómito. Existe riesgo de aspiración al vomitar.

Efectos sistémicos:

Tras absorción de grandes cantidades: Sueño, mareos, euforia, ansiedad, espasmos, incluso narcosis.

Información complementaria

Fácilmente inflamable; sensible a la luz;

Materiales inadecuados: plásticos diversos, goma;

En estado gaseoso/vapor existe riesgo de explosión con el aire.

Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o

Subterráneos.

Indicación de peligro METHYL tertiary-BUTYL ETHER

Transporte aéreo ICAO, IATA

Clasificación 3/UN 2398/PG II

Indicación de peligro METHYL-TERT-BUTYL ETHER

Las informaciones relativas al transporte se mencionan de acuerdo a la reglamentación internacional y en la forma como se aplican en Alemania (GGVS/GGVE).

Pueden existir posibles diferencias a nivel nacional en otros países comunitarios.

METANOL

Composición/información sobre los componentes.

Disolvente orgánico.

Sinónimos: Alcohol metílico

Peso molecular 32.04 g/mol.

Fórmula molecular: CH₄O

Fórmula molecular: (estructurada) CH₃OH.

Identificación de peligros

Fácilmente inflamable. Tóxico por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel.

Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación, contacto con la piel e ingestión.

Primeros auxilios

Tras inhalación: aire fresco. En caso necesario, respiración asistida o por medios instrumentales.

Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada. Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados.

Llamar al oftalmólogo.

Tras ingestión: Aire fresco. Provocar vómito. Beber alcohol (p. ej. 1 copa de bebida alcohólica del 40%). Llamar al médico (mencionar el metanol).

En caso de parada respiratoria: Respiración asistida o por medios instrumentales.

Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados: Agua, CO₂, espuma, polvo.

Riesgos especiales:

Inflamable. Vapores más pesados que el aire. Con aire se forman mezclas explosivas.

Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos.

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios:

Permanencia en el área de riesgo sólo con ropa protectora adecuada y con sistemas de respiración artificiales e independientes del ambiente.

Referencias adicionales:

Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o subterráneos.

Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Medidas de precaución relativas a las personas:

No inhalar los vapores/aerosoles. Evitar el contacto con la sustancia. Proceder a ventilación en lugares cerrados.

Medidas de protección del medio ambiente:

No lanzar por el sumidero.

Procedimientos de recogida/limpieza:

Recoger con materiales absorbentes, p. ej. con Chemisorb..... Proceder a la eliminación de los residuos. Aclarar.

Manipulación:

Evitar la carga electrostática.

Evítese la generación de vapores/aerosoles. Trabajar bajo vitrina extractora. No inhalar la sustancia.

Mantener alejado de fuentes de ignición.

Almacenamiento:

Bien cerrado. En lugar bien ventilado. Alejado de fuentes de ignición y calor. De +15°C a +25°C. Sólo accesible a expertos.

Protección personal:

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.

Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos.

Protección respiratoria: necesaria en presencia de vapores/aerosoles. Filtro A

Protección de los ojos: precisa

Protección de las manos: precisa

Medidas de higiene particulares:

Sustituir inmediatamente la ropa contaminada. Protección preventiva de la piel. Lavarse las manos al finalizar el trabajo.

Sustituir inmediatamente la ropa contaminada. Protección preventiva de la piel. Lavar cara y manos al término del trabajo. No comer ni beber en el lugar de trabajo bajo ninguna circunstancia.

Materias a evitar

Halogenuros de ácido, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, oxidante (entre otros ácido perclórico, percloratos, halogenatos, CrO₃, halogenóxidos, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno, óxidos no metálicos, ácido cromosulfúrico), hidruros, dietilo de cinc, halógenos.

Higroscópico; fácilmente inflamable; materiales inadecuados: plásticos diversos, aluminio, aleaciones de cinc. En estado gaseoso/vapor existe riesgo de explosión con el aire.

Información toxicológica

DL 50 (oral, rata): 5628 mg/kg

DLLo (oral, hombre): 143 mg/kg

CL 50 (inhalativo, rata): 64000 ppm (V /4 h).

Test de sensibilización (cobaya): negativo.

No debe temerse un perjuicio para el feto mientras se mantengan los valores MAK (concentración límite permitida en el lugar de trabajo).

No cancerígeno en ensayos sobre animales.

Mutagenicidad bacteriana:

Informaciones adicionales sobre toxicidad

Tras inhalación de vapores: Irritaciones en las vías respiratorias.

Tras contacto con la piel: absorción lenta.

Tras contacto con los ojos: leves irritaciones. Irritación de las mucosas.

Tras ingestión: absorción.

Tras absorción: náuseas, vómito, cefaleas, vértigo, borrachera, trastornos de visión, ceguera (Lesión irreversible del nervio óptico.).

Efectos sistémicos: acidosis, descenso de la tensión sanguínea, ansiedad, espasmos, narcosis, coma.

Los síntomas pueden manifestarse con retraso.

TERBUTANOL**Composición/información sobre los componentes**

Sinónimos:

2-Metil-2-propanol, Trimetilcarbinol, Alcohol terc-butílico

Peso molecular 74.12 g/mol Número CE: 200-889-7

Fórmula molecular:

C₄H₁₀O

Fórmula molecular: (estructurada) (CH₃)₃COH

Identificación de peligros

Fácilmente inflamable. Nocivo por inhalación.

Primeros auxilios

Tras inhalación: aire fresco. En caso necesario, respiración asistida o por medios instrumentales.

Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.

Tras contacto con los ojos: Aclarar con abundante agua. Llamar al oftalmólogo.

Tras ingestión: beber abundante agua. Evitar vómito. Llamar al médico.

Indicaciones para el médico: Lavado de estómago.

Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados: polvo, espuma.

Riesgos especiales: Inflamable. Vapores más pesados que el aire. Con aire se forman mezclas explosivas. Mantener alejado de fuentes de ignición.

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios:

Permanencia en el área de riesgo sólo si va provisto de sistemas respiratorios artificiales independientes del entorno.

Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Medidas de precaución relativas a las personas:

No inhalar los vapores/aerosoles. Evitar el contacto con la sustancia. Proceder a ventilación en lugares cerrados.

Medidas de protección del medio ambiente:

No incorporar a la canalización del desagüe; ¡Riesgo de explosión!

Procedimientos de recogida/limpieza:

Recoger con materiales absorbentes, p. ej. con Chemisorb. Proceder a la eliminación de los residuos. Aclarar.

Manipulación y almacenamiento

Manipulación:

Evitar la carga electrostática. Mantener alejado de fuentes de ignición.

Almacenamiento: Bien cerrado, en lugar bien ventilado, alejado de fuentes de ignición y de calor. De +15°C a +25°C.

Protección personal:

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.

Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos.

Protección respiratoria: necesaria en presencia de vapores/aerosoles.

Protección de los ojos: precisa

Protección de las manos: precisa

Medidas de higiene particulares:

Sustituir inmediatamente la ropa contaminada. Protección preventiva de la piel. Lavar cara y manos al término del trabajo.

Refrigerar los recipientes con rociado de agua desde una distancia segura. Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o subterráneos.

Estabilidad y reactividad

Condiciones a evitar Calentamiento.

Materias a evitar: metales alcalinos, metales alcalinoterreos, aluminio, oxidantes fuertes (entre otros CrO₃).

Productos de descomposición peligrosos peróxidos.

Información complementaria

Fácilmente inflamable;

Materiales inadecuados: plásticos diversos, goma.

En estado gaseoso/vapor existe riesgo de explosión con el aire.

Información toxicológica

Toxicidad aguda

DL 50 (oral, rata): 2733 mg/kg;

CL 50 (inhalativo, rata): >9700 ppm(V) /4 h;

DL 50 (dermal, conejo): >2000 mg/kg.

Toxicidad subaguda a crónica

La valoración de un efecto perjudicial para el feto aún no está ultimada.

Ensayo respecto a sensibilización (Magnusson y Kligman): negativo.

Mutagenicidad bacteriana: test de Ames negativo.

Informaciones adicionales sobre toxicidad

Tras inhalación: irritación de las mucosas, absorción.

Tras contacto con la piel: leves irritaciones. Efecto desengrasante sobre la piel con posible infección secundaria.

Tras contacto con los ojos: leves irritaciones. Irritación de las mucosas.

Tras ingestión: náuseas y vómito.

Tras absorción: efectos sobre el sistema nervioso central, descenso de la tensión sanguínea, aturdimiento, vértigo, borrachera, parálisis respiratoria, efectos sobre el sistema cardiovascular y narcosis.

Información complementaria

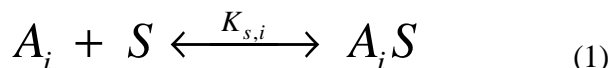
El producto debe manejarse con las precauciones apropiadas para los productos químicos.

INFORMACION ESPECÍFICA.

CINETICA QUIMICA

Mecanismo de la reacción para el MTBE.

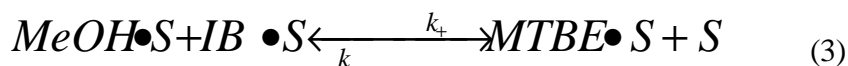
Las curvas de adsorción isotermas son supuestas para describir la conducta de adsorción de los componentes de la mezcla de la reacción en la fase de gel activa como resina catalizadora. Por consiguiente el equilibrio de adsorción de N especies A_i en un sitio activo S se da por:



$$\Theta_i = \frac{K_{s,i} a_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_{s,j} a_j} \quad (i=1, \dots, N) \quad (2)$$

donde (Θ_i = el fragmento de sitios ocupado por A_i , $K_{s,i}$ = constante de adsorción de equilibrio de A_i , a_i = actividad de A_i en fase líquida se referida a líquido dentro de los poros a T (y p_0), = $\chi_i \gamma_i$ (despreciando el factor de corrección de Pointing), χ_i = fracción molar de A_i , y γ_i = el coeficiente de actividad del método de UNIQUAC.

La velocidad de control de paso de las moléculas adsorbidas, es formulada de acuerdo a la catálisis homogénea (Csikos et al., 1980) como de primer orden en todas las especies.



$$r = k_+ \Theta_{MeOH} \Theta_{IB} - k_- \Theta_{MTBE} \Theta_0 \quad (4)$$

Donde r = rata de reacción relacionada con el número de grupos de ácido sulfónico (número de turnover), Θ_0 = fracción de sitios inocupados, y k = constante de velocidad de reacción directa e inversa.

Reemplazando la ecuación (2) en la ecuación (4) obtenemos una expresión para la velocidad de reacción, donde las fracciones de sitios ocupados son controladas por las actividades de los componentes en fase líquida.

$$r = \frac{k_+ K_{S,MeOH} K_{S,IB} a_{MeOH} a_{IB} - k_- K_{S,MTBE} a_{MTBE}}{\left(1 + \sum_{j=1}^N K_{S,j} a_j \right)^2} \quad (5)$$

Ajuste de la cinética a los parámetros de discusión:

Para el ajuste de los cálculos esperado por análisis de regresión de mínimos cuadrados no lineal, muestra que la fracción de sitios no ocupados Θ_0 no es significativa. De acuerdo con esto el "1" en el denominador de la ecuación (5) puede ser despreciado. En la adición de todas estas fracciones ocupadas no son significantes en comparación con el término del metanol. Tomando esto dentro de esta consideración, ello no reduce la suma de los mínimos cuadrados. La alta selectividad de adsorción del metanol es una conclusión de los resultados experimentales. Entonces en la fase activa del catalizador sólo está presente el metanol, otros compuestos sólo están presentes en pequeñas cantidades, por esto la ecuación (5) puede ser simplificada considerablemente a:

$$r = k \left(\frac{a_{IB}}{a_{MeOH}} - \frac{1}{K_a} \frac{a_{MTBE}}{a_{MeOH}^2} \right) \quad (6)$$

$$k = k_+ \frac{K_{S,IB}}{K_{S,MeOH}} \quad (7)$$

K_a = Constante de equilibrio químico.

$$K_a = \frac{k_+ K_{S,MeOH} K_{S,IB}}{k_- K_{S,MTBE}} \quad (8)$$

La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción k es entregada por la ecuación de Arrhenius

$$k = k(T_*) \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) \right] \quad (9)$$

Donde $k(T_*)$ = contante de velocidad a la temperatura T_* , $E = E' - \Delta_s H_{MeOH}$ (energía global de activación), E' = energía de activación con la fase gel y $\Delta_s H_{MeOH}$ = entalpía de adsorción del metanol [≈ -10 kJ / mol (observada experimentalmente)].

La función de temperatura $f(T)$ de K_a fue determinada por:

$$K_a(T) = K_a(T_0)f(T). \quad (10)$$

Parámetros del modelo para las ecuaciones (6), (9) y (10).

Parámetros	Unidades	Valor	Intervalo de confianza individual (95 %) (\pm)
1. $k(90^\circ\text{C})$	(mmol/seg)	243.8	27.0
2. E	(kJ / mol)	92.4	3.7
3. $K_a(25^\circ\text{C})$		300.5	22.8
4. E'	(kJ/mol)	82.4	22.8

El valor de K_a puede ser determinado a partir de la siguiente relación:

$$\ln\left[\frac{K_a(T)}{K_a(T_0)}\right] = A_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + A_2\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + A_3(T - T_0) + A_4(T^2 - T_0^2) + A_5(T^3 - T_0^3) + A_6(T^4 - T_0^4) \quad (11)$$

Donde $T_0 = 298.15 \text{ K}$,
 $A_1 = -1.49277 * 10^3 \text{ K}$,
 $A_2 = -7.74002 * 10^1$,
 $A_3 = 5.07563 * 10^{-1} \text{ K}^{-1}$,
 $A_4 = -9.12736 * 10^{-4} \text{ K}^{-2}$,
 $A_5 = 1.10649 * 10^{-6} \text{ K}^{-3}$ y
 $A_6 = -6.27996 * 10^{-10} \text{ K}^{-4}$.

ANALISIS TERMODINÁMICO

Para el análisis del equilibrio químico y de fases se tuvieron en cuenta, la existencia de: Azeotropos presentes en la alimentación no tratada desaparecen en presencia del solvente, formándose una nueva mezcla metanol – agua que entra posteriormente a una columna de rectificación binaria operada a 1 atmósfera buscando la reducción de costos y facilidad de separación ya que a estas condiciones no se da presencia de azeótropo.

(ver ELV Metanol vs Agua a 0.9868 bar).

ELV Metanol vs Agua a 0.9868 bar

X (M – OH)	T° Burbuja	T° Rocio	X (M – OH)	T° Burbuja	T° Rocio
1	64.48	64.48	0.47	73.13	85.93
0.95	65.22	66.21	0.42	74.32	87.91
0.89	65.98	68.16	0.37	75.64	89.59
0.84	66.75	70.32	0.32	77.15	91.29
0.79	67.53	72.62	0.26	78.93	92.91
0.74	68.37	74.99	0.21	81.08	94.45
0.68	69.22	77.35	0.16	83.8	95.93
0.63	70.11	79.65	0.11	87.38	97.34
0.58	71.05	81.85	0.05	92.4	98.69
0.53	72.05	83.94	0.0	100	100

ELV M-OH vs I-B vs MTBE

X1	X2	X3	15 bar		10 bar		1 bar	
			T° Burbuja	T° Rocío	T° Burbuja	T° Rocío	T° burbuja	T° Rocío
0.8	0.1	0.1	119.8598	145.4828	101.333	129.636	16.1588	59.3238
0.7	0.1	0.2	123.5881	142.7783	105.250	127.009	20.4288	56.9911
0.6	0.1	0.3	126.5865	140.6471	108.356	124.743	23.9253	54.5123
0.5	0.1	0.4	129.1841	139.4435	110.971	123.480	26.8332	51.9267
0.4	0.1	0.5	131.6563	141.9722	113.342	124.425	29.2898	49.4066
0.3	0.1	0.6	134.3676	146.7029	115.741	127.886	31.4038	47.6052
0.2	0.1	0.7	138.0317	152.6970	118.759	132.697	33.2962	47.8258
0.1	0.1	0.8	144.9103	159.2374	123.667	138.020	35.2622	49.5981
0.7	0.2	0.1	105.8764	140.1020	87.5392	124.784	5.1509	56.1895
0.6	0.2	0.2	111.1333	137.2613	92.6971	121.955	9.2080	53.5641
0.5	0.2	0.3	115.5300	135.3627	97.0256	119.730	12.8565	50.7614
0.4	0.2	0.4	119.3697	135.9497	100.758	119.314	16.1188	47.8656
0.3	0.2	0.5	123.0249	140.1148	104.174	122.081	19.0246	45.3215
0.2	0.2	0.6	127.1537	146.5518	107.749	126.978	21.6406	44.6891
0.1	0.2	0.7	133.4363	153.4766	112.666	132.618	24.1039	46.3781
0.6	0.3	0.1	98.7455	134.2127	80.7616	119.432	0.5622	52.6614
0.5	0.3	0.2	104.1011	131.2777	85.8553	116.395	4.1136	49.6655
0.4	0.3	0.3	108.7959	130.0958	90.3389	114.508	7.4502	46.4435
0.3	0.3	0.4	113.0929	133.0647	94.3752	115.922	10.5426	43.2394
0.2	0.3	0.5	117.5316	139.4377	98.3216	120.720	13.3838	41.4312
0.1	0.3	0.6	123.5705	147.2572	103.171	126.751	16.0334	42.8373
0.5	0.4	0.1	94.8083	127.6763	77.0851	113.442	-1.7605	48.6311
0.4	0.4	0.2	99.9079	124.8212	81.8508	110.263	1.3882	45.1252
0.3	0.4	0.3	104.5683	125.6396	86.1956	109.600	4.4167	41.3610
0.2	0.4	0.4	109.1708	131.7455	90.3348	113.871	7.2758	38.2281
0.1	0.4	0.5	114.9459	139.8540	95.0627	120.314	9.9611	38.8967
0.4	0.5	0.1	92.4992	120.3180	74.9492	106.616	-3.0485	43.8963
0.3	0.5	0.2	97.2979	118.3080	79.3734	103.666	-0.1967	39.6612
0.2	0.5	0.3	101.9436	123.2148	83.5686	106.240	2.5763	35.3177
0.1	0.5	0.4	107.4339	131.8977	88.1326	113.153	5.2188	34.4555
0.3	0.6	0.1	91.0816	111.9829	73.6419	98.6838	-3.7950	38.1106
0.2	0.6	0.2	95.6781	113.6552	77.7954	97.8379	-1.1637	32.7847
0.1	0.6	0.3	100.8661	123.0197	82.1642	105.014	1.3943	29.4327
0.2	0.7	0.1	90.1478	103.4043	72.8067	89.6095	-4.2379	30.5755
0.1	0.7	0.2	95.0702	112.8130	76.9599	95.4865	-1.7865	24.1222
0.1	0.8	0.1	89.8843	100.6205	72.3453	83.8010	-4.5207	19.5921

			15 bar		10 bar		1 bar	
X1	X2	X3	T° Burbuja	T° Rocío	T° Burbuja	T° Rocío	T° burbuja	T° Rocío
1	0	0	153.11	153.11	136.61	136.61	64.15	64.15
0.95	0.05	0	128.86	150.66	110.21	134.42	23.55	62.79
0.89	0.11	0	113.65	148.12	94.89	132.13	9.98	61.36
0.84	0.16	0	104.36	145.47	85.94	129.75	3.66	59.87
0.79	0.21	0	98.46	142.68	80.40	127.26	0.12	58.30
0.74	0.26	0	94.56	139.77	76.81	124.65	-2.07	56.63
0.68	0.32	0	91.89	136.71	74.36	121.89	-3.52	54.87
0.63	0.37	0	90.03	133.49	72.66	118.97	-4.50	52.92
0.58	0.42	0	88.69	130.07	71.45	115.87	-5.20	50.98
0.53	0.47	0	87.72	126.42	70.57	112.56	-5.69	48.81
0.47	0.53	0	87.01	122.52	69.93	108.99	-6.06	46.45
0.42	0.58	0	86.49	118.29	69.46	105.12	-6.32	43.86
0.37	0.63	0	86.09	113.68	69.10	100.86	-6.52	40.98
0.32	0.68	0	85.79	108.58	68.83	96.14	-6.66	37.74
0.26	0.74	0	85.55	102.89	68.61	90.81	-6.76	34.02
0.21	0.79	0	85.36	96.43	68.44	84.66	-6.84	29.61
0.16	0.84	0	85.22	89.21	68.29	77.42	-6.9	24.16
0.11	0.89	0	85.16	85.22	68.17	69.33	-6.96	16.9
0.05	0.95	0	85.52	87.20	68.25	68.85	-7.03	5.62
0.0	1.0	0	89.96	89.96	70.91	70.92	-7.0	-7.0
1.0	0	0	153.11	153.11	136.61	136.61	64.15	64.15
0.95	0	0.05	150.39	151.68	133.89	135.28	60.67	63.12
0.89	0	0.11	148.39	150.27	131.89	133.96	58.07	62.05
0.84	0	0.16	146.94	148.91	130.42	132.66	56.10	60.96
0.79	0	0.21	145.89	147.61	129.34	131.39	54.59	59.83
0.74	0	0.26	145.16	146.42	128.57	130.20	53.41	58.67
0.68	0	0.32	144.68	145.41	128.03	129.13	52.50	57.47
0.63	0	0.37	144.39	144.65	127.68	128.23	51.79	56.25
0.58	0	0.42	144.28	144.29	127.50	127.63	51.24	55.02
0.53	0	0.47	144.33	144.50	127.46	127.47	50.82	53.78
0.47	0	0.53	144.54	145.4	127.55	127.89	50.50	52.58
0.42	0	0.58	144.91	146.99	127.78	128.96	50.27	51.47
0.37	0	0.63	145.48	149.17	128.17	130.59	50.11	50.58
0.32	0	0.68	146.30	151.78	128.77	132.64	50.04	50.08
0.26	0	0.74	147.48	154.67	129.64	134.96	50.05	50.12
0.21	0	0.79	149.15	157.77	130.90	137.46	50.16	50.64

0.16	0	0.84	151.59	160.99	132.77	140.07	50.45	51.46
0.11	0	0.89	155.27	164.31	135.62	142.74	51.03	52.45
0.05	0	0.95	161.11	167.68	140.22	145.45	52.18	53.53
0.0	0	1.0	171.11	171.11	148.18	148.18	54.66	54.66
1	0	0	171.11	171.11	148.18	148.18	54.65	54.66
0.95	0.05	0	165.12	168.44	141.43	145.80	45.51	53.21
0.89	0.11	0	159.33	165.71	134.63	143.27	37.92	51.69
0.84	0.16	0	153.71	162.91	128.18	140.63	31.63	50.11
0.79	0.21	0	148.26	160.02	122.16	137.90	26.35	48.46
0.74	0.26	0	141.58	157.03	116.59	135.06	21.88	46.73
0.68	0.32	0	135.71	153.93	111.47	132.10	18.05	44.90
0.63	0.37	0	130.46	150.7	106.77	129.01	14.73	42.98
0.58	0.42	0	125.64	147.32	102.44	125.78	11.83	40.93
0.53	0.47	0	121.19	143.30	98.47	122.38	9.26	38.74
0.47	0.53	0	117.08	139.15	94.81	118.80	6.96	36.40
0.42	0.58	0	113.27	134.94	91.43	115.01	4.89	33.86
0.37	0.63	0	109.72	130.52	88.29	110.98	3.02	31.10
0.32	0.68	0	106.40	125.86	85.37	106.66	1.30	28.04
0.26	0.74	0	103.30	120.90	82.64	102.01	-0.28	24.62
0.21	0.79	0	100.37	115.58	80.06	96.94	-1.76	20.71
0.16	0.84	0	97.60	109.86	77.63	91.39	-3.15	16.12
0.11	0.89	0	94.95	103.68	75.31	85.23	-4.47	10.50
0.05	0.95	0	92.42	97.02	73.08	78.40	-5.75	3.17
0.0	1.0	0	89.96	89.96	70.91	70.92	-7.0	-7.0

CONDICIONES ÓPTIMAS DEL PROCESO:

En el análisis se encuentra demostrado por medio de las gráficas de ΔH de rxn vs T, ΔG de energía libre de gibbs vs T, $\ln K$ de la constante de equilibrio vs T y el grado de avance vs presión. Se concluye que el rango óptimo de temperatura óptima está entre los 300K y 340 K, la variación de la presión no altera las condiciones de proceso, Todas las reacciones son exotérmicas y la rapidez de la reacción principal es más evidente a temperaturas por debajo de los 360 K.

Para la construcción de las gráficas se tuvieron en cuenta dos artículos que representan a los calores de formación como una expansión polinomial en función de la temperatura, tomada de la Chemical Engineering de Agosto de 1988, la energía libre de gibbs expresada como una función polinomial de la misma forma que la anterior (dependiente de la temperatura.), tomada de La hidrocarbon procesing de agosto de 1988.

ZONA DE SEPARACIÓN:

La mezcla que sale de la zona de reacción a las condiciones de $T = 300 \text{ K}$ y $P = 10 \text{ bar}$ con una conversión global de 96 % de isobutileno, se encuentra en fase líquida, asumiendo que únicamente se requiere un sistema de separación de líquidos, entonces en este sistema podemos incluir.

Columnas de destilación

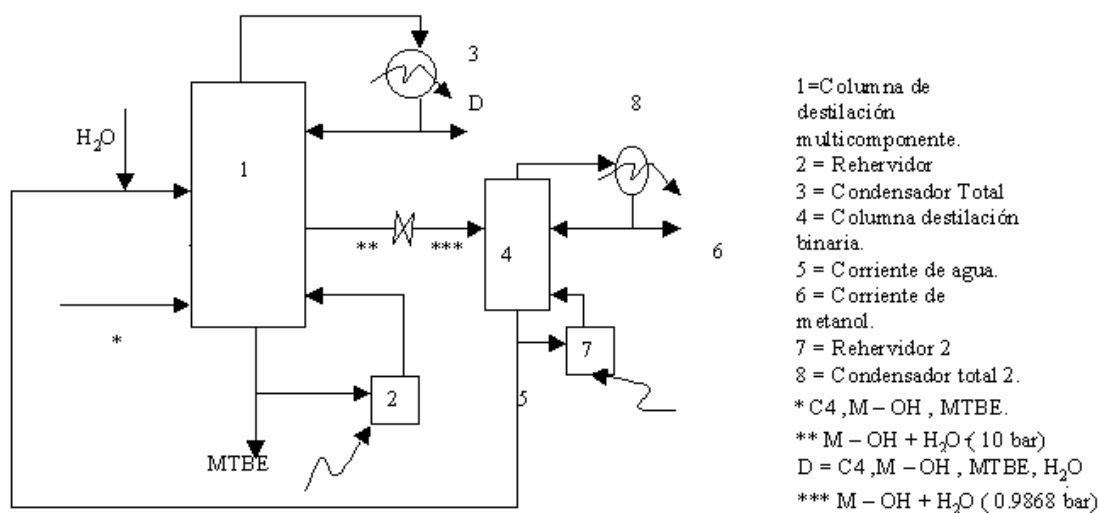
Unidades de extracción

Destilación azeotrópica

Destilación extractiva.

No encontrándose normalmente absorbedores de gas, unidades de adsorción, entre otros. Mediante el análisis de los equilibrios líquido-vapor para mezclas binarias y ternaria, se determinó que existe un azeótropo entre MTBE y metanol a una $P=10 \text{ bar}$, una fracción molar de $\text{MTBE}=0.47$ y $T=127.46 \text{ }^{\circ}\text{C}$; éste azeótropo está presente para las diferentes presiones analizadas las cuales fueron: 1, 5, 10 y 15 bar.

Teniendo en cuenta las características de la mezcla a separar, se plantea el siguiente esquema de separación.



El esquema anterior corresponde a una destilación extractiva, en la cual se emplea un solvente de punto de ebullición elevado para modificar las volatilidades relativas en una mezcla de alimentación principal en la columna. Esto se hace necesario debido a la presencia de un azeótropo en dicha corriente (ver ELV M-OH vs I-B vs MTBE).

DESARROLLO DE LOS CÁLCULOS

b. Ecuaciones de diseño en función de la cinética y el tipo de reactor o reactores seleccionados.

CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE RECCIÓN:

REACTOR 2

Sea :

T=320 K

x C₄H₈ =0.45.

x CH₄O= 0.54.

x MTBE =0.01.

$$r = k \left(\frac{a_{IB}}{a_{MeOH}} - \frac{1}{K_a} \frac{a_{MTBE}}{a_{MeOH}^2} \right) \quad (6)$$

La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción k es entregada por la ecuación de Arrhenius.

$$k = k(T_*) \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) \right] \quad (9)$$

Donde k (T_{*}) = contante de velocidad a la temperatura T_{*}, E = E' - Δ_sH_{MeOH} (energía global de activación), E' = energía de activación con la fase gel y Δ_sH_{MeOH} = entalpía de adsorción del metanol [≈ -10 kJ / mol (observada experimentalmente)].

$$k = 243.8 \exp \left[-\frac{92.4}{0.008} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{363.15} \right) \right] \quad (9)$$

$$k = 15.5 \frac{mmol}{s.eq} = 0.0155 \frac{mol}{s.eq}$$

$$r = 0.0155 \left(\frac{1.7446}{1.7941} - \frac{1}{300.5} \frac{1.0220}{1.7941^2} \right)$$

$$r = 0.0109 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} * 3600 \frac{\text{s}}{\text{hr}} * 24 \frac{\text{hr}}{\text{dia}} = 941.76 \frac{\text{mol}}{\text{dia} \cdot \text{dm}^3}$$

REACTOR 1

Sea :

T = 340 K

x C4H8 = 0.36.

x CH4O = 0.44.

x MTBE = 0.2.

$$r = k \left(\frac{a_{IB}}{a_{MeOH}} - \frac{1}{K_a} \frac{a_{MTBE}}{a_{MeOH}^2} \right) \quad (6)$$

$$k = 243.8 \exp \left[-\frac{92.4}{0.008} \left(\frac{1}{340} - \frac{1}{363.15} \right) \right] \quad (9)$$

$$k = 30.3436 \frac{\text{mmol}}{\text{s} \cdot \text{eq}} = 0.0155 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{eq}}$$

$$r = 0.0155 \left(\frac{1.8051}{1.6499} - \frac{1}{300.5} \frac{1.0878}{1.6499^2} \right)$$

$$r = 0.0109 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} * 3600 \frac{\text{s}}{\text{hr}} * 24 \frac{\text{hr}}{\text{dia}} = 708.48 \frac{\text{mol}}{\text{dia} \cdot \text{dm}^3}$$

CALCULO DEL VOLUMEN EN EL REACTOR 2

La demanda actual de gasolina en el país es de 127160 barril/día , se atiende con 100800 barril/día producidos por ECOPETROL en sus refinarias de Barrancabermeja y Cartagena, y un promedio diario de 28800 barriles importados.

La base de calculo es la demanda colombiana en cuanto a aditivo MTBE se necesita diariamente correspondiente a 46000lbmol / dia.

La producción colombiana se debe dividir por 10 según el literal “a” correspondiente a criterios en la las hojas guía dadas por el profesor para el desarrollo del proyecto.

Es así como para nuestros calculos trabajamos con una producción de MTBE de: 4600 lbmol/dia.

Entonces:

$$4600 \text{ lbmol/dia} \cdot 453.6 \text{ gmol/lbmol} = 2.086 \times 10^6 \text{ mol/dia.}$$

Cálculo de $N^1_{C_4H_8}$

Conversión: $X = 0.5$

$$N^3_{C_4H_8} = \frac{N^4_{MTBE}}{(1 - X)}$$

$$N^3_{C_4H_8} = \frac{2.086 \cdot 10^6}{(1 - 0.5)} = 4.173 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{dia}}$$

Ecuación de diseño para un reactor CSTR:

$$V = \frac{N^3_{C_4H_8} \cdot X}{-r_A}$$

Sustituyendo:

$$V = \frac{4.173 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{dia}} \cdot 0.5}{941.76 \frac{\text{mol}}{\text{dia} \cdot \text{dm}^3}} = 2215.533 \text{ dm}^3 = 2.2155 \text{ m}^3$$

Para un reactor cilíndrico se tiene :

$$V = \frac{\pi * D^2 * h}{4}$$

Sea : $h = 1.2 * D$ m.

$$h = \frac{4 * V}{\pi * D^2} = \frac{4 * 2.2155 m^3}{\pi * (1.2 * D)^2} = 1.596 \text{ m}$$

$D = 1.33$ m

h = altura del reactor.

V = volumen del reactor.

D = diámetro del reactor.

CALCULO DEL VOLUMEN DEL REACTOR 1.

Cálculo de N^2_{C4H8}

Conversión: $X = 0.9$

$$N^2_{C4H8} = \frac{N^3_{MTBE}}{(1 - X)}$$

$$N^2_{C4H8} = \frac{4.173 * 10^6}{(1 - 0.9)} = 4.173 * 10^7 \frac{mol}{dia}$$

Para el CSTR:

$$V = \frac{N^2_{C4H4} * X}{-r_{A1}}$$

$$V = \frac{4.173 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{dia}} \cdot 0.9}{708.48 \frac{\text{mol}}{\text{dia} \cdot \text{dm}^3}} = 53010.671 \text{dm}^3 = 53.012 \text{m}^3$$

Para un reactor cilíndrico se tiene :

$$V = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot h}{4}$$

$$h = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 53.012 \text{m}^3}{\pi \cdot (1.2 \cdot h)^2 \text{m}^2} = 4.598 \text{m}$$

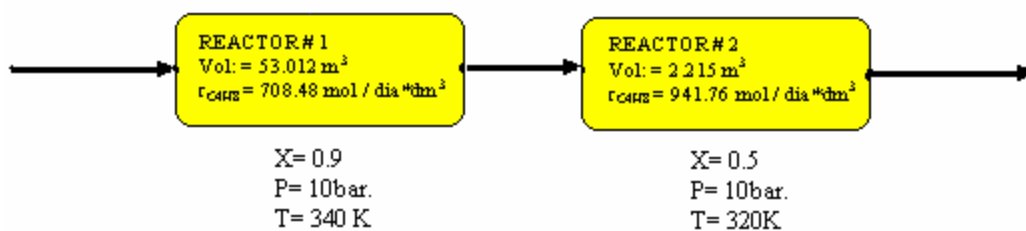
$$D = 3.831 \text{ m.}$$

$$\text{Sea : } h = 1.2 \cdot D \text{ m.}$$

h = altura del reactor.

V = volumen del reactor.

D = diámetro del reactor



Espesor del reactor:

La presión interna que se produce dentro del reactor ejercida en la mayor parte por el Isobutileno y los C4, es equivalente a la presión de operación 10 bar a una temperatura de trabajo de 330 K, (temperatura media de trabajo de los dos reactores), que aparece durante el desarrollo de la reacción, crea esfuerzos de tracción, es decir crea esfuerzos de alargamiento del material con el cual se construye el reactor, sobre las paredes del recipiente. Dicho esfuerzo varia con el grosor de la pared.

El esfuerzo anular o radial del material en cuestión se define como:

$$Gn = \frac{q * r}{t}$$

$$Gn = 5965.37 \frac{Kf}{cm^2}$$

$$Gn = 5785.37 \text{ kgf/cm}^3$$

q= Es la presión ejercida sobre el material durante el proceso (Kgf / cm²)

CALCULO DEL ESPESOR DEL REACTOR 2

r = 1.9 m = 190 cm Es el radio del reactor (cm).

t = Es el espesor de la pared (cm).

El esfuerzo axial o longitudinal se define como:

$$Ga = \frac{q * r}{2 * t} = \frac{Gn}{2} = 2892.685 \text{ (kgf/cm}^2\text{)}.$$

$$t = 10(\text{kgf/cm}^2) * 400\text{cm} / 5785.37(\text{kgf/cm}^2)$$

$$t = 0.3285 \text{ cm.} = 0.003.28491 \text{ m}$$

0.173 % del diámetro.

Para éste caso:

$$q = 10 \text{ kgf / cm}^2$$

r 1= radio del reactor 1, r2 = radio del reactor 2.

Por tanto los valores calculados para el espesor de la pared son coherentes para cada uno de los cuatro reactores, puesto que los diámetros, presiones y esfuerzos, tanto axiales como radiales, son muy similares para cada uno de los cuatro reactores.

CÁLCULO DE LA VELOCIDAD CRÍTICA DEL AGITADOR PARA EL
REACTOR CSTR:

Viscosidad = $(0.36 \text{ m} \cdot \text{pa/s})$ a 20°C . Se aproxima la viscosidad de la mezcla al valor reportado para el MTBE, puesto que la selectividad es muy alta hacia la reacción principal, los niveles de conversión que se manejan son muy altos y como consecuencia de esto las composiciones de salida tienen una alta concentración en MTBE, densidad = 119.8026 (kg/m) .

Para hacer los cálculos necesarios se utilizó el siguiente programa para calcular la potencia necesaria y la velocidad crítica para mantener el catalizador en suspensión.

Un programa que calcula la velocidad crítica del agitador para el reactor, a partir de las siguientes especificaciones:

Se estima para el sistema de agitación de la mezcla reaccionante, con suspensión del catalizador.

número de Reynolds
número de Flujo
número de Potencia.
potencia/volumen necesaria para suspensión.
potencia/volumen necesaria para dispersión.
velocidad superficial del gas en el reactor.
retención de la fase dispersa.
diámetro medio de las burbujas.
área interfacial por unidad de volumen.

RESTRICCIONES:

turbina de 6 palas rectas .

4 placas deflectoras a 90°.

cerca de los factores de forma $Dt/Da=3, Da/W=5, H/Dt=1, J/Dt=1/10, W/Da=1/4, E/Da=1$ y para Dt cercanos a 1 m se asegura precisión. los modelos consideran líquidos Newtonianos. Si velocidad de giro dada < la crítica para suspensión, se emplea ésta para diseño.

Valores de entrada:

ingrese la velocidad de giro del impulsor (rps) :	520/60
ingrese la viscosidad del licor (cp) :	0.6
ingrese la densidad del licor (Kg/m ³) :	119.826
ingrese la densidad de las células secas (Kg/m ³) :	1800
ingrese el diámetro del agitador (m) :	1
ingrese el tamaño medio de las células (cm) :	0.042e-1
ingrese la fracción másica de sólido en el caldo :	0001/(0.001+106*119.826)
ingrese el diámetro del tanque (m) :	3.8

Se arrojan los siguientes resultados:

flujo total de circulación interno (m³/s): 5.0334

max potencia requerida para flujo de circulación interno estimada 4.9977 (KW)

volumen de caldo tratado--tanque cuadrado-- (m³): 43.0964

potencia / volumen (KW/m³): 0.0523.

CONCLUSIONES

a. IMPORTANCIA DEL TRABAJO REALIZADO

Con la realización de este proyecto nos queda completamente clara, la obvia y sin apelación relación entre las diferentes teorías estudiadas en nuestro desempeño estudiantil, y en todas las ramas que competen a la ingeniería química a nivel industrial y académico.

Siendo un poco más claros, concluimos la estrecha relación entre la teoría aprendida dentro del alma mater y el proceso industrialmente realizado.

Para lograr tal fin tuvimos la obligación de asistir, en la búsqueda de una gran cantidad de información referente a nuestro tema de estudio, para lograr el diseño de una planta química para la producción del ya tan mencionado en este trabajo, Metil Ter-Butil Eter.

La investigación y cálculos aquí realizados nos permitieron conocer además del diseño ya mencionado, la utilidad y cuidados de todas las sustancias aquí expuestas.

Fue para nosotros un trabajo arduo y delicado el que tuvimos que realizar para lograr los objetivos propuestos tanto por el profesor de la asignatura, como los que nosotros mismos fuimos trazando a medida que se avanzaba hacia las metas propuestas.

Este tipo de labores académicas nos inspiran para que a futuro, ejerciendo nuestro papel en la sociedad como ingenieros veamos más claramente las diferentes herramientas y nos apropiemos de las mismas para buscar otras formas de hacer las cosas o de optimizar las ya existentes en pro de un mejor vivir para la humanidad.

b. RELACION DEL TRABAJO REALIZADO CON LAS OTRAS MATERIAS VISTAS EN LA CARRERA Y LA DE DISEÑO DE REACTORES.

Seria para nosotros muy penoso y comprometedor el atrevernos a mencionar cada una de las materias que se relacionan con la ejecución de este proyecto, puesto que seria de lamentar si por una razón u otra no se menciona alguna de las tantas utilizadas.

El hecho es que cada materia tiene su propio trono de honor por sus aportes aquí brindados.

Bueno siendo mas específicos con la pregunta, hubiera sido imposible la ejecución de esta labor sin los conocimientos de algoritmos y ecuaciones derivados de todas nuestras materias y mas aún con la materia de diseño de reactores, par la cual se establece y se fija este proyecto y de la cual mas herramientas de estudio se necesitan estudiar.

c. RECOMENDACIONES.

Por la alta disponibilidad en todo momento, tanto del profesor como del monitor de la materia.

Por la sustanciosa cantidad de tiempo dispuesto para la realización de este proyecto.

Por la comunicación constante, desmedida, desinteresada y no egoísta con nuestros compañeros de clase en cuanto a recomendaciones y diferentes informaciones brindadas.

No. Encontramos nada que recomendar y mucho menos que criticar.

d. CONCLUSIONES ESPECIFICAS ACERCA DEL APARATO DISEÑADO, SUS CUALIDADES Y DEFECTOS.

REACTOR:

En virtud de que las velocidades de reacción fueron muy bajas, el volumen del reactor se hizo relativamente grande, eso además de las altas cantidades de flujo que se requerían, a pesar de la presión un poco alta que se manejo el espesor de la pared del reactor es aceptable.

Según las graficas de numero de Dankholer Vs. Tiempo de residencia, se logro demostrar que para relaciones de flujo de isobutileno muy altas con respecto a las de metanol se presentaban múltiples estados estables, muy cercanos a la conversión del 100%, es por esta razón que consideramos incluir un exceso de metanol, en el mezclador previo al primer reactor, con el fin de evitar esta circunstancia.

Las dimensiones geométricos obtenidas para el reactor son de proporciones aceptables.

JUSTIFICACION DE LOS CALCULOS REALIZADOS Y NO REALIZADOS.

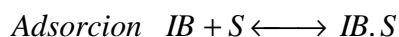
EL MTBE, es una sustancia de alto consumo por ende su estudio a nivel mundial es muy realizado. Debido a esto tuvimos la oportunidad de recopilar demasiada información, situación que nos conllevó a no establecer una ruta de trabajo adecuada, en un tiempo adecuado.

Dentro de las diferentes etapas del proyecto dedicamos gran cantidad de tiempo al cálculo de los balances de materia, los cuales nunca ofrecieron resultados lógicos y aceptables.

Por esta razón el tiempo no nos favoreció para llevar a feliz término todos los objetivos de este proyecto.

Cinética de la reacción secundaria

En la dimerización del Isobutileno se forman dos isómeros 2,4,4 trimetil- 1- penteno y 2,4,4 trimetil – 2- penteno, acorde con su formación se indica el siguiente mecanismo:



La velocidad de reacción obtenida es:

$$r_{DIB} = k_{DIB} (T) * \frac{a_{IB}^2}{K a_{MeOH} + a_{IB}} \text{ donde } K = \frac{K_{S_{MeOH}}}{K_{S_{IB}}}$$

La constante de velocidad experimental fue determinada como:

$$k_{DIB} = 1720 \frac{\text{mol}}{\text{s.eq}} * \exp \left(\frac{-66.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333K} \right) \right)$$

Consideraciones tenidas en cuenta para la obtención de la cinética para el MTBE:

Las isotermas de adsorción pueden ser usadas para calcular los componentes adsorbidos en la mezcla de reacción por la resina de intercambio iónico.

La adsorción del metanol en la fase gel presenta sitios activos.

La fase líquida es altamente no ideal, lo cual puede tomarse en consideración en el cálculo de los coeficientes de actividad.

VENTAJAS AMBIENTALES DE LA GASOLINA REFORMULADA (RFG) CON MTBE

En la actualidad para el diseño de los diferentes procesos, se ha venido tomando en cuenta el impacto ambiental y la utilización de recursos naturales no renovables. Por eso el interés en abordar un tema de vital importancia como los aditivos para las gasolinas. Unos de los aditivos más importantes usados para este fin es el MTBE. Nuestro tema de trabajo.

Como ya se dijo anteriormente el MTBE en la gasolina reformulada reduce las emisiones de CO, siendo este bastante usado en la industria petroquímica.

Otra ventaja de este compuesto es la fácil degradación que ofrece.

El Centro de Control Para la Biodegradación y Polución, (Center for Biodegradation and Pollution Control), ha realizado investigaciones sobre este.

Las investigaciones que ha efectuado este centro son pruebas con cerca de 50 clases diferentes de bacterias capaces de degradar el esqueleto carbonado del MTBE, las más efectivas son las pertenecientes a las familias Genus's Rhodoccus, Flavobacterium, Pseudomonas. Estos cultivos degradan cerca del 40% de 200 ppm del MTBE en una o dos semanas de incubación entre 22 y 25°C.

Lo sobresaliente de estos tratamientos es que no son efectivos solamente en medios acuosos, sino que también se puede efectuar con gran acierto en sistemas donde la contaminación ocurre en fase sólida.

Se ha encontrado también que son aun más efectivas las mezclas de bacterias. En experimentos realizados en un reactor batch se ha observado que la tasa de degradación de MTBE se incrementa hasta tal punto que en tres días de incubación se han degradado 160 ppm por cada 200 ppm.

En sistemas en fase sólida se manejan rangos de temperatura entre 24 y 10°C.

En 1995 la primera conferencia de combustibles alternativos para la aviación se mostró que al usar combustibles oxigenados ya sea con Etanol, ETBE, MTBE, Metanol, Propano, Gas natural y biodiesel pueden un bajar los costos y las emisiones de componentes contaminantes.

Todos estos compuestos ofrecen un alto índice de octanaje y se pueden utilizar realizando unas sencillas modificaciones en los motores de las aeronaves.

Informaciones ecológicas

Degradación: abiótica

Agua: Degradación lenta.

Biodegradación: >99.9 % /19 d (ensayo de Zahn-Wellen, modificado);

Fácilmente eliminable.

Efectos biológicos: Miscible con agua.

Manteniendo las condiciones adecuadas de manejo no deben esperarse problemas ecológicos.

Consideraciones relativas a la eliminación

Producto: En la Unión Europea no están regulados, por el momento, los criterios homogéneos para la eliminación de residuos químicos. Aquellos productos químicos, que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tienen en general, el carácter de residuos especiales. Su eliminación en los países comunitarios se encuentra regulada por leyes y disposiciones locales. se ruega contactar con aquella entidad adecuada en cada caso (Administración Pública, o bien Empresa especializada en la eliminación de residuos), para informarse sobre su caso particular.

Envases

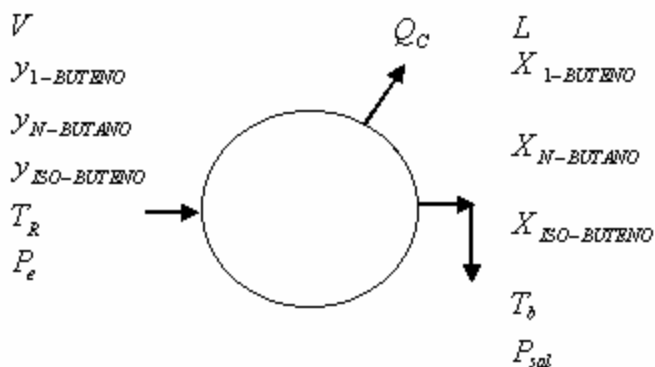
Su eliminación debe realizarse de acuerdo con las disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. Los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como material reciclable.

MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE SEPARACION DE MTBE.

El sistema de separación consta de una torre de destilación extractiva que implica el diseño de una columna de rectificación multicomponente con corrientes laterales de alimentación y recuperación de mezcla metanol agua.

Los componentes de un sistema de rectificación multicomponente y las ecuaciones que lo modelan son las siguientes considerando separación total de los elementos que entran:

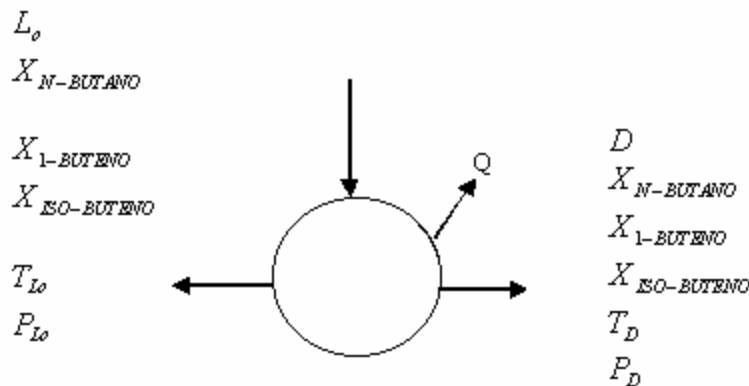
Condensador Total 1.



Relaciones:

1. $V * y_{1-BUTENO} = L * X_{1-BUTENO}$
2. $V * y_{ISO-BUTENO} = L * X_{ISO-BUTENO}$
3. $V = L$
4. $V * H_V = Q_C + L * H_L$
5. $y_{1-BUTENO} + y_{ISO-BUTENO} + y_{N-BUTANO} = 1$
6. $X_{1-BUTENO} + X_{ISO-BUTENO} + X_{N-BUTANO} = 1$

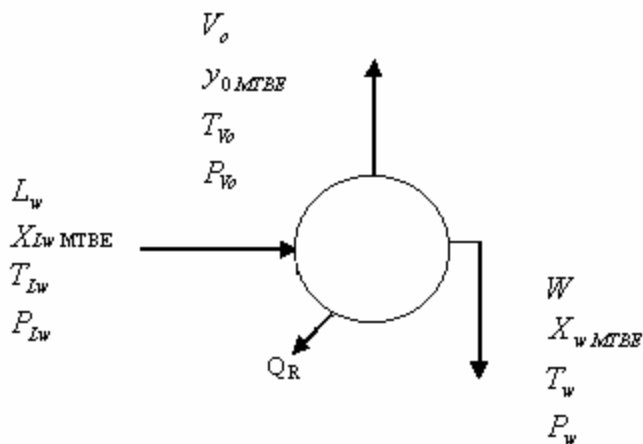
Divisor 1



Relaciones:

- 1 $X_{LN-BUTANO} = X_{DN-BUTANO}$
- 2 $X_{L1-BUTENO} = X_{D1-BUTENO}$
- 3 $X_{L ISO-BUTENO} = X_{Lo ISO-BUTENO}$
- 4 $X_{LN-BUTANO} = X_{Lo N-BUTANO}$
- 5 $T_{Lo} = T_D$
- 6 $P_{Lo} = P_D$
- 7 $L = L_o + D$
- 8 $L * H_L = L_o * H_{Lo} + D * H_D + Q$
- 9 $X_{LN-BUTANO} + X_{L1-BUTENO} + X_{L ISO-BUTENO} = 1$
- 10 $X_{Lo N-BUTANO} + X_{Lo 1-BUTENO} + X_{Lo ISO-BUTENO} = 1$
- $X_{DN-BUTANO} + X_{D1-BUTENO} + X_{D ISO-BUTENO} = 1$

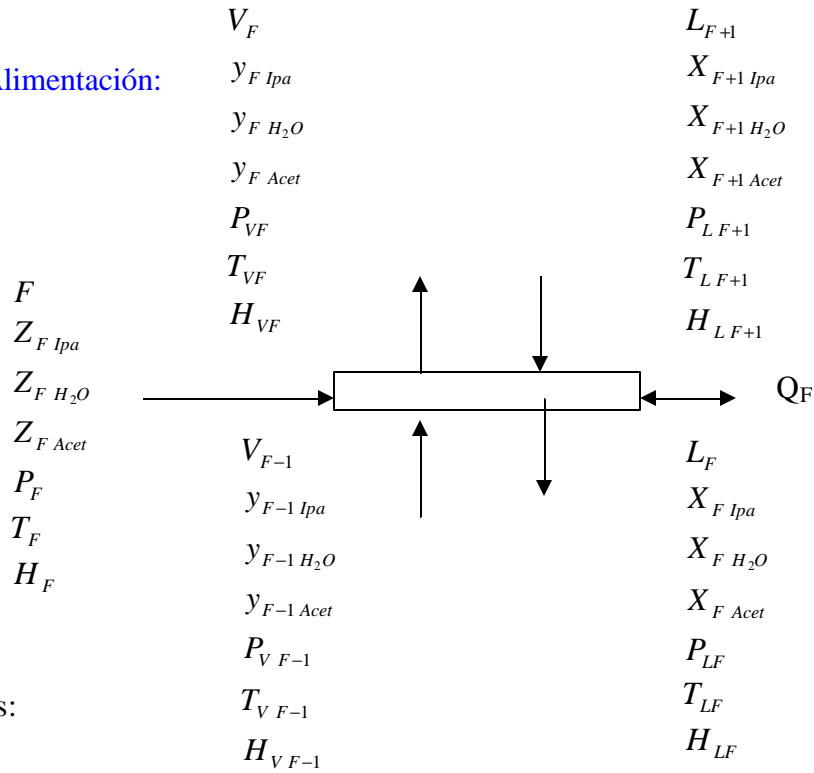
Rehervidor Parcial:



Relaciones:

- 1 $X_{Lw MTBE} * L_w = V_o * y_{o MTBE} + W * X_{w MTBE}$
- 2 $L_w = V_o + W$
- 3 $L_w * H_{Lw} + Q_R = V_o * H_{Vo} + W * H_w$
- 4 $P_{Vo} = P_w$
- 5 $T_{Vo} = T_w$
- 6 $y_{o MTBE} = K_{w MTBE} X_{w MTBE}$
- $X_{w Ipa} + X_{w H_2O} + X_{w Acet} = 1$

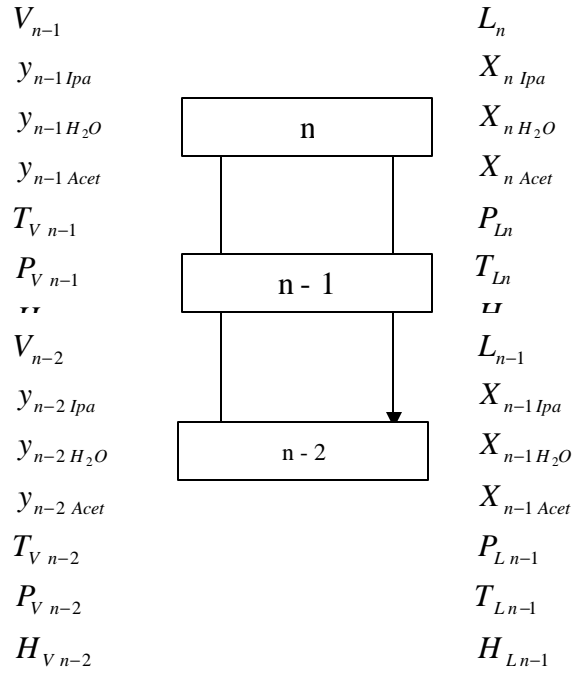
Plato de Alimentación:



Relaciones:

- 1 $P_{VF} = P_{LF}$
- 2 $T_{VF} = T_{LF}$
- 3 $y_{F H_2O} = K_{F H_2O} * X_{LF H_2O}$
- 4 $y_{F Ipa} = K_{F Ipa} * X_{LF Ipa}$
- 5 $y_{F Acet} = K_{F Acet} * X_{LF Acet}$
- 6 $F * z_{Ipa} + V_{F-1} * y_{F-1 Ipa} + L_{F+1} * X_{F+1 Ipa} = V_F * y_{F Ipa} + L_F * X_{LF Ipa}$
- 7 $F * z_{H_2O} + V_{F-1} * y_{F-1 H_2O} + L_{F+1} * X_{F+1 H_2O} = V_F * y_{F H_2O} + L_F * X_{LF H_2O}$
- 8 $F + V_{F-1} + L_{F+1} = V_F + L_F$
- 9 $H_F * F + V_{F-1} * H_{V F-1} + L_{F+1} * H_{L F+1} = V_F * H_{VF} + L_F * H_F + Q$
- 10 $z_{H_2O} + z_{Ipa} + z_{Acet} = 1$
- 11 $y_{F H_2O} + y_{F Ipa} + y_{F Acet} = 1$
- 12 $y_{F-1 H_2O} + y_{F-1 Ipa} + y_{F-1 Acet} = 1$
- 13 $X_{LF H_2O} + X_{LF Ipa} + X_{LF Acet} = 1$
- 14 $X_{F+1 H_2O} + X_{F+1 Ipa} + X_{F+1 Acet} = 1$

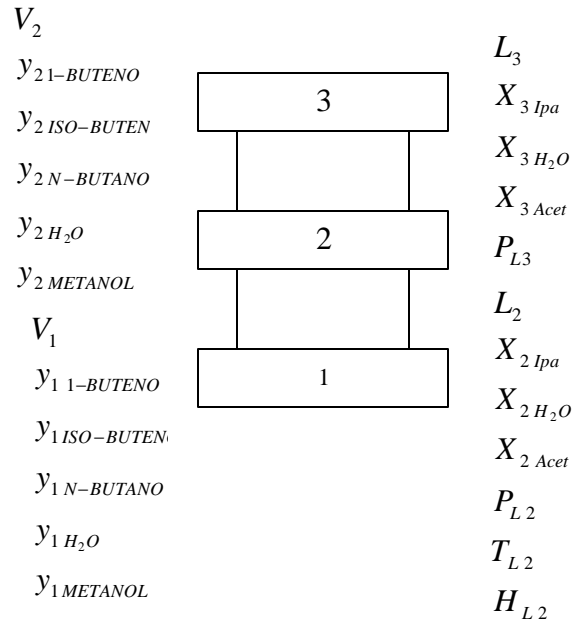
Zona de Enriquecimiento



Relaciones:

1. $P_{V n-1} = P_{L n-1}$
2. $T_{V n-1} = T_{L n-1}$
3. $y_{n-1 Ipa} = K_{E Ipa} * X_{n-1 Ipa}$
4. $y_{n-1 H_2O} = K_{E H_2O} * X_{n-1 H_2O}$
5. $y_{n-1 Acet} = K_{E Acet} * X_{n-1 Acet}$
6. $y_{n-1 Ipa} * V_{n-1} + X_{n-1 Ipa} * L_{n-1} = V_{n-2} * y_{n-2 Ipa} + L_n * X_n Ipa$
7. $y_{n-1 H_2O} * V_{n-1} + X_{n-1 H_2O} * L_{n-1} = V_{n-2} * y_{n-2 H_2O} + L_n * X_n H_2O$
8. $V_{n-1} + L_{n-1} = V_{n-2} + L_n$
9. $H_{V n-1} * V_{n-1} + H_{L n-1} * L_{n-1} = H_{V n-2} * V_{n-2} + H_{L n} * V_n + Q$
10. $y_{n-1 Ipa} + y_{n-1 H_2O} + y_{n-1 Acet} = 1$
11. $y_{n-2 Ipa} + y_{n-2 H_2O} + y_{n-2 Acet} = 1$
12. $X_{n-1 Ipa} + X_{n-1 H_2O} + X_{n-1 Acet} = 1$
13. $X_n Ipa + X_n H_2O + X_n Acet = 1$

Zona de Agotamiento



Relaciones:

1. $P_{V2} = P_{L2}$
2. $T_{V2} = T_{L2}$
3. $y_{2 Ipa} = K_{A Ipa} * X_{2 Ipa}$
4. $y_{2 H_2O} = K_{A H_2O} * X_{2 H_2O}$
5. $y_{2 Acet} = K_{A Acet} * X_{2 Acet}$
6. $y_{2 Ipa} * V_2 + X_{2 Ipa} * L_2 = y_{1 Ipa} * V_1 + X_{3 Ipa} * L_3$
7. $y_{2 H_2O} * V_2 + X_{2 H_2O} * L_2 = y_{1 H_2O} * V_1 + X_{3 H_2O} * L_3$
8. $V_2 + L_2 = V_1 + L_3$
9. $V_2 * H_{V2} + L_2 * H_{L2} = V_1 * H_{V1} + V_3 * H_{L3} + Q$
10. $y_{2 Ipa} + y_{2 H_2O} + y_{2 Acet} = 1$
11. $y_{1 Ipa} + y_{1 H_2O} + y_{1 Acet} = 1$
12. $X_{2 Ipa} + X_{2 H_2O} + X_{2 Acet} = 1$
- $X_{3 Ipa} + X_{3 H_2O} + X_{3 Acet} = 1$

Relaciones totales:

Condensador:

1. $V * y_{Ipa} = L * X_{Ipa}$
2. $V * y_{H_2O} = L * X_{H_2O}$
3. $V = L$
4. $V * H_V = Q + L * H_2$
5. $y_{Ipa} + y_{H_2O} + y_{Acet} = 1$
6. $X_{Ipa} + X_{H_2O} + X_{Acet} = 1$

Divisor:

7. $X_{Ipa} = X_{D Ipa}$
8. $X_{H_2O} = X_{D H_2O}$
9. $X_{Ipa} = X_{Lo Ipa}$
10. $X_{H_2O} = X_{Lo H_2O}$
11. $T_{Lo} = T_D$
12. $P_{Lo} = P_D$
13. $L = L_o + D$
14. $L * H_L = L_o * H_{Lo} + D * H_D + Q$
15. $X_{L Ipa} + X_{L H_2O} + X_{L Acet} = 1$
16. $X_{Lo Ipa} + X_{Lo H_2O} + X_{Lo Acet} = 1$
17. $X_{D Ipa} + X_{D H_2O} + X_{D Acet} = 1$

Rehervidor Parcial

18. $X_{Lw H_2O} * L_w = V_o * y_{o H_2O} + W * X_{w H_2O}$
 19. $X_{Lw Ipa} * L_w = V_o * y_{o Ipa} + W * X_{w Ipa}$
 20. $L_w = V_o + W$
 21. $L_w * H_{Lw} + Q_R = V_o * H_{Vo} + W * H_w$
 22. $P_{Vo} = P_w$
 23. $T_{Vo} = T_w$
- $$y_{o H_2O} = K_{w H_2O} X_{w H_2O}$$
- $$y_{o Ipa} = K_{w Ipa} X_{w Ipa}$$
- $$y_{o Acet} = K_{w Acet} X_{w Acet}$$
- $$X_{Lw Ipa} + X_{Lw H_2O} + X_{Lw Acet} = 1$$

$$y_{o\ Ipa} + y_{o\ H_2O} + y_{o\ Acet} = 1$$

$$X_{w\ Ipa} + X_{w\ H_2O} + X_{w\ Acet} = 1$$

Plato de Alimentación

$$30. P_{VF} = P_{LF}$$

$$31. T_{VF} = T_{LF}$$

$$32. y_{F\ H_2O} = K_{F\ H_2O} * X_{LF\ H_2O}$$

$$33. y_{F\ Ipa} = K_{F\ Ipa} * X_{LF\ Ipa}$$

$$34. y_{F\ Acet} = K_{F\ Acet} * X_{LF\ Acet}$$

$$35. F * z_{Ipa} + V_{F-1} * y_{F-1\ Ipa} + L_{F+1} * X_{F+1\ Ipa} = V_F * y_{F\ Ipa} + L_F * X_{LF\ Ipa}$$

$$36. F * z_{H_2O} + V_{F-1} * y_{F-1\ H_2O} + L_{F+1} * X_{F+1\ H_2O} = V_F * y_{F\ H_2O} + L_F * X_{LF\ H_2O}$$

$$37. F + V_{F-1} + L_{F+1} = V_F + L_F$$

$$38. H_F * F + V_{F-1} * H_{V\ F-1} + L_{F+1} * H_{L\ F+1} = V_F * H_{VF} + L_F * H_F + Q$$

$$39. z_{H_2O} + z_{Ipa} + z_{Acet} = 1$$

$$40. y_{F\ H_2O} + y_{F\ Ipa} + y_{F\ Acet} = 1$$

$$41. y_{F-1\ H_2O} + y_{F-1\ Ipa} + y_{F-1\ Acet} = 1$$

$$42. X_{LF\ H_2O} + X_{LF\ Ipa} + X_{LF\ Acet} = 1$$

$$43. X_{F+1\ H_2O} + X_{F+1\ Ipa} + X_{F+1\ Acet} = 1$$

Zona de Enriquecimiento

$$44. P_{V\ n-1} = P_{L\ n-1}$$

$$45. T_{V\ n-1} = T_{L\ n-1}$$

$$46. y_{n-1\ Ipa} = K_{E\ Ipa} * X_{n-1\ Ipa}$$

$$47. y_{n-1\ H_2O} = K_{E\ H_2O} * X_{n-1\ H_2O}$$

$$48. y_{n-1\ Acet} = K_{E\ Acet} * X_{n-1\ Acet}$$

$$49. y_{n-1\ Ipa} * V_{n-1} + X_{n-1\ Ipa} * L_{n-1} = V_{n-2} * y_{n-2\ Ipa} + L_n * X_{n\ Ipa}$$

$$50. y_{n-1\ H_2O} * V_{n-1} + X_{n-1\ H_2O} * L_{n-1} = V_{n-2} * y_{n-2\ H_2O} + L_n * X_{n\ H_2O}$$

$$51. V_{n-1} + L_{n-1} = V_{n-2} + L_n$$

$$52. H_{V\ n-1} * V_{n-1} + H_{L\ n-1} * L_{n-1} = H_{V\ n-2} * V_{n-2} + H_{L\ n} * V_n + Q$$

$$53. y_{n-1\ Ipa} + y_{n-1\ H_2O} + y_{n-1\ Acet} = 1$$

$$54. y_{n-2\ Ipa} + y_{n-2\ H_2O} + y_{n-2\ Acet} = 1$$

$$55. X_{n-1 Ipa} + X_{n-1 H_2O} + X_{n-1 Acet} = 1$$

$$56. X_n Ipa + X_n H_2O + X_n Acet = 1$$

Zona de Agotamiento

$$57. P_{V2} = P_{L2}$$

$$58. T_{V2} = T_{L2}$$

$$59. y_{2 Ipa} = K_{A Ipa} * X_{2 Ipa}$$

$$60. y_{2 H_2O} = K_{A H_2O} * X_{2 H_2O}$$

$$61. y_{2 Acet} = K_{A Acet} * X_{2 Acet}$$

$$62. y_{2 Ipa} * V_2 + X_{2 Ipa} * L_2 = y_{1 Ipa} * V_1 + X_{3 Ipa} * L_3$$

$$63. y_{2 H_2O} * V_2 + X_{2 H_2O} * L_2 = y_{1 H_2O} * V_1 + X_{3 H_2O} * L_3$$

$$69. V_2 + L_2 = V_1 + L_3$$

$$70. V_2 * H_{V2} + L_2 * H_{L2} = V_1 * H_{V1} + V_3 * H_{L3} + Q$$

$$71. y_{2 Ipa} + y_{2 H_2O} + y_{2 Acet} = 1$$

$$72. y_{1 Ipa} + y_{1 H_2O} + y_{1 Acet} = 1$$

$$73. X_{2 Ipa} + X_{2 H_2O} + X_{2 Acet} = 1$$

$$74. X_{3 Ipa} + X_{3 H_2O} + X_{3 Acet} = 1$$

$$75. F * z_{Ipa} = D * X_{D Ipa} + w * X_{w Ipa}$$

$$76. F * z_{H_2O} = D * X_{D H_2O} + w * X_{w H_2O}$$

$$77. F = D + w$$

BIBLIOGRAFÍA

Como la literatura para este fin es casi nula en nuestra universidad, recurrimos para esta investigación casi en su totalidad a la red INTERNET, de donde se han obtenido datos del proceso, indicadores económicos y demás.

<http://www.neste.com/ethers/MTBE-ETB.htm>
<http://www.ethanolrfa.org/rfa8.html>
<http://www.bonnermoore.com/tametbe.htm>
<http://www.niwl.se/WAIS/30206/30206727.htm>
<http://sysrv9.nrel.gov/business/international/info-energy/supplies/biomass/bio-liquids.html>
<http://www.arcochem.com/products/prodmkt/fuel.htm>
<http://www.energy.ca.gov/afvs/ethanol/ethanolhistory.html>
<http://www.concawe.be/HTML/VOLUME5/Alternat.htm>
<http://www.cnie.org/nle/eng-12.html>
<http://afdc3vh5.nrel.gov/bionews/2-2/bio2-2c.html>
<http://afdc3vh5.nrel.gov/bionews/2-3/bfsum94.html>
<http://wwwnwql.cr.usgs.gov/USGS/MTBE.fact.sheet.html>
<http://www.greenfuels.org/ethaques.html>
<http://www.api.org/ehs/mtbebib.htm>
<http://www.healtheffects.org/strategy.htm>
<http://www.sec.gov/Archives/edgar/data/317551/0000941158-96-000002.txt>
<http://www.ll.georgetown.edu/Fed-Ct/Circuit/dc/opinions/94-1502a.html>
<http://afdc3vh5.nrel.gov/bionews/3-2/bio32e.html>
<http://www.ethanolrfa.org/mary.html>
<http://www.westgov.org/wga/policy/enviro.html>
<http://www.union-fin.fr/natcog/ecologie/documents/biocarburant.html>
<http://www.ctaonline.com/ir/hipcar/hpc6.htm>
<http://www.crao.com/current/impacts/AQ1.htm>
<http://www.ftenergy.com/general/genri12.htm>
<http://www.neste.com/ethers/NExTAME.html>
<http://www.cato.org/pubs/regulation/reg19n4b.html>
<http://www.energy.ca.gov/energy/glossary/glossary-d-f.html>
<http://afdc3vh5.nrel.gov/bionews/3-2/bio32b.html>
<http://www.cnie.org/nle/air-6.html>
www.PROEXPORT.gov.co