



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza"

Proyecto para la disminución de la contaminación ambiental en el Area Metropolitana mediante la oxigenación de las gasolinas a partir de Mtbe.

T E S I S

Para obtener el Título de

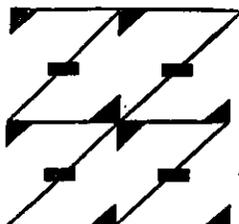
INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n

CARLOS SEGOVIA CABRERA

ABEDNEGO FLORES GARZA

Director: I. Q. ARTURO ROSALES G.



LO HUMANO
EJE
DE NUESTRA REFLEXION

México, D. F.

Septiembre del 2000

284558



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/JU/082/031/95

SRES.
ABEDNEGO FLORES GARZA y
CARLOS SEGOVIA CABRERA,
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. RENE DE LA MORA MEDINA
VOCAL: ING. ARTURO ROSALES G.
SECRETARIO: ING. LORENZO ROJAS HERNANDEZ
SUPLENTE: ING. ANDRES AQUINO CANCHOLA
SUPLENTE: ING. MARTHA FLORES BECERRIL

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 4 de mayo de 1995


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

Irm

AGRADEZCO:

**A MIS PADRES, ESPOSA, HIJAS, MAESTROS
COMPAÑEROS DE TRABAJO Y A TODOS LOS
QUE ME BRINDARON SU APOYO Y ENSEÑANZA.**

CARLOS S.

A MI ESPOSA ELY,

**QUE SIEMPRE ME BRINDO SU APOYO
Y CONFIANZA PARA LA REALIZACION
DE MIS METAS E IDEALES.**

CARLOS S.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. GENERALIDADES.....	4
II.1.- ANTECEDENTES	
II.2.- GASOLINAS OXIGENADAS	
II.2.1.- INTRODUCCIÓN	
II.2.2.- COMPONENTES OXIGENADOS DE ALTO OCTANO	
II.2.3.- VENTAJAS DE LOS ETERES Y ALCOHOLES	
II.2.3.1.- VENTAJAS DE LOS ETERES	
II.2.3.2.- VENTAJAS DE LOS ALCOHOLES	
II.3.- METIL TERBUTIL, ETER (MTBE).....	10
II.3.1.- OBTENCIÓN	
II.3.2.- PROPIEDADES	
II.3.2.1.- QUÍMICAS	
II.3.2.3.- FÍSICAS	
II.3.2.3.- TOXICOLOGICAS	
II.4.- MATERIAS PRIMAS.....	13
II.4.1.- DISPONIBILIDAD DE LAS MATERIAS PRIMAS	
II.4.2.- PROPIEDADES	
II.4.2.1.- FÍSICAS	
II.4.2.2.- TOXICOLOGICAS	
II.5.- CATALIZADOR.....	16
II.5.1.- PROPIEDADES MACRORETICULARES EN LA RESINA AMBERLYST 15	
II.5.2.- PROPIEDADES FÍSICAS	
II.5.3.- DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LA PARTICULA TÍPICA, % DE RETENCION	
III.- TECNOLÓGICAS PARA LA OBTENCIÓN DE MTBE.....	18
III.1.- INTRODUCCION	
III.2.- CATÁLISIS DEL PROCESO	
III.-2 1.- REACCION PRINCIPAL	
III.2.2.- REACCIONES SECUNDARIAS	

III.3- PROCESOS EXISTENTES.....	23
III.3.1.- PROCESO PHILLIPS.....	24
III.3.1.1.- INTROCUCCION	
III.3.1.2.- DESPCIPCION DEL PROCESO	
III.3.1.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.2.- PROCESO CDTECH.....	29
III.3.2.1.- INTRODUCCIÓN	
III.3.2.2.- DESPCIPCION DEL PROCESO	
III.3.2.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.3.- PROCESO SNAMPROGETTI/ANIC.....	42
III.3.3.1.- INTRODUCCION	
III.3.3.2.- DESPCIPCION DEL PROCESO	
III.3.3.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.4.- PROCESO ARCO CHEMICAL COMPANY.....	47
III.3.4.1.- INTRODUCCION	
III.3.4.2.- DESCIPCION DEL PROCESO	
III.3.4.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.5.- PROCESO EC. ERDOLCHEMIE.....	53
III.3.5.1.- INTRODUCCIÓN	
III.3.5.2.- DESPCIPCION DEL PROCESO	
III.3.5.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.6.- PROCESO INSTITUTO FRANCES DEL PETROLEO.....	57
III.3.6.1.- INTRODUCCIÓN	
III.3.6.2.- DESPCIPCION DEL PROCESO	
III.3.6.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.7.- PROCESO CHEMISCHE WERKE HÜLS.....	65
III.3.7.1.- INTRODUCCION	
III.3.7.2.- DESPCIPCION DEL PROCESO	
III.3.7.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	
III.3.8.- PROCESO JARALLAH – LEE.....	71
III.3.8.1.- INTRODUCCIÓN	
III.3.8.2.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	
III.3.8.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO	

IV.- SELECCIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO.....	76
IV.1.- INTRODUCCIÓN	
IV.2.- BASES PARA LA SELECCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS	
IV.3.- ANÁLISIS DE LA SECCIÓN DE REACCION	
IV.3.1.- EQUILIBRIO QUÍMICO Y CONVERSIÓN	
IV.3.1.1.- RELACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y LA TEMPERATURA	
IV.4.1.- ANÁLISIS TÉCNICO DE LA SECCION DE REACCION.....	91
IV.4.2.- ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN.....	94
V.- IMPORTANCIA Y BENEFICIOS DEL PROCESO EN EL MEDIO AMBIENTE.....	97
V.1.- INTRODUCCIÓN	
V.2.- CARACTERÍSTICAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO	
V.3.- PROGRAMA DE SOLUCIONES	
V.3.1.- INSTITUCIONES INVOLUCRADAS	
V.3.2.- ACCIONES ACTUALMENTE EN OPERACIÓN	
V.3.3.- ACCIONES POR PEMEX	
VI.- DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA.....	115
VI.1.- INTRODUCCIÓN	
VI.2.- ANÁLISIS DE LA DEMANDA NACIONAL DE LAS GASOLINAS	
VI.2.1.- COMPORTAMIENTO HISTORICO DE LAS GASOLINAS	
VI.2.2.- DEMANDA FUTURA DE LAS GASOLINAS	
VI.3.- ANÁLISIS DE LA DEMANDA NACIONAL DE MTBE	
VI.3.1.- COMPORTAMIENTO HISTORICO DEL MTBE	
VI.3.2.- DEMANDA FUTURA DE MTBE	

VI.4.- ANÁLISIS DE LA DEMANDA DE GASOLINAS OXIGENADAS (MAGNA-SIN) EN EL AREA METROPOLITANA	
VI.4.1.- DEMANDA HISTORICA	
VI.4.2.- DEMANDA FUTURA	
VI.5.- DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS	
VI.5.1.- METANOL	
VI.5.2.- ISOBUTILENO	
VII.- CONCLUSIONES.....	157
VIII.- BIBLIOGRAFÍA.....	160
APÉNDICE A.....	171
APÉNDICE B.....	180

I.- INTRODUCCIÓN

La fatal y primera vez que el hombre conoció el smog (contaminación ambiental), fue en Londres en 1984; no muy tarde y hasta la fecha las ciudades de los países industrializados, así como las grandes ciudades en general, sufren los estragos de este fenómeno perjudicial para el desarrollo de la vida.

El problema de la contaminación se origina al transformar las condiciones naturales en forma masiva, por ejemplo, la Ciudad de México, una de las Ciudades más sobre pobladas del mundo, con más de 20 millones de habitantes, que cuenta con más de 35 mil establecimientos industriales, comercios, servicios y un parque vehicular de aproximadamente 4 millones de unidades, todo concentrado en una zona de solamente 2 mil Km² (la parte más urbanizada del Valle de México), refleja severos problemas ambientales por las alteraciones ecológicas que el valle ha sufrido como consecuencia del acelerado proceso de urbanización y concentración de todas las actividades concernientes al desarrollo del país.

Lo anterior, es un resultado evidente de haber saturado la capacidad de depuración natural del valle de México y que con el paso del tiempo se vuelve más crítico, por lo que la única solución para mejorar la calidad del aire consiste en disminuir radicalmente y urgentemente el volumen de emisiones contaminantes que se arrojan a la atmósfera por parte de las fuentes fijas y móviles. En la actualidad, las fuentes móviles (automotores) producen el 76 % del total de contaminantes a la atmósfera, consumiendo en el área metropolitana alrededor de 37'490,678 litros de gasolina (magna sin y nova) diariamente.

Por lo anterior, el presente trabajo muestra nuestra inquietud a dicho problema, enfocándolo a la producción de gasolinas mejoradas a partir de un oxigenante que aumenta el octanaje y la eficiencia de la combustión.

Uno de los oxigenantes más utilizados para este fin es el MTBE (Metil Terbutil Éter) que se viene agregando a las gasolinas nacionales desde 1989 dando origen a la gasolina Magna-Sin, que utilizan los automóviles con convertidor catalítico. La producción de MTBE en México no satisface la demanda actual de gasolinas oxigenadas por lo que se importan alrededor de 7'394728 m³ al año, que se refleja en una cuantiosa fuga de divisas.

Además, el problema de la contaminación atmosférica por esta fuente, se ha estado manifestando en las principales ciudades de la República Mexicana, como lo son: Monterrey, Guadalajara, Tijuana, Toluca, Puebla, etc., por lo que el uso obligatorio de esta gasolina a corto plazo se hará en todas las ciudades del país, aunado a que los automóviles de reciente modelo poseen convertidor catalítico.

En el presente trabajo se realizó un estudio de mercado para cuantificar la demanda aproximada de gasolina en el Área Metropolitana así como a nivel nacional con la finalidad de establecer la capacidad de la planta, seguida de la investigación y revisión técnica de los procesos existentes para la obtención de MTBE y así proponer la implementación de la tecnología de México. Además se presenta la contribución que hace la gasolina oxigenada con MBTE a la disminución de la contaminación ambiental originada por fuentes móviles.

II.- GENERALIDADES

II.1.- ANTECEDENTES

Desde hace más de 40 años se utiliza como aditivo antidetonante el Tetra etilo de Plomo (TEL), el cual provoca que los diferentes compuestos de la gasolina se quemen o detonen a un mismo tiempo; esta propiedad hace que aumente el índice de octano, es decir, mejora la calidad del carburante.

Siendo tan tóxico el TEL se puede pensar, por qué se siguen utilizando. Es uno de los mejores antidetonantes y su sustitución podría hacerse a base de agregar otro compuesto en una cantidad bastante mayor a la gasolina; sin embargo, no tendría sentido si en lugar de contaminar con plomo fuera con otro metal como bismuto o telurio.

A partir de 1970 se han venido realizando un gran número de estudios para la formulación y producción de gasolinas con bajo contenido de plomo. Estos estudios han llevado a establecer actividades de investigación para obtener compuestos oxigenados de alto número de octano que sustituyen al TEL. Los principales problemas que se han encontrado para llevar a cabo estos desarrollados son imputables a la creación de tecnologías confiables y de bajo costo.

En México, se consumen dos tipos principales de gasolinas terminadas que son:

- Con plomo o NOVA
- Sin plomo o Magna-Sin

En las formulaciones de NOVA se emplean, principalmente, las siguientes corrientes:

Gasolinas primarias tratadas, reformadas, catalíticas y pequeñas cantidades de alquilado, polimerizado, aromáticos (benceno, tolueno), ligeros de C4 a C6.

En las formulaciones de Magna-Sin se emplean las mismas corrientes que en la NOVA, excepto gasolinas primarias tratadas, pero se incluye gasolina de importación y MTBE para la ZMVM.

A pesar de que PEMEX ha reducido considerablemente el uso del TEL a base de producir gasolina de mayor número de octano, disminuyendo el consumo de 0.8 a 0.2 ml., del TEL por cada litro de gasolina en el Area Metropolitana de la Ciudad de México, se consumen 493 MBD de gasolina, aproximadamente 37'490,678 litros por día, que a la proporción indicada representan el uso de 7,498.13 litros de TEL. Aunque actualmente este se utiliza mezclando con bromuro y cloruro de etileno para formar el bromuro y cloruro de plomo, en vez del óxido de plomo tóxico.

II.2.- GASOLINAS OXIGENADAS

II.2.1.- INTRODUCCION

Las principales ventajas que se obtienen con el uso de componentes oxigenados son:

- 1.- Máxima producción de gasolina
- 2.- Reducción en el consumo de petróleo crudo
- 3.- Reducción en la inversión para cubrir la demanda futura de gasolinas, tanto en calidad como en cantidad.
- 4.- Introducción de una gasolina alterna a la obtenida del petróleo crudo.

II.2.2.- COMPONENTES OXIGENADOS DE ALTO OCTANO

Los componentes de mayor interés entre la familia de los éteres y los alcoholes para usarse en las gasolinas son:

- | | |
|-------------------------------|--------|
| 1.- Metil – Terbutil – Eter | (MTBE) |
| 2.- Etil – Terbutil – Eter | (ETBE) |
| 3.- Ter – Amil – Metil – Eter | (TAME) |
| 4.- Metanol | |
| 5.- Etanol | |
| 6.- Ter – Butil – Alcohol | (TBA) |
| 7.- Sec – Butil – Alcohol | (SBA) |

II.2.3.- VENTAJAS DE LOS ETERES Y LOS ALCOHOLES

II.2.3.1.- VENTAJAS DE LOS ETERES

- Baja gravedad específica (ventaja comercial).
- Alto poder calorífico.
- Baja solubilidad en el agua, por consiguiente no presenta problemas de estabilidad en las mezclas durante su producción, almacenamiento y etapas de distribución.
- Comportamiento cercano al ideal con hidrocarburos, sin formación de azeótropos, en consecuencia estos no presentan problemas de formulación en la refinería y tampoco de formación de gomas durante su uso.
- Algunos valores de calor latente de vaporización en los hidrocarburos están entre 80-90 kcal/kg, por consiguiente no influyen negativamente en el arranque de las máquinas cuando están frías.

II.2.3.2.- VENTAJAS DE LOS ALCOHOLES.

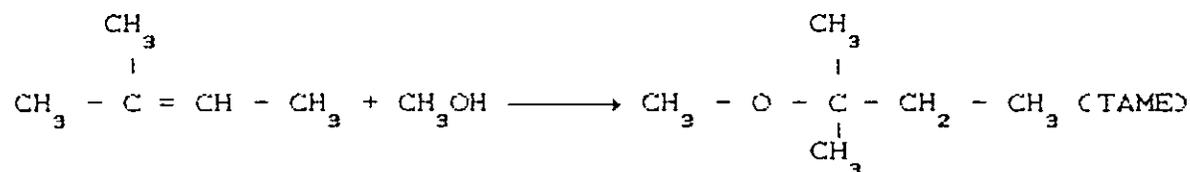
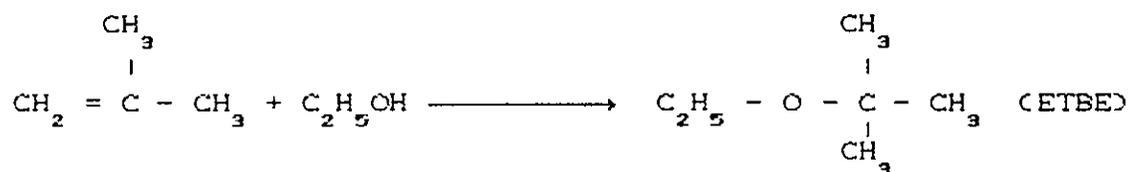
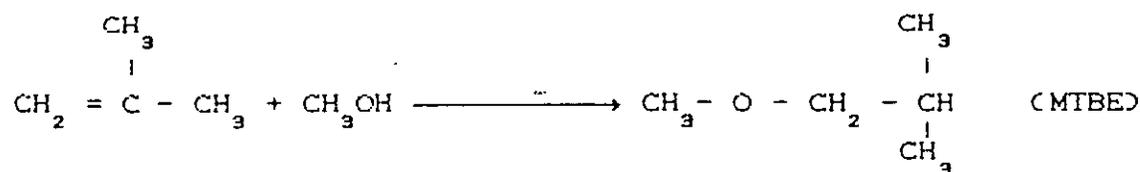
Las ventajas de algunos alcoholes, específicamente el metanol y el etanol sobre los éteres, consiste en el alto RON, que se obtiene en las mezclas.

Los éteres son producidos al reaccionar las olefinas terciarias (isobutileno e isoamileno) con alcoholes (metanol o etanol), reacción de eterificación. Las reacciones son altamente selectivas con isobutileno o isoamileno.

Las fuentes de obtención de los isobutilenos son:

- La fracción C₄ del Cracking de la carga líquida a etileno antes y después de la extracción de butadieno, el isobutileno contenido después de la extracción de butadieno es en promedio de 15 a 20 %.

Las Reacciones de obtención de estos éteres son:



El Metil - Terbutil - Eter (MTBE), el cual no solamente aumenta el número de octano, sino que al mejorar la combustión reduce la emisión de gases contaminantes.

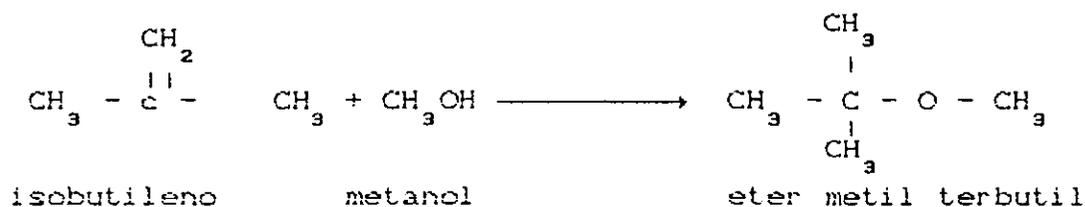
II.3. - METIL TERBUTIL ETER (MTBE)

II.3.1. - OBTENCION

La reacción del metanol con el isobutileno para producir MTBE se lleva a cabo en fase líquida a temperatura no mayores a 100°C en presencia de un catalizador, resina ácida sulfonada del tipo intercambiadora de iones, este catalizador es el Amberlite 15.

La reacción es exotérmica, sin embargo la carga deberá ser precalentada para evitar que la resina sufra alteraciones térmicas, disminuyendo la conversión y selectividad.

La reacción principal que se lleva a cabo es la siguiente:



II.3.2. - PROPIEDADES

Al hacer la mezcla con gasolina no presenta separación de fases lo que si ocurre con el metanol, es soluble en cualquier proporción con la gasolina y ligeramente soluble con el agua.

El MTBE es estable no teniendo problemas de descomposición cuando se almacena solo o con gasolina y ligeramente soluble con el agua.

La gasolina con MTBE presenta un menor contenido de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos nitrosos cuando se quema.

Con el uso de gasolinas con MTBE el vehiculo no presenta problemas en el carburador por ensuciamiento, consumo de combustible o problemas de pérdida de potencia en el motor.

II.3.2.1.- QUIMICAS

ESTRUCTURA	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$
FORMULA MOLECULAR	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
PESO MOLECULAR	88
MOMENTO DIPOLAR	1.320
OXIGENO % PESO	18
OCTANO (R + M)/2	110
PUREZA % PESO	95 - 97

II.3.2.2.- FISICAS

PUNTO DE FUSION	55.3 °C/760 Torr
	48.4 °C/600 Torr
	36.9 °C/400 Torr
PUNTO DE SOLIDIFICACION	- 108.6 °C
CALOR DE VAPORIZACION	7.1 Kcal/mol
INDICE DE REFRACCION	$n_D^{20} = 1.3692$
DENSIDAD	0.7402
VISCOSIDAD A 20 °C	0.36 cp
CALOR DE COMBUSTION	HO = 38.219-0.012MJ/Kg
SOLUBILIDAD DE MTBE EN AGUA A 25 °C	5 % PESO MTBE
SOLUBILIDAD DE AGUA EN MTBE A 25 °C	1.5 % PESO H ₂ O
GRAVEDAD ESPECIFICA	0.74
RON (valor de mezcla)	118
PRESION DE VAPOR mb	268
PUNTO DE INFLAMACION °C	-26.6
MON (valor de mezcla)	102
MEZCLA RVP (BAR)	0.55
LIMITE DE INFLAMABILIDAD %	1.65

III.3.2.3.- TOXICOLOGICAS

Extensos estudios toxicológicos se han realizado para determinar los efectos del MTBE en ratas y conejos.

En ratas LC50 es 120.3 mg/l en aire durante 4 horas de exposición o la LD50 en la piel en ratas es 3.865 mg/Kg de peso en el animal

Por inhalación y contacto en la piel el MTBE puede considerarse prácticamente no tóxico, pero es irritante para los ojos.

II.4.- MATERIAS PRIMAS

II.4.1.- DISPONIBILIDAD DE LAS MATERIAS PRIMAS

METANOL

Desde el año de 1969 PEMEX empezó a producir metanol en el complejo Petroquímico de San Martín Texmelucan, Pue. con una capacidad nominal de 21,500 ton/año, posteriormente en 1978 entro en operación otra planta con una capacidad nominal de 150,000 ton/año, alcanzando en 1986 una producción de 182,285 ton y en 1987 de 190,898 ton, un 4.73% de incremento sobre la de 1986, en la actualidad se producen 213,000 ton.

Este producto es utilizado entre otras cosas, como materia prima para elaborar formaldehídos, tereftalato de dimetilo, metilaminas, metacrilato de metilo, etc., así como solvente y anticongelante.

Actualmente se encuentran en etapa de ingeniería una planta de metanol en el complejo Petroquímico de Cosoleacaque, Ver. con una capacidad nominal de 825,000 ton/año (suspendida temporalmente); también en etapa de planeación se encuentra otra planta en la refinería de Tula, Hgo., con una capacidad nominal de 150,000 ton/año la cual cubrirá totalmente la demanda nacional de este producto.

II.4.2.- PROPIEDADES

II.4.2.1.- FISICAS

FORMULA	CH ₃ OH
PESO MOLECULAR	32
PUNTO DE EBULLICION °C	64.7
PUNTO DE CONGELACION °C	-97.68
TEMPERATURA CRITICA °C	239.43
PRESION CRITICA kPa	0.8096
VOLUMEN CRITICO ml/mol	118.00
TEMPERATURA DE AUTOIGNICION °C	470.00
DENSIDAD 25°C gr/ml	0.786
VISCOSIDAD 25°C cps	0.541
APARIENCIA	CLARA Y LIBRE
COLOR Pt-Co	5
OLOR	CARACTERISTICO
MATERIA NO VOLATIL, gr/100ml	0.003
ACIDEZ CON AC. ACETICO, ppm	20
ACETONA, ppm	15
PRESION DE VAPOR A 20°C	128 mb
DENSIDAD DE VAPOR (AIRE = 1)	1.11
SOLUBILIDAD EN AGUA	TOTAL

II.4.2.2.- TOXICOLOGICAS

TOXISIDAD ORAL: LD50, mg/Kg	5708 EN RATONES
TOXICIDAD POR:	
INHALACION LD50, mg/kg	9800 EN RATONES
TOXICIDAD CUTANEA LD50, mg/kg	20,000 EN CONEJOS

Tiene propiedades de narcótico, produce efectos tóxicos en el sistema nervioso particularmente en el nervio óptico (retina), cuando es ingerido es muy lenta su eliminación y produce en el cuerpo formaldehído y ácido fórmico y en algunos casos se regenera, en grandes concentraciones produce:

- Depresión cardiaca
- Conjuntivitis
- Problemas respiratorios
- Estado de coma

Es muy peligroso cuando está expuesto al calor o agentes oxidantes, (flameable).

II.5.- CATALIZADORES

El catalizador empleado en la reacción de obtención de MTBE en todos los procesos existentes, es de carácter ácido fuerte tipo catiónico. Con excepción del proceso propuesto por Hallaran-Lee, que utiliza ácido sulfúrico, el cual por sus propiedades corrosivas y difícil manejo es inadecuado desde el punto de vista económico ya que incluye más equipos y Servicios Auxiliares para su recuperación.

En todas las tecnologías existentes, el catalizador empleado es una resina sulfonada de intercambio iónico tipo catiónico, macroporoso y fuertemente ácida en la forma de hidrógeno ácido, comercialmente el más conocido es el AMBERLYST 15. Para mayor información recurrir a las referencias 29 y 34 o a la patente 3,027,052 May 29, 1962 U.S.

II.5.1.- PROPIEDADES MACRORETICULARES DE LA RESINA AMBERLYST 15

FUNCIONALIDAD IONICA	RSO ₃ H
% DE POROSIDAD	32
SUPERFICIE DE CONTACTO m ² /g	45
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO:	
meg/g	4.6
meg/ml	1.8
CONDUCTIVIDAD TERMICA BTU/hft ² °F	0.153

II.5.2.- PROPIEDADES FISICAS

DENSIDAD, g/cm ³	0.608
HUMEDAD, % peso	1
ACIDEZ, H meg/g	4.7
POROSIDAD, cm ³ /g	6.36
DIAMETRO PROMEDIO DEL PORO, A	240
SOLIDOS, % PESO	
- BASE SECA	98.5
- BASE HUMEDA	45 - 50
FORMA FISICA	PERLAS DURAS
TEMPERATURA MAXIMA DE OPERACION, °C	120
% DE HUMEDAD AL EMBARCAR	
BASE SECA	3
BASE HUMEDA	50 - 55
DENSIDAD DE BULTO	
BASE SECA, gr/ml	0.595
BASE HUMEDA, gr/ml	0.342

II.5.3.- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE LA PARTICULA TIPICA, % DE RETENCION EN:

	SECO
MALLA 16 US. TAMIZ ESTANDAR	2.4
MALLA - 16 + 20 US. TAMIS ESTANDAR	24.2
MALLA - 16 + 30 US. TAMIS ESTANDAR	47.9
MALLA - 30 + 40 US. TAMIS ESTANDAR	18.8
MALLA - 40 + 50 US. TAMIZ ESTANDAR	5.7

III.- TECNOLOGIAS PARA LA OBTENCION DE M T B E

III.1. - INTRODUCCION

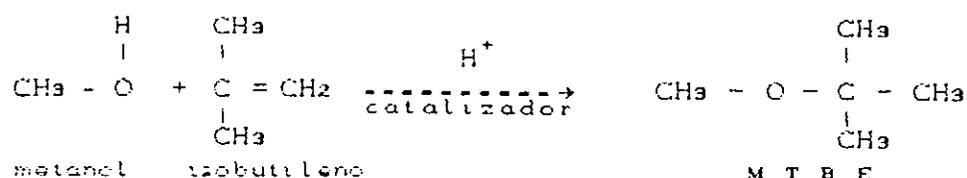
Todas las presentes tecnologías contemplan la misma reacción catalítica del isobutileno con metanol, por lo que en éste apartado se mostrarán los aspectos generales de la reacción haciendo incapie en las pequeñas diferencias que se puedan dar en la sección de reacción de los diferentes procesos.

III.2. - CATALISIS DEL PROCESO

III.2.1. - REACCION PRINCIPAL

La reacción principal en el proceso de obtención de MTBE es la combinación en fase líquida de metanol e isobutileno, usando como catalizador una resina de intercambio iónico fuertemente ácida, en la cuál la más conocida y usada comercialmente es el AMBERLYST 15. A diferencia de éste catalizador, el único proceso que innova un catalizador totalmente diferente es el proceso Jarrallan-Lee que emplea ácido Sulfúrico.

La reacción es exotérmica y altamente selectiva hacia el isobutileno, de tal forma que los otros hidrocarburos componentes de la fracción C₄'s no reaccionan, llevando a una conversión prácticamente completa de isobutileno a MTBE, cuidando no llegar al equilibrio. Como se muestra a continuación:



Como se mencionó anteriormente, la conversión alcanzable está limitada por el equilibrio químico, presentándose dos opciones de diseño para lograr altas conversiones del isobutileno alimentado:

a).- Desplazamiento del equilibrio utilizando una alta relación metanol / isobutileno.

b).- Desplazamiento del equilibrio mediante la separación de los productos de reacción.

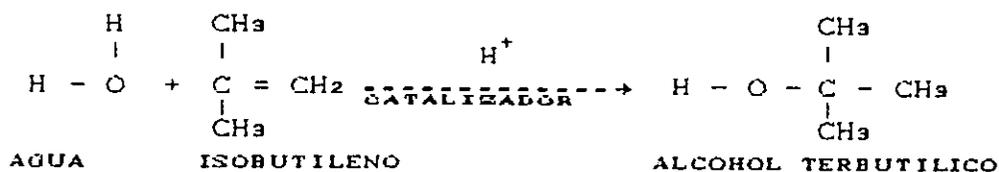
De estas dos opciones, los procesos implementan su sección de reacción, lo que hace la diferencia entre ellos, por lo cual las dos opciones presentan ventajas y desventajas las cuales deben de ser cuantificadas en términos económicos ya que con las dos se puede llegar a obtener buenos resultados.

La reacción se lleva a cabo en fase líquida y es exotérmica por lo que se presenta un compromiso para seleccionar la temperatura de operación, pues por limitaciones de equilibrio químico convienen temperaturas bajas y por efecto cinético es preferible que la reacción se lleve a cabo a temperaturas mayores; por este hecho el arreglo de reactores en serie supera esta limitante, aunque aunada con la concentración de isobutileno en la alimentación dependiendo del tipo de corriente de C4's alimentada; la definición de este arreglo se hace complejo.

III.2.2.- REACCIONES SECUNDARIAS

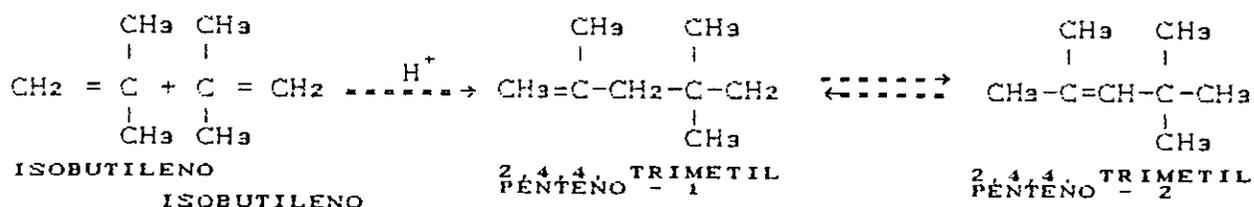
Puede tener lugar, aunque en muy pequeña extensión, las siguientes reacciones secundarias:

Toda el agua contenida en la alimentación reacciona con isobutileno produciendo alcohol terbutílico (TBA).

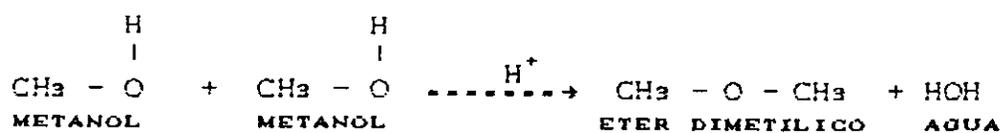


La formación del alcohol terbutílico es función de la cantidad de agua en la corriente de alimentación de C₄'s. Sin embargo, se produce muy poca cantidad que no afecta la calidad y el octano del MTBE.

Dos moléculas de isobutileno pueden reaccionar entre si para formar 2,2,4,4, trimetilpenteno-1 o 2,4,4, trimetilpenteno-2 (TMP)



Dos moléculas de metanol pueden reaccionar para formar éter dimetilico (DME) y agua. La formación de dimetil-éter depende de la temperatura y de la concentración de metanol. Este se produce en muy baja concentración, además no se presenta como producto con el MTBE.



Las reacciones para formar DME y TMP resultan favorecidas por temperaturas altas, mientras que la reacción para formar TMP resulta favorecida por una baja relación del contenido de metanol a isobutileno.

III.3.- PROCESOS EXISTENTES

III.3.1.- PROCESO PHILLISPS MTBE

III.3.2.- PROCESO CDTECH

A) PROCESO CDMTBE

B) PROCESO CDEETHEROL

III.3.3.- PROCESO SNAMPROGETTI/ANIC

III.3.4.- PROCESO ARCO CHEMICAL COMPANY

III.3.5.- PROCESO EC ERDÖLECHEMIE GMBH

III.3.6.- PROCESO IFP

III.3.7.- PROCESO CHEMISCHE WERKE HÜLS

III.3.8.- PROCESO JARALLAH - LEE

III.3.1.- PROCESO PHILLIPS

III.3.1.1.- INTRODUCCIÓN

Como resultado de una profunda investigación y un extenso estudio a nivel planta piloto, Phillips desarrolló un proceso para la obtención de MTBE, a partir de metanol e isobutileno.

La primera unidad comercial de MTBE en los Estados Unidos se realizó en 1979 en la planta Phillips en Borger, Texas. La unidad de obtención de MTBE opera mezclando butenos y los residuos de butanos resultantes de la HF alquilación.

En Diciembre de 1982 Phillips implementó dos plantas de MTBE en la Phillips refinería Sweeny, Texas (2900MBPD) y la refinería Antwerp, Bélgica (2400 MBPD).

Phillips tiene amplia experiencia comprobada con plantas funcionando, la cual confirma los parámetros de diseño usado en el sistema de fraccionamiento del MBTE.

III.3.1.2.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Al reactor primario DC-001, se alimenta isobutileno junto con metanol proveniente de almacenamiento, así como el metanol reciclado del fraccionador DA-003. La mezcla reaccionante se enfría en el EA-001. y se alimenta al segundo reactor DC-002 que lleva la conversión hasta un 96% de isobutileno

La corriente de productos salientes del segundo reactor, con una concentración del 96.6% de MTBE es alimentada a la columna fraccionadora DA-001, donde el MTBE de 98.6% de pureza se obtiene

como producto de fondos, el cuál se enfría en el cambiador de calor EA-004 para su almacenamiento. La carga térmica para que opere la columna fraccionadora DA-001 la proporciona el cambiador EA-002.

Los domos de la columna fraccionadora DA-001, integrada en su mayor parte por C4's no reaccionantes y metanol en exceso es introducida a una columna de extracción DA-002 (lavado con agua a contra corriente), con previo precalentamiento al pasar por el EA-003.

Del domo de la columna de extracción, la corriente de C4's es enviada a refinado.

La mezcla metanol/agua abandonan la columna DA-002 por el fondo, incorporandose posteriormente a la torre fraccionadora de metanol DA-003, donde el exceso es separado y reciclado al reactor DC-001 así como el agua a la DA-002.

III.3.1.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

El reactor Phillips, es un diseño patentado altamente desarrollado, opera en fase líquida sobre condiciones de presión y temperatura moderada y ofrece un mínimo costo de inversión en la planta. Es un reactor de lecho fijo que contiene serpentines de enfriamiento, esto origina un bajo costo, operación económica y facil mantenimiento. Utiliza un catalizador que se encuentra disponible comercialmente (resina de intercambio ionico altamente ácida, "Amberlyxst 15").

La columna de fraccionamiento es operada de tal manera que todo el metanol es fraccionado lejos de los fondos de la torre por

donde sale el MTBE. Este modo de operación salva sustancialmente el consumo de vapor para separar el metanol del MTBE.

El proceso provee una conversión de isobutileno de 96% para FCCU y una pureza de MTBE de 98.6% sobre una base libre de C5's.

Esta es una tecnología comprobada con la experimentación y la práctica de plantas existentes, lo que provee un ahorro energético considerable así como un medio ambiente seguro.

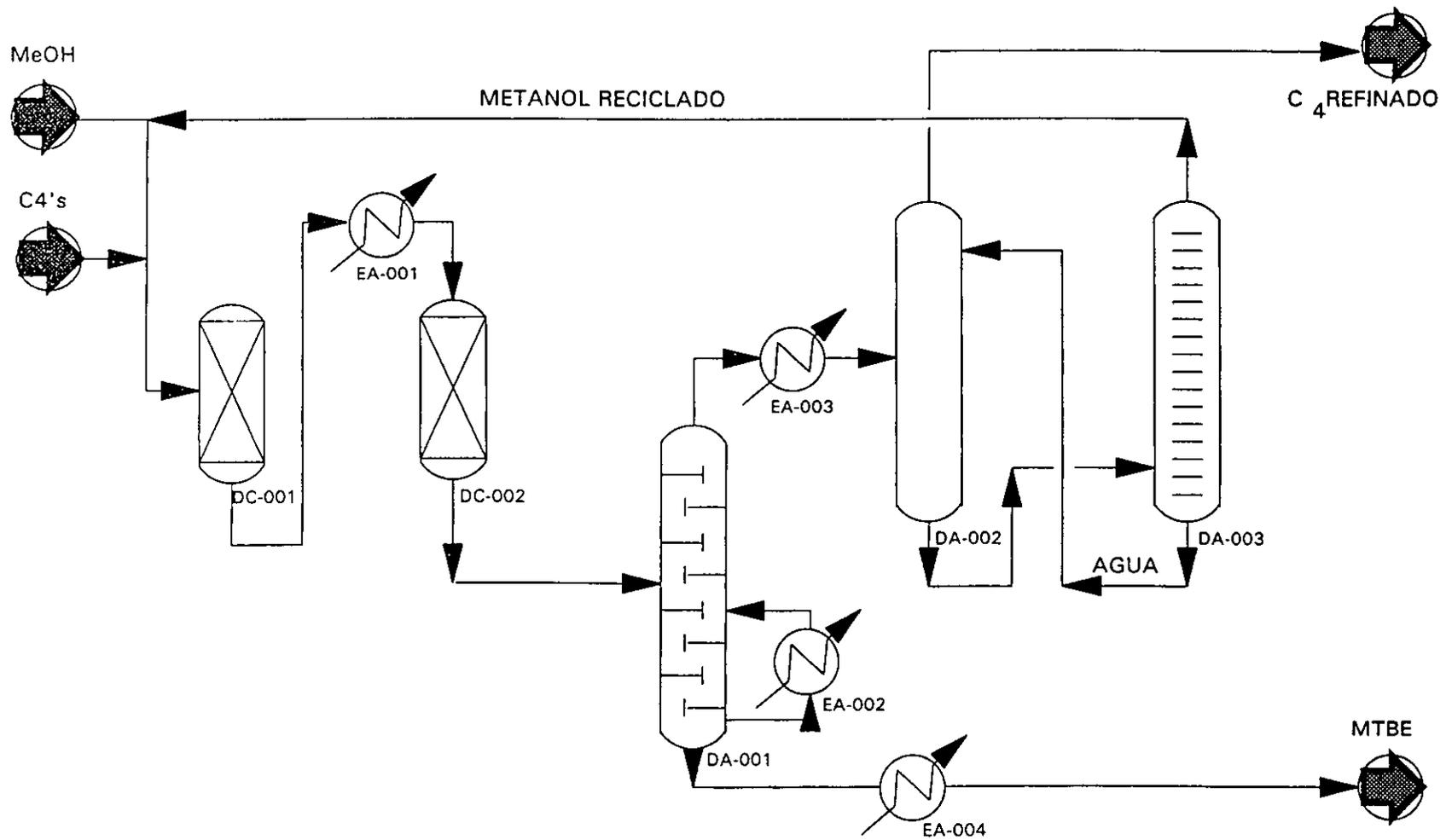


DIAGRAMA DE FLUJO

PHILLIPS PETROLEUM CO.

PROCESO M T B E

FIG. 111.1

**REQUERIMIENTOS DE OPERACION
DEL PROCESO PHILLIPS
POR CONTENIDO DE ISOBUTILENO
EN LA CORRIENTE C₄'S**

(% EN PESO)

REQUERIMIENTOS	20 %	50 %
LIBRAS DE VAPOR / LIBRAS DE MTBE	0.99	0.35
$\frac{\text{GALONES DE H}_2\text{O DE ENFRIAMIENTO}}{\text{LIBRAS DE MTBE}}$	9.9	4.2
WATTS-HORA / LIBRAS DE MTBE	15	6.7

III.3.2.- PROCESO CDTECH

- A) CDMTBE
- B) CDEETHEROL MTBE

III.3.2.1.- INTRODUCCION

La tecnología de destilación catalítica (CDTECH), pertenece a la compañía licenciadora de investigación química CR&L y a la compañía LEMMUS CREST INC (LCI); que inicialmente desarrollaron la mencionada tecnología y patentada por CR&L.

La producción comercial de MTBE usando la destilación catalítica fue realizada en una unidad en 1981, en la cuál la capacidad inicial fue de 1400 Bbl/D de MTBE. Hoy en día hay 8 unidades en operación con una capacidad combinada de 14,000 Bbl/D, en China, Europa y Estados Unidos. Desde que la compañía fue formada se adicionaron 6 plantas más.

Otro proceso comercial desarrollado por CR&L y disponible a través de la compañía CDTECH es el "Backcracking" MTBE a isobutileno (IB).

III.3.2.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

a) Proceso CDMTBE

Se alimenta a un reactor primario DC-001 metanol de grado comercial proveniente de almacenamiento. La corriente de C4's de una unidad de refinación es lavada en una torre DA-001 por medio de agua a contracorriente; así la corriente lavada de C4's se incorpora al mismo reactor primario DC-001 para llevarse a cabo parcialmente la conversión de isobutileno. La mezcla reactiva que sale del reactor primario DC-001 se incorpora por el fondo de la columna de destilación catalítica DA-002, donde se completará la conversión de isobutileno.

Por el domo de la columna de destilación catalítica DA-002 sale la corriente de C4's y el metanol de exceso los cuales son incorporados por el fondo de una columna de extracción DA-003, con agua, para recuperar el metanol, esta corriente se alimenta a una columna de destilación DA-004, obteniéndose por el domo el metanol. Este metanol recuperado se recircula al reactor primario DC-001, mientras que el agua se recircula a contracorriente a la columna de extracción DA-003.

El MTBE se obtiene como producto de fondos de la torre de destilación catalítica DA-002 (con 99.8% de separación de MTBE), el cuál se manda a almacenamiento o se incorpora a otra unidad de procesamiento.

APLICACIONES DE LA TECNOLOGIA CDTECH Y CDMTBE EN EL FUTURO

COMPANIA	CAPACIDAD DE MTBE, TON/AÑO	FECHA DE INICIO
CONFIDENCIAL, MIDDLE EAST	30,000	1995
CONFIDENCIAL, USA	90,000	1994
BP OIL, MARCUS HOOK, PENNSIL- VANIA	50,000	1994
BP OIL, ALLIANCE, LOUISIANA	100,000	1994
BP OIL, TOLEDO, OHIO	100,000	1994
CONFIDENCIAL, USA	140,000	1994
KUWAIT NATIONAL PETROLEUM, MINA AL AHMADI, KUWAIT	50,000	1994
CONFIDENCIAL, EUROPA	150,000	1994
CONFIDENCIAL, USA	70,000	1994
CONFIDENCIAL, MIDDLE EAST	500,000	1994
CONFIDENCIAL, AFRICA	500,000	1994
CONFIDENCIAL, USA	500,000	1994
CONFIDENCIAL, USA	CONFIDENCIAL	1994
PERTAMINA, SULAWESI, INDONESIA	500,000	
NESTE OY, PORVOO, FINLANDIA	CONFIDENCIAL	
	868,000	1986
	96,000	1989
	47,000	1989
	51,000	1989

FUTURAS COMPANIAS EN LAS TECNOLOGIAS DE LOS PROCESOS CDTECH Y CDMTBE

HOJA 1 DE 2

COMPANIA	LOCALIZACION	CAPACIDAD DE MTBE, BPSD	FUENTE DE ALIMENTACION	FECHA PROGRAMADA
CONFIDENCIAL	MIDDLE EAST	750	FCC	1995
CONFIDENCIAL	ESTADOS UNIDOS	2,200	FCC	1994
BP OIL	ALLIANCE, LOUISIANA	2,500	FCC	1994
BP OIL	MARCUS HOOK, PENSILVANIA	1,200	FCC	1994
BP OIL	TOLEDO OHIO	2,500	FCC	1994
CONFIDENCIAL	ESTADOS UNIDOS	3,500	FCC	1994
KUWAIT NATIONAL PETROLEUM	MINA AL AHMADI, KUWAIT	1,200	FCC	1994
CONFIDENCIAL	EUROPA	3,700	FCC/SC	1994
CONFIDENCIAL	ESTADOS UNIDOS	1,700	FCC	1994
CONFIDENCIAL	MEDIO ORIENTE	12,500	DEHY	1994
CONFIDENCIAL	AFRICA	12,500	DEHY	1994
CONFIDENCIAL	ESTADOS UNIDOS	12,500	DEHY	1994
CONFIDENCIAL	ESTADOS UNIDOS	CONFIDENCIAL	FCC	1994
PERTAMINA	CILACAP, INDONESIA	2,100	FCC	DIFERIDO
PERTAMINA	SULAWESI, INDONESIA	12,500	DEHY	DIFERIDO
NESTE OY	PORVOO, FINLANDIA	CONFIDENCIAL	FCC/SC	DIFERIDO
PEMBROKE CRACKING	PEMBROKE, REINO UNIDO	5,200	FCC	DIFERIDO
NOPPON PETROCHEMICAL	KAWASAKI, JAPON	1,200	SC	DIFERIDO
MARATHON PETROLEUM	GARIVILLE, LUISIANA	CONFIDENCIAL	FCC	CONFIDENCIAL
MARATHON PETROLEUM	CIUDAD DE TEXAS	CONFIDENCIAL	FCC	CONFIDENCIAL
CONFIDENCIAL	SUDESTE DE ASIA	750	SC	1993
CONFIDENCIAL	EUROPA	1,500	FCC	1993
TOTAL PETROLEUM	ALMA, MICHIGAN	1,000	FCC	1993

FUTURAS COMPANIAS EN LAS TECNOLOGIAS DE LOS PROCESOS CDTECH Y CDMTBE

HOJA 2 DE 2

COMPANIA	LOCALIZACION	CAPACIDAD DE MTBE, BPSD	FUENTE DE ALIMENTACION	FECHA PROGRAMADA
TOTAL PETROLEUM	ARDMORE, OKLAHOMA	1,500	FCC	1993
EXXON COMPANY USA	BAYTOWN, TEXAS	7,000	FCC/SC	1993
STAR ENTERPRISE	CIUDAD DE DELAWARE	3,500	FCC	1993
CONFIDENCIAL	ESTADOS UNIDOS	CONFIDENCIAL	FCC	1993
CONFIDENCIAL	MEDIO ORIENTE	17,000	DEHY	1993
SHELL	CONFIDENCIAL	CONFIDENCIAL	FCC	1993

REQUERIMIENTOS DE OPERACION DEL PROCESO CDTECH

POR LIBRA DE MTBE PRODUCIDO

REQUERIMIENTOS	FCC (C ₄ 'S) 15 % IB	SC (C ₄ 'S) 45 % IB
VAPOR (BTU)	1425	350
AGUA DE ENFRIAMIENTO (GAL. 15 F)	8.8	2.2
ELECTRICIDAD, Kwh	0.004	0.002
CATALIZADOR, US \$	0.0008	0.0003

IB (ISOBUTILENO)

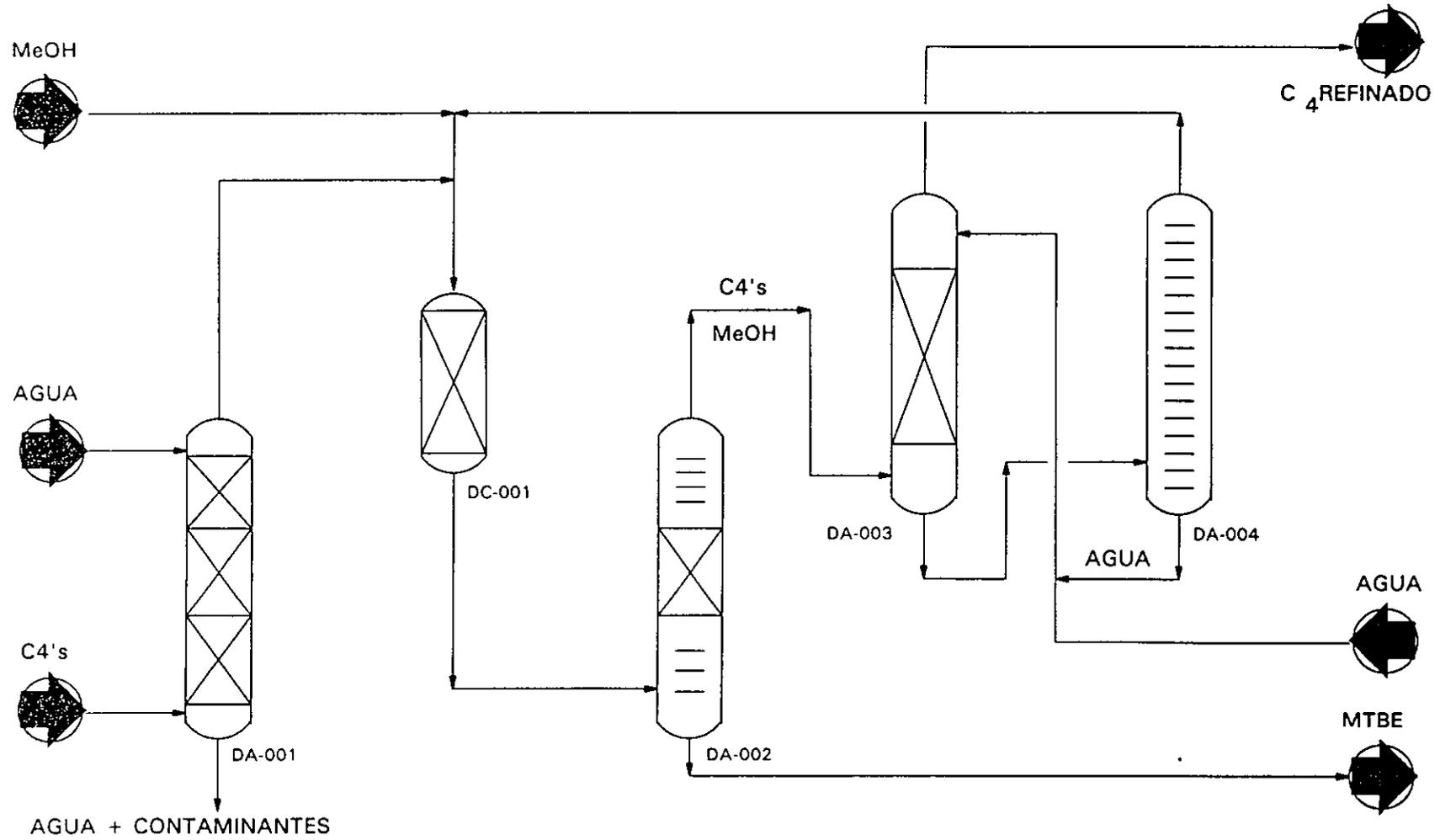


FIGURA III.2

DIAGRAMA DE FLUJO
CDTECH (PROCESO CDMTBE)
PROCESO M T B E

b) Proceso CDTHEROL

El MTBE es formado por la eterificación del isobutileno con metanol. El proceso patentado de CDTHEROL se basa en un reactor de diseño de dos pasos, consistente de un reactor trifuncional catalítico DC-001, seguido por una columna de destilación catalítica DA-002.

El proceso inicia con el lavado de la corriente de C4's en una torre de lavado DA-001 con agua, para eliminar las impurezas que pudieran envenenar al catalizador (ambexlist 15). La corriente lavada se incorpora al reactor trifuncional DC-001, junto con el metanol de límite de batería e hidrógeno, donde se efectúa la hidrogenación simultánea selectiva de oleofinas, isomerización de buteno-1 a buteno-2 y eterificación de isobutileno. La isomerización y la hidrogenación selectiva originan una mejor calidad de C4's. La temperatura es controlada con recirculamiento. La mezcla reactiva parcialmente convertida se alimenta a la torre de destilación catalítica DA-002 para completar la reacción como lo muestra el anterior proceso.

La diferencia entre los dos procesos lo da el reactor trifuncional que tiene la función de aumentar la concentración de isobutileno en la mezcla reaccionante.

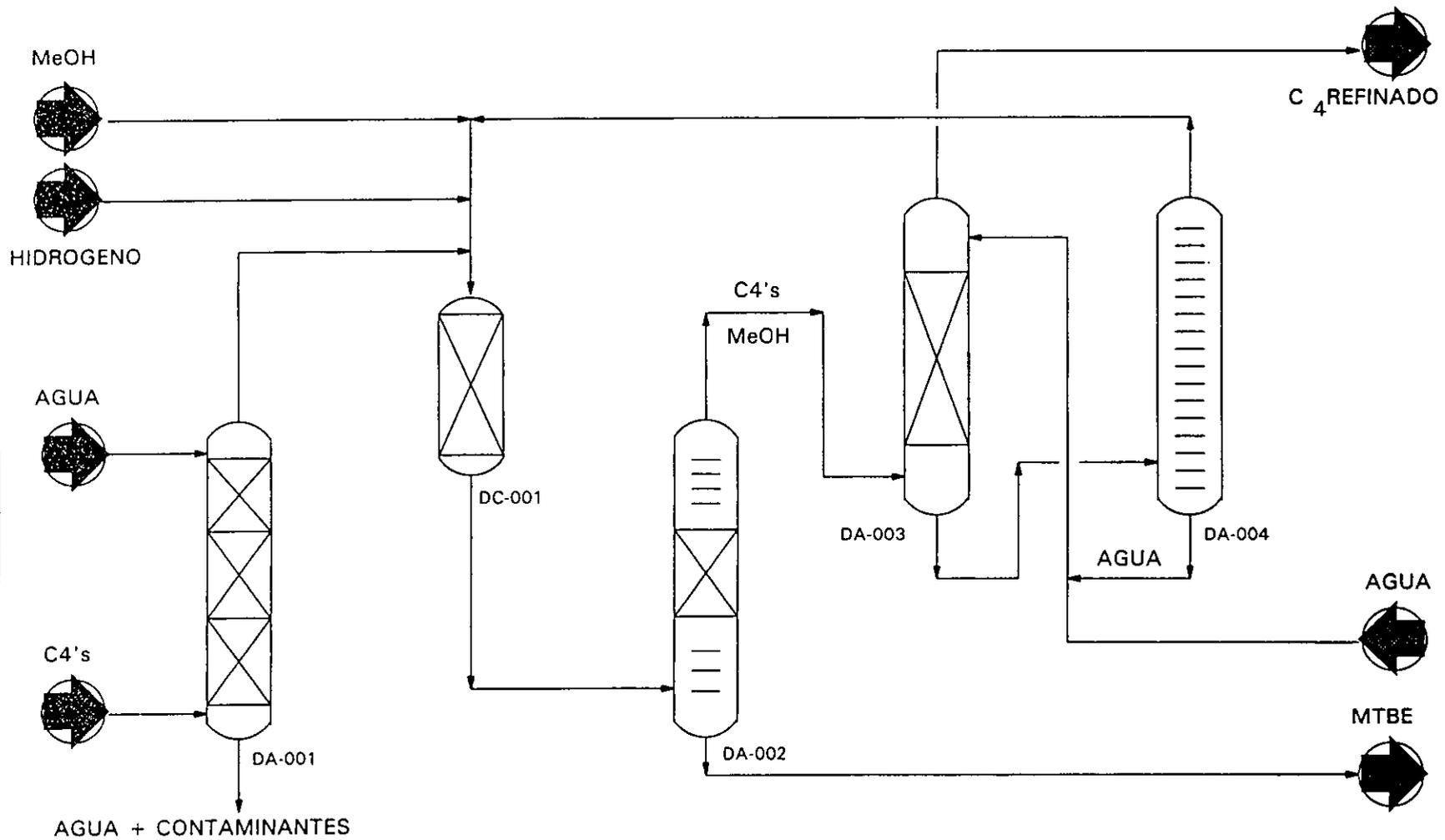


FIGURA III.3

DIAGRAMA DE FLUJO
CDTECH (PROCESO CDETHEROL)
PROCESO M T B E

III.3.2.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

a) Proceso CDMTBE

El proceso utiliza la única columna de destilación catalítica que combina la reacción y el fraccionamiento de los componentes de reacción en una simple unidad de operación; la cuál permite una alta conversión final de isobutileno a MTBE, superando las limitaciones del equilibrio.

La típica corriente de C4's que puede procesar está compuesta por:

- a) Corriente de C4's proveniente del craqueo catalítico. El contenido promedio de isobutileno es de 10 a 18% en peso.
- b) Corriente de C4's de la deshidrogenación de isobutano. El contenido de isobutileno es de 40 a 60 % en peso.
- c) Corriente de C4's proveniente de la unidad de refinación y craqueo después de la extracción de butadienos. El contenido de isobutileno típico es de 40 a 55% en peso.

El objetivo de la unidad de lavado de la corriente de C4's es eliminar las impurezas mediante la extracción con agua. Estas impurezas son veneno para el catalizador dentro de los cuáles se encuentran los compuestos del nitrógeno tales como, amonio, amonia y nitratos. Hay que tener presente que el catalizador utilizado es el Ambexlyst 15; que es una resina de intercambio ionico fuertemente ácida, presentandose en diminutas cuentas con 20% de humedad en donde la catálisis se ve aumnetada con el contacto del agua o metanol.

La conversión total de isobutileno se lleva en dos etapas, donde el reactor primario entre otras finalidades lleva la conversión parcial de isobutileno; alrededor del 46%. Adicionalmente, la función de este reactor como cama guarda es evitar que entren venenos al catalizador de la columna catalítica que completa la reacción hasta un 98% de conversión de isobutileno.

Los reactores poseen un lecho fijo de catalizador que operan a la temperatura de ebullición de la mezcla. La temperatura de reacción es controlada por vaporización parcial de la mezcla de reacción conforme la reacción avanza.

La columna de destilación catalítica es un típico fraccionador desbutanizador, excepto por el paquete especial de catalizador ubicado en la parte inferior media de la columna. La columna de destilación catalítica es operada exactamente como un fraccionador para la separación de los productos evaporados con el mismo calor de la reacción. Esta unidad supera el problema del equilibrio, desplazándolo hacia los productos. El porcentaje de conversión está en función de la altura del empaque del catalizador, sumando la reacción adicional/separación en pasos. Una conversión típica en ésta última aplicación es del 99.8%, coincidiendo con la fraccionación del producto.

El sistema de reacción primaria CDTECH no requiere reactores complejos con reciclado y cerrado control de temperatura para lograr una alta conversión. No es necesaria la fase líquida para llevar acabo la reacción en plena operación, de hecho esta es una gran ventaja en el reactor primario.

OPCIONES DEL PROCESO

REQUERIMIENTOS DE METANOL

El proceso esta fuertemente restringido en flexibilidad para cambiar el exceso de metanol aunada a una alta conversion económica, debido a la definición de la altura del lecho del catalizador entre otras cosas. Los excesos sobrediseñados de metanol aumentan el costo de operación debido a que aumenta también los costos de remoción y recuperación de metanol. El exceso máximo de metanol está limitado por el azeótropo de metanol y C4's no reaccionantes. Tipicamente se lleva un exceso de metanol del 2 al 4%. Con la destilación catalítica cada nivel de exceso de metanol es optimizado para obtener un buen balance económico entre el costo de recuperación de metanol, conversión y costo del catalizador.

RECUPERACION DE METANOL

Los procesos para la obtención de MTBE hasta la fecha, recuperan el metanol solamente por extracción con agua, seguida de una destilación de la mezcla agua-metanol y reciclado.

La criba de adsorción molecular es opcionalmente empleada en un proceso desarrollado y comercializado por Union Carbide.

Todos los procesos de obtención de MTBE producen secundariamente dimetil eter como subproductos. Este eter es generalmente aceptable cuando el refinamiento es usado en una unidad alcalina.

La inversión de costos para la unidad de proceso de CDTECH depende de la concentración de isobutileno en la corriente de C4's.

La destilación catalítica permite una alta conversión aunada al ahorro de energía debido al calor aprovechado de la propia reacción.

CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS

(% EN PESO)

	MTBE	C4 REFINADOS
C4's	< 0.1	
Metanol	< 0.1	< 50 ppm
MTBE	> 99	< 10 ppm
Agua	< 5 pmm	sat'd
Metil Eter	----	300-500 ppm

III.3.3.- PROCESO SNAMPROGETTI/ANIC

III.3.3.1.- INTRODUCCION

El proceso SP/ANIC para la producción de MTBE es licenciada por la SNAMPROGETTI SPA, Milan Italia y en los Estados Unidos por John Brown E & C, Houston Texas. Esta tecnología se encuentra operando satisfactoriamente desde 1990, en la actualidad cuenta con 17 operando y 8 en construcción. Esta tecnología permite una considerable flexibilidad para la recuperación de isobutilenos. La naturaleza (por sus equipos) directa del proceso garantiza un diseño simple y convencional originando una planta segura y no contaminante.

III.3.3.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

La figura (III.4) muestra el diagrama de flujo del presente proceso, el cual inicia con el lavado de la corriente de C4's con agua a contracorriente; saliendo por el fondo de la torre DA-001, el agua con las impurezas que pudieran dañar la actividad del catalizador. Esta corriente se manda a tratamiento para reciclar el agua al proceso.

La corriente de domos se mezcla con la corriente de metanol proveniente de almacenamiento; las cuales se alimentan al reactor tubular primario isotermico DC-001 donde se lleva acabo la mayor parte de la reacción. La mezcla reaccionante del reactor primario DC-001 se incorpora al reactor empacado adiabático de lecho fijo DC-002 en donde se culmina la reacción, llevando al isobutileno a una conversión del 97 - 98 %. Este arreglo de reactores en serie permite el máximo control de la temperatura.

Los efluentes del segundo reactor DC-002 se envían a una torre fraccionadora DA-002 en donde los componentes restantes de la corriente de C4's original junto con el metanol no reaccionante son separados del MTBE, saliendo por los fondos de la torre DA-002, el MTBE con una pureza del 99 % que se manda a almacenamiento. La corriente de domos se alimenta a una torre absorbadora de metanol DA-003, con agua a contracorriente, saliendo por la parte superior de la torre, DA-005 los C4's no reaccionantes son lavados en una torre removedora. El metanol absorbido por el agua es separado en una torre fraccionadora DA-004, para ser reciclado al primer reactor DC-001, mientras que el agua es recirculada tanto a la torre de purificación DA-001 de la alimentación de C4's y a la torre absorbadora de metanol DA-004. La corriente de domos de la torre removedora DA-003, contituida por los C4's no reaccionantes se mandan a refinado con previa separación en la DA-005.

III.3.3.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

La tecnología disponible de SP/ANIC permite una considerable flexibilidad para la recuperación de isobutanos, así como la alta pureza de producción de n-butanos y producción de isobutanos. La naturaleza directa del proceso garantiza un diseño de planta bastante simple, dando las siguientes características:

- Facilidad de operación
- Tiempo corto de construcción de la planta
- provee un alto factor de vapor
- particulas suspendidas libres en la operación de la planta.

En esta unidad la producción de MTBE llega a tener una pureza de hasta 99% y una conversión de isobutano hasta 97-98%.

La inversión de límites de batería indica también la remoción de metanol y la unidad de remoción, el cual permite la dirección de la refinación de C4 para la unidad de alquilación.

La utilización subsecuente de los C4's refinados con el contenido de metanol permite un rango de 2% en peso o mayor. La unidad de recuperación de metanol puede no considerarse y la inversión de B.L. se reduce a un 15-20%

También se enfatizan los ahorros adicionales, además la inversión de costos indicados pueden resultar también de una adición cuidadosamente estudiada de la unidad de MTBE dentro del plan operativo global de complejos petroquímicos.

Comparada con la alquilación de las oleofinas C4, las ventajas económicas para la integración de la unidad de MTBE dentro de las refinerías de craqueo catalítico existentes, queriendo variar caso por caso en relación para la:

- Capacidad de las unidades de proceso
- Disponibilidad de isobutano
- Especificación de las refinerías de la producción de las gasolinas puras.

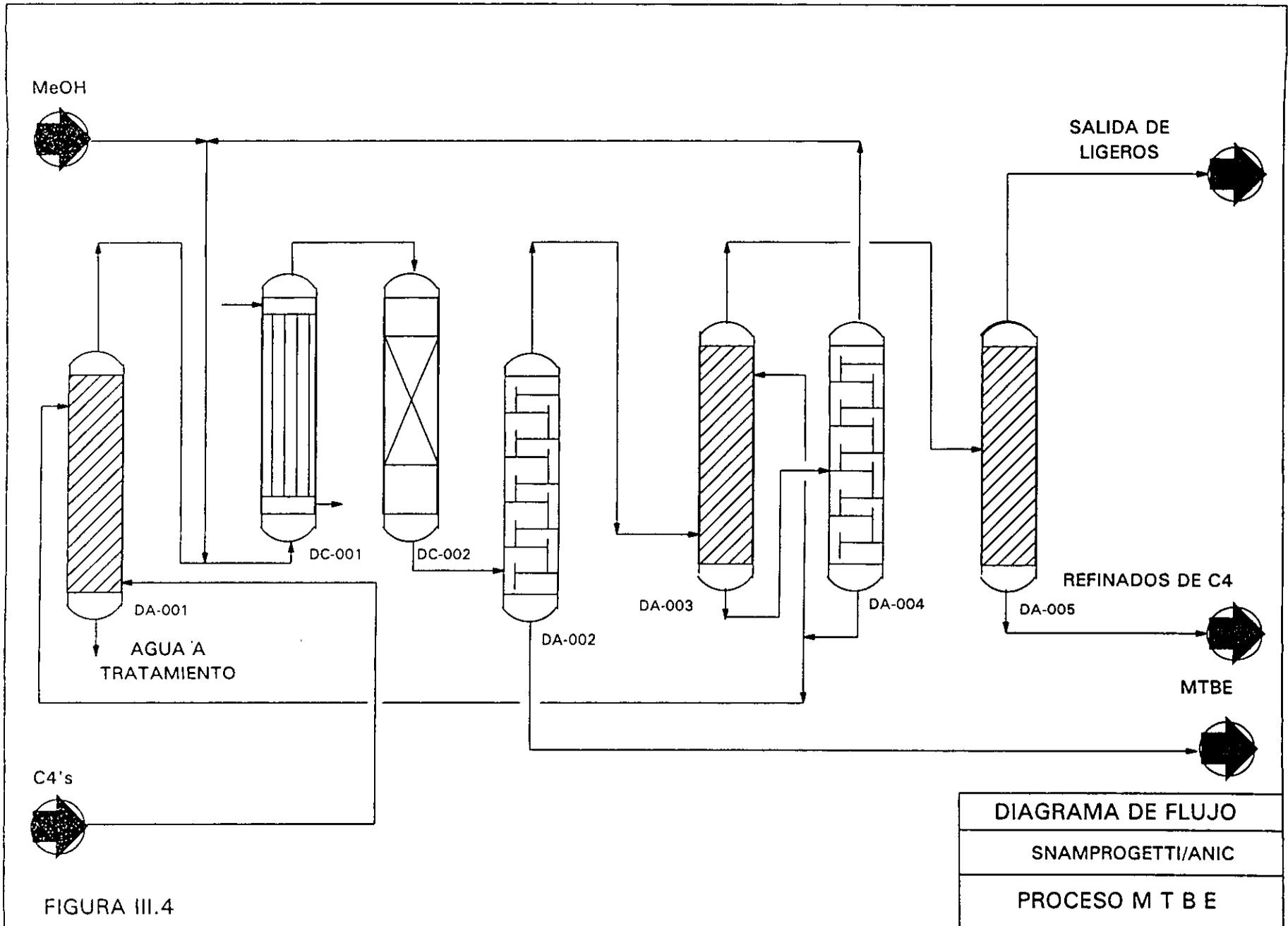


FIGURA III.4

REQUERIMIENTOS DE OPERACION DEL PROCESO SP/ANIC

POR TONELADA DE MTME
CORRIENTE DE C CON 50% EN PESO DE IB
4

REQUERIMIENTOS	50 %
METANOL, Kg.	370
BUTANOS (50 % PESO ISOBUTENO), Kg.	1,370
BUTENOS RECOBRADOS, Kg.	740
VAPOR, LP, Kg.	500
AGUA DE ENFRIAMIENTO, M CUBICOS	20
ENERGIA ELECTRICA, Kwh	16
COSTO DEL CATALIZADOR, US\$	0.20
COSTO US\$ POR TON. METRICA MTBE	7.00

III.3.4.- PROCESO ARCO CHEMICAL COMPANY

III.3.4.1.- INTRODUCCION

Tradicionalmente el plomo ha sido el mejor recurso externo para aumentar el número de octano de las gasolinas, alrededor de 10 a 12 números.

A principio de 1970, la EPA (Environmental Protection Agency) y otras agencias gubernamentales en los Estados Unidos, se han dedicado a regular la cantidad de plomo en las gasolinas, teniendo como objetivo llegar a su no utilización por factores ya conocidos. Con esto se han inclinado a la utilización de compuestos oxigenados que sustituyan a los derivados del plomo para mejorar el octanaje de las gasolinas. Entre todos los compuestos oxigenados, el más utilizado es el MTBE debido a su flexibilidad en su uso y distribución.

III.3.4.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

ETAPA DE REACCION

La corriente alimentada de C4's es lavada para eliminar las impurezas que pudieran envenenar la actividad del catalizador. El metanol de grado comercial (99%, conteniendo 1% de agua) y la corriente de C4's provenientes de L.B. es mezclada y precalentada al pasar por el intercambiador de calor EA-001. La corriente caliente es alimentada al reactor de lecho fijo DC-001 donde se lleva acabo parcialmente (48% de conversión) la reacción.

La mezcla de reacción del primer reactor DC-01 es enfriada con el intercambiador de calor EA-002 y alimentada al segundo reactor que también es de lecho fijo DC-002 donde se completa la reacción, llegando hasta el 98% de conversión con respecto al isobutileno.

La reacción de producción de MTBE se lleva a cabo en fase líquida, en relación equimolar en presencia de una resina ácida de intercambio iónico (AMBERLYST 15), como catalizador.

El producto de la reacción, rico en MTBE pasa por un intercambiador de calor, EA-003 la cual descarga a una torre desbutanizadora DA-001 para la purificación de MTBE.

ETAPA DE PURIFICACION

Por el fondo de la torre desbutanizadora DA-001, el MTBE es separado y enfriado EA-004 para su envío a almacenamiento. Los productos de los domos, metanol no convertido y el resto de butanos con azeótropo de mínimo de punto de ebullición son condensados y trasladados a una sección de recuperación de metanol.

ETAPA DE RECUPERACION DE METANOL

Con la finalidad de aprovechar los productos no reaccionantes como son los n-butanos y el metanol en exceso, la corriente es lavada con agua en una torre de extracción, DA-002 donde la fase de n-butanos es preparada y secada antes de almacenarse. Por otro lado, la corriente de metanol-agua es trasladada a un agotador, donde se recupera el metanol y recirculado de nuevo al primer reactor, mientras que el agua se envía a la torre de lavado.

APLICACIONES DE LA TECNOLOGIA ARCO MTBE

COMPANIA	CAPACIDAD DE MTBE, TON/AÑO	FECHA DE INICIO
ARCO CHEMICAL	400,000	1979
TAIWAN SYNTHETIC	103,000	1983
MIDDLE EAST CO.	20,000	1984
TEXAS OLEFINS	25,000	1980
SABER REFINING	57,000	1985
ARCO CHEMICAL	500,000	1986
DIAMOND REFINING	71,000	1986
SUN REFINING & MKTING	104,000	1986
CITZO PETROLEUM CORP.	110,000	1987
LYONDELL PETROCHEMICAL	75,000	1987
ARCO CHEMICAL	868,000	1986
ARCO PETROLEUM	96,000	1989
MARATHON PETROLEUM CO.	47,000	1989
FORMOSA PLASTICS CO.	51,000	1989
ARCO CHEMICAL EUROPE	420,000	1988
ARCO CHEMICAL EUROPE	370,000	1987
ASHLAND OIL CO.	128,000	1989

**REQUERIMIENTOS DE OPERACION
DEL PROCESO ARCO CHEMICAL**

POR LIBRA DE MTME

REQUERIMIENTOS	
ENERGIA, Kwh	0.003
VAPOR, Lb	1.3
AGUA DE ENFRIAMIENTO, (18 F) GAL.	9.7
CARGA INICIAL DE CATALIZADOR	74,000
VIDA DEL CATALIZADOR ESPERADA	2 O MAS NOS
LABOR DE OPERACION (HOM./CAMB. TURN)	1.5

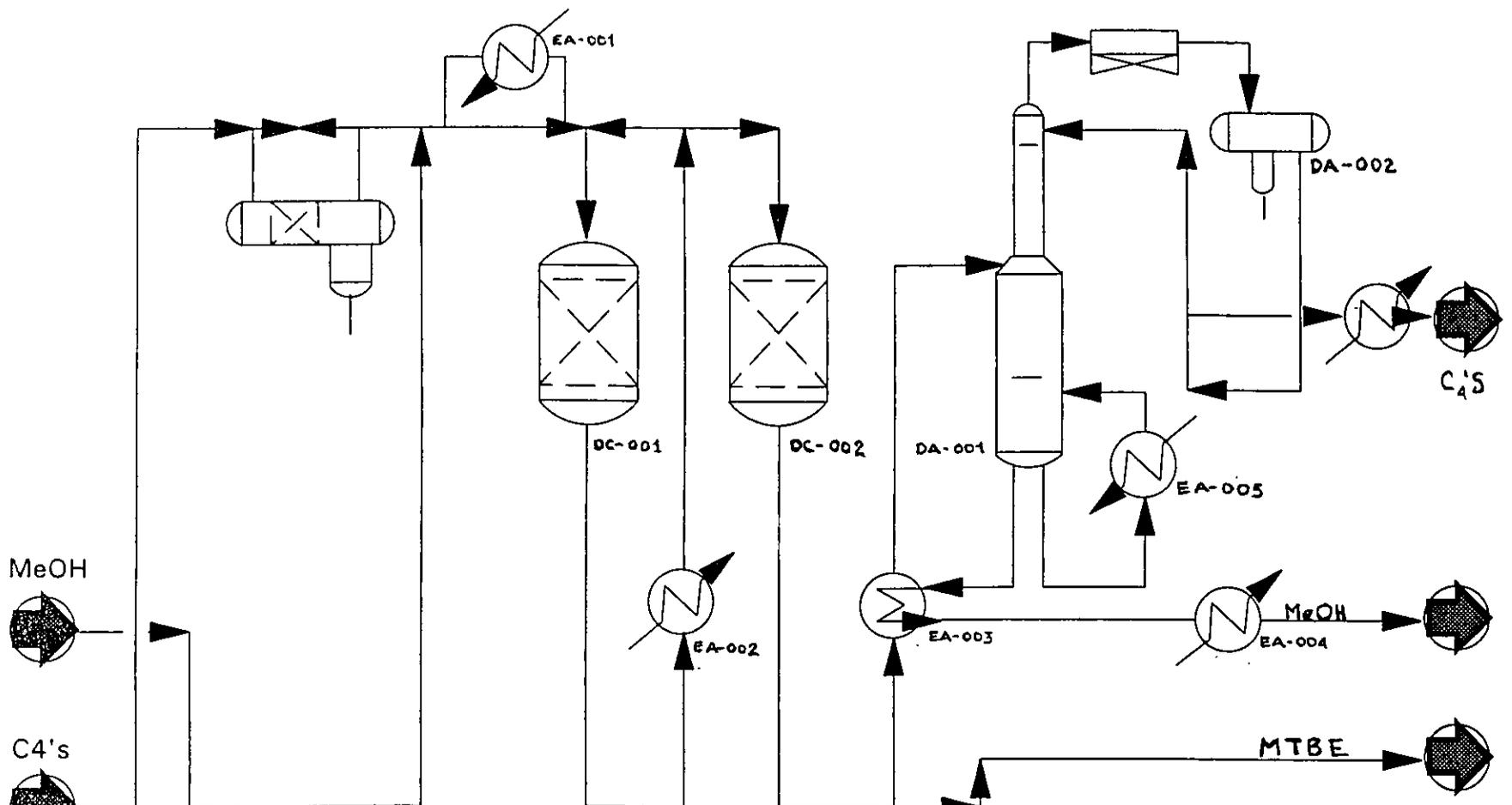


DIAGRAMA DE FLUJO
ARCO Chemical Technology Inc.
PROCESO M T B E

FIGURA III.5

III.3.4.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

La tecnología química de ARCO Inc's para la obtención de MTBE se basa en la reacción principal entre el metanol y el isobutileno. Se dan reacciones laterales de isobutileno e isoamilenos a alcohol terbutílico (20.06% TBA), diisobutileno (<0.01% DIB) y dimetil éter (<0.05% DME). Los productos sobrantes en la producción de MTBE antes mencionadas, no modifican el octanaje de las gasolinas, siempre y cuando no revasen la composición establecida.

La proporción de alcohol optimiza la máxima conversión de MTBE.

Se utiliza el AMBERLYST 15 como catalizador en los reactores.

REQUERIMIENTOS DE OPERACION

Energía, Kwh	0.003
Vapor, Lb	1.3
Agua de enfriamiento (18 °F) Gal.	9.7
Carga inicial del catalizador	74,000
Vida del catalizador esperada	2 o más años
Labor de operación (hombre/camb. turno)	1.5

III.3.5.- PROCESO EC. ERDÖLCHEMIE

III.3.5.1.- INTRODUCCION

El proceso Etherol, desarrollado por la BP (licenciadora de North American Inc. N.Y.) y EC Erdölchemie proveen una gasolina con un alto número de octano la cuál reduce el contenido olefínico. Tendiendo a disminuir las cantidades de plomo en la gasolina en Estados Unidos y Europa Occidental , las refinerías estan buscando en los compuestos oxigenados un buen refuerzo para aumentar el octano de las gasolinas.

Erdölchemie, conjuntamente con BP y Bayer Ag. instalaron una unidad productora de gasolina de alto octano, mediante una mezcla de Eteres en Lindsey Oil Refinery (Grimsby, England) con operación conjunta de Belgium's Petrofina y France's Total, la cuál tiene una capacidad de 5,500 bbl/d de gasolina de alto octano, mediante la adición de MTBE.

III.3.5.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

Al proceso EC Erdölchemie mostrado en la figura (III.6) se alimentan como materias primas el metanol y una mezcla de hidrocarburos rica en isobutanos proveniente de límite de batería.

El proceso consta de 3 etapas:

- a) Sección de Reacción o síntesis
- b) Sección de Destilación o Separación de butanos
- c) Sección de Recuperación o Separación de metanol

El isobutileno es convertido en dos etapas, en reactores tubulares, en presencia de un catalizador de intercambio iónico ácido, (Bayer Lewatit), con exceso de metanol.

La alimentación de C4's es mezclada con una corriente de metanol proveniente de almacenamiento; se precalienta en el intercambiador de calor EA-001 y alimentada al reactor tubular DC-001. La mezcla parcialmente convenida es llevada a un segundo reactor tubular DC-002, para convertír casi totalmente el isobutileno no reaccionante.

La mezcla de reacción, pasa a una torre desbutanizadora DA-001, para lograr la separación; la condensación se lleva a cabo por medio de alta presión y agua de enfriamiento.

El reboiler EA-002, es calentado con vapor de baja. El MTBE se obtiene por el fondo y el azeótropo (refinado-metanol) por el domo de la desbutanizadora DA-001.

La recuperación de metanol se realiza por medio de dos torres (absorción-desorción), DA-002 y DA-003; mediante una resina absorbadora especial que retiene al metanol, el refinado (corrientes de C4's), se pasa a través de las torres. Así el metanol es reciclado al primer reactor DC-001 donde inicia de nuevo el proceso.

III.3.5.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

Muchas refinerías en Estados Unidos tienen instalado un bifurcador de gasolina o una unidad de separación de craqueado-nafta para obtener fracciones de componentes ligeros y

pesados; con la finalidad de suministrar una alimentación rica en C4's al proceso de obtención de MTBE, garantizando una alta conversión aunada a la gran selectividad de la reacción.

El proceso utiliza un catalizador bifuncional Bayer, Lewatit, el cuál es una resina ácida de intercambio ionico, impregnado un metal noble. El catalizador bifuncional puede efectuar la hidrogenación selectiva así como la eterificación.

Este proceso tiene la flexibilidad de usar varios tipos de alimentaciones.

La reacción favorece la producción de MTBE a bajas temperaturas, por lo que se debe tener un estricto control sobre la misma en la sección de reacción para obtener un alto grado de conversión de isobutileno.

Se utiliza metanol para eliminar los azeótropos formados por C4-Metanol y Metanol-MTBE con un mínimo consumo de energía.

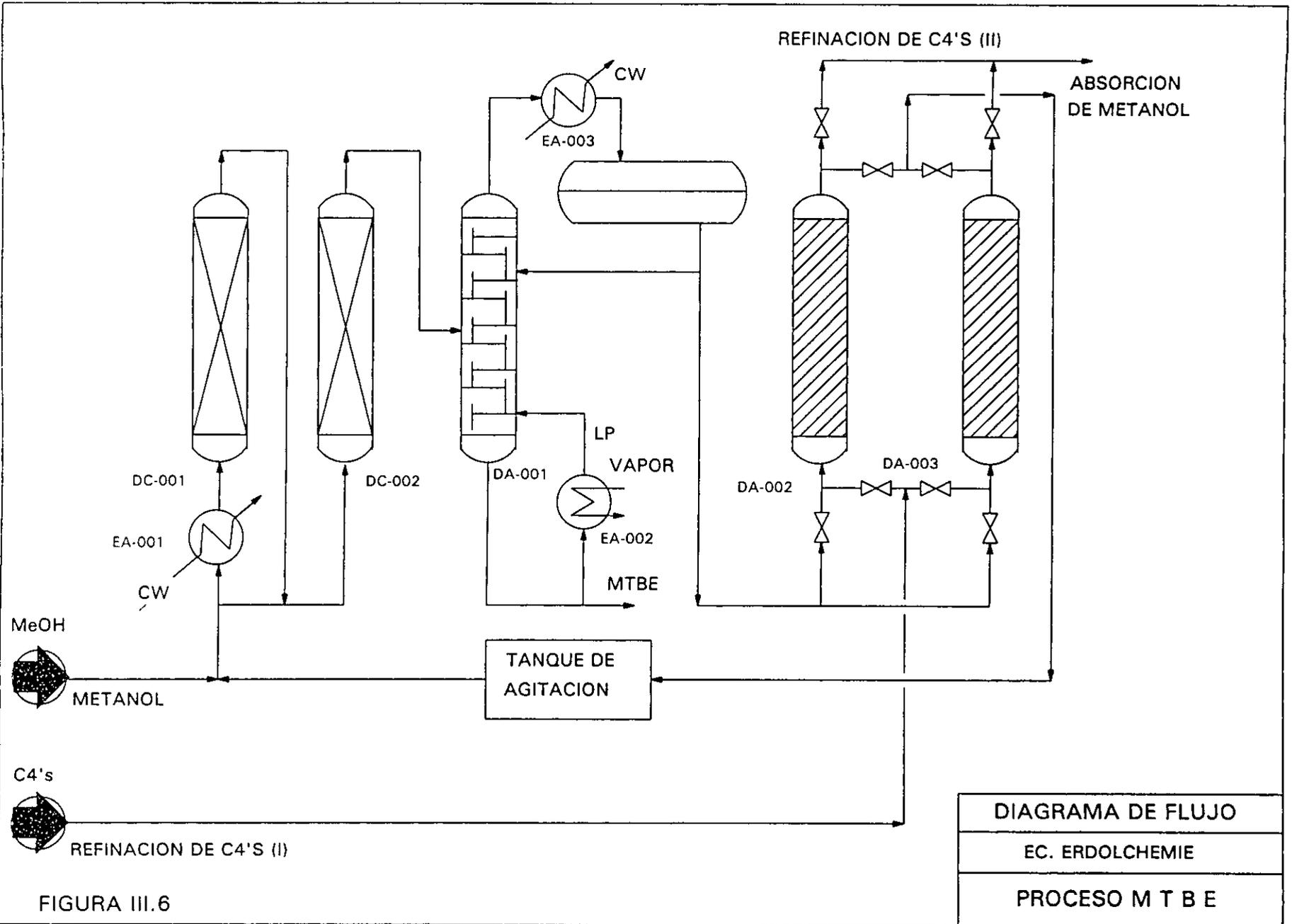


FIGURA III.6

III.3.6.- PROCESO DEL INSTITUTO FRANCÉS DEL PETRÓLEO

III.3.6.1.- INTRODUCCIÓN

La producción de MTBE con el proceso IFP empezó en el año de 1986, y para 1990 el IFP tiene 3 plantas de MTBE en operación y 2 en construcción con una capacidad combinada de 13,000 BPD de MTBE.

El Instituto Francés del Petróleo disfruta de una privilegiada posición en el campo de la eterificación por las siguientes razones:

- El IFP autoriza todos los procesos mayores de eterificación, MTBE; TAME y ETBE.
- El IFP tiene diversas tecnologías para satisfacer las necesidades específicas de los clientes.

El IFP ha desarrollado nuevas tecnologías para la producción de MTBE, las cuales son las siguientes:

- Uso de la tecnología del reactor de lecho expandido para procesar grandes concentraciones de isobutileno.
- Usa la destilación catalítica para la conversión total de isobutileno, además de la sección de recuperación de metanol.
- La producción de MTBE como producción intermedia para la alta producción de isobutileno puro.

III.3.6.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

III.3.6.2.1.- I F P (1)

De acuerdo a la figura (III.7), la corriente de metanol y C4's previamente tratadas, se precalientan en el intercambiador de calor EA-001 de MTBE producto antes de alimentarse al reactor principal DC-001. La efluente de dicho reactor es incorporada a la columna de destilación catalítica DA-001. Esta columna bifuncional (separación MTBE/reacción), posee una cama de catalizador en la parte superior donde se completa la reacción alcanzando la máxima conversión con previa separación del MTBE producido en el reactor principal DC-001.

La carga térmica para que opere la columna reactiva la produce con vapor el EA-005. El MTBE se recupera por el fondo de la columna reactiva, enfriándose en los equipos EA-002 y EA-001 para su almacenamiento.

Por el domo de la columna reactiva DA-001, los C4's que no reaccionan y el posible exceso de metanol son enfriados en el cambiador EA-004 y separados al pasar por el tanque acumulador FB-001 de la columna, donde se recircula el metanol y los C4's se mandan a limite de baterias.

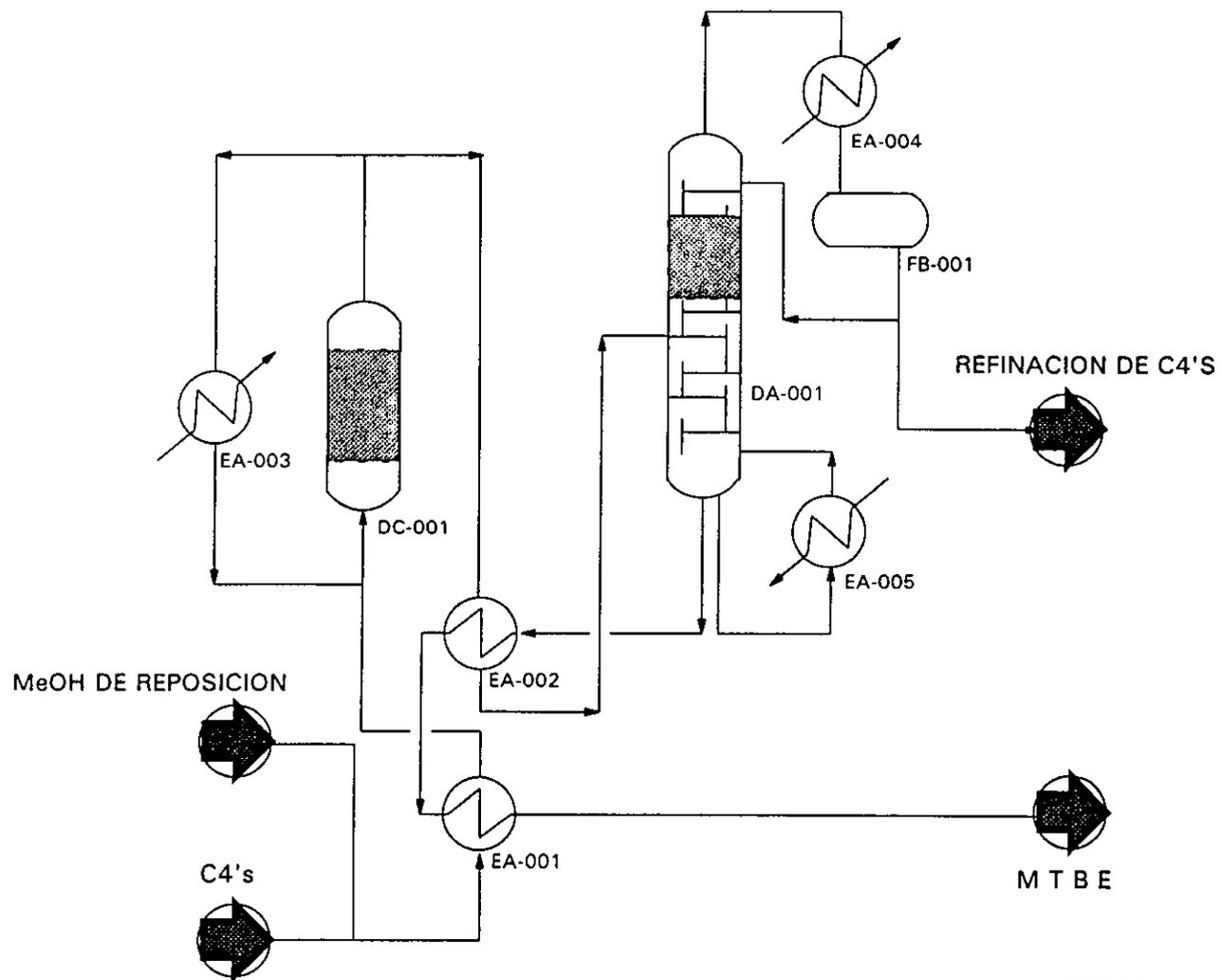


FIGURA III.7

DIAGRAMA DE FLUJO

I F P (1)

PROCESO M T B E

CLAVES DE EQUIPO PARA EL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO I F P (1)

- EA-001 INTERCAMBIADOR DE CALOR DE LA MEZCLA MeOH/C4'S
- EA-002 INTERCAMBIADOR DE CALOR DE PRODUCTOS DE MTBE
- EA-003 INTERCAMBIADOR DE CALOR DE RECIRCULACION DEL REACTOR
- EA-004 ENFRIADOR DE DOMOS
- EA-005 INTERCAMBIADOR DE CALOR DE FONDOS DE LA COLUMNA DE
DESTILACION CATALITICA
- DC-001 REACTOR PRINCIPAL
- DA-001 COLUMNA REACTIVA
- FB-001 TANQUE ACUMULADOR DE LA COLUMNA

III.3.6.2.2.- I F P (2)

De acuerdo a la figura (III.9) La corriente de C4's y la de metanol de reposición provenientes de límites de baterías previamente tratadas, así como la de reciclado de metanol se unen y son precalentadas antes de alimentarse al reactor principal DC-001, mediante los intercambiadores de calor EA-001, corriente de MTBE producto y EA-003 que utiliza vapor de calentamiento para alcanzar la temperatura necesaria de reacción. Cuando se presentan altas concentraciones de isobutileno en la alimentación se resirculan de nuevo al reactor DC-001 con previo enfriamiento en el EA-004 que utiliza agua de enfriamiento para garantizar la temperatura de alimentación al mismo.

La mayor parte de la efluente del reactor DA-001, se precalienta en el cambiador de calor EA-002 y se alimenta a la columna de destilación catalítica hasta alcanzar la máxima conversión. El MTBE se recupera como producto de fondos de la torre y se envía a almacenamiento después de enfriarse en los cambiadores de calor EA-002 y EA-001.

La corriente de domos se condensa en el equipo EA-005 y se envía al acumulador de reflujo FB-001 la cuál se alimenta a contra corriente a la torre lavadora DA-002. Parte de esta corriente se recircula a la columna reactiva.

Por los domos de la torre lavadora salen los C4's que no reaccionan, los cuales se van a límite de batería, mientras que por el fondo, la mezcla de metanol/agua se precalienta en el EA-006 y se alimenta a una columna de destilación DA-003 para ser separada; obteniendo por el domo el metanol de reciclaje que es enfriado por el EA-007.

III.3.6.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

FLEXIBILIDAD

El proceso presenta absoluta flexibilidad para su operación a diferentes capacidades y contenidos de isobutileno en la carga.

La recirculación del efluente del reactor facilita la operación del mismo a bajas cargas, ya que con este procedimiento es factible ajustar la velocidad requerida en el reactor de lecho expandido, independientemente de la capacidad a la que se opere.

La inclusión de un enfriador con agua en la recirculación del efluente del reactor, permite ajustar el requerimiento de eliminación del reactor, que pudiera afectarse al cambiar la concentración de isobutileno la combinación de flujo recirculado y el calor eliminado constituyen el procedimiento para el ajuste de la temperatura necesaria en la reacción, y hacen posible una operación estable aun con cambios importantes en el flujo y las características de la alimentación. Ver figuras (III.7, III.9 y III.11).

CATALIZADOR

El proceso presenta un arreglo de dos reactores principales en serie. Ver figura (III.11), de tal forma que el primer reactor actúa como protector del segundo y de los reactores de acabado. Los reactores principales se dimensionan con el criterio de lograr la conversión global requerida, aun cuando el primero esté en su límite de retiro, saturado con impurezas básicas.

De esta manera, el catalizador gastado del reactor protector deberá estar completamente saturado con venenos antes de ser

eliminado. Esto redunda en un menor consumo global de catalizador para una cantidad dada de contaminantes durante tiempos cortos.

III.3.7.- PROCESO CHEMISCHE WERKE HÜLS

III.3.7.1.- INTRODUCCION

El MTBE es un aditivo orientado para incrementar considerablemente el índice de octano de las gasolinas, mejorando sus propiedades, para así disminuir las emisiones de contaminación.

Existen 16 plantas operando con esta tecnología y 5 en construcción.

REPSOL PETROLEO S.A. es una empresa de origen española, que tiene unidades de MTBE con esta tecnología operando en sus refinerías de la Tarragona, la Coruña y Puertollano las cuales totalizan una capacidad global de producción de MTBE de unas 137,000 ton./año.

III.3.7.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

El la figura (III.13) se presenta un diagrama de flujo muy simplificado de la unidad que permite seguir la descripción del proceso que a continuación se menciona:

La unidad de producción de MTBE consta de las siguientes etapas de proceso:

a).- LAVADO DE LA FRACCION C4's Y DEL METANOL.

La corriente de C4's se lava en contracorriente con agua acidulada con el objeto de eliminar cualquier traza de compuestos básicos que pudiera arrastrar de las etapas anteriores y puedan envenenar al catalizador de la etapa siguiente.

Por otra parte, el metanol, proveniente de almacenamiento y el de recicló, es tratado previamente, haciendose pasar por unos recipientes tratadores que eliminan las trazas de elementos contaminantes que pudieran también afectar la vida del catalizador de los reactores. Así, el metanol fresco y el reciclado del proceso es alimentado a la etapa de reacción.

b).- REACCION

Dentro de esta sección, el arreglo de los reactores va ha depender de la concentración de isobutileno en la corriente de alimentación.

La corriente de metanol e isobutileno de la fracción C4's es precalentada, mezclada y mandada al sistema de reacción, en donde tiene lugar la formación de MTBE.

Esta sección puede constar de un reactor tubular isotérmico refrigerado por agua en circuito cerrado, seguido de un reactor de lecho fijo adiabático, recordando que este arreglo depende del contenido de isobutileno de la carga.

Se estima que un contenido de isobutileno superior al 20 % justifica la utilización del primer reactor de tipo tubular.

En el primer reactor se tiene lugar la mayor parte de la conversión (superior al 80 %). El efluente del primer reactor se enfría y se carga al segundo reactor, en donde se completa la reacción, convirtiéndose hasta el 98% de isobutileno.

c).- SEPARACION DEL MTBE / REFINADO C4'S

El producto resultante del segundo reactor es alimentado a una columna de destilación, obteniéndose por los fondos el MTBE con una pureza del 98.8% y por los domos la mezcla metanol-C4's que es conducida a una columna para ser lavada a contracorriente con agua, ya que el refinado C4's de la destilación anterior, contiene cantidades significativas de metanol debido a la fracción de una mezcla azeotrópica C4/metanol. El metanol es eliminado de la corriente de refinado mediante un lavado con agua en el equipo mencionado anteriormente. Tras el lavado, el refinado C4's queda saturado con agua que es necesario eliminar para cumplir con las especificaciones del punto de rocío del producto. Para ello, la corriente pasa por unos tamices moleculares antes de su envío a almacenamiento.

d).- RECUPERACION DE METANOL

El agua de lavado de la corriente de refinado C4's contiene cantidades significativas de metanol que es necesario recuperar. Esto se lleva acabo mediante una destilación donde se separa por los domos el metanol que es recirculado al primer reactor; mientras que el agua excenta de metanol se retorna a la columna de lavado de C4's.

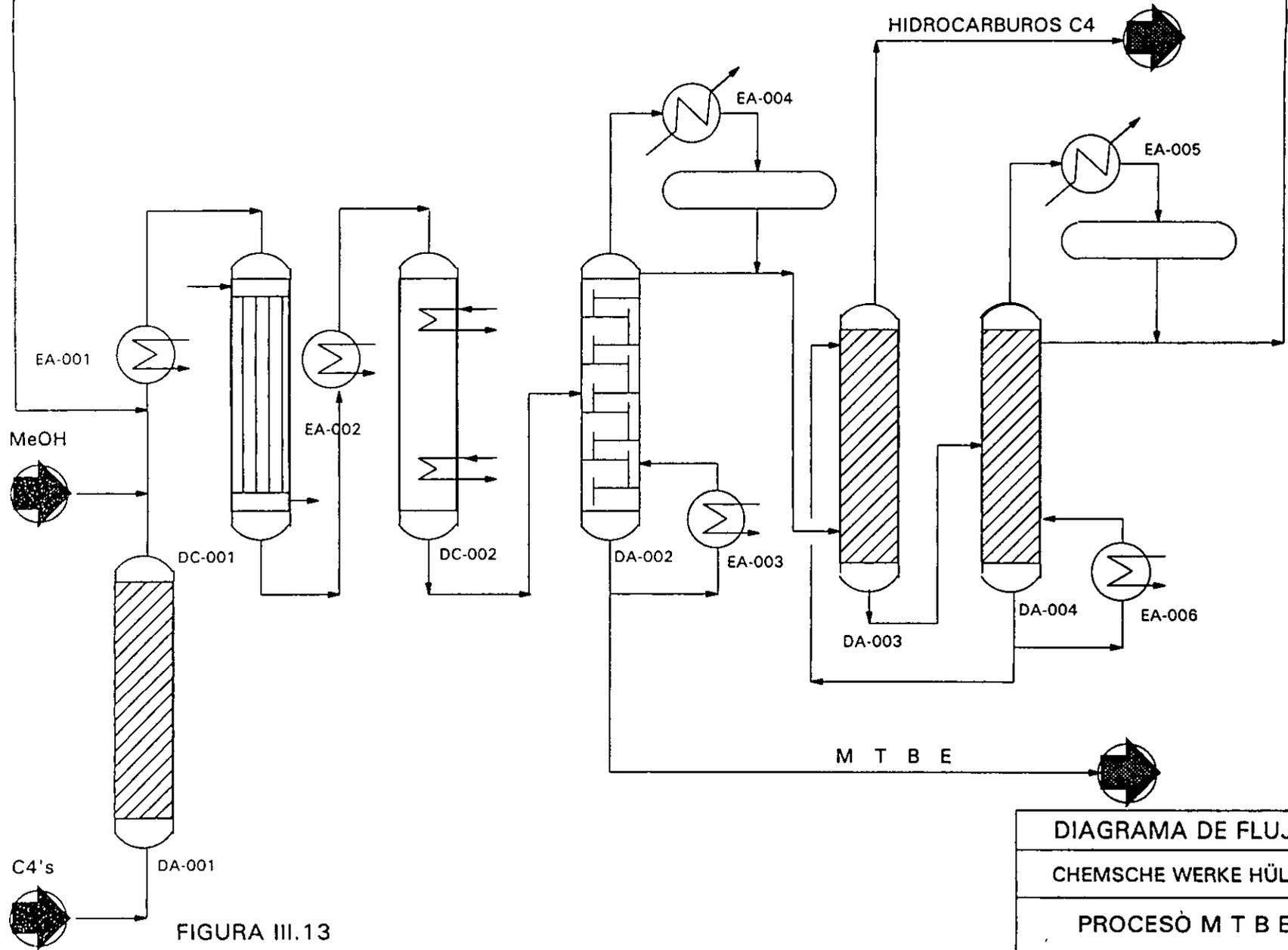


FIGURA III.13

DIAGRAMA DE FLUJO
CHEMSCHE WERKE HÜLGS
PROCESO M T B E

III.3.7.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

El catalizador es una resina de intercambio de tipo catalítica, macroporosa y fuertemente ácida en la forma de hidrógeno ácido.

Al ser el catalizador una resina de intercambio iónico de carácter ácido, los siguientes contaminantes afectan su actividad:

- Los iones que tienden a intercambiar y sustituir los protones (hidrógeno ácido H^+) presentes en la resina. Los iones de metales pesados son especialmente dañinos para la actividad del catalizador.
- Los compuestos básicos o alcalinos que tienden a neutralizar la acidez del catalizador, incluyendo la sosa cáustica, aminas, nitrógeno básico, etc.
- La desactivación del catalizador se produce adicionalmente por trabajar a temperaturas elevadas (mayores de 120 °C), durante un periodo prolongado de tiempo.

CARACTERISTICAS DE LA MATERIA PRIMA

La elevada selectividad de la reacción permite usar como alimentación cualquier fracción de C4 que contenga isobutileno.

Las alimentaciones típicas a la unidad son:

- Corrientes C4 procedentes del craqueo catalítico.
- Corrientes C4 procedentes de la unidad de coquización.
- Corrientes C4 procedentes de la unidad de craqueo con vapor (una vez extraído el butadieno).

- La composición de la corriente de C4 depende de la refinería de la que provenga.

El funcionamiento de la unidad se cataloga en base a los siguientes parámetros:

- Conversión de isobutileno.

La conversión de diseño suele ser superior al 97%.

- Selectividad

La selectividad operando en las condiciones de diseño es próxima al 100%

- Vida del catalizador.

La variable de proceso más importante, es la relación molar metanol / isobutileno, que debe mantenerse del orden de 1.05 a 1.1, dependiendo del tipo de carga a la unidad.

III.3.8.- PROCESO JARALLAH - LEE
(UNIVERSITY OF PETROLEUM AND MENERALS, ARABIA SAUDITA)

III.3.8.1.- INTRODUCCION

El MTBE es producido industrialmente por reacción catalítica entre el metanol y el isobutileno. El catalizador más común utilizado es una resina de intercambio ionico fuertemente acida. El presente proceso innova el diseño utilizando como catalizador "Acido Sulfurico".

De acuerdo al estudio económico la rentabilidad de la producción de MTBE depende principalmente del costo de los butenos y metanol. Así, este proceso muestra que el MTBE producido con ácido sulfurico como catalizador es rentable en una localidad de Arabia, aún cuando éste no fué rentable en la localidad de U.S. Gulf Coast.

III.3.8.2.- DESCRIPCION DEL PROCESO

La alimentación al primer reactor consta de una corriente de C4's mezclada con metanol proveniente de almacenamiento y del reciclado de la columna de destilación DA-001. La mezcla de reacción es precalentada a 70 °C en el EA-001 y mezclada con ácido sulfurico, y alimentada al primer reactor, DC-001.

La mezcla efluente del primer reactor es enfriada en el FA-004 para alimentarse al segundo reactor DC-002, en el cual la conversión alcanzada de isobutileno es de 98%.

La mezcla de reacción del segundo reactor es enfriada en el

cambiador EA-007 la cual pasa al sedimentador FC-001 donde es separada en dos fases, la fase orgánica y la fase ácida. En el sedimentador los ácidos son recuperados y reciclados. La fase orgánica es enviada a la torre de lavado DA-001. El exceso de ácido sulfúrico es neutralizado con sosa caustica, alimentada por la parte superior de la misma torre.

Un disco rotatorio de contacto es utilizado como columna lavadora. La fase orgánica es lavada a contracorriente con agua reciclada conteniendo suficiente sosa caustica para neutralizar el ácido produciendo sulfato de sodio y agua. La fase extraída contiene metanol, el cuál es enviado a la columna de metanol DA-002 y los fondos son alimentados a la columna recuperadora de metanol.

La mezcla metanol - agua originada en la columna de lavado es precalentada a 92 °C y destilada en una columna empacada DA-003 con reboiler EA-013 en el fondo de la columna. Este metanol recuperado es reciclado.

En el fondo de la columna está contenida el agua de la cuál una parte se recicla y otra pequeña parte es desechada por la purga, del HA-003.

La fase orgánica de la columna de lavado rica en hidrocarburos C4's y MTBE es precalentada y alimentada a la columna purificadora de MTBE DA-003, obteniendose un destilado con fracción molar de 0.995 y 0.005 en el fondo. El destilado y los residuos son enfriados en el EA-011 y reciclados, y el MTBE es enfriado en el EA-012 y el EA-014 y mandado a almacenamiento en tanques.

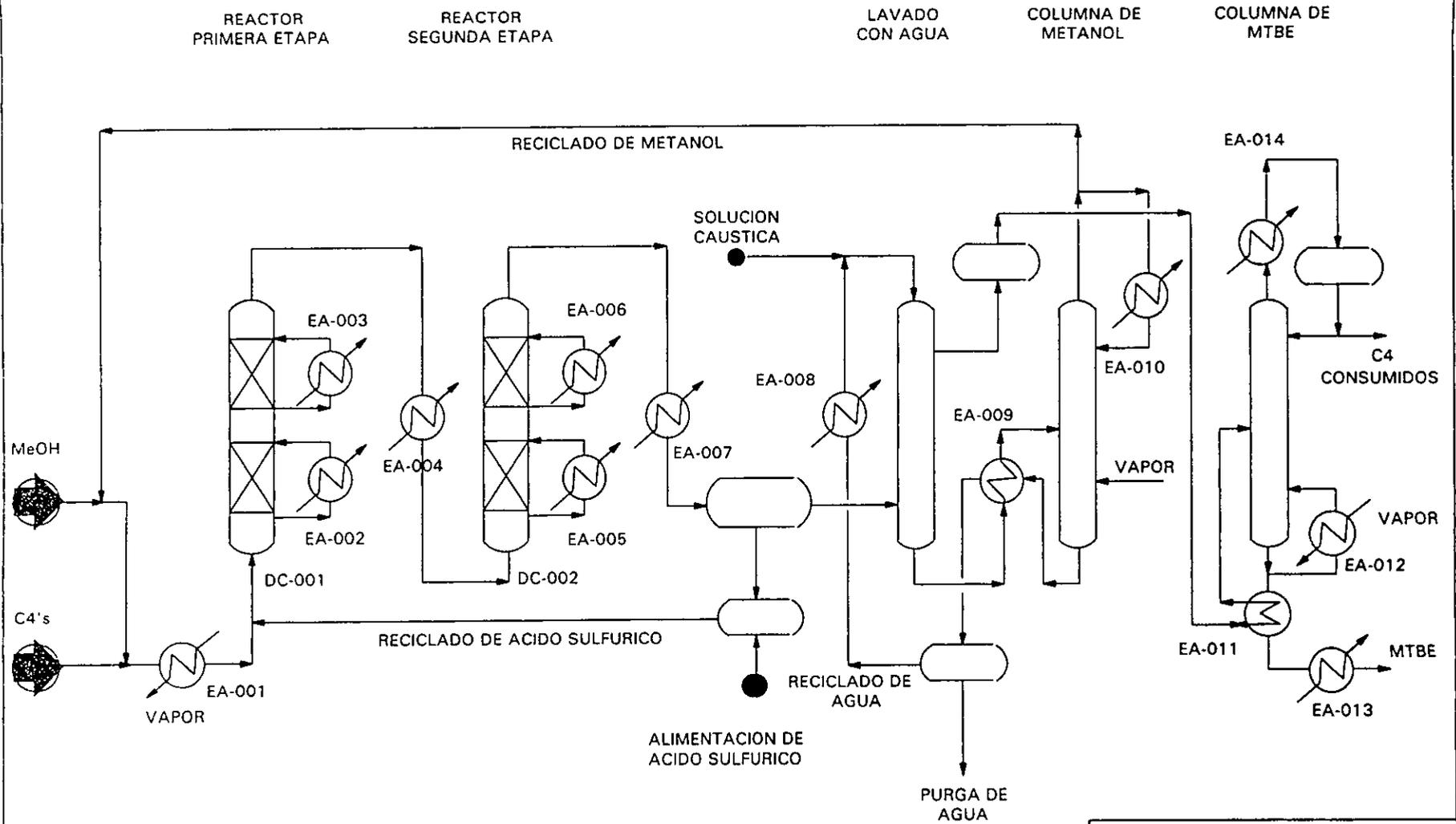


DIAGRAMA DE FLUJO

JARALLAH - LEE

PROCESO M T B E

FIGURA III.14

III.3.8.3.- ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO

La mayoría de los procesos para la obtención de MTBE utiliza una resina de intercambio iónico ácida como catalizador. El presente proceso utiliza como catalizador al ácido sulfúrico. Esta innovación hace diferente el proceso de los demás por el propio manejo del ácido sulfúrico lo que permite la utilización de otros equipos, la reacción de isobutileno y metanol utilizando como catalizador al ácido sulfúrico es la misma, altamente selectiva, exotérmica y en fase líquida, produciendo 10.2 Kcal/mol de MTBE.

La unidad producirá 100.000 toneladas métricas por año o 2,320 BPCD con un factor de diseño de 0.90 (328 días/año). La alimentación de C4's (provenientes de craqueo o FCC) contiene 45% de isobutileno y 55% de otros hidrocarburos C4's.

La conversión de isobuteno es de 98% y la pureza del MTBE es de 99% en peso.

La razón de alimentación al reactor es de 1.1 de metanol/isobuteno y una corriente de 5% en peso de ácido sulfúrico.

El tamaño de los equipos es el siguiente:

Volumen del primer reactor:	54.3 m ³
Volumen del segundo reactor	54.3 m ³
Diametro del sedimentador:	2 m
Longitud del sedimentador:	8 m
Longitud de la columna de lavado	8 m
Diametro de la columna de lavado:	1 m
Tiene 14 etapas y una eficiencia del 50%	
Longitud de la columna agotadora:	8 m
Diametro de la columna agotadora:	0.5 m
Longitud de la columna purificadora MTBE:	18 m

IV.I.- INTRODUCCION

Todas las tecnologías existentes para la obtención de MTBE a partir de metanol e isobutileno, contemplan 3 secciones, con diferentes alternativas:

- 1.- SECCION DE REACCION
- 2.- SECCION DE SEPARACION Y RECUPERACION DE MTBE
- 3.- SECCION DE SEPARACION Y RECUPERACION DE METANOL

La sección que marca la variable entre los procesos es la sección de reacción, donde el tipo de reactor utilizado hace la diferencia. La tabla IV .1 resume todas las características principales de cada proceso que a continuación se muestra:

1.- SECCION DE REACCION

1.1.- REACTOR PRIMARIO:

- 1.1.1.- Reactor tubular
- 1.1.2.- Reactor de lecho fijo
- 1.1.3.- Reactor de lecho expandido

1.2.- REACTOR SECUNDARIO:

- 1.2.1.- Reactor tubular
- 1.2.2.- Reactor de lecho fijo
- 1.2.3.- Columna reactiva

2.- SECCION DE SEPARACION Y RECUPERACION DE MTBE

2.1.- COLUMNA DE DESTILACION

2.2.- COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA (COLUMNA REACTIVA)

3.- SECCION DE SEPARACION Y RECUPERACION DE METANOL

3.1.- COLUMNA DE EXTRACCION:

3.1.1.- Mediante agua a contracorriente

3.1.2.- Mediante una resina

3.2.- COLUMNA DE DESTILACION

De lo anterior se deduce que la variante que predomina en cada proceso se da en la zona de reacción donde la combinación de los distintos tipos de reactores ; marcan la diferencia entre cada tecnología.

En la sección de separación y recuperación de MTBE, el equipo utilizado es una columna de destilación ordinaria, donde la destilación catalítica funciona como reactor-columna aprovechando que la reacción es exotérmica y altamente selectiva.

La sección de separación y recuperación de metanol se lleva a cabo en una columna de extracción seguida de una columna de destilación.

IV.2.- BASES PARA LA SELECCION TECNICA DE LA TECNOLOGIA

Considerando el análisis anterior sobre los procesos existentes para la producción de MTBE a partir del metanol e isobutileno, donde la diferencia primordial la marca como ya se

ANALISIS DE LAS TECNOLOGIAS PARA LA PRODUCCION DE MTBE

TABLA IV.1

TECNOLOGIA	ALIMENTACION		SECCION DE REACCION				SECCION DE SEPARACION				ASPECTOS GENERALES		
	TIPO	TRATAMIENTO	TIPO DE REACTORES		TIPO DE CATALIZADOR	CONVERSION DE ISOBUTILENO	PURIFICACION DE MTBE		RECUPERACION DE METANOL		NUMERO DE EQUIPO PRINCIPAL	EXPERIENCIA EN PLANTAS EXISTENTES	CAPACIDAD DE LA PLANTA
			PRIMARIO	SECUNDARIO			EQUIPO DE PURIFICACION	PUREZA	EQUIPO DE SEPARACION	EQUIPO DE PURIFICACION			
ARCO CHEMICAL COMPANY	FCC	PURIFICADOR	LECHO FIJO	LECHO FIJO	AMBERLYST 15	96	TORRE FRACCIONADORA	99.85	COLUMNA DE EXTRACCION CON AGUA	COLUMNA DE DESTILACION	5	17 EN OPERACION	47000 A 500000
EC ERLOCHEMIE			TUBULAR	TUBULAR	BAYER LEWATIT		TORRE FRACCIONADORA		TORRE DE ABSORCION (RESINAS)	TORRE DE DESORCION	6	6 EN OPERACION	
PHILIPS PETROLEUM COMPANY	FCCU		LECHO FIJO	LECHO FIJO	AMBERLYST 15	96	COLUMNA FRACCIONADORA	98.6	COLUMNA DE EXTRACCION CON AGUA	COLUMNA DE DESTILACION	6	10 EN OPERACION	250 A 2900
SHAMPROSETTI	FCC	TORRE DE LAVADO	TUBULAR	EMPACADO LECHO FIJO	AMBERLYST 15	97-98	TORRE FRACCIONADORA	99	TORRE DE EXTRACCION CON AGUA	TORRE FRACCIONADORA	6	16 EN OPERACION	30000 TON
AMIC CHEMISCHEWERKE	EXTRACCION DE BUTILENO	TORRE DE LAVADO	TUBULAR	LECHO FIJO		98	TORRE FRACCIONADORA	98.8	COLUMNA DE LAVADO CON AGUA	COLUMNA FRACCIONADORA	6	17 EN OPERACION	
HULS	FCC				ACIDO SULFURICO	98	SEDIMENTADOR	99	DISCO ROTATORIO	COLUMNA EMPACADA	9	1 EN PROYECTO	100000 TON/AÑO
JARALLAH-LEE	CRAQUEO		TUBULAR	TUBULAR									
1a ALTERNATIVA	FCC		LECHO EXPANDIDO	COLUMNA REACTIVA	AMBERLYST 15	99	COLUMNA DE DEST. CATAL.		COLUMNA DE EXT. CON AGUA	COLUMNA DE DESTILACION	5	11 EN OPERACION	40000 A 300000
2a ALTERNATIVA	FCC		LECHO FIJO	LECHO FIJO	AMBERLYST 15	96	TORRE DE DESTILACION		COLUMNA DE EXT. CON AGUA	COLUMNA DE DESTILACION	6	15 EN OPERACION	
CDTECH		TORRE DE LAVADO	LECHO FIJO	COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA	AMBERLYST 15	98	COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA	99.8	COLUMNA DE EXTRACCION CON AGUA	COLUMNA DE DESTILACION	5	14 EN OPERACION	700 A 7200
CDTHEROL		TORRE DE LAVADO	TRIFUNCIONAL [3 PASOS]	COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA		98	COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA	99.8	COLUMNA DE EXTRACCION CON AGUA	COLUMNA DE DESTILACION	5	10 EN CONSTRUCCION	

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

había mencionado los diferentes tipos de reactores utilizados en la sección de reacción, la selección técnica del proceso se enfocará al análisis de dicha sección, así como de los parámetros que caracterizan a cada tecnología.

IV.3.- ANALISIS DE LA SECCION DE REACCION

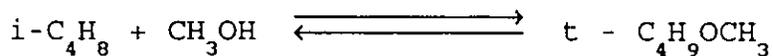
IV.3.1.- EQUILIBRIO QUIMICO Y CONVERSION

El proceso de producción de MTBE se basa en la reacción catalítica del isobutileno con el metanol. La conversión alcanzable está limitada por el equilibrio químico; donde la forma de desplazar el equilibrio para alcanzar altas conversiones origina las diversas opciones de diseño como las características de la propia tecnología.

La reacción, se lleva a cabo en fase líquida con un catalizador del tipo resina intercambiadora de iones. La reacción es exotérmica por lo que se presenta la problemática para la selección de la temperatura de operación, pues por limitaciones de equilibrio químico conviene temperaturas bajas y por efecto cinético se favorece con temperaturas altas, pero no mayores a 100 °C. Los procesos salvan esta limitante efectuando la reacción en dos etapas; la primera a temperaturas mayores, y la segunda etapa a una menor temperatura. Algunos procesos, además de lo anterior, separan el MTBE de la mezcla de reacción para desplazar el equilibrio y garantizar altas conversiones.

IV.3.1.1.- RELACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y LA TEMPERATURA

Recordando la reacción para la síntesis de MTBE a partir de



donde la energía libre estandar en fase gas es:

$$(\Delta G^{\circ}_f)_{298} \text{ }_R = \sum_{i=1}^n \nu_i (\Delta G^{\circ}_f)_{298} \text{ }_i \quad (1)$$

Donde:

ΔG°_f = Energía libre estandar de formación (cal/ mol)

ν_i = Coeficiente estequiométrico

R = Reacción

La constante de equilibrio en fase gaseosa está dada por:

$$\text{Ln } K_p^{298} = - \frac{(\Delta G^{\circ})_{298} \text{ }_R}{298 R} \quad (2)$$

Donde:

K_p = constante de equilibrio para la reacción en fase gaseosa a la temperatura T.

Como la constante de equilibrio depende fuertemente de la temperatura, ésta relación se puede evaluar con la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \text{ Ln } K_p}{dT} = \frac{(\Delta H^{\circ})_R}{R T^2} \quad (3)$$

Donde:

$$(\Delta H^\circ)_R = \sum_{i=1}^n \nu_i [(\Delta H^\circ_{298})_i + \int_{298}^T (C_{p^\circ})_i dT] \quad (4)$$

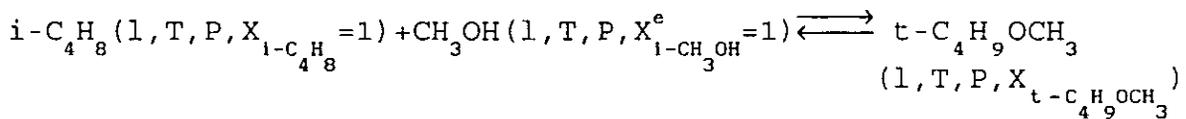
El cambio de energía libre para la reacción en fase líquida (l) se puede relacionar a través de fase gaseosa (g) con la siguiente ecuación:

$$\Delta G_T^P(l) = \Delta G_T^\circ(g) + \sum_{i=1}^n \nu_i [0.0242 \nu_i^{(1)} (P - P_i^s) + RT \ln P_i^s] \quad (5)$$

Donde:

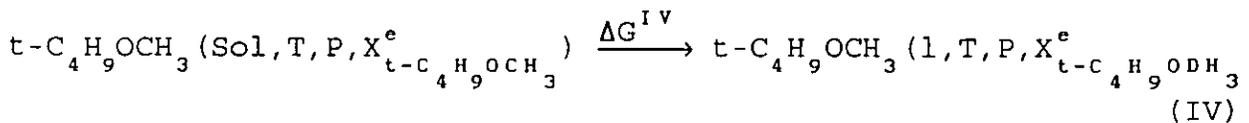
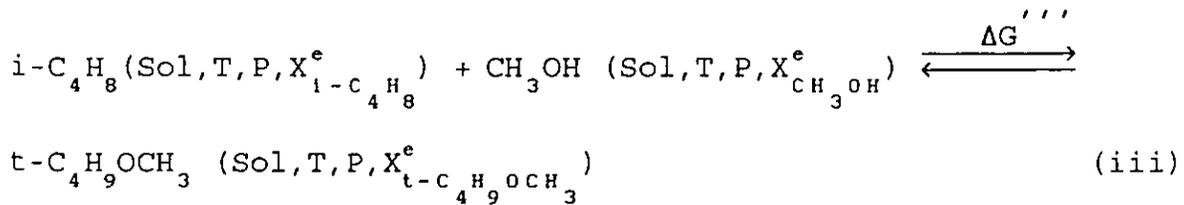
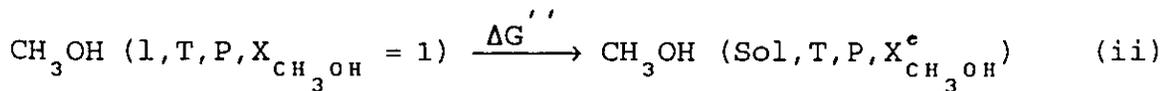
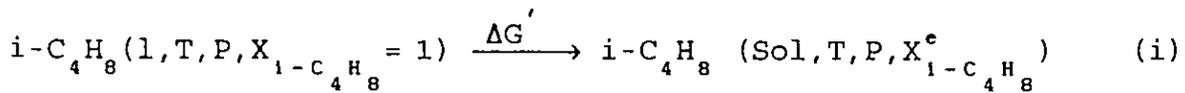
P_i^s = Presión de vapor del componente i a la temperatura T .

$\Delta G_T^P(l)$ = Cambio de energía libre de los procesos:



a T y P constantes.

Esta reacción se puede efectuar en los siguientes pasos:



Donde:

Sol = Solución

X^e = Composicionen el equilibrio

$\Delta G', \Delta G'', \Delta G^{IV}$, =Referidos para la dilución de reactivos y productos en estado puro; la concentración en el equilibrio para la mezcla de reacción se puede cuantificar a partir de las fugacidades en la fase líquida como:

$$\Delta \mu_i = RT \ln \frac{(f_i)_{sol}}{(f_i)_{puro}} = R T \ln a_i \quad (6)$$

Por ésta via, la actividad del componente i en la fase líquida es definida en función del mismo estado de referencia, utilizando la correlación propuesta por Prausnitz (1969), para el equilibrio líquido-vapor, cuando $a_i = 1$, $X_i = 1$; sustituyendo en la ecuación anterior:

$$\Delta G_T^P(i) = \Delta G' + \Delta G'' + \Delta G''' + \Delta G^{IV} \quad (7)$$

Quedando:

$$\Delta G_T^P(1) = RT \sum_{i=1}^n \nu_i \ln a_i = - RT \ln K_a \quad (8)$$

Donde:

$$K_a = K_x K_\gamma = \prod_{i=1}^n (X_i^e)^{\nu_i} (\gamma_i)^{\nu_i} \quad (9)$$

K_a = constante de equilibrio en fase líquida en términos de la actividad.

γ_i = Coeficiente de actividad

La sumatoria de la ecuación 8 se extiende solo para las especies reactivas presentes en la solución.

De la ecuación 5 y 8 se obtiene finalmente:

$$\ln K_a^T = \ln K_p^T - \frac{1}{R T} \sum_{i=1}^n \nu_i [0.242 \nu_i^{(1)} (P - P_i^s) - RT \ln P_i^s] \quad (10)$$

Determinación de la constante de equilibrio (K_a) a 30 °C de temperatura, mediante la ecuación (10):

$$\ln K_a^T = \ln K_p^T - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^1 \gamma_i (0.0242 \omega_i^{(1)} (P - P_i^s) - RT \ln P_i^s)$$

Donde:

K_p se calcula a partir de la ecuación integrada de Van't Hoff, ecuación (3):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{(\Delta H^\circ)_R}{R T^2}$$

en su forma integral:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para calcular la K_{p_1} a 25 °C como estado de referencia:

$$\ln K_p^{298} = - \frac{(\Delta G_{298}^\circ)_R}{298 R}$$

calculando ΔG_{298}° queda:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^1 \gamma_i (\Delta G_{f,298}^\circ)_i = (-28040 \text{ cal/mol}) + (-38810 \text{ cal/mol}) + (13880 \text{ cal/mol})$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -52970 \text{ cal/mol}$$

sustituyendo:

$$\ln K_{p_1}^{298} = - \frac{(- 52970 \text{ cal/mol})}{298 (1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K})}$$

$$\ln K_{p_1}^{298} = 5.2522$$

$$K_{p_1}^{298} = 190.997$$

Calculando ΔH_r° :

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{i=1}^1 \gamma_i [(\Delta H_{f,298}^\circ)_i + \int_{298}^T (C_p)_i dT]$$

$$\Delta H_r^\circ = [- 67751 \text{ cal/mol} + 32.49 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} (303 \text{ } ^\circ\text{K} - 298 \text{ } ^\circ\text{K})] \\ - \{ [- 4040 \text{ cal/mol} + 21.30 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} (303 \text{ } ^\circ\text{K} - 298 \text{ } ^\circ\text{K})] \\ + [- 48050 \text{ cal/mol} + 10.49 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} (303 \text{ } ^\circ\text{K} - 298 \text{ } ^\circ\text{K})] \}$$

$$\Delta H_r^\circ = - 15657.5 \text{ cal/mol}$$

Cálculo de K_p a 303 °K utilizando la ecuación integrada de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_p}{190.997} = - \frac{- 15657.5 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}} \left(\frac{1}{303 \text{ } ^\circ\text{K}} - \frac{1}{298 \text{ } ^\circ\text{K}} \right)$$

$$K_p^{303^\circ\text{K}} = 123.180$$

Determinación de la presión de saturación a 303 °K de cada componente mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. Tomando los datos de la tabla (IV.2):

$$\ln P_i^s = A_i - (B_i / T)$$

$$\ln P_{\text{MOH}}^s = 13.5182 - \left(\frac{4564.92}{303} \right) = 0.21277 \text{ atm}$$

$$\ln P_{\text{IB}}^s = 10.4289 - \left(\frac{2776.60}{303} \right) = 3.5438 \text{ atm}$$

$$\ln P_{\text{MTBE}}^s = 11.07472 - \left(\frac{3634.82}{303} \right) = 0.39768 \text{ atm}$$

Cálculo de la constante de equilibrio (K_a) a 303 °K a partir de la ecuación (10):

$$\begin{aligned} \ln K_a^{303^\circ\text{K}} = \ln (123.18) - \frac{1}{(1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}) (303 \text{ } ^\circ\text{K})} \{ & 1 [(0.242) \\ & (118.8 \text{ ml/mol}) (14.5 \text{ atm} - 0.3976 \text{ atm}) - (1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}) \\ & (303 \text{ } ^\circ\text{K}) (\ln 0.3978 \text{ atm})] + 1 [0.0242 (93.33 \text{ ml/mol}) \\ & (14.5 \text{ atm} - 3.5438 \text{ atm}) - (1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}) (303 \text{ } ^\circ\text{K}) \\ & (\ln 3.5438)] + 1 [0.0242 (44.44 \text{ ml/mol}) (14.5 \text{ atm} - \\ & 0.2127 \text{ atm}) - (1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}) (303 \text{ } ^\circ\text{K}) (\ln 0.21277)] \} \end{aligned}$$

$$\ln K_a^{303^\circ\text{K}} = 4.1786$$

$K_a^{303^\circ\text{K}} = 65.2794$

TABLA IV.2

DATOS TERMODINAMICOS *

COMPONENTE	ΔH°_{298} cal/mol	ΔG°_{298} cal/mol	$C^{\circ}p_{298}$ cal/(mol K)
ISOBUTILENO	- 4040 ^A	13 880 ^A	21.30 ^A
METANOL	- 48050 ^A	- 38 810 ^A	10.49 ^A
M T B E	- 67751 ^A	- 28 040 ^A	32.49 ^C

^A API (1979)

^B Fenwick et al. (1975)

^C Benson

PARAMETROS DE LA ECUACION DE
CLAUSIUS-CLAPEYRON *

COMPONENTE	A	B, K	$v^{(L)}$, ml/mol
ISOBUTILENO	10.42892 ^A	2776.60 ^A	93.33
METANOL	13.51821 ^B	4564.92 ^B	44.44
M T B E	11.07472 ^B	3634.82 ^B	118.8

^A API (1979)

^B Alm and Ciprian (1980)

* Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 22, No. 2, 1983.

TABLA IV.3

RESULTADOS PARA LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO
A DIFERENTES TEMPERATURAS

TEMPERATURA		ΔH°_r (Kcal/mol)	K_P	P^S (Atm)			K_a
$^{\circ}C$	$^{\circ}K$			MOH	IB	MTBE	
30	303	- 15.6575	123.18	0.2173	3.5438	0.3976	65.27
54	327	- 18.3785	12.177	0.642	6.943	0.959	3.5653
52	325	- 15.6420	21.776	0.589	6.589	0.896	5.5223
48	321	- 15.6450	28.761	0.495	5.924	0.779	8.4911
60	333	- 15.6363	12.1932	0.8318	8.114	1.1776	4.333
73	346	- 15.6270	4.908	1.383	11.068	1.767	1.5567
67	340	- 15.6320	7.323	1.096	9.606	1.468	2.0038
65	338	- 15.6330	8.396	1.012	9.153	1.378	2.226

La presión del sistema en los dos reactores se mantiene constante a 15 Kg/cm² man (14.5 atm) y 60 °C y 65 °C respectivamente para obtener una conversión final de 96% según (**). Además, por inspección de la ecuación (10), la presión no afecta significativamente a la constante de equilibrio hasta una presión entre 20 bar a 40 bar.

De la misma forma, la variación de la constante de equilibrio con la temperatura a presión constante (15 Kg/cm² man) se resume en la tabla (IV.3).

TABLA IV.4
CONVERSION Y SELECTIVIDAD EN
FUNCION DE LA TEMPERATURA (*)

TEMPERATURA DEL REACTOR, °C	FLUJO MASICO (gr/min)	CONVERSION X %	SELECTIVIDAD s
24	1.02	31	0.10
27	1.12	42	0.45
34	1.03	65	0.72
37	2.46	65	0.92
48	1.39	88	0.97
73	1.4	96	0.98
67	1.97	90	0.96
65	1.38	98	1.0

NOTA: CORRIENTE DE C₄'S CON 172 EN PESO DE I. B.
 ** (MOLES IB REACCIONADOS/MOLES IB ALIMENTADOS) x 100
 * (MOLES DE MTBE FORMADOS/MOLES DE IB REACCIONADOS)

(*) DATOS TOMADOS "MTBE PROCESS"
 W. VOLOCH, W. R. LADISCH Y G. T. TSAO
 LABORATORY OF RENEWABLE RESOURCES
 ENGINEERING & A. POTTSILL ENGINEERING
 CENTER
 PURDUE UNIVERSITY
 WEST LAFAYETTE, INDIANA 47907
 JULY, 1985

(**) Tesis: Evaluación de las variables del proceso para la obtención de ETER METIL TERBUTILICO (MTBE) en planta piloto.

Autor: Manuel Estrada Montaña

I.P.N. , 1989.

4.1 ANALISIS TECNICO DE LOS TIPOS DE REACTORES QUE INTEGRAN LA SECCION DE REACCION DE LAS TECNOLOGIAS.

La tabla 4.1 muestra las características de los reactores, reflejándolas en ventajas y desventajas de cada uno, las cuales se mencionan a continuación:

a) REACTOR TUBULAR

Este reactor presenta DP más alta con respecto a los otros tipos; además el tipo de construcción es muy caro ya que el número de tubos (173 y 417 tubos de 4in) es alto. Su estructura es muy similar a la de un cambiador de calor de tubos y coraza, por lo que el mantenimiento y operación se hace muy complejo aunado a la carga de catalizador y se requiere de un gran espacio de manipulación de haz de tubos, además originario del paro de la unidad. Debido a la longitud y empaquetamiento del catalizador, esto generaría zonas de alta temperatura que llevaría con siglo desactivación del catalizador por temperatura (110 °C).

Además resulta desventajoso colocar un reactor tubular primario, debido a que las alimentaciones contienen un gran número de impureza que envenenan la actividad del catalizador esto se elimina colocando un equipo lavador de la corriente de alimentación. El factor por corrosión para el espesor de la tubería es mayor debido a que existe un contacto directo entre el catalizador - pared de la tubería.

ANALISIS TECNICO DE LA SECCION DE REACCION

COMPARACION TECNICA DE LOS REACTORES

TABLA 4.1

TECNOLOGIAS	REACTOR PRIMARIO			REACTOR SECUNDARIO			ASPECTOS GENERALES				CONSUMO DE SER. AUX. POR		
	TIPO	DIMENSIONES [m]	P ² [Kg/m ²]	TIPO	ENSION (m)	P ² [Kg/m ²]	% SION	TIPO DE CATAL	MAT REACTO	TIP ALI	VAPOR MEDIA [kg]	AGU ENF	ELECTR [Kwh]
ARCO CHEMICAL PHILLIPS PETROLEUM FP (2a ALTERNATIVA)	LECHO FIJO	Dint = 1.72 m LH = 5.26 m h lecho = 2.37 m	1238.7	LECHO FIJO	rt = 2.95 rl = 7.96 rcho = 3.5 m	5378.3	96	AMBERLYST 15	ACERO AL CARBON	FCC	398.52	35.76	14.177
EC ERDOLCHEMIE	TUBULAR	No TUBOS = 173 Diam = 0.106 L = 5.0	2043.75	TUBULAR	No TUBOS = 4 Diam = 0.10 L = 6.0	1875.27		BAYER LEWATII	ACERO AL CARBON	FCCU DOLU ACION	435.81	28.33	13.854
SNAMPROGETI ANIC CHEMISCHEWERKEHUIS	TUBULAR	No TUBOS = 173 Dint = 0.106 m L = 5.0	2043.75	LECHO FIJO	rt = 2.95 rl = 7.96 rcho = 3.5	5378	97	AMBERLYST 15	ACERO AL CARBON	FCC	507	20	16
- IFP (1a ALTERNATIVA)	LECHO EXPANDID	Dint = 1.72 m LH = 5.26 m h lecho = 2.47	31.78	COLUMNA REACTIVA	rt = 1.8 rl = 8.05	[2]	99	AMBERLYST 15	ACERO AL CARBON	FCC	383.52	18.33	12.39
CDTECH	LECHO FIJO	Dint = 1.72 m LH = 5.26 m h lecho = 2.37	1238.7	COLUMNA REACTIVA	rt = 1.8 rl = 8.15	[2]	93	AMBERLYST 15	ACERO AL CARBON	FCC	451.47	29.7	41.06
CDTHEROL	TRI- FUNCIONA	[1]		COLUMNA REACTIVA	rt = 1.8 rl = 8.05	[2]	93	AMBERLYST 15	ACERO AL CARBON	EXCEL	(6)	(6)	(5)
JARALLAWLEE	TUBULAR	Vt = 48 m3 Nt = 500 L = 5 m	2043.7	TUBULAR	L = 48 m3 Nt = 500 L = 5 m	5378.3	92	ACIDO SULFURICO	ASTM - A 494	PREZ CON 0% D DEUTI LENO	2360 (5)	70 (5)	18.17 (5)

NOMENCLATURA:

- [1] ESTE ES UN REACTOR TRIFUNCIONAL DE DOS PASOS, DONDE SE LLEVA ACABO HIDROGENACION
- [2] LA " ΔP " EN LA COLUMNA REACTIVA ES MUCHO MENOR A LA DEL REACTOR DE LECHO FIJO, DEBIDO A QUE EL TIEMPO DE EMPAQUE PREFABRICADO POSEE UNA GRAN POROSIDAD, PRESISAMENTE PARA SALVAR ESTE LIMITANTE, VER DIBUJO
- [3] ASTM-A494 (HASTELLOY ALLOY - B)
- [4] LOS CONSUMOS DE SERVICIOS AUXILIARES SON PARA UNA CORRIENTE CON 15 - 30% DE ISOBUTANO EN LA ALIMENTACIÓN, TOMADOS DE LA REVISTA "HYDROCARBON PROCESSING"
- [5] VALORES TOMADOS DE "ECONOMIC OF NEW MTBE DESING". AL-JARALLAH - K. LEE HYDROCARBON PROCESSING. JULY 1988
- [6] ESTA TECNOLOGIA APLICA PARA ALIMENTACIONES CON UN BAJO CONTENIDO DE I.B. VER NOTA 1 DE ESTA TABLA
- [7] EL ESPESOR MINMO CALCULADO ES DE 0.75 PULG.

La memoria de cálculo del diseño preliminar de los reactores se muestra en el apendice B.

b) REACTOR DE LECHO FIJO

El lecho de catalizador se encuentra estático por el flujo descendente de reactivos, la cual presenta una ΔP moderada; intermedia entre el tubular y el fluidizado, el tipo de construcción es similar al reactor de lecho expandido intermedio, lo que no es muy cara (recipiente cilíndrico presurizado). La operación es sencilla, así como la carga del catalizador, aunque también originaría el paro de la unidad, esto considerando que para éste tipo de plantas el factor de servicio es mayor de 90% con respecto a 365 días.

Este reactor también presenta zonas de calentamiento, que pueden originar lo antes mencionado, pero en menor proporción comparado con el tubular, debido a que la cama del catalizador es mucho menor (2.37 m en el primario y 3.51 m en el secundario). Esta es una limitante para una operación a mayores temperaturas.

Desde el punto de vista de operación, el reactor puede presentar compactación de catalizador por disminuciones de la velocidad de alimentación, aunque está calculada de antemano.

c) REACTOR DE LECHO EXPANDIDO

En estos reactores, se lleva a cabo el 65% de la reacción, operan con flujo ascendente con una expansión del lecho catalítico es de 35% asegurada por una velocidad apropiada de alimentación de reactivos líquidos.

Con este tipo de reactores se tienen las siguientes ventajas sobresalientes sobre el uso de reactores. Tanto tubulares como de lecho fijo con flujo descendente:

El tipo de construcción es muy barato comparado con el de un reactor tubular donde en número de tubos encarece el costo del equipo, (173 y 427 tubos en el primario y secundario respectivamente).

Debido a la expansión del lecho, todas las partículas del catalizador se mantienen en movimiento; esto garantiza una transferencia muy eficiente del calor de reacción de las partículas del catalizador, donde se lleva a cabo la reacción, el líquido que fluye a través del reactor, proporcionando una eliminación suave y homogénea del calor generado por la reacción, con lo que se evita cualquier posibilidad de sobrecalentamiento de las partículas del catalizador.

Esto es de primordial importancia para la vida del catalizador dado que el mismo es muy sensible al aumento de temperatura, comenzando a perder su actividad arriba de 110 °C.

El uso de reactores de lecho expandido, en lugar de reactores tubulares o de lecho fijo, permite cargar y descargar el reactor más fácilmente, debido

especialmente a que la operación de flujo ascendente evita la compactación de las partículas del catalizador, por lo que genera el DP mas bajo (31.78).

La facilidad de carga y descarga del catalizador es particularmente importante para el primer reactor donde la vida del mismo es mucho más corta que el reactor secundario, debido a su operación a temperaturas relativamente mayores y a su posición en el extremo inicial del proceso donde actúa como protector contra los venenos que pudieran estar presentes en las alimentaciones.

La ventaja de usar dos reactores en serie es que cuando el reactor colocado en la posición inicial a perdido la mayor parte de su actividad por envenenamiento, puede aislarse y el catalizador gastado se cambia y se reemplaza por catalizador fresco. Durante este tiempo, la planta se mantiene en operación con el segundo reactor, el cual es entonces operado en la posición inicial durante el siguiente ciclo operativo. Este arreglo de flujo permite obtener los siguientes beneficios.

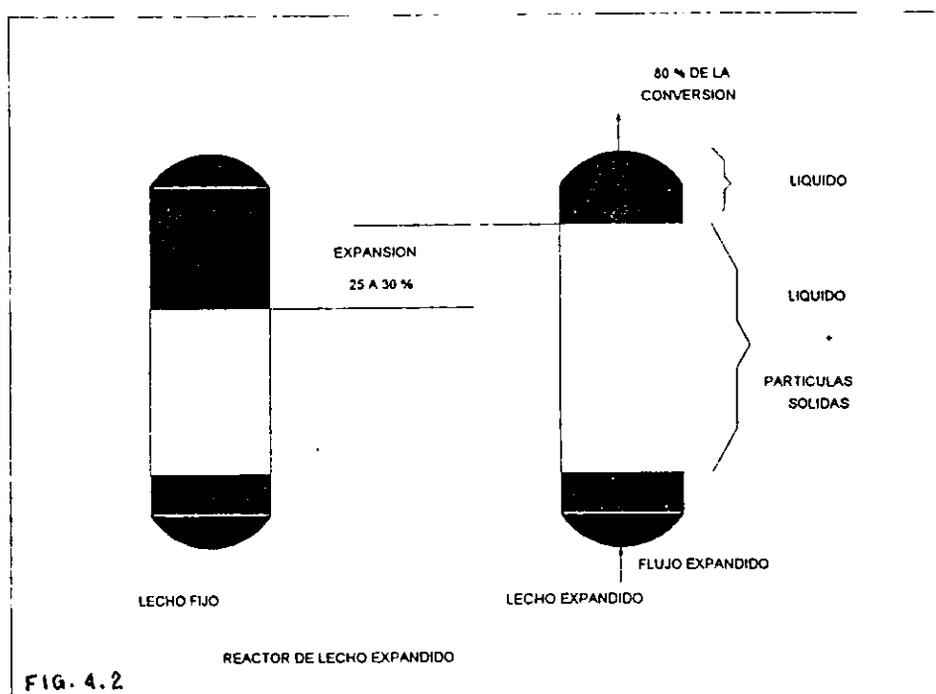
Un alto factor de servicio ya que el remplazo del catalizador en cualquiera de los reactores de lecho expandido se realiza sin paro de la unidad.

Una disminución en el consumo del catalizador cercano al limite teórico, que corresponde a la cantidad real de catalizador inactivado por envenenamiento.

El lecho expandido elimina totalmente la posibilidad de incrementar la caída de presión a través del lecho catalítico. Esto es especialmente benéfico para el reactor colocado en la posición inicial, que está más expuesto a materiales

extraños (partículas y otros depósitos) los cuales pueden causar taponamiento y el rompimiento subsecuente de las partículas del catalizador.

Otra ventaja del reactor de lecho expandido es la posibilidad de operar a temperaturas mayores que con reactores de lecho fijo, dado que el diseño con lecho expandido evita sobrecalentamientos locales, que se hacen críticos a temperaturas de operación altas, dando lugar a reacciones laterales con formación de dímeros y dimetil-eter. La ventaja de operar a mayor temperatura reside en que la reacción principal en el primer reactor está controlada por la cinética; una alta temperatura de operación permite menores requerimientos de catalizador.



Tal vez una desventaja del punto de vista operacional de este reactor es que por variaciones de velocidad puede originar el arrastramiento de partículas de catalizador hacia afuera del reactor, o presentar una fluidización segregada, creando espacios sin catalizador en algunas zonas, producto del arrastre de las mismas. Otra a la que se le debe poner principal interés, es a la fragmentación de las partículas originadas por el choque continuo, lo que coaccionaría la disminución del tamaño y partícula y consigo el arrastre con la posibilidad que éstas abandonen el reactor y se conviertan en impureza para los siguientes equipos.

La figura 4.2 muestra la comparación entre el reactor de lecho fijo y expandido.

d).- COLUMNA REACTIVA

La destilación catalítica es efectuada en una torre de fraccionamiento convencional, provista de un paquete catalítico en la parte superior media; donde se lleva a cabo simultáneamente la reacción catalítica y el fraccionamiento de los productos de la reacción, esta forma de operación trae numerosos beneficios que resultan del fenómeno natural.

El calor generado por la reacción exotérmica es utilizado íntegramente para lograr la ebullición de la mezcla reaccionante y así la separación de los productos, lo que origina un ahorro sustancial de energía al no utilizar el convencional "reboiler" de las columnas de destilación.

De esta forma, la temperatura es controlada fácilmente, evitando recirculaciones en el reactor y estricto control de la temperatura usando sistemas de enfriamiento, como reactores tubulares o de lecho fijo.

Este sistema tiene una gran ventaja, como se está removiendo continuamente el MTBE, se garantiza el curso de la reacción hacia la formación de este producto, lo que trae como consecuencia mantener una relación casi estequiométrica de metanol-isobutileno y así abaratar costos de recuperación de metanol en las siguientes secciones del proceso. Recordemos, que para romper el equilibrio químico, la mayoría de los procesos emplean la relación alta de metanos-isobutileno, lo que hace necesario la presencia de unidades de recuperación y purificación de metanol. Además, en la columna reactiva se puede alimentar el metanol directamente en la zona de reacción o en los puntos donde la concentración del IB se más baja.

Tiene una gran flexibilidad, tanto en composición de corrientes de alimentación, como cambios en el proceso. Por ejemplo, se puede tener la capacidad de tener el IB en exceso molar y mantener al metanol en mínima concentración, esto para abaratar los costos que engloban la recuperación y purificación de metanol.

Como el catalizador no tiene contacto directo con las paredes de la columna reactiva, el aspecto de la corrosión es mínimo, ya que este se presenta dentro de empaques prefabricados de fibra de vidrio con acero inoxidable, previsto de mallas que garantizan un gran contacto, y así el intercambio .

Resumiendo, la columna reactiva tiene las siguientes ventajas:

- Se puede utilizar con seguridad acero al carbón como material de construcción de la columna.
- Bajos costos de operación comparados con los otros tipos de reactores.
- Larga vida del catalizador.
- Flexibilidad para manejar distintas concentraciones de isobutileno o metanol.
- Fusión de dos operaciones en una.

V.4.- BASES PARA LA SELECCION TECNICA DE LOS PROCESOS

Considerando el análisis anterior sobre los procesos existentes para la producción de MTBE a partir de metanol e isobutileno, donde la diferencia primordial la marca como ya se había mencionado los diferentes tipos de reactores utilizados en la sección de reacción, la selección técnica del proceso se enfocó al análisis de dicha sección, así como de los parámetros que caracterizan a cada tecnología, considerando como los más importantes los siguientes:

- Conversión
- Pureza
- Número de equipos
- Consumo y disposición de catalizador
- Flexibilidad
- Experiencia en plantas existentes
- Consumo de servicios auxiliares

Vapor

Agua de enfriamiento

Electricidad

El peso de cada parámetro es tomado en base a 10 puntos como calificación máxima presentado por algún proceso y sopesado de acuerdo a su relevancia técnico-económica.

De acuerdo al análisis anterior y a la tabla 4.1 arreglo y tipo de reactores que resultó más apropiado desde el punto de vista técnico es colocar como reactor primario uno de los lechos fluidizado, seguido de la columna reactiva

como reactor secundario; por lo que la tecnología disponible que posee este tipo de arreglo es la segunda alternativa del Instituto Francés del Petróleo (IFP 2a. alternativa).

Por otro lado, el resultado que arroja la tabla 4.6 muestra claramente que la tecnología IFP (2a. alternativa) posee mayor puntuación (96.1), lo que indica que tiene mayores atributos técnicos sobre las demás tecnologías, reafirmando la conclusión anterior.

COMPARACION GENERAL DE LOS PROCESOS

TABLA 4.6

TECNOLOGIAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	OTA
ARCO CHEMICAL												
PHILLIPS PETROLEUM	9,6	10		8	6	10	10	9	6,9	9	5,6	84,1
IFP (2a. ALTERNATIVA)												
EC. ERDOLCHEMIE	0	0		8	6	10	10	3,5	8,4	8,11	7,2	61,2
S/P ANIC												
CHEMISCHEWERKE HULS	9,7	9,9		8	6	10	8	9,4	5	5	9,01	80
IFP (1a. ALTERNATIVA)	10	9,9		10	10	10	10	7,4	8,8	10	10	96,1
CDTECH	9,8	10		10	6	10	10	8,2	10	7,9	7,8	89,7
CDTHEROL	9,8	10		10	0	10	10	5,8	0	0	0	55,6
JARALLAH-LEE	9,8	9,9		2		5	10	0	0	0	0	36,7

CRITERIOS DE SELECCION

- 1.- CONVERSION.
- 2.- DUREZA.
- 3.- COSTO DEL EQUIPO DE REACCION.
- 4.- NUM. DE EQUIPOS PRINCIPALES.
- 5.- CONSUMO Y DISPOSICION DEL CATALIZADOR.
- 6.-
- 7.- FLEXIBILIDAD.
- 8.- EXPERIENCIA EN PLANTAS EXISTENTES.
- 9.- CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES POR LB DE MTBE:
ELECTRICIDAD
- 10.- CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES POR LB DE MTBE: VAPOR
- 11.- CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES POR LB DE MTBE: AGUA DE
ENFRIAMIENTO

NOTA: EL PESO DE CADA PARAMETRO DE DECISION ES TOMADO EN BASE A 10 PUNTOS DE CALIFICACIÓN RESPECTO AL MAXIMO PRESENTADO EN ALGUN PROCESO Y SÓPEZADO DEACUERDO A SU RELEVANCIA TECNICA-ECONOMICA.

IV.4.2. ESTIMACION DE LA INVERSION

La conclusión de un análisis técnico de un proceso debe ir soportada con un estudio económico del mismo, factores que conjugados darán la confianza de la aplicación de la tecnología seleccionada.

Para lograr lo anterior, se realizarán las evaluaciones económicas, bastandonos con la estimación preliminar de la inversión para cada tecnología, con el objetivo único de cuantificar su costo.

Se aplicará un método básico o preliminar para determinar la estimación de la inversión, debido al soporte y caracter de la información disponible de cada tecnología; por lo cual se presentaran resultados preliminares meramente informativos que satisfacen el objetivo del presente estudio.

El presente método tiene una desviación de + 15 a - 30%, tomado del: "Manual para el diseño de procesos quimicos apropiados para paises en desarrollo". Jose Giral, Francisco Barnes y Francisco Ramirez. UNAM 1977.

Los resultados se presentan en la tabla V.7, los cuales muestran que la segunda alternativa del I.F.P. es la más económica, arrojando un costo total de N\$ 19'976,633; seguida de la tecnología CDTECH con N\$ 22'137,878.

En éste análisis, no se incluyó el pago por regalías, y transferencia de tecnología.

La tecnología más apropiada desde el punto de vista Técnico-Económico, es la segunda alternativa del I.F.P. integrada por un reactor primario tipo lecho expandido seguido de una columna reactiva, sección de separación y recuperación de metanol mediante columnas de destilación.

Como segunda opción, se tendría la tecnología propuesta por CDTECH, donde la única variante en todo el proceso, la da el uso de un reactor de lecho fijo como reactor primario, ya que las dos utilizan columna reactiva. De hecho, las dos opciones tienen montos de inversión semejantes.

**ESTIMACION DE LA INVERSION
(NUEVOS PESOS)**

TABLA V.7

TECNOLOGIAS	COSTO DEL EQUIPO	COSTO DE INSTALACION	TUBERIA DEL PROCESO	INSTRUMENTACION	SERVICIOS AUXILIARES	TERRENO Y CONSTRUCCION	COSTOS TOTALES DE LA PLANTA	INGENIERIA Y CONSTRUCCION	CONTINGENCIAS	FACTOR POR TAMAÑO DE LA PLANTA	COSTO TOTAL DE LA PLANTA FISICA
- ARCO - PHULLIPS - IFP(3*)	4'152,000	5'937,360	2'671,812	504,675	2'341,242	1'781,208	15'047,055	4'514,116.5	1'504,705	1'354,234	27'102,194
+ EC. ERDOLCHEMIE	5'216,730	7'459,923	3'356,965	634,093	1'904,550	2'237,976	18'905,687	5'671,706	1'890,568	1'701,511	30'074,022
+ SP/ANIC CHEMISCHEWER	4'565,435	6'528,572	2'937,857	554,928	1'440,000	1'958,571.6	16'525,363	4'957,608	1'652,536	1'487,282	26'062,789
-IFP(2*)	3'461,400	4'949,802	2'227,410	420,733	1'285,650	1'484,940	12'544,285	3'763,285	1'254,428	1'128,985	19'976,633
-CDTECH	3'739,000	5'346,770	2'406,046	454,475	1'947,900	1'604,031	13'550,322	4'065,096	1'355,032	1'219,528	22'137,878

V.1.- INTRODUCCION

El medio ambiente o biósfera es un sistema que engloba a todos los seres vivos de nuestro planeta, así como el aire, el agua y el suelo que constituye su hábitat o lugar donde se desarrolla normalmente su ciclo de vida. Se inicia con el ciclo de energía solar que favorece al metabolismo y cadena alimentaria en un permanente ciclo biológico. Con el reciclaje de todos los productos de la biosfera, la vida mantiene por sí misma el equilibrio ecológico sobre la tierra.

La contaminación es la alteración de este equilibrio al encontrarse sustancias extrañas, gases y sólidos en la atmósfera y en el agua. Estas concentraciones son provocadas por el hombre a través de procesos industriales, combustiones, desechos industriales, de automotores y están en función de la cantidad emitida por estos medios, así como las condiciones meteorológicas locales.

Todos los estudios que se han realizado descubren que en las zonas urbanas en donde los índices de contaminación son altamente crecientes, y que atentan con la vida humana, animal y vegetal pues el aire está impregnado de sustancias altamente tóxicas. Grandes partes del mundo están ahora amenazadas por una catástrofe ambiental, muestra de ello se presentan los siguientes casos:

- En Diciembre de 1930 en la Ciudad de Mosa Bélgica, donde la contaminación provocó 60 muertes y miles de enfermos.
- En los Angeles California, en Diciembre de 1944 se observaron por primera vez contaminación de origen fotoquímico.
- En Pensilvania USA en Octubre de 1948, la mitad de la población enfermó y hubo por lo menos 20 muertos.
- En Poza Rica Ver. en Diciembre de 1950 el ácido sulfúrico afectó a varias especies animales y enfermó a cientos de hombres.
- En Londres Inglaterra en Diciembre de 1952, la contaminación produjo 4.000 muertes y se le conoció como la niebla mortal. También en 1962 la contaminación causó estragos similares que en 1952. Esto orilló a las autoridades a actuar firmemente para controlar y reducir la contaminación del aire.

En la actualidad existen muchos centros urbanos e industriales que tienen problemas graves de contaminación atmosférica, entre las cuales se encuentra la ciudad de México.

La contaminación del aire en la ciudad de México es reflejo de su alta concentración demográfica con más de 20 millones de habitantes que producen el 36 % del producto interno bruto del país y que consumen el 17 % de la energía generada en él. Se estima que en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), operan 12,000 establecimientos de servicios que utilizan procesos de combustión e incineración, los baños públicos, panificadoras y algunos hoteles consumen diesel, las tintorerías principalmente utilizan petróleo diésel, mientras que los expendios de alimentos consumen gas LP.

La producción, almacenamiento y distribución de combustible generan alrededor de 14% de la contaminación proveniente de fuentes fijas. Casi la tercera parte de estas emisiones están constituidas por hidrocarburos, y al rededor de la sexta parte por dióxido de azufre.

Los vapores de gasolina y combustible en general son especialmente nocivos para la salud. Las principales fuentes de hidrocarburos crudos provienen de centrales de proceso, distribución, transporte y almacenamiento.

La gran extensión del área urbana y la intensa vida económica y social de la ciudad, obliga a sus pobladores a transportarse a grandes distancias para cumplir con sus actividades, se estima que diariamente se realizan 29.5 millones de viajes, que se hacen en aproximadamente 3.5 millones de autos privados, 57,000 taxis, 69,000 combis y microbuses, 10,500 autobuses. Se estima, que además que circulan en la ZMCM cerca de 196,000 camiones de gasolina y 60,000 camiones de diesel de pasajeros. Las emisiones vehiculares representan el 76 % del total de contaminantes emitidos a la atmósfera de la ciudad de México.

Los vehículos nuevos fabricados en el país incorporan a partir de 1971, el control de emisiones conocido como "Sistemas de ventilación positiva del cárter".

El día 10 de Octubre de 1988, se publicó en el diario oficial de la federación, la Norma Técnica Ecológica NTE-CCAT-004/88 que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, proveniente del escape de vehículos automotores que utilizan gasolina como combustible.

La SEDUE (ahora SEDESOL), por su parte acordó con el director de Petróleos Mexicanos asegurar la calidad de la gasolina sin plomo y el abastecimiento suficiente en toda la República Mexicana como una condición para alcanzar los límites establecidos.

Hay que resaltar que los valores de emisiones límites establecidos para hidrocarburos, monóxido de carbono y óxido de nitrógeno para 1993, son similares a los que cumplen actualmente los vehículos nuevos en el estado de California, el más estricto de la USA:

Por otra parte, una solución al problema de la contaminación provocada en su mayor parte por los vehículos a gasolina es el empleo de gasolinas con compuestos oxigenados con el Metil Terbutil Eter (MTBE).

En el Decreto del Ejecutivo Federal publicado el día 14 de Febrero de 1986, se dieron a conocer 21 medidas cuya aplicación mejoraría la calidad ambiental de la ciudad de México.

Una de estas medidas se refirió a proporcionar a la Zona Metropolitana una gasolina que contuviera menos plomo.

Como consecuencia de las disposiciones federales se distribuyeron en toda la República Mexicana a partir de Junio de 1986, las nuevas gasolinas las cuales eran la NOVA PLUS con menos plomo y la EXTRA PLUS sin plomo, ambas contenían un nuevo aditivo detergente.

Posteriormente se programó la introducción de la gasolina MAGNA SIN la cual posee un contenido de plomo inferior a los 0.1 gr/gal y registra un índice de octano de 92.

PEMEX ha provisto una mayor demanda en el futuro, de modo que ya planea la instalación de algunas plantas reformadoras y de compuestos oxigenados.

Se estima que para 1994, el 49% de la gasolina consumida en el D.F. carezca de plomo por estas razones, el 20 de Noviembre de 1989 PEMEX introdujo gasolinas adicionadas con MTBE (Metil Terbutil Eter) compuestos que compensan el déficit de oxígeno y por ende eficientiza la combustión y eleva el índice de octano.

Con la introducción de las nuevas gasolinas, las agrupaciones ecológicas tales como SEDESOL firmaron convenios con las industrias automotrices para incluir en sus nuevos modelos de automóviles,

equipos contaminantes, el principal equipo que se inovo en la lucha contra la contaminación fue el uso del convertidor catalítico o catalizador de tres vías, denominado así porque es capaz de reducir las tres materias nocivas ecenciales de los gases de escape de los motores:

- Monóxido de carbono (CO)
- Hidrocarburo (HC)
- Óxido de nitrógeno (NOx)

En los primeros días del transporte automovilístico, la gasolina era una mezcla relativamente simple de fracciones de petróleo, derivados de crudos sometidos a destilación directa y pirólisis. En contraste, el combustible moderno es una mezcla compleja de combinación derivadas de integración catalítica, alquilación reforma catalítica, polimerizaciones, somerizaciones e hidrolisis, más pequeñas cantidades de aditivos destinados a mejorar aun más la eficiencia total de la confiabilidad del motor de combustión interna.

Las gasolinas contemporaneas ahora no solo deben estar bien tratadas sino tambien deben de ser limpias.

Así mismo la MAGNA SIN, lleva también un nuevo aditivo que tiene dos propiedades genericas fundamentales, es detergente y es dispersante y ademas mantiene limpio el motor.

La nueva gasolina tiene mayor proporsión en componentes más finos y menos reactivos fotoquímicos; esto es, porque como se sabe, uno de los problemas típicos de la atmosfera de la ciudad de México es la formación del ozono por medio de la luz solar.

La MAGNA SIN, es de uso obligatorio para los automoviles modelo 91 y más reciente que vienen equipodos con convertidor catalítico siendo demas octativo para los automoviles modelo 1986 - 1990 e inconveniente para los automoviles anteriores a 1986, requieren gasolina con plomo y deberan continuar usando gasolina NOVA.

V.2.- CARACTERISTICAS DE LA CIUDAD DE MEXICO

La ciudad de México y el área Metropolitana una de las más altas concentraciones de personas e industrias causa un severo problema relacionado a la contaminación ambiental.

Las características más sobresalientes de una gran ciudad como la de México son las siguientes:

- Existen más de 20 millones de habitantes (superior al 25% del total del país).
- Existen aproximadamente 3.5 millones de vehiculos, lo cual existe un alto grado de contaminación por la combustión.
- Existen más de 30,000 industrias, centros comerciales y establecimientos de servicio, algunas de estas no tienen unidades de emisiones de control, y programas de mantenimiento apropiado.
- Además, se encuentra ubicado en un valle cerrado de 2,200 mts. sobre el nivel del mar y con alto índice de reforestación.

El alto contenido de plomo en las gasolinas y sulfuros en el diesel y combustible. Además, la característica de las unidades de automoviles e industrias así como también las condiciones meteorológicas, geográficas y sociales que prevalecen en el área metropolitana exceden los límites máximos de Contaminación Estandar Internacional así como lo muestra la tabla 1:

V.3.- PROGRAMA DE SOLUCIONES

El Gobierno Mexicano y el pueblo como un todo estan seriamente consientes del problema de la contaminación y han tomado acciones especificas en el pasado.

Sin embargo, la crisis Nacional Economica ha obligado a adoptar un programa de estabilización para detener la inflación, restringiendo los fondos para atacar el problema de la contaminación.

En el marco de este plan, otro programa integral contra la contaminación atmosferica en la ciudad de México y area metropolitana fué establecido en Septiembre de 1989.

El objetivo era establecer un grupo de acciones sistematicas a corto, mediano y largo plazo.

V.3.1.- INSTITUCIONES INVOLUCRADAS

Para cumplir el objetivo anterior, se involucraron a las siguientes instituciones:

SEDESOL

Dpartamento del Distrito Federal

Gobierno del Estado de México

PEMEX

Las Organizaciones Sciales, el sector publico y la población en general han podido contribuir activamente.

Un esquema de la distribución de atribuciones que son relevantes para la gestión de la calidad del aire en la ciudad de México, de acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecologico y la Protección Ambiental (LGEEPA) son las siguientes:

SEDESOL	Formular los criterios ecologicos generales y expedir las normas tecnicas ecologicas.
	Determinar los métodos y el equipamiento de control en los nuevos vehiculos automotores.
	Fomentar y, en su caso, requerir el uso de métodos y equipos que reduscan la generación de contaminantes a la atmósfera y promover la instalación de industrias que utilicen tecnologías y combustibles "limpios".
	Establecer los procedimientos de los centros de verificación de vehiculos de transporte publico federal.
	Promover la incorporación de criterios de uso de suelo en los programas de desarrollo urbano.

Fortalecer la conciencia ecologica y promover la incorporación de contenidos ecologicos en los programas escolares

Dictaminar sobre el otorgamiento de estímulos fiscales.

Promover el desarrollo de planes de estudio para la formación de especialistas.

Promover el desarrollo de investigación científica y tecnológica.

Promover los contenidos ecologicos en las comisiones mixtas de seguridad y la capacitación en prevención y control de la contaminación en los centros de trabajo.

Explicar manuales que cuadyuven al cumplimiento de los ordenamientos legales y vigilar la observancia de las normas tecnicas y los procedimientos de verificación.

D.D.F.

Formular criterios ecológicos particulares e incorporarlos en los programas de desarrollo urbano y otros instrumentos aplicables.

Observar las normas técnicas ecológicas y proteger al ambiente en reacción con los efectos derivados de los servicios de acantarillado, limpia, tránsito y transportes locales.

Control de fuentes móviles, servicios y comercios.

Verificación del parque vehicular.

Medidas de transito, vialidad y limitación de la circulación de vehículos.

Operar la red regional de laboratorios de análisis.

Participar en los diferentes programas especiales establecidos por la federación y vigilar la observancia de las declaratorias expedidas por el ejecutivo federal.

Inspeccionar, vigilar e imponer sanciones en los asuntos de su competencia.

Expedir normas y reglamentos aplicables en los terminos de su jurisdicción.

GOBIERNO DEL
ESTADO DE MEXICO

Formular la politica y criterios ecológicos particulares.

Prevenir y controlar la contaminación generada por fuentes de jurisdicción estatal (fuentes moviles, servicios y comercio).

Observar las normas técnicas ecológicas y proteger al ambiente en relación con la prestación de servicios públicos.

7. Instalación de una nueva planta recuperadora de azufre en la refinería "18 de Marzo".

NOTA: La medida 9 de corto plazo y las 3 últimas medidas se encuentran descartadas por el cierre de la refinería "18 de Marzo".

A continuación se mencionará la justificación y los beneficios ecológicos de cada una de estas medidas:

ELABORACION DE GASOLINA DE CALIDAD ECOLOGICA INTERNACIONAL

A).- TERMINACION DE LA CONSTRUCCION DE PLANTAS DE REFORMACION DE NAFTAS EN LAS REFINERIAS DE TULA, HGO. Y SALINA CRUZ, OAX.

JUSTIFICACIÓN

Las naftas de alto octano son una característica principal de la gasolina sin plomo, actualmente en ambas refinerías se está en la etapa de construcción de plantas de reformación de naftas, con esta medida se estará en posibilidad de obtener productos de alta calidad que se puedan comparar con los elaborados en cualquier país, y al mismo tiempo estar preparados para satisfacer un incremento en la demanda de los mismos.

Estas plantas se encuentran terminadas en su etapa de ingeniería y con la adquisición de material en un porcentaje elevado.

B).- CONVERSION DE PLANTAS REFORMADORAS DE NAFTAS A REGENERACION CONTINUA.

JUSTIFICACION

Existe la necesidad de disponer a corto plazo de gasolina de alto octano con calidad internacional, a fin de satisfacer con oportunidad los requerimientos de motores más eficientes, con lo que se busca reducir el impacto ecológico y ahorrar energía.

C).- AMPLIACION DE LA PLANTA REFORMADORA DE NAFTAS DE LA REFINERIA MADERO Y SU CONVERSION A REGENERACION CONTINUA.

JUSTIFICACION

Dentro del proyecto, se requiere modificar la planta reformadora de naftas de la refinería de Ciudad Madero, ampliando su capacidad y efectuando su conversión a regeneración continua.

Se estima incrementar la cantidad y calidad de las gasolinas.

D).- CONSTRUCCION PLANTAS DE ISOMERIZACION.

PENTANOS

JUSTIFICACION

El pentano normal tiene un bajo índice de octano en comparación al isopentano, por lo que son posibles de isomerizar los 15 MBD de pentanos normales disponibles y así aumentar el índice de octano de las corrientes de mezclas de pentanos.

Existe en los centros de trabajo de Cangrejera, Ver. y Minatitlán, Ver., una corriente con mezcla de pentanos: normal o iso, al 50% volumen cada una de 30 MBD.

Se programa la instalación de una planta con una capacidad de 15 MBD para isomerizar pentano normal.

HEXANOS

JUSTIFICACION

El hexano normal puede ser isomerizado para aumentar su índice de octano, además de que no se recomienda su alimentación a las unidades BTX. Este proceso aumentará la disponibilidad de octanos para el "pool" de gasolina nacional.

Se programa la instalación de dos plantas con capacidad de 10 MBD cada una para isomerizar hexano normal en Minatitlán, Ver. y Cadereyta, N.L.

E).- CONSTRUCCION Y AMPLIACION DE PLANTAS DE HIDRODESULFURACION DE NAFTAS EN TULA, HGO. Y EN SALINA CRUZ, OAX.

JUSTIFICACION

En ambas refinerías se tiene un proyecto de ejecución una ampliación de su capacidad de proceso.

Dentro del esquema de refinación con que cuentan dichos centros de trabajo, se tiene contemplado la obtención de gasolina de alta calidad equiparable a la de cualquier país. Como una etapa intermedia para purificar las gasolinas, se requiere la construcción de plantas hidrosulfuradoras que nos permitan suministrar las cargas correspondientes a las siguientes etapas del proceso para obtención de gasolina de alto octano.

A la fecha, estas plantas tienen un avance de ingeniería de 89% y un porcentaje moderado en la adquisición de materiales.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Esta medida facilitará la incorporación de la mejor tecnología automotriz disponible para el control de emisiones y ahorro energético.

Considerando un 4% de crecimiento en el volumen de la demanda de combustible, correspondiente al incremento del parque vehicular en circulación para el año 1994 en la Zona Metropolitana del Valle de

México, si se toma en cuenta la mejor calidad de combustible y que los vehículos nuevos cuentan con convertidores catalíticos, se esperan las siguientes reducciones en la emisión de contaminantes:

	% CON RESPECTO A LAS EMISIONES PRODUCIDAS POR VEHICULOS A GASOLINA	% CON RELACION AL TOTAL DE LA ZMVM
MONOXIDO DE CARBONO	2.6	2.6
HIDROCARBUROS	1.8	1.2
OXIDO DE NITROGENO	1.6	1.0

SUMINISTRO DE GASOLINA SIN PLOMO PARA LOS VEHICULOS MODELO 1991

JUSTIFICACION

A partir de Junio de 1988 las ventas de gasolina sin plomo se incrementaron hasta lograr un 5% del consumo del mercado nacional. Para Mayo de 1989, la demanda ha logrado que la penetración en el mercado de este tipo de combustibles se haya incrementado hasta un 9%. Actualmente se realiza un programa para garantizar el abasto en calidad y cantidad, tanto para la Zona Metropolitana del Valle de México como a nivel nacional.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Depende del volumen de consumo de gasolina, sin embargo, considerando un crecimiento del 4% del parque vehicular de la Zona Metropolitana del Valle de México, equivalen a 100,000 automóviles a gasolina, que consumirían aproximadamente 30,000 BPD de este energético sin plomo, se obtendría fundamentalmente una reducción del 23% del total del plomo emitido a la atmósfera. Además se obtendrían reducciones del 1.2% de hidrocarburos, 2.6% en CO y 1.0% en NOx del total de estos compuestos emitidos en la Zona Metropolitana del Valle de México, en forma similar a las medidas anteriores.

SUSTITUCION DE COMBUSTOLIO POR GAS NATURAL EN TERMOELECTRICAS DE LA COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD DE LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MEXICO.

JUSTIFICACION

Esta medida tiene como finalidad sustituir el consumo de 18,000 Bls. diarios de combustólio por 120 MMPCD de gas natural, que sumados a los 70 MMPCD que ya se están suministrando hace un total de 190 MMPCD. De este total 162 MMPCD corresponden a termoeléctricas del valle de México (120 MMPCD para la del Valle de México y 42 MMPCD para lechería), y los 28 MMPCD restantes se destinarán a las a

las industrias que generan mayor cantidad de bioxido de azufre en la Zona Metropolitana del Valle de México, tales como Fábrica de Jabón la Corona, Colgate Palmolive, Cementos Anáhuac, Fábrica de Papel San Rafael, Fundentes y Metales, Cartón y Papel de México, Fibras Sintéticas, Vidriera Oriente, Productos Nutricionales y Procter and Gamble.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Con la sustitución de combustóleos por gas natural, se reducirá la concentración de los siguientes contaminantes:

	% DE REDUCCION EN LA ZMVM
PARTICULAS	1.0
BIOXIDO DE AZUFRE	40.8
OXIDO DE NITROGENO	3.2

MONITOREO DE EMISIONES

JUSTIFICACION

Evaluar la concentración de contaminantes en el perímetro de las instalaciones petroleras, así como considerar la instalación de medidores directos de emisiones a la atmósfera en fuentes fijas de las plantas de PEMEX ubicadas en la Zona Metropolitana del Valle de México.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Se contará con mayor número de equipos para monitorear la calidad del aire en el entorno de las instalaciones petroleras, y de esa manera, disponer de información que permita la aplicación inmediata de medidas para controlar la emisión de contaminantes a la atmósfera.

PROGRAMA DE PRUEBA DE COMBUSTIBLES ALTERNOS, DE COMPUESTOS OXIGENADOS Y DISPOSITIVOS ANTICONTAMINANTES

JUSTIFICACION

Se ha diseñado un programa de pruebas que incluye el empleo de mezclas con gasolinas con Metil-Terbutil-Eter en diferentes proporciones, con el fin de conocer el efecto que producirá esta medida aplicada a escala comercial en las condiciones climatológicas de la Ciudad de México; además se realizarán pruebas en flotilla para comparar las emisiones con el uso de convertidores catalíticos de 3 vías.

El desarrollo de esta prueba está a cargo del Instituto Mexicano del Petróleo, quien cuenta con los apoyos del Departamento del Distrito Federal y de Petróleos Mexicanos..

Los programas de prueba incluyen además de las determinaciones de emisiones en flotilla, la caracterización fisicoquímica de los combustibles, así como la realización de pruebas de durabilidad en motores de banco y la evaluación de los efectos sobre la manejabilidad, rendimiento de combustibles y efectos sobre aceites lubricantes.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Los compuestos oxigenados ofrecen las siguientes ventajas: Mejoran el índice de octano y producen emisiones más limpias.

Se observará la tendencia en otros países sobre el uso de compuestos oxigenados y combustibles alternos.

La información que aportará esta medida permitirá los mayores soportes técnicos para las futuras decisiones que se tomen al respecto.

ACONDICIONAMIENTO PARA RECUPERACION DE VAPORES DE HIDROCARBUROS EN TERMINALES DE RECIBO Y DISTRIBUCION Y EN ESTACIONES DE SERVICIO DEL VALLE DE MEXICO.

JUSTIFICACION

Con la instalación de los accesorios y dispositivos adecuados en las terminales de PEMEX y en las estaciones de servicio, se espera lograr una recuperación de vapores de hidrocarburos del orden del 98%.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Disminución de la contaminación ambiental por hidrocarburos emitidos.

Como parte de esta medida, el sector privado instalará dispositivos y accesorios para la recuperación de vapores de las estaciones de servicio. Con esta acción se estará en posibilidad de cumplir con la norma técnica ecológica que la autoridad emitirá próximamente sobre emisiones evaporativas.

ADICION DE MTBE A LAS GASOLINAS DE LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MEXICO

JUSTIFICACION

Con la adición de MTBE a las gasolinas se mejorará el índice de octano, permitiendo la disminución de compuestos de plomo hasta las cantidades mínimas requeridas para el buen funcionamiento de los motores, así como emisiones de escape más limpias en los vehículos. Esta medida ha sido probada

desde hace varias décadas en otros países y además de contribuir a la disminución de la contaminación, es una alternativa al consumo de hidrocarburos.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

El beneficio esperado por la aplicación de esta medida, es el siguiente:

	% DE REDUCCION DE EMISIONES DE ESCAPE	% DE REDUCCION EN LA ZMVM
HIDROCARBUROS	13	6.7
MONOXIDO DE CARBONO	13	9.6
PLOMO	25	25.0

La aplicación de esta medida está sujeta a los resultados que se obtengan de las pruebas que se realizarán en flotillas de vehículos representativos de la Zona Metropolitana del Valle de México.

SISTEMA DE CONTROL DE CALIDAD DE LOS COMBUSTIBLES

JUSTIFICACION

Con esta medida se implantará un programa de verificación permanente de los nuevos combustibles en las diferentes etapas de distribución, con objeto de certificar su calidad y garantizar el cumplimiento de las especificaciones que dictan las normas. El programa incluye la instalación de 20 laboratorios distribuidos estratégicamente en todo el país, donde se verificarán las gasolinas de uso automotriz, el diesel y el combustóleo, tanto en los centros de embarque, como en las Agencias de Ventas y Estaciones de Servicios.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Este sistema de control nos permitirá asegurar que la calidad de los combustibles producidos llegue sin alteraciones al consumidor final y en consecuencia se obtendrá la máxima confiabilidad en la medición de contaminantes.

PROYECTOS DE INVESTIGACION CON INSTITUCIONES EXTRANJERAS

JUSTIFICACION

Esta medida incluye 3 proyectos de investigación, dos de ellos corresponden a la SEDESOL y se realizarán en cooperación con Francia y Alemania y, el otro proyecto lo realizará Petroleos Mexicanos bajo la coordinación del I.M.P. con la colaboración de los laboratorios de los Alamos USA.

Estos proyectos permitirán obtener un mayor conocimiento del inventario y del comportamiento de los contaminantes en la atmósfera de la Zona Metropolitana del Valle de México. además de poder efectuar simulaciones con base en modelos matemáticos que permitirán pronosticar los efectos de diversas medidas.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Profundizar en el conocimiento, investigación y evaluación del estado actual de la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México, con el propósito de contribuir a definir las estrategias para el combate a la contaminación en el mediano y largo plazo.

SUSTITUCION DE GASOLINA EN 45,000 VEHICULOS FLOTILLEROS POR 15,000 BPD DE GAS LP

JUSTIFICACION

Con esta medida se abastecerá de gas LP a vehículos de intenso recorrido, tanto de la industria privada como de dependencias oficiales. Para garantizar el suministro se requiere terminar el gasoducto Cactus-Venta de Carpio.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

En comparación con la gasolina, el uso del gas licuado haría posible obtener importantes porcentajes de reducción de contaminantes en las emisiones de escape y total de la Zona Metropolitana del Valle de México, tal como se menciona a continuación:

	% DE REDUCCION EN EMISIONES DE ESCAPE	% DE REDUCCION EN ZMVM
MONOXIDO DE CARBONO	75	4.9
HIDROCARBUROS	50	0.3
OXIDOS DE NITROGENO	NO PONDERADOS	NO PONDERADOS
PLOMO	100	13.7

ELABORACION DE COMBUSTOLEO DE CALIDAD ECOLOGICA INTERNACIONAL

JUSTIFICACION

Para reducir el contenido de azufre y de metales en el combustóleo, es necesario someterlo a un proceso de hidrodesulfuración; con ello se mejorará su combustión y se reducirá la emisión de contaminantes a la atmósfera.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Esta medida influye indirectamente en la disminución de los índices de contaminación, principalmente en relación a las emisiones de bióxido de azufre y partículas.

Al suministrar este combustóleo a las Centrales Termoeléctricas y otras industrias de la Zona Metropolitana del Valle de México, se aumentará la eficiencia en los procesos de combustión y por consecuencia se abatirán las emisiones a la atmósfera. Además en las Termoeléctricas se reducirá la quema de gas natural y por consiguiente la necesidad de importar este energético, que aunado al uso del sistema de lavado y recuperación de gases de combustión, prácticamente se eliminarán las emisiones de bióxido de azufre y partículas.

AMPLIACION DEL SISTEMA NACIONAL DE ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y DISTRIBUCION

JUSTIFICACION

Con el fin de contar con instalaciones modernas para el almacenamiento, manejo y distribución de combustibles, esta medida aplicable a nivel nacional comprende la ampliación de la capacidad de almacenamiento en 3'200,000 barriles en plantas, la construcción de redes de ductos para transporte de productos petrolíferos y la instalación de sistemas de recuperación de vapores de hidrocarburos en las terminales de distribución.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

Minimizar las emisiones de vapores de hidrocarburos a la atmósfera.

Esta infraestructura de almacenamiento y distribución permitirá satisfacer las demandas futuras en el país.

Los sistemas de recuperación de hidrocarburos se instalarán en las agencias de ventas y terminales de distribución de alta demanda.

CONSTRUCCION DE PLANTAS DE COMPUESTOS OXIGENADOS

1.- PLANTA DE MTBE (Metil-Terbutil-Eter)

JUSTIFICACION

El MTBE es un compuesto que al mezclarse con la gasolina disminuye las emisiones que se producen en los motores de combustión interna. Adicionalmente, permite elevar el índice de octano en la gasolina a la que se mezcla.

Se tiene en proyecto la construcción de una planta para producir 60 MTA de MTBE en el complejo petroquímico Morelos; asimismo, se tiene en programa de construcción las plantas de MTBE en las refinerías de Tula y Salamanca, con una capacidad de 45 MTA cada una de ellas.

2.- PLANTAS DE TAME (Teramil-Metil-Eter)

JUSTIFICACION

El TAME (Teramil-Metil-Eter) al igual que el MTBE tiene la propiedad de abatir la emisión de contaminantes que se generan al quemar la gasolina mezclada con dicho compuesto. Asimismo, aumenta los octanos de la gasolina con la que se mezcla.

Se tiene programada la instalación de una planta para producir 60 MTA de TAME en Salina Cruz y otra de 45 MTA en Cadereyta.

3.- PLANTA DE METANOL

JUSTIFICACION

El metanol es otro de los compuestos oxigenados que adicionado a la gasolina, ha probado ser eficaz en la reducción de la contaminación; comparado con el MTBE y el TAME presenta mayores facilidades para su compra en el mercado mundial. Actualmente nuestro país importa 15 MTA de metanol y se tiene en programa construir una planta con una capacidad de 150 MTA.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

La construcción de las plantas de compuestos oxigenados y metanol, no refleja beneficios ecológicos tangibles; sin embargo, el uso de las mezclas de gasolinas con compuestos oxigenados, ya ha sido probado en otros países, con ventajas tales como mejorar el índice de octano y producir emisiones de escape más limpias, además de que constituyen una opción energética.

ELABORACION DE DIESEL DE CALIDAD ECOLOGICA INTERNACIONAL

JUSTIFICACION

La tendencia en otros países es la de someter los destilados intermedios a una disulfuración para reducir el contenido de azufre a los productos antes de su comercialización, medida que ha dado resultados significativos en la reducción de emisiones a la atmósfera.

Actualmente están en etapa inicial de construcción las plantas hidrodesulfuradoras en las refinerías de Tula Hgo. y Salina Cruz Oax.

BENEFICIOS ECOLOGICOS

La aplicación de esta medida, permitirá mejorar la calidad del combustible que se reflejará en la disminución de compuestos de azufre y partículas en la atmósfera, en la misma proporción en que se reduzca el contenido de azufre en el diesel, considerando un consumo de 25,000 BPD.

La calidad del diesel permitirá la incorporación de tecnología avanzada en motores que utilicen este combustible.

VI. DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA

VI.1. - INTRODUCCION

Durante el mes de Noviembre de 1989 y de acuerdo con la política de disminuir los índices de contaminación del Valle de México, se inició la dosificación del Metil-Terbutil-Eter (MTBE) mezclado a las gasolinas para la zona, en una proporsión de 5%.

Realizada una prueba a una flotilla de 40 vehículos para evaluar el comportamiento del MTBE en gasolinas nacionales, analizando en los gases de escape los principales contaminantes, los resultados obtenidos fueron satisfactorios por lo que PEMEX decidió introducir este compuesto oxigenado en la gasolina Nova Plus a partir del 20 de Noviembre de 1989.

En complemento a las actividades anteriores se llevaron a cabo negociaciones con el gobierno de Japón a fin de recibir financiamiento del gobierno de este país para la instalación de plantas productoras de Metanol, MTBE y TAME, integrantes del llamado Paquete Ecologico de PEMEX, misma que permitirá susutituir importaciones de componentes oxigenados que se adicionan a las gasolinas utilizadas en la Ciudad de México como via para eliminar o disminuir el contenido en la misma del Tetracloruro de Plomo y fugas de divisas por este concepto.

La primera y única planta de MTBE, entró en operación el 19 de Julio de 1991 en Pajaritos Ver. con una capacidad de 43,000 ton/año.

Con el propósito de contribuir al mejoramiento ambiental de la zona Metropolitana del Valle de México se redujo en un 50% el contenido de plomo en la gasolina Nova, se incremento en un 50% la producción nacional la gasolina sin plomo Magna Sin, con respecto a 1990 y se continuo adicionando el compuesto oxigenado MTBE a todas las gasolinas automotrices distribuidas en dicha zona.

El predominio de la gasolina en la estructura de la demanda de productos petrolíferos es clara.

En 1992 se obtubieron aumentos significativos con respecto a 1991, en la producción de los petrolíferos, 66 a 68% de gasolina Magna Sin.

A partir de Diciembre de 1992, se incluyo en la especificación de las gasolinas Nova y Magna Sin la limitación de los aromaticos a 30% máximo en volumen, oleofinas 15%, benceno 2% y la presión de vapor de 8.5 lb/pg² como máximo.

Se redujo la especificación del contenido de plomo en la gasolina Nova Plus para dicha zona, de 0.54 ml de TEP/gal a 0.30 ml de TEP/gal como máximo a partir de Septiembre de 1992.

Así mismo, se incrementó paulatinamente la distribución de la gasolina sin plomo Magna Sin, el incremento observado fue de 20,775.8 m³ en 1991 y 55,070.3 m³ en 1992.

La producción de gasolina magna-sin para 1993 fue de 92mil barriles por día, que refleja un significativo crecimiento.

VI.2.- ANALISIS DE LA DEMANDA NACIONAL DE LAS GASOLINAS

VI.2.1.- COMPORTAMIENTO HISTORICO DE LAS GASOLINAS

VI.2.2.- DEMANDA FUTURA DE LAS GASOLINAS

G A S O L I N A S

(M³)

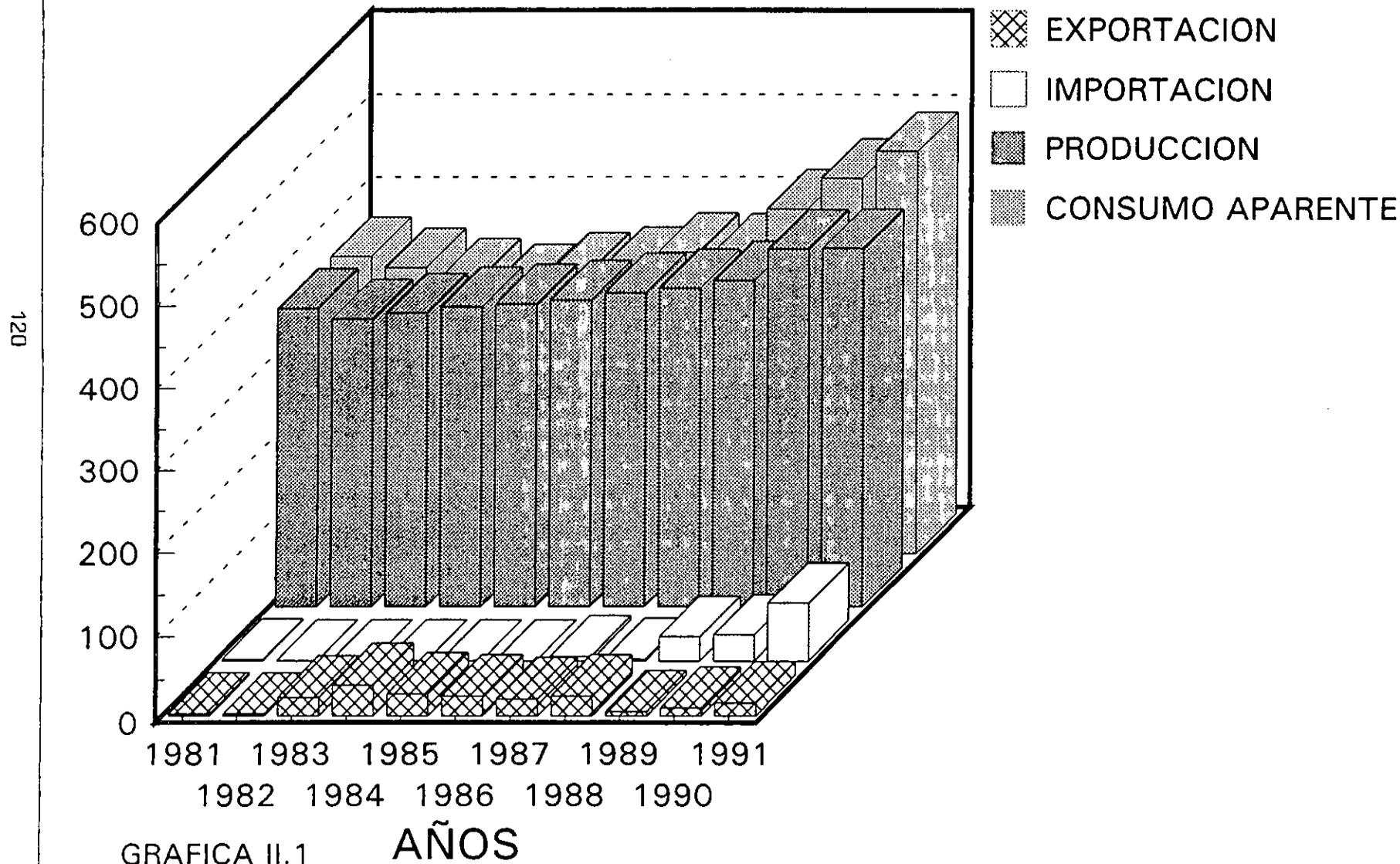
TABLA 1

AÑO	PRODUCCION		VENTAS INTERNAS		IMPORTACION	EXPORTACION	DEMANDA
	EXTRA/MAGNA	NOVA	EXTRA/MAGNA	NOVA			
1983	327900.3	20101212.5	313354.5	17913434.0	7259.3	125694.0	19129478.1
1984	262426.0	20646240.3	237917.3	18406677.3	6168.4	2092558.3	18822276.4
1985	259577.5	20421505.5	278537.4	18354451.5	3702.2	1133310.4	19551474.8
1986	445943.2	20109831.3	452623.2	18696820.3	2263.1	598797.2	19959240.4
1987	655910.5	20693931.8	731160.6	19294515.1	297553.3	668617.3	20978778.3
1988	1252972.6	20534584.4	1697624.5	19320107.4	125452.0	945762.0	20967247.0
1989	1793907.1	20620775.9	2439752.0	20944469.3	6638530.8	22880.6	29030333.2
1990	2502708.5	21937873.6	3058938.7	22642093.9	1776000.6	42772.8	26173809.9
1991	1066940.8	21842446.9	2820041.9	24891639.9	3974699.1	-	28094014.8
1992	1066940.8	19740320.5	5917119.6	22090618.4	3991876.1	-	28282959.8
1993	1066940.8	17342740.0	9076470.3	19376002.1	4432301.8	-	28282959.8

NOTA: APARTIR DE SEPTIEMBRE DE 1990, LA GASOLINA MAGNASIN
SUSTITUYO A LA GASOLINA EXTRA.

COMPORTAMIENTO HISTORICO DE LA GASOLINA

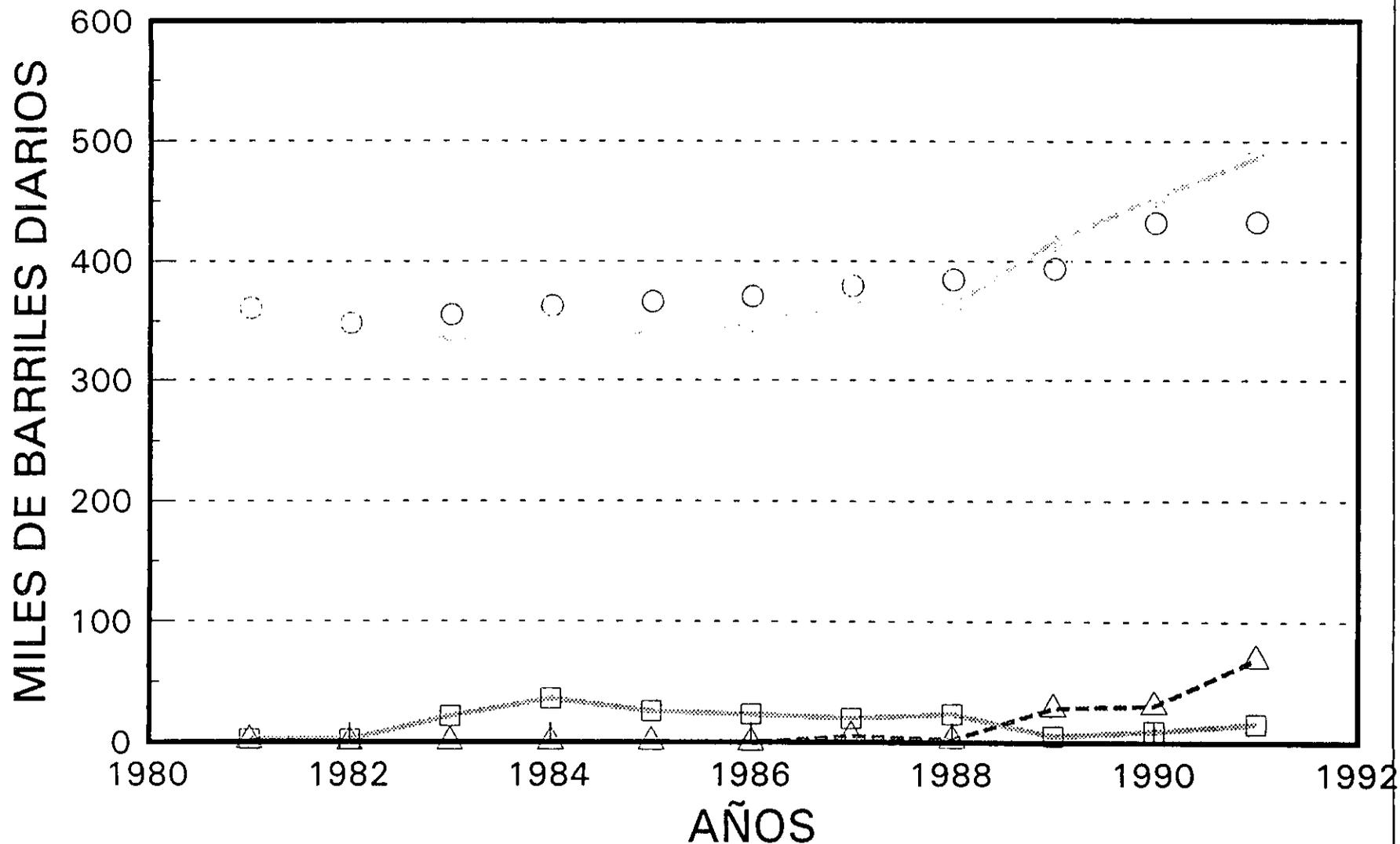
MILES DE BARRILES DIARIOS



GRAFICA II.1

AÑOS

COMPORTAMIENTO HISTORICO DE LA GASOLINA

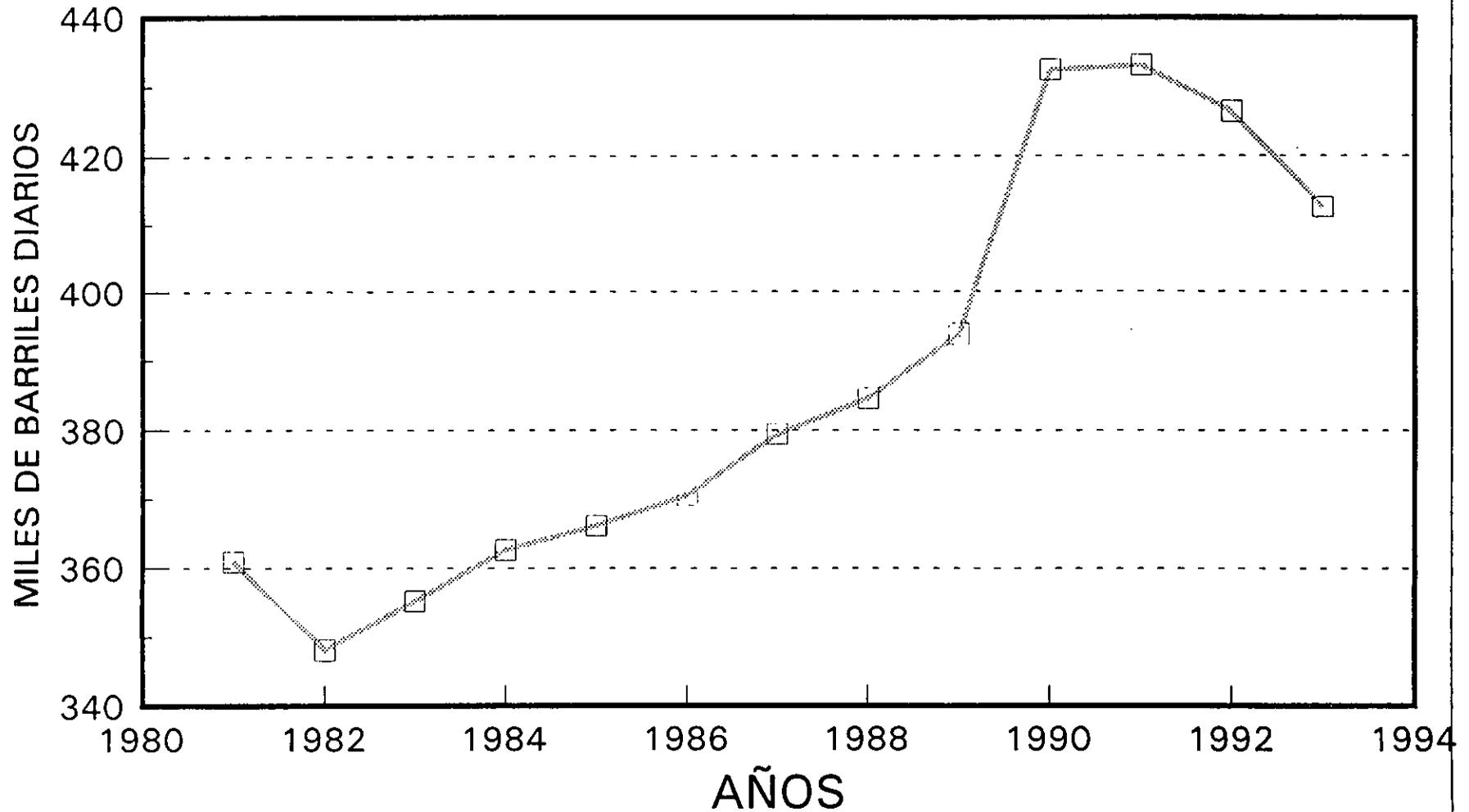


EXPORTACION IMPORTACION PRODUCCION CONSUMO APARENTE

GRAFICA III-2

PRODUCCION DE GASOLINAS

(MILES DE BARRILES DIARIOS)



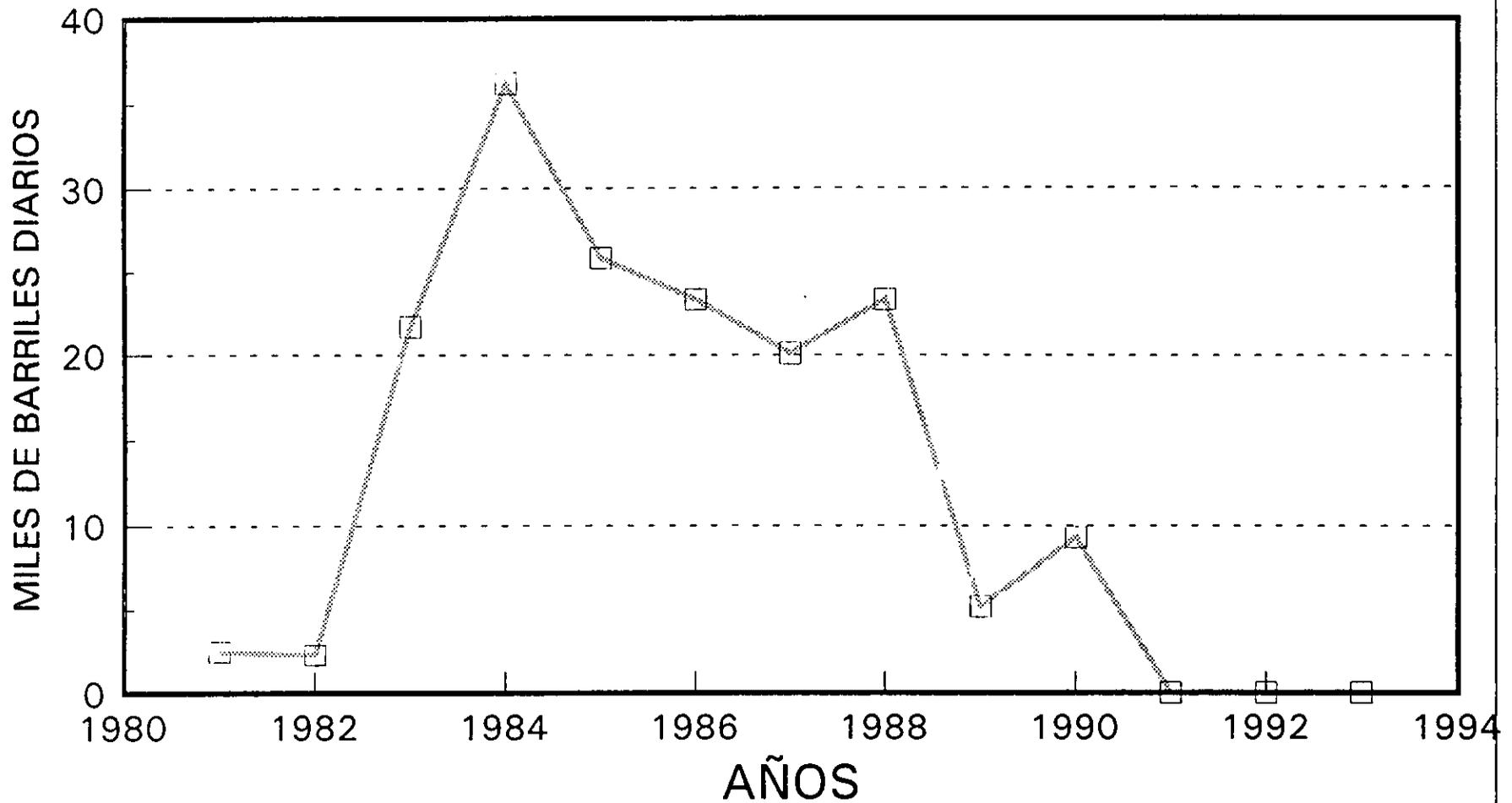
PRODUCCION



GRAFICA II.3

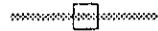
EXPORTACION DE GASOLINAS

(MILES DE BARRILES DIARIOS)



GRAFICA II.4

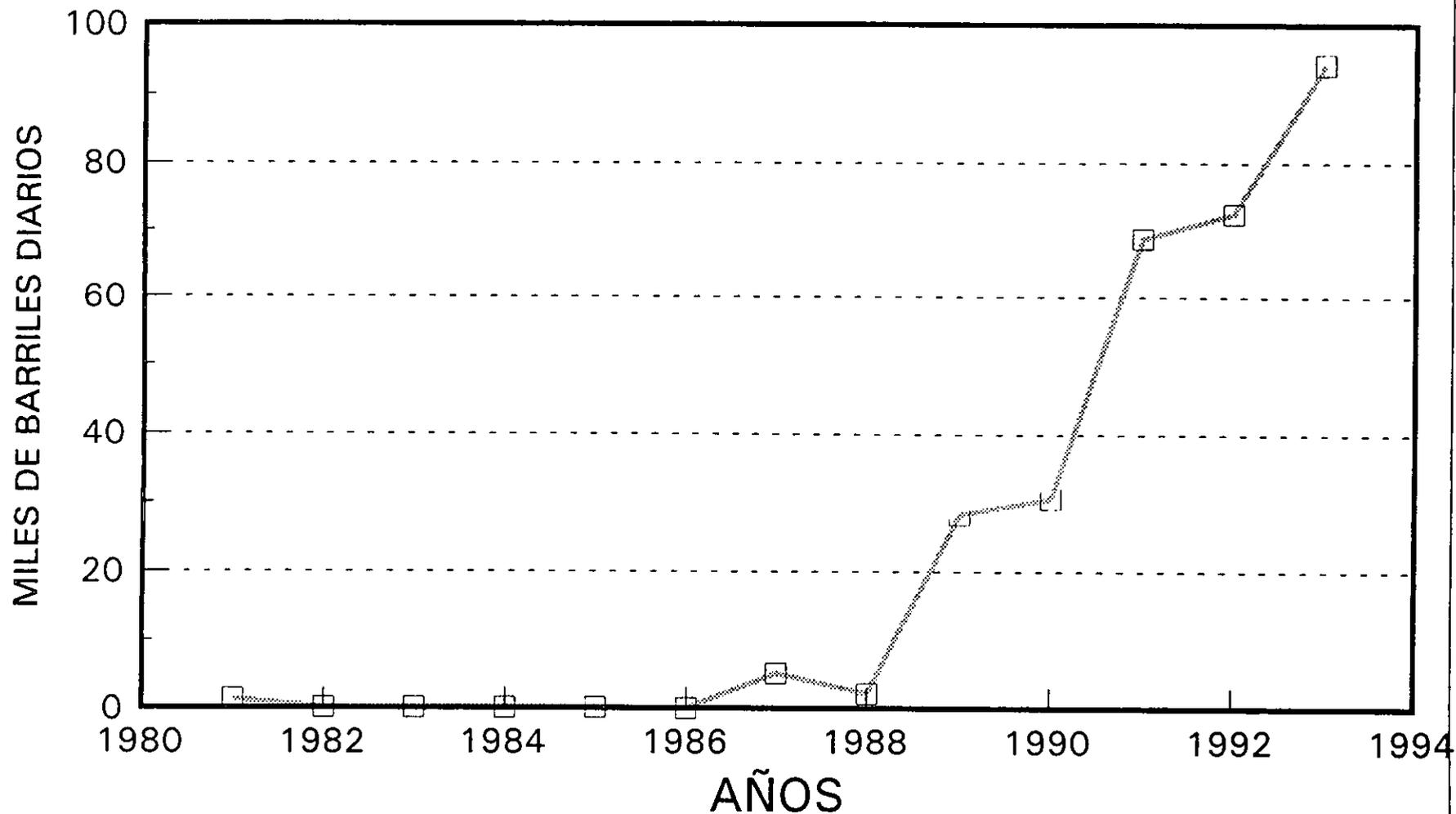
EXPORTACION



INCLUYE PENTANOS Y NAFTAS A EXPORTACION

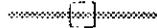
IMPORTACION DE GASOLINAS

(MILES DE BARRILES DIARIOS)



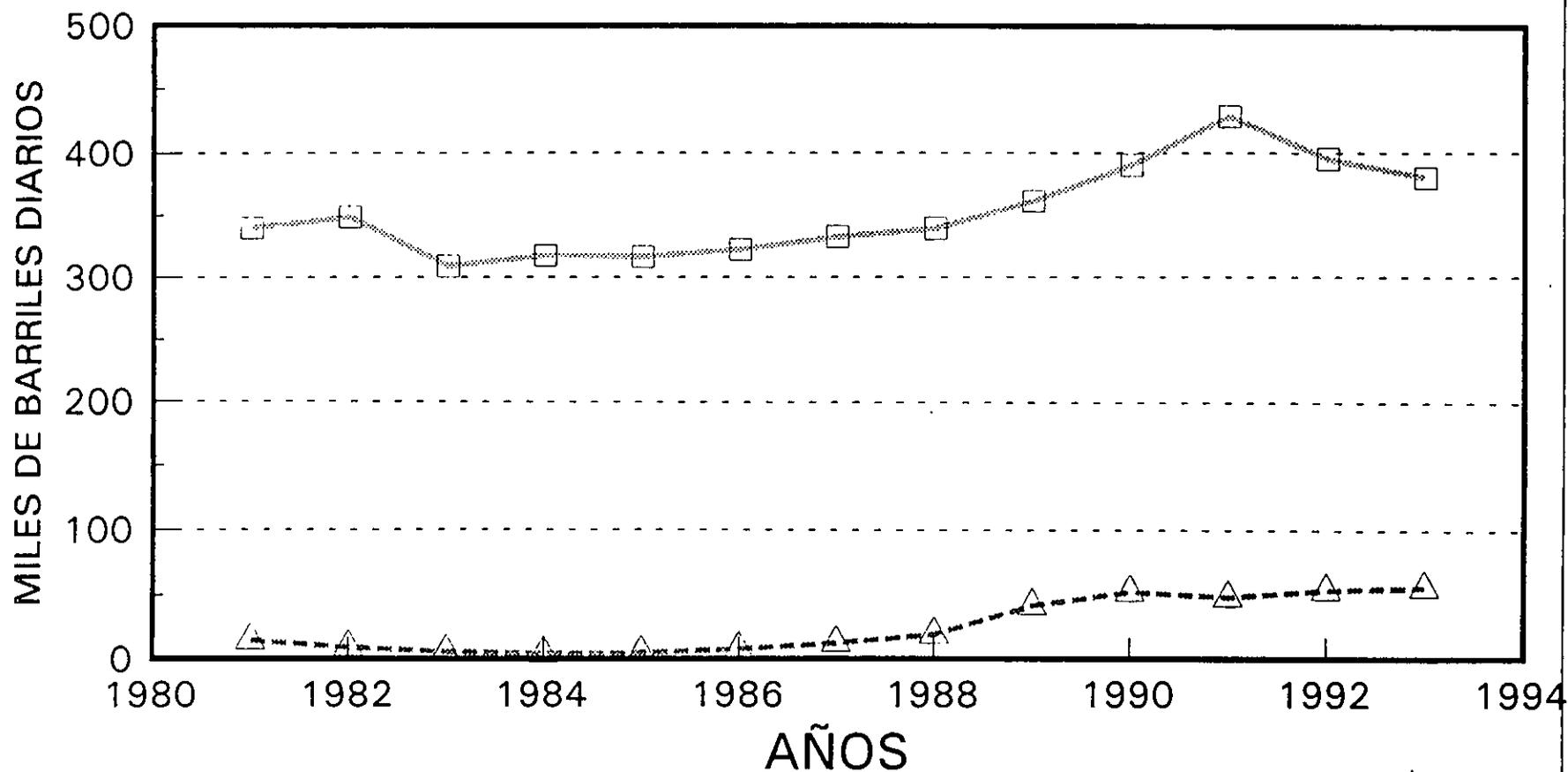
GRAFICA II.5

IMPORTACION



VOLUMEN DE VENTA INTERNA DE GASOLINAS

(MILES DE BARRILES DIARIOS)



NOVA

MAGNASIN

EXTRA

—■—

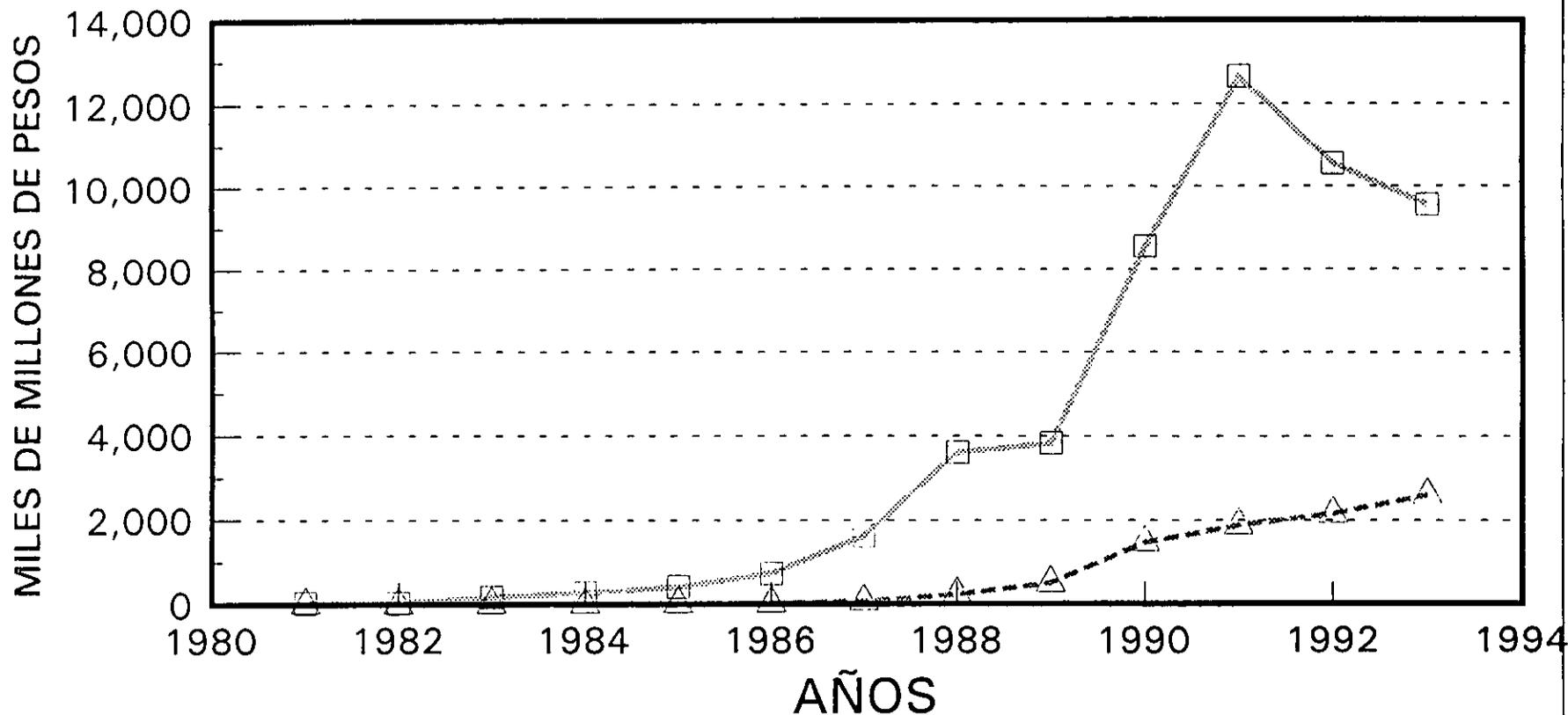
- - -▲- - -

GRAFICA II.6

A PARTIR DE 1990 LA GASOLINA MAGNASIN
SUSTITUYO A LA GASOLINA EXTRA.

VENTA INTERNA DE GASOLINAS

(MILES DE MILLONES DE PESOS)



GRAFICA II.7

A PARTIR DE SEP. DE 1990 LA GASOLINA MAGNASIN
SUSTITUYO A LA GASOLINA EXTRA.
EXCLUYE IEPS E IVA

VOLUMEN DE IMPORTACION DE GASOLINA

DE ALTO OCTANO

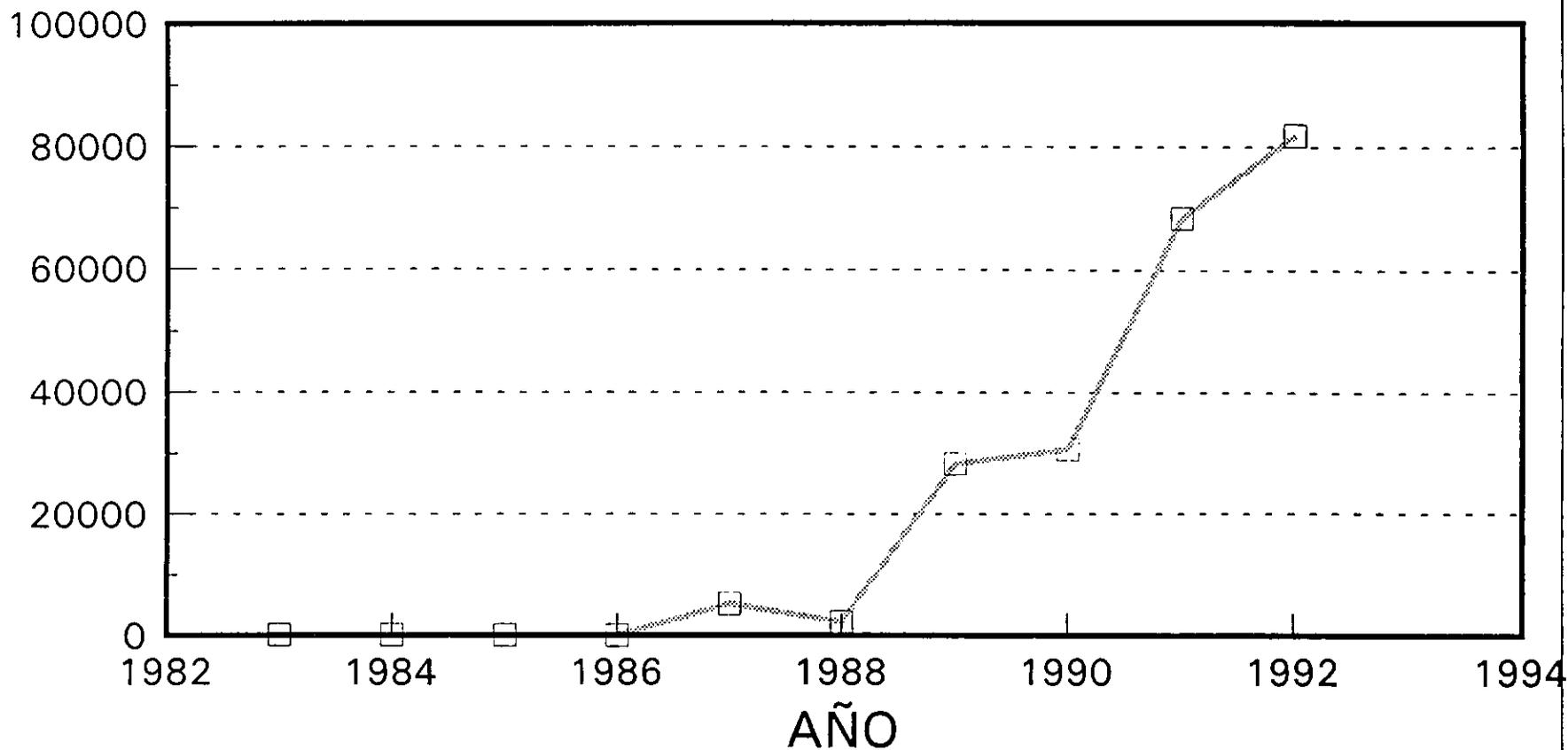
(BD)

TABLA 2.

ANO	IMPORTACION
1983	125.1
1984	106.3
1985	63.8
1986	39.0
1987	5,127.7
1988	2,161.9
1989	28,236.6
1990	30,605.6
1991	68,495.5
1992	81,814.4
1993	119,704.3

VOLUMEN DE IMPORTACION DE GASOLINA DE ALTO OCTANO

BARRILES DIARIOS



IMPORTACION

GRAFICA II.9

DEMANDA DE GASOLINA

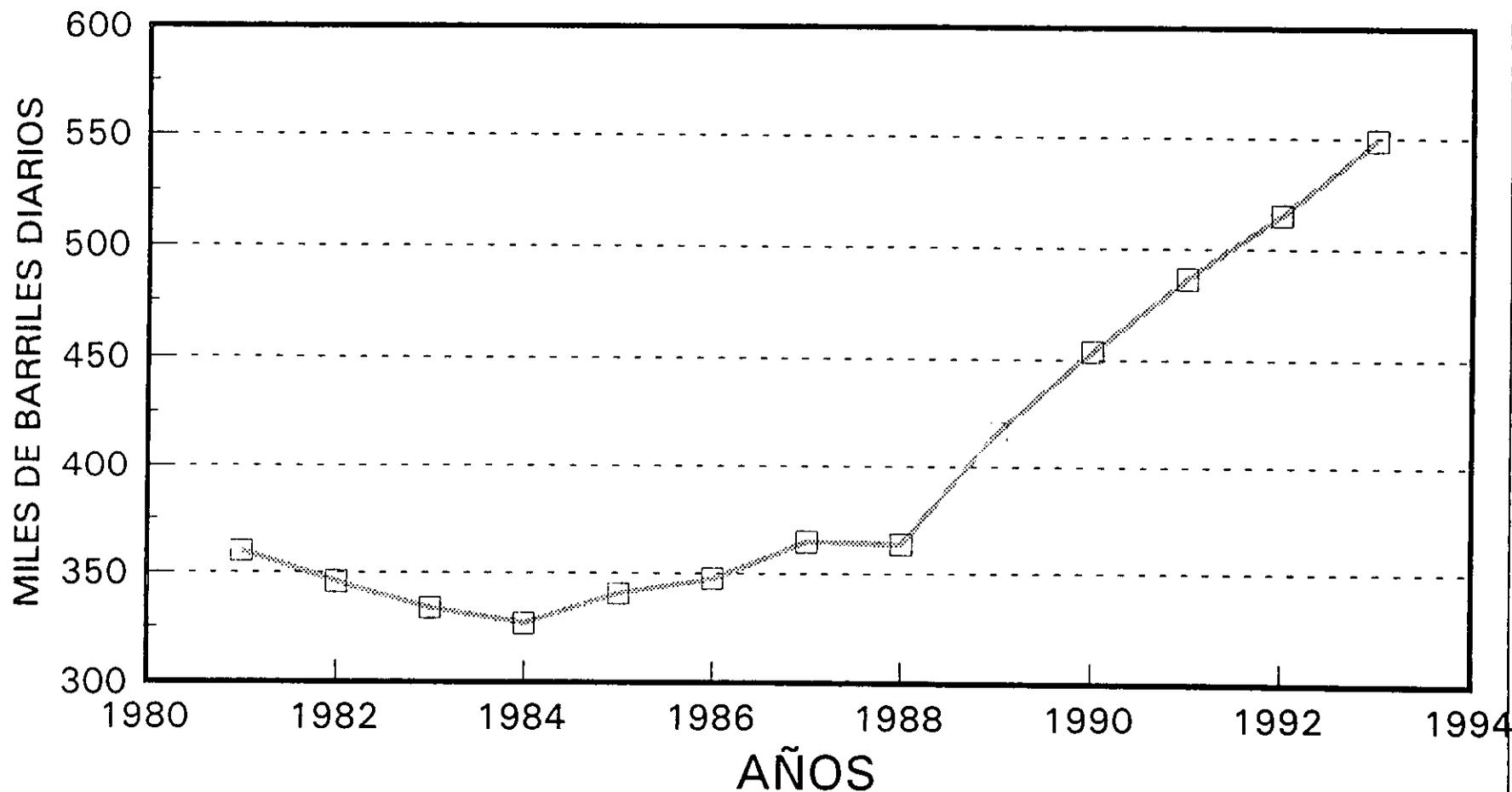
(M³)

TABLA 3

ANO	IMPORTACION
1983	19,129,478
1984	18,822,276.4
1985	19,551,474.8
1986	19,959,240.4
1987	20,978,778.3
1988	20,967,247.0
1989	29,030,333.2
1990	26,173,809.9
1991	22,909,387.7
1992	24,799,137.2
1993	22,841,982.7

DEMANDA DE DE GASOLINA

(MILES DE BARRILES DIARIOS)



CONSUMO APARENTE

GRAFICA II.10



Como se observa en la gráfica (II.11), el consumo de gasolina magna-sin aumenta progresivamente, donde a partir de 1991, el aumento es muy marcado, debido a las exigencias de utilizar convertidores catalíticos, en los modelos a partir de ese año que trajo como consecuencia el aumento en el consumo de dicha gasolina, a pesar del programa Hoy No Circula.

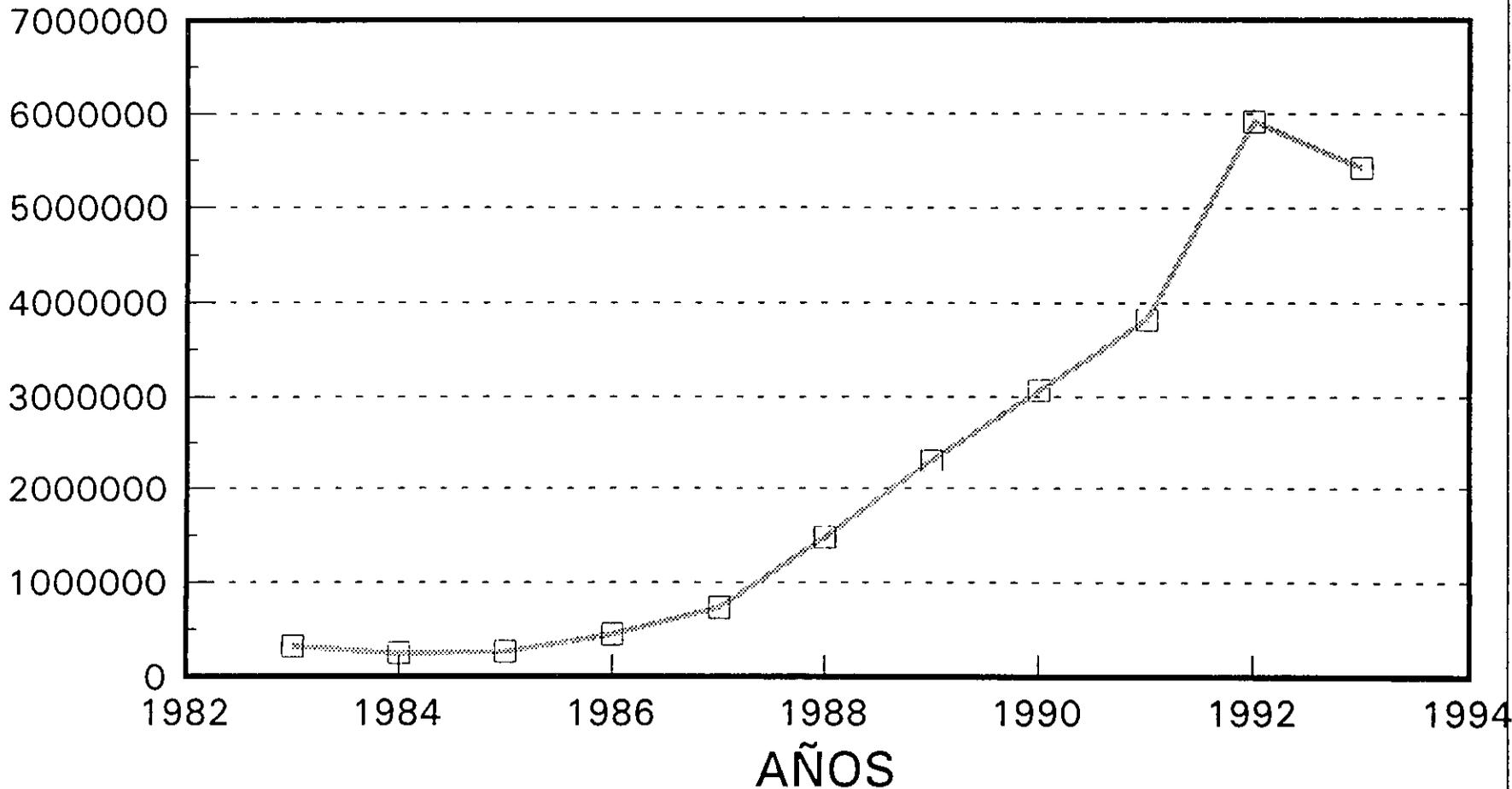
Por el contrario, la gasolina nova mostró una disminución, hasta el año de 1991, por lo antes mencionado y a la aplicación de medidas estrictas de verificación vehicular. La gráfica de consumo histórico de gasolina nova muestra una baja a partir de 1992, pero años atrás muestra una tendencia de aumento.

La proyección futura de la demanda de MTBE, se determinó indirectamente a partir de la proyección de consumo de gasolina magna-sin, la cual se obtuvo correlacionando el parque vehicular histórico con ésta, como lo muestra el apéndice A. El parque vehicular se maneja por modelos, tomados de la fuente: Anuario Mensual de la Industria Automotriz, varios años, ya que la gasolina magna-sin, solo es consumida por los automóviles modelo 1991 en adelante, aunque los modelos 1985 la pueden utilizar.

El desarrollo matemático se muestra en el apéndice A.

CONSUMO DE GASOLINA MAGNASIN

METROS CUBICOS



CONSUMO

GRAFICA II.11

132

El paquete Ecológico consta de un proyecto de 17 plantas las cuales se encuentran en ejecución 15 de estas. (Memorias de labores de PEMEX).

Estas nuevas instalaciones permitirán la producción de gasolinas, diesel y combustibles de calidad ecológica internacional, las cuales contribuirán al abatimiento de la contaminación atmosférica.

Todas las plantas consideradas en el paquete Ecológico se estima que iniciarán en operación a finales de 1994.

De las 17 plantas 5 son para la obtención de compuestos oxigenados, 3 de MTBE y 2 de TAME, existiendo un incremento del 110% en ventas de gasolina sin plomo.

Durante 1992, el precio de la Magna Sin se mantuvo de Enero a Marzo en 1.25 N pesos/lt y apartir de Abril bajo a 1.22 N pesos/lt por su parte la gasolina Nova se mantuvo a 1.10 N pesos/lt.

Debido a una mayor demanda Nacional de Magna Sin fué necesaria la importación de 68 MBD de gasolina de alto octano, incrementandose su transporte por autotank a la frontera norte y por buque tank en los litorales del golfo y pacifico. (ver tabla 2).

Dentro del paquete ecológico se tienen 3 plantas a futuro y una en operación para la producción de MTBE, las cuales se mencionan a continuación:

LOCALIZACION	CAPACIDAD (ton/año)	OBSERVACIONES
Tula Hgo.	90,000	En planeación
Salina Cruz Oax.	45.000	En planeación
Cadereyta	45,000	En planeación
Pajaritos Ver.	40,000	En operación
<hr/>		
TOTAL	220,000 ton/año	

A continuación , se presenta el comportamiento historico del MTBE.

VI.3.- ANALISIS DE LAS DEMANDAS DE MTBE

VI.3.1.- COMPORTAMIENTO HISTORICO DEL MTBE

VI.3.2.- DEMANDA FUTURA DEL MTBE

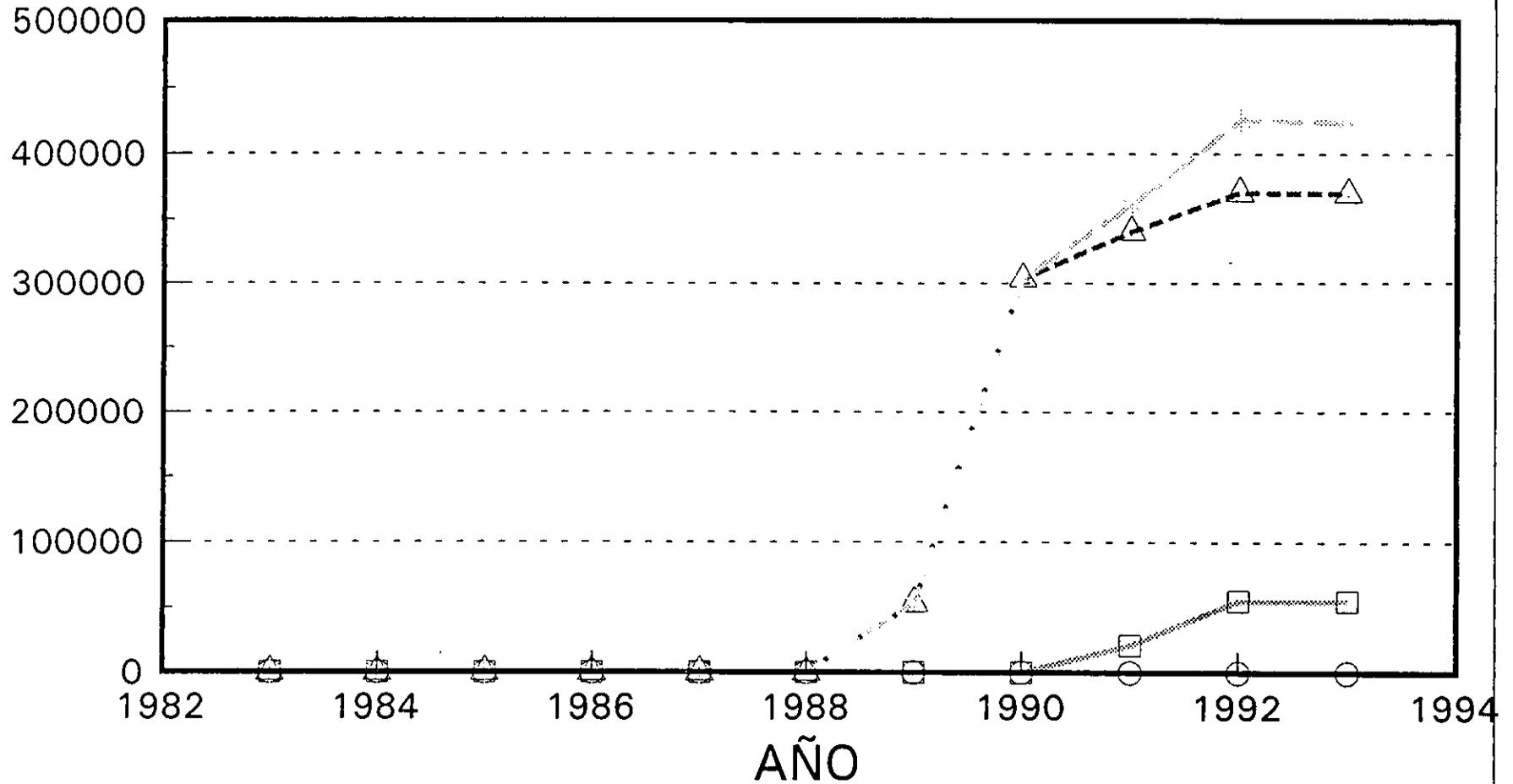
M T B E
(M³)

TABLE 4

ANO	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	DEMANDA
1983	-	-	-	-
1984	-	-	-	-
1985	-	-	-	-
1986	-	-	-	-
1987	-	-	-	-
1988	-	-	-	-
1989	-	53556.7	-	53556.7
1990	-	303675.6	-	303675.6
1991	20775.8	340024.3	-	360800.1
1992	55070.3	370486.2	-	425556.5
1993	55070.3	369736.4	-	424806.7

MTBE

METROS CUBICOS



PRODUCCION IMPORTACION EXPORTACION DEMANDA

GRAFICA II. 14

VOLUMEN DE IMPORTACION DE MTBE

(T O N)

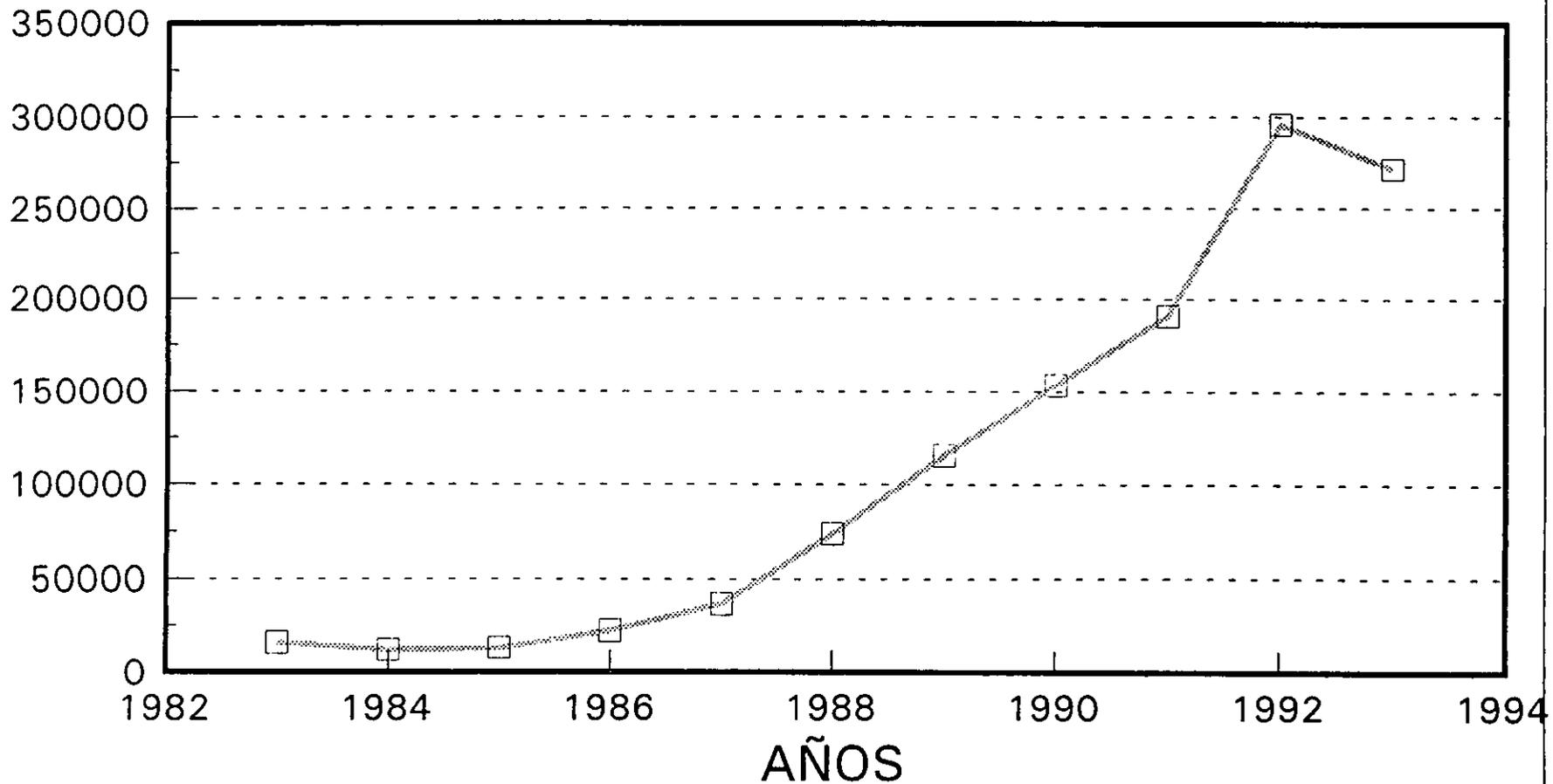
TABLA 5

ANO	IMPORTACION
1983	-
1984	-
1985	-
1986	-
1987	-
1988	-
1989	39,632.0
1990	227,680.0
1991	251,618.0
1992	274,159.8
1993	295,231.7

VOLUMEN DE MTBE CONSUMIDO

A NIVEL NACIONAL

METROS CUBICOS



VOLUMEN CONSUMIDO

GRAFICA II.17

PEMEX a fines de 1994 va ha producir 220,000 ton/año de MTBE (Entrando en operación sus plantas programadas en el paquete ecológico) lo cual si consideramos el volumen de importación de MTBE (ver tabla 4) refleja que en 1993 se tuvo una importación de 275,823.8 ton/año de MTBE. Por lo que existe un déficit de 55,823.8 ton/año que todabia faltaría de cubrir,ésto trabajando las plantas de PEMEX a su capacidad de diseño.

El consumo de MTBE va ha depender de la gasolina Magnasin consumida en el año, tomando en cuenta que existe una proporción de 5% de MTBE en la gasolina , la demanda historica se pede observar en la tabla (5)

Esto da la pauta para promover una planta aproximadamente de 60.000 ton/año para así poder satisfacer la demanda de MTBE, en el mercado nacional, considerando que el problema de la contaminación ambiental se a manifestado , no solo en el valle de México, si no tambien en las principales ciudades de al República Mexicana como Monterrey, Guadalajara, Tijuana, Toluca, ect.por lo que la aplicación de las políticas en control ambiental se han generalizado a nivel nacional y así mismo el consumo de gasolina magna-sin .

BASE PARA EL ANALISIS DE LA DEMANDA A FUTURO DE MTBE.

El análisis histórico se realizó tomando como base 10 años; de 1983 a 1993.

De acuerdo a la tabla (II.48), la producción de MTBE en México, s presenta a partir de 1991, en donde la gasolina Magna sin sustituye a la gasolina Extra, por lo cual se considera que sigue el mismo comportamiento.

En referencia a lo anterior, los modelos de automóviles de 1991 a la fecha, utilizan unicamente la gasolina Magna sin; debido a la adaptación del convertidor catalítico.

Con base en la demanda histórica de la gasolina Magna sin y el consumo resultante de MTBE, se efectuó la proyección a 10 años para determinar la demanda futura de éste producto. Esto en una forma indirecta, ya que el consumo de gasolina magna-sin depende del parque vehicular de modelos que poseen convertidor catalítico.

El método empleado se muestra en el apéndice A.

El consumo de MTBE, de acuerdo a la tabla (6), muestra una tendencia lineal a partir de 1994 al año 2002, por lo que se espera que para el año 2002, un consumo de gasolina magna-sin de $13\ 753\ 815\text{m}^3$ y $687\ 690.7\text{m}^3$ de MTBE, teniendo un déficit a nivel nacional en ese año de $407\ 690.7$ Tn/año de MTBE aún en operación las plantas programadas por PEMEX, según la tendencia de crecimiento del parque vehicular hasta la fecha.

DEMANDA HISTORICA DEL MTBE

TRATAMIENTO DE GASOLINA MAGNASIN

(M³)

TABLA 5

ANO	CONSUMO DE GASOLINA MAGNASIN (M ³)	VOLUMEN DE MTBE CONSUMIDO (M ³)
1983	320,613.8	16,030.7
1984	244,085.7	12,204.3
1985	263,279.7	13,164.0
1986	448,206.3	22,410.3
1987	731,160.6	36,558.0
1988	1,474,286.8	73,714.3
1989	2,307,747.6	115,387.4
1990	3,068,938.7	153,446.9
1991	3,820,041.9	191,002.1
1992	5,917,119.6	295,855.9
1993	5,426,701.3	271,335.1

DEMANDA NACIONAL PROYECTADA DEL MTBE

TRATAMIENTO DE GASOLINA MAGNASIN

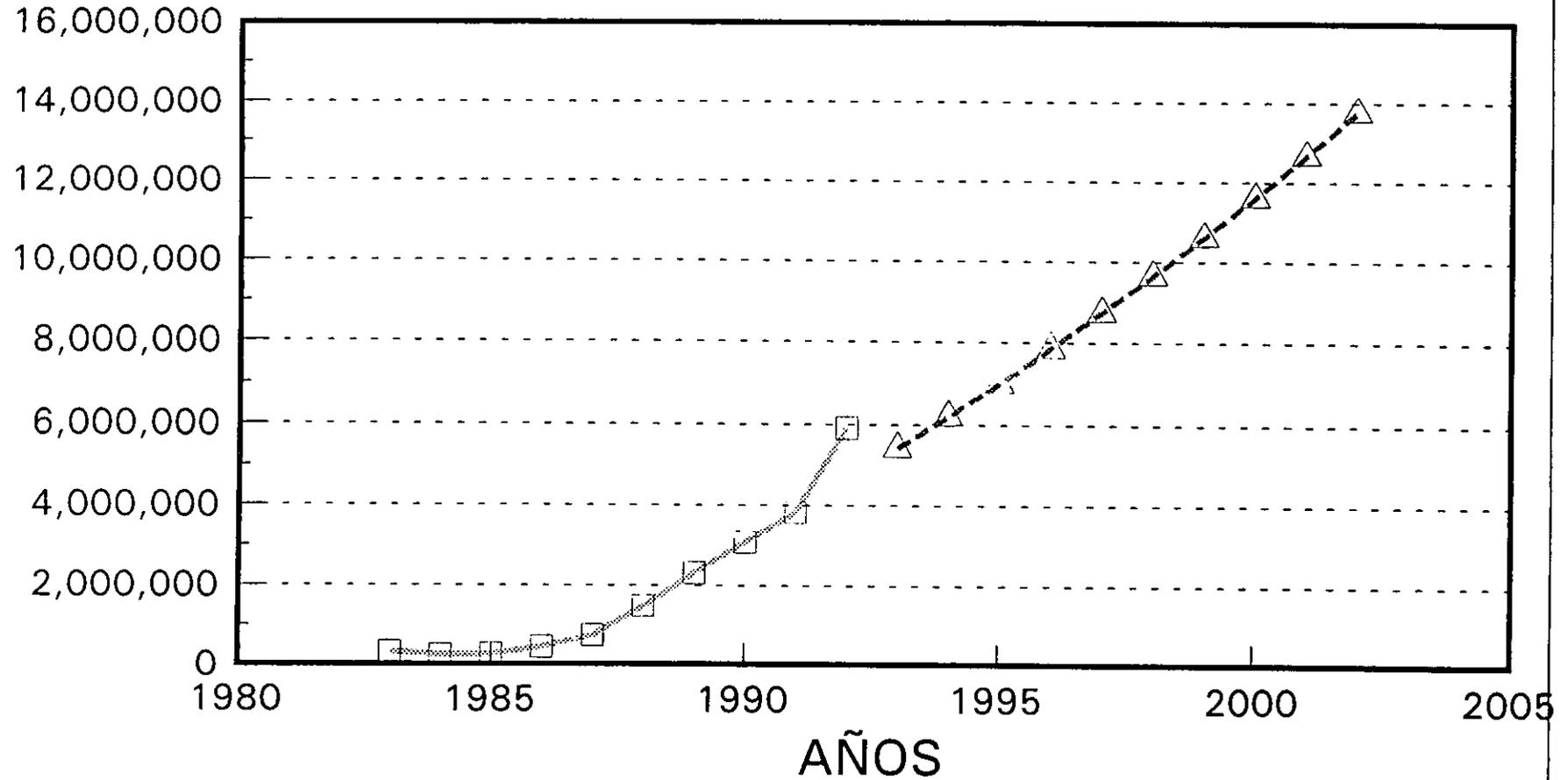
(M³)

TABLA 6

ANO	CONSUMO DE GASOLINA MAGNASIN (M ³)	VOLUMEN DE MTBE CONSUMIDO (M ³)
1993	5,426,701.3	271,335.1
1994	6,196,937.9	309,846.9
1995	7,001,991.1	350,099.5
1996	7,843,434.9	392,171.7
1997	8,722,914.3	436,145.7
1998	9,642,148.5	482,107.4
1999	10,602,934.6	530,146.7
2000	11,607,150.9	580,357.5
2001	12,656,760.4	632,838.0
2002	13,753,815.1	687,690.7

DEMANDA DE MAGNA SIN A NIVEL NACIONAL

DEMANDA



DEMANDA
HISTORICA

DEMANDA
PROYECTADA

GRAFICA II.18

DEMANDA ESTA EN METROS CUBICOS

De acuerdo a las cifras presentadas por el Instituto Nacional de Estadística , Geografía e Informática y el Anuario Estadístico de la Industria Automotriz , el parque vehicular en el D.F. se presenta en la gráfica (II.10) del apéndice A , el cual presenta un crecimiento lineal constante a partir de 1986, para 1993, se tienen 9 473 201 automóviles que utilizan gasolina magna-sin, lo que representa un consumo de aproximadamente $1,860,000\text{m}^3$, correspondiéndole una dosificación de $93,000\text{m}^3$ de MTBE.

Para el año 2002, se espera una demanda de esta gasolina de aproximadamente $4,600,000$ y $230,000\text{m}^3$ de MTBE, que será ampliamente cubierta con la puesta en operación de las plantas de PEMEX.

VI.4.- ANALISIS DE LA DEMANDA DE GASOLINAS OXIGENADAS (MAGNA-SIN)
EN EL AREA METROPOLITANA

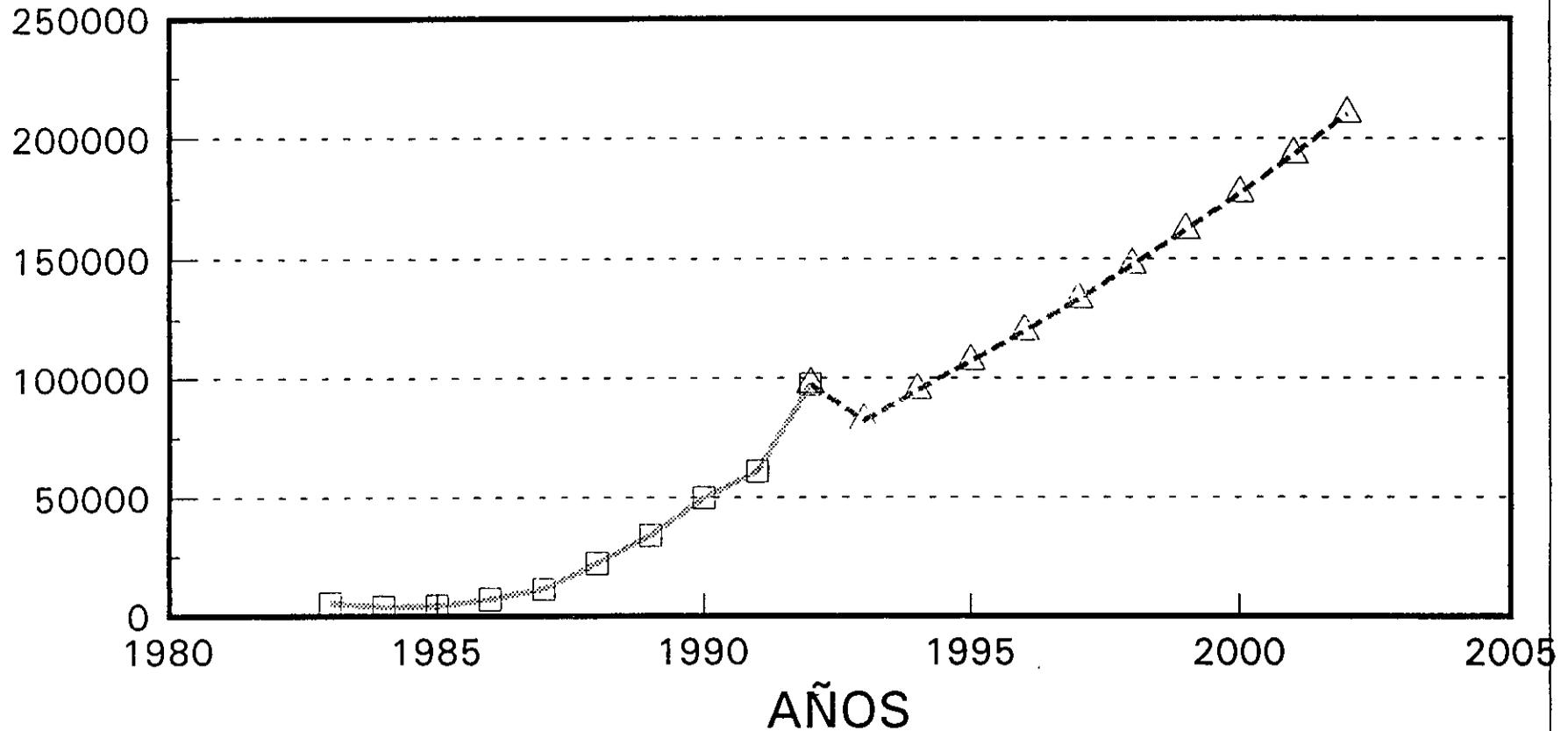
VI.4.1.- DEMANDA HISTORICA

VI.4.2.- DEMANDA FUTURA

)

PROYECCION DE MTBE EN EL AREA METROPOLITANA

METROS CUBICOS



DEMANDA



GRAFICA II.21

La demanda histórica de la gasolina nova, presenta un aumento progresivo hasta 1991, por lo que la tendencia matemática esperada seguirá en aumento, aunque para 1992 se presenta una disminución de 24,891,642.9 m³ para 1991 a 22,090,618.4 m³ para 1992 originando una diferencia de 2,801,024.5 m³, esta disminución da la pauta que para éste año en adelante se presente una tendencia marcada a la baja en el consumo de gasolina nova, debido principalmente a factores ecológicos, de los cuales, las políticas gubernamentales enfocadas al medio ambiente marcan la disminución a futuro de esta gasolina, aunque la proyección matemática muestre lo contrario por no incluir éste factor, aunado en que nos encontramos también en el momento del cambio.

El análisis del presente capítulo, muestra que la demanda de MTBE en el área metropolitana quedará cubierta con la puesta en marcha de las plantas programadas en el paquete ecológico de PEMEX (Memorias de labores de PEMEX varios años), pero a nivel nacional existe un déficit promedio de 65,000 Tn/año de MTBE. Considerando que el problema que atraviesa el Área Metropolitana se extiende a las grandes ciudades de la República Mexicana, los programas y tendencias hacia el control ambiental se están aplicando a dichas ciudades, por lo que el presente proyecto tiene relevancia a nivel nacional.

Además, todo parece indicar que el proceso de sustitución de gasolina por gas LP, en el mercado automotriz se fue agotando en el transcurso del presente año. Este había sido de particular interés durante 1991 a 1992, principalmente en el Valle de México y en el norte del país. Al irse reduciendo el subsidio al gas LP se fue cerrando la diferencial de precios entre ambos combustibles, lo que redujo el incentivo a la conversión de vehículos. Así mismo el escaso desarrollo de estaciones de servicio de gas LP limitó dicha conversión a flotillas de reparto. El mercado está a punto de saturación, por lo que su crecimiento se dará a tasas muy moderadas y la gasolina como carburante automotriz seguirá marcando la pauta en el mercado de los petrolíferos.

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

Para la producción de MTBE es necesario tener como materias primas al metanol e isobutileno.

Con respecto al metanol, esta es una materia prima que en la actualidad su producción es de 253 008.8 m³ en 1992.

No existe importación ni exportación actualmente dado que el volumen de ventas internas es de 217 953.2 m³ en 1992 lo que es menor que la producción, quedando una reserva de 35,055.6 m³ (ver tabla(8)).

Existen actualmente 2 plantas productoras de metanol:

CAPACIDAD NOMINAL Ton/año	UBICACION	AÑO DE OPERACION
21,500	San Martin Texmelucan	1969
150,000	San Martin Texmelucan	1978

Con lo que respecta al paquete ecológico, se encuentra en planeación una planta ubicada en Tula Hgo. con una capacidad de 150,000 Ton/año. Esta planta entra en operación a fines de 1994., con esto el proximo año se tendrá una capacidad nominal de 321,500 ton/año. (Memorias de PEMEX, 1992).

CANTIDAD DE MATERIA PRIMA UTILIZA

TABLA 7

HUBICACION	CAPACIDAD DE LA PLANTA (TON/AÑO)	MATERIAS PRIMAS	
		METANOL TON/AÑO	ISOBUTILENO TON/AÑO
TULA HGO.	90,000	32,727.3	57,272.72
SALINA CRUZ	45,000	16,363.6	28,636.4
CADEREYTA	45,000	16,363.6	28,636.4
PAJARITOS VER.	40,000	14,545.4	25,454.5
PROPUESTA	60,000	21,818.2	38,181.8
T O T A L	280,000	101,818.2	178,181.8

Teniendo la capacidad de la planta se puede calcular la cantidad de materia prima, esto es el metanol y el isobutileno de cada una de las plantas existentes. (ver tabla 5).

Observando la tabla (8) nos damos cuenta que la cantidad de metanol que se requiere con la diferencia de ventas internas con producción, se tiene una reserva de 35 055.6 m³/año.

En la tabla (7) se reporta que se necesitan 102,000 ton/año para así poder cubrir el requerimiento de metanol para la producción de MTBE.

Con la producción actual no se cubriría la demanda necesaria, pero con la producción de la nueva planta en Tula Hgo. si es factible poder cubrir el abastecimiento necesario de esta materia prima.

Con lo que respecta con el isobutileno. Las principales vías de producción proviene de la industria química (craqueo termico y óxido de propileno) o de la industria del refino (craqueo catalítico).

Dentro del análisis de mercado, no lo encontramos como tal sino que se encuentra dentro de los butanos-butenos. (ver tabla 9).

En esta tabla se puede observar que hasta 1991 se empezó a producir isobutileno con una capacidad de 17 878.8 m³ y para 1992 se produjeron 34 577.4 m³.

MATERIAS PRIMAS

M E T A N O L

(M³)

TABLA 8

ANO	PRODUCCION	VOLUMEN DE VENTAS	IMPORTACION	EXPORTACION	DEMANDA
1983	259905.1	176756.0	-	69547.8	190357.3
1984	248857.1	204305.9	-	34762.7	214094.4
1985	242996.2	222633.3	-	-	242996.2
1986	230448.7	222292.0	-	-	230448.7
1987	241337.5	201724.3	-	-	241337.5
1988	253686.4	233697.8	-	-	253686.4
1989	262460.1	239647.2	-	-	262460.1
1990	266111.2	261905.2	-	-	266111.2
1991	269633.3	231807.8	-	-	269633.3
1992	253008.8	217953.2	-	-	253008.8
1993	235012.8	221432.1	-	-	235012.8

B U T A N O S / B U T E N O S

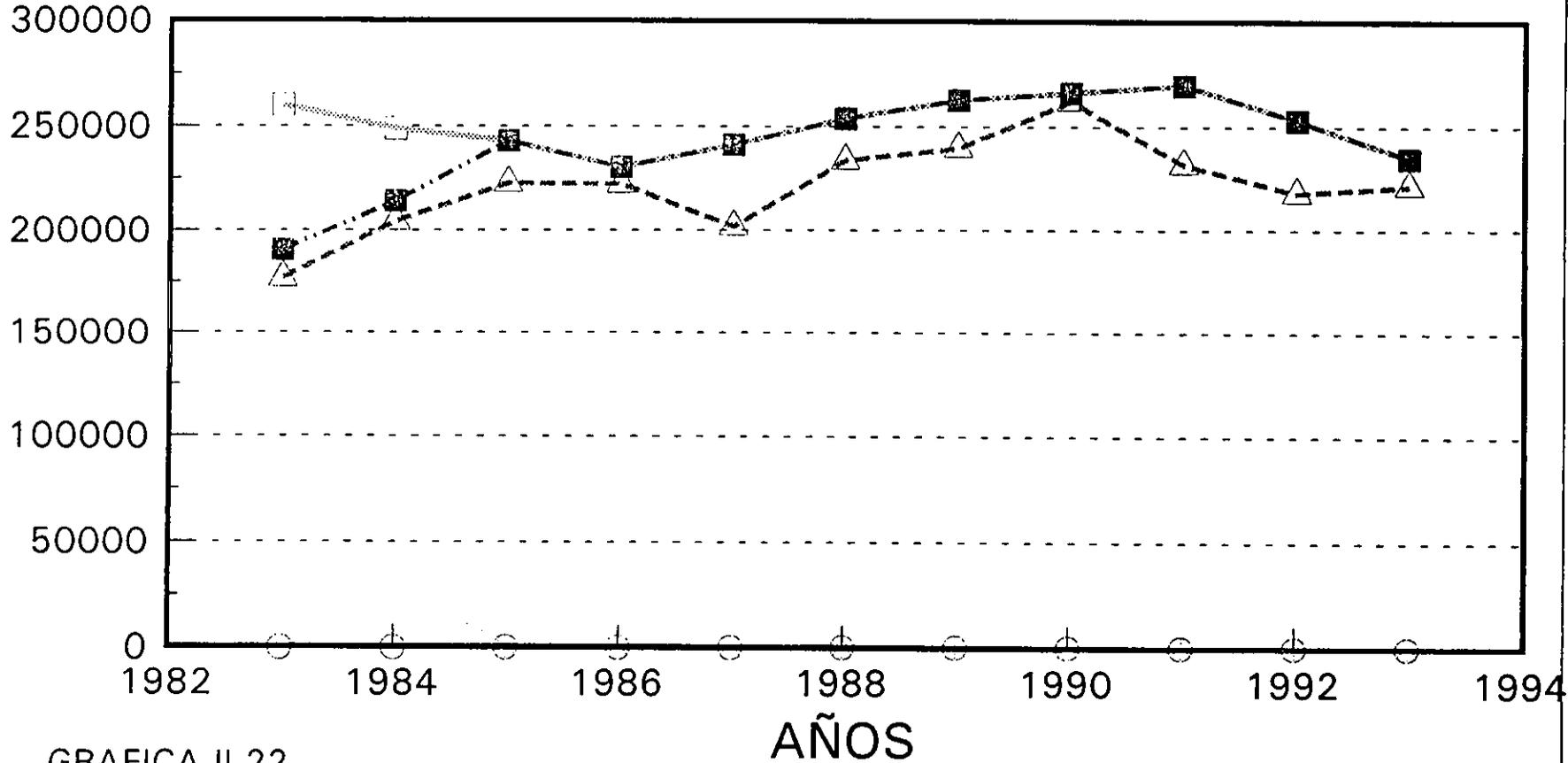
(M³)

TABLA 9

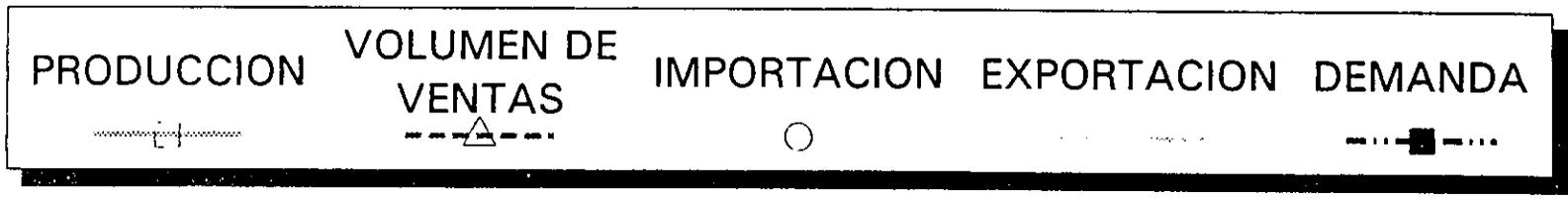
ANO	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	DEMANDA
1983	-	-	-	-
1984	-	-	-	-
1985	-	-	-	-
1986	-	-	-	-
1987	-	-	-	-
1988	-	-	-	-
1989	-	-	-	-
1990	-	-	-	-
1991	17878.8	-	17146.4	732.4
1992	34577.4	-	34577.4	0

METANOL

METROS CUBICOS

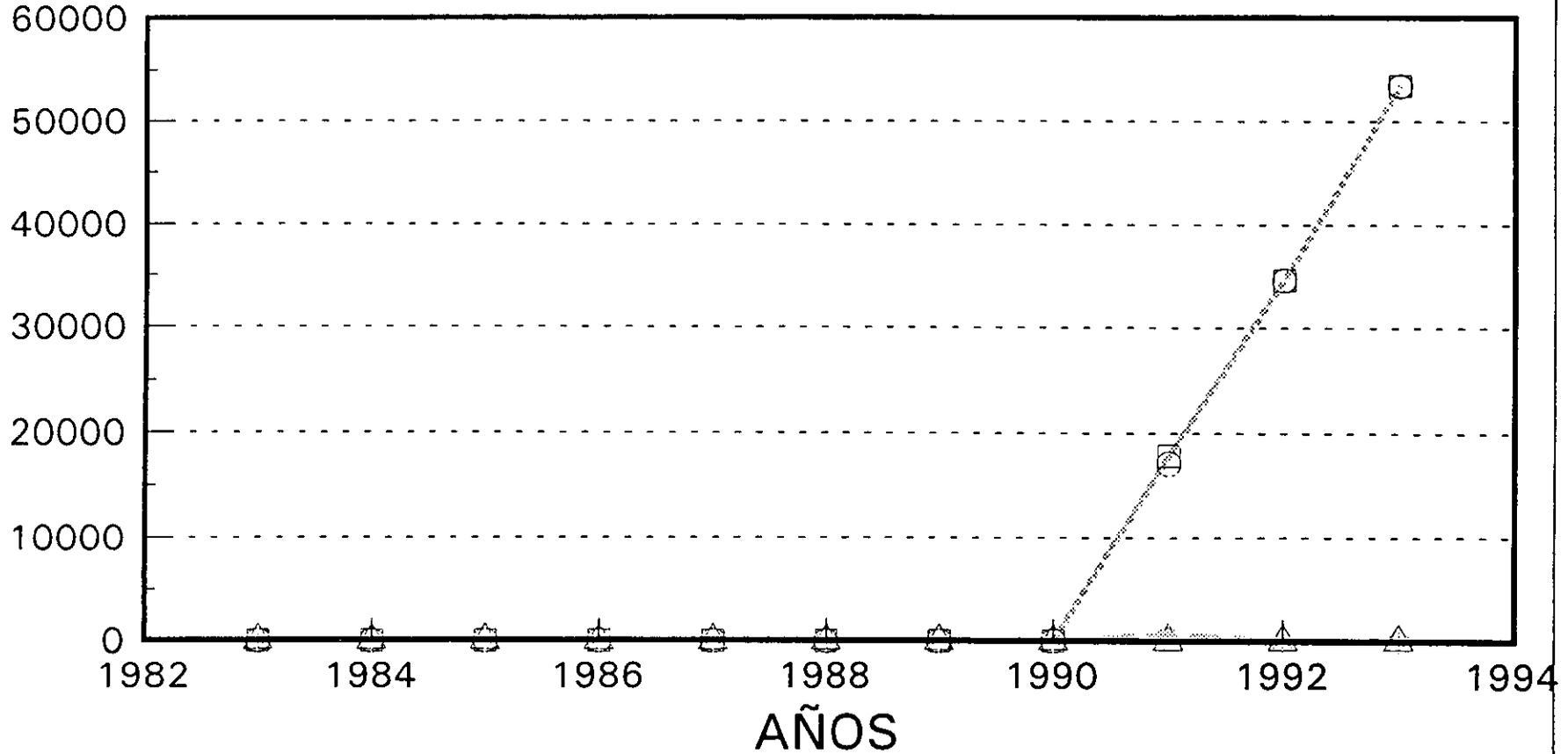


GRAFICA II.22



BUTANOS - BUTENOS

METROS CUBICOS



PRODUCCION

IMPORTACION

EXPORTACION

DEMANDA

GRAFICA II.23



VII .- CONCLUSIONES

Al terminó del presente trabajo, se han logrado los objetivos; se investigaron un total de ocho tecnologías, a las cuales se les realizó un análisis Técnico-Económico, arrojando como mejor alternativa la propuesta por el I.F.P (2a. alternativa), debido técnicamente a su alta conversión y purificación de MTBE, así como de metanol, disposición y suministro de catalizador, flexibilidad para operar a diferentes concentraciones de isobutileno alimentado, bajos consumos de servicios auxiliares, basta experiencia en plantas funcionando menor número de equipos, lo que se refleja en su costo total, que es de N\$ 19'976,633, sin considerar pagos de regalías, aspectos de transferencia de tecnología, asesoramientos, etc.

El proceso seleccionado conta de tres secciones que a continuación se en listan:

SECCION DE REACCION

Reactor primario de lecho expandido
Reactor secundario columna reactiva

SECCION DE SEPARACION DE METANOL

Columna de extracción

SECCION DE PURIFICACION DE METANOL

Columna de destilación

México posee la infraestructura para adoptar dicha tecnología, además del suministro de materias primas y recursos humanos, lo que no presentaría problema alguno su implementación.

Por otro lado los beneficios de su implementación en México serían significativos por las siguientes razones:

Desde el punto de vista económico, evitaría la fuga de grandiosos capitales por importación de MTBE.

En materia de ecología, contribuiría a la disminución de la contaminación atmosférica no solo en el Area Metropolitana, sino en las principales ciudades de la República Mexicana.

Hasta el momento se tienen criterios sólidos para invertir en el proyecto, sin embargo, se recomienda un analisis de factibilidad más elaborado de la tecnología seleccionada con la finalidad de estar seguros en su inversión, debido a los aspectos antes mencionados; lo cual resultaría material suficiente para un trabajo similar al presente, pero sin perder de vista las bases del mismo.

VIII.- B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Herwing, B. Schleppinghoff and S. Schulwitz
"New low energy process for MTBE and TAME
Ec Erd"chemie BmbH, Cologne, Germany
Hydrocarbon Processing, June 1984, pag. 86-88

- 2.- L. S. Bitar, E. A. Hazbon and W. J. Piel
ARCO Chemical Company Philadelphia, Pa.
"MTBE production and economics"
Hydrocarbon Processing, October 1984, pag. 63-66

- 3.- A. Clementti, G. Oriani, F. Ancillotti and G. Pecci
"Upgrade C4's whith MTBE process"
Hidrocarbon Processing, December 1979, pag. 109-113

- 4.- K. R. Masters and E. A. Prohaska
"Add MTBE unit ahead of alkylaton"
Hydrocarbon Processing, Agost. 1989, pag. 48-50

- 5.- P. R. Pujado and B. V. Vora
"Make C3-C4 oleofins selectively"
Hydrocarbon Processing, March 1990, pag. 65-70

- 6.- A. M. Al-Jarallah and A. K. Lee
"Economic of new MTBE desing"
Hydrocarbon Processing, July 1988, pag. 51

- 7.- K. R. Westerterp and M. Kuczynski
"Retrofit methanol plants with this converter system"
Hydrocarbon Processing, November 1986, pag. 80-83

- 8.- Tamez, V. G. - Ortiz, R. A. - Romero V, J.
"Preparación de Metil Terbutil Eter (MTBE) con catalizador zeolítico CZE
(I.M.P.)
Revista del Instituto Mexicano del Petróleo
Vol. XXIV, Num. 1, Enero-Marzo 1992.

- 9.- P. M. Lange and F. Martinala
"Use bifunctional catalysts for MTBE, TAME and MIBK"
Hydrocarbon Processing, December 1985, pag. 51-52

- 10.- F. Anallotti and E. Pescorollo
"MTBE from butadiene - rich C4's"
Hydrocarbon Processing, December 1987, pag. 50-53

- 11.- W. J. Piel and R. X. Thomas
"Oxygenatus for reformulated gasoline"
Hydrocarbon Processing, July 1990, pag. 68-77

- 12.- L. A. Smith and M. N. Huddleston
" New MTBE desing new commercial"
Hydrocarbon Processing, Irchl1982, pag. 121-123

- 13.- Andrés Hernandez Prieto y Juan Pojol Nogue
"Unidades de MTBE, proyectos para la reducción de contenido en plomo de las gasolinas"
Ingeniería Química Repsol Petróleo S. A., Mayo 1988, pag. 38-42

- 14.- Elliot P. Lander and J. Nathan Hubbard
"Rewing - up refining profits with catalytic distillation"
Chemical Engineering, April 18 1983, pag. 37-39

- 15.- William J. Piel, Technical Service Specialist ARCO Chemical Company
"The role of MTBE and other oxigenates under lead phasedows"
National Petroleum Refiner Association
March 23-25 1986, pag. 1-14, (clave AM-86-65)

- 16.- Banco de México
"Índice de Precios"
Cuademo mensual Nov. 1994

- 17.- Gerge H. Unzelman, President
"Future role of ethers in U.S. gasoline"
National Petroleum Refiners Association
March 19-21 1989, pag. 1-30 (clave AM-89-06)

- 18.- William J. Piel
"MTBE - The refiner's key to future gasoline production"
National Petroleum Refiners Association
March 20-22 1988, San Antonio Tx., pag. 1-24 (clave AM-88-66)
- 19.- David J. Miller, Manager Licensing
"Ether options: MTBE / TAME & ETBE"
National Petroleum Refiners Association
March 19-21 1989, pag. 1-26, (clave AM-89-58)
- 20.- "Methyl tertiary butyl ether process help separate all C4 fractions"
The Oil and Gas Journal, Jan. 1 1979, pag. 76-77
- 21.- "Technical Benefits of MTBE and other fuel ethers"
National Conference on Octane & oxygenates
San Francisco Hilton Hotel, March 21-23 1989, pag. 1-10
- 22.- "IFP Etherification Technology the MTBE, ETBE and TAME"
Institut Francais du Petrole
Venece Symposlum, December 1989, pag. 1-14
- 23.- "gasoline production in the next decade"
Institut Francais du Petrole
Venece Symposlum, 14 th and 15 th December 1989
- 24.- "The gasoline market trends and consequenees"
Institut Francais du Petrole
Venese Symposlum, December 1899, pag. 1-30

- 25.- Giuliano Marceglla and Gianni Oriani
"The MTBE market: Potential MTBE demand MTBE Production Options"
Chemical Economy & Engineering Review
April 1982, Vol. 14 No. 4 (No. 157), pag. 35-38
- 26.- D. Sanfilippo and G. R. Kotelnikow
"Oleofins via the fluidized bed dehydrogenation technology"
Dewitt & Company Incorporated
March 25-27 1992, Milan Italy, Pag. 1-11
- 27.- Dr. Robert Kunin
"Catalysis with ion exchange resins"
ROHM and Haas Company, Fluid Process Chemicals
March 1972, No. 127
- 28.- E. M. Jones and L. A. Smith Jr.
"Catalytic Distillation Technology and MTBE production"
Catalytic Research and Licensing
March 21 1989, pag. 1-12, (clave AM-89-44)
- 29.- M. Voloch, M. R. Ladich and E. T. Tsao
"MTBE Process catalyst parameters"
Laboratory of renewable resources engineering
Purdue University west Lafayette Indiana 47907
July 1983 , pag. 1-32

- 30.- "Phillips Methyl Tertiary Butyl Ether Procces"
Phillips Petroleum Company
Licensing Division
- 31.- "Methyltertiorybutylether (MTBE) Highest isobutene conversion an pury"
Phillips Petroleum Company
Licensing Division, 1981
- 32.- R. W. Reynolds and J. S. Smith
"Methil Ether (MTBE) scores well as High-octane gasoline component"
The oil and gas Journal, June 16, 1975, pag. 50-53
- 33.- William J. Piet
The role of MTBE in future gasoline production"
Energy Progress, Vol. 8, No. 4, December 1988, pag. 201-204
- 34.- Dr. Robert Kunin
"Catalys with ion exchange resing"
Rohm and Haas Company Amber-hi-lites
July 1973, No. 135
- 35.- B. C. Gates and William Rodriguez
"General and specific acid catalysis in sulfonic acid resin"
Jornal Catalysis 31, 27-31 (1973), march 6
- 36.- Francesco Ancillotti, Marcello Massi Mauri
"Ion exchange resin catalyzed addition of alcohol to oleofins"
Jornal Catalysis 46, 49-57 (1977)

- 37.- B. Torck, A. Convers and A. Chaurel
"Methanol for motor fuel via the ethers route"
CEP Agost 1982, pag. 36-45
- 38.- Armando Baez P.
"Lluvia ácida, una realidad"
Ciencia y Desarrollo, Julio-Agosto 1989, No.87, pag. 41
- 39.- Aguedo Burgos Ruiz
"Partículas Suspendidas"
Información Científica y tecnológica"
Vol. 8, No. 115. Abril 1986, pag. 17-23
- 40.- A. Forestiere B. Torck, P. Leprince (IFP)
T. Labourel, J. Georger (ELF France)
"MTBE / ETBE an incentive flexibility for refiners"
Conference on oxygenated fuels in Europe
- 41.- R. G. Craig, S. J. Penny and W. A. Schwartz
"PEMEX opts for catalytic dehydrogenation"
Oil & Gas Jornal, Technology July 25 1983, pag. 161-163
- 42.- A. A. Duran
"La Contaminación: su prevención y control"
Revista I.M.I.Q.
Julio - Agosto, Año XXXII, Vol. 22

- 43.- M. L. Perez E. - G. V. González
"Combustible automotriz con base en mezclas gasolina - oxicompuestos"
Revista I.M.I.Q.
Septiembre - Diciembre, Año XXVIII, Vol. 5
- 44.- S. Reyes Lujan
"Avance en el control de la calidad del aire en la Ciudad de México y zona
Conurbada"
Revista I.M.I.Q.
Septiembre - Octubre, Año XXXII, Vol. 23
- 45.- Gabriel Quadri de la Torre, Luis Ruben Sánchez Cataño
"La Ciudad de México y la contaminación atmosférica"
Ed. LIMUSA, México 1992.
- 46.- J. M. Smith, H. C. Van Ness
"Introducción a la termodinámica en la Ingeniería Química"
Ed. Mc GRAW HILL, U.S.A. 1980.
- 47.- R. Aris
"Análisis de Reactores"
Ed. ALHAMBRA, Madrid 1973
- 48.- O. Levenspiel
"El Minilibro de los reactores químicos"
Ed. REVERENTE S.A., Barcelona 1987

- 49.- K. R. Westertorp, W. P. M. Van Swaaij and A. A. C. M. Beenackers
"Chemical Reactor Design and Operation"
Ed. JOHN WILEY & SONS, USA 1990
- 50.- L.K. Doraiswamy, M.M. Sharma
Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design"
Ed. A. WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION. U.S.A. 1984
Vol. 1: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions.
- 51.- H. Scott Fogler
"Elements of Chemical Reaction Engineering"
Ed. PRENTICE-HALL, New Jersey U.S.A. 1986
- 52.- Donovan H. y Dalamone L.
"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"
Ed. Series, AIChE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS
"Reactors and Rate Data" 1986
- 53.- G. V. Reklaitis
"Balance de Materia y Energía"
Ed. INTERAMERICA, 1986
- 54.- Perry H. R., Chilton H. Cecil
"Biblioteca del Ingeniero Químico"
Ed. Mc GRAW-HILL, 1986

- 55.- R.Coss Bu
"Análisis y evaluación de proyectos de inversión"
Ed. LIMUSA, 1978
- 56.- T. Colburn, J. Bergelin
"Chemical Engineers Handbook"
Ed. Mc GRAW-HILL, 1982
- 57.- E. P. Degarmo - J. R. Canada
"Ingeniería Económica"
Ed. COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL S.A. de C.V., 1973
- 58.- R. Coss Bu
"Análisis y Evaluación de Proyectos de Inversión"
Ed. LIMUSA, México 1982

A P E N D I C E " A "

METODOLOGÍA PARA LA PROYECCIÓN DE LA DEMANDA

El ajuste de los datos históricos utilizados para la proyección fue mediante las ecuaciones tanto de regresión lineal, regresión logarítmica, regresión exponencial y regresión potencial.

En las tablas A.1 a la A.4 se proporcionan los resultados del análisis de regresión, en ellas se indica los coeficientes de correlación de cada modelo propuesto y tomando aquel que presentó la más alta correlación es el que se utilizó para hacer la proyección.

La proyección utilizada fue tomando como datos al parque vehicular vs. Demanda de MTBE.

**TABLA A.1 EXPRESIONES RESULTANTES
MAGNA SIN**

MODELO	A	B	COEFICIENTE r
$Y = A + B X$	-11612906.19	2.337222748	0.966797
$Y = A + B \ln X$	-207976853.8	13486566.74	0.9512559264
$Y = A B^X$	253.0529461	1.000001445	0.9565277301
$Y = A X^B$	3.305374×10^{-52}	8.509651	0.96061489

**TABLA A.2 MODELO QUE REPRESENTA
EL MEJOR AJUSTE**

Y = A + B X		
COEFICIENTE DE CORELACION: 0.966797		
A = -11612906.19 B = 2.337222748		
AÑOS	X	Y
1983	4 726 236	320 613.8
1984	4 943 886	244 085.7
1985	5 186 073	263 279.7
1986	5 346 743	448 206.3
1987	5 500 895	731 160.6
1988	5 710 961	1 474 286.8
1989	5 985 466	2 307 747.6
1990	6 338 074	3 068 938.7
1991	6 730 184	3 820 041.9
1992	7 174 487	5 917 119.6
1993	9 473 201	6 112 243.7

**TABLA A.3 EXPRESIONES RESULTANTES
NOVA**

MODELO	A	B	COEFICIENTE r
$Y = A + B X$	7369906.26	2.313229885	0.8743898149
$Y = A + B \ln X$	-191829643	13659927.03	0.8804309423
$Y = A B^X$	7491441.006	1.000000163	0.4877329418
$Y = A X^B$	842.7119428	0.6494539237	0.894462026

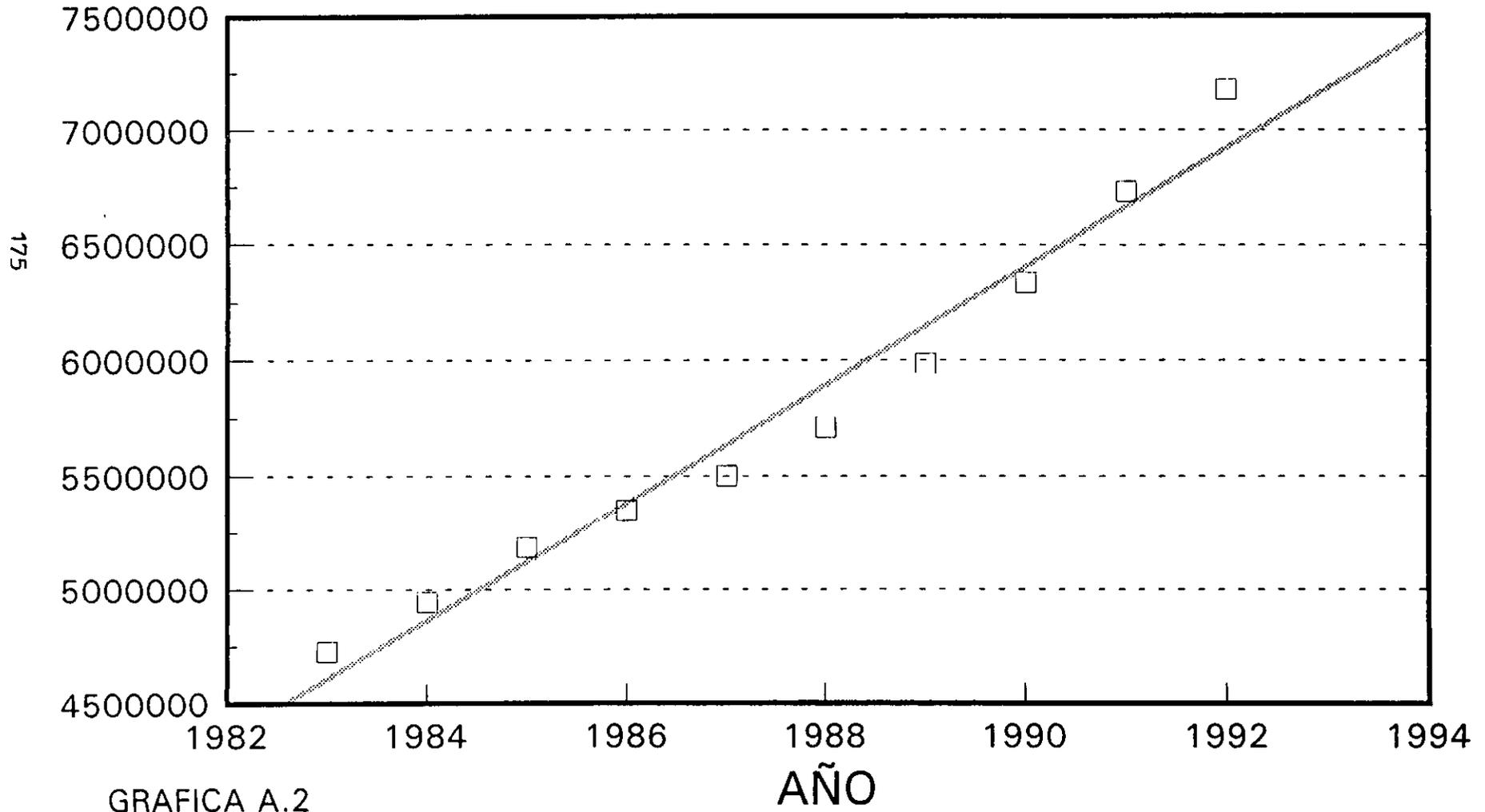
**TABLA A.4 MODELO QUE REPRESENTA
EL MEJOR AJUSTE**

Y = A X ^B		
COEFICIENTE DE COORELACION: 0.894462026		
A = 842.71194289 B = 0.6494539237		
AÑOS	X	Y
1983	4 726 236	18 452 660.7
1984	4 943 886	18 578 190.7
1985	5 186 073	19 288 195.1
1986	5 346 743	19 511 034.1
1987	5 500 895	20 247 617.7
1988	5 710 961	19 812 160.5
1989	5 985 466	21 053 593.1
1990	6 338 074	23 114 871.2
1991	6 730 184	24 891 642.9
1992	7 174 487	22 090 618.4
1993	9 473 201	22 993 021.7

PROYECCION

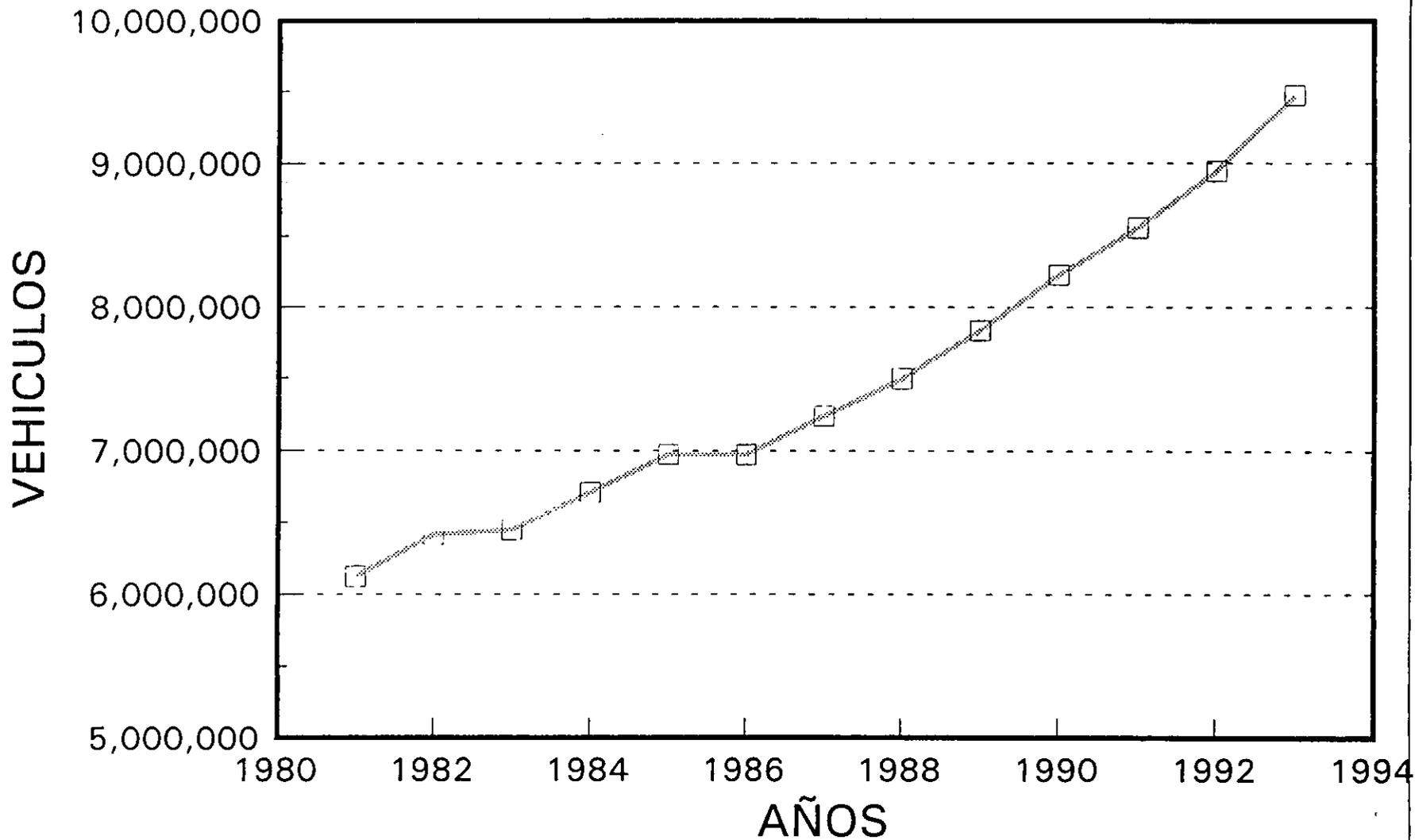
EN EL AREA METROPOLITANA

PARQUE VEHICULAR



GRAFICA A.2

CANTIDAD DE VEHICULOS POR AÑO



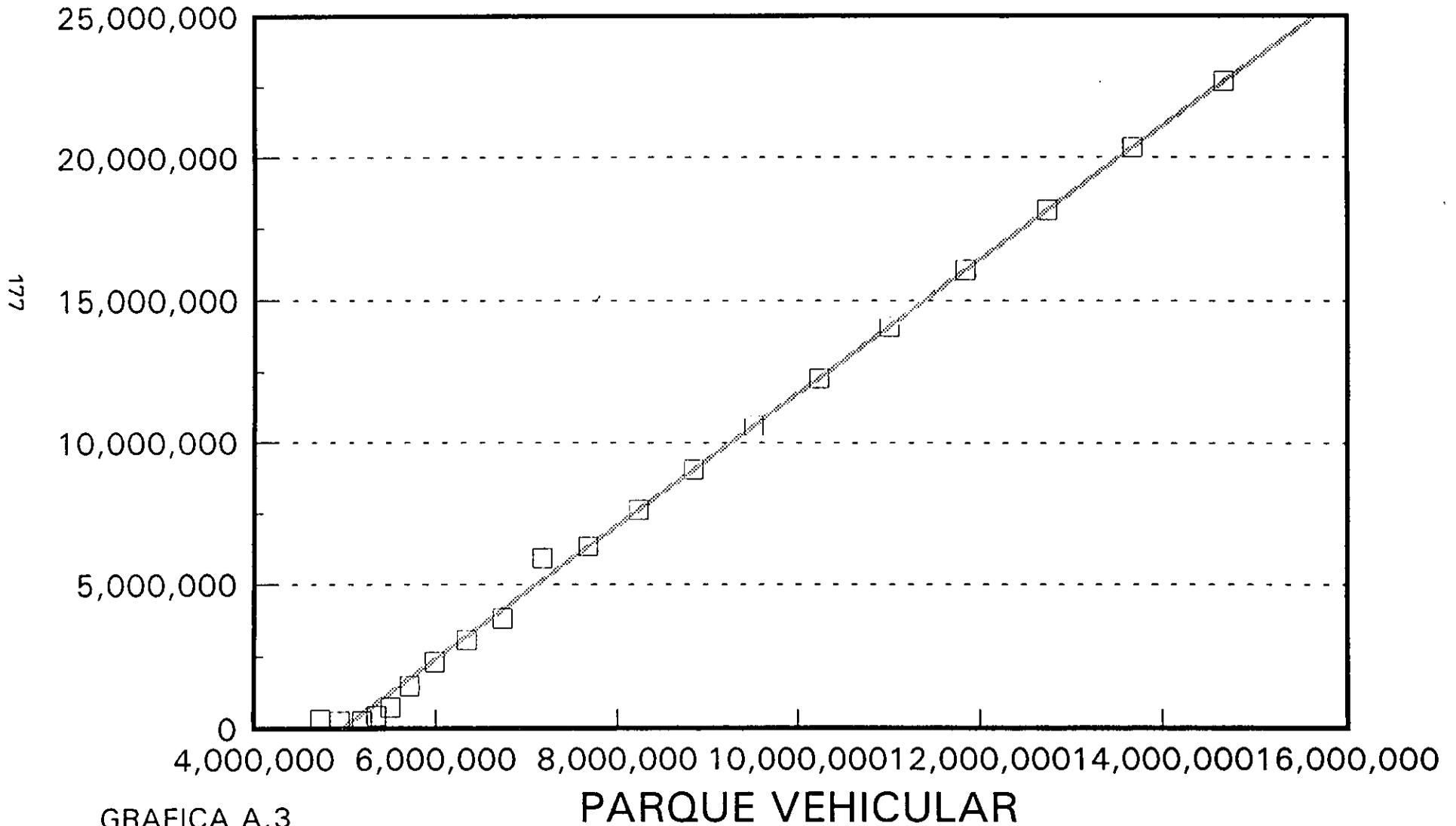
GRAFICA A.1

VEHICULOS



MAGNA SIN

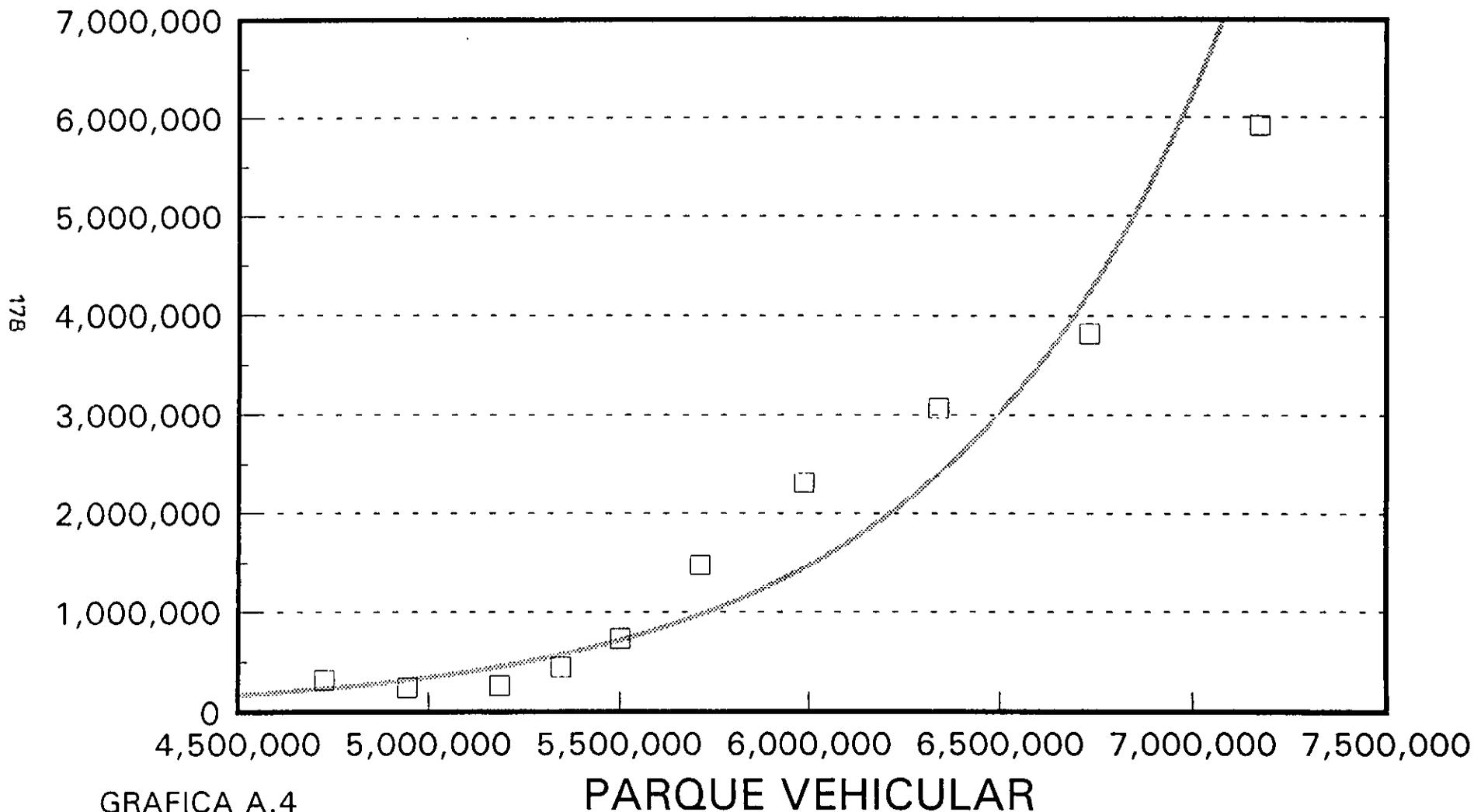
DEMANDA



GRAFICA A.3

MAGNASIN

DEMANDA

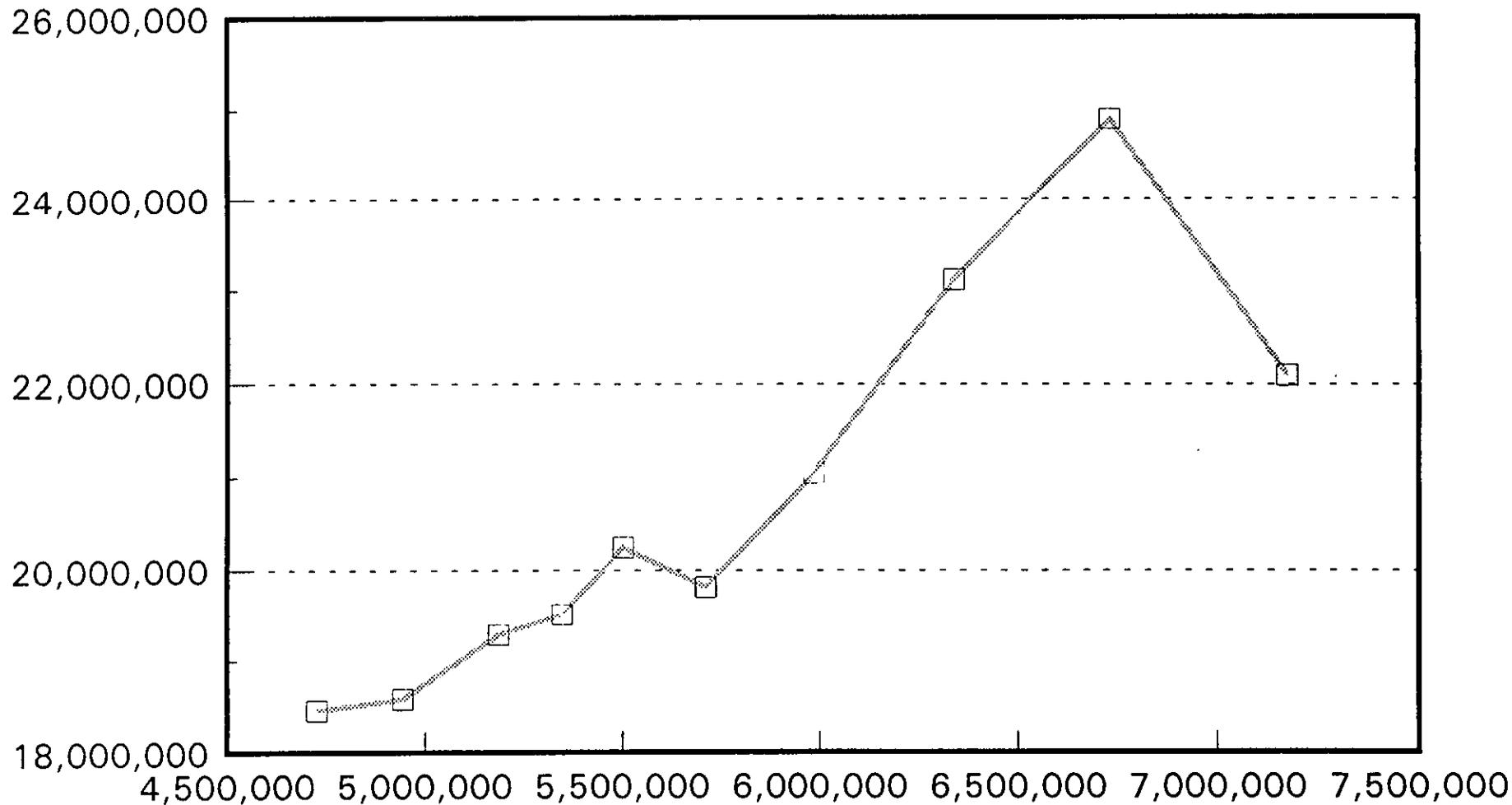


GRAFICA A.4

DEMANDA EN METROS CUBICOS

NOVA

DEMANDA



GRAFICA A.5

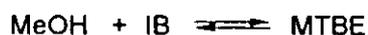
DEMANDA EN METROS CUBICOS

PARQUE VEHICULAR

A P E N D I C E B

B.1 DISEÑO DEL SISTEMA DE REACCION

Como se mencionó en el capítulo IV, el proceso de producción de MTBE se basa en la reacción:



La reacción es de segundo orden en fase líquida y altamente selectiva (aprox. uno con relación MTBE/IB); catalizada por una resina sulfonada ácida de intercambio iónico. La reacción es exotérmica (2200 BTU/Lbmol), por lo que presenta un grado de dificultad seleccionar la temperatura de operación, pues por limitaciones de equilibrio químico convienen temperaturas inferiores; pero por efecto cinético es preferible que la reacción se lleve a cabo a temperaturas altas.

Para lograr altas conversiones del isobutileno alimentado y salvar la limitante del equilibrio químico, se presentan dos opciones:

- a) Desplazamiento del equilibrio utilizando una alta relación de metanol / Isobutileno.
- b) Desplazamiento del equilibrio mediante la separación de los productos de la reacción.

Para la selección de la temperatura de operación de los reactores, por fines de operación entre otras, la reacción se efectuara en dos secciones como lo muestran todos los procesos. En la primer sección el reactor principal operara a 60°C y 15 Kg/cm² de presión, llevando la conversión hasta el 65 %, mientras que en la segunda sección, el reactor secundario que tiene la función de culminar la reacción, llevara la conversión final hasta el 98 % con respecto al isobutileno alimentado y operando a 65°C y 15 Kg/cm² de presión.

1. Se requieren producir 60,000 Tn/año de MTBE a partir de una corriente típica de C₄'S, proveniente de una refinería, conteniendo 17 % en peso de isobutileno.

B.1 REACTOR PRIMARIO

En los reactores flujo tapón, la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo y el modelo expresa:

$$V = N_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx}{-r_A} \dots\dots\dots (b.1)$$

donde:

- V = Volumen del reactor (l)
- N_{A0} = Flujo molar de metanol alimentado (mol/l)
- r_A = Velocidad de la reacción (mol/Hr)

Como la reacción es de segundo orden (13,29) con respecto al metanol el cual desaparece:

$$-r_A = K_a C_A^2 \dots\dots\dots (b.2)$$

- C_A = Concentración molar de metanol final (mol / l)
- K_a = Constante de equilibrio (l / mol Hr)

sustituyendo la ecuación (b) en (a):

$$V = N_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx}{K C_A^2} \dots\dots\dots (b.3)$$

Como la reacción se lleva a cabo en fase líquida y a presión constante, la conversión en función exclusiva de la concentración y se puede expresar como:

$$C_A = C_{A0} (1 - X) \dots\dots\dots (b.4)$$

donde:

C_{A0} = Concentración molar del metanol inicial (mol / l)

X = Conversión con respecto al metano.

sustituyendo (b.4) en (b.3) y arreglando la ecuación:

$$V = N_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{K a [C_{A0} (1 - X)]^2} \dots\dots\dots (b.5)$$

K es constante por lo que se puede sacar de la integral:

$$V = \frac{N_{A0}}{K a} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{[C_{A0} (1 - X)]^2} \dots\dots\dots (b.6)$$

Desarrollando el denominador:

$$V = \frac{N_{A0}}{K_a} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx}{C_{A0}^2 (1 - 2x + x^2)} \dots\dots\dots (b.7)$$

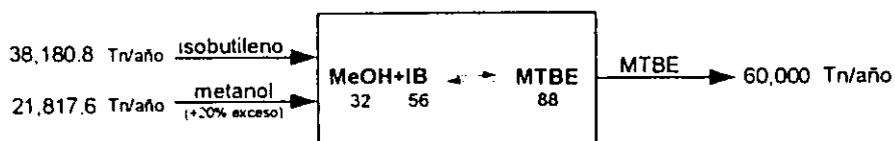
como la concentración inicial no es función de la conversión:

$$V = \frac{N_{A0}}{K_a C_{A0}^2} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx}{x^2 - 2x + 1} \dots\dots\dots (b.8)$$

B.2 BASES PARA EL DISEÑO DEL REACTOR PRIMARIO

Las condiciones de operación de este reactor serán 60°C y 15 Kg/cm², llevando parcialmente la conversión hasta el 65%, según análisis de la tabla II.8.

Se requieren producir 60,000 tn/año MTBE, efectuando un balance global se tiene:



Se requiere un flujo de 247,689.7 Tn/año de C₄s.

La corriente de C₄'S alimentadas al reactor consistirá en:

COMPONENTE	% PESO	P. M.
Propano	2.9	44
Isobutano	29.3	58
Isobutileno	17.1	56
n-butano	12.0	58
Butenos	38.5	56
Pentanos	0.5	72
	1.00	

Los flujos estequiométricos de alimentación al reactor principal, considerando una conversión final parcial del 65%

ISOBUTILENO: 86.349 molIB/Hr = 4835.04
kgIB/Hr

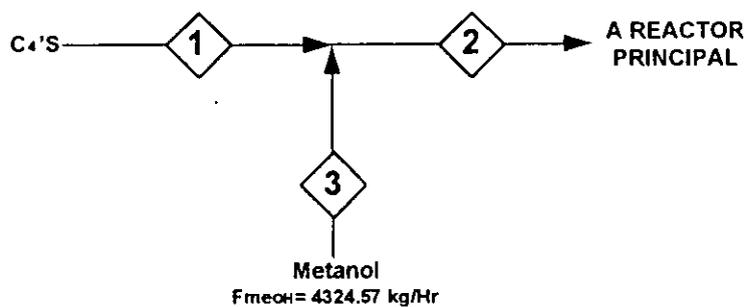
METANOL: 122.85 molMeOH/Hr = 3931.42 KgMeOH/Hr

Considerando un 10% de exceso de metanol en la primera sección, para obtener una relación alta de MeOH/IB.

Requerimientos de metanol: 4324.57 Kg/Hr

A la corriente de C₄'S se le incorpora la de metanol; la cual se precalinta y se alimenta al reactor principal, por lo que las composiciones y los flujos cambian, recalculandolos:

Componente	1		2		3	
	Kg / Hr	%	Kg / Hr	%	Kg / Hr	%
Propano	819.97	0.029	-	-	819.99	0.025
Isobutano	8284.59	0.293	-	-	8284.31	0.254
Isobutileno	4835.03	0.171	-	-	4835.13	0.1483
n- butano	3393.001	0.12	-	-	3393.36	0.104
Buteno	10801.08	0.38	-	-	10801.26	0.3313
Pentano	1413.75	0.05	-	-	1413.78	0.043
Metanol	-	-	4324.57	1	4324.57	0.1326



Convirtiendo a flujo molar, la corriente 3 que es la que entra al reactor:

$$N_{molar}^r = \sum_{i=1}^n \frac{X_i F^r}{PM} \dots\dots\dots (b.9)$$

La fracción mol será:

$$x_{mol} = \frac{X_i F^r}{N_{molar}^r} \dots\dots\dots (b.10)$$

COMPONENTE	N (mol/hr)	x (fracción mol)
Propano		0.0284
Isobutano		0.2174
Isobutileno		0.1320
n-butano		0.0894
n-buteno		0.2949
Pentano		0.030
Metanol		0.2066
		1.000

Por lo cosiguiente la concentración molar del metanol en la corriente de alimentación es 0.0322 mol/L.

Un modelo aceptado para el cálculo de la densidad de la mezcla es :

$$\frac{1}{\rho} = \sum \frac{X_i}{\rho_i} \dots\dots\dots (b.10)$$

Donde :

ρ = Densidad de la mezcla.

ρ_i = Densidad de cada componente.

X_i = Fracción masa.

Como sabemos, la densidad cambia con respecto a la temperatura y concentración de cada componente.

Sustituyendo la densidad a 60 C de cada componente, la densidad de la mezcla es :

$$\rho = 0.5818 \text{ Kg/Lt}$$

Por lo tanto la concentración inicial del metanol es 0.0256 mol/ Lt

Analizando las tablas II.4 y II.3 las condiciones de operación para el reactor principal :

$$T_{op} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_{op} = 14.5 \text{ atm.}$$

$$K_a = 4.333$$

Llevando la conversión parcial hasta el 65% ; sustituyendo en la ec. (b.8), el volumen del reactor principal es :

$$V = \frac{135.11}{4.33 * 0.0256} \int_0^{0.65} \frac{dx}{x^2 - 2x + 1} \dots\dots\dots (b11)$$

Resolviendo por la regla de simpson, 4 partes :

$$I = \frac{\Delta X}{3} \langle Y_0 + 4Y_1 + 2Y_2 + 4Y_3 + Y_4 \rangle \dots\dots\dots (b.12)$$

$$(0, 70)$$

$$n=4$$

$$\Delta X = (0.65-0)/4$$

Calculando :

$$Y_0 = 1$$

$$Y_1 = 0.7014$$

$$Y_2 = 0.4556$$

$$Y_3 = 0.2626$$

$$Y_4 = 0.1225$$

Sustituyendo en la ec. b.11 y el volumen del reactor es :

$$V = 10\,943.292 \text{ Lt.}$$

El volumen final del reactor primario, considerando un 10% de sobrediseño :

$$V = 12,037.6214 \text{ lt.}$$

La cantidad de catalizador necesario según la ec. propuesta por Bird (34) :

$$W = (1 - \phi) V \cdot \rho_c \dots\dots\dots (b.12)$$

W = Peso del catalizador

ϕ = Porosidad del catalizador

V = Volumen del reactor

ρ_c = Densidad del catalizador

El catalizador utilizado comercialmente es el Amberlyst 15, de la tabla 2.5.1, tenemos :

$$W = (1 - 0.48) (12\,037.627 \text{ lt}) (0.608 \text{ Kg/Lt})$$

$$W = 3\,659.43 \text{ Kg}$$

Como se mostro en el capitulo (IV) , las tecnologías utilizan diferentes tipos de reactores primarios, los cuales se especifican a continuación :

a) REACTOR PRIMARIO MULTITUBULAR :

Una correlación propuesta por Brotz(49), para el estimar el diametro de los tubos en un rector multitubular es :

$$A_{\max} = \left[d / 2(\alpha q / TKer)^{1/2} \right] \cdot \max \dots \dots \dots (b.14)$$

Donde :

A_{\max} = Parametro definido por Brotz (fig 12,18 de la referencia)

α = Parametro dimensional de Arrhenius basado en la temperatura (E/RT)

d = Diametro de la tuberia.

T = Temperatura de operación.

Ker = Conductividad térmica del lecho empacado, donde :

q = $(-\Delta H \cdot r_{wa} \cdot \rho_B) / (1+b)$

ΔH = Calor de la reacción

r_{wa} = Velocidad de la reacción de la especie A

ρ_B = Densidad de B

b = Constante de dilución

Brötz (48) propone una gráfica de A_{\max} Vs B, para reactores multitubulares, para diferentes geometrias de catalizador; donde:

$$B = \left(\frac{K'_{er} \alpha_w q_v}{U^2} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (b.15)$$

U = coeficiente de tranferencia de calor

K'_{er} = conductividad térmica del lecho empacado

α_w = Parámetro adimensional de Arrhenius

$$q_v = (-\Delta H) \frac{r_{wA} \rho}{(1+b)}$$

sustituyendo

$$q_v = \left(-(-15.63)(2.83 \times 10^{-2}) \right) \frac{0.608}{(1+0.4)} = 2.0096 \frac{\text{cal}}{l}$$

El coeficiente de transferencia de calor $2.561 \frac{\text{BTU}}{\text{Hft}^2 \text{F}}$, propuesto por Colbur y Bergelin

0.

$$\alpha_w = \frac{E}{R_s T_c} \dots \dots \dots (b.16)$$

E = Energía de activación

R = Constante universal de los gases

T_c = Temperatura de operación

$$\alpha_w = \frac{17000}{1.98 \times 333} = 25.78$$

sustituyendo en la ecuación anterior para B

$$B = \left(\frac{(0.153)(25.78)(2.00)}{(2.56)^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$B = 1.243 \text{ (adimensional)}$$

La forma geométrica del catalizador más comercial (Amberlyts 15) es esférica, con el valor B y la figura 12.18 propuesta por Brotz (48) se tiene:

$$A_{\max} = 0.937$$

Resolviendo para dt de la ecuación:

$$0.75 = \left\{ \frac{dt}{2} \left[\frac{(25.78)(2.0003)}{(140)(0.15)} \right]^2 \right\}$$

por lo tanto, el diámetro máximo de la tubería es:

$$dt = 0.6186 \text{ ft}$$

Este diámetro es el máximo, por lo tanto el diámetro utilizado comercialmente será de 4 in.

El número total de tubos (Nt) requeridos es:

Nt = Volumen Catalizador / Volumen por tubo

$$Nt = \frac{212.52}{16.4 \pi \frac{0.3093}{4}} \dots\dots\dots (b.27)$$

$$N_t = 173 \text{ tubos}$$

Area total de la sección transversal de los tubos

$$A_c = \frac{212.52}{16.4} = 12.95 \text{ ft}^2$$

La caída de presión, para reactores tubulares empacados, propuesta por Mehta y Hawley ()::

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{G^2}{\rho_t d_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \right) \left(1 + \frac{4d_p}{6(1-\varepsilon)dt} \right)^2 \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{Re} + \frac{1.75}{1 + \left(\frac{4d_p}{6(1-\varepsilon)} \right) dt} \right] \quad \text{.. (b.18)}$$

- Δp = Caída de presión
- L = Longitud del lecho
- ε = Porosidad
- Re = Número de Reynolds
- g = Flyo Másico
- ρ = Densidad del liquido
- d_p = Diámetro de la partícula
- dt = Diámetro del tubo

Evaluando los parametros:

A partir de la esfericidad Ψ y la gráfica B-12 del apendice B de la referencia (37), se determina ε .

$$\Psi = \frac{6V_p}{A_p D_{eq}} \dots\dots\dots (b.19)$$

donde:

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \dots\dots\dots (b.20)$$

$$A_p = 4 \pi r^2 \dots\dots\dots (b.21)$$

$$D_{eq} = (6V_p/\pi)^{1/3} \dots\dots\dots (b.22)$$

De la tabla II.5.1, el diámetro promedio de la partícula, considerando número de malla 16-20, tamiz estandar serie U. S. es 0.039 in (0.00099 m).

Por lo tanto:

$$V_p = 3.105 \times 10^{-5} \text{ in}^3 = 5.08818 \times 10^{-10} \text{ m}^3$$

$$A_p = 0.00477 \text{ in}^2 = 3.079 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$D_{eq} = 3.899 \times 10^{-2} \text{ in} = 9.904 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$\Psi = 1.000154$$

Considerando empaque normal:

$$\varepsilon = 0.48$$

calculando NRe:

$$G = 5444.90 \text{ kg/Hr m}^2$$

$$NRe = 69.93$$

sustituyendo en la ecuación b.28

$$\Delta p = 2043.75 \text{ kg/m}^2 \text{ (2.902 lb/in}^2\text{)}$$

Para los reactores principales de tipo lecho fijo y fluidizado, las dimensiones son las siguientes.

$$V = 12.037 \text{ m}^3$$

$$D = 1.7213 \text{ m}$$

$$L_{T-T} = 5.2639 \text{ m}$$

B.1.2 Reactor de lecho fijo

La altura del lecho fijo del catalizador, con una porosidad máxima de 0.38 utilizando un empaquetamiento normal es de 2.37 m.

La caída de presión total a través del lecho viene dada por la ecuación de Carman-Kozeny-Birke (60):

$$\Delta P = 3631.36 \text{ kg/m}^2 = 5.156 \text{ lbs/in}^2$$

B.1.1.3 Reactor de lecho expandido.

La expansión del lecho viene dado por la ecuación siguiente:

$$150 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\mu V_m}{D_p^2} + 1.75 \frac{\rho_s V_m^2}{D_p} = (\rho_s - \rho)g \dots\dots\dots (b.24)$$

donde:

- ρ_s = densidad de la partícula sólida
- ρ = densidad del fluido
- V_m = velocidad promedio
- D_p = diámetro de la partícula

sustituyendo

$$150 \frac{(1 - \varepsilon) (4.50 \times 10^{-4}) (0.00624)}{\varepsilon^3} + 1.75 \left[\frac{(581.8)(0.00624)}{0.00099} \right] = (608 - 581.8) 9.81$$

$$= 0.7295$$

La altura del lecho fluidizador (L_f) es:

$$L_F = L_E \frac{1 - \varepsilon_E}{1 - \varepsilon_F} \dots \dots \dots (b.25)$$

donde:

- L_F = Altura del lecho fluidizado
- ε_E = Porosidad máxima (lecho estático)
- L_E = Altura del lecho empacado
- ε_F = Porosidad fluidizada

Por lo tanto, retomando datos del lecho empacado estática;

$$L_F = 2.33 \left[\frac{1 - 0.48}{1 - 0.729} \right]$$

$$L_F = 4.476$$

La caída de presión a través del lecho fluidizado viene dado por:

$$\frac{(-\Delta P)}{L} = (1 - \epsilon_r)(\rho_s - \rho) \frac{g}{g_c} \dots\dots\dots (b.26)$$

$$-\Delta P = 31.78 \frac{kg_f}{m^2} = 0.0362 \frac{Lbf}{in^2}$$

B.2 REACTOR SECUNDARIO

Las condiciones de operación para este reactor son:

$$T_{op} = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$p_{op} = 14.5 \text{ atm}$$

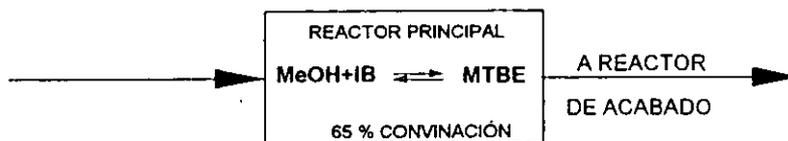
de las tablas VI.3 y VI.4.

$$K_a = 2.226$$

llevando la conversión final hasta el 98 % cm respecto al metanol.

$$V = \frac{N_{A1}}{K_a C_{A1}^2} \int_{0.65}^{0.98} \frac{dx}{x^2 - 2x + 1}$$

Realizando un balance de masa al reactor principal.



Componente	1		2	
	Xi	Ni mol/hr	Xi	Ni mol/hr
Propano	0.0287	18.121	0.0328	18.121
Isobutano	0.2263	142.80	0.2587	142.80
Isobutileno	0.136	86.28	0.0129	7.160
n- butano	0.092	58.4	0.1058	58.40
Buteno	0.3056	192.84	0.3494	192.84
Pentano	0.0308	19.490	0.0353	19.490
Metanol	0.1791	113.04	0.0614	33.907
MTBE			0.1433	79.114
				551.832

La reacción es altamente selectiva hacia el isobutileno (= 1), por lo que el balance de masa se referirá al metanol, isobutileno y MTBE.

$$N_i^s - N_i^E = \sigma_i r \dots\dots\dots (b.27)$$

donde:

- N = Flujo molar
- σ = coeficiente estequiometro
- r = velocidad de la reacción

$$N_{IB}^s = N_{IB}^E - r \dots\dots\dots (b.28)$$

$$N_{MeOH}^s = N_{MeOH}^E - r \dots\dots\dots (b.29)$$

$$N_{\Delta\Gamma\Theta\Xi}^S = N_{\Delta\Gamma\Theta\Xi}^R + r \dots\dots\dots (b.30)$$

según reklaitis (53), la velocidad de reacción se expresa:

$$r = \frac{N_i^R X_i}{-\sigma_i} \dots\dots\dots (b.41)$$

sustituyendo:

$$r = 79.114 \frac{mol}{Hr}$$

sustituyendo en las ecuaciones (37) y resolviendo:

$$N_{\Delta\epsilon\sigma H}^S = 33.907 \frac{mol}{Hr}$$

$$N_{IB}^S = 7.166 \frac{mol}{Hr}$$

$$N_{\Delta\Gamma\beta\epsilon}^S = 79.114 \frac{mol}{Hr}$$

calculando la fracción mol,

$$X_i = \frac{N_i}{N_T}$$

se resume en el esquema anterior.

La densidad de la mezcla a 65 °C es 0.5673 kg/l, el volumen es 45,428.514 lt, y la concentración del metanol en la alimentación es de 7.4638×10^{-3} mol/lt.

Sustituyendo en la ecuación (H); el volumen del reactor secundario queda:

$$V = \frac{33.907}{(2.226)(7.4638 \times 10^{-3})^2} \int_{0.65}^{0.98} \frac{dx}{x^2 - 2x + 1} \dots\dots\dots (b.23)$$

Resolviendo la integral por la regla de Simpson, 4 partes:

$$n = 4$$

$$\Delta x = \frac{0.98 - 0.65}{4} = 0.0825$$

$$V = 44,213.4331 \text{ l}$$

La cantidad de catalizador necesario, según la ecuación propuesta por Bird (62):

$$W = (1 - \phi)Vx \rho_c$$

sustituyendo

$$W = 10752.70 \text{ kg}$$

B.2.1 Reactor secundario tipo multitubular

El numero total de tubos requeridos:

$$N_T = \frac{624.47}{20\pi \cdot 0.3093^2 \cdot 4}$$

$$N_T = 417 \text{ tubos}$$

Area total de la sección transversal de los tubos:

$$A_c = \frac{624.47^3}{20} = 31.223 \text{ ft}^2$$

Aplicando la ecuación #; la caída de presión a través de los tubos es:

$$\Delta P = 1875.277 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \left(2.66 \frac{\text{h}}{\text{m}^2} \right)$$

Para los reactores secundarios del tipo, lecho fijo, fluidizado y columna reactiva, las dimensiones son las siguientes;

$$V = 44.213 \text{ m}^3$$

$$D = 2.6561 \text{ m}$$

$$L_{T-T} = 7.968 \text{ m}$$

B.2.2 Reactor secundario de lecho fijo

Retomando la secuencia del inciso 1.b), la altura del lecho fijo de catalizador, con una porosidad máxima calculada 0.48, utilizando un empaquetamiento normal es 3.51 m.

La caída de presión total a través del lecho empacado aplicando la ecuación (b.23):

$$\Delta P = 5378.09 \frac{\text{kgf}}{\text{m}^2} \left(7.636 \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2} \right)$$

B.2.3 Reactor de lecho expandido.

Aplicando la ecuación del inciso 1.c), la porosidad:

$$\varepsilon = 0.7021$$

La altura del lecho fluidizado

$$L_F = 6.083$$

La caída de presión a través del lecho fluidizado

$$-\Delta P = 47.477 \frac{\text{kgf}}{\text{m}^2} \left(0.0674 \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2} \right)$$

B.3 Columna reactiva

La columna reactiva no es otra cosa más que un sistema de reacción catalizada y destilación combinada, en la cual el calor de la reacción es totalmente aprovechada internamente para lograr la ebullición útil de los componentes de reacción y así lograr la separación de los mismos; por lo que diríamos que es un reactor y una columna de fraccionamiento integrada.

La destilación catalítica es efectuada en una torre de fraccionamiento convencional, la cual contiene un sistema catalítico, esto permite que ambas operaciones: reacción catalítica y destilación ocurran simultáneamente.

Operando de esta manera, la unidad de destilación catalítica ofrece un gran número de beneficios que resultan del fenómeno natural, las cuales se mostrarán más adelante.

La figura b.1 , muestran la columna reactiva.

Para fines de diseño, la unidad se tomará como dos secciones independientes integradas, esto es, una sección de reacción y una de fraccionamiento operando globalmente como una sola unidad, como lo muestran los esquemas anteriores.

Para el caso de la sección de reacción, ésta opera como un reactor de lecho fijo, donde las dimensiones quedan determinadas por los parámetros vistos en la parte b.1.12 Retomando éstos parámetros, y asumiendo que el catalizador es el mismo, pero en diferente empaque que consiste en soportes prefabricados de fibra de vidrio y acero inoxidable que contienen al catalizador,

los cuales las dimensiones dependen del fabricante y tecnólogo. El volumen de ésta sección queda determinada por el volumen del reactor de lecho fijo, con un sobrediseño de 20% para ajustar el volumen muerto de las propias estructuras del empaque -soporte catalizador, por lo que las dimensiones son las siguientes:

$$V = 51.305 \text{ m}^3$$

o

Considerando un $L/D = 4$

$$D_{\text{int}} = 1.8 \text{ m}$$

$$L_{T-T} = 8.055 \text{ m}$$

Con lo que respecta a la sección de separación o fraccionamiento, ésta columna tendrá las siguientes dimensiones, calculadas con el simulador (63).

$$D_{\text{int}} = 2.43 \text{ m}$$

$$L_{T-T} = 14.3 \text{ m}$$

No. Platos: 31

Resumiendo e integrando las dimensiones de las dos secciones, la columna reactiva quedaría:

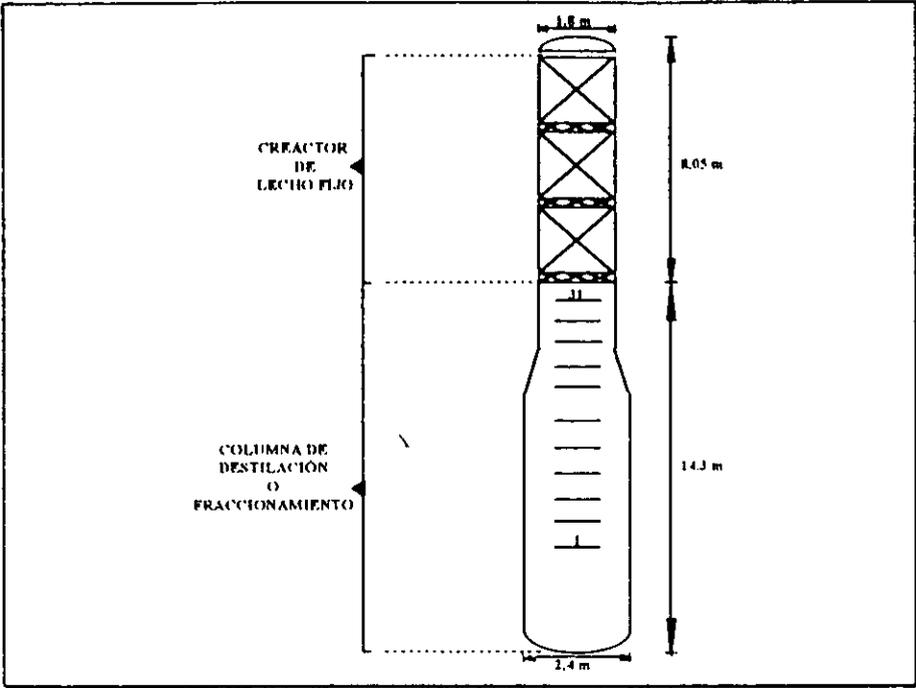


Tabla B.2

B.3 ANALISIS TECNICO DE LA SECCION DE REACCION

La tabla 4.5 muestra las características de los reactores, reflejándolas en ventajas o desventajas de cada uno, se puede seleccionar el tipo de reactor más adecuado técnicamente como se muestra a continuación:

a) Reactor Tubular.

Este reactor presente ΔP más alta con respecto a los otros tipos; además el tipo de construcción es muy caro ya que el número de tubos (173 y 417 tubos de 4 in) es alto. Su estructura es muy similar a la de un cambiador de calor de tubos y coraza, por lo que el mantenimiento y operación se hace muy complejo aunado a la carga de catalizador y se requiere de un gran espacio de manipulación del haz de tubos, además originario del paro de la unidad. Debido a la longitud y empaquetamiento del catalizador, esto generaría zonas de alta temperatura que llevaría consigo desactivación del catalizador por temperatura ($-110\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Además resulta desventajoso colocar un reactor tubular primario. debido a que las alimentaciones contienen un gran número de impurezas que envenenan la actividad del catalizador, esto se elimina colocando un equipo lavador de la corriente de alimentación. El factor por corrosión para el espesor de la tubería es mayor debido a que existe un contacto directo entre el catalizador - pared de la tubería.

b) Reactor de lecho fijo.

El lecho de catalizador se encuentra estático por el flujo descendente de reactivos, la cual presenta ΔP moderado; intermedia entre el tubular y el fluidizado, el tipo de construcción es similar al reactor de lecho expandido o columna reactiva, lo que es muy cara (recipiente cilíndrico presurizado). La operación es sencilla, así como la carga del catalizador, aunque también originaría el paro de la unidad, esto considerando que para este tipo de plantas el factor de servicio es del 90% con respecto a 365 días.

Este reactor también presenta zonas de calentamiento, que pueden originar lo antes mencionado, pero en menor proporción comparado con el tubular, debido a que la cama del catalizador es mucho menos (2.37 m en el primario y 3.51m en el secundario). Esta es una limitante para una operación a mayores temperaturas.

Desde el punto de vista de operación, el reactor puede presentar compactación de catalizador por disminuciones de la velocidad de alimentación, aunque esta está calculada de ante mano.

REACTOR DE LECHO EXPANDIDO

En estos reactores, se lleva a cabo el 65% de la reacción, operan con flujo ascendente con una expansión del lecho catalítico es de 35% asegurada por una velocidad apropiada de alimentación de reactivos líquidos.

Con este tipo de reactores se tienen las siguientes ventajas sobresalientes sobre el uso de reactores. Tanto tubulares como de lecho fijo con flujo descendente.:

El tipo de construcción es muy barato comparado con el de un reactor tubular donde el número de tubos encarece el costo del equipo, (173 y 427 tubos en el primario y secundario respectivamente).

Debido a la expansión del lecho, todas las partículas del catalizador se mantienen en movimiento; esto garantiza una transferencia muy eficiente del calor de reacción de las partículas del catalizador, donde se lleva a cabo la reacción, el líquido que fluye a través del reactor, proporcionando una eliminación suave y homogénea del calor generado por la reacción, con lo que se evita cualquier posibilidad de sobre calentamiento de las partículas del catalizador.

Esto es de primordial importancia para la vida del catalizador dado que el mismo es muy sensible al aumento de temperatura, comenzando a perder su actividad arriba de 110 °C.

El uso de reactores de lecho expandido, en lugar de reactores tubulares o de lecho fijo, permite cargar y descargar el reactor más fácilmente, debido especialmente a que la operación de flujo ascendente evita la compactación de las partículas del catalizador, por lo que genera la ΔP más baja (31.78).

La facilidad de carga y descarga del catalizador es particularmente importante para el primer reactor donde la vida del mismo es mucho más corta que el reactor secundario, debido a su operación a temperaturas relativamente

mayores y a su posición en el extremo inicial del proceso donde actúa como protector contra los venenos que pudieran estar presentes en las alimentaciones.

La ventaja de usar dos reactores en serie es que cuando el reactor colocado en la posición inicial ha perdido la mayor parte de su actividad por envenenamiento, puede aislarse y el catalizador gastado se cambia y se reemplaza por catalizador fresco. Durante este tiempo, la planta se mantiene en operación con el segundo reactor, el cual es entonces operado en la posición inicial durante el siguiente ciclo operativo. Este arreglo de flujo permite obtener los siguientes beneficios:

Un alto factor de servicio ya que el remplazo del catalizador en cualquiera de los reactores de lecho expandido se realiza sin paro de la unidad.

Una disminución en el consumo de catalizador cercano al límite teórico, que corresponde a la cantidad real de catalizador inactivado por envenenamiento.

El lecho expandido elimina totalmente la posibilidad de incrementar la caída de presión a través del lecho catalítico. Esto es especialmente benéfico para el reactor colocado en la posición inicial, que está más expuesto a materiales extraños (partículas y otros depósitos) los cuales pueden causar taponamientos y el rompimiento subsecuente de las partículas del catalizador.

Otra ventaja del reactor del lecho expandido es la posibilidad de operar a temperaturas mayores que con reactores de lecho fijo, dado que el diseño con lecho expandido evita sobrecalentamientos locales, que se hacen críticos a temperaturas de operación altas, dado lugar a reacciones laterales con

formación de dímeros y de dimetil-eter. La ventaja de operar a mayor temperatura reside en que la reacción principal en el primer reactor está controlada por la cinética; una alta temperatura de operación permite menores requerimientos de catalizador.

Tal vez una desventaja desde el punto de vista operacional de este reactor es que por variaciones de velocidad puede originar el arrastramiento de partículas de catalizador hacia afuera del reactor, o presentar una fluidización segregada, creando espacios sin catalizador en algunas zonas, producto del arrastre de las mismas. Otra a la que se le debe poner principal interés, es a la fragmentación de las partículas originadas por el choque continuo, lo que ocasionaría la disminución del tamaño y partícula y consigo el arrastramiento con la posibilidad que éstas abandonen el reactor y se conviertan en impurezas para los siguientes equipos.

El esquema B.2 muestran la comparación entre el reactor de lecho fijo y expandido.

d) COLUMNA REACTIVA.

La destilación catalítica es efectuada en una torre de fraccionamiento convencional, provista de un paquete catalítico en la parte superior media; donde se lleva a cabo simultáneamente la reacción catalítica y el fraccionamiento de los productos de la reacción, esta forma de operación trae numerosos beneficios que resultan del fenómeno natural.

de empaques prefabricados de fibra de vidrio con acero inoxidable, provistos de mallas que garantizan un gran contacto, y así el intercambio En la figura b.1 se pre-

senta éste empaque.

Resumiendo, la columna reactiva tiene las siguientes ventajas:

- Se puede utilizar con seguridad acero al carbón como material de construcción de la columna.
- Bajos costos de operación comparados con los otros tipos de reactores.
- Larga vida del catalizador.
- Flexibilidad para manejar distintas concentraciones de isobutileno o metanol.

De acuerdo el análisis anterior y a la tabla 4.5 el arreglo y tipo de reactores que resulten más apropiados desde el punto de vista técnico es colocar como reactor primario uno de lecho fluidizado, seguido de la columna reactiva como reactor secundario; por lo que la tecnología disponible que posee este tipo de arreglo es la primera alternativa del Instituto Francés del Petróleo (I.F.P. 1a. ALT).