



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Simulación de la unidad MTBE (U-100) de la
Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz,
Oaxaca**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

MAGDALENA CAMPOS IBARRA



Ciudad Universitaria, CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Rivera Toledo Martin

VOCAL: Montiel Maldonado Celestino

SECRETARIO: Carlos Álvarez Maciel

1° SUPLENTE: Martínez Grimaldo Héctor Javier

2° SUPLENTE: Rodríguez Castañeda Ileana

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Simulación de Procesos, Edificio de Ingeniería Química 1er Piso Conjunto
E. Facultad de Química, Ciudad Universitaria

ASESOR DEL TEMA:

Montiel Maldonado Celestino

SUPERVISOR TÉCNICO:

Rodríguez Castañeda Ileana

SUSTENTANTE:

Campos Ibarra Magdalena



CONTENIDO

Agradecimientos.....	9
Dedicatorias	10
Resumen	11
Introducción.....	12
Capítulo I. Metil Terbutil Éter	17
1.1. Importancia del MTBE.....	18
1.2. Propiedades del MTBE.....	18
1.3. Octanaje.....	19
1.4. Reacciones y cinética	20
1.4.1. Reacción principal	20
1.4.2. Reacciones secundarias.....	21
Capítulo II. Descripción del Proceso	28
2.1. Purificación de la alimentación	29
2.2. Sección de Reacción principal.....	30
2.3. Destilación Catalítica	31
2.4. Lavado de Refinado y recuperación de Metanol.....	32
2.5. Parámetros de operación.....	33
2.5.1. Componentes principales	33
2.5.2. Temperatura.....	33
2.5.3. Presión	33
2.5.4. Relación Metanol-Isobutileno	34
2.6. Consideraciones Principales para la Reacción.....	35
2.7. Estructura del catalizador	35
Capítulo III. La Simulación	37
3.1. Modelado	38
3.2. Simulación de Procesos	39
3.3. Modelos.....	40
3.4. Métodos de simulación en base a modelos	41



3.4.1. Método modular secuencial	41
3.4.2. Método orientado a ecuaciones.....	43
3.4.3. Método modular simultáneo	43
3.5. Secuencia de la simulación de la planta.....	45
3.6. Compilación de la subrutina Fortran	46
3.6.1. Modelos de usuario	46
3.6.2. Configuración del Compilador Fortran	47
3.6.3. Compilación y enlace del código.....	47
3.7. Bloques especificados.....	49
3.8. Corrientes especificadas	55
3.9. Modelo, simulación y comparación de resultados	58
3.9.1. Columnas de extracción líquido-líquido (lavado).....	58
3.9.2. Columna de destilación RADFRAC	60
3.9.3. Columna de destilación catalítica RATEFRAC	63
3.9.4. Reactor tubular	70
3.9.5. Intercambiadores de calor	72
3.9.6. Comparación de Corrientes Principales	73
3.10. Diagrama de bloques en Aspen de la planta de producción de MTBE de Salina Cruz, Oaxaca	75
Capítulo IV. Análisis de Sensibilidad.....	76
4.1. Resultados del Análisis de Sensibilidad	78
4.2. Análisis en el Reactor Tubular 01-D-101	78
4.2.1. Variación del Diámetro y Longitud del Reactor	79
4.2.2. Variación del Flujo másico de Isobutileno que entra en el Reactor	79
4.2.3. Variación del Flujo másico de Metanol que entra en el Reactor.....	80
4.2.4. Variación de la Temperatura a lo largo del Reactor	81
4.3. Análisis en la Columna Catalítica 01-E-102	82
4.3.1. Variación de la Etapa de alimentación de Metanol.....	82
4.3.2. Variación de la Relación de Reflujo.....	83
4.3.3. Variación del calor del Rehervidor (Qn).....	84
Capítulo V. Conclusiones.....	85
Bibliografía.....	88

Apéndice I. Diagrama de Flujo de Proceso	90
Apéndice II. Código Subrutina FORTRAN.....	92
Apéndice III. Balance de materia y energía.....	98

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del MTBE.....	19
Tabla 2. Cálculo de Factor pre-exponencial y energía de activación.....	26
Tabla 3. Bloques y Modelos.....	45
Tabla 4. Divisores.....	49
Tabla 5. Intercambiadores de Calor.....	49
Tabla 6. Intercambiadores de Calor Proceso-Proceso.....	50
Tabla 7. Válvulas.....	50
Tabla 8. Bombas.....	50
Tabla 9. Columnas de extracción Líquido- Líquido.....	51
Tabla 10. Columna RADFRAC.....	52
Tabla 11. Columna RATEFRAC.....	52
Tabla 12. Reactor tubular.....	54
Tabla 13. Corrientes especificadas.....	55
Tabla 14. Comparación de las cargas térmicas de los Intercambiadores.....	72
Tabla 15. Comparación de las corrientes principales, entre los flujos de diseño y los obtenidos en la simulación.....	73
Tabla 16. Comparación de las corrientes principales, entre los flujos de diseño y los obtenidos en la simulación, continuación.....	74
Tabla 17. Variables manipuladas y de salida del Análisis de Sensibilidad.....	78

Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de la planta de producción de MTBE.	29
Figura 2. Representación esquemática de una Columna de Destilación Catalítica.	34
Figura 3. Modelo de una Operación Unitaria.	41
Figura 4. Etapa en equilibrio de una Columna de Extracción.	58
Figura 5. Etapa en equilibrio de una Columna RADFRAC.	60
Figura 6. Etapa en equilibrio para el modelo RATEFRAC.	64

Índice de gráficas

Gráfica 1. Cálculo del Factor Pre-exponencial y de la Energía de Activación.....	26
Gráfica 2. Efecto del exceso de Metanol sobre la Velocidad de Conversión.....	35
Gráfica 3. Diagrama de equilibrio	36
Gráfica 4. Perfil Columna de extracción líquido-líquido 01-E-101.....	59
Gráfica 5. Perfil de presión en la Columna de Extracción 01-E-103.....	59
Gráfica 6. Perfil de presión de la columna de Recuperación de Metanol 01-E-104.....	61
Gráfica 7. Perfil de temperatura de la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104.....	61
Gráfica 8. Perfil de flujos en la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104.....	62
Gráfica 9. Perfil de concentración en la fase Líquida en la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104	62
Gráfica 10. Perfil de concentración en la fase vapor en la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104	63
Gráfica 11. Perfil de presión de la columna catalítica 01-E-102.....	67
Gráfica 12. Perfil de Temperatura en la Columna Catalítica 01-E-102	67
Gráfica 13. Perfil de Concentración en la fase líquida en la Columna Catalítica 01-E-102.	68
Gráfica 14. Perfil de Concentración en la fase vapor en la Columna Catalítica 01-E-102.	68
Gráfica 15. Perfil de MTBE producido en la zona reactiva de la Columna Catalítica 01-E-102	69
Gráfica 16. Perfil de Flujos en la Columna Catalítica 01-E-102.	69
Gráfica 17. Perfil de presión del Reactor Tubular 01-D-101.	70
Gráfica 18. Perfil de temperatura del Reactor tubular 01-D-101	71
Gráfica 19. Perfil de Concentración del Reactor Tubular 01-D-101.....	71
Gráfica 20. Tiempo de Residencia del Reactor Tubular 01-D-101	72
Gráfica 21. Variación de la longitud y diámetro del Reactor Tubular 01-D-101.	79
Gráfica 22. Variación de Isobutileno que entra al Reactor Tubular 01-D-101.....	80
Gráfica 23. Variación del flujo de Metanol que entra en el Reactor Tubular 01-D-101.....	80
Gráfica 24. Variación de la Temperatura del Reactor Tubular 01-D-101.....	81
Gráfica 25. Variación de la Etapa de Alimentación de Metanol en la Columna Catalítica	83
Gráfica 26. Variación de la Relación de Reflujo de la Columna Catalítica 01-E-102.....	83
Gráfica 27. Variación del Calor del Rehervidor (Q_n) de la Columna Catalítica 01-E-102	84



Agradecimientos

A mi Alma Máter: Universidad Nacional Autónoma de México

**A mis profesores de la Facultad de Química:
Gracias por brindarme sus conocimientos.**

**Al M. en Ing. Celestino Montiel Maldonado
Gracias por la oportunidad y por permitirme trabajar en el laboratorio de
Simulación y Optimización de Procesos.**

**Al Dr. Martin Rivera Toledo
Gracias por ayudarme a encontrar mi lugar en la Ingeniería Química,
inspirándome con su experiencia.**

Al Jurado por su valiosa aportación al presente trabajo.

**Al Dr. Milton T. Medeiros de Oliveira, M. en Ing. Héctor Martínez Grimaldo, Dr.
Ángel Enrique Chávez Castellanos, M. en Ing. José Antonio Ortiz Ramírez.**



DEDICATORIAS

A mis padres, que me inspiraron desde niña con su magnífico ejemplo, gracias por creer en mí, y respetar siempre mis decisiones de vida.

A mi hermana Fernanda, mi segunda madre, gracias por estar siempre apoyándome.



RESUMEN

En esta tesis se presenta la simulación de la planta de producción de MTBE (Metil Terbutil Éter), de la Refinería de Salina Cruz, Oaxaca, con la zona de recuperación de metanol que comparte con la planta TAME. Se ubicaron las variables manipulables mediante un análisis de sensibilidad en los equipos principales de la planta. Lo cual permitió plantear propuestas para la ejecución de las variables de operación para obtener una mejora en cuanto cantidad y calidad de los productos en la planta.

Los equipos que constituyen la principal *restricción* (controlan la producción) en la planta de MTBE son la columna catalítica 01-E-102 y el reactor tubular 01-D-101, para tratar de disminuir su efecto en la producción y en la calidad de los productos, se proponen cambios en los parámetros de operación.

México cuenta con plantas con la tecnología necesaria para obtener oxicompuestos como el MTBE. También se cuenta con herramientas fundamentales como los simuladores de procesos como ASPEN PLUS, que permiten determinar las condiciones óptimas de operación de una planta, y así mejorar la calidad de los productos.



| INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

La Ciudad de México es una de las ciudades más contaminadas del mundo, problema que ha estado incrementando con el paso de los años, la mala calidad del aire ha llegado a un punto tal que ha sido necesario tomar medidas como el levantamiento de contingencias ambientales y la implementación de programas como el de “Hoy no circula”, debido a que las emisiones por la combustión de la gasolina en los motores de los automóviles son las principales propiciadoras de este problema.

Existen normas que establecen y regulan la composición de las emisiones de los automóviles y de las gasolinas, las cuales implican la reducción de compuestos aromáticos, la adición de oxigenantes y el incremento del índice de octano. Por lo que es necesario mejorar la calidad de las gasolinas.

El uso de oxigenantes en gasolinas favorece a los siguientes factores:

- Reducir emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos al eficientar la combustión, sobretodo en vehículos sin convertidor catalítico. Este beneficio tiende a desaparecer con la evolución de las tecnologías automotrices.
- Disminuye, por dilución, las concentraciones de aromáticos, olefinas y benceno.
- Permite mantener e incrementar el octano durante la eliminación de aditivos con plomo de la gasolina y ante especificaciones ambientales más estrictas (aromáticos, benceno, olefinas, PVR y azufre). [1]

El MTBE (Metil Terbutil Éter) es un aditivo oxigenante que se le añade a las gasolinas para disminuir la contaminación del aire, que sustituyó al antes usado Tetraetilo de Plomo, debido al impacto ambiental y a la salud que causó en su momento. El MTBE disminuye la generación de monóxido de carbono y de óxidos de nitrógeno de las emisiones vehiculares al aumentar el contenido de oxígeno en el combustible, además al agregar este oxigenante a la gasolina se logra disminuir la evaporación de la misma. Se sintetiza a partir de Isobutileno y metanol en fase



líquida. Esta reacción es reversible y moderadamente exotérmica.

Las investigaciones sobre las posibles aplicaciones de los éteres como aditivos iniciaron cerca de 1920 y al iniciar 1930 las compañías productoras de gasolina iniciaron a añadir alcoholes para incrementar el porcentaje de oxígeno en las mezclas combustibles, las cuales fueron vendidas en los Estados Unidos hasta 1940, pero no fue sino hasta 1950 cuando el American Petroleum Institute comenzó a hablar sobre los posibles usos del MTBE como un agente oxigenante y antidetonante. En 1969 el Alcohol Terbutílico, un derivado del MTBE, comenzó a ser mezclado con las gasolinas y para 1973 el MTBE comienza a ser usado como aditivo de gasolina en Italia.

A mediados de 1970 durante el embargo de petróleo de Arabia, el MTBE y el incremento del octanaje en las gasolinas tuvo una expansión, y en 1979 el MTBE comenzó a ser añadido a las gasolinas para remplazar el plomo como antidetonante y así evitar las detonaciones no deseadas en el motor. A principios de la década de los ochenta se le consideró un compuesto revolucionario de alto beneficio en el control de la contaminación del aire, probado, aceptado y recomendado por la EPA (Environmental Protection Agency) y por otras instancias del gobierno estadounidense. [2]

En México, el MTBE empezó a utilizarse alrededor de 1990, con la aparición de la gasolina Magna y posteriormente con la Premium, mismas que desplazaron a la Nova, cuyo uso se eliminó para evitar las emisiones de plomo a la atmósfera.

De acuerdo con la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, “Especificaciones de los Combustibles fósiles para protección ambiental”, las gasolinas que se consuman en el país deben contener 2.7% de oxígeno en peso, para lo que actualmente Pemex utiliza MTBE y Tame (Teramil Metil Éter).

La anterior especificación, la debe contener toda la gasolina Magna (octanaje mínimo de 87) que se consuma en las tres principales zonas metropolitanas del país (Valle de México, Guadalajara y Monterrey), además de toda la gasolina Premium (octanaje mínimo de 92) que se consuma en el territorio mexicano. [3]

Existen otros usos del MTBE menores como el uso de éste como disolvente de



cálculos renales usando inyecciones de 2 a 8 cm^3 de éste directo en el cálculo renal. El MTBE también se ha utilizado en los laboratorios analíticos como un extractante; sin embargo, se prefieren otros productos químicos, y su uso en laboratorios no está muy extendido. El MTBE se ha utilizado en menor medida en la síntesis química, por ejemplo, puede ser hidrolizado para hacer TBA (Alcohol Ter-butílico). Aparte de estas pequeñas cantidades, casi todo el MTBE producido o importado se destina para el uso como aditivo a las gasolinas para reducir las emisiones de CO al aire.

El objetivo del presente trabajo es Simular y analizar la producción del mejorador octánico MTBE a partir de los butanos provenientes de las unidades de desintegración catalítica (bajo valor comercial) y adición de metanol, con el fin de comparar los resultados de la simulación con los datos reportados del proceso en la unidad de producción de MTBE de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca para proponer mejoras en las variables de operación, para ello se empleó el simulador de procesos ASPEN PLUS versión 8.8, un compilador Fortran para la creación de una subrutina para describir la cinética de la reacción y el manual de operación de la planta.

También se reporta un análisis de sensibilidad de parámetros, es decir una evaluación de las respuestas de la planta al cambiar las condiciones de diseño para lograr obtener las principales restricciones o cuellos de botella de los equipos principales de la planta para localizar las variables manipulables de operación que permitan una mejora en la cantidad y la calidad de los productos. La teoría de las restricciones o cuellos de botella está basada en el simple hecho de que los procesos de cualquier ámbito, se mueven a la velocidad del paso más lento, por lo que se busca acelerar este paso hasta el límite de su capacidad para acelerar el proceso completo, estos factores limitantes se denominan restricciones o cuellos de botella [17].

El análisis de sensibilidad tiene por objetivo identificar el impacto que resulta en los resultados del problema original luego de determinadas variaciones en los



parámetros, variables o restricciones del modelo, sin que esto pase por resolver el problema nuevamente, lo que se busca es que estas variaciones hagan uso de la solución y valor óptimo actual, sin tener la necesidad de resolver para cada variación un nuevo problema, por lo que un análisis de sensibilidad nos da una evaluación más rápida que una optimización al terminar la simulación de la planta.

Los principales equipos que constituyen la planta MTBE son: columnas de lavado, modeladas mediante el equilibrio líquido-líquido, un reactor tubular, modelado como reactor de flujo tapón y una columna de destilación catalítica.



| CAPÍTULO I.
EL METIL TERBUTIL ÉTER



CAPÍTULO I. EL METIL TERBUTIL ÉTER

1.1. Importancia del MTBE

La gasolina es el derivado del petróleo crudo más importante y tiene un gran porcentaje de moléculas no ramificadas, lo que provoca que el combustible se consuma dentro del motor con “golpeteo”, pérdida de potencia, que provoca daños a la máquina. Para medir las propiedades de golpeteo de la gasolina se seleccionaron dos hidrocarburos puros como patrones de comparación. Uno de ellos es el iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), el cual se quema de manera muy uniforme en la combustión interna (sin golpeteo), de acuerdo a esta escala el iso-octano tiene un octanaje de 100; el otro compuesto patrón, es el heptano, que produce un gran golpeteo por lo que tiene un octanaje de 0. Para obtener el índice de octanaje entre 0 y 100, se mezclan estos dos patrones. Por ejemplo, una gasolina que tenga las mismas características en la combustión que una mezcla de 70% iso-octano y 30% heptano, se clasificará como una gasolina de 70 octanos, lo cual no quiere decir que dicha gasolina contenga estos compuestos.

Al mezclarse el MTBE con las gasolinas aumenta de forma considerable el octanaje, dando como resultado un producto de alta calidad para los motores, y que favorece a la reducción de emisiones de monóxido de carbono. Además el MTBE tiene una reactividad en la atmósfera considerablemente menor que muchos otros aditivos, por lo que disminuye la formación del ozono atmosférico, otro efecto que ayuda a esta disminución es que al agregar el MTBE a las gasolinas, ya que la volatilidad se reduce, por lo que las emisiones por evaporación se ven disminuidas.

1.2. Propiedades Físicas del MTBE

La mezcla de compuestos que intervienen en la simulación son tanto compuestos no polares (n-butano, isobutano, 2 trans-buteno, 2 cis-buteno, Isobutileno, propano), como compuestos polares (MTBE, metanol, agua), lo cual provoca que las distintas mezclas formadas durante todo el proceso tengan un comportamiento fuertemente no ideal, dificultando así el cálculo de propiedades termodinámicas,



así como el equilibrio de fases y el equilibrio químico.

Tabla 1. Propiedades físicas del MTBE.

Propiedad	Valor	Unidades
Peso Molecular	88.15	g/mol
Punto de Ebullición	328.15	K
Densidad a 20°C	740.50	Kg/m ³
Viscosidad	0.2676	cp
MON/RON	81/108	
Azeótropos a 1atm (% peso)		
• Agua:4 MTBE: 96	325.75	K
• Metanol: 14 MTBE:86	324.75	K
• C4's MTBE	No existentes	

El MTBE forma azeótropos con el metanol y con el agua. Afortunadamente en las corrientes que contienen MTBE, el agua está en proporciones muy pequeñas, por lo que no se forman las dos fases líquidas ni en el reactor principal ni en la columna reactiva. C4's se refiere a la corriente de hidrocarburos de alimentación que tienen máximo cuatro carbonos en su cadena.

A presión atmosférica, el MTBE tiene una temperatura de ebullición menor que la del metanol, lo que significa que en estas condiciones, el MTBE es más volátil; sin embargo es un producto del fondo de la columna y el metanol un producto del domo, esto se debe a que la torre se encuentra a presiones mayores de 7 atm, condiciones en las que el metanol es más volátil que el MTBE.

Con excepción de la columna catalítica, las corrientes con C4's se mantienen a condiciones en las que sus compuestos se encuentran en fase líquida, la cual es inmisible con el agua, característica que se utiliza en las columnas de extracción líquido-líquido, tanto para el lavado inicial de la alimentación como en la recuperación de metanol.

1.3. Octanaje

Octanaje o número de octano es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las



máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Para determinar la calidad antidetonante de una gasolina, se efectúan corridas de prueba en un motor, de donde se obtienen dos parámetros diferentes:

El Research Octane Number (Número de Octano de Investigación) que se representa como RON o simplemente R y que se determina efectuando una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 125°F (51.7°C)

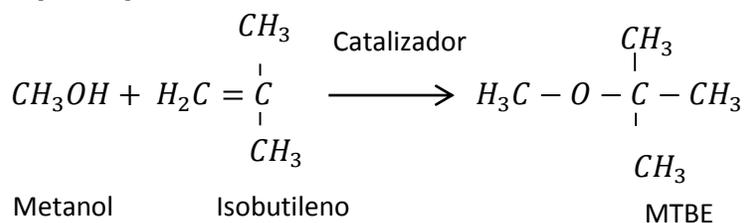
El Motor Octane Number (Número de Octano del Motor) que se representa como MON o simplemente M y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 300°F (149°C). Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON), de la siguiente forma:[4]

$$\text{Número de octano comercial} = \frac{RON+MON}{2}$$

1.4. Reacciones y Cinética

El MTBE es producido por una simple adición de metanol al isobutileno contenido en la mezcla de butanos y butenos. La reacción ocurre en presencia de una resina de intercambio iónico como catalizador, que tiene como base copolímero de estireno sulfonato de divinilbenceno.

1.4.1. Reacción principal

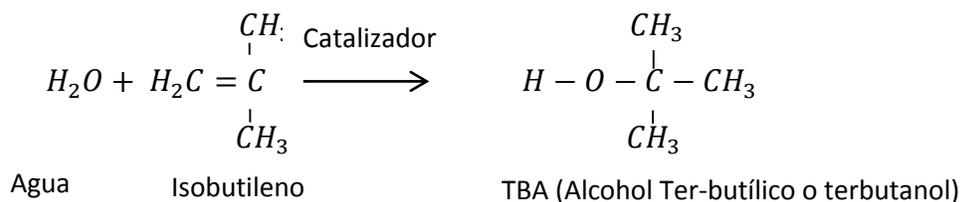




1.4.2. Reacciones Secundarias

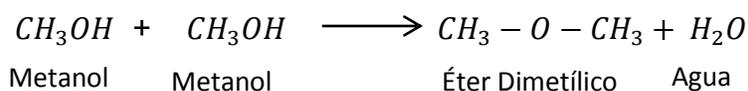
Sin embargo ocurren también reacciones secundarias, aunque en grado despreciable, algunas de éstas son:

a) Hidratación de isobutileno



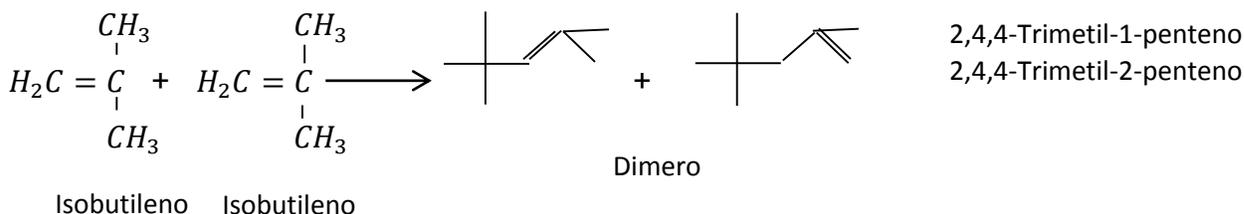
La hidratación del isobutileno para formar alcohol ter-butílico es función del contenido de agua; la cual proviene de la alimentación al reactor y de la reacción de formación del éter dimetílico. Pequeñas cantidades de TBA que se produzcan no afectan la calidad del MTBE.

b) Deshidratación de metanol



La reacción anterior depende de la temperatura, condiciones de flujo y de la concentración de Metanol. En las condiciones de la zona de reacción del proceso, no se tiene un rendimiento apreciable para este caso, ya que se trabaja a bajas temperaturas.

c) Dimerización de isobutileno



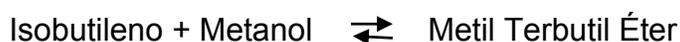
Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción (temperatura, espacio-



velocidad y relación metanol-isobutileno) no favorecen la formación de los dímeros. [5]

La formación de MTBE es una reacción reversible exotérmica, el equilibrio químico favorece a la formación del MTBE a bajas temperaturas, pero la rapidez de reacción la favorece a temperaturas altas.

Según Rehfinger [7] en la cinética para la síntesis del MTBE se debe incorporar la no-idealidad para el sistema de la reacción principal:



Se asume que la concentración de Isobutileno está en equilibrio, es decir, se ignoró la reacción de dimerización, en la simulación de la planta de este trabajo.

La cinética de formación que se empleó en la simulación del reactor principal 01-D-101, y que considera que el Metanol se encuentra en exceso [8], es la siguiente ecuación:

$$r_{MTBE} = k_1 C_{IB} - k_2 C_{MTBE} \quad (1)$$

Donde:

$$k_1 = 2.5152 \times 10^7 \exp\left(-\frac{6844}{T}\right) \quad (2)$$

$$k_2 = 8.2680 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{11381}{T}\right) \quad (3)$$

T= Temperatura del medio en [K]

r= Rapidez de reacción en [kmol/(kgcat)*hr]

Al no contar con la energía de activación con las unidades que requiere el simulador, se calcula con:

$$E = (E/R) * R$$



Donde:

E= Energía de activación en kJ/kmol

R= Constante de los gases en kJ/kmol-K

$$E1=(6844 \text{ K}) \cdot (8.314) \text{ kJ/kmol-K} = 56901 \text{ kJ/kmol}$$

$$E2=(11381 \text{ K}) \cdot 8.314 \text{ kJ/kmol-K} = 94621 \text{ kJ/kmol}$$

Reacción 1:

Isobutileno + Metanol => MTBE

$$E1=56901 \text{ kJ/kmol}$$

Reacción 2:

MTBE => Isobutileno + Metanol

$$E2=94621 \text{ kJ/kmol}$$

Las unidades para la rapidez de reacción (excepto para reacciones con torres REAC-DIST) son: kmol/(base)-s. La base utilizada es masa: kmol/kgcat-s.

De acuerdo a la cinética anterior, la rapidez está en kmol/kgcat-hr. Por lo que se debe dividir el factor pre-exponencial entre 3600 para tener las unidades correctas.

$$k+=A1 \cdot \exp(-E1/RT)$$

$$A1=25152 \cdot 10^7 \text{ m}^3/\text{kgcat-hr} \cdot (1\text{hr}/3600\text{s}) = 6990 \text{ m}^3/\text{kgcat-s}$$

$$k-=A2 \cdot \exp(-E2/RT)$$

$$A2=8.2680 \cdot 10^{11} \text{ m}^3/\text{kgcat-hr} \cdot (1\text{hr}/3600\text{s}) = 2.2967 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{kgcat-s}$$

Donde:

k+= Rapidez de la reacción 1.

A1= Factor Pre-exponencial de la Reacción 1.

k- = Rapidez de la reacción 2.

A2= Factor Pre-exponencial de la Reacción 2.

R= Constante de los gases.



Debido a que la rapidez de reacción está en base a la masa de catalizador, se debe agregar la porosidad del lecho y la densidad del catalizador en el reactor. Para hacer lo anterior se hace lo siguiente:

- a) Ir al reactor RPlug.
- b) En el reactor ir a la pestaña de Catalyst.
- c) Activar la opción “Catalyst present in reactor”.
- d) Se debe especificar “Bed voidage” y “Particle density”.

Como no se cuenta con estos valores, se usaron los siguientes:

Vacío de la cama del reactor (Bed voidage)= 0.5

Densidad de partícula (Particle density) = 1 gm/cc

En el primer caso es porque la porosidad del lecho en los reactores de lecho fijo está entre 0.4-0.5 y en el segundo caso es debido a que la densidad de los catalizadores es del orden de 1 g/cm³. En general estos valores no cambian en gran medida los resultados.

Esto para ambas reacciones, directa e inversa.

El intervalo de temperatura de esta cinética es de 60 a 80°C, lo cual satisface las condiciones de diseño del reactor.

Otra ecuación para la cinética de formación que se obtuvo de la literatura [9] y [16] toma en cuenta la cantidad de metanol presente en la reacción, esta expresión es la que se usó en la simulación de la columna catalítica para establecer la influencia que tiene el metanol en la producción del MTBE. La expresión cinética es la siguiente:

$$r = q * k_r \left[\frac{a_{IB}}{a_{MeOH}} - \frac{a_{MTBE}}{K * a_{MeOH}^2} \right] \quad (4)$$

Donde:

$$k_r = 367 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-11110}{T}\right) \quad (5)$$



$$K=284*\exp[f(T)] \quad (6)$$

$$f(T)=C_1\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)+C_2\log\left(\frac{T}{T_0}\right)+C_3(T-T_0)+C_4(T^2-T_0^2)+C_5(T^3-T_0^3)+C_6(T^4-T_0^4) \quad (7)$$

$$T_0 = 298.15 \text{ K}$$

$$C_1 = -1493 \text{ K}$$

$$C_2 = -77.4$$

$$C_3 = 0.508 \text{ K}^{-1}$$

$$C_4 = -0.913 \times 10^{-2} \text{ K}^{-2}$$

$$C_5 = 1.11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3}$$

$$C_6 = -0.62810^{-9} \text{ K}^{-4}$$

$$q = 4.9 \text{ equiv/Kg}$$

a_i : Actividad de cada componente

q: Cantidad de grupos ácido del catalizador por unidad de masa

k_r : Constante de rapidez de reacción en [mol/(s*equiv)]

K: Constante de equilibrio químico

r: Rapidez de reacción en [mol/(s*kg)]. [6]

La ecuación anterior se maneja como una subrutina programada en lenguaje FORTRAN (Apéndice II), en forma externa al simulador ASPEN PLUS.

Otra forma para poder modelar la cinética en la columna catalítica y la influencia del Metanol en esta, sin necesidad de compilar una subrutina en FORTRAN es haciendo una regresión lineal al ajustar para un intervalo de temperatura de 20°C a 100°C, el cálculo de su F(T) para cada una con la ecuación (7), posteriormente se calcula la constante de equilibrio con la ecuación (6) y el coeficiente cinético con la ecuación (5), al dividir estos últimos se obtiene el factor pre-exponencial, se grafica logaritmo natural de cada factor pre-exponencial versus el inverso de la temperatura, al ajustar la ecuación de una línea recta se obtiene el factor pre-exponencial y la energía de activación que mejor describe esta cinética y que se

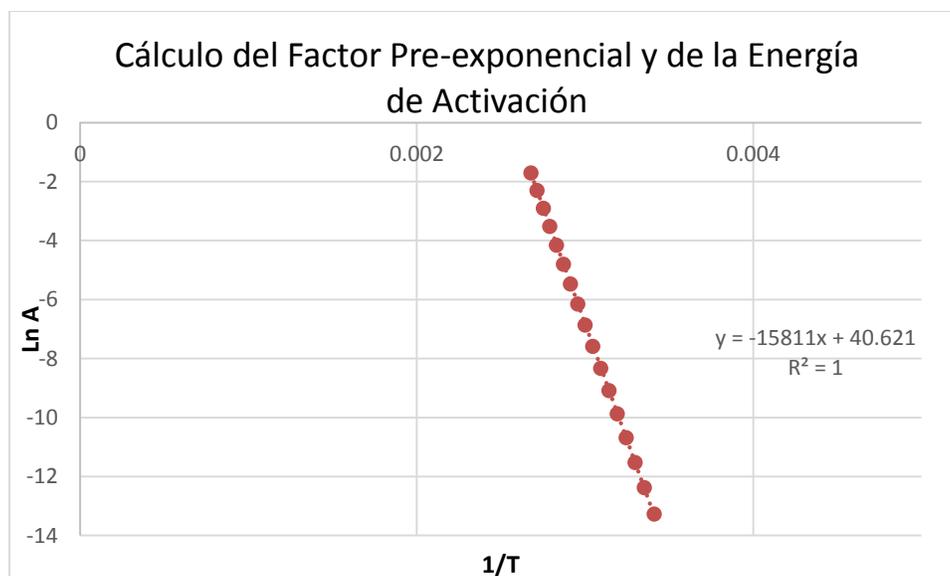


puede introducir al simulador directamente.

Tabla 2. Cálculo de Factor pre-exponencial y energía de activación

Temperatura		f(T)	Constante de equilibrio K	Coeficiente cinético kr	Factor Pre exponencial		1/T
T(°C)	T(K)				A	ln A	
20	293.15	2.45E-01	3.63E+02	0.0006247	1.72E-06	-13.2718395	0.00341122
25	298.15	-7.47E-03	2.82E+02	0.00117949	4.18E-06	-12.3841777	0.00335402
30	303.15	-2.53E-01	2.20E+02	0.00218077	9.89E-06	-11.5236782	0.0032987
35	308.15	-4.93E-01	1.73E+02	0.00395244	2.28E-05	-10.6890113	0.00324517
40	313.15	-7.28E-01	1.37E+02	0.00702867	5.12E-05	-9.87892887	0.00319336
45	318.15	-9.57E-01	1.09E+02	0.01227505	1.13E-04	-9.09225739	0.00314317
50	323.15	-1.18E+00	8.72E+01	0.02107072	2.42E-04	-8.32789216	0.00309454
55	328.15	-1.40E+00	7.00E+01	0.03557827	5.08E-04	-7.58479169	0.00304739
60	333.15	-1.61E+00	5.65E+01	0.05913729	1.05E-03	-6.86197275	0.00300165
65	338.15	-1.83E+00	4.58E+01	0.09683045	2.12E-03	-6.15850564	0.00295727
70	343.15	-2.03E+00	3.72E+01	0.1562866	4.20E-03	-5.47351005	0.00291418
75	348.15	-2.23E+00	3.04E+01	0.24880535	8.18E-03	-4.8061511	0.00287233
80	353.15	-2.43E+00	2.49E+01	0.39091244	1.57E-02	-4.1556358	0.00283166
85	358.15	-2.63E+00	2.05E+01	0.60648569	2.96E-02	-3.52120975	0.00279213
90	363.15	-2.82E+00	1.69E+01	0.92962805	5.49E-02	-2.90215409	0.00275368
95	368.15	-3.01E+00	1.40E+01	1.40850854	1.00E-01	-2.29778268	0.00271628
100	373.15	-3.19E+00	1.16E+01	2.11044425	1.81E-01	-1.70743954	0.00267989

Gráfica 1. Cálculo del Factor Pre-exponencial y de la Energía de Activación





Reacción 1:

Isobutileno + Metanol => MTBE

R=1.987 cal/mol-K

E/R=11110 K-1

E= 22075.57cal/mol

A= 1.7983E+13

Reacción 2:

MTBE => Isobutileno + Metanol

R=1.987 cal/mol-K

E/R=15811 K-1

E= 31416.457 cal/mol

LN A=40.621

A= 4.38002E+17



| CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La unidad de producción de MTBE (U-100) construida en la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca tiene como propósito convertir la mayor parte de Isobutileno contenido en la mezcla de butanos y butenos proveniente de las unidades de Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC) a Metil Terbutil Éter. Esta unidad cuenta con una capacidad de 30,000 toneladas anuales de producto deseado. Este proceso está licenciado por el Instituto Francés de Petróleo (IFP).

El proceso de producción de MTBE consiste en las siguientes secciones, las cuales pueden verse con mayor detalle en el Diagrama de Flujo de Proceso (Anexo I).

Un esquema general de la constitución de la planta se presenta en la siguiente Figura (1)

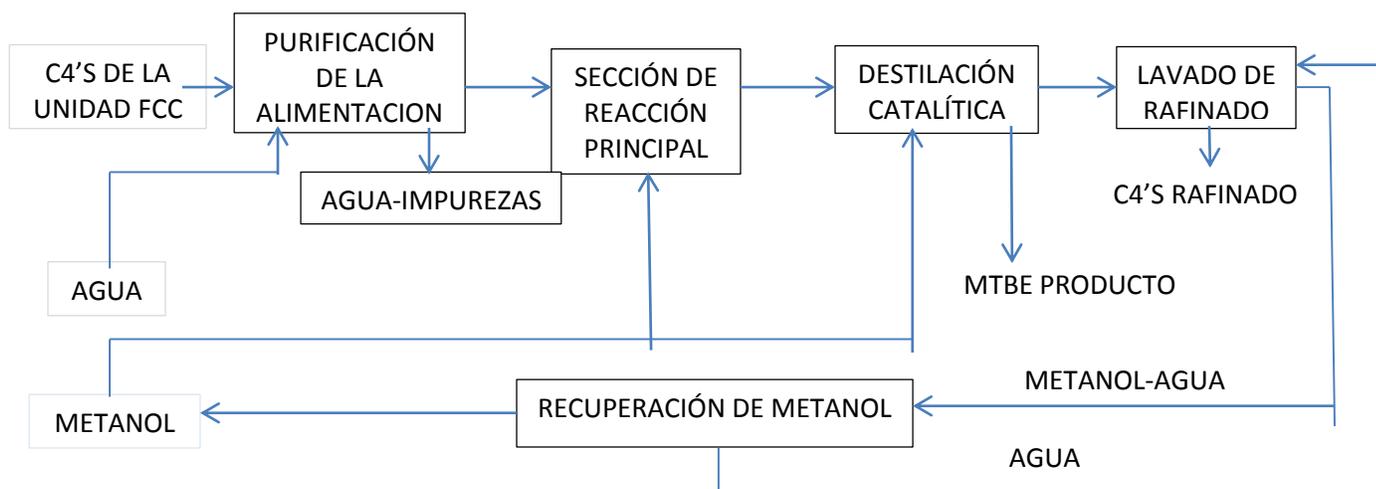


Figura 1. Representación esquemática de la planta de producción de MTBE

2.1. Purificación de la alimentación

En esta sección la mezcla de butenos es lavada en una columna de extracción líquido-líquido para remover las impurezas (residuos de catalizador del proceso anterior: craqueo) que pudiera tener. Ya que las impurezas básicas envenenan al catalizador de la unidad MTBE, las principales impurezas son: Cloruro de sodio, Hidróxido de Sodio, Monoetanol Amina, Monoetilamina, Dietilamina, Dietil

Formamida, N-metil Pirrolidona, Acetonitrilo, Sales de Amonio y Beta-Metoxi-Propionitrilo. Un lavado con agua en la alimentación será útil para disminuir esas impurezas.

La corriente de agua (corriente 2) de lavado tiene una temperatura de 100 °C y una presión de 26.7 kg/cm² manométrica, pasa por la válvula V1 donde disminuye su presión, después se enfría en el intercambiador de calor 01-C-106 hasta una temperatura de 30.6°C. La corriente se divide enviando una parte a la planta TAME y aproximadamente 8271.779 kg/hr (corriente 3) es enviada a la columna de lavado 01-E-101, la cual consta de 30 etapas de equilibrio.

La corriente de alimentación de C4's (corriente 1) tiene una temperatura de 38 °C y una presión de 7.2 kg/cm² manométrica.

El agua se alimenta en la etapa 1 de la columna 01-E-101 y la corriente de C4's se alimenta en la etapa 30. El agua arrastra las impurezas para su posterior reutilización (corriente 4).

2.2. Sección de Reacción principal

La mezcla de butenos y butanos es alimentada a un reactor PFR de flujo descendente, adiabático; que previamente se mezcla con una corriente de metanol que proviene de la planta TAME y se precalienta en el intercambiador 01-C-101, para entrar al reactor 01-D-101 a una temperatura cercana a 60°C. En el reactor el líquido es calentado hasta el punto de ebullición por el calor de la reacción y se produce una vaporización limitada. Un reactor tubular es usado, que en óptimas condiciones, permite un máximo control de la temperatura. Por lo que la mayor conversión de Isobutileno ocurre en esta sección debido a que está diseñado para una buena operación térmica y mecánica del catalizador.

Debido a que la reacción es limitada por la cinética, la temperatura de operación deberá ser lo suficientemente alta para mantener las reacciones secundarias y la pérdida de actividad del catalizador a un nivel muy bajo.

Este reactor es operado a flujo ascendente con una recirculación para controlar la adecuada expansión del catalizador y para remover (si fuese necesario) el exceso de calor de reacción.

La corriente que sale del reactor pasa por un divisor donde se recicla el 60% de los productos, los cuales se envían a un enfriador soloaire (01-CA-101) para disminuir su carga térmica y posteriormente ser mezclados con la corriente C4's-metanol. Esta recirculación permite disminuir la carga térmica del intercambiador 01-C-101.

2.3. Destilación Catalítica

El MTBE es separado de los butenos en una columna reactiva que recupera:

- La mezcla de butanos y butenos y el exceso de metanol como líquido destilado.
- El MTBE como producto en el fondo de la columna, es separado de la mezcla de butanos y butenos que no reaccionaron por el fondo de la columna.

Garantizando al mismo tiempo una conversión final por medio de una empaquetadura catalítica instalada en la sección superior de la torre. Esta empaquetadura catalítica asegura también la destilación, por lo tanto, la separación del MTBE como se vaya formando, así se desplaza el equilibrio químico hacia el lado de los productos.

Una pequeña parte de metanol en la zona catalítica permite mantener un exceso de metanol favoreciendo así la reacción de eterificación.

Este exceso de metanol se mantiene a un valor correspondiente con el azeótropo. Por lo tanto la mezcla de butanos y butenos refinada dejará el domo de la columna catalítica saturada de metanol, el cual será recuperado para su reutilización. El catalizador del reactor pierde actividad a través del tiempo, y como la conversión del reactor disminuye, la columna reactiva irá compensando esa pérdida en la conversión. El producto del domo de esta columna será lavado en una columna de extracción líquido-líquido con agua a contracorriente para extraer el metanol. El agua extraída es enviada a una columna de recuperación de metanol, para recircular tanto el agua como el metanol.

La corriente producto del reactor se precalienta con la corriente de fondos de la

columna catalítica 01-E-102, hasta una temperatura de 74.17 °C, mediante el intercambiador de calor proceso-proceso 01-C-103, para posteriormente alimentar a la columna, la cual está constituida por 58 etapas de equilibrio, un condensador total y un rehervidor. Esta columna se dividió en tres zonas (Figura 2)

1. Rectificación (etapa 2 a 14)
2. Reacción (etapa 15 a 20)
3. Agotamiento (etapa 21 a 59)

La corriente de MTBE y C4's que no reaccionó, se alimenta por debajo de la zona de reacción, etapa 37. Se alimenta metanol sobre la zona de reacción o dentro de la zona de reacción para permitir tener un exceso de metanol, lo cual favorece la reacción de formación de MTBE.

La corriente de MTBE es pasada por el intercambiador de calor 01-C-103 y posteriormente se enfría en el equipo 01-C-104 hasta una temperatura de 34.9 °C y 3.6 kg/cm² de presión manométrica. La corriente del domo se enfría en el intercambiador de calor 01-C-105 hasta una temperatura de 32.1°C y una presión de 12.26 kg/cm² manométrica. y se envía a la sección de lavado de refinado.

2.4. Lavado de refinado y recuperación de metanol

La corriente de butenos y butanos proveniente del domo de la columna catalítica 01-E-102 está saturada con metanol, el cual puede recuperarse y ser reutilizado.

El exceso de metanol es recuperado por un lavado con agua en la columna de lavado de refinado 01-E-103, la cual consta de 30 etapas de separación. La corriente C4's-metanol se alimenta en la etapa 30 y el agua de lavado se alimenta a la etapa 1. La mezcla metanol-agua es fraccionada y el metanol recirculado a la sección de reacción de MTBE mientras el agua es enviada a la sección de lavado. La torre de metanol (01-E-104) es compartida con la unidad TAME, consta de 42 etapas de equilibrio y un rehervidor, cuenta con dos alimentaciones: en la etapa 1 se alimenta metanol y en la etapa 27 se alimenta la mezcla a separar. Se obtiene en el domo metanol, en una salida lateral en la etapa 23 Alcohol Teramílico principalmente, y en el fondo se obtiene agua.

2.5. Parámetros de Operación

Los principales parámetros de operación son los componentes de las alimentaciones, la temperatura, la presión, la relación Metanol-Isobutileno.

2.5.1. Componentes principales

Los componentes principales de las alimentaciones de la planta son:

- Propano C_3H_8
- Isobutano $C_4H_{10}-2$
- Isobuteno o isobutileno C_4H_8-5
- 1 Buteno C_4H_8-1
- n-Butano $C_4H_{10}-1$
- 2-Trans-Buteno C_4H_8-3
- 2-Cis-Buteno C_4H_8-2
- Pentanos $C_5H_{12}-1$
- MTBE $C_5H_{12}O-D2$
- Metanol CH_4O
- Agua H_2O

2.5.2. Temperatura

La reacción de formación de MTBE alcanza una conversión termodinámica máxima si la temperatura es menor a 90°C. La velocidad de reacción es proporcional a la temperatura; a temperaturas mayores de 90 °C la velocidad de reacción es alta, pero la formación de MTBE es muy baja, favoreciendo la formación de subproductos. A temperaturas entre 60 y 90 °C se minimiza la formación de subproductos, favoreciendo una máxima conversión de MTBE.

2.5.3. Presión

La presión de operación en el reactor 01-D-101 es de 19.18 kg/cm^2 en fase líquida. La presión en la columna catalítica 01-E-102, es de 8.1 kg/cm^2 manométrica.

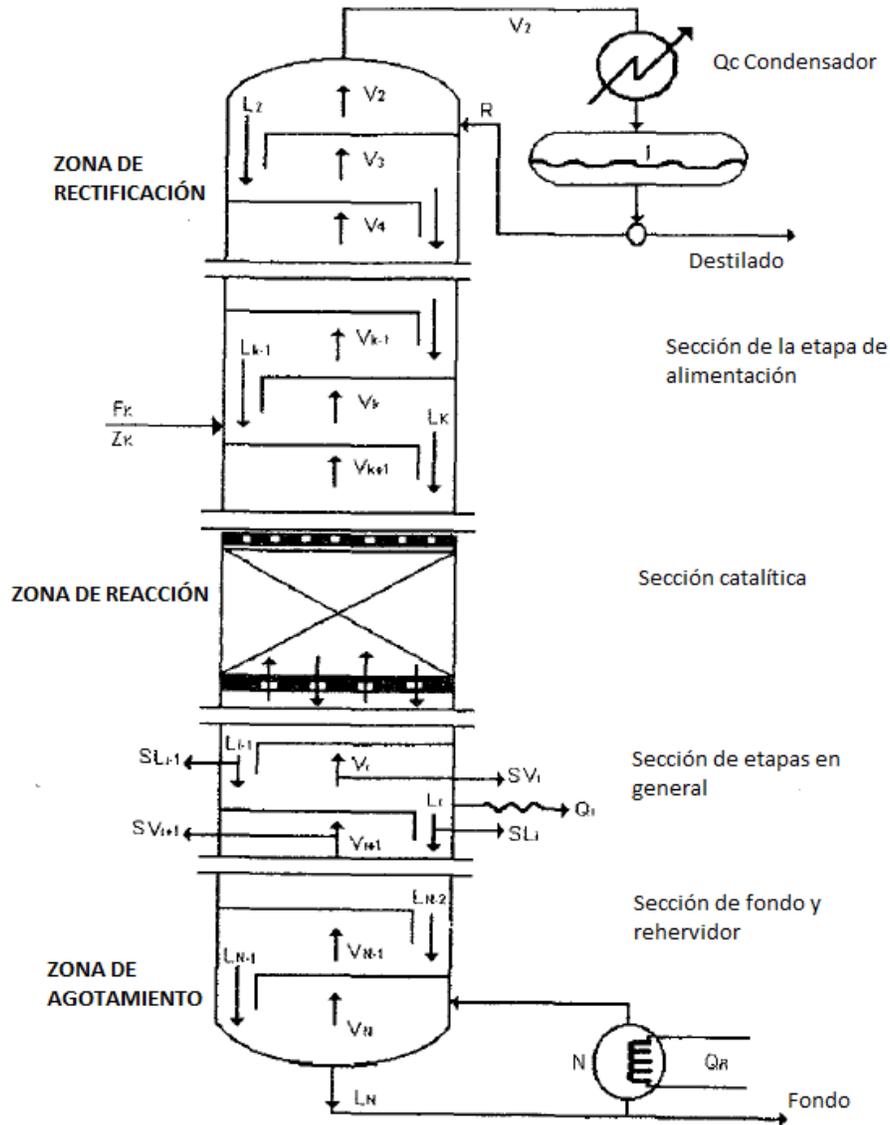
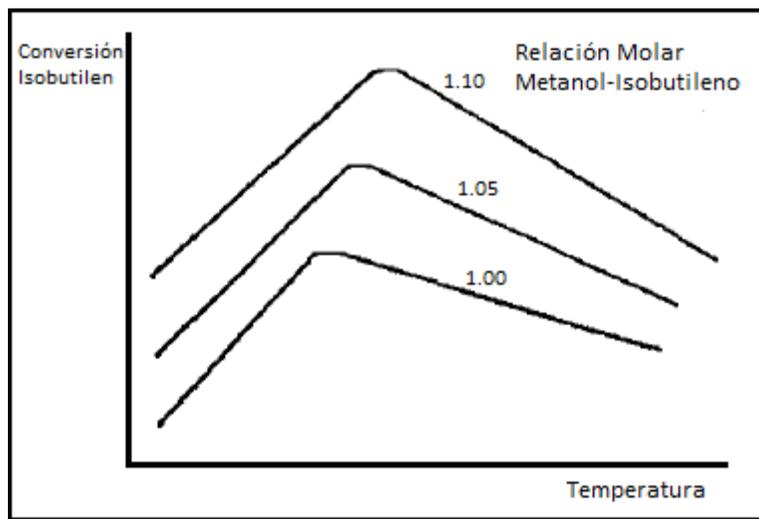


Figura 2. Representación esquemática de una Columna de Destilación Catalítica [6]

2.5.4. Relación Metanol-Isobutileno

La conversión del MTBE varía con la relación de sus reactivos (Metanol-Isobutileno) de acuerdo a la gráfica 1. La conversión se incrementa con la relación Metanol-Isobutileno a temperatura constante. Entre más grande sea el exceso de metanol, mayor será el costo en su recuperación para reciclarlo. El contenido de metanol también está limitado por la composición del azeótropo con MTBE en la parte superior de la columna catalítica, como se muestra en la Gráfica 2.

Gráfica 2. Efecto del exceso de Metanol sobre la Velocidad de Conversión. [5]



2.6. Consideraciones principales para la reacción

Los puntos clave que deben tomarse en cuenta para resolver la planta son los siguientes:

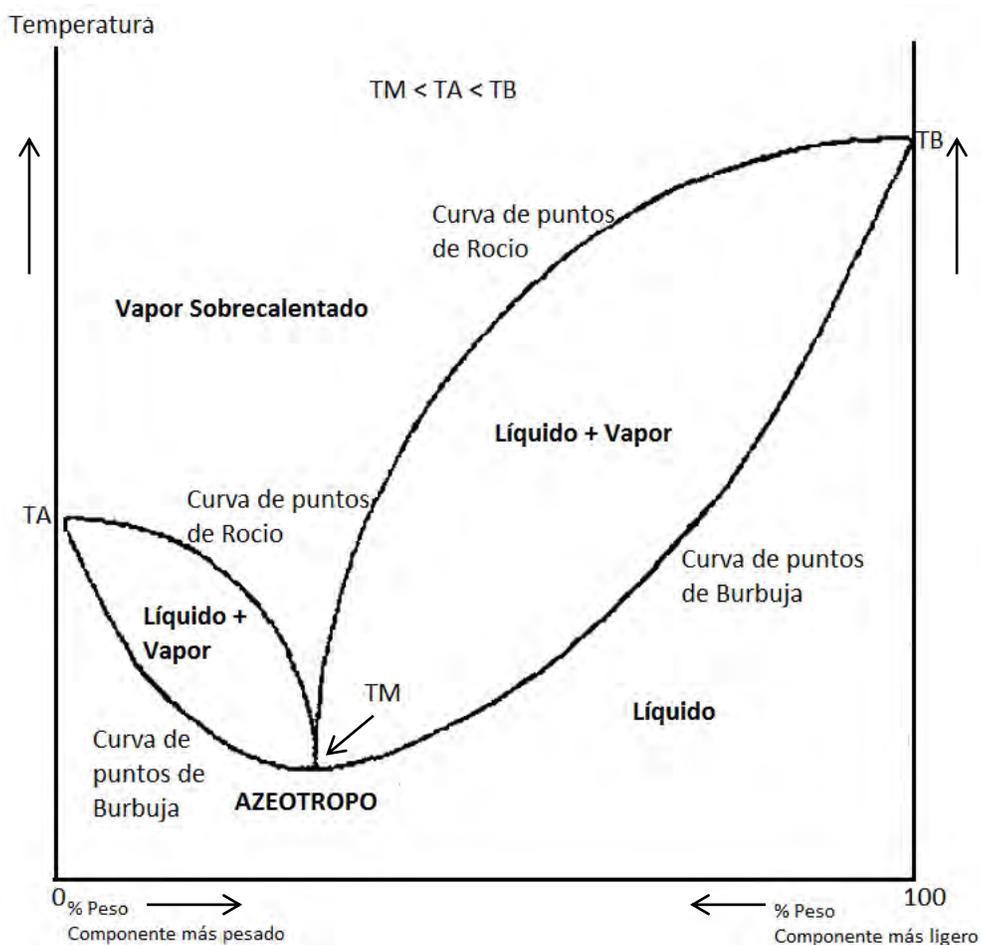
- I. La reacción principal es reversible.
- II. Todas las reacciones son exotérmicas.
- III. Es necesario un exceso de metanol.
- IV. Altas temperaturas incrementan la velocidad de reacción.
- V. Bajas temperaturas favorecen a los productos deseados.
- VI. Una Destilación azeotrópica puede usarse eficazmente.
- VII. En el simulador no se caracterizará el catalizador.

2.7. Estructura del Catalizador

En los procesos de eterificación suele usarse como catalizador resinas de intercambio iónico. En general las resinas de intercambio iónico operan en columnas, para favorecer el proceso de intercambio, parecido a la destilación. La reacción de intercambio se desplaza en el lecho de resina, generalmente hacia los niveles inferiores. El catalizador utilizado es un Copolímero de estireno Sulfonato de Divinilbenceno, el cual es una resina de intercambio iónico del tipo ácida débil, la cual es útil para la retención selectiva de sustancias fuertemente básicas en

presencia de bases débiles. [10]

Gráfica 3. Diagrama de Equilibrio [11]



TA: Punto de ebullición del componente más ligero.
 TB: Punto de ebullición del componente más pesado.
 TM: Punto de ebullición del Azeótropo.



CAPÍTULO III
LA SIMULACIÓN

CAPITULO III. SIMULACIÓN

3.1. Modelado

Es necesaria la utilización de modelos termodinámicos que permitan el cálculo de las propiedades de un sistema. Para componentes puros son utilizadas las ecuaciones de estado de Peng-Robinson o de Redlich-Kwong-Soave. La ecuación de estado que se utilizó para la columna reactiva y para todo el proceso es la de Soave-Redlich-Kwong Predictiva (PSRK) que es una modificación de la ecuación común de Soave-Redlich-Kwong,:

$$P = \frac{RT}{V_m - b_m} - \frac{a_m}{v_m^2 - b_m}$$

Donde:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = \alpha_i * 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$\alpha_i = (1 + m_i [1 - T_n^{1/2}])^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.57 \omega_i - 0.176 \omega_i^2$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

x_i = Fracción mol de los componentes de la mezcla.

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura.

T_c = Temperatura Crítica.

P_c = Presión Crítica.

ω = Factor Acéntrico.

La modificación que introduce el modelo PSRK radica en el cálculo de a_m (Regla de mezclado de Holderbaum y Gmehling), el cual se lleva a cabo de la siguiente forma:

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{A^1} A_m^E$$

Donde Λ^1 se calcula de la siguiente forma:

$$\Lambda^1 = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left[\frac{\frac{V_m + \lambda_1}{b_m}}{\frac{V_m + \lambda_2}{b_m}} \right]$$

Para las ecuaciones Soave-Redlich-Kwong se tiene que:

$$\lambda_1 = 1$$

$$\lambda_2 = 0$$

Aspen tiene en su banco de datos los parámetros binarios que se necesitan para el cálculo de la energía de Helmholtz en exceso (A_m^E), que se calcula con las ecuaciones de mezclas líquidas como la ecuación de Wilson o la de Uniquac. Y en caso de que no se contara con dichos parámetros, utiliza la ecuación UNIFAC, que no necesita datos experimentales, ya que hace uso de la teoría de contribución de grupos, de ahí el carácter predictivo del modelo PSRK.

Este método predice las interacciones binarias a cualquier presión, puede utilizarse para mezclas de compuestos tanto polares como no polares, en combinación con gases ligeros, por lo que es de utilidad para la simulación de la planta MTBE.

3.2. Simulación de Procesos

La simulación de procesos es una parte del análisis de procesos, se basa en la representación de un proceso mediante un modelo matemático que al resolverse proporciona información acerca del comportamiento de las variables de dicho proceso. Por lo tanto, la simulación de una planta o equipo permite predecir cómo se comportarían estos en operación normal, o ante supuestas modificaciones que se deseen analizar y que pueden ser producto de una optimización del modelo matemático.

En el caso de un proceso químico los modelos se basan en los fenómenos fundamentales que describen los procesos de transporte y de reacción química. Por lo que entre mejor sea el modelo, más eficiente y confiable será la simulación y por ende la interpretación del sistema.

Existen dos modalidades para implementar la simulación de un proceso químico:

- Simulación Dinámica
- Simulación en Estado Estacionario

La simulación dinámica representa sistemas en régimen transitorio, como en el arranque o paro de una planta, con el fin de formular los sistemas de control. Y considera también cambios de operación de un estado estacionario a otro.

La simulación en estado estacionario, modela, como el nombre lo dice, sistemas en estado estacionario, es decir, que considera las condiciones de operación y los flujos de cada corriente de proceso constantes, incluyendo condiciones de diseño y de operación normal de la planta.

Debido a que la representación de un proceso mediante modelos matemáticos implica la resolución de un gran número de ecuaciones, se han tomado como herramientas sistemas de cómputo especializados, como son los sistemas de Simulación de Procesos. En este proyecto se utilizó Aspen Plus V8.8 y una subrutina en el lenguaje Fortran.

Un sistema de simulación de procesos como lo es Aspen acepta información (entradas) que comúnmente encontramos en los Diagramas de Flujo de Procesos, mientras que las salidas son las características de cada corriente, de igual manera se pueden especificar los parámetros de cada equipo de proceso involucrado, como evaluación económica. Por lo que los simuladores de procesos son una herramienta útil para la toma de decisiones en cuanto el desarrollo, diseño y operación de cualquier proceso químico, y están vinculados con el cálculo de balances de materia y energía. [12]

3.3. Modelos

Los modelos son la base de cualquier sistema de simulación y son fundamentales para el análisis de los procesos. Los modelos que describen los procesos químicos están integrados por relaciones matemáticas derivadas de las leyes de conservación, propiedades fisicoquímicas, cinética de las reacciones involucradas, parámetros de diseño y control, etc. Los modelos de las diferentes operaciones

unitarias están formados por conjuntos de ecuaciones del tipo:

$$\text{Variables de Salida} = f(\text{Variables de Entrada})$$

Las variables de entrada son los valores de las corrientes de alimentación al proceso; en tanto que los parámetros son aquellos valores que permiten especificar la operación de las diversas unidades del proceso, finalmente las variables de salida son los valores de todas las corrientes de salida del proceso y los resultados de las variables de operación no especificadas [6], en la figura 3 se esquematiza el modelo de una operación unitaria.

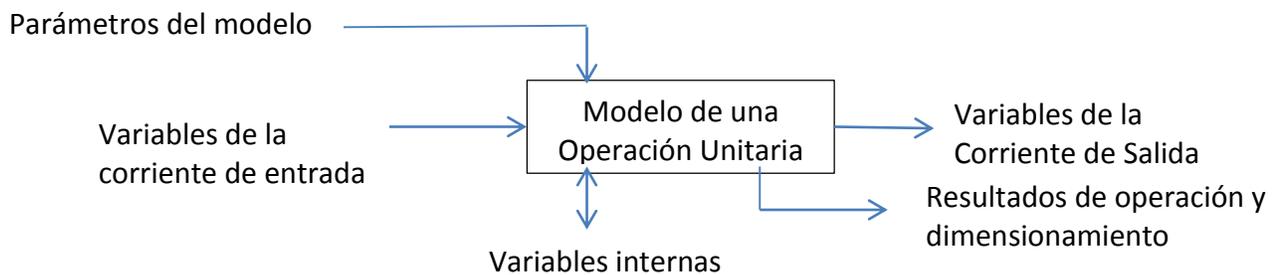


Figura 3. Modelo de una Operación Unitaria

3.4. Métodos de Simulación en base a Modelos

Los métodos de simulación más utilizados en los procesos químicos son:

- Método modular secuencial
- Método orientado a ecuaciones
- Método modular simultáneo

3.4.1. Método modular secuencial

El sistema de simulación modular responde a la división de los procesos químicos en unidades de transformación (módulos), donde se realizan las transformaciones físicas o químicas de las materias (reactores, secaderos, mezcladores, intercambiadores de calor, evaporadores, columnas de destilación, etc.) y en unidades de transporte donde una red de tuberías conecta los diversos equipos entre sí para que las materias primas y las intermedias circulen por la planta, así como los fluidos de energía (el vapor, el agua, el aire comprimido, etc.) [13]

Cada módulo representa un determinado proceso de operación unitaria realizada en la planta, y consiste en un subprograma cuyo objeto es calcular los flujos o corrientes de salida partiendo de los flujos o corrientes de entrada con los parámetros del módulo conocidos e introducidos en el programa.

Los simuladores modulares secuenciales siguen la misma filosofía que las operaciones unitarias, es decir, cada equipo: bomba, válvula, intercambiadores, etc.; son modelados a través de modelos específicos para los mismos y además, el sentido de la información coincide con el flujo físico en la planta. Esto representa una ventaja ya que cada sistema de ecuaciones es resuelto con una metodología que resulte adecuada para el mismo, ya que es posible analizar bajo todas las circunstancias posibles, el comportamiento del método de resolución propuesto, esto es sistemas ideales, no ideales, geometrías del equipo, distintas variantes, etc. [14]

Las principales características de los simuladores modulares secuenciales son:

- Biblioteca de módulos (equipos).
- Diagrama de Flujo.
- Orden de resolución fijo (iteraciones)
- Tres niveles de iteración (se incorpora otro si se desea optimizar)
 - i. Cálculos fisicoquímicos.
 - ii. Módulos en sí. (ej.: flash, columna, etc.)
 - iii. Variables de iteración (reciclo).
 - iv. Optimización
- Módulos individuales resueltos eficientemente.
- Fácilmente comprendido por ingenieros no especialistas en simulación.
- La información ingresada por el usuario (relacionada con equipo o corrientes) resulta fácilmente evaluada e interpretable.
- Los problemas de diseño (selección de parámetros) son más fáciles de resolver.
- Se incrementa la dificultad cuando se plantea un problema de optimización
- Poco versátiles, pero muy flexibles, muy confiables y bastante robustos. [14]

3.4.2. Método orientado a ecuaciones

Mediante éste método, se plantea el modelo matemático que representa al proceso construyendo un gran sistema de ecuaciones algebraicas que representa a todo el conjunto o planta a simular. De esta forma el problema se traduce en resolver un gran sistema de ecuaciones algebraicas, por lo general no lineales. [14]

Consiste básicamente en la solución simultánea de las ecuaciones que describen el diagrama de flujo, resolviendo el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que constituyen el modelo matemático del proceso completo, por medio de un procedimiento de solución de sistemas de ecuaciones.

El método de ecuaciones se ha utilizado ampliamente en el modelado de unidades individuales por sus ventajas de rápida convergencia en la solución, tales como columnas de destilación, la cual fue una de sus primeras aplicaciones. Sin embargo, las desventajas que presenta de dificultad de diagnóstico por parte del usuario en caso de error que produzca la falta de convergencia de la solución, y de precisar valores adecuados de arranque, así como de no aprovechar las investigaciones realizadas mundialmente en base al método modular secuencial, hacen que el método no sea empleado como rutina general en simulaciones de procesos industriales. [13]

El principal problema con la metodología orientada a ecuaciones es la convergencia del sistema y la consistencia de las soluciones que se encuentren. Por ejemplo los sistemas altamente no lineales pueden producir múltiples soluciones.

Una ventaja importante es que puede lograrse una velocidad de convergencia cuadrática mayor que en los simuladores secuenciales y así mismo, es posible incorporar fácilmente expresiones de restricción para definir problemas de optimización.

Las principales características de los simuladores orientados a ecuaciones, se presentan a continuación:

- Cada equipo se representa por las ecuaciones que lo modelan. El modelo

es la integración de todos los subsistemas.

- Desaparece la distinción entre variables de procesos y parámetros operativos, por lo tanto se simplifican los problemas de diseño.
- Resolución simultánea del sistema de ecuaciones algebraicas (no lineales resultante).
- Mayor velocidad de convergencia.
- Necesita una mejor inicialización (mejor cuanto mayor sea el problema a resolver).
- A mayor complejidad, menor confiabilidad en los resultados y más problemas de convergencia (soluciones en sentido físico).
- Más difícil de usar por no especialistas. [14]

3.4.3. Método modular simultáneo

Es posible plantear el desarrollo de simuladores combinando la estrategia modular y la orientada a ecuaciones de forma tal de aprovechar los aspectos positivos de ambas metodologías al máximo posible. Para ello se selecciona un grupo de variables sobre las cuales se procederá según la metodología orientada a ecuaciones, esto es, se las resolverá simultáneamente, mientras que para el resto se mantiene la metodología modular, es decir, se trata de encontrar una secuencia acíclica, que provea por su cálculo, en cada iteración, los valores de las variables a resolverse simultáneamente.

Es por ello que a esta filosofía también se la conoce como two-tear o de dos niveles jerárquicos, ya que se trabaja en uno con las variables tratadas simultáneamente, y en el otro secuencialmente. [14]

El sistema de ecuaciones a resolver es un sistema simplificado de más fácil solución que el sistema de ecuaciones en el método orientado a ecuaciones. Este sistema simplificado está formado por modelos aproximados o representaciones lineales de los modelos rigurosos (ecuaciones no lineales).

3.5. Secuencia de la Simulación de la Planta

Se empleó la simulación con orientación modular, para modelar la planta MTBE, utilizando el simulador ASPEN PLUS versión 8.8, el cual cuenta con los modelos de las operaciones unitarias involucradas en los procesos, así como con los algoritmos que permiten detectar los ciclos y las corrientes de corte necesarias para la resolución de los balances de materia y energía.

Para llevar a cabo la simulación, fue necesaria la siguiente información:

- ✓ Diagrama de Flujo de Proceso, para especificar la conectividad de los diferentes equipos y de las corrientes del proceso.
- ✓ Características de las corrientes de alimentación, tales como temperatura, presión, flujo y composición.
- ✓ Especificaciones de las características de los equipos, tales como: temperatura, presión, dimensiones (longitud y diámetro), número de etapas, etapas de alimentación, etc.
- ✓ Criterios de convergencia, para establecer cada uno de los métodos numéricos que se utilizaron.
- ✓ La secuencia de cálculo, es decir, el orden en que se simulan o resuelven los diferentes equipos.

Para poder llevar a cabo la simulación, es necesario caracterizar a las sustancias que están involucradas en el proceso, con el fin de seleccionar la ecuación de estado, el modelo termodinámico y el modelo cinético que mejor describan la forma en que interactúan.

Los modelos que se emplearon para la simulación fueron los siguientes:

Tabla 3. Bloques y Modelos.

BLOQUE	MODELO	NOMBRE
01-C-101	HEATER	Precalentador de la mezcla de carga al reactor principal
01-C-103	HEATX	Intercambiador alimentación/fondo de la columna catalítica
01-C-104	HEATER	Enfriador de MTBE producto
01-C-105	HEATER	Enfriador de refinado
01-C-106	HEATER	Enfriador de agua tratada
01-C-109	HEATX	Enfriador del agua recuperada en la columna 01-E-104
01-C-110	HEATER	Enfriador del agua recirculada

01-C-111	HEATER	Enfriador de Metanol
01-J-101	PUMP	Bomba de transferencia de carga al reactor principal
01-J-102	PUMP	Bomba de recirculación del reactor principal
01-J-104	PUMP	Bomba para el agua recuperada
01-J-105	PUMP	Bomba para el Metanol
D1	FSPLIT	Divisor de agua tratada
D2	FSPLIT	Divisor del efluente del reactor principal
D3	FSPLIT	Divisor de metanol
D4	FSPLIT	Divisor
D5	FSPLIT	Divisor
D6	FSPLIT	Divisor
M2	MIXER	Mezclador carga/reflujo del reactor principal
M3	MIXER	Mezclador de la mezcla de carga al reactor principal
M4	MIXER	Mezclador
M5	MIXER	Mezclador
MT1	MIXER	Mezclador
V1	VALVE	Válvula de la corriente de alimentación de agua tratada
V2	VALVE	Válvula de la corriente efluente del reactor principal
01-E-101	EXTRACT	Columna de lavado de la corriente de C4s
01-E-102	RATEFRAC	Columna reactiva catalítica
01-E-103	EXTRACT	Columna de lavado de refinado
01-E-104	RADFRAC	Columna de recuperación de metanol
01-D-101	RPLUG	Reactor principal
01-CA-101	HEATER	Enfriador con aire de la corriente de recirculación del reactor principal
01-CA-102	HEATER	Enfriador con aire de la corriente de condensación de la columna catalítica

3.6. Compilación de la Subrutina Fortran

3.6.1. Modelos de Usuario

Un modelo de usuario Fortran, consiste en una o más subrutinas que un usuario escribe para extender las capacidades de Aspen. Hay nueve tipos generales:

- Modelos de usuario de operaciones unitarias.
- Modelos de usuario para propiedades físicas fundamentales, subordinadas e intermedias.
- Modelos para dimensionamiento y costos de equipo.
- Modelos para calcular propiedades especiales de las corrientes de proceso.

- Forma para generar los reportes de la simulación.
- Modelos para mejorar el funcionamiento de los modelos de usuario para operaciones unitarias.
- Velocidades de reacción.
- Velocidades y coeficientes de transferencia de calor.
- Caidas de presión. [15]

La subrutina desarrollada en este trabajo se encuentra dentro de los modelos de usuario para velocidades de reacción.

3.6.2. Configuración del compilador Fortran

En este trabajo se empleó el compilador Inter Fortran versión 11.1 con Microsoft Visual Studio 2008 acoplado a la versión 8.8 de Aspen Plus. La configuración se hace a través de la selección del compilador desde la carpeta “Todos los programas > AspenTech. Process Modeling (versión) > Aspen Plus > Select Compiler for Aspen Plus”. En dicha ubicación se puede encontrar una serie de opciones de acuerdo a las necesidades de usuario, tanto para la compilación como el enlace de las subrutinas.

3.6.3. Compilación y enlace del Código

La subrutina debe compilarse antes de realizar una corrida en Aspen Plus. Para asegurar la consistencia en la compilación, se emplea el procedimiento aspcomp. Posteriormente, se puede crear el archivo de enlace a través de los siguientes pasos:

- El código se compila desde la ventana “Customize Aspen Plus V8.8”, que se encuentra en la ruta “Inicio/Todos los programas/AspenTech/Process Modeling V8.8/ Aspen Plus”. [15]
- Se abrirá una ventana MS-DOS, en la cual debe de localizarse la carpeta que contiene el código Fortran y a continuación debe teclearse el nombre de la subrutina con la extensión “*.f” [15]:
`aspcomp nombresubrutina*.f`

Que en el presente trabajo es RAM5:

aspcomp RAM5*.f

- Si el código no contiene errores, se generará un archivo ".obj", la ventana se mantiene abierta para generar los archivos de enlace. [15]
- Se procede entonces a crear un archivo ".dll" que es el que permitirá la interacción con la plataforma de Aspen. Para ello, se tecléa asplink nombresubrutina*.obj. Esto crea un archivo ".dll" que será necesario al correr la simulación. [15]
- La forma más directa de suministrar un modelo de usuario a Aspen, es poniendo los archivos ".obj" y ".dll" en el directorio de ejecución de la simulación. De la misma forma, se puede escribir un archivo DLOPT (Dynamic Linking Options) que especifique la ubicación de los archivos necesarios. La última opción es la que se aplica al presente trabajo; en un archivo ".txt" se escribe la ruta del archivo ".obj" y se le da el siguiente nombre a este archivo [15]:

Nombresubrutina_List_obj.opt

- De igual manera, para indicar al simulador donde se encuentra el archivo ".dll", se escribe en otro documento ".txt" la ruta de ubicación del archivo y se titula [15]:

Nombresubrutina_Loc_dll.opt

- Los vínculos anteriores son requeridos para enlazar el código de usuario con el simulador. Al realizar una simulación, simplemente debe escribirse en el espacio "Linker options", que se encuentra en la pestaña "Home> Run> Run Settings> Engine Files", el nombre del archivo creado previamente; esto es, "Nombresubrutina_Loc_dll.opt". [15]

Una vez seleccionados los modelos se continuó con el armado del esquema de la simulación, de acuerdo con el Diagrama de Flujo de Proceso, el manual de operación y con la información de la cinética de las reacciones principales. Con el esquema de la planta se planteó la necesidad de efectuar los Análisis de Sensibilidad, para establecer las propuestas que ayuden a obtener mayor calidad

y producción de MTBE en la refinería.

3.7. Bloques Especificados

Tabla 4. Divisores

Bloque	Flujo másico	(kg/h)
D1	Corriente 3	8271.779
D2	Corriente 14AB	23050
D3	Corriente 9	1571.081
D4	Corriente 31	1527
D5	Corriente 7	1710
D6	Corriente 61	4378

Tabla 5. Intercambiadores de Calor

MODELO: HEATER	Parámetros	
Bloque	Temperatura (°C)	Presión (kg/cm ²)
01-C-101	45	21.7
01-C-104	34.9	3.6
01-C-105	32.1	12.5
01-C-106	30.6	7.2
01-C-110	38	13.7
01-C-111	43.3	3.3
01-CA-101	58.8	21.3
01-CA-102	55	3.6

Tabla 6. Intercambiadores de Calor Proceso-Proceso

MODELO: HEATX	Parámetros					
Bloque	Aproximación la de temperatura de la corriente caliente / fría de salida (°C)	Corriente Entrada Caliente	Corriente Salida Caliente	Corriente Entrada Fría	Corriente Salida Fría	Temperatura de la corriente fría de salida (°C)
01-C-103	10	21	22	17	18	
01-C-109		51DB	52	47	48	107

Tabla 7. Válvulas

Bloque	Temperatura (°C)	Presión (kg/cm ²)	Duty
V1	100	8.5	
V2		17.47	0

Tabla 8. Bombas

Bloque	Presión (kg/cm ²)
01-J-101	25.5
01-J-102	23.7
01-J-104	14
01-J-105	26.6

Tabla 9. Columnas de extracción Líquido- Líquido

Bloque	EXTRACT 01-E-101
Número de etapas	30
Alimentaciones	Etapa 1- Corriente 3 Etapa 30- Corriente 1
Productos	Etapa 1- Corriente 5 (líquido 2) Etapa 30- Corriente 4 (líquido 1)
Presiones especificadas	Etapa 1: 4.5 (kg/cm ²) Etapa 30: 5.8 (kg/cm ²)
Temperatura especificadas	Etapa 1: 27 °C Etapa 30: 27 °C
Componentes	Líquido 1: Agua Líquido 2: Metanol
	EXTRACT 01-E-103
Número de etapas	30
Alimentaciones	Etapa 1- Corriente 31 Etapa 30- Corriente 28
Productos	Etapa 1- Corriente 29 (líquido 2) Etapa 30- Corriente 30 (líquido 1)
Presiones especificadas	Etapa 1: 7.6 (kg/cm ²) Etapa 30: 7.9 (kg/cm ²)
Temperatura especificadas	Etapa 1: 33°C Etapa 30: 33 °C
Componentes	Líquido 1: Agua Líquido 2: Metanol

Tabla 10. Columna RADFRAC

Bloque	RADFRAC 01-E-104
Número de etapas	43
Alimentaciones	Etapa 1- Corriente 61 Etapa 27- Corriente 48
Productos	Etapa 1- Corriente 56 (Vapor) Etapa 23 - Corriente 65 (Líquido) – 48 kg/h Etapa 43 – Corriente 51 (Líquido)
Presiones especificadas	Etapa 1: 4.1 (kg/cm ²) Etapa 43: 4.5 (kg/cm ²)
Qn	1.966
MASS-RDV	1
Flujo másico del destilado	5833 kg/h

Tabla 11. Columna RATEFRAC

Bloque	RATEFRAC 01-E-102
Número de etapas	60
SEGMENTOS	
1	Platos especificados: Del 2 al 14 Número de platos=13 Tipo de plato=VALVE Diámetro de la columna=1.2 Espacio entre platos =0.6
Flujo molar del destilado	210 kg/h
Calor del Rehervidor (Qn)	2.5

Bloque	RATEFRAC 01-E-102
2	Platos especificados: Del 15 al 20 HTPACK=17.892 Tipo de empaque= CMR Material=Metal Tamaño del empaque=0.0152400 SP AREA=3.379300 Factor del empaque=1.968480 Tensión del empaque= 75.0 Diámetro de la columna=1.2 Holdup másico= 1000 VOID-FRACTION= 0.957 Segmento donde ocurre la reacción
3	Platos especificados: Del 21 al 37 Número de platos=17 Tipo de plato=VALVE Diámetro de la columna=1.2 Espacio entre platos =0.6
4	Platos especificados: Del 38 al 59 Número de platos= 22 Tipo de plato=VALVE Diámetro de la columna=1.5 Espacio entre platos =0.6
Alimentaciones	Etapa 15- Corriente 8 Etapa 37- Corriente 18
Productos	Etapa 1- Corriente 27 (Líquido) Etapa 60 - Corriente 21 (Líquido)

Bloque	RATEFRAC 01-E-102
Presiones especificadas	Etapa 1: 8.1 (kg/cm ²) Etapa 2: 8.6 (kg/cm ²) Etapa 60: 10 (kg/cm ²)
MASS-RDV	0

Tabla 12. Reactor Tubular

Bloque	RPLUG 01-D-101
Longitud	7 m
Diámetro	1.96 m
Fase	Líquido
Caída de Presión	1.72 kg/cm ²
Temperaturas especificadas	(°C)
0.01	61.6
0.99	70.8

3.8. Corrientes Especificadas

Tabla 13. Corrientes especificadas

Corriente	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Flujo másico (kg/h)
1	7.2	38	Propano=286 Isobutano=3832 Isobutileno=2423 1Buteno=2032 n-Butano=2345 2-Trans-Buteno=1718 2-Cis-Buteno=1133 Pentanos=29 Agua=10
2	26.7	100	Agua=8799
7	26.76	42.90246	Propano=0.319429 Isobutano=1.88112 Isobutileno=0.0238707 1Buteno=1.43915 n-Butano=1.20716 2-Trans-Buteno=1.24754 2-Cis-Buteno=0.810977 Pentanos=0.005447 Metanol=1702.62 Agua=0.446431
8	26.76	42.90246	Propano=0.02595 Isobutano=0.15282 Isobutileno=0.001939 1Buteno=0.116915 n-Butano=0.098068 2-Trans-Buteno=0.101349 2-Cis-Buteno=0.0658829 Metanol=138.319 Agua=0.0362676

Corriente	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Flujo másico (kg/h)
12	21.3	52.68513	Propano=710.3407 Isobutano=9549.941 Isobutileno=2618.722 1Buteno=5062.455 n-Butano=5843.518 2-Trans-Buteno=4279.088 2-Cis-Buteno=2821.871 Pentanos=72.3469 MTBE=5360.485 Metanol=1956.48 Agua=179.136
18	17.47	74.17	Propano=284.5543 Isobutano=3825.597 Isobutileno=135.6019 1Buteno=2027.961 n-Butano=2340.846 2-Trans-Buteno=1714.153 2-Cis-Buteno=1130.409 Pentanos=28.98134 MTBE=3582.421 Metanol=262.0987 Agua=71.75983
31	13.7	38	Metanol= 130.4673 Agua= 1396.533
45	6.9	38	Propano= 0.008 Isobutano= 0.03 Isobutileno= 0.055 1Buteno= 0.051 n-Butano= 0.054 2-Trans-Buteno= 0.111 2-Cis-Buteno= 0.101 Pentanos= 0.019 Metanol= 1772.963 Agua= 6453.299

Corriente	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Flujo másico (kg/h)
47	6.9	37.08807	Propano= 1.114232 Isobutano= 6.56245 Isobutileno= 0.0832631 1Buteno= 5.021084 n-Butano= 4.211494 2-Trans-Buteno= 4.352647 2-Cis-Buteno= 2.829444 Pentanos= 0.0190034 MTBE= 0.00334025 Metanol= 2207.386 Agua= 7853.201
48	6.9	107	Propano= 1.114232 Isobutano= 6.56245 Isobutileno= 0.0832631 1Buteno= 5.021084 n-Butano= 4.211494 2-Trans-Buteno= 4.352647 2-Cis-Buteno= 2.829444 Pentanos= 0.0190034 MTBE= 0.00334025 Metanol= 2207.386 Agua= 7853.201
60	4.6	38	Metanol=4506 Agua= 2
61	26.76	42.90246	Propano= 0.8177621 Isobutano= 4.815838 Isobutileno= 0.0611164 1Buteno= 3.684398 n-Butano= 3.090555 2-Trans-Buteno= 3.19402 2-Cis-Buteno= 2.076387 Pentanos= 0.0139467 MTBE= 0.00244505 Metanol= 4359.101 Agua= 1.142969
64	6	38	Agua=3

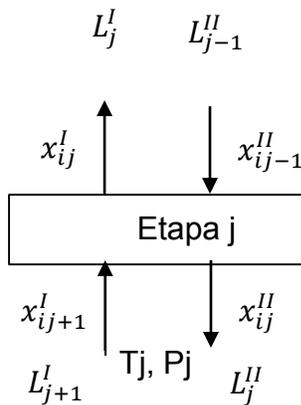
3.9. Modelo, Simulación y comparación de Resultados

A continuación se presenta la comparación entre los resultados obtenidos en la simulación y los de diseño, así como el modelo utilizado de cada equipo en particular.

Sólo en la columna catalítica se empleó el modelo de no-equilibrio, porque para emplear este modelo se necesita información sobre las dimensiones de las columnas y solo se contaba con los datos de ésta columna.

3.9.1. Columnas de Extracción Líquido-Líquido (Lavado)

El balance de materia aplicado a la siguiente sección, que representa un plato de una columna de extracción líquido-líquido, bajo la consideración de que las etapas alcanzan el equilibrio de fases, además de una operación isotérmica, queda de la siguiente manera:



Balance de Materia Total:

$$L_{j-1}^{II} + L_{j+1}^I = L_j^{II} + L_j^I$$

Balance de Materia por Componente:

$$L_{j-1}^{II} x_{ij-1}^{II} + L_{j+1}^I x_{ij+1}^I = L_j^{II} x_{ij}^{II} + L_j^I x_{ij}^I$$

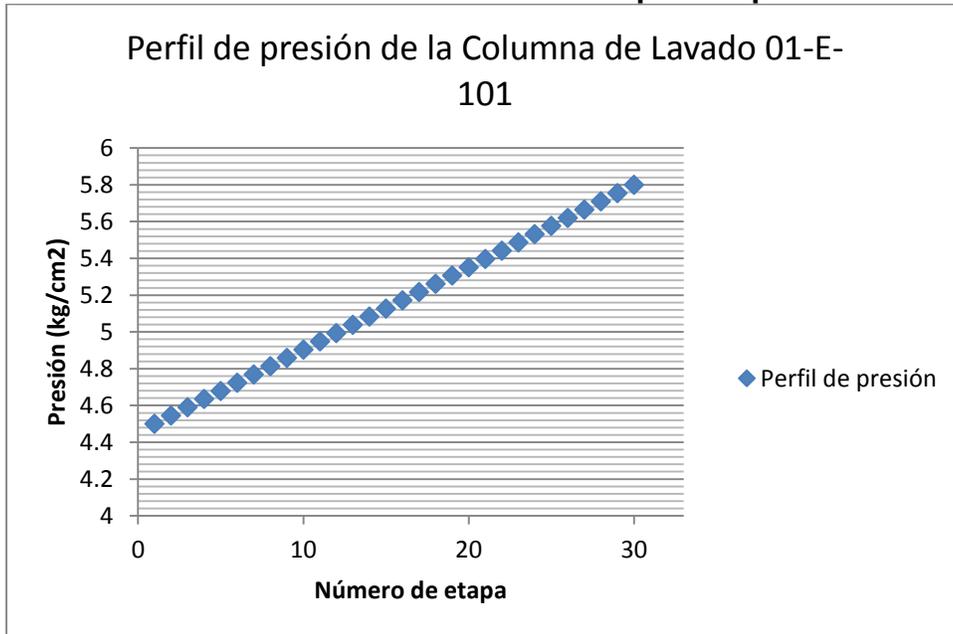
Equilibrio de Fases:

$$K_i^{L-L} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}}$$

Figura 4. Etapa en equilibrio de una Columna de Extracción.

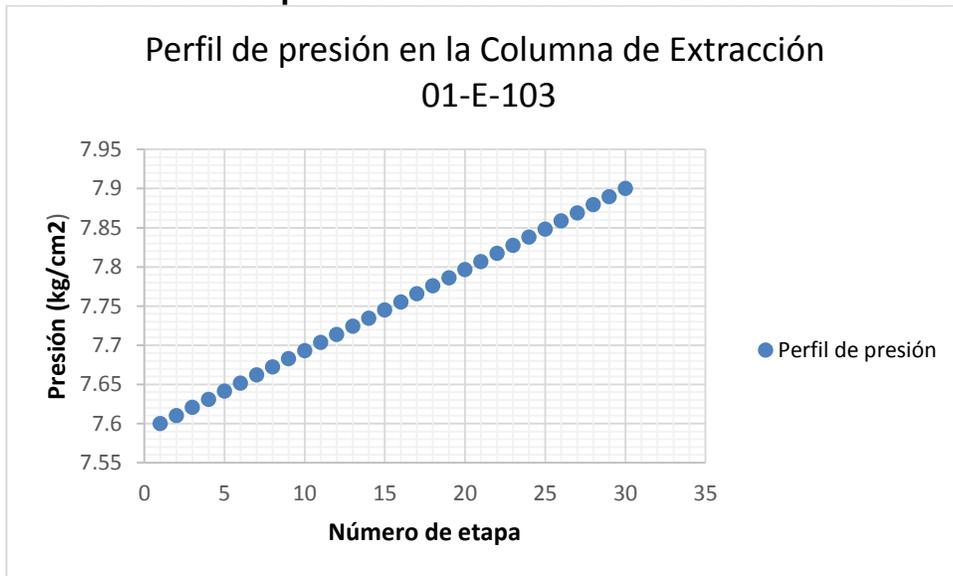
A continuación los perfiles de presión de las dos columnas de extracción que tiene la planta.

Gráfica 4. Perfil Columna de extracción líquido-líquido 01-E-101



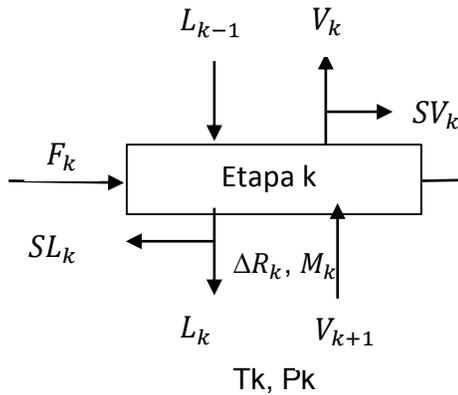
En ambas columnas el perfil de presión es lineal, esto debido a que estas columnas no tienen un rehervidor ni un condensador que puedan modificar esta tendencia, además solo interviene el equilibrio líquido-líquido entre las corrientes involucradas.

Gráfica 5. Perfil de presión en la Columna de Extracción 01-E-103



3.9.2. Columna de Destilación RADFRAC

A continuación, se muestra un esquema de una etapa en equilibrio, cada etapa tiene una alimentación F_k , una salida lateral de vapor SV_k , una salida lateral de líquido SL_k y una de calor Q_k .



Balance de Materia en la etapa k:

$$\frac{dM_k}{dt} = L_{k-1} + V_{k+1} - (L_k + SL_k) - (V_k + SV_k) + F_k + R_k$$

Balance de Materia por Componente en la etapa k:

$$\frac{d(M_k x_{kj})}{dt} = L_{k-1} x_{k-1j} + V_{k+1} y_{k+1j} - (L_k + SL_k) x_{kj} - (V_k + SV_k) y_{kj} + F_k z_{kj} \pm \sum R_{jk}$$

Figura 5. Etapa en equilibrio de una Columna RADFRAC

Balance de Energía en la etapa k:

$$\frac{d(M_k h_k)}{dt} = L_{k-1} h_{k-1} + V_{k+1} H_{k+1} - (L_k + SL_k) h_k - (V_k + SV_k) H_k + F_k h_{jk} - Q_k + \sum R_{jk} H_{jk}$$

Relaciones de equilibrio por Componente en la etapa k:

$$Y_{kj} = \gamma_{kj} K_{kj} X_{kj}$$

Restricciones para las fracciones mol:

$$\sum Y_{kj} - 1 = 0$$

$$\sum X_{kj} - 1 = 0$$

Ecuación para la fase Líquida

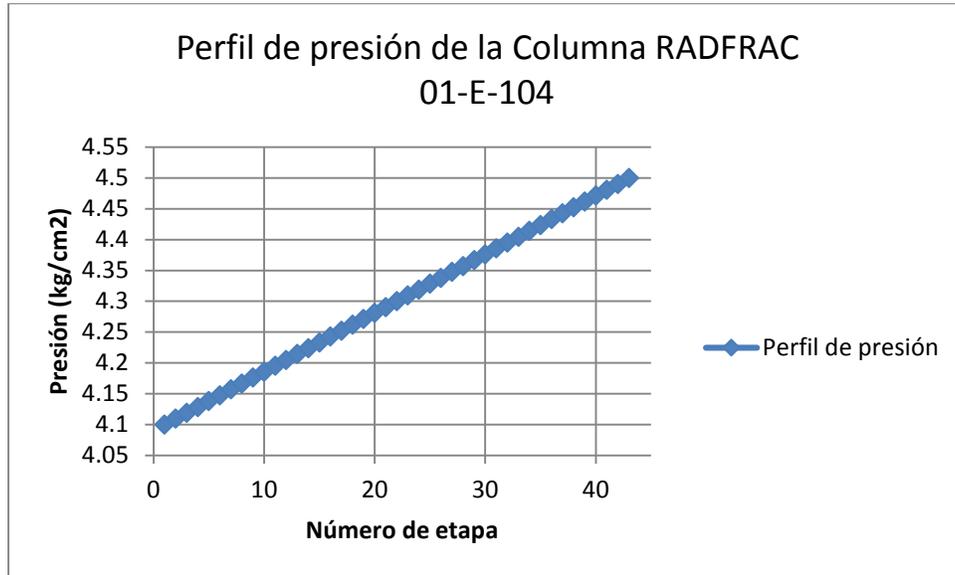
$$M_k = \rho_k v_k$$

Ninguna reacción ocurre en el condensador total, por lo que:

$$V_k = L_k + SL_k$$

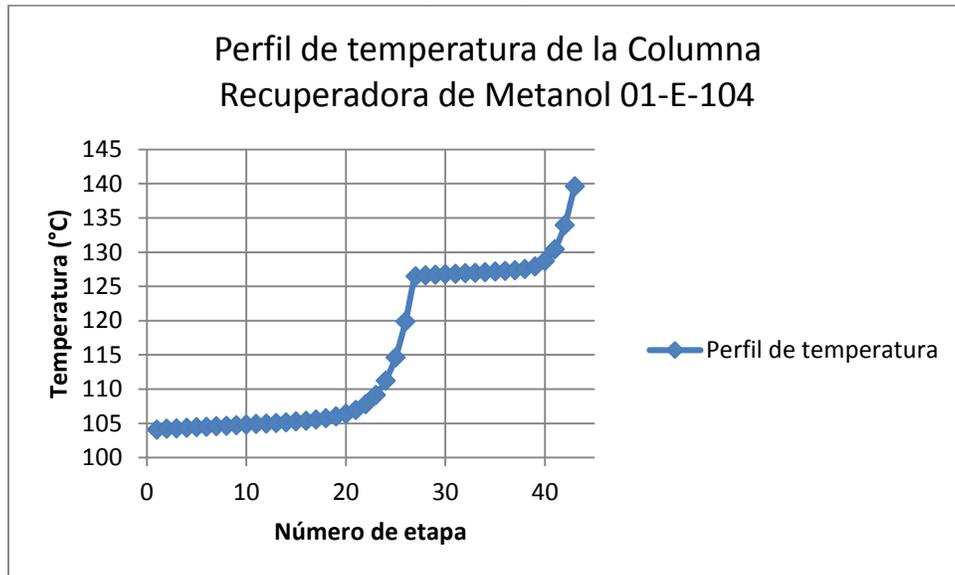
A continuación los perfiles de presión, temperatura y composición de la columna RADFRAC de la planta:

Gráfica 6. Perfil de presión de la columna de Recuperación de Metanol 01-E-104



El perfil de presión de esta columna es lineal por la ausencia de condensador como etapa 1.

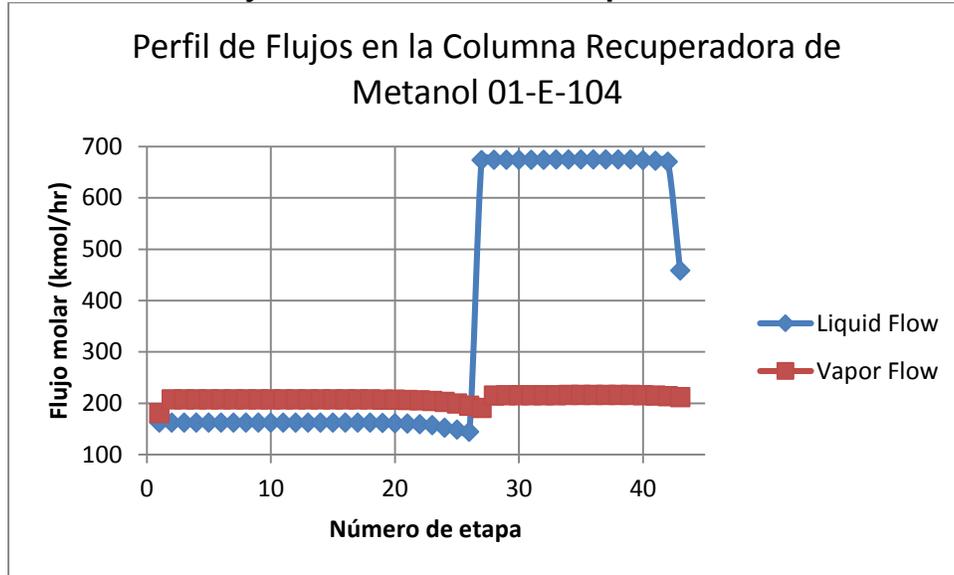
Gráfica 7. Perfil de temperatura de la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104



El perfil de temperatura de la columna recuperadora de metanol tiene un cambio en la pendiente debido a que en la etapa 27 hay una alimentación involucrada con

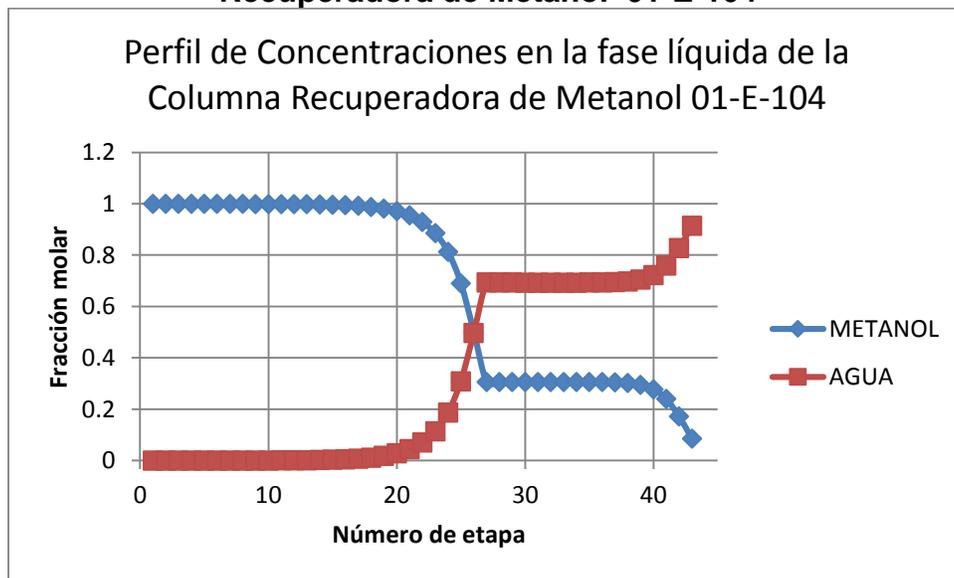
una temperatura más alta que la de la etapa.

Gráfica 8. Perfil de flujos en la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104

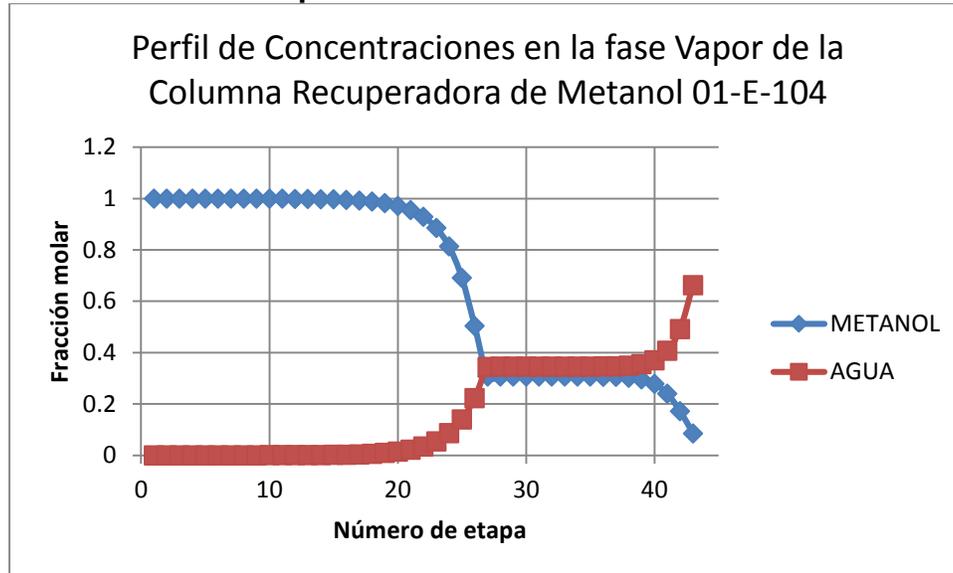


El perfil de flujos en la fase líquida y vapor describe cómo es que se logra la separación entre el agua y el metanol hasta la etapa de alimentación (etapa 27), después en la zona de agotamiento se logra romper el azeótropo, por lo que el flujo del líquido aumenta, destilando metanol.

Gráfica 9. Perfil de concentración en la fase Líquida en la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104



Gráfica 10. Perfil de concentración en la fase vapor en la Columna Recuperadora de Metanol 01-E-104



En los perfiles de concentración tanto en la fase líquida como vapor de la columna recuperadora de metanol se puede apreciar cómo es que se logra destilar el metanol libre de agua debido a que se logra romper el azeótropo, y de esta manera se puedan aprovechar estas corrientes recirculándolas tanto a la planta de producción MTBE como a la planta TAME.

3.9.3. Columna de Destilación Catalítica RATEFRAC

Consideraciones:

- Condensador total.
- Vapor y líquido de cada etapa en equilibrio, exceptuando el condensador.
- Las reacciones sólo ocurren en la fase líquida y en la zona empacada.
- Presión y temperatura constantes en cada etapa.
- No hay extracciones laterales.

Para emplear el modelo riguroso RATEFRAC se necesita información sobre las dimensiones de las columnas. El modelo RATEFRAC describe simultáneamente los fenómenos de transferencia de masa y energía en sistemas multicomponentes,

sólo se supone equilibrio en la interfase líquido-vapor, en el rehervidor y en el condensador.

Para sistemas reactivos, este modelo incluye los balances de materia y energía en las fases líquida y vapor, utilizando correlaciones y modelos de transferencia de masa y de energía, correlaciones de equilibrio para la interfase, modelos para el área interfacial, además considera la influencia de la reacción sobre los procesos de transferencia de masa y energía.

Se asume que cada etapa tiene una alimentación líquida F_{ij}^L ; una alimentación en fase vapor F_{ij}^V , una salida lateral de calor en la fase vapor:

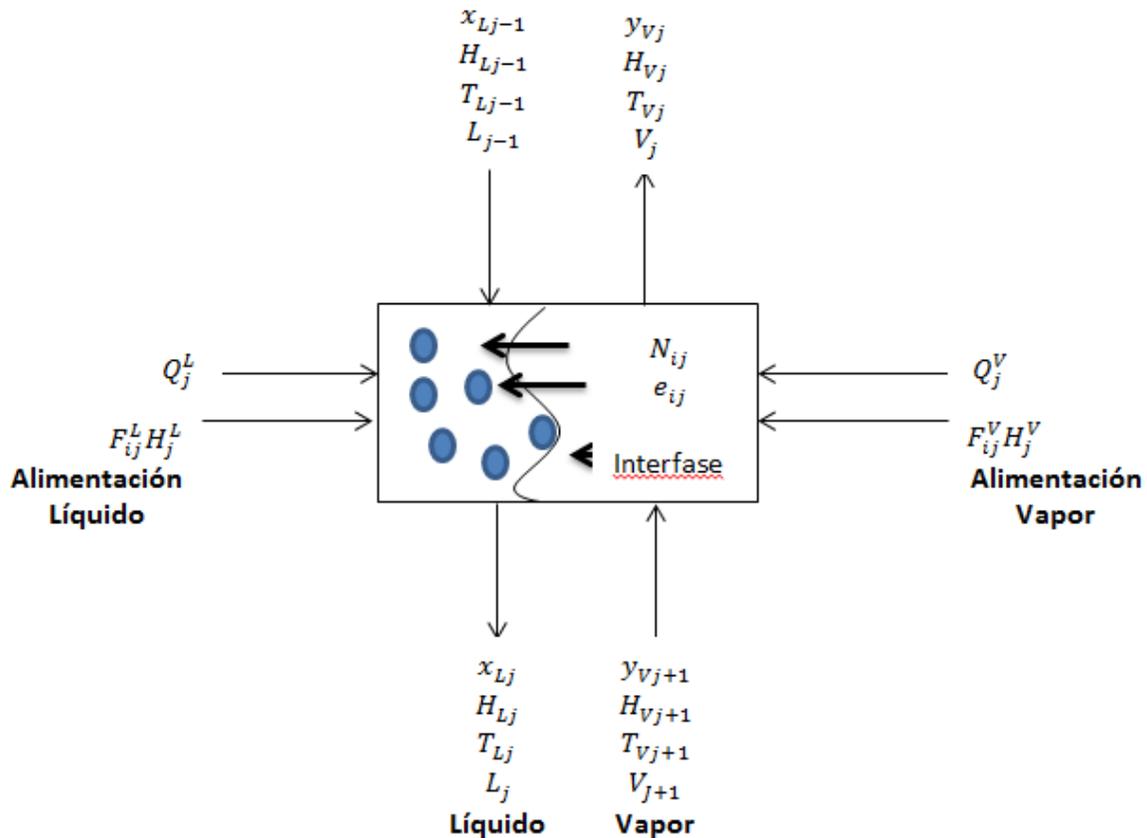


Figura 6. Etapa en equilibrio para el modelo RATEFRAC

Balance de Materia

Fase Líquida

$$L_{j-1} - L_j + F_{ij}^L + N_{ij} + r_{ij} = 0$$

Fase Vapor

$$V_{j+1} - V_j + F_{ij}^V - N_{ij} = 0$$

Balance de Energía

Fase Líquida

$$H_{j-1}^L \sum_{i=1}^C L_{ij-1} - H_j^L \sum_{i=1}^C L_{ij} + H_j^{LF} \sum_{i=1}^C F_{ij}^L + Q_j^L + h_j^L a_j (T_j^I - T_j^L) + \sum_{k=1}^C N_{kj} H_{kj}^L - Q_j^R = 0$$

Fase Vapor

$$H_{j+1}^V \sum_{i=1}^C V_{ij+1} - H_j^V \sum_{i=1}^C V_{ij} + H_j^{VF} \sum_{i=1}^C F_{ij}^V + Q_j^V + h_j^V a_j \frac{\varepsilon_j^V}{\exp \varepsilon_j^V - 1} (T_j^V - T_j^I) + \sum_{k=1}^C N_{kj} H_{kj}^V = 0$$

Transferencia de Masa

Fase Líquida

$$N_{ij} - \sum_{k=1}^{C-1} K_{ikj}^L a_j (x_{kj}^I - x_{kj}^L) - x_{kj}^L \sum_{k=1}^C N_{kj} = 0$$

Fase Vapor

$$N_{ij} - \sum_{k=1}^{C-1} K_{ikj}^V a_j (y_{kj}^V - y_{kj}^I) - y_{kj}^V \sum_{k=1}^C N_{kj} = 0$$

Transferencia de Energía

$$h_j^V a_j \frac{\varepsilon_j^V}{\exp \varepsilon_j^V - 1} (T_j^V - T_j^I) + \sum_{k=1}^C N_{kj} H_{kj}^V - h_j^L a_j (T_j^I - T_j^L) - \sum_{k=1}^C N_{kj} H_{kj}^L = 0$$

Equilibrio de Fases

$$K_{ij}^I x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0$$

Eficiencia de Murphree basada en la fase vapor

$$E_{MF} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Donde:

L: Flujo del líquido [mol tiempo].

V: Flujo del vapor [mol tiempo].

F: Flujo de alimentación [mol tiempo].
x: Fracción mol en la fase líquida.
y: Fracción mol en la fase vapor.
H: Entalpía molar [energía mol].
T: Temperatura.
Q: Flujo de energía térmica [energía tiempo].
K: Relación de equilibrio de fases.
r: Rapidez de reacción [mol*tiempo/masa de catalizador].
a: Área efectiva interfacial.
k: Coeficiente de transferencia de masa [mol/área*tiempo].
h: Coeficiente de transferencia de calor [energía/área*tiempo].
N: Rapidez de transferencia de masa [mol/tiempo].
S: Razón entre la corriente de salida y la corriente lateral.
 ε : Factor de transferencia de calor.
 y_n : Composición del vapor que sale de la etapa.
 y_{n+1} : Composición del vapor que entra en la etapa.

Subíndices:

i, k: Número de componente.

j: Número de etapa.

Superíndices:

I: Interfase.

L: Fase líquida.

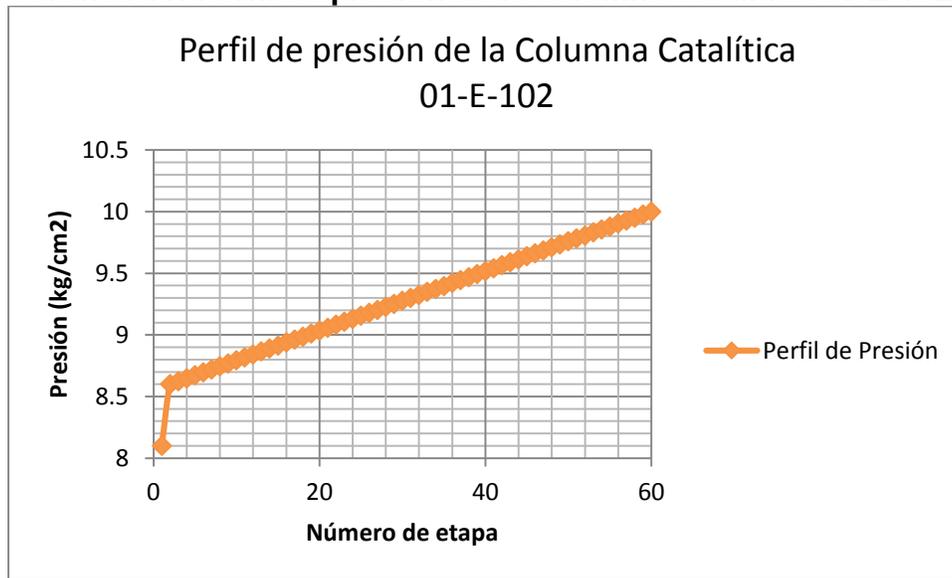
V: Fase Vapor.

F: Corriente de alimentación.

R: Reacción.

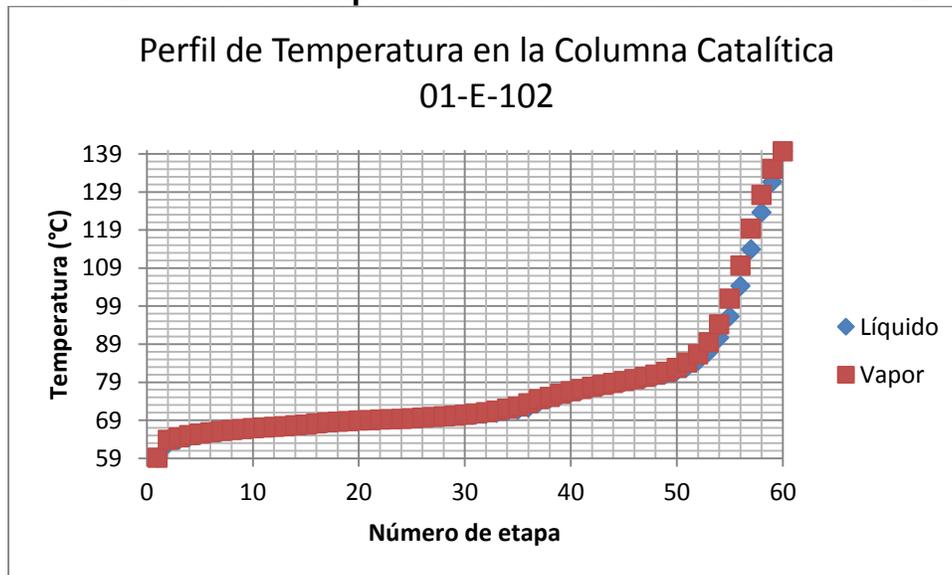
Los perfiles de presión, temperatura y concentración de la columna catalítica se presentan a continuación:

Gráfica 11. Perfil de presión de la columna catalítica 01-E-102



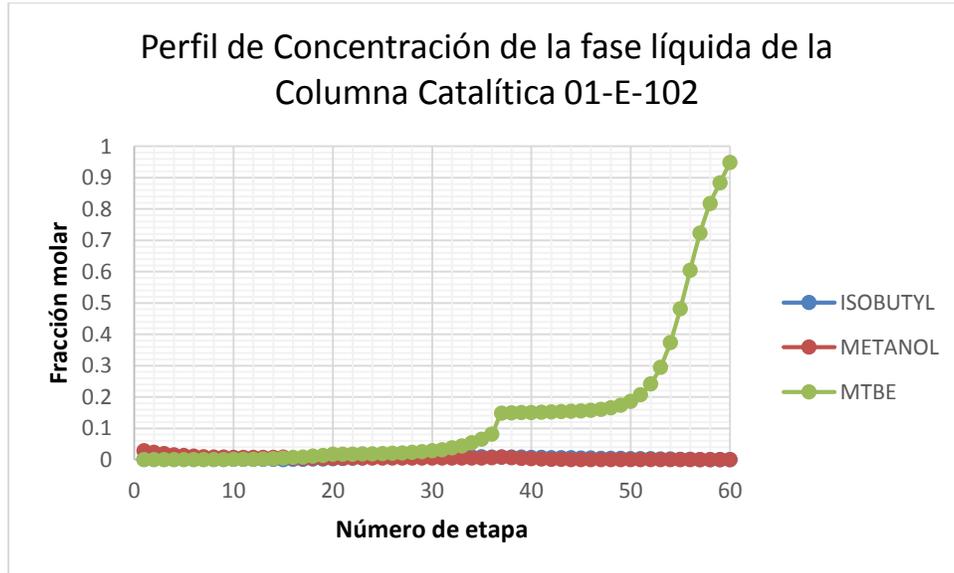
El perfil de presión de la columna catalítica de la planta es lineal, con una ligera variación al principio debido a la presencia de un condensador y rehervidor acoplados a la columna, es decir, constituyen la etapa 1 y la etapa 60 de la torre.

Gráfica 12. Perfil de Temperatura en la Columna Catalítica 01-E-102

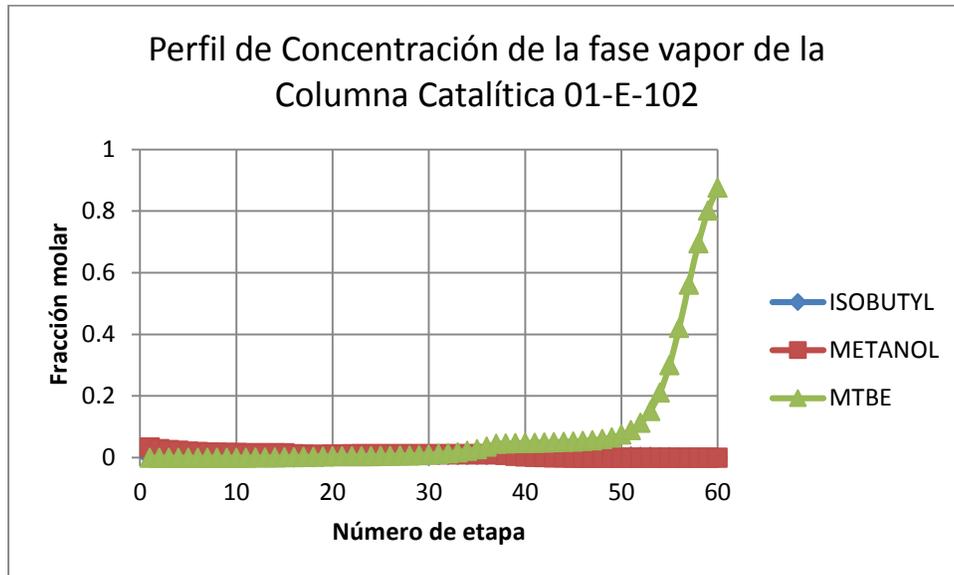


En el perfil de temperatura de la columna 01-E-102 se puede observar que no hay una variación notable en la tendencia lo cual quiere decir que la temperatura y presión de las alimentaciones son similares a las condiciones de las etapas

Gráfica 13. Perfil de Concentración en la fase líquida en la Columna Catalítica 01-E-102

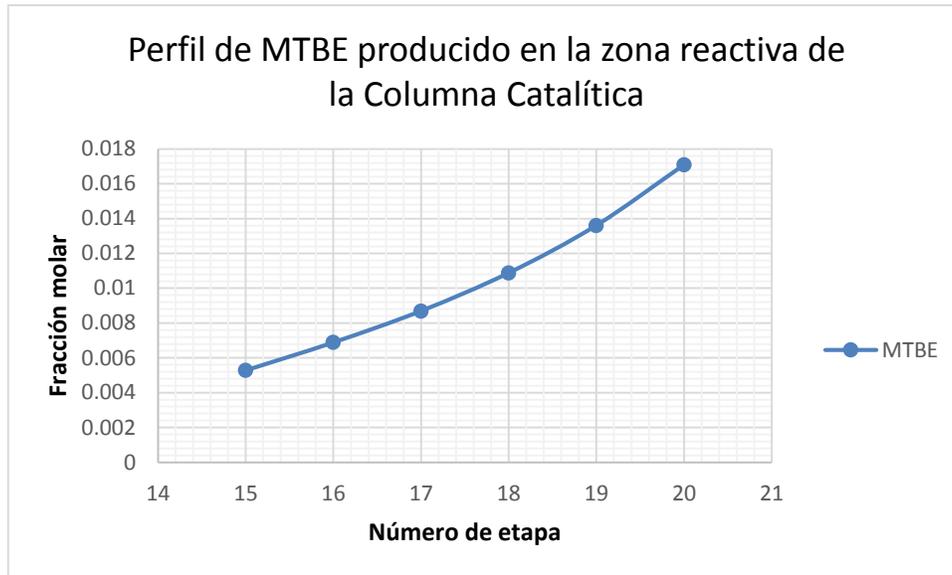


Gráfica 14. Perfil de Concentración en la fase vapor en la Columna Catalítica 01-E-102



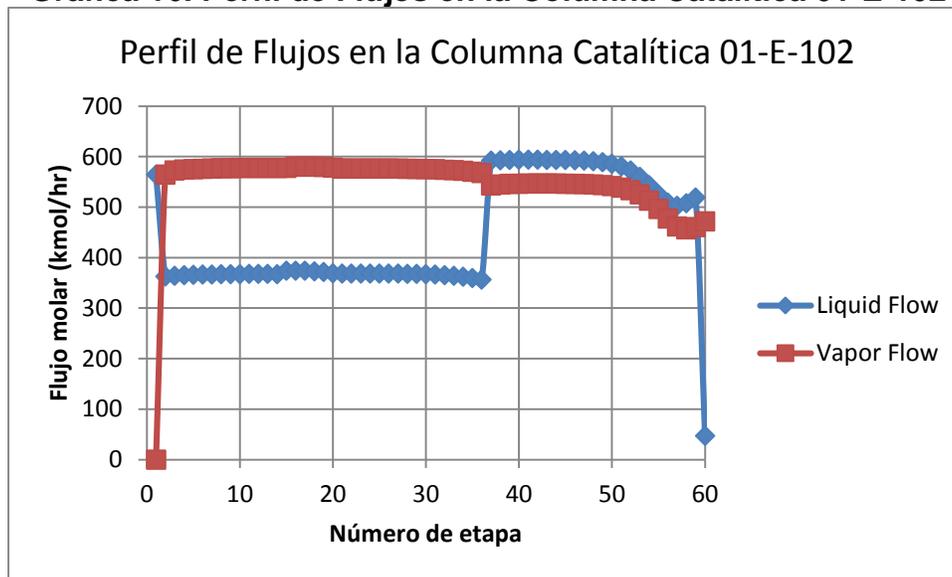
En los perfiles de concentración tanto en fase líquida como vapor de la columna catalítica 01-E-102 se puede apreciar cómo domina la presencia del MTBE alcanzando una conversión aproximada del 95%.

Gráfica 15. Perfil de MTBE producido en la zona reactiva de la Columna Catalítica 01-E-102



En este perfil se puede observar cómo es que en la zona empacada de la columna catalítica va aumentando la producción del MTBE.

Gráfica 16. Perfil de Flujos en la Columna Catalítica 01-E-102



El perfil de flujos de la fase líquida y vapor de la columna catalítica indica cómo el flujo del líquido se incrementa a partir de la etapa 37, y esto es debido a que es la

etapa de alimentación de la mezcla a separar.

3.9.4. Reactor Tubular

Se asume un reactor de flujo tapón, el balance de materia se hace a una sección diferencial:

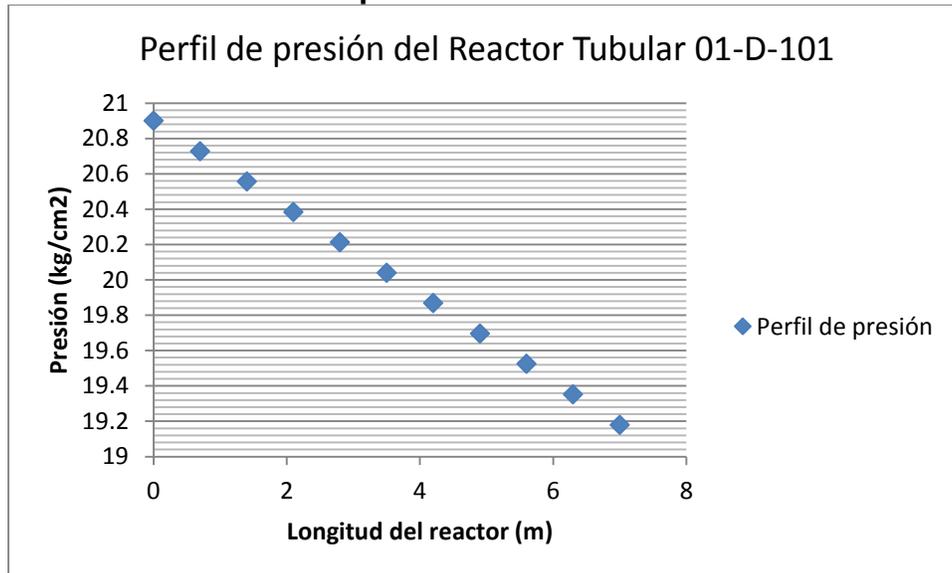
$$\frac{\partial X_i}{\partial (Z_R/L_R)} = r \frac{W}{F_i}$$

Se considera el reactor adiabático, por lo que el balance de energía queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial (FC_p T)}{\partial (Z_R/L_R)} = r W (-\Delta H_R)$$

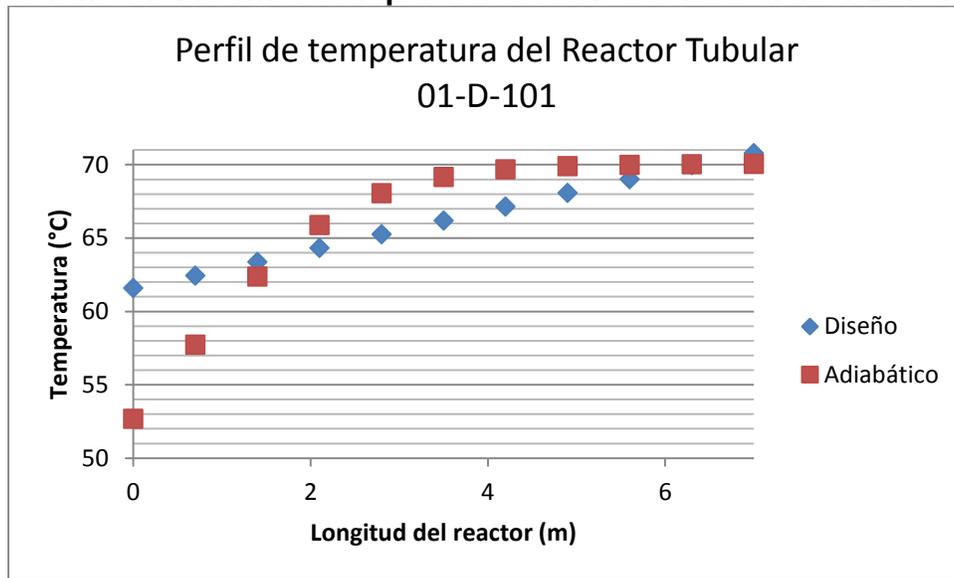
Al resolver simultáneamente ambas ecuaciones, se obtienen los perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor. [6]

Gráfica 17. Perfil de presión del Reactor Tubular 01-D-101



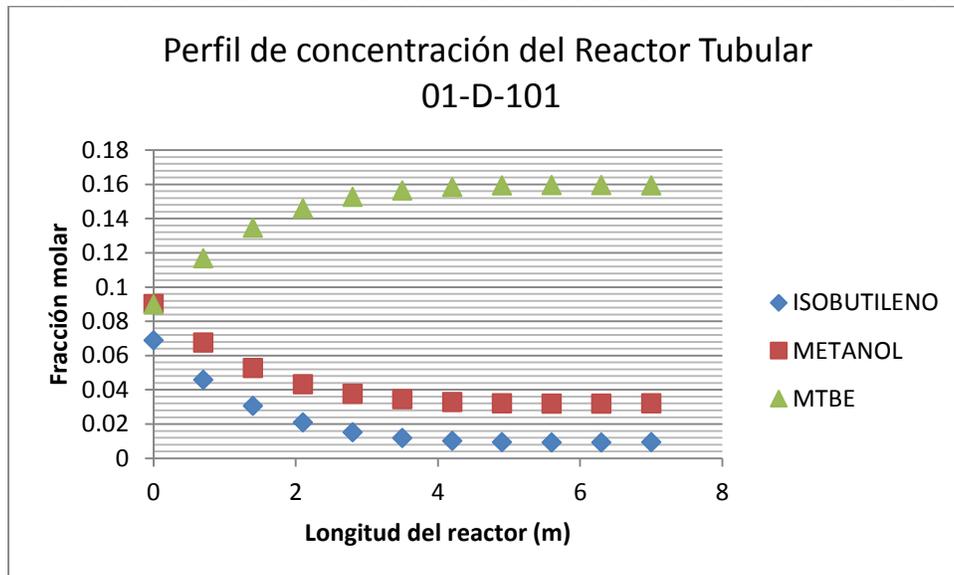
El perfil de presión del reactor tubular de la planta también es lineal debido a que en el simulador se especificó una caída de presión al modelar este bloque y el simulador cuantifica la presión a cada intervalo de longitud del reactor.

Gráfica 18. Perfil de temperatura del Reactor tubular 01-D-101



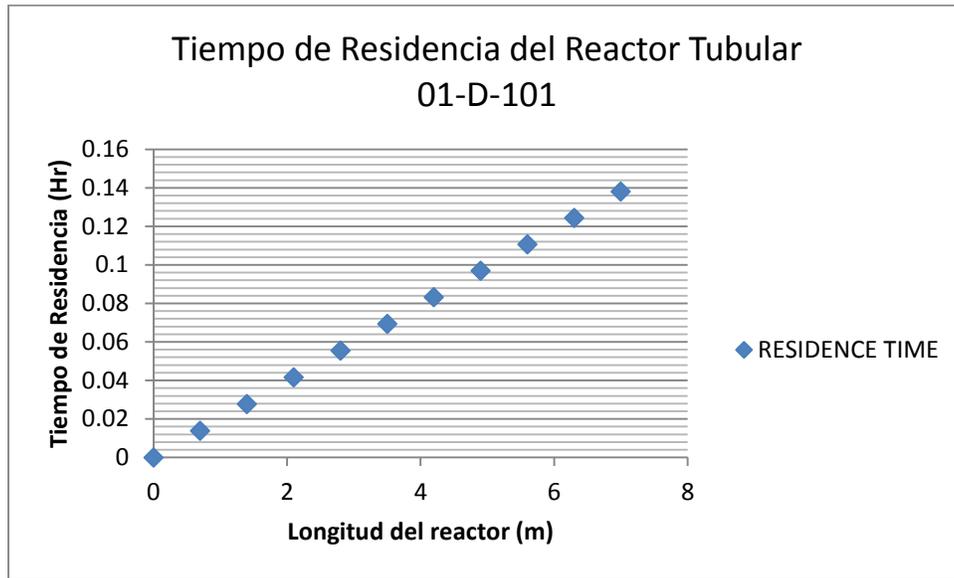
En el perfil de temperatura del reactor tubular con las especificaciones de diseño se tiene un comportamiento lineal. Al utilizar un modelo adiabático se obtiene la misma temperatura de salida que con las especificaciones de diseño.

Gráfica 19. Perfil de Concentración del Reactor Tubular 01-D-101



La composición del MTBE a partir de los cinco metros de longitud del reactor comienza a ser constante, la conversión del producto deseado se completa en la zona empacada de la columna catalítica 01-E-102.

Gráfica 20. Tiempo de Residencia del Reactor Tubular 01-D-101



El perfil de tiempos de residencia del reactor tubular tiene una tendencia lineal, tanto con las especificaciones de diseño como con un modelo adiabático.

3.9.5. Intercambiadores de Calor

El proceso tiene diez intercambiadores de calor (contando el rehedidor y el condensador de la columna catalítica), de los cuales siete son enfriadores, y dos intercambiadores proceso-proceso. En este caso el balance de energía indica que la carga térmica es igual a la diferencia de entalpías entre las corrientes de entrada y salida.

Tabla 14. Comparación de las cargas térmicas de los Intercambiadores.

Intercambiador	Carga de diseño (MMkcal/hr)	Carga obtenida en simulación (MMkcal/hr)
01-C-101	0	0.16358045
01-C-103	0.104	0.03351692
01-C-104	-0.128	-0.17418795
01-C-105	-0.125	-0.16646385
01-C-106	-0.511	-0.61723023
01-C-109	0.597	0.67444168
01-C-110	-0.239	-0.1940212
01-C-111	0.05	-0.04760798
01-CA-101	-0.509	-0.1797049
01-CA-102	-1.831	-1.69193165

Según los resultados obtenidos en la simulación de la planta MTBE (Tabla 14) en cinco de los diez intercambiadores se necesita menor cantidad de servicios de calentamiento, lo cual puede resumirse en recuperación de inversión y menos gasto de servicios, en los otros cinco se requiere una cantidad mayor de servicios, estos equipos son: el Precalentador de la mezcla de carga al reactor principal (01-C-101), el Enfriador de MTBE (01-C-104), el Enfriador de refinado (01-C-105), el Enfriador de agua tratada (01-E-106) y el Enfriador del agua recuperada en la columna 01-E-104 (01-C-109)

3.9.6. Comparación de Corrientes Principales

Tabla 15. Comparación de las corrientes principales, entre los flujos de diseño y los obtenidos en la simulación.

		STREAM 8			STREAM 12		
		DISEÑO	SIMULACIÓN	% Error	DISEÑO	SIMULACIÓN	% Error
Mass flow rate							
PROPANE	KG/HR		0.026	0	715	710.34	0.652
ISOBUTAN	KG/HR		0.153	0	9580	9549.941	0.314
ISOBUTYL	KG/HR		0.002	0	2823	2618.722	7.236
1BUTENE	KG/HR		0.117	0	5078	5062.455	0.306
NBUTENE	KG/HR		0.098	0	5863	5843.518	0.332
TRANSBUT	KG/HR		0.101	0	4293	4279.088	0.324
CISBUTEN	KG/HR		0.066	0	2832	2821.871	0.358
NPENTENE	KG/HR		0.0004	0	73	72.347	0.895
MTBE	KG/HR		0	0	5057	5360.485	-6.001
METANOL	KG/HR	138	138.319	-0.231	2083	1956.48	6.073
AGUA	KG/HR		0.036	0	29	179.136	-517.71

Tabla 16. Comparación de las corrientes principales, entre los flujos de diseño y los obtenidos en la simulación, continuación.

Producto Final		STREAM 23		STREAM 18	
		DISEÑO	SIMULACIÓN	DISEÑO	SIMULACIÓN
Mass flow rate					
PROPANE	KG/HR	0	0	497.388	284.554
ISOBUTAN	KG/HR	0.012	1.94	5284.517	3825.597
ISOBUTYL	KG/HR	0.005	0.289	154.22	135.602
1BUTENE	KG/HR	0.102	5.495	2125.158	2027.961
NBUTENE	KG/HR	1.415	33.367	2552.755	2340.846
TRANSBUT	KG/HR	2.252	44.818	2372.181	1714.153
CISBUTEN	KG/HR	6.486	70.796	1605.41	1130.409
NPENTENE	KG/HR	28.969	28.977		28.981
MTBE	KG/HR	3776.994	3777.859	3773.003	3582.421
METANOL	KG/HR	0.104	0.002	191.214	262.098
AGUA	KG/HR	0.395	19.6015	8.266	71.759

En las tablas 15 y 16 se comparan los resultados arrojados por la simulación con los datos de diseño. La corriente 8 y la 18 son las alimentaciones a la columna catalítica. En la corriente 18, que es la que alimenta a la torre catalítica, hay una desviación del casi 25%, las desviaciones son en los compuestos que no reaccionaron en el reactor, sin embargo aun así se obtiene la cantidad deseada de MTBE. Se recomienda cambiar la composición de alimentación de mezcla de butenos para obtener un producto más limpio de impurezas.



| **CAPÍTULO IV**
ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD



CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

En todo proyecto se trabaja con algunos factores sobre los que se tiene poder de decisión (variables controlables), y otros sobre los que sólo se pueden realizar estimaciones (variables no controlables). De acuerdo a lo anterior podemos definir al análisis de sensibilidad como una herramienta que permite visualizar las variables de operación y de diseño que afectan en este caso, el desarrollo de un proceso químico.

El análisis de sensibilidad se hizo a través del mismo simulador; Aspen plus V8.8, en la pestaña “Model Analysis Tools > Sensivity”, creando un nuevo bloque, estos bloques de sensibilidad generan tablas o gráficas en las que se dan respuestas a diferentes casos de estudio al manipular variables de entrada, corrientes de alimentación y especificaciones de equipos, dando como resultado cualquier variable designada a alguna corriente o función de dicha variable de corriente.

Los análisis de sensibilidad nos dan información adicional que complementa al estudio del caso base, además que dicho análisis no afecta de ninguna manera la simulación de éste.

Para definir un análisis de sensibilidad se requiere lo siguiente:

1. Conocer las variables de salida (variable a conocer el efecto del análisis)
2. Conocer las variables a manipular, así como su intervalo de variación.
3. Definir lo que se quiere tabular.

Los equipos imprescindibles, y que tienen mayor peso en la caracterización de nuestro producto: el Metil Terbutil éter, son el Reactor Tubular 01-D-101 en el que ocurre la mayor parte de la conversión del producto, la cual se complementa en la Columna Catalítica 01-E-102, por lo que los parámetros que se decidieron manipular son inherentes a estos dos equipos



A continuación se muestran los parámetros que se manipularon junto a sus variables de salida:

Tabla 17. Variables manipuladas y de salida del Análisis de Sensibilidad

Equipo	Parámetro a manipular	Variable de salida
Reactor Tubular 01-D-101	Diámetro y longitud del Reactor	Flujo másico de MTBE a la salida del Reactor
	Flujo másico de Isobutileno que entra al Reactor (Corriente 1)	Fracción molar de MTBE a la salida del Reactor
	Flujo molar de Metanol que entra al Reactor (corriente 12)	Flujo molar de MTBE a la salida del Reactor
	Temperatura a lo largo del Reactor	Fracción molar de MTBE a la salida del Reactor
Columna Catalítica 01-E-102	Etapas de alimentación de Metanol	Flujo másico de MTBE a la salida de la Torre.
	Flujo Metanol (Corriente 8)	Flujo másico de MTBE a la salida de la Torre.
	Relación de Reflujo	Flujo másico de MTBE a la salida de la Torre.
	Calor del Rehervidor (Qn)	Flujo másico de MTBE a la salida de la Torre.

4.1. Resultados del Análisis de Sensibilidad

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el simulador al variar parámetros en el Reactor tubular y en la Columna Catalítica.

4.2. Reactor Tubular 01-D-101

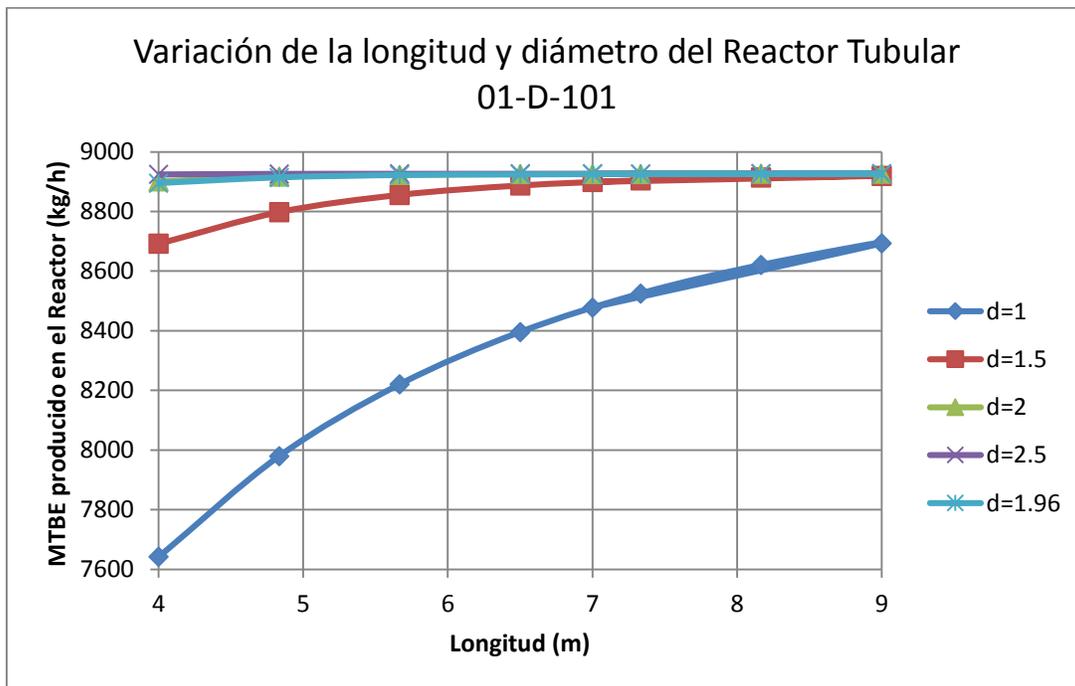
Los parámetros que se manipularon en este bloque de la planta son el diámetro y la longitud del reactor, el flujo de alimentación de Isobutileno, el flujo de alimentación de Metanol y a la temperatura a lo largo del reactor.



4.2.1. Variación del Diámetro y Longitud del Reactor

La variación simultánea de longitud y diámetro del reactor nos muestra el perfil de concentración del MTBE en cualquier punto del reactor tubular 01-D-101 (Gráfica 21). Se puede apreciar que no tiene sentido diseñar un reactor más largo de 7 metros y con un diámetro mayor al del diseño: 1.96 metros, incluso podría funcionar uno con un diámetro de 1.5 metros, y esto es debido a que a partir de estos valores ya no hay una contribución considerable en la producción del MTBE.

Gráfica 21. Variación de la longitud y diámetro del Reactor Tubular 01-D-101

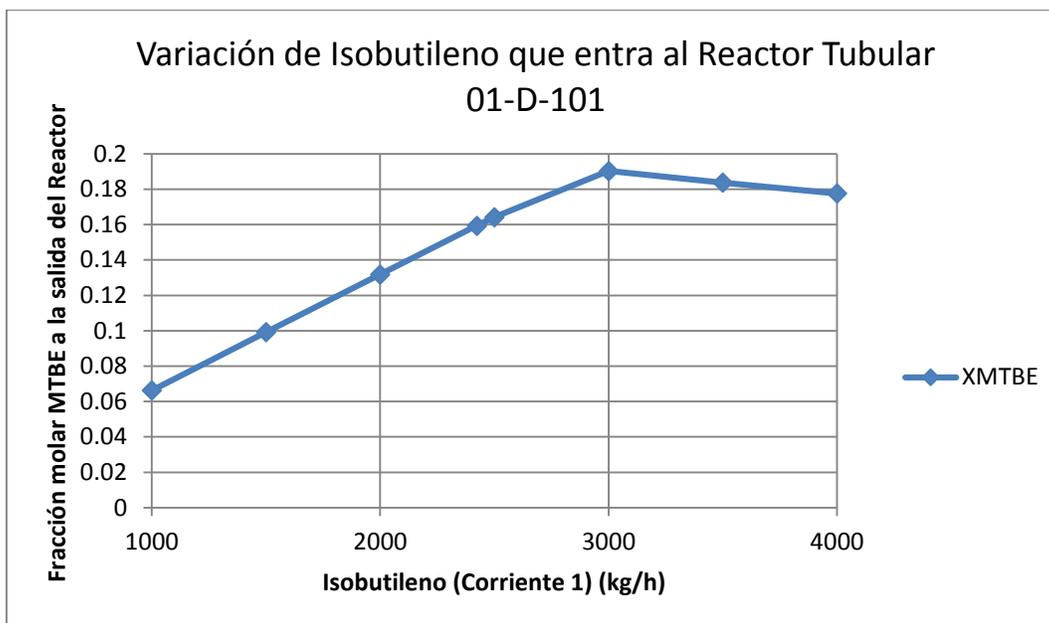


4.2.2. Variación del Flujo másico de Isobutileno que entra en el Reactor

La cantidad de Isobutileno en el Reactor Tubular 01-D-101 es determinante para obtener una producción deseada en la planta, como se puede apreciar en la Gráfica 22, con alimentaciones mayores de 3000 kg/h de Isobutileno la conversión del MTBE empieza a decrecer, por lo que no tiene sentido sobrepasar este flujo.

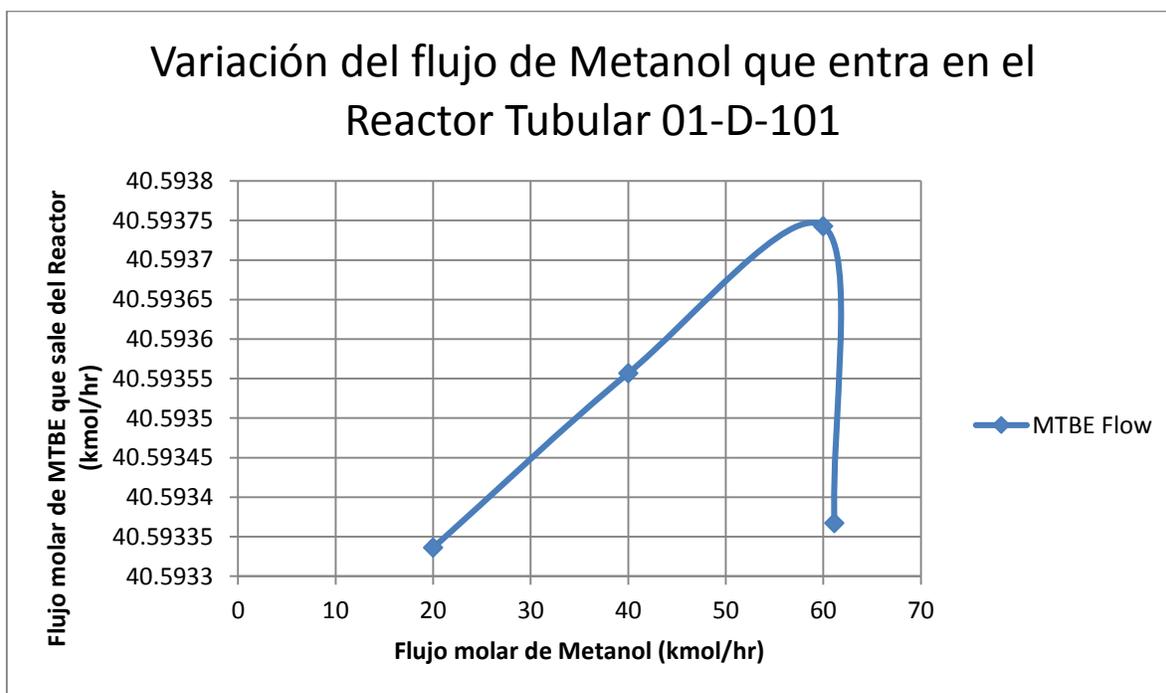


Gráfica 22. Variación de Isobutileno que entra al Reactor Tubular 01-D-101



4.2.3. Variación del Flujo másico de Metanol que entra en el Reactor

Gráfica 23. Variación del flujo de Metanol que entra en el Reactor Tubular 01-D-101

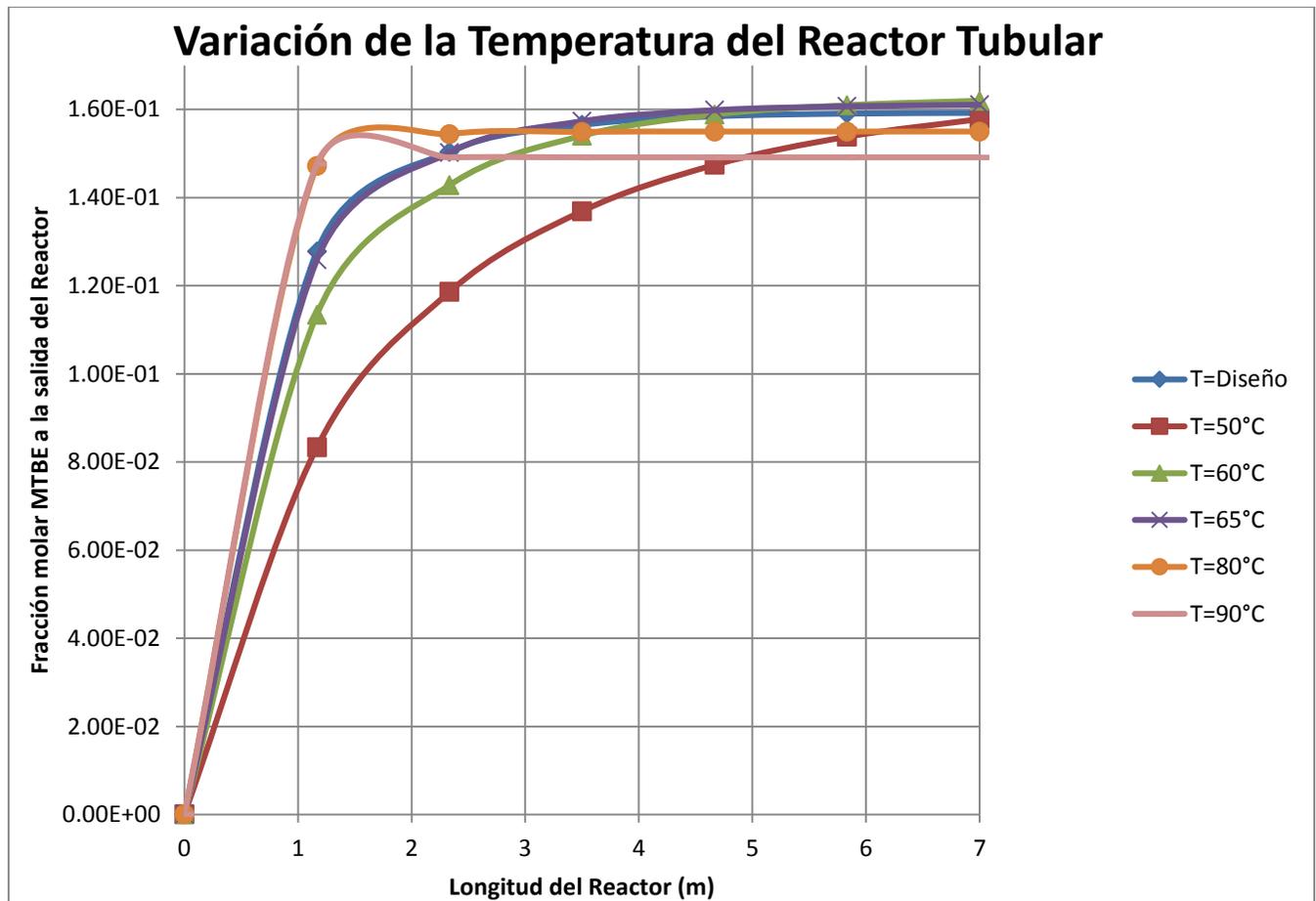




En la Gráfica 23, se manipuló el flujo de metanol en la alimentación del Reactor Tubular 01-D-101 y así se puede apreciar que al variar el flujo de metanol no se tiene gran impacto en la producción de MTBE, ya que las variaciones se encuentran en el orden de centésimas, pero tampoco es conveniente excederse con la alimentación de metanol, pues su recuperación es costosa, además podría favorecer la formación de Dimetil Éter (DME) y agua y por consiguiente provocar corrosión en los equipos y en las tuberías.

4.2.4. Variación de la Temperatura a lo largo del Reactor

Gráfica 24. Variación de la Temperatura del Reactor Tubular 01-D-101



Al variar la temperatura a lo largo del Reactor 01-D-101 se puede apreciar que cuando la temperatura al final del Reactor está entre 50 y 80°C se tiene una



conversión de 15.5 a 16%, y al ser de 90°C la conversión de MTBE decrece a 14.9%, (Gráfica 24), por lo que es preferible que el reactor tenga una temperatura de salida de entre 50 y 80°C, para favorecer la conversión, disminuir la carga térmica del Intercambiador de Calor 01-C-101 y la cantidad de aire del enfriador soloaire 01-CA-101, lo cual es más factible económicamente hablando.

4.3. Análisis en la Columna Catalítica 01-E-102

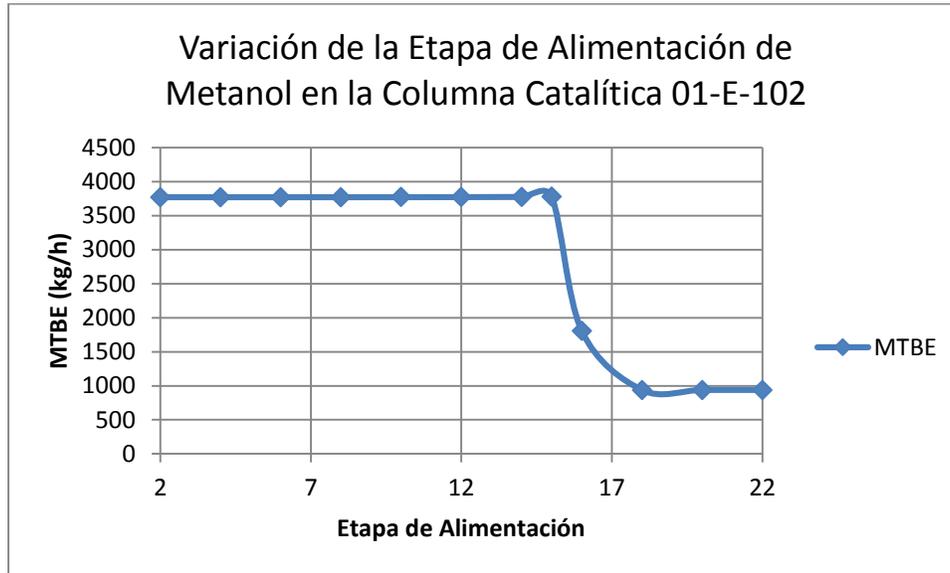
Los parámetros que se manipularon en este bloque de la planta son etapa de alimentación, relación de reflujo y calor del rehervidor.

4.3.1. Variación de la Etapa de alimentación de Metanol

La columna catalítica 01-E-102, tiene dos alimentaciones, una de metanol en la etapa 15, y otra proveniente del reactor tubular (corriente 18) que entra en la etapa 37. En la gráfica 25 se puede observar que al mover la etapa de alimentación de la corriente de metanol, el MTBE producido se mantiene más o menos constante desde la etapa 2 hasta la etapa 15, después de la cual, el MTBE producido empieza a disminuir abruptamente, por lo que se puede concluir que la alimentación de metanol puede estar entre la etapa 2 y la 15 para poder producir más MTBE esto es debido a que hay mayor área y tiempo de contacto entre los reactivos, pero cuando se tiene una mayor zona de agotamiento se favorece el enriquecimiento de los compuestos ligeros en el domo de la columna, de acuerdo a las propiedades de la mezcla, se podría ver disminuida la carga de enfriamiento, y sucedería lo opuesto para el fondo, que es por donde sale la corriente final de MTBE.

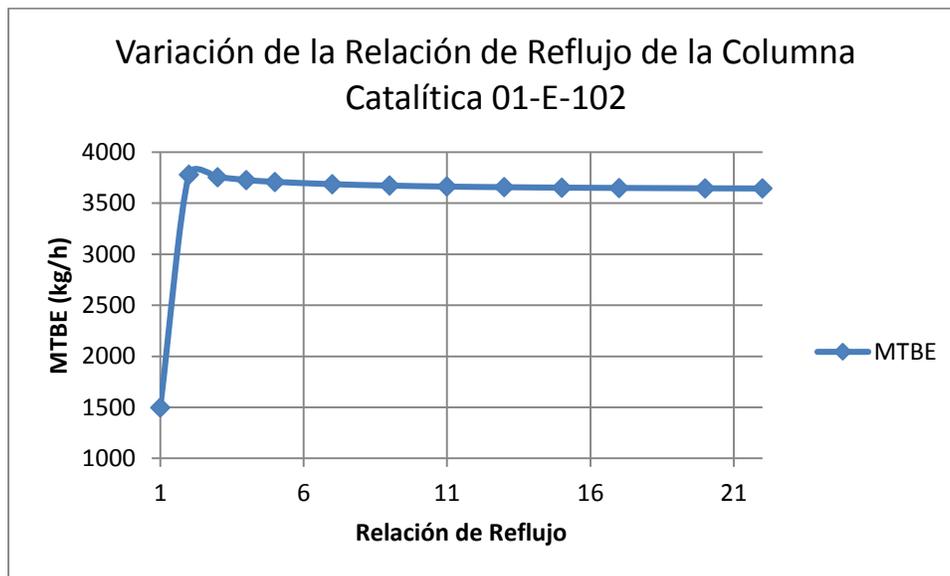


Gráfica 25. Variación de la Etapa de Alimentación de Metanol en la Columna Catalítica 01-E-102



4.3.2. Variación de la Relación de Reflujo

Gráfica 26. Variación de la Relación de Reflujo de la Columna Catalítica 01-E-102



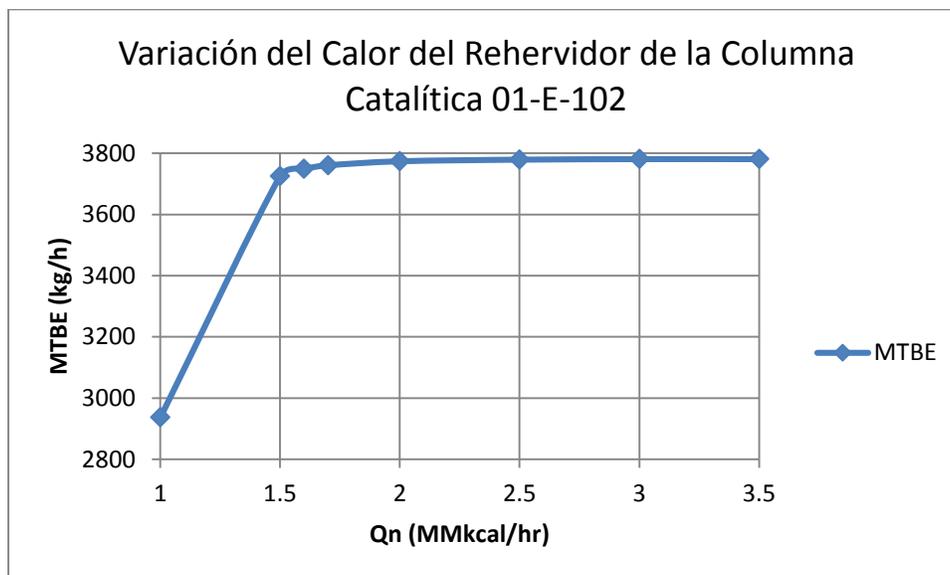
En la Gráfica 26 se observa un punto máximo en el MTBE producido al variar la relación de reflujo, excederse de una relación de reflujo de dos, no sólo disminuiría



el MTBE obtenido, sino también el Rehervidor manejaría una carga mayor y se necesitaría un servicio de calentamiento mayor.

4.3.3. Variación del Calor del Rehervidor (Qn)

Gráfica 27. Variación del Calor del Rehervidor (Qn) de la Columna Catalítica 01-E-102



El valor de diseño del flujo de calor del Rehervidor de la Columna Catalítica 01-E-102 es de 2.5 MMkcal/h, al variar este parámetro, se puede visualizar cómo es que a partir de 1.5 MMkcal/h el MTBE producido no varía considerablemente, por lo que se recomienda bajar el flujo del calor del Rehervidor a 1.6 MMkcal/h.



| Capítulo V. Conclusiones

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Actualmente la adición de oxigenantes en las gasolinas es necesaria, imprescindible y regulada, debido a que aumentan la eficiencia en la combustión interna en los motores, y de esta manera disminuye la emisión de contaminantes al aire, además aumenta su índice de octano.

En México se cuenta con el Metil Terbutil Éter y el Teramil Metil Éter como aditivos, y existen varias plantas que los producen en distintas refinerías.

La simulación de procesos es una herramienta que facilita la determinación y la manipulación de variables de operación en cualquier punto de un proceso químico, con el fin de hacer alguna modificación o mejora en el mismo.

Con el uso de Aspen Plus V.8.8 fue posible reproducir el esquema general, condiciones de diseño y de operación de la planta de producción MTBE de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca. Aspen Plus tiene una ventaja sobre otros simuladores al poder agregar modelos de usuario externos a los modelos con los que ya cuenta en sí. Estos modelos de usuario son creados en el lenguaje FORTRAN. La mayor parte de MTBE se produce en el Reactor tubular, y se complementa en una columna de destilación catalítica; en esta última, para la cinética, debe tomarse en cuenta un exceso de metanol, el cual no puede indicarse de forma convencional en el simulador, por lo que se hizo uso de una subrutina que lo modelara (modelo de usuario).

Mediante el Análisis de Sensibilidad en los equipos que restringen la producción del Metil Terbutil Éter, se pudieron conocer las condiciones óptimas de operación de estos bloques.

En los resultados en la variación de parámetros del reactor tubular 01-D-101 se obtuvo que su dimensionamiento es el adecuado para la producción deseada, además de las siguientes recomendaciones:

1. Alimentación de Isobutileno en el Reactor no superior a 3000 kg/h.
2. Alimentación de metanol en el Reactor no superior a 1800 kg/h.
3. Temperatura a la salida del reactor entre 70°C Y 80°C.

En la columna catalítica se obtuvo que:

1. La alimentación de metanol debe estar en la etapa 15 para favorecer a la producción de MTBE.
2. La Relación de Reflujo se recomienda debe ser de 2.
3. Se debe disminuir el flujo de calor del Rehervidor a 1.6 MMkcal/hr.

BIBLIOGRAFÍA

1. PEMEX, Manual: Uso de etanol como oxigenante en gasolinas, México, 2008.
2. EPA, Clean Air Act Amendment, United States, 1990.
3. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los Combustibles fósiles para protección ambiental, México, 2005
4. Fahim, M.A.; Al-Sahhaf, T.A.; Eikilani, A.S., Fundamentals of Petroleum Refining, 1era Ed. UK, 2010. Elsevier.
5. Institute Francais du Petrole Operating Manual of MTBE Unit of Salina Cruz, Refinery, México, 1994.
6. Martha García Espitia, Modelamiento de las Plantas de MTBE y TAME de la Refinería de Salina Cruz, Oaxaca, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 1998.
7. Rehfinger , Alwin and Hoffmann Ulrich, Chem Eng, Sc. Vol. 45. No. 6 pp 1605-1626, United States, 1990.
8. Xu, Xien, Zheng, Yuxiang and Zhen, Guowen, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp 2232-2236, 1995.
9. Jacobs, Ralph and Krishna, Rajamani, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 32. Pp1706-1709. 1993.
10. Herbert A. Laitinen, Walter E. Harris Reverte, Análisis Químico, pag 535, 1982.

- 
11. PEMEX, Ecological Package Project N°5 MTBE Unit 100 30000 TY, MTBE Product Salina Cruz, Operating Manual, 1994.
 12. Nicolás J. Scenna, Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, FE DE ERRATAS DE LA 1º EDICIÓN IMPRESA.
 13. Creus Solé, Antonio, Simulación de procesos con PC, Marcombo S.A. España, Barcelona. 1989
 14. Scenna, J. Nicolás, Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, 2ª edición, Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires Argentina, 1999.
 15. ASPENTECH, Aspen Plus User Models
 16. S. Kim and P. L. Douglas, Optimisation of Methyl Tert-Butyl-Ether (MTBE) Synthesis Processes using Aspen Plus, Dev Chem. Eng. Mineral Process, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2002.
 17. Casas Néstor, Teoría de las Restricciones o los Cuellos de Botella, www.revista-MM.com, 2005.



| APÉNDICE I

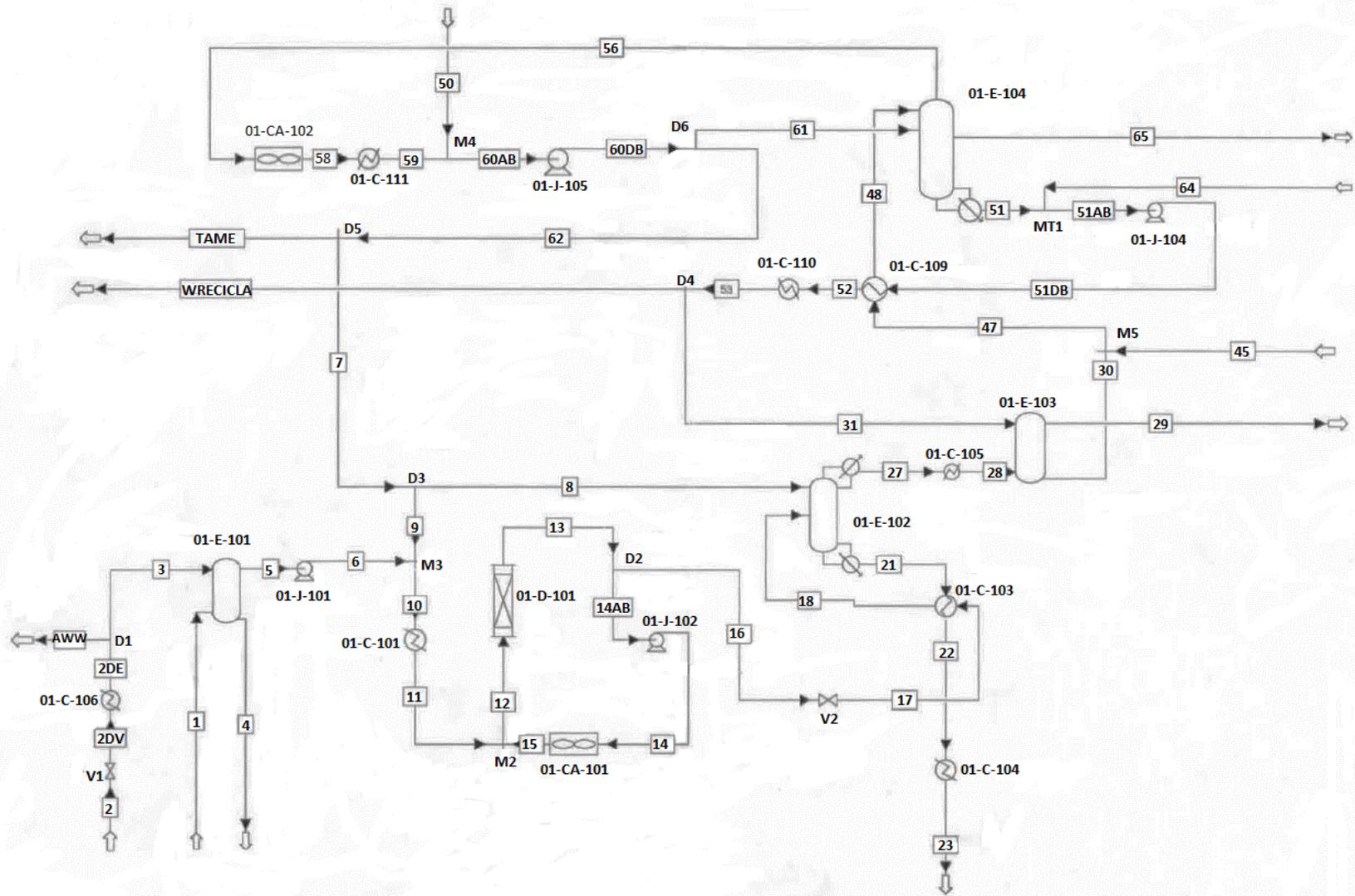


Diagrama de Flujo de Proceso de la Planta de MTBE de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime en Salina Cruz, Oaxaca.



| APÉNDICE II

Código Subrutina FORTRAN

La siguiente subrutina desarrollada en el lenguaje Fortran se utilizó para calcular la velocidad de la reacción principal en la columna catalítica 01-E-102 de la planta:

```

C  Calculo de la velocidad de reacción para la síntesis de MTBE
C  usando una subrutina cinética para el modelo RADFRAC
C
      SUBROUTINE RAM5 (NSTAGE, NCOMP, NR, NRL, NRV,
2 T, TLIQ, TVAP, P, VF,
3 F, X, Y, IDX, NBOPST,
4 KDIAG, STOIC, IHLBAS, HLDLIQ, TIMLIQ,
5 IHVBAS, HLDVAP, TIMVAP, NINT, INT,
6 NREAL, REAL, RATES, RATEL, RATEV,
7 NINTB, INTB, NREALB, REALB, NIWORK,
8 IWORK, NWORK, WORK)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C  Orden de los componentes
C  =====
C
      PARAMETER(K_PROPANE=1)
      PARAMETER(K_ISOBUTAN=2)
      PARAMETER(K_ISOBUTYL=3)
      PARAMETER(K_1BUTENE=4)
      PARAMETER(K_NBUTENE=5)
      PARAMETER(K_TRANSBUT=6)
      PARAMETER(K_CISBUTEN=7)
      PARAMETER(K_NPENTENE=8)
      PARAMETER(K_MTBE=9)
      PARAMETER(K_METANOL=10)
      PARAMETER(K_AGUA=11)

      PARAMETER(N_COMP=11)

      INTEGER GAM(N_COMP), LGAMA
      REAL*8 XPHI(N_COMP)
      REAL*8 PHI(N_COMP)
      REAL*8 DPHI(N_COMP)
      REAL*8 ACTIV(N_COMP)

      COMMON/USER/RMISS, IMISS, NGBAL, IPASS, IRESTR,
2 ICONVG, LMSG, KFLAG, NHSTRY,
3 NRPT, NTRMNL, ISIZE

#include "dms_maxwrt.cmn"
#include "dms_plex.cmn"
      COMMON/MAXWRT/MAXBUF
      CHARACTER*80 MAXBUF(20)

      DIMENSION X(NCOMP,3), Y(NCOMP), IDX(NCOMP), NBOPST(6),
2 STOIC(NCOMP,NR), INT(NINT), REAL(NREAL),
3 RATES(NCOMP), RATEL(NRL), RATEV(NRV), INTB(NINTB),
4 REALB(NREALB), IWORK(NIWORK), WORK(NWORK)

```

```

C      COMMON/PLEX/IB(1)
      DIMENSION B(1)
      EQUIVALENCE (B(1),IB(1))

C      NUEVO
      COMMON /IPOFF3/IPOFF3(1)
      DATA IDBG/0/

C      Constante de velocidad termodinámica DKA
C      =====

      TZERO=298.15D+00
      C1=-1493.D+00
      C2=-77.4D+00
      C3=0.508D+00
      C4=-0.913D-02
      C5=1.11D-06
      C6=-0.628D-09
      FT=C1*(1.D+00/T-1.D+00/TZERO)
      +   +C2*DLOG(T/TZERO)
      +   +C3*(T-TZERO)
      +   +C4*(T*T-TZERO*TZERO)
      +   +C5*(T**3-TZERO**3)
      +   +C6*(T**4-TZERO**4)

      DKA=284D+00*DEXP(FT)

C      Constante de velocidad de reacción
C      =====
      DKR=3.67D+12*DEXP(-11110.D+00/T)
C      DKR en [mol/(s eq)]

C      WRITE(MAXWRT_MAXBUF,1010) T, FT, DKA, DKR, IDBG
C      CALL DMS_WRTTRM(1)
C 1010 FORMAT ('T[K]=' ,G12.5, 'FT=' ,G12.5, 2X, 'DKA=' ,G12.5, 2X, 'DKR='
C      + ,G12.5, 'IDBG=' , I6)

      IF (IDBG.GE.1) THEN
      WRITE (MAXBUF(1),9010) FT, DKA, DKR
      CALL DMS_WRTTRM(1)
      ENDIF
9010 FORMAT (1X,3(G13.6,1X))

C      Cálculo de las actividades de los componentes
C      =====
C      Cálculo del coeficiente de fugacidad

      DO J=1,NCOMP
      XPHI(J)=X(J,1)
      END DO
      KPHI=1

C      WRITE(MAXWRT_MAXBUF,1020) XPHI(10), NCOMP
C      CALL DMS_WRTTRM(1)
C 1020 FORMAT ('X=' , G12.5, 'NCOMP=' , G12.5)

```

C Coeficientes de fugacidad de los componentes en la mezcla

```

CALL PPMON_FUGLY (T,P,XPHI,Y,NCOMP,IDX,NBOPST,KDIAG,KPHI,PHI,DPHI
2      ,KER)

IF (KER.NE.0) THEN
WRITE (MAXBUF(1),9000) T,P,KER
CALL DMS_WRTTRM(1)
ENDIF
9000 FORMAT (' fugly failed at T=', G12.5, ' P=',G12.5, ' ker=',I4)

LGAMA=IPOFF3(24)
DO J=1,NCOMP
GAM(J)=LGAMA+J
ACTIV(J)=DEXP(B(GAM(J))) *X(J,1)
c   ACTIV(J)=X(J,1)

WRITE (MAXWRT_MAXBUF,1010) ACTIV(J), IHLBAS, HLDLIQ, NSTAGE
CALL DMS_WRTTRM(1)
1010 FORMAT ('ACTIV', G12.5, 'IHLBAS=', I5, "HLDLIQ=", G12.5,I5)

END DO
IF (IDBG.GE.1) THEN
DO J=1,NCOMP
WRITE (MAXBUF(1),9020) J,X(J,1),ACTIV(J)
CALL DMS_WRTTRM(1)
END DO
ENDIF
9020 FORMAT ('compo',I3, ' mole-frac=',G12.5,'activity=',G12.5)

C   Velocidad de reacción
C   =====
C   RATE mol/s/kgcata
C   Q equiv/kgcata
C   DKR mol/s/equiv
C   Q=4.9D+00
C   RATE=Q*DKR*
+   (ACTIV(K_ISOBU) /ACTIV(K_METANOL)
+   -ACTIV(K_MTBE) /DKA/ACTIV(K_METANOL) **2)

RATNET=RATE*HLDLIQ*1.D-03

RATES(K_ISOBU)=-RATNET
RATES(K_METANOL)=-RATNET
RATES(K_MTBE)=RATNET
RATES(K_PROPA) =0.D+00
RATES(K_ISOBUT) =0.D+00
RATES(K_1BUT) =0.D+00
RATES(K_NBUT) =0.D+00
RATES(K_TRANSB) =0.D+00
RATES(K_CISBUT) =0.D+00
RATES(K_NPENT) =0.D+00
RATES(K_AGUA) =0.D+00

```

```
WRITE (MAXWRT_MAXBUF,1020) RATES (K_METANOL), NCOMP
CALL DMS_WRTTRM(1)
1020 FORMAT ('RATES (K_METANOL) ', G12.5, 'NCOMP=', I5)

IF (IDBG.GE.1) THEN
WRITE (MAXBUF(1), 9030) NSTAGE, RATE, RATNET
CALL DMS_WRTTRM(1)
ENDIF
9030 FORMAT (' stage=', I4, 'spec-rate=', G12.5, 'net-rate=', G12.5)
RETURN
END
```



APÉNDICE III

Balance de Materia y Energía de la Planta de MTBE de la Refinería de Salina Cruz, Oaxaca

	Units	1	10	11	12	13	14	14AB	15
From			M3	01-C-101	M2	01-D-101	01-J-102	D2	01-CA-101
To		01-E-101	01-C-101	M2	01-D-101	D2	01-CA-101	01-J-102	M2
Substream: MIXED									
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Mole Flow	KMOL/HR	243.931	295.6498	295.6498	677.2276	636.5876	381.5779	381.5779	381.5779
Mass Flow	KG/HR	13808	15404.38	15404.38	38454.38	38454.38	23050	23050	23050
Volume Flow	L/MIN	445.1154	474.2774	496.9668	1240.891	1289.324	771.0013	772.8359	742.7819
Temperature	C	38	27.90731	45	52.68513	70.8	71.39516	70.8	58.8
Pressure	KG/SQCM	7.2	25.5	21.7	21.3	19.18	23.7	19.18	21.3
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-20313.27	-26996.39	-26443.19	-29410.78	-31259.89	-31239.2	-31259.89	-31710.09
Mass Enthalpy	CAL/GM	-358.8526	-518.1303	-507.513	-517.959	-517.4873	-517.1448	-517.4873	-524.9401
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-1376400	-2217100	-2171600	-5532700	-5527700	-3311200	-3313400	-3361100
Mass flow rate									
PROPANE	KG/HR	285.9994	284.5545	284.5545	710.3407	710.3407	425.7864	425.7864	425.7864
ISOBUTAN	KG/HR	3832	3825.598	3825.598	9549.941	9549.941	5724.345	5724.345	5724.345
ISOBUTYL	KG/HR	2423.006	2415.815	2415.815	2618.722	338.5067	202.9048	202.9048	202.9048
1BUTENE	KG/HR	2032	2027.962	2027.962	5062.455	5062.455	3034.494	3034.494	3034.494
NBUTENE	KG/HR	2345.001	2340.847	2340.847	5843.518	5843.518	3502.672	3502.672	3502.672
TRANSBUT	KG/HR	1717.994	1714.154	1714.154	4279.088	4279.088	2564.935	2564.935	2564.935
CISBUTEN	KG/HR	1132.999	1130.41	1130.41	2821.871	2821.871	1691.462	1691.462	1691.462
NPENTENE	KG/HR	29.00006	28.98135	28.98135	72.3469	72.3469	43.36556	43.36556	43.36556
MTBE	KG/HR	0	0.00087745	0.00087745	5360.485	8942.896	5360.475	5360.475	5360.475
METANOL	KG/HR	0	1564.298	1564.298	1956.48	654.2841	392.1854	392.1854	392.1854
AGUA	KG/HR	10	71.75986	71.75986	179.136	179.136	107.3762	107.3762	107.3762

	Units	16	17	18	2	21	22	22TAME	23
From		D2	V2	01-C-103		01-E-102	01-C-103	D5	01-C-104
To		V2	01-C-103	01-E-102	V1	01-C-103	01-C-104		
Substream: MIXED									
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Mole Flow	KMOL/HR	255.0096	255.0096	255.0096	488.4187	47.1182	47.1182	132.5264	47.1182
Mass Flow	KG/HR	15404.38	15404.38	15404.38	8799	3983.147	3983.147	4253	3983.147
Volume Flow	L/MIN	516.4885	517.3232	540.3787	206.8251	132.0977	114.9147	121.4026	103.5016
Temperature	C	70.8	70.7774	82.45569	100	139.6945	92.45086	42.90246	34.9
Pressure	KG/SQCM	19.18	17.47	17.47	26.7	10	10	26.76	3.6
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-31259.89	-31259.89	-30800.7	-66925.22	-64963.31	-67448.51	-56740.77	-70168.21
Mass Enthalpy	CAL/GM	-517.4873	-517.4873	-509.8857	-3714.914	-768.4764	-797.8748	-1768.082	-830.0472
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-2214300	-2214300	-2181800	-9079900	-850270	-882790	-2088800	-918390
Mass flow rate									
PROPANE	KG/HR	284.5543	284.5543	284.5543	0	1.68E-05	1.68E-05	0.7945619	1.68E-05
ISOBUTAN	KG/HR	3825.597	3825.597	3825.597	0	1.940601	1.940601	4.679379	1.940601
ISOBUTYL	KG/HR	135.6019	135.6019	135.6019	0	0.2891642	0.2891642	0.0593728	0.2891642
1BUTENE	KG/HR	2027.961	2027.961	2027.961	0	5.495026	5.495026	3.580025	5.495026
NBUTENE	KG/HR	2340.846	2340.846	2340.846	0	33.36763	33.36763	3.002923	33.36763
TRANSBUT	KG/HR	1714.153	1714.153	1714.153	0	44.8183	44.8183	3.103414	44.8183
CISBUTEN	KG/HR	1130.409	1130.409	1130.409	0	70.79626	70.79626	2.0174	70.79626
NPENTENE	KG/HR	28.98134	28.98134	28.98134	0	28.97757	28.97757	0.0135485	28.97757
MTBE	KG/HR	3582.421	3582.421	3582.421	0	3777.859	3777.859	0.00237531	3777.859
METANOL	KG/HR	262.0987	262.0987	262.0987	0	0.00181754	0.00181754	4234.637	0.00181754
AGUA	KG/HR	71.75983	71.75983	71.75983	8799	19.6015	19.6015	1.110331	19.6015

	Units	27	28	29	2DE	2DV	3	30	31
From		01-E-102	01-C-105	01-E-103	01-C-106	V1	D1	01-E-103	D4
To		01-C-105	01-E-103		D1	01-C-106	01-E-101	M5	01-E-103
Substream: MIXED									
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Mole Flow	KMOL/HR	210	210	199.9046	488.4187	488.4187	459.1535	91.68607	81.59065
Mass Flow	KG/HR	11560.16	11560.16	11229.06	8799	8799	8271.779	1858.091	1527
Volume Flow	L/MIN	400.328	366.6738	357.9926	195.4966	207.0178	183.7827	43.86177	34.81869
Temperature	C	59.10308	32.1	33	30.6	100.3883	30.6	33	38
Pressure	KG/SQCM	8.099999	12.5	7.6	7.2	8.500001	7.2	7.899999	13.7
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-24227.41	-25148.05	-23667.9	-68188.95	-66925.22	-68188.95	-66288.57	-67498.56
Mass Enthalpy	CAL/GM	-440.1114	-456.8356	-421.3461	-3785.062	-3714.914	-3785.062	-3270.958	-3606.582
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-1413300	-1467000	-1314300	-9251300	-9079900	-8697000	-1688300	-1529800
Mass flow rate									
PROPANE	KG/HR	284.5803	284.5803	283.474	0	0	0	1.10631	2.20E-39
ISOBUTAN	KG/HR	3823.809	3823.809	3817.276	0	0	0	6.533016	8.32E-39
ISOBUTYL	KG/HR	10.74182	10.74182	10.71356	0	0	0	0.0282656	5.30E-37
1BUTENE	KG/HR	2022.583	2022.583	2017.613	0	0	0	4.970524	1.49E-35
NBUTENE	KG/HR	2307.576	2307.576	2303.419	0	0	0	4.157853	2.71E-37
TRANSBUT	KG/HR	1669.436	1669.436	1665.194	0	0	0	4.242013	8.92E-35
CISBUTEN	KG/HR	1059.679	1059.679	1056.95	0	0	0	2.72868	1.88E-34
NPENTENE	KG/HR	0.00420882	0.00420882	0.00420534	0	0	0	3.48E-06	1.54E-38
MTBE	KG/HR	0.2770734	0.2770734	0.2737328	0	0	0	0.00334056	2.76E-22
METANOL	KG/HR	329.2741	329.2741	25.32201	0	0	0	434.4373	130.4852
AGUA	KG/HR	52.19458	52.19458	48.8253	8799	8799	8271.779	1399.884	1396.515

	Units	4	45	47	48	5	50DB	51	51AB
From		01-E-101		M5	01-C-109	01-E-101	01-J-105	01-E-104	MT1
To			M5	01-C-109	01-E-104	01-J-101	D6	MT1	01-J-104
Substream: MIXED									
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Mole Flow	KMOL/HR	456.3907	413.5523	505.2383	505.2383	246.6938	322.2328	458.535	458.7015
Mass Flow	KG/HR	8246.48	8226.691	10084.78	10084.78	13833.3	10341	8581.786	8584.786
Volume Flow	L/MIN	184.2021	193.5674	237.4323	253.5617	437.0411	295.1854	215.7126	215.7769
Temperature	C	36.65914	38	37.08808	107	30.62395	42.9023	139.6451	139.6098
Pressure	KG/SQCM	5.8	6.900001	6.900001	6.900001	4.499999	26.76	4.500001	4.500001
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-68005.92	-66575.43	-66523.37	-65188.64	-21188.06	-56740.77	-65617.85	-65618.73
Mass Enthalpy	CAL/GM	-3763.699	-3346.719	-3332.76	-3265.891	-377.8538	-1768.082	-3506.04	-3506.134
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-8621500	-7647900	-9336200	-9148800	-1451900	-5078800	-8357800	-8360900
Mass flow rate									
PROPANE	KG/HR	1.738416	0.008	1.11431	1.11431	284.261	1.931946	1.24E-38	1.24E-38
ISOBUTAN	KG/HR	8.129742	0.03	6.563016	6.563016	3823.87	11.37772	4.68E-38	4.68E-38
ISOBUTYL	KG/HR	7.213357	0.055	0.0832656	0.0832656	2415.793	0.1443628	2.98E-36	2.98E-36
1BUTENE	KG/HR	5.360685	0.051	5.021524	5.021524	2026.64	8.704689	8.37E-35	8.37E-35
NBUTENE	KG/HR	5.262907	0.054	4.211853	4.211853	2339.738	7.301488	1.53E-36	1.53E-36
TRANSBUT	KG/HR	4.986475	0.111	4.353013	4.353013	1713.008	7.545827	5.02E-34	5.02E-34
CISBUTEN	KG/HR	3.33507	0.101	2.82968	2.82968	1129.664	4.905228	1.06E-33	1.06E-33
NPENTENE	KG/HR	0.0237208	0.019	0.0190034	0.0190034	28.97634	0.0329426	8.68E-38	8.68E-38
MTBE	KG/HR	0	0	0.00334056	0.00334056	0	0.00577547	1.55E-21	1.55E-21
METANOL	KG/HR	0	1772.963	2207.4	2207.4	0	10296.35	733.6144	733.6144
AGUA	KG/HR	8210.429	6453.299	7853.183	7853.183	71.3497	2.699726	7848.171	7851.171

	Units	52	53	56	58	59	6	60	60AB
From		01-C-109	01-C-110	01-E-104	01-CA-102	01-C-111	01-J-101		M4
To		01-C-110	D4	01-CA-102	01-C-111	M4	M3	M4	01-J-105
Substream: MIXED									
Phase:		Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Mole Flow	KMOL/HR	458.7015	458.7015	181.4945	181.4945	181.4945	246.6938	140.7382	322.2328
Mass Flow	KG/HR	8584.786	8584.786	5833	5833	5833	13833.3	4508	10341
Volume Flow	L/MIN	199.3328	195.7505	22371.74	169.4719	166.9253	434.7099	128.1123	295.047
Temperature	C	60.93354	38	104.0777	55	43.3	33.18444	38	41.01619
Pressure	KG/SQCM	14	13.7	4.100001	3.6	3.300001	25.5	4.6	3.300001
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-67075.19	-67498.53	-47096.13	-56418.23	-56680.53	-21093.66	-56956.02	-56800.86
Mass Enthalpy	CAL/GM	-3583.956	-3606.576	-1465.402	-1755.46	-1763.622	-376.1703	-1778.148	-1769.954
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-8546500	-8600500	-2374400	-2844300	-2857600	-1445500	-2226600	-5084200
Mass flow rate									
PROPANE	KG/HR	1.24E-38	1.24E-38		1.931946	1.931946	284.261	0	1.931946
ISOBUTAN	KG/HR	4.68E-38	4.68E-38		11.37772	11.37772	3823.87	0	11.37772
ISOBUTYL	KG/HR	2.98E-36	2.98E-36		0.1443628	0.1443628	2415.793	0	0.1443628
1BUTENE	KG/HR	8.37E-35	8.37E-35		8.704689	8.704689	2026.64	0	8.704689
NBUTENE	KG/HR	1.53E-36	1.53E-36		7.301488	7.301488	2339.738	0	7.301488
TRANSBUT	KG/HR	5.02E-34	5.02E-34		7.545827	7.545827	1713.008	0	7.545827
CISBUTEN	KG/HR	1.06E-33	1.06E-33		4.905228	4.905228	1129.664	0	4.905228
NPENTENE	KG/HR	8.68E-38	8.68E-38		0.0329426	0.0329426	28.97634	0	0.0329426
MTBE	KG/HR	1.55E-21	1.55E-21		0.00577547	0.00577547	0	0	0.00577547
METANOL	KG/HR	733.6144	733.6144		5790.35	5790.35	0	4506	10296.35
AGUA	KG/HR	7851.171	7851.171		0.6997264	0.6997264	71.3497	2	2.699726

	Units	61	62	64	65	7	8	9	AWW	WRECICLA
From		D6	D6		01-E-104	D5	D3	D3	D1	D4
To		01-E-104	D5	MT1		D3	01-E-102	M3		
Substream: MIXED										
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Mole Flow	KMOL/HR	136.4216	185.8112	0.1665253	1.630939	53.28479	4.328806	48.95599	29.26522	377.111
Mass Flow	KG/HR	4378	5963	3	48.00003	1710	138.9188	1571.081	527.2211	7057.786
Volume Flow	L/MIN	124.9707	170.2148	0.0670115	1.46839	48.81222	3.965458	44.84677	11.71382	160.9318
Temperature	C	42.90246	42.90246	38	109.1524	42.90246	42.90246	42.90246	30.6	38
Pressure	KG/SQCM	26.76	26.76	6	4.309524	26.76	26.76	26.76	7.2	13.7
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-56740.79	-56740.77	-68054.38	-57396.71	-56740.77	-56740.77	-56740.77	-68188.95	-67498.53
Mass Enthalpy	CAL/GM	-1768.083	-1768.082	-3777.592	-1950.218	-1768.082	-1768.082	-1768.082	-3785.062	-3606.576
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-2150200	-2928600	-3147.993	-26002.92	-839840	-68227.71	-771610	-554320	-7070700
Mass flow rate										
PROPANE	KG/HR	0.8177621	1.114031	0	0.00012378	0.3194688	0.0259533	0.2935155	0	1.02E-38
ISOBUTAN	KG/HR	4.815838	6.560813	0	0.00110279	1.881434	0.1528459	1.728588	0	3.85E-38
ISOBUTYL	KG/HR	0.0611164	0.0832448	0	1.91E-05	0.023872	0.00193934	0.0219326	0	2.45E-36
1BUTENE	KG/HR	3.684398	5.019443	0	0.00121357	1.439418	0.1169369	1.322481	0	6.88E-35
NBUTENE	KG/HR	3.090555	4.210306	0	0.00090275	1.207383	0.0980866	1.109296	0	1.25E-36
TRANSBUT	KG/HR	3.19402	4.351201	0	0.00119009	1.247787	0.101369	1.146418	0	4.12E-34
CISBUTEN	KG/HR	2.076387	2.828534	0	0.00082839	0.8111343	0.0658957	0.7452386	0	8.70E-34
NPENTENE	KG/HR	0.0139467	0.0189959	0	7.51E-06	0.00544744	0.00044255	0.0050049	0	7.14E-38
MTBE	KG/HR	0.00244505	0.00333035	0	1.01E-05	0.00095504	7.76E-05	0.00087745	0	1.28E-21
METANOL	KG/HR	4359.101	5937.253	0	42.52191	1702.617	138.3189	1564.298	0	603.1244
AGUA	KG/HR	1.142969	1.556761	3	5.47272	0.44643	0.0362675	0.4101624	527.2211	6454.661

