

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ingeniería Química  
y Manufacturera

TITULO

" PROYECTO DE PRE-FACTIBILIDAD PARA LA OBTENCION Y APLI-  
CACION DEL METIL T-BUTIL ETER EN EL PERU "

TESIS

Para Optar el Título Profesional  
de Ingeniero Químico

VICTOR JORGE ALZA RODRIGUEZ  
LUIS ALFREDO AYARZA RICHTER

LIMA-PERU

1989

" PROYECTO DE PRE-FACTIBILIDAD PARA LA OBTENCION Y APLI -  
CACION DEL METIL-TER-BUTIL ETER EN EL PERU "

Presentado por  
Victor J. Alza R.  
Luis A. Ayarza R.

**A Nuestros Padres**

## INDICE

1. INTRODUCCION.	1
2. RESUMEN. ....	5
3. ASPECTOS GENERALES SOBRE EL METIL TER BUTIL ETER ( MTBE ) .....	10
3.1 Historia del Desarrollo del MTBE.	11
3.2 Características del MTBE.	12
3.2.1 Octanaje	
3.2.2 Volatilidad, Presión de Vapor e Impacto en la Destilación.	
3.2.3 Solubilidad en agua y en gasolina.	
3.2.4 Estabilidad de Almacenamiento.	
3.2.5 Performance en motores.	
3.2.6 Emisiones y Toxicidad.	
3.3 Elevadores de Octanaje vs. MTBE	29
3.3.1 Compuestos oxigenados.	
3.3.2 Aditivos Antidetonaantes.	
3.4 Seguridad Involucrada en el manejo del MTBE ..	40
3.4.1 Resumen de riesgos.	
3.4.2 Riesgos de explosión	
3.4.3 Riesgos de Salud	
3.4.4 Equipos de protección	
3.4.5 Primeros auxilios	
4. ESTUDIO DE MERCADO	43
4.1 Mercado Internacional	44
4.2 Mercado Nacional	56

4.2.1	Disponibilidad de Materias Primas.	
4.2.2	Determinación de la Demanda de MTBE.	
4.2.3	Impacto del uso de MTBE en el consumo del TEL.	
5.	INGENIERIA DE PROYECTO	69
5.1	Antecedentes .....	70
5.1.1	Isomerización catalítica	
5.1.2	Craqueo catalítico	
5.1.3	Reformación catalítica	
5.1.4	Dimersol	
5.1.5	Polimerización catalítica	
5.1.6	Alquilación	
5.2	Procesos Industriales de Obtención del MTBE	79
5.2.1	Fuentes alternativas de obtención del i-buteno.	
5.2.2	Fuentes alternativas de obtener el Metanol.	
5.2.3	Reacciones químicas básicas de síntesis.	
5.2.4	Catalizadores	
5.2.5	Condiciones termodinámicas del proceso	
5.2.6	Procesos industriales vigentes	
5.3	Selección y Descripción del Proceso Licencia Nippon Oil Co .....	113
5.3.1	Unidad de Isomerización	
5.3.2	Unidad de Deshidrogenación	
5.3.3	Unidad de MTBE	
5.3.4	Localización de Planta	

5.4 Bases y Ecuaciones de Diseño	127
5.5 Balance de Materia y Energia	131
5.6 Diseño de Planta. Selección y especificación de Equipos .....	141
5.7 Requerimientos de Mano de obra, materiales y servicios .....	149
6. ANALISIS ECONOMICO DEL PROYECTO	151
6.1 Estudio de Factibilidad	152
6.1.1 Bases económicas del proyecto	
6.1.2 Cálculo de Costos de adquisición de equipos.	
6.1.3 Cálculo de Costo total de producción	
6.1.4 Cálculo de Capital de Inversión.	
6.2 Análisis de rentabilidad económica	163
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	166
8. BIBLIOGRAFIA .....	172
9. ANEXOS .....	178
9.1 Propiedades de los compuestos puros.....	179
9.2 Estudio termodinámico de la reacción.....	182
9.3 Simulación de la Columna de Destilación.....	185
9.4 Determinación de Costos de equipos.....	196
9.5 Terminología empleada.....	198

CAPITULO 1

I N T R O D U C C I O N

Este trabajo materializa el esfuerzo desplegado durante un buen tiempo, el cual lo hemos visto crecer, desde el momento de su concepción como una idea atractiva e interesante, hasta ahora que ya "adulto", tiene su propia personalidad y sobre todo que pretende aportar la base para un estudio más profundo.

Esta Tesis está dividida en 9 capítulos, en los cuales se ha tratado de abarcar la mayoría de los aspectos relacionados con el MTBE.

Los dos primeros Capítulos se refieren a la Introducción y al Resumen del trabajo. En el Capítulo 3 se presentan las características y propiedades del éter, la comparación con otros agentes elevadores de octanaje, así como un acápite sobre la seguridad involucrada en su manejo.

En el Capítulo 4 se realiza el Estudio de Mercado tanto a nivel internacional como nacional. Se trata sobre la disponibilidad de obtención de la materia prima, sobre el pronóstico de la demanda del MTBE y su efecto sobre el consumo del Plomo Tetraetilico en la preparación de gasolinas.

En los Capítulos 5 y 6 se desarrollan la Ingeniería del Proyecto, es decir el balance y diseño de planta, y el



Estudio Económico del mismo, por el cual se analiza su atractividad.

En el Capítulo 7 se ha tratado de plasmar las conclusiones a las que hemos llegado después de realizada la Tesis y además presentamos una serie de recomendaciones que harían más interesante la implementación del Proyecto.

El Capítulo 8 resume la amplia Bibliografía empleada en este trabajo y es aquí donde debemos agradecer a todas aquellas personas que han colaborado para que sea realidad esta Tesis:

Al Dr. Francesco Ancillotti, responsable de la Sección Laboratorio y Síntesis Orgánica de la Compañía Snamprogetti de Italia, el cual respondiendo a nuestra carta, nos envió una amplia documentación sobre la tecnología Snam.

Al Dr. Ricardo Reich, Catedrático de la Universidad de Concepción de Chile y al Dr. Carlos Torres Marshal, Gerente del Centro de Desarrollo Tecnológico CO-PENE, Petroquímica du Nordeste del Brasil, quienes generosamente nos remitieron información sobre la azeotropía entre el metanol y el MTBE.

También queremos agradecer a la Unidad de Planeamiento y Sistemas y a la División Técnica-Producción Industrial de Petróleos del Perú por su colaboración.

De manera muy especial queremos agradecer a la Ing.

Eugenia Médico B. por sus valiosos consejos y apoyo, y al Ing. Wilver Gil B. buen amigo ,y que con gran paciencia e inteligencia nos ha conducido, como asesor, a la realización de este Trabajo.

Al Ing. Jaime Santillana , igualmente nuestro agradecimiento por haber realizado la revisión final del Trabajo.

Concluyendo la Tesis, se acompaña un Capítulo de Anexos, en el cual se presentan datos complementarios que terminan por darle forma.

CAPITULO 2

R E S U M E N

En la década de los años 70 ,muchos países de Europa y los Estados Unidos,comenzaron a desarrollar tecnologías y a mejorar procesos existentes,para reemplazar a los aditivos antidetonantes elevadores de octanaje usados en la preparación de las gasolinas de automoción.

Fue así que el empleo de los compuestos como el Plomo Tetraetilico (TEL) y el MetilciclopentadienilTri-carbonilmanganeso(MMT) fueron drásticamente reducidos,debido a la toxicidad de los gases generados en la combustión,a la vez que se impusieron severas restricciones en la Legislación Ambiental de tales países.

A la fecha muchas son las alternativas para reemplazar a estos compuestos y están constituidos por alcoholes (metanol,etanol,t-butanol) ,aromáticos(tolueno,etilbenceno) y éteres asimétricos(MTBE,metil t-amil éter),los cuales poseen un número de octano mayor a los 100 octanos. Así mismo procesos tales como el craqueo y el reformado catalítico,la alquilación,la isomerización etc. permiten obtener gasolinas de alto número de octano.

De tales alternativas sobresale el MTBE ,por su elevado número de octano (120),práctica insolubilidad en el agua (a diferencia de los alcoholes),por ser no cancerígeno (a diferencia de los aromáticos) y por la facili-

dad de aprovechar otros procesos Petroquímicos para obtener los reactantes ,como son el i-buteno y el metanol.

El i-buteno puede obtenerse de las plantas de etileno,del craqueo térmico o catalítico,pero también a partir del gas natural,acompañando procesos de pretratamiento del gas,con el fin de convertir los butanos a i-buteno.

En nuestro país,contamos con 2 Plantas de Craqueo Catalítico Fluido(FCC) ubicadas una en la Ref.La Pampilla (Lima) y otra en la Ref.Talara ,de las cuales se obtiene i-buteno como constituyente de las corrientes de Gas Licuado de Petróleo(GLP) y de los Butanos.

Sin embargo su aprovechamiento resulta impráctico debido al pequeño flujo recuperable.

El descubrimiento de Gas Natural no asociado en el Lote 42 abre expectativas para su uso como fuente del i-buteno e inclusive para el metanol.

Para comprender un tanto la importancia que va tomando el empleo del MTBE a nivel mundial,podemos anotar que sólo a nivel Latinoamericano se encuentran a nivel de ingeniería o planificación 6 plantas con una capacidad total de diseño de 830,000 TM/año, de las cuales, la ubicada en Venezuela es la de mayor capacidad.

Para la preparación de las gasolinas,el MTBE puede añadirse hasta un 15% vol. ;en Estados Unidos se ha condicionado su uso a un 2 % peso como máximo de oxígeno en

la gasolina preparada lo cual equivale aproximadamente a un 11 % vol.

Para satisfacer el suministro de MTBE, manteniendo las restricciones anteriores, se tendría que producir a nivel mundial de 5 a 6 veces la producción actual.

En nuestro país se requeriría una producción de 4 a 5 mil BPD para satisfacer la demanda.

Desde este punto de vista, el presente trabajo ofrece el estudio de pre-factibilidad para la producción de 3565 BPD de MTBE obteniendo el i-buteno del Gas Natural, con el fin de reemplazar parcialmente al plomo tetraetilico para reducir el efecto contaminante de los gases de combustión en el ambiente.

La tecnología base empleada para el diseño de procesos de la Unidad de MTBE es la de la Licencia Nippon Oil Co. acompañada de una Planta de Pretratamiento, formada por las unidades de Isomerización y Deshidrogenación, por las cuales se obtendrá el i-buteno a partir del gas natural.

El costo de la tecnología para el Pretratamiento representa una fuerte inversión: aproximadamente 9 veces el costo de la unidad de MTBE, lo cual eleva el capital inicial de inversión fijo, lo que desfavorece el tiempo de recuperación del capital.

Por otro lado, los dispositivos tributarios vigentes y descritos en el Arancel de Aduanas, afectan aún más al

proyecto puesto que lo gravan en un 85% aproximadamente.  
Es por esto último, que en caso se justifique la inversión  
en un proyecto como éste, se considere la exoneración de  
impuestos para hacerlo realizable.

**CAPITULO 3**

**ASPECTOS GENERALES SOBRE EL MTBE**



### 3.1 HISTORIA DEL DESARROLLO DEL MTBE .

Hacia los finales de la década del 60 el gran número de vehículos motorizados en circulación, empezó a dar graves problemas de contaminación ambiental en la mayoría de las zonas urbanas de las grandes ciudades, debido a la emisión de gases de combustión consistentes en monóxido y dióxido de carbono, así como compuestos plomados provenientes del plomo tetraetilico, el cual como aditivo antidetonante organometálico, venía siendo usado en las gasolinas desde 1920.

Con la finalidad de reducir tal problema, se empezaron a imponer ciertas restricciones y condiciones a los fabricantes de automóviles, las cuales se reducían básicamente a dos aspectos:

- \* Producir gasolina sin plomo

- \* Emplear convertidores catalíticos en los escapes de los autos para reducir el contenido de monóxido.

La aplicación de estos principios, suponía que las unidades refinadoras deberían producir gasolinas de mayor octanaje, para compensar el menor empleo de aditivos antidetonantes.

Pero, desde que los medios convencionales de obtener mayor número de octano, como el reformado y el craqueo

catalítico ,entre otros,eran incapaces de solucionar completamente el problema,se inició la búsqueda de una alternativa viable a corto plazo.

De esta manera se empezó a poner en ejecución un programa con la base de un gran número de compuestos oxigenados(alcoholes, ésteres y éteres) cuyas características más saltantes sean, la de tener la temperatura de ebullición dentro del rango de destilación de la gasolina y un valor de octanaje alto.

Posteriormente, de estos compuestos se seleccionaron aquellos que ofrecían más ventajas, como mayor número de octano, facilidad de síntesis industrial y menor incidencia en los costos de la gasolina motor. La atención final de todo este trabajo,recayó básicamente en dos compuestos:

\* El alcohol metílico (  $\text{CH}_3\text{OH}$  )

\* El metil-t-butil éter o simplemente MTBE,obtenido de la reacción entre el metanol y el isobutileno

El MTBE tiene su mayor virtud en ser una sustancia bastante similar a las gasolinas ,de poseer un alto valor de número de octano y de no presentar problemas de separación de fases ante la presencia de agua.

La mejor tecnología para su obtención y la única posible para desarrollarse industrialmente es la de añadir directamente el metanol al isobutileno en fase líquida y en presencia de catalizador.

En el año 1970, un intenso trabajo fue llevado a cabo con la finalidad de alcanzar los siguientes objetivos:

- \* Definir el Proceso de Síntesis de MTBE
- \* Adquirir el Know-How para su empleo.
- \* Conocer las características toxicológicas del producto.

Este trabajo se vió materializado cuando se arrancó la primera planta de MTBE, ocurrida en 1973 en Ravenna Italia, con una capacidad instalada de 100,000 TM/año con el diseño original de Snamprogetti-ANIC.

Actualmente ,varios países ofrecen la tecnología necesaria para la obtención del MTBE sobresaliendo las siguientes licenciatarias:

- \* Italia : Snamprogetti/ANIC
- \* Alemania Werke Huelz
- \* Americana: Atlantic Richfield Co.  
Phillips Co.
- \* Japón Nippon Oil Co.

## 3.2 CARACTERISTICAS DEL MTBE.

### 3.2.1 Octanaje

Una de las características más saltantes es que posee un valor alto del Número de Octano Research (RON) y Motor (MON).

Los siguientes valores han sido tomados de gran cantidad de datos experimentales(1)

\* RON                            115 a 135

\* MON                            98 a 110

\* (RON+MON)/2    106.5 a 122.5

Cuando el MTBE está presente en la mezcla de gasolina es común definir el término "valor de octano en la mezcla" o Blending Octane Value (BOV) el cual puede ser calculado a partir de los números de octano de la gasolina base y de la gasolina preparada (comercial o final).

$$BOV = (N.O - N.O_{base}(1 - X))/X$$

donde N.O = número de octano de la gasolina preparada.

N.O base = número de octano de la gasolina base.

X = fracción volumétrica del MTBE en la gasolina preparada.

En la tabla #3.1 ,se presenta la reacción de 3 tipos de gasolina a la adición de MTBE en 3 diferentes porcentajes volumétricos %vol.(17)

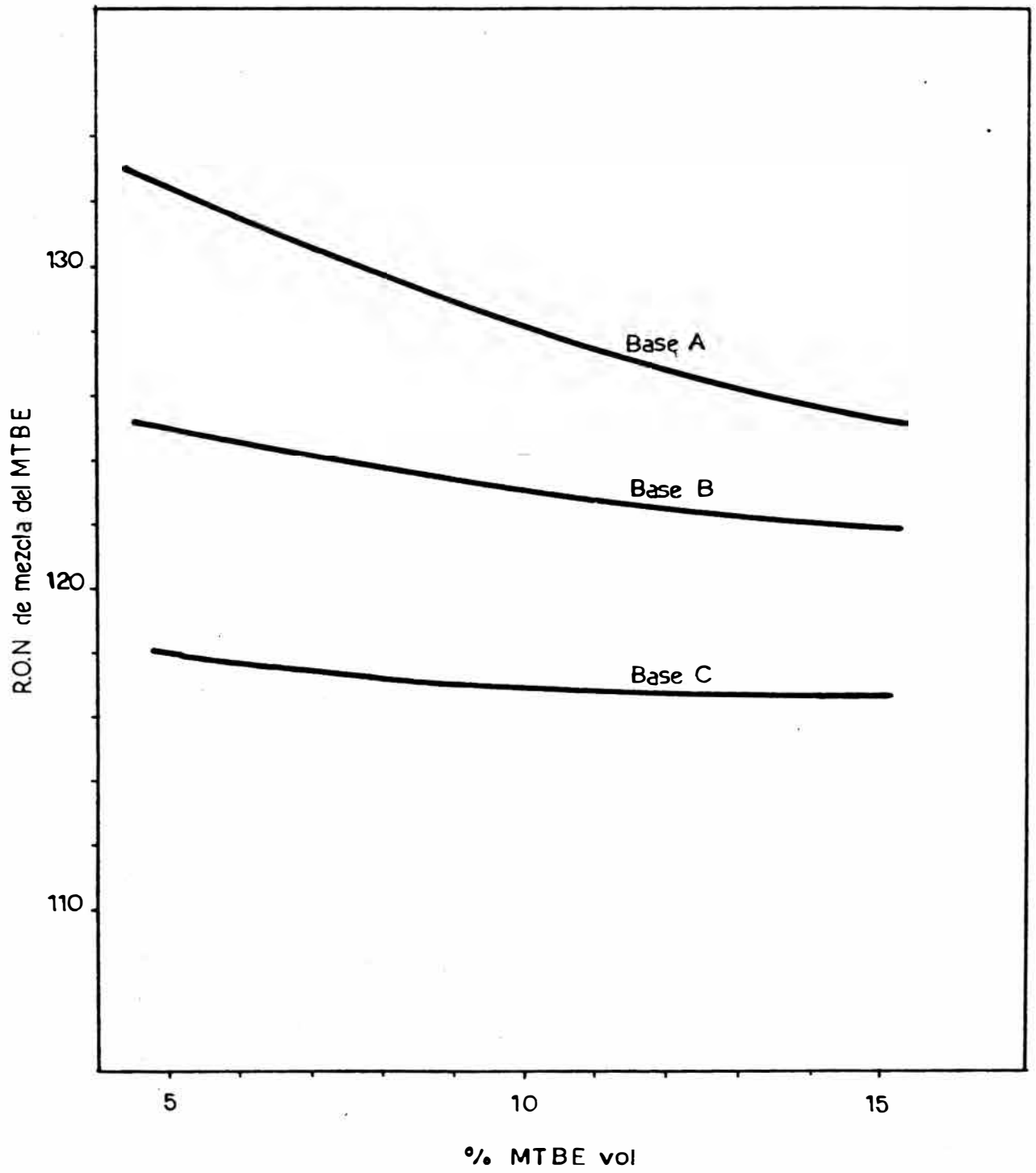
De la figura # 3.1,(17,1,35) que corresponde a

TABLA # 3.1

Adicion de MTBE a tres tipos de gasolinas

BASE	A	B	C
<b>COMPOSICION % vol</b>			
Gasolina ligera	10	---	---
Isomerizacion, C5-C6	---	50	---
Reformacion, 86-87 RON	90	---	---
Reformacion, 94-95 RON	---	50	59.6
Gasolina ligera de FCC	---	---	22.9
Gasolina pesada de FCC	---	---	6.1
Alquilacion, C3-C4	---	---	11.4
<b>PROPIEDADES DE LA BASE</b>			
Presion Vapor Reid(kg/cm <sup>2</sup> )	0.37	0.56	0.32
Gravedad Especifica	0.75	0.74	0.75
% Destilado @ 70 C	14.0	36.0	21.0
% Destilado @ 100 C	50.0	55.0	53.0
% vol. olefinas	---	---	12.0
% vol. aromaticos	40.0	36.0	34.0
Contenido de plomo	---	---	---
RON	84.6	90.5	93.7
MON	79.0	83.0	84.0
Sensibilidad	5.60	7.50	9.70
<b>CON 5% VOL. MTBE</b>			
RON	87.0	92.2	94.9
△ RON	2.40	1.70	1.20
MON	80.6	84.0	84.6
△ MON	1.60	1.00	0.60
Sensibilidad	6.40	8.2	10.3
<b>CON 10% VOL. MTBE</b>			
RON	88.9	93.7	96.0
△ RON	4.30	3.20	2.30
MON	82.4	85.1	85.4
△ MON	3.40	2.10	1.40
Sensibilidad	6.50	8.60	10.6
<b>CON 15% VOL. MTBE</b>			
RON	90.8	95.2	97.2
△ RON	6.20	4.70	3.50
MON	83.8	86.4	86.5
△ MON	4.80	3.40	2.50
Sensibilidad	7.00	8.80	10.7

FIGURA 3.1



las características de la tabla 3.1 se puede observar que el BOV será mayor si:

- \* El índice o RON de la gasolina base es menor.
- \* El contenido de MTBE en la mezcla es menor.
- \* El contenido de hidrocarburos saturados es mayor.

De la misma tabla ,se puede leer el término "sensibilidad",que es la diferencia entre el valor del RON y el MON de la gasolina.

La sensibilidad dá idea de la composición del combustible.La Fig. 3.2 (9),representa el gráfico B.O.V del MTBE vs. Sensibilidad.

Más aún, el uso del MTBE no es afectado por la presencia del plomo tetraetilico;de esta manera se puede sustituir parcialmente el plomo en la preparación de las gasolinas sin perjudicar el octanaje.

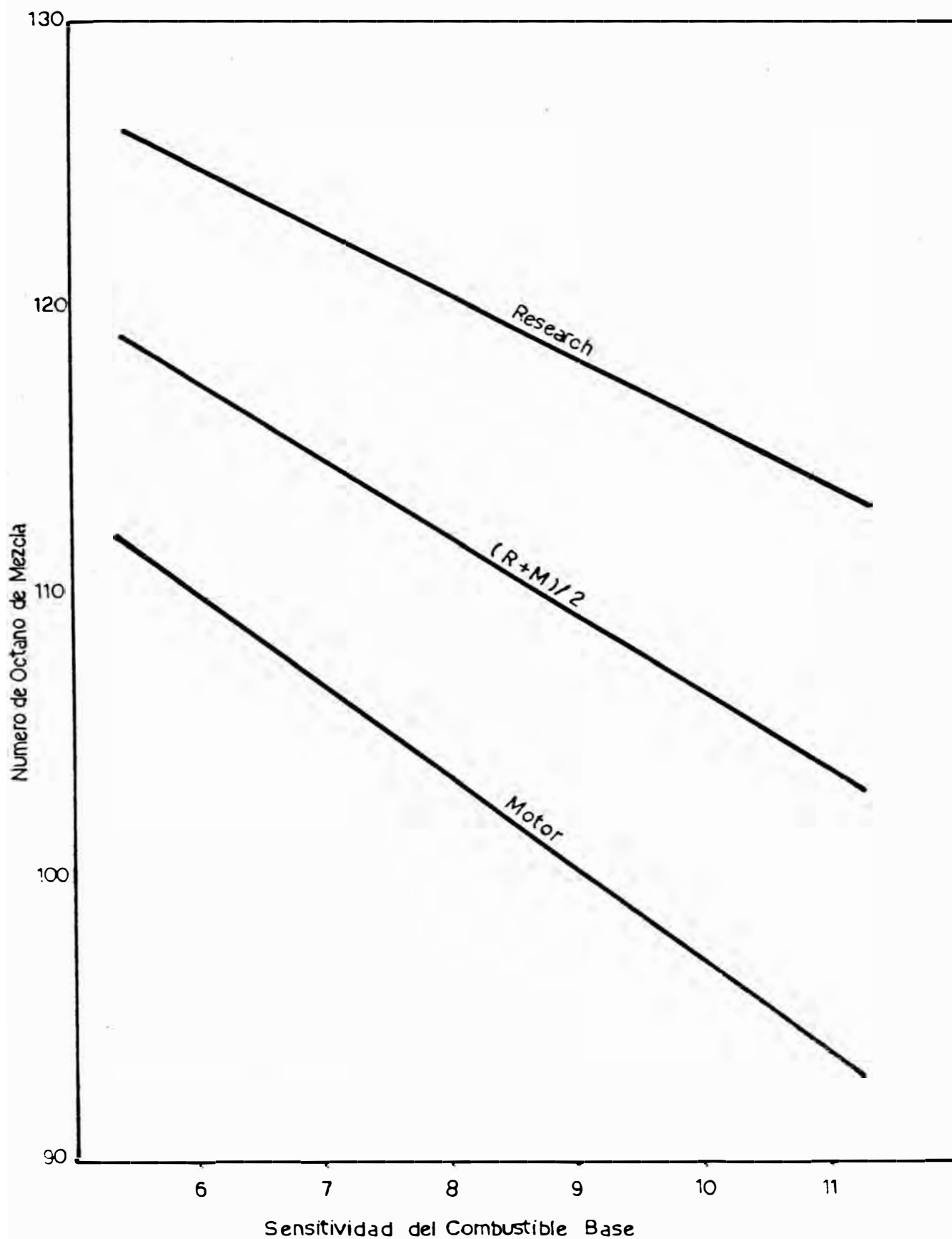
Debido al menor punto de ebullición ( $55^{\circ}\text{C}$ ) del MTBE respecto a la gasolina,su adición incrementa el octanaje de frente (RON de la fracción de gasolina con temperatura de ebullición por encima de los  $100^{\circ}\text{C}$  ) de la gasolina preparada:

Ejemplo, (1) :

	Gasolina	Gasolina +10%V MTBE
RON	98.5	98.5
RON frente	88.5	95.5

Este concepto de "octanaje de frente" da idea

FIGURA 3.2





de la eficiencia del motor en la fase de baja aceleración.

### 3.2.2 Volatilidad , Presión de Vapor e Impacto en la Destilación.

La volatilidad, es una medida de la tendencia que tiene la gasolina a cambiar de estado líquido a vapor. Normalmente la volatilidad de la mezcla de gasolina se incrementa al emplear MTBE; sin embargo hay algunos efectos positivos en ello:

- \* Ligera mejora del encendido del motor.
- \* Evita los problemas de congelación del carburador.
- \* Mejora sustancialmente el funcionamiento del motor en la fase de aceleración.

Por otro lado, la Presión de Vapor Reid o PVR que mide la presión de vapor de la gasolina da idea de la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en ella.

Un PVR alto tiene las siguientes desventajas:

- \* Pueden haber pérdidas por evaporación durante el almacenamiento y en el carburador o tanque del automóvil.
- \* Puede disminuir ligeramente el número de octano debido a la evaporación de los ligeros
- \* Puede producirse el fenómeno "sello de vapor" que es la formación de vapores en el sistema

de combustible, reduciendo la potencia del motor.

En general el MTBE tiene de 7 a 8 psi de PVR ,y la gasolina según normas ASTM D-323 debe tener como máximo 12 psi.

Con respecto al impacto del uso del MTBE sobre la destilación de la gasolina mezcla, se ha notado que no hay mayor efecto en la curva típica de destilación de la gasolina ( a diferencia de los alcoholes) y que ebulle en el mismo rango de temperaturas.

Veamos en la siguiente tabla (29):

Tabla # 3.2

% Evaporación	gasolina base	10%V MTBE
0 %	102 F	90 F
10	140	128
20	166	147
50	243	227
70	275	265
90	299	292
95	333	329

### 3.2.3 Solubilidad en agua y en gasolina.

El MTBE en oposición con otros compuestos oxigenados como el metanol ,es miscible en toda proporción con la gasolina y es escasamente soluble en el agua(1)

Solubilidad del MTBE en agua @ 20 C :

4.8 gr/100 gr.de solución

Solubilidad del agua en MTBE @ 20 C :

1.5 gr/100 gr.de solución

El efecto del agua en mezclas MTBE/gasolina ha sido estudiado con detenimiento. (37)

Debido a la diferencia de miscibilidad entre los sistemas agua-MTBE y agua-gasolina, el sistema ternario MTBE-gasolina-agua presenta una gran zona bifásica. Esto significa que la tolerancia al agua es baja, pero asegura que la fase inferior no disuelve mucho MTBE.

La figura # 3.3(37) muestra la tolerancia al agua a 2 temperaturas: 0° y 20°C, para una mezcla comercial MTBE/gasolina y la tabla # 3.3, ilustra las composiciones de la fase superior e inferior de una mezcla MTBE/gasolina a 40 °C con un gran exceso de agua (37):

Tabla # 3.3

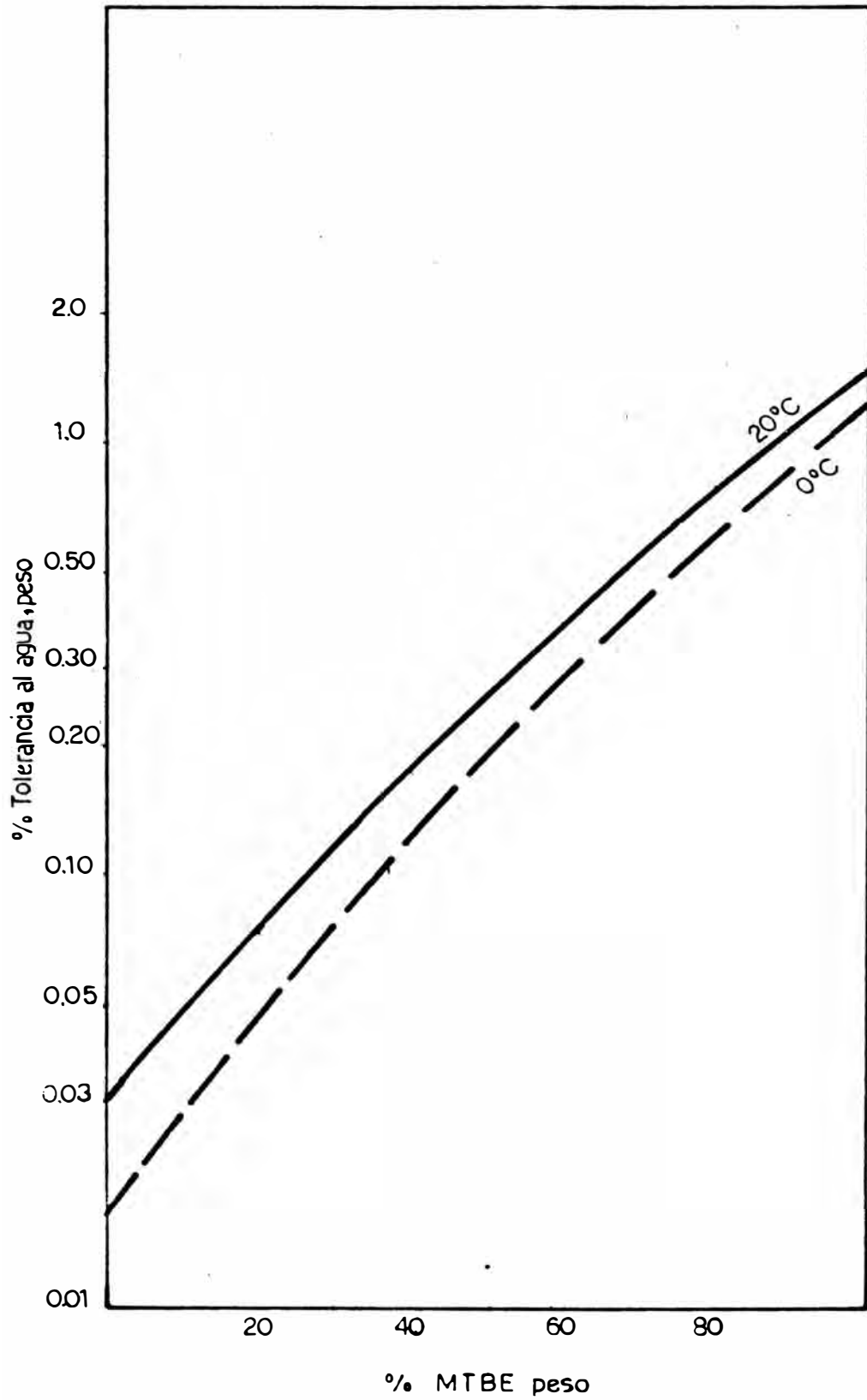
Sistema MTBE-gasolina-agua

Fase	%			
	peso:	MTBE	gasolina	agua
Orgánica	74.7%	14.7%	85.15%	0.15%
Acuosa	25.3%	0.37%	trazas	99.63%

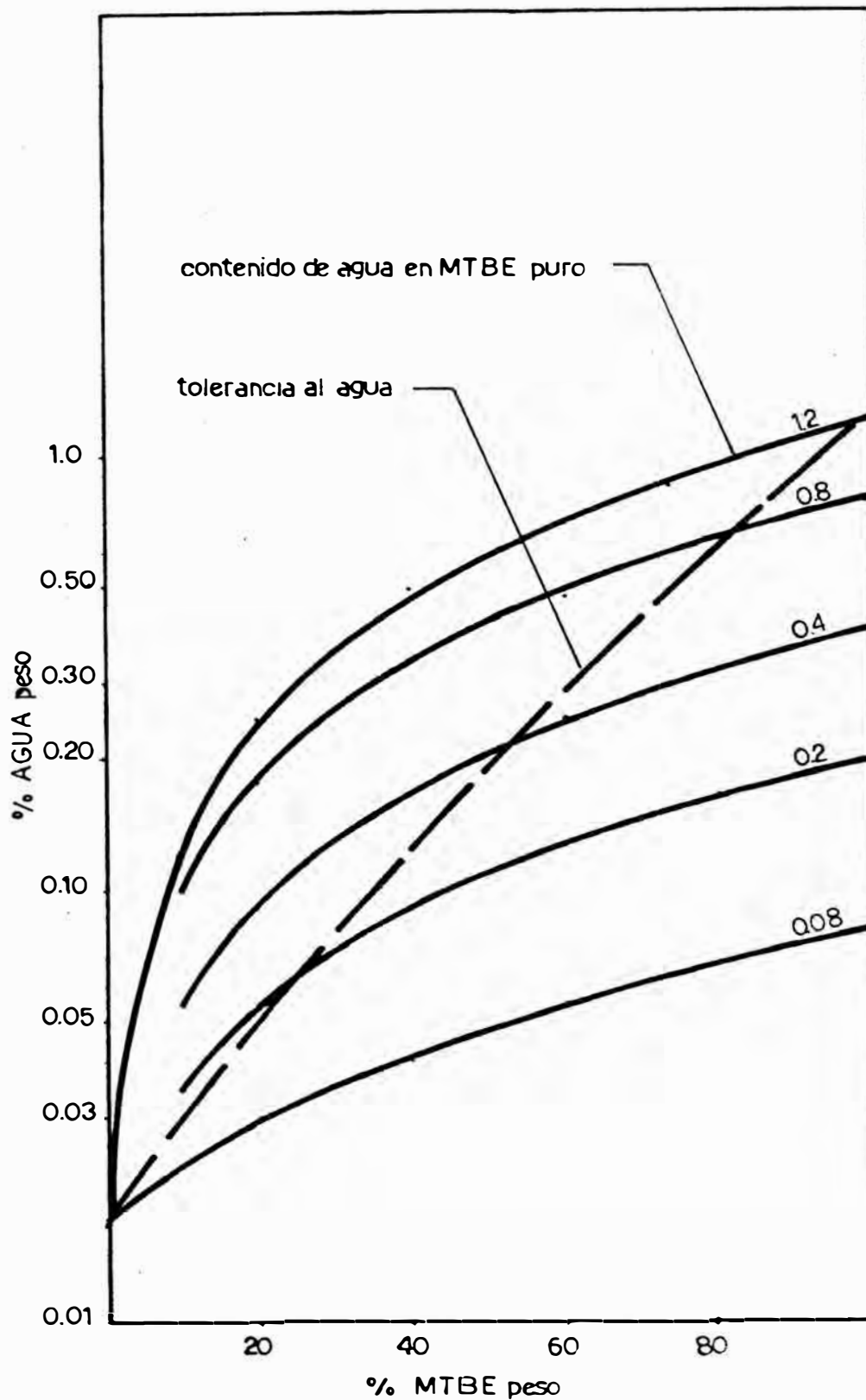
Como vemos, las pérdidas de MTBE son despreciables; más del 99% del MTBE permanece en la fase hidrocarburo.

Pero pueden generarse problemas cuando el agua satura al MTBE que va a ser disuelto en gasolina; de hecho la cantidad de agua así introducida es más de lo que el sistema puede tolerar

FIGURA 3.3



# FIGURA 3.4



causando un temporal nublamiento de la mezcla; el exceso de agua sedimentará en pocas horas y la fase orgánica aclarará.

Es evidente que es preferible evitar cualquier contaminación del MTBE puro con agua.

La figura # 3.4(37), nos permite detallar cual debe ser el contenido máximo de agua en el MTBE para preparar cualquier mezcla.

Así, por ejemplo:

Si se quiere obtener una mezcla a 0°C con 20% en peso de MTBE, el contenido máximo de agua en el MTBE puro debe ser 0.2% en peso.

#### 3.2.4 Estabilidad de Almacenamiento.

En general la estabilidad química del MTBE no es afectada por el tiempo de almacenamiento pues no tiene tendencia a la formación de peróxidos.

Por otro lado, el MTBE ya sea puro o en mezcla no presenta tendencia a la formación de gomas, las cuales se forman cuando los hidrocarburos inestables se combinan con el oxígeno o entre ellos para formar polímeros.

La tendencia se agrava cuando los componentes de alto punto de ebullición de la gasolina contienen materiales de craqueo que son muy inestables.

La siguiente tabla# 3.4 (1) presenta la estabilidad del MTBE puro y en mezcla con una gasolina base de 98 RON con una composición de 15% vol. de olefinas.

Tabla # 3.4

	gomas potenciales	
Días almacenaje	0	180
Gasolina Base	1	1
Gas.base + 15%V MTBE	1	1

El contenido de gomias potenciales es cuantificado en mgr/100 cc.

### 3.2.5 Rendimiento en motores.

Una serie de pruebas se han desarrollado en bancos de pruebas, comparando el rendimiento de un motor que trabaja sólo con gasolina y otro que trabaja con una mezcla MTBE/gasolina, en un 20% Vol, obteniéndose que:

- \* No se observó diferencia en consumo del combustible y la potencia.
- \* Existe absoluta compatibilidad con los aceites comerciales.
- \* No hay diferencia en el arranque en frío ni en la aceleración a baja velocidad.
- \* El MTBE empeora en algo el PVR pero evita el congelamiento del carburador.
- \* No hay diferencia en la tendencia a la corrosión.

La presencia de un átomo de oxígeno en la molécula de MTBE hace que disminuya la relación estequiométrica aire/combustible de la mezcla. El valor teórico es 15.15 kg.aire/kg.de gasolina.

Así, hasta para una gasolina con 15% Vol de MTBE, se permite que se puedan usar los sistemas actuales de carburación de los automóviles.

Por otro lado, es necesario señalar que para mantener la misma potencia del motor, se deberá usar más mezcla MTBE/gasolina que gasolina sola porque el calor de combustión del MTBE es el 80% del de la gasolina.

Sin embargo, este aumento del consumo se contrarresta parcialmente por la mejora que se experimenta en la eficiencia del motor.

Es importante señalar también, que las mezclas de MTBE/gasolina dejan el motor más limpio, debido a la no tendencia a formación de gomas.

### 3.2.6 Emisiones y Toxicidad.

El análisis de los gases de combustión de las mezclas de gasolina con MTBE, muestra que en general disminuyen las emisiones de monóxido de carbono CO y de hidrocarburos sin quemar.

Este aspecto representa una gran ventaja sobre el uso de plomo en las gasolinas, pues este



actúa como veneno del catalizador del quemador catalítico que se instala en los autos modernos con el fin de lograr una combustión completa y disminuir la contaminación.

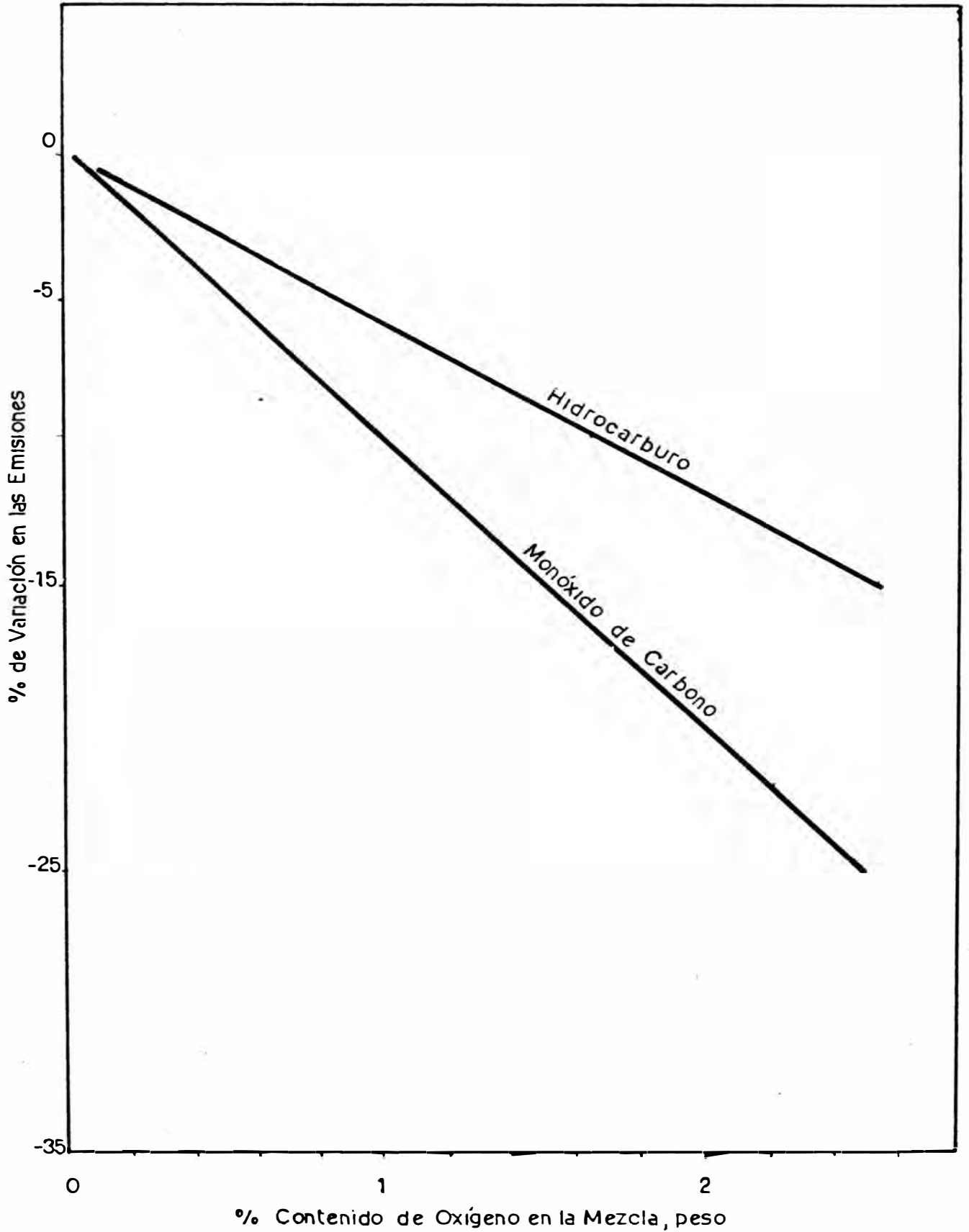
Sin embargo, el uso de MTBE si favorece la formación de ciertos óxidos de nitrógeno ( NOx ) los cuales contribuyen en forma importante a la contaminación fotoquímica de la atmósfera.

En la figura #3.5, se presenta la variación o % cambio de las emisiones gaseosas respecto al contenido de oxígeno en la gasolina preparada con MTBE. (9) .

Por otro lado, respecto a su toxicidad, podemos decir, que el cuidado que debe tenerse en su manipuleo no escapa a cualquier recomendación que se emite para este tipo de compuestos, vale decir, que hay que evitar:

- \* Inhalar e ingerir el éter
- \* Cualquier contacto con las mucosas, piel y ojos.

FIGURA 3.5



### 3.3 ELEVADORES DE OCTANAJE versus MTBE .

#### 3.3.1 Compuestos oxigenados

Con el fin de respetar las estrictas normas de control de la contaminación ambiental, se han desarrollado una serie de alternativas que puedan satisfacer tales requerimientos.

Así, se ha propuesto el uso de los siguientes compuestos:

- \* Alcoholes
- \* Aromáticos
- \* Eteres asimétricos

Tales compuestos tenderán a sustituir parcial o totalmente al plomo y en menor medida al manganeso que de por sí tiende a desaparecer.

De entre tales compuestos, destacan los éteres, y en particular el MTBE, dado que tiene un valor alto de número de octano, no presenta prácticamente problemas de solubilidad en agua (a diferencia de los alcoholes) y no manifiesta propiedades cancerígenas como los aromáticos a los que se prefiere como productos petroquímicos.

Con respecto al límite de uso de los compuestos oxigenados, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos, ha normalizado su empleo a un límite tal que el com

bustible no contenga más de 2% en peso de oxígeno. Esto corresponde aproximadamente a un 11% en volumen de MTBE en la gasolina comercial(9). En la figura #3.6, se presenta la relación existente entre el contenido máximo de MTBE en % volumen respecto a la densidad API de la gasolina preparada(9).

La EPA define un nuevo término: "sustancia similar" a todo combustible o aditivo para uso en vehículos de baja potencia manufacturados después de 1974, y que debe cumplir los siguientes requisitos:

- El combustible debe contener carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y/o azufre, exclusivamente en la forma de alguna de las combinaciones siguientes:

a. Hidrocarburos

b. Eteres alifáticos

c. Alcoholes alifáticos (no metanol)

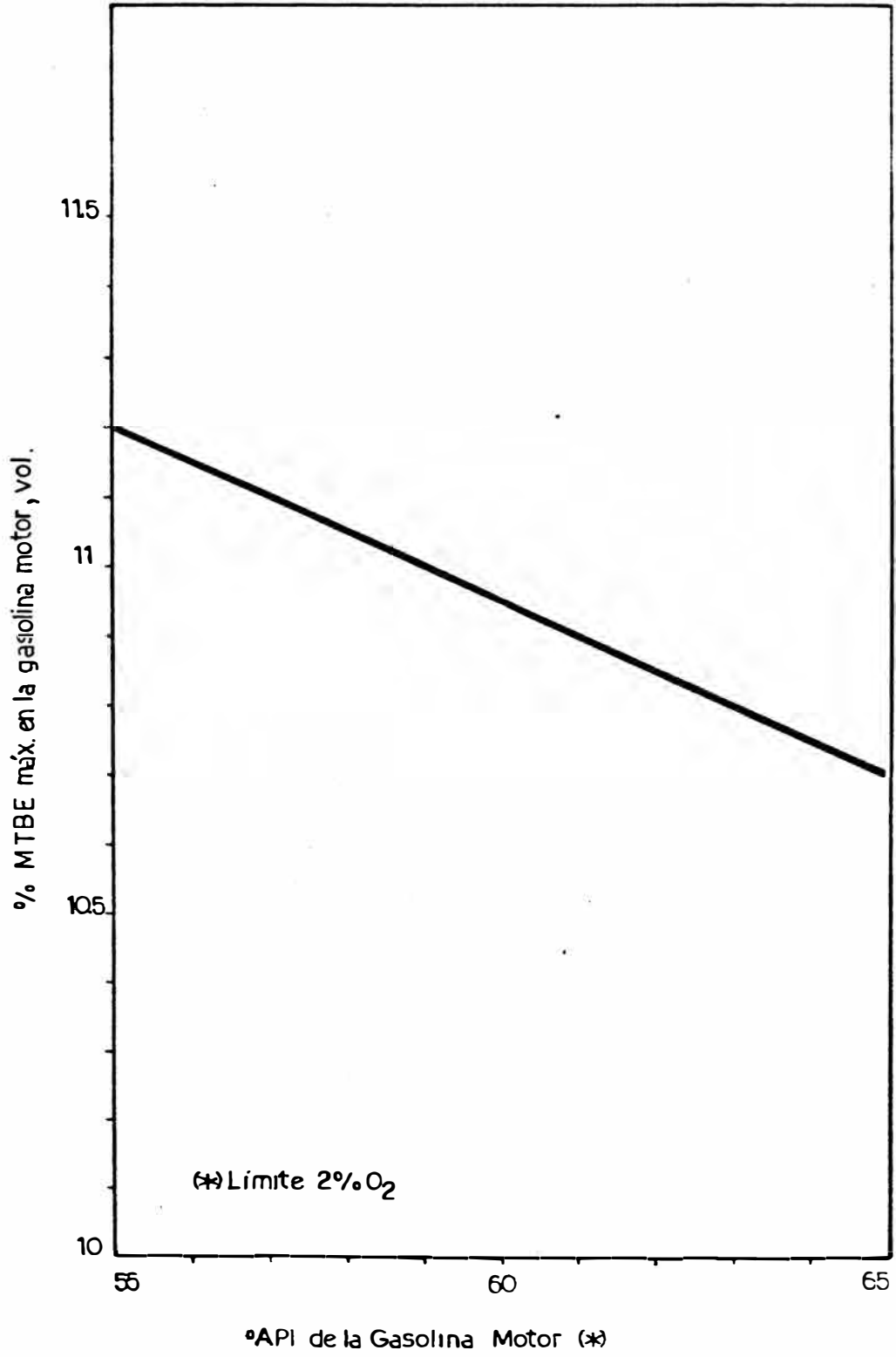
d. i. Hasta 0.3%V de metanol

ii. Hasta 2.75%V de metanol en igual volumen de butanol u otro alcohol de mayor peso molecular (co-solventes).

e. El aditivo a una concentración no mayor de 0.25% peso que no contribuya en más de 15 ppm. de azufre al combustible.

El combustible no debe contener más de 2% en

FIGURA 3.6



peso de oxígeno.

- El combustible debe poseer todas las propiedades físicas y químicas de gasolina sin plomo como se especifica por el standard ASTM D-439. En lo siguiente, buscaremos comparar los diferentes compuestos oxigenados elevadores de octanaje, así como una breve reseña de cada uno. La data característica de estas sustancias son presentadas en la tabla #3.5. (28,19).

\* Metanol (CH<sub>3</sub>OH)

Esta sustancia puede ser obtenida a partir del gas natural, carbón, material orgánico y hasta de los desperdicios.

Tiene la propiedad que al quemarse no deja residuos, tiene mayor eficiencia en el aprovechamiento de su energía que otros y un valor elevado de número de octano.

Sin embargo la sensibilidad al agua, su valor calórico, su presión de vapor, su corrosividad y desgaste del motor, impiden que su uso sea difundido.

Pero el metanol añadido a bajas concentraciones juntamente con cosolventes (alcoholes de C3 a C5) es utilizado en ciertos países de Europa donde se limita a un máximo de 3% vol de metanol juntamente con un mínimo de 2% vol de cosolventes.

Tabla # 3.5

Propiedades de Compuestos Oxigenados y Aromaticos

Propiedad	Metanol	Etanol	IPA	t-butanol	s-butanol	MTBE	TAME	Tolueno
Punto Ebullicion ( C)	64.6	78.5	82.4	82.6	99.5	55.4	86.3	110.1
Densidad	0.79	0.79	0.78	0.78	0.80	0.74	0.77	0.87
Peso Molecular	32.04	46.07	60.09	74.12	74.12	88.14	102.2	92.13
Contenido Oxigeno %peso	50.0	34.7	26.6	21.6	21.6	18.2	15.7	---
Calor Combustion(KJ/Kg)	22707	26945	33300	35590	35690	38220	39392	42405
Calor Vaporiz.(KJ/Kg)	1104	839.0	666.0	536.0	562.0	337.0	326	---
Punto Flash ( C)	6.50	12.0	13.0	11.0	24.0	28.0	---	---
Punto Ignicion ( C)	464.0	425.0	456.0	470.0	380.0	460.0	---	---
Solubilidad del agua %p.	infinito	infinito	infinito	infinito	36.9	1.30	0.60	---
RON	122.0	121.0	117.0	106.0	108.0	115.0	108.0	115.0
MON	93.0	97.0	95.0	94.0	91.0	97.0	96.0	97.0
Mezcla 10%V (R+M)/2	107.0	109.0	106.0	100.0	99.0	106.0	102.0	106.0
Limite %vol.prod.en gasol	3.00	5.00	10.0	7.00	10.0	15.0	15.0	---
Relacion aire/comb.	6.40	8.95	---	11.10	---	11.7	12.1	---

\* Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

Es manufacturado por la fermentación de productos agrícolas. Tiene gran uso como mezclas "gasohol" sobretodo en el Brasil y también en algunos estados de USA su uso es alentado.

En general, es más tolerable al agua que el metanol y tiene un alto valor antidetonante. Su uso se ve condicionado en algunos países por las políticas gubernamentales.

\* Isopropanol (IPA).

Es producido por la hidratación del propileno ; es un compuesto cuyo uso es atractivo por su alto valor antidetonante y como aditivo anti-congelante del carburador.

También es empleado como co-solvente del metanol.

\* Butanol terciario (TBA).

Es obtenido generalmente como un co-producto de la manufactura del óxido de propileno, aunque también puede producirse por la sulfonación e hidrólisis de los butilenos.

Debido a su precio y propiedades físicas, se hace poco atractivo, empleándose mayormente como co-solvente del metanol.

\* Butanol secundario (SBA)

Normalmente es producido por la sulfonación e hidrólisis del butileno; es usado como cosolven-



te del metanol.

\* Metil t-amil éter (TAME).

Es el compuesto más parecido al MTBE y es obtenido por reacción de adición de t-amilenos y el metanol en medio ácido.

El TAME tiene mayor punto de ebullición que el MTBE y un número de octano ligeramente menor.

Sin embargo su significación como antidetonante es limitada y no es conocido comercialmente.

\* Aromáticos

Están constituidos por el Benceno, Tolueno y Xileno (BTX) y son derivados de la reformación de la gasolina.

De ellos sobresale el tolueno y su disponibilidad está determinada por la tendencia del mercado del benceno, el cual es el producto clave entre los aromáticos.

Hay otros factores que desfavorecen el uso de los aromáticos en las gasolinas, como son sus propiedades cancerígenas y como agentes de contaminación (benzeno).

Podemos apreciar en la siguiente tabla, la disponibilidad de algunos compuestos elevadores de octanaje en la década de 1980-1990, tanto en Europa Occidental como en USA. (2)

Tabla # 3.6

	: Europa Occ. :		U.S.A	
Metanol :	50	200	: 100	250
TBA :	200	300	: 450	100
Tolueno :	100	---	: 1750	1200

En miles TM/año

### 3.3.2 Aditivos Antidetonantes.

#### a. Alquilos de Plomo .

Los alquilos de plomo, sobresaliendo el plomo tetraetilico (TEL) sobre el tetrametilico (TML) han sido ampliamente usados como aditivos antidetonantes para la gasolina desde 1920. (12)

En 1955, la Ethyl Co., comenzó a producir un compuesto antidetonante que contenía más Bromo que los fabricados anteriormente; esta cantidad adicional reduce los depósitos en la cámara de combustión, reduciendo así la ignición superficial que es una de las causas de detonación.

Un análisis típico de una de las variedades de TEL es la siguiente, (46):

	: % peso
Plomo tetraetilico :	61.49
Dibromuro de etileno :	17.86
Dicloruro de etileno :	18.81
Otros :	1.84
Gr.Plomo puro/cc.Tel puro :	1.057
Gravedad específica @ 20 C :	1.586
Contenido plomo % peso :	39.39

En años recientes, se han dado pasos para lograr reducir e incluso eliminar su consumo, debido a

las políticas ambientales impuestas en los países europeos, norteamérica y Japón.

En los Estados Unidos, donde el mercado automovilístico es grande, se distinguen 2 tendencias importantes:

\* Construir autos más económicos : se diseñan modelos cada vez más pequeños; piezas del motor de aleaciones de aluminio (menos peso); relaciones de compresión mayores para reducir el consumo de combustible en casi 40% (pero requiere gasolinas de mayor octanaje).

\* Eliminar el consumo de Plomo : con el fin de cumplir las legislaciones ambientales para disminuir la contaminación.

Esta tendencia tiene un fuerte asidero de acuerdo a las investigaciones realizadas en el año 1969 en los hielos de Groenlandia Septentrional. (52).

Ahi se tomaron muestras de hielo con el fin de determinar su contenido de plomo.

El nivel de plomo contenido en los hielos ha crecido desde la revolución industrial y muy agudamente desde 1940, (52):

ANO	CONTENIDO DE Pb
1800	< 0.04 microgr/Kg hielo
1900	< 0.05 "
1950	< 0.20 "

De los estudios, se pudo concluir que aunque existe acumulación de plomo en los ambientes de las principales ciudades (alrededor de 5 a 50 veces más que en las áreas rurales), existe una dispersión hacia zonas remotas de la Tierra además de existir mecanismos reales de eliminación.

En general, la combustión de la gasolina origina aproximadamente el 98% de la contaminación atmosférica, lo cual se refuerza si agregamos que en 1969 el 99.8% en peso del plomo utilizado en la industria de los Estados Unidos fue destinado a la producción de antidetonantes.

#### b. MetilciclopentadienilTricarbonilManganeso

Este compuesto antidetonante es más conocido por las abreviaturas MMT.

A consecuencias de las restricciones en el uso del plomo, se empezó a utilizar este compuesto a base de manganeso, desarrollado por la Ethyl Corp. USA. ref. (36,38,39).

Como sucede con el plomo, la efectividad del MMT disminuye rápidamente a medida que aumenta su concentración. Se recomendó un uso máximo de 0.125 gr/gal de gasolina, dosificación que descendió a 0.0625 gr/gal en 1977, debido a que no se podía satisfacer la demanda.

Sólo algunos refineros usaron el MMT ampliamente.

te, en un promedio de 0.050 gr/gal.

Dependiendo de la composición de la gasolina (parafínica, olefínica, nafténica o aromática) y de su RON claro, se puede elevar de 1 a 2 octanos, con la dosis de 0.0625.

Como una aproximación, el costo del MMT representa casi 2 veces el costo de los alquilos de plomo, para obtener la misma elevación de octanaje.

En Setiembre de 1978, la EPA prohibió el uso del MMT en las gasolinas, porque las compañías automovilísticas alegaron que muchos de sus modelos no podían cumplir con la restricción de emisiones de gases en 0.41 gr/milla, si el MMT estaba en la gasolina.

Los primeros efectos de la pérdida de octanaje a raíz de esta prohibición, fue el incremento del uso de compuestos aromáticos y la búsqueda de procesos alternativos de rápida ejecución.

### 3.4 SEGURIDAD INVOLUCRADA EN EL MANEJO DEL MTBE.

Este acápite tiene por finalidad presentar un resumen de riesgos y precauciones ,de tal manera que el personal que labora en el ambiente productivo conozca ta teoría básica,a fin de preservar la seguridad personal e industrial.(9)

#### 3.4.1 Resumen de Riesgos

- \* El MTBE es un líquido bastante inflamable.
- \* Efectos en la salud a corto plazo : provoca irritaciones tanto en las mucosas respiratorias como en la piel y ojos.

#### 3.4.2 Riesgos de Explosión.

El éter presenta un punto de inflamación ambiental; los límites mínimo y máximo de inflamabilidad expresados en % vol.en aire son 1.0 y 8.0.

Los recipientes o tanques de almacenamiento deben estar provistos de válvulas de escape ubicadas en la parte superior de ellos, con el fin de aliviar cualquier acumulación de vapores. Si estos son expuestos a cualquier medio de ignición, en presencia de aire se producirá la combustión y la expansión si están confinados.

Puede usarse como medio de extinción:

- \* Polvo químico seco

- \* Espuma acuosa

- \* Anhidrido carbónico

### 3.4.3 Riesgos de Salud

- \* Inhalación: una prolongada exposición puede provocar tos, mareos e intoxicación.

- \* Contacto con la vista: puede causar irritación leve.

- \* Absorción por la piel: no se han encontrado indicios.

- \* Contacto con la piel: puede producir irritación.

- \* Ingestión es riesgoso en caso de abundante ingestión.

### 3.4.4 Equipos de Protección.

- \* Visual equipos de protección a los ojos como caretas o gafas pueden ser usados cuando haya posibilidad de salpicaduras o contacto.

- \* Inhalación no se han desarrollado estándares de exposición ocupacional para este compuesto químico ;sin embargo se recomienda el uso de equipos aprobados por la "Administración de la Salud y Seguridad Minera" (MSHA) de los Estados Unidos.

- \* Cutánea : dependiendo de la condición de uso pueden emplearse guantes, delantales, botas, casco etc. siendo lavados y limpiados cada vez que sean empleados.

\* Otros ;Deberá disponerse de "lavajojos" y duchas de emergencia en el área operativa y en la zona de almacenamiento.

#### 3.4.5 Primeros Auxilios

\* Inhalación: llevar a la persona afectada al aire fresco, suministrándole oxígeno o respiración artificial si es necesario.

\* Contacto visual lavarse con abundante agua limpia por espacio de 20 a 30 minutos y luego con agua tibia por 15 minutos.

\* Ingestión Si se hubiera ingerido gran cantidad ,darle abundante agua tibia, siempre y cuando la víctima esté conciente. No induzca al vómito pues hay riesgo de daño a los pulmones. En todos los casos ,después de suministrar la primera atención, deberá recurrirse al médico



**CAPITULO - 4**

**ESTUDIO DE MERCADO**

#### 4.1 MERCADO INTERNACIONAL.

De manera de cuantificar la futura posición del MTBE en el mercado internacional de mayor importancia, vale esto decir Europa Occidental, Estados Unidos y Japón hay que analizar básicamente 2 aspectos:

A. La producción de MTBE depende de la disponibilidad de las materias primas (metanol e i-butileno).

En general, la producción de metanol no representa ningún problema en cuestión de abastecimiento, vale decir, no es restrictivo.

La producción de butenos es normalmente obtenida del craqueo catalítico y térmico.

Es por esto, que la disponibilidad de isobutileno no se espera que se incremente drásticamente, debido a que no se planea aumentar el número de unidades de craqueo.

Más aún, las plantas existentes no producen el iso butileno en las cantidades necesarias que permita una producción de MTBE a gran escala.

Otra fuente de obtención del i-butileno, es a partir del gas natural, recuperando de éste el iso y el normal butano, isomerizando el normal a isobutano y deshidrogenando este último a isobuteno.

B. Los elementos claves a los cuales debe hacerse referencia son:

\* La industria automotriz.

En general, no se esperan cambios radicales en los tipos de motores usados; los motores OTTO y Diesel continuarán dominando el mercado.

Por otro lado, se están fabricando motores de mayor eficiencia, introduciendo cambios en sus diseños tales como incrementar la relación de compresión, la relación aire/combustible, uso de componentes electrónicos, uso de aleaciones de aluminio para algunas partes del motor, etc.

\* Descenso del contenido de Plomo.

Con el fin de reducir los efectos de la contaminación ambiental producidos por los gases emitidos de los motores de combustión, se han creado políticas de control bajo las cuales se está normalizando el uso del plomo en las gasolinas.

Estas legislaciones se han traducido en medidas concretas, como podemos observar en la siguiente tabla que se presenta (2):

Tabla # 4.1

		: Gasolina :		
		: Contenido	: %	: %
		: de Plomo(*)	: plomada	: sin plomo
Europa Occ. :				
1980 :	< 0.40		100	0
1990 :	< 0.15		100	0

U.S.A	:		:		:	
1980	:	0.20	:	53	:	47
1990	:	< 0.13	:	15	:	85
Japón	:		:		:	
1980	:	< 0.30	:	4	:	96
1990	:	< 0.30	:	4	:	96

(\*) contenido en Gr.Pb/lit. gasolina

Estas directivas son impuestas en el caso de los Estados Unidos por la "Agencia de Protección del Medio Ambiente" mientras que en Europa, es la Comunidad Económica Europea, la que impone las restricciones.

\* Demanda de crudo y gasolina.

En la presente década del 80, se espera usar menos crudo para satisfacer la demanda energética, debido al incremento del uso de fuentes alternativas de energía como el carbón, el gas natural, la energía solar y nuclear entre otras.

El empleo de estas fuentes alternativas afectan principalmente al consumo de los destilados medios como son el kerosene y el diesel, mientras que la gasolina no es fácilmente reemplazada.

En la siguiente Tabla # 4.2 (2), se puede observar la evolución de la demanda en la presente década:

Tabla # 4.2

	Crudo		:	Gasolina	
	1980	1990		1980	1990
Europa Occ.	700	600	:	100	113
U.S.A	880	845	:	284	243
Japón	265	280	:	25	28

Unidades: TM/año

Ahora ,si tomamos en cuenta la cantidad de crudo que será procesado, y aplicando los factores de rendimiento de gasolina, es posible calcular la producción del combustible para 1990 (2):

Esto lo podemos observar en la siguiente tabla :

Tabla # 4.3

Europa Occ.	97.0 TM/año
U.S.A	238.0
Japón	27.0

Comparando esta última tabla con la # 4.2 ,podemos observar que en todos los casos habrá déficit de gasolina y sobretodo en Europa.

\* Evolución de la estructura de refinación.

Observando las planes de inversión en la industria de Refinación en la presente década, nos muestra un incremento en la capacidad de las Plantas de conver-

si3n catal3tica y t3rmica.

Esas plantas tienen por finalidad convertir los destilados pesados y/o residuos atmosf3ricos, los cuales est3n en sobreproducci3n (debido al uso de fuentes alternativas de energ3a, crudos m3s pesados), en destilados medios , aprovechando al m3ximo el crudo.

Dentro de este an3lisis de la tendencia del mercado de la gasolina y una vez se3aladas las deficiencias existentes en cuanto a producci3n y requerimiento de octanaje , la industria de refinaci3n tiene a la mano una serie de herramientas que pueden minimizar tal tendencia desfavorable.

Podemos sumarizar los efectos de dichas herramientas refineras, en la tabla # 4.4 (2).

La mayor3a de refinadores piensan que s3lo el empleo de elevadores de octanaje , son capaces de satisfacer el mercado de la gasolina, tanto en cantidad como en calidad.

Adem3s es necesario recordar que el uso de los elevadores es favorecido por lo siguiente:

- El contenido de plomo tiende a ser m3nima en las gasolinas.
- Para producir cualquier cambio en las variables de operaci3n en los procesos de Craqueo y Reformado, debe tomarse en cuenta el efecto sobre la producci3n de los coproductos en adici3n a la gasolina.
- La decisi3n de excluir productos de bajo octanaje

Tabla # 4.4

---

Herramienta Refinera	Efecto		
	Mayor número de octano	Menor producción gasolina	Mayor producción gasolina
Disminuir el contenido de productos de bajo octanaje en el pool de gasolinas	si	si	no
Incrementar la severidad en Reformación	si	si	no
Incrementar el contenido de TEL	si	no	efecto ligero
Incrementar la producción de gasolina del Craqueo Catalítico	efecto ligero	no	si
Incrementar el volumen de crudo (BPD)	no	no	si
Emplear elevadores de octanaje	si	no	si

---

del pool de gasolinas, implica que deben ser absorbidos por otro tipo de mercado.

Dentro del área que corresponde a los elevadores sobresalen los éteres y dentro de ellos, el MTBE el cual podría cubrir los déficits en el mercado de gasolina.

En particular, la perspectiva de la demanda del MTBE en Europa Occidental es mayor por el hecho que ese mercado tiene la tendencia a una mayor demanda de gasolina, menor consumo de plomo, poca disponibilidad de otros elevadores de octanaje y la disminución de crudo a procesar.

Se estima que la demanda en el año de 1985 fue de 3.5 a 4.0 millones de TM/año, mientras que la producción no alcanzó aún las 800,000 TM/año, siendo el potencial de producción en 1985, 3.3 millones TM/año usando todo el isobutileno del craqueo catalítico y térmico.

Por otro lado, en los Estados Unidos, el uso de MTBE no representa un rol decisivo, debido a que se busca cubrir el déficit de gasolina en base a optimizaciones operativas.

En la siguiente tabla # 4.5 (2), se puede observar la tendencia del mercado del MTBE en Europa Occidental Estados Unidos y Japón, los cuales representan el mercado más importante a nivel mundial.



Tabla # 4.5

		1980	1985	1990
Europa	Demanda	0.35	3.50	9.50
	C.E.P.	0.35	0.80	0.80
U.S.A	Demanda	0.80	1.35	3.50
	C.E.P.	0.80	1.35	1.35
Japón	Demanda	--	0.80	1.50
	C.E.P.	--	--	--

C.E.P. = capacidad existente y planeada

unidades: millones de TM/año

En particular, en los Estados Unidos, existe una gran demanda potencial del MTBE, la cual sobrepasa ampliamente al mercado mostrado en el cuadro anterior:

	1980	1985	1990
Demanda Potencial	11.0	19.0	23.0

referencia (30). Unidades en millones TM/año

Analizando las tablas presentadas, es obvio que existe un gran déficit de MTBE para cubrir la demanda del producto y la brecha será mayor en los próximos años. Tal brecha será prácticamente insalvable puesto que la producción requerida de isobutileno no podrá ser cubierta.

Es por esto, que no se dejará de lado cualquier optimización del proceso o el empleo de compuestos oxigenados en las gasolinas a fin de menguar la necesidad de alto octanaje del combustible.

A continuación se presenta un listado de Plantas de MTBE alrededor del mundo (1,44).

## Relación de Plantas de MTBE

---

### I. EUROPA

Compañía	Lugar	Capacidad(MTm/a)	Tecnología
Chem Werke Huls	Marl, Alemania Occ.	60.0	Huls
Chem Werke Huls	Marl, Alemania Occ.	120.0	Huls
Deutsche Texaco	Heide, Alemania Occ.	15.0	Texaco
State Authority	Leuna, Alemania Or.	45.0	Huls
ANIC	Ravenna, Italia	100.0	Snamprogetti
Sannazzaro	Italia	92.0	Snamprogetti
Soc. Energía Montedison	Italia	42.0	Huls
Shell	Pernis, Holanda	100.0	Snamprogetti
DSM	Geleen, Holanda	75.0	Snamprogetti
ARCO	Holanda	370.0	ARCO
Neste OY	Porvoo, Finlandia	80.0	Snamprogetti
Chemo Petrol	Praga, Checoslovaquia	90.0	Huls
FSK	Zrejanim, Yugoslavia	35.0	Snamprogetti
OEMV	Schwechat, Austria	50.0	Snamprogetti
SIBP	Amberes, Belgica	100.0	Phillips
Chemokomplex	Leninvaros, Hungría	30.0	Snamprogetti
Hellenic Aspropyrogos	Atenas, Grecia	65.0	Snamprogetti
Motor Oil Hellas	Corinto, Grecia	34.0	Snamprogetti
Petronor	Somorrostro, España	45.0	Huls
Emp. Nac. Petróleo	España	140.0	
Highland Hydro	Nigg Bay, Gran Bretaña	500.0	Davy McKee
CNP	Sines, Portugal	40.0	
Neftochem	Burgas, Bulgaria	80.0	Huls

## II. NORTEAMERICA

Compañía	Lugar	Capacidad(MTm/a)	Tecnología
Charter	Estados Unidos	65.0	Neochem
ARCO	Estados Unidos	200.0	ARCO
Champlin	Estados Unidos	75.0	Huls
Petro Tex	Estados Unidos	280.0	Snamprogetti
Goodhope	Estados Unidos	90.0	Huls
Phillips	Estados Unidos	130.0	Phillips
Texaco	Estados Unidos	250.0	Texaco
Schenectady	Estados Unidos	50.0	Schenectady
Exxon	Estados Unidos	100.0	Huls
Shell	Estados Unidos	200.0	Huls
Texas Petrochem	Estados Unidos	25.0	ARCO
Conoco	Estados Unidos	95.0	
Mobil	Estados Unidos	190.0	
Alberta Natural Gas	Canada	475.0	David McKee
Celanese	Canada	225.0	David McKee

### III. LATINOAMERICA

Compañía	Lugar	Capacidad(Mtm/a)	Tecnología
Ecopetrol	Bermeja, Colombia	120.0	Huls
Pemex	México	60.0	
Copene	Brasil	60.0	Huls
Petroflex	Brasil	50.0	Huls
Petroq. Gral. Mosconi	Argentina	39.0	Snamprogetti
Petroq. de Venezuela	Venezuela	500.0	

### IV. ASIA, AFRICA, OCEANIA

Compañía	Lugar	Capacidad(MTm/a)	Tecnología
Mitsui	Japón	7.0	Huls
Chinese Petr.	Taiwan	100.0	
Fushun Petrochem	China	20.0	
Zhenhai Petrochem	China	20.0	
Qilu Petrochem	China	40.0	
Petronas	Malasia	300.0	
TetraChem	Singapur	50.0	
SABIC	Arabia Saudita	482.0	Snamprogetti

## 4.2 MERCADO NACIONAL.

Siguiendo la misma metodología usada para determinar la demanda y la oferta en el mercado internacional podemos aplicarla al caso concreto de nuestro país.

### 4.2.1 Disponibilidad de Materias primas.

De una manera general, se cumple que para producir 1 barril de MTBE puro, se requiere de 0.786 bbl. de i-buteno y de 0.349 bbl. de metanol como reactantes.

Para el caso que nos compete, la producción de isobutileno condiciona la demanda de Metanol a importar.

Con respecto al suministro del i-buteno, estaría supeditado al progreso del Proyecto de Explotación del Gas Natural descubierto en el Lote 42 en el Cuzco, del cual se preveía el inicio de producción para 1993.

En dicho Lote, se ha demostrado la existencia de 2 estructuras con reservas importantes de gas natural y condensados. En dicha zona hay hasta 19 estructuras prospectables.

Según la información obtenida, de los 4 pozos exploratorios, de acuerdo a los estimados de la Shell se habla de 7.0 billones de pies<sup>3</sup> de gas. Un quinto pozo perforado posteriormente supera el estimado anterior y permite asegurar reser -

Tabla # 4.6

Base: Producción de 100.0 MMPCD de gas en pozos

	Gas Total	Gas Seco	GLP	Gasolina	Condensado
Componente\producción	: 100 MMPCD	: 91.2 MMPCD	: 3373 BPD	: 1281 BPD	: 3007 BPD
	: % mol	: % mol			
Nitrógeno	: 0.55	: 0.60			
CO2	: 0.18	: 0.20			
Hidrocarburos	: % mol	: % mol	: BPD	: BPD	: BPD
Metano	: 80.59	: 88.34			
Etano	: 9.80	: 10.64	: 62.0		
Propano	: 3.80	: 0.20	: 2361		
i-butano	: 0.57	: 0.01	: 326.0	: 113.0	
n-butano	: 1.13	: 0.01	: 624.0	: 216.0	
i-pentano	: 0.45			: 391.0	
n-pentano	: 0.44			: 379.0	
hexano	: 0.62			: 182.0	: 425.0
heptano	: 1.87				: 2582

Se considera que la Planta de Procesamiento de Gas (Turbo-Expansión criogénica) alcanza una recuperación de 95% del propano y del 98% del butano total.

vas con un volumen "in situ" de 16.6 billones de pies<sup>3</sup> de gas natural.

La producción del i-buteno sería obtenida a partir del Pretratamiento de Isomerización del n-butano a i-butano y de la Deshidrogenación del i-butano a i-buteno, corriente C4 contenida en la gasolina liviana, la cual es obtenida del condensado del Gas Natural.

En la Tabla #4.6 se presenta la composición y producción correspondiente a la muestra de gas obtenida en la estructura San Martín del Lote 42 y que ha servido de base para este trabajo. (16).

A partir de los datos de la tabla #4.6 se ha deducido la composición volumétrica y molar de la gasolina liviana:

Tabla # 4.7

i-butano	8.82% vol.	9.58% mol.
n-butano	16.86	19.04
i-pentano	30.50	29.79
n-pentano	29.60	29.29
n-hexano	14.20	12.30

Para predecir los volúmenes de i-buteno obtenidos del Gas Natural, se conoce el rendimiento pronosticado de gasolina liviana del Proyecto del Lote 42 a partir de 1993. (10)



Tabla # 4.8

	1993	1994	1995	1996	1997
Gasolina	11.1	11.4	11.7	11.7	13.5

En MB/DC.

De la tabla precedente y conociendo según dato de la tabla # 4.7 que el contenido volumétrico de iso y normal butano en la gasolina liviana es 25.70 %vol y que la conversión combinada aproximada del normal e iso butano a isobuteno es de 0.974 (27), podemos predecir la cantidad de gasolina liviana destinada a pretratamiento de isomerización/deshidrogenación y también la producción de isobutileno:

Tabla # 4.9

	1993	1994	1995	1996	1997
Gasolina a pre-tratamiento	2.85	2.92	3.00	3.00	3.46
Producción de isobutileno	2.78	2.84	2.92	2.92	3.37

En MB/DC.

Con respecto a la demanda de Metanol para la implementación del Proceso, su suministro sería cubierto a través de la importación, por ejemplo de Chile, que está construyendo una Planta de 748.0 mil TM/año con Licencia Basf.

Otra alternativa viable consiste en obtener el

metanol a partir del metano recuperado en la corriente de gas seco obtenida del gas natural aunque previamente sería necesario realizar el estudio de mercado a fin de justificar el proyecto y así identificar a los posibles consumidores del alcohol.

La demanda de Metanol para el Proyecto de Obtención de MTBE es deducido de la Tabla # 4.9 y sabiendo además que por cada barril de isobutileno se requieren 0.444 bbl. de metanol.

Tabla # 4.10

	1993	1994	1995	1996	1997
Demanda Metanol	1.23	1.26	1.30	1.30	1.50

En MB/DC.

#### 4.2.2 Determinación de la Demanda del MTBE.

Básicamente debemos analizar 4 aspectos que alientan el empleo del MTBE.

\* La industria automotriz .

Siendo nuestro país importador de vehículos la tendencia impuesta por los fabricantes (principalmente Estados Unidos y Japón) será la que prevalezca en nuestro medio.

Así, se espera que los nuevos diseños exijan cada vez gasolinas de mayor octanaje y sin contenido de plomo, cualidades que tendremos que sa -

tisfacer en la medida posible.

\* El descenso del contenido de plomo.

En nuestro país el uso del plomo tetraetilico está ampliamente difundido con el fin de preparar las gasolinas automotores (84 y 95 octanos), tal como observamos en la siguiente tabla :

Tabla # 4.11

Consumo de TEL en Refinerías PetroPerú				
	1983	1984	1985	1987
Consumo TM	2318	1658	1496	1628
Consumo TEL en cc/gal.	1.87	1.23	1.12	1.35
Consumo en Kg/MB	210	140	126	153

Ref. (53)

Consumo TM : consumo global en Toneladas métricas de TEL antidetonante.

Consumo cc/gal : consumo de centímetros cúbicos de TEL puro por cada galón de gasolina.

Consumo kg/MB: consumo en kg.TEL antidetonante por mil barriles de gasolina.

Nuestro consumo fluctúa entre 1.12 y 1.87 cc/gal que equivale a 0.31 a 0.52 gr.Pb/lit, que representa hasta 3 veces con respecto al límite máximo de uso en Europa y USA.

El empleo del TEL no se alterará a menos que surjan medidas concretas de control ambiental y sobretodo si se cuenta con sustitutos .

En la actualidad el empleo del TEL representa fuertes desembolsos de divisas, considerando que el precio promedio del antidetonante es 3,000 \$/TM.

\* Demanda de Crudo y Gasolina.

Dentro de este aspecto, hay que señalar que en los próximos años la demanda de crudo se mantendrá en los niveles actuales, aunque de existir algún plan de expansión de unidades de refinación la producción actual de crudo no satisfecerá la demanda.

Con respecto a la gasolina, se puede predecir que de mantenerse la producción actual y el nivel de demanda, ésta quedaría cubierta, quedando excedentes de gasolina primaria para su exportación tal como ocurre actualmente.

Por otro lado, existe la tendencia a uniformizar el requerimiento de octanaje en las gasolinas pasando de los clásicos 84 y 95 octanos a 90 octanos.

Esto implicará que habrá mayor necesidad de contar con más gasolina craqueada o TEL para preparar los lotes, que cuando se prepara gasolinas de 84 y 95 solamente.

La tabla # 4.12 tomada de la referencia (10) presenta el pronóstico de demanda de gasolinas de 84 y 95 octanos.

Tabla # 4.12

Pronóstico de la demanda de Gasolinas.

Año	89	90	91	92	93	94
Gas .84	29	30	31	32	33	34
Gas .95	6	6.6	7	7.6	8	8.7
Total	35	36.6	38	39.6	41	42.7

unidades: MB/DC

\* Evolución de la estructura de refinación.

En el corto plazo, la industria de refinación no mostrará incremento de su capacidad, y de igual manera el Craqueo Catalítico, por lo que se mantendrá la producción de gasolina de alto octanaje en su nivel acostumbrado, tal como mostramos en la siguiente tabla de rendimientos (51):

Tabla # 4.13

	1985	1986	1987
Carga Crudo MB/DC	170	168	173
Producción Gasolina virgen MB/DC	23.1	27.5	27.9
Producción Nafta craqueada MB/DC	11.4	11.9	11.5

Bajo el nombre genérico de gasolina virgen se incluye a la gasolina primaria (85%vol.) y el resto nafta pesada, gasolina depentanizada, pentanos y butanos.

Por todo lo explicado anteriormente, se puede concretizar que los factores más importantes que alentarían el uso del MTBE son:

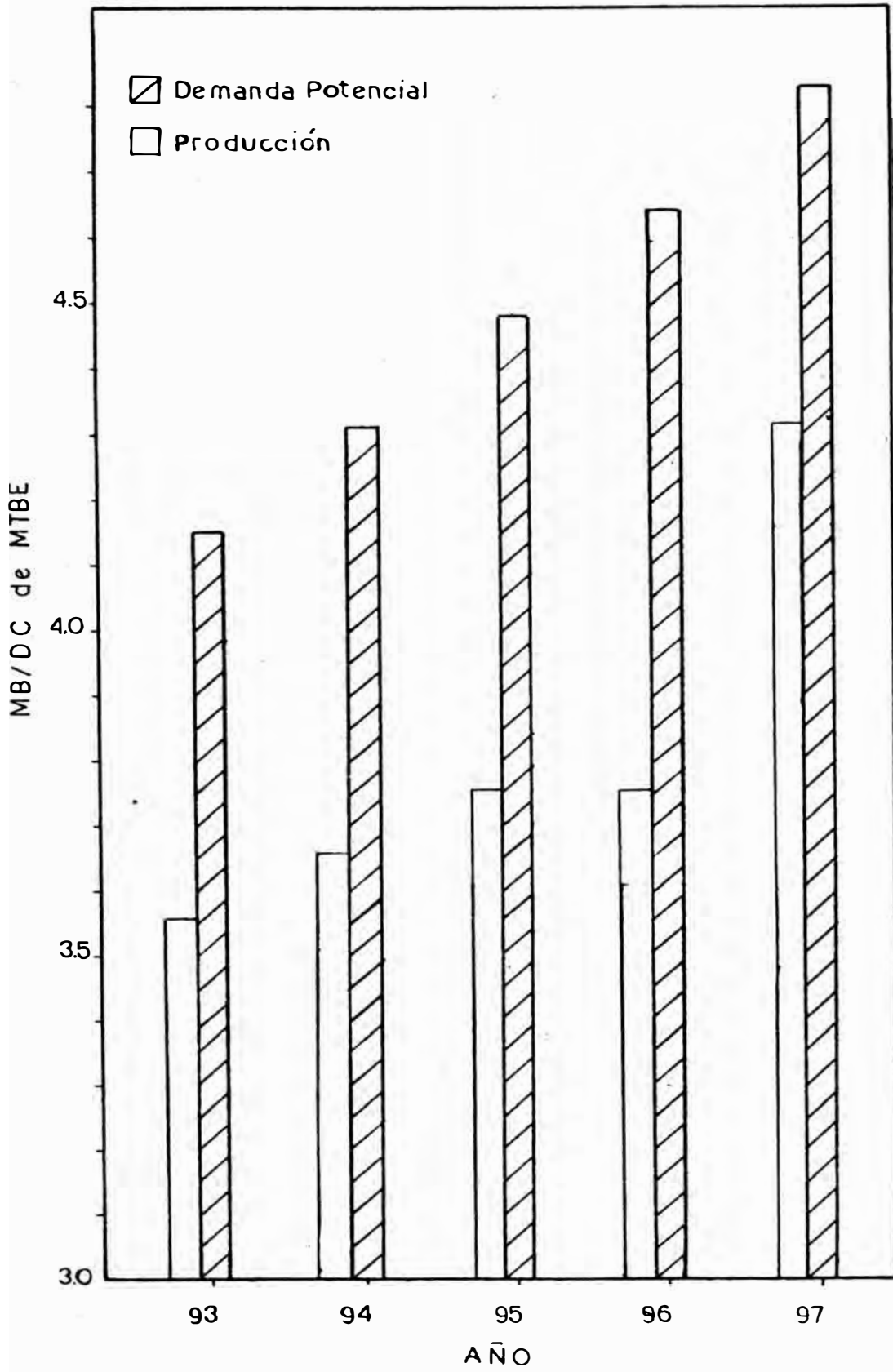
- Reducir el empleo de TEL en las gasolinas, por cuestiones de contaminación ambiental y reducir la salida de divisas por su compra.
- La tendencia al empleo de gasolinas de alto octanaje en los nuevos modelos de vehículos.
- La tendencia a uniformizar la calidad de la gasolina motor en 90 octanos.
- La escasa probabilidad de expansión de unidades de Craqueo Catalítico existentes.

En la siguiente Tabla #4.14, se presenta tanto la producción como la demanda estimada de MTBE a partir del año 1993; la primera obtenida a partir de los datos de la Tabla # 4.9 sabiendo que de 1 barril de i-buteno se obtiene 1.28 barriles de MTBE, mientras que la demanda es obtenida a partir de la tabla # 4.12, considerando un factor de mezcla de 10% vol. del éter en la gasolina.

Tabla # 4.14

	1993	1994	1995	1996	1997
Producción MTBE MB/D	3.56	3.64	3.74	3.74	4.31
Demanda de MTBE MB/D	4.15	4.31	4.48	4.64	4.83

FIGURA 4.1



Podemos observar, que la demanda potencial del MTBE supera en aproximadamente un 20% a la producción estimada del éter, según lo podemos observar en la figura # 4.1

#### 4.2.3 Impacto del uso de MTBE en el consumo de TEL.

El empleo de MTBE en la formulación de gasolinas de automoción repercute concretamente en un menor empleo de TEL antidetonante; es decir no podrá reemplazarlo totalmente, pero si reducir su consumo.

Para poder cuantificar la cantidad de TEL que se deje de emplear, consideremos la siguiente base de cálculo:

\* Asumiremos que el efecto de 1 barril de MTBE es idéntico al efecto que produce 1 barril de gasolina craqueada de alto octanaje, en la elevación del número de octano.

\* Año base 1987

Factor de servicio de la planta: 8,000 hr/año  
Producción anual gasolina craqueada: 3,833,330 bbl. (tabla 4.13) y empleada en preparaciones.

Consumo anual de TEL antidetonante: 1628 TM (tabla 4.11).

\*Costo TEL antidetonante: 3,000 \$/TM (ref.53)

\*Producción anual MTBE: 1.141,665 bbl.



Análisis.

Sabiendo que existe proporción inversa entre el consumo de TEL antidetonante y el consumo de gasolina craqueada, para la formulación de la gasolina, el empleo de MTBE redundará en un menor empleo de TEL antidetonante en la proporción siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Consumo TEL} & & (3,833,330) \\ \text{antidetonante} & = 1628 \times \frac{\text{-----}}{(3,833,330 + 1,141,665)} \\ & = 1254 \text{ TM.} \end{aligned}$$

Esta nueva cantidad representa un ahorro mínimo del 23% peso de TEL antidetonante en la preparación de gasolinas.

Esto significaría que nuestros niveles de Plomo en las gasolinas de automoción descenderían a un intervalo aprox. de 0.24 a 0.40 gr.Pb/lt., además que representaría un menor egreso de divisas por concepto de compra del TEL, en una cantidad aproximada de \$ 1,100,000 por año.

De acuerdo a la ref.(36), se precisa que habiéndose realizado pruebas con una gasolina de 98/99 octanos, el contenido de Pb ha sido reducido dependiendo de la cantidad de MTBE añadido sin necesidad de alterar la severidad de las unidades, en las siguientes proporciones:

---

% Vol. MTBE	Reducción de Pb
5	de 0.6 a 0.4 gr/lit
10	de 0.4 a 0.15 gr/lt

---

De lo anterior se deduce que un 5 % vol de MTBE reduce 33% peso del contenido de Pb, y un 10% vol reduce casi 60% peso .

**CAPITULO 5**

**INGENIERIA DE PROYECTO**

## 5.1 ANTECEDENTES.

qué Procesos optimizados o novedosos puede recurrirse con la finalidad de satisfacer la necesidad de producir gasolinas de alto octanaje para la industria automotriz?

Varios Procesos industriales están disponibles con el fin de obtener gasolinas de alto octanaje; su elección depende básicamente de la repercusión económica en el costo de la gasolina y de la disponibilidad del proceso a seleccionar.

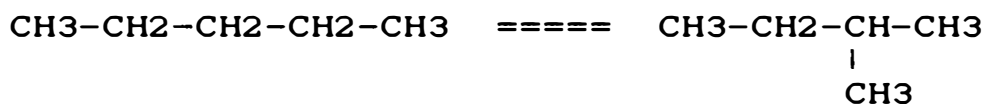
A continuación se describirán las opciones más comunes:

### 5.1.1 Isomerización Catalítica.

Por este proceso se convierten los normales pentanos y hexanos contenidos en las gasolinas de bajo octanaje, en iso pentano y hexano, los cuales incrementarán el octanaje del pool de gasolinas, en un valor que oscila entre 10 y 20 octanos dependiendo del proceso de isomerización empleado (con o sin reciclo).

Este proceso es de los más ventajosos y atractivo.

Ejemplo:



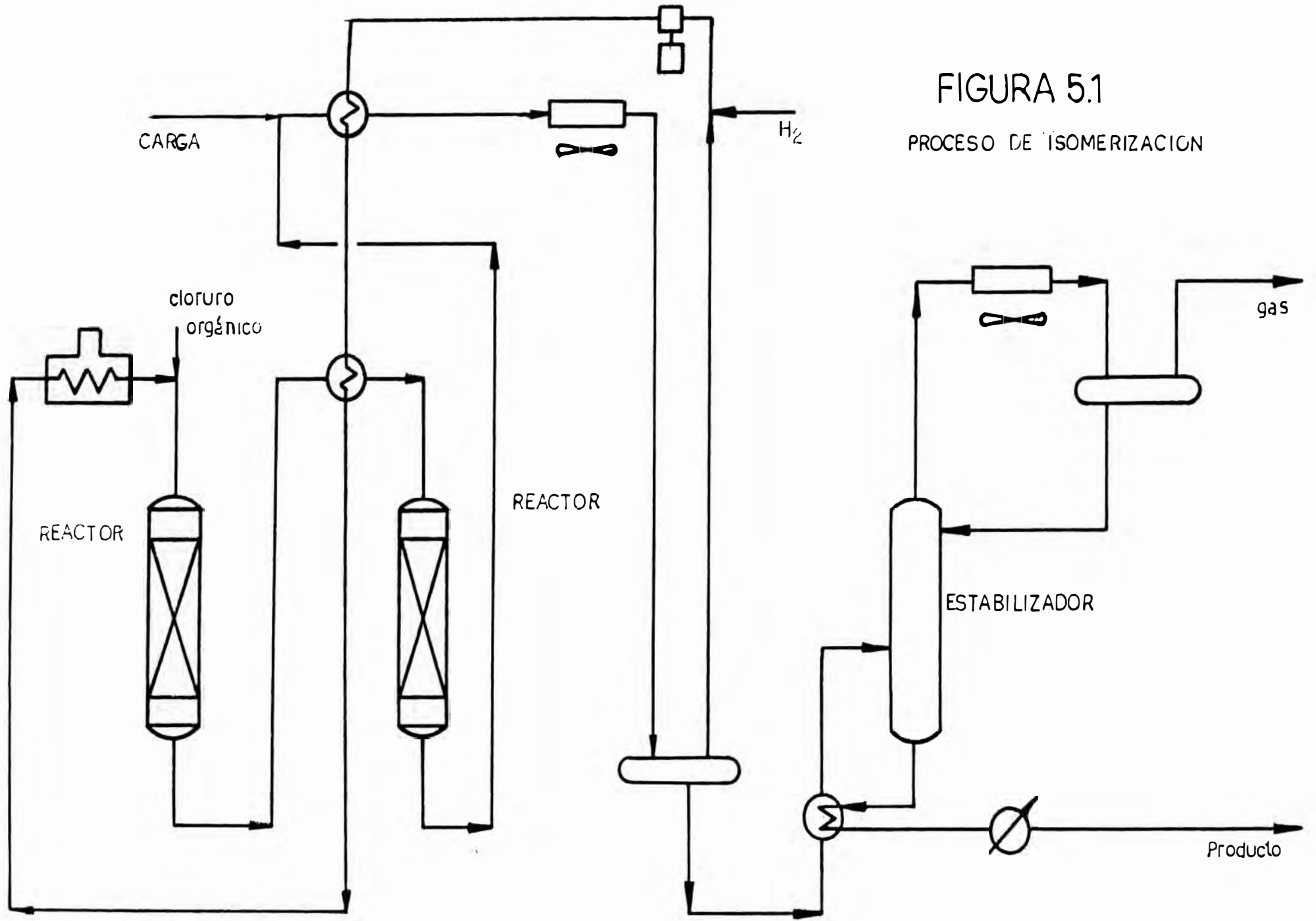


FIGURA 5.1  
 PROCESO DE ISOMERIZACION

Ver figura 5.1 (58)

### 5.1.2 Craqueo Catalítico.

La gasolina obtenida del proceso de craqueo catalítico fluido es una de las opciones más comúnmente empleada para elevar el octanaje del pool de gasolinas.

Cada unidad de F.C.C. tienen parámetros de diseño y operación que condicionan el valor de octanaje de la gasolina producida, por lo que para incrementar el octanaje, puede optarse por:

- \* Emplear nuevos catalizadores, que permitan elevar de 1 a 2 octanos la gasolina.
- \* Incrementar la severidad de la operación.
- \* Reducir el valor del punto final de la destilación de la gasolina.

Ver figura # 5.2.

### 5.1.3 Reformación Catalítica.

Por este proceso, la gasolina de bajo octanaje es convertida en de alto octanaje, por la deshidrogenación de productos nafténicos (cicloalcanos) y/o aromáticos, y por el hidrocracking de las parafinas de alto peso molecular en otras de menor peso. Ver Fig. # 5.3

Ejemplo:

Decano + H<sub>2</sub> === Butano + 3 metilpentano

Generalmente al proceso de reformado, se le antecede el de Desulfurado, por el cual se lo -

FIGURA 5.2

CRAQUEO CATALITICO

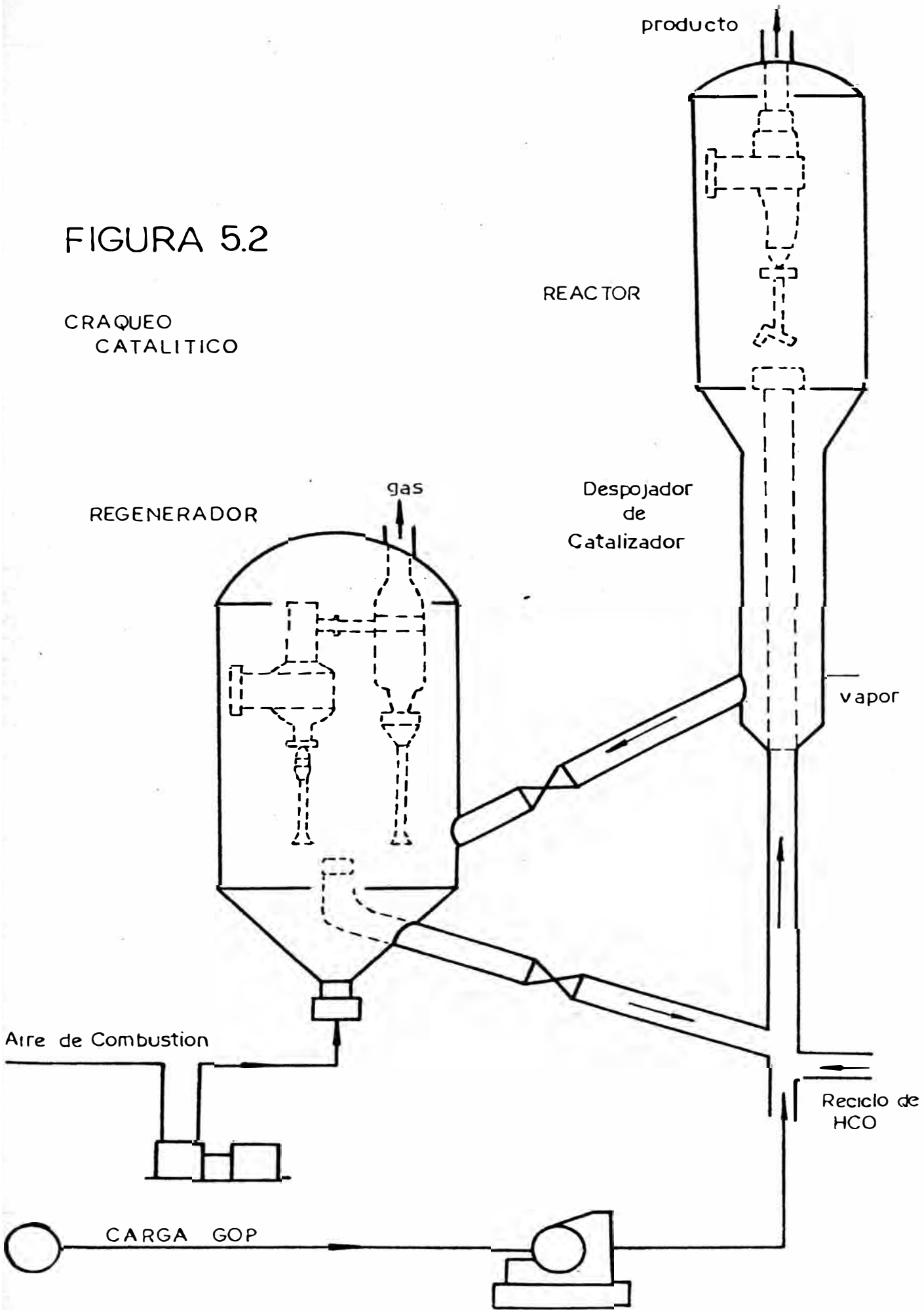
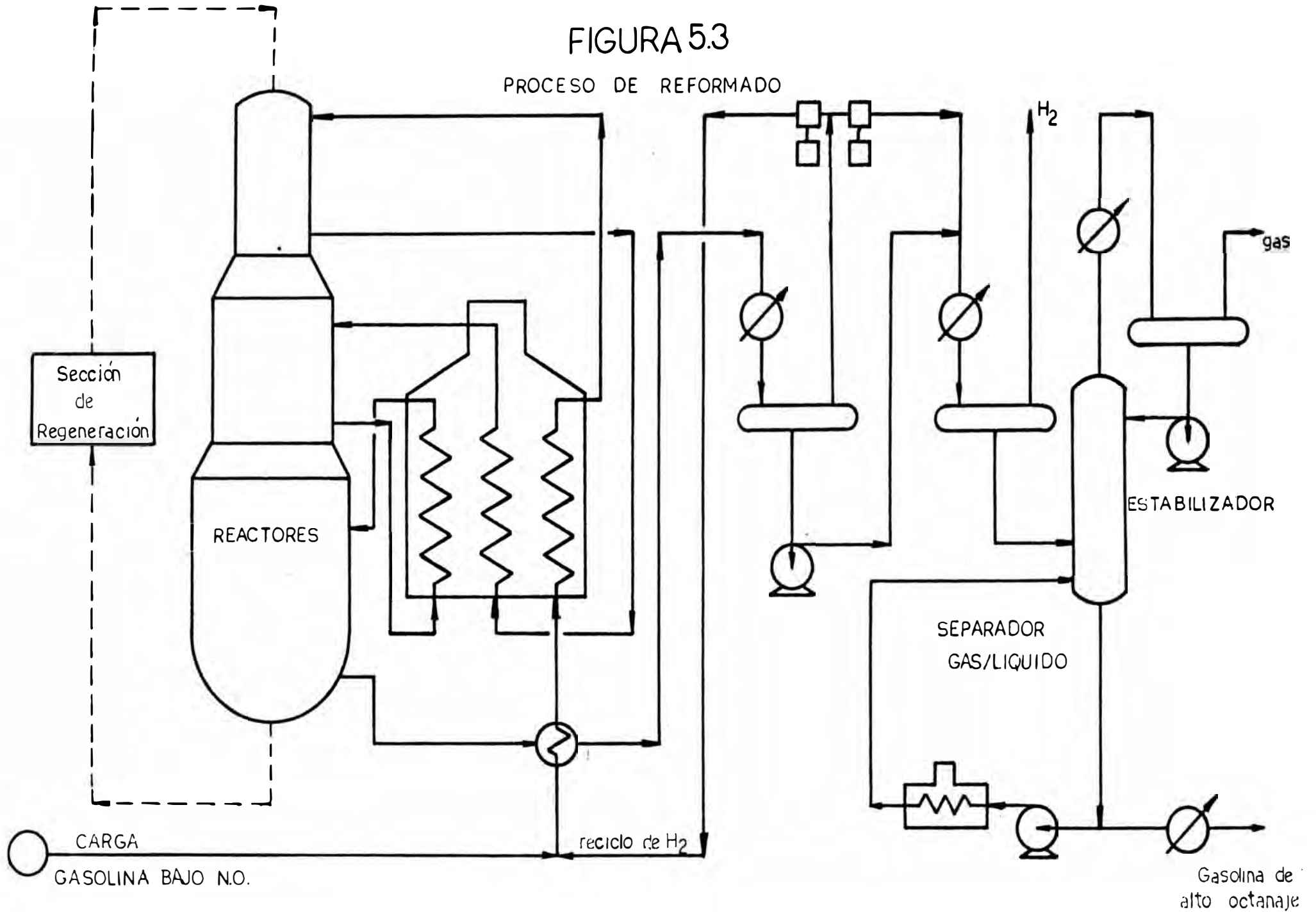


FIGURA 5.3

PROCESO DE REFORMADO





gra remover principalmente el azufre, mejorando de esta manera la susceptibilidad de las gasolinas al plomo.

#### 5.1.4 Dimersol.

Por este proceso se dimerizan las olefinas ligeras tales como el etileno, propileno y butileno, produciéndose una gasolina de alto octanaje (aproximadamente 96 RON) y bajo punto de ebullición llamada Dimato (47). Ver Fig. # 5.4.

#### 5.1.5 Polimerización Catalítica.

Por este proceso, se convierte el propileno o la mezcla propileno/butileno en un compuesto de valor moderado de octanaje de 93 RON y 82 MON.

#### 5.1.6 Alquilación.

Por este proceso, se obtiene un combustible para motores a partir del isobutano y olefinas ligeras (propileno/butileno) usando ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizador.

El producto resultante es llamado alquilato y posee las siguientes características:

API	71
RON	93 a 96
MON	91 a 94

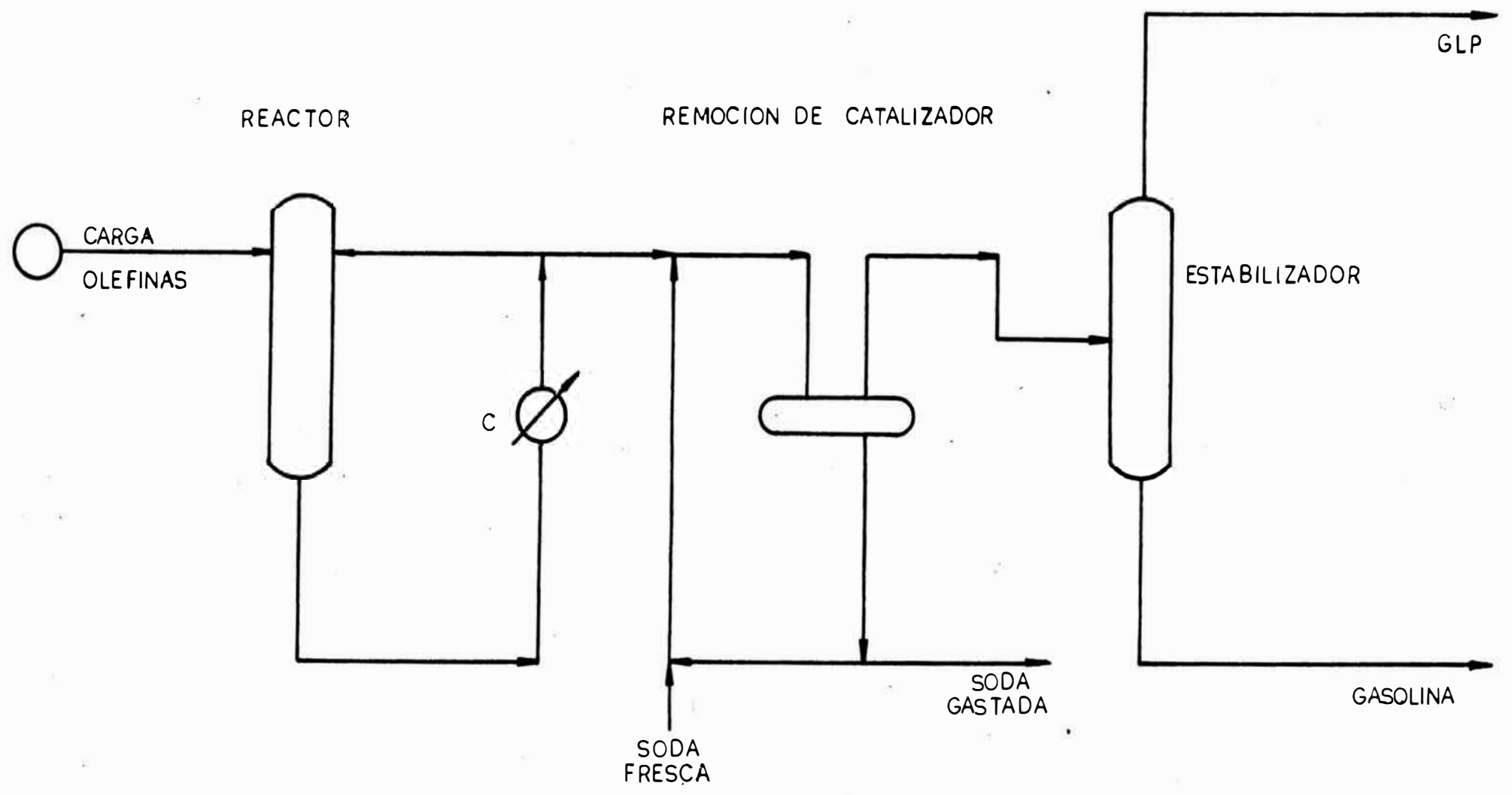
Ver fig. # 5.5. (47, 48)

La selección económica de cualquier programa que tenga por finalidad elevar el octanaje del pool de gasolinas deberá considerar los siguientes aspectos:

\* Inversión de Capital

# FIGURA 54

## PROCESO DIMERSOL



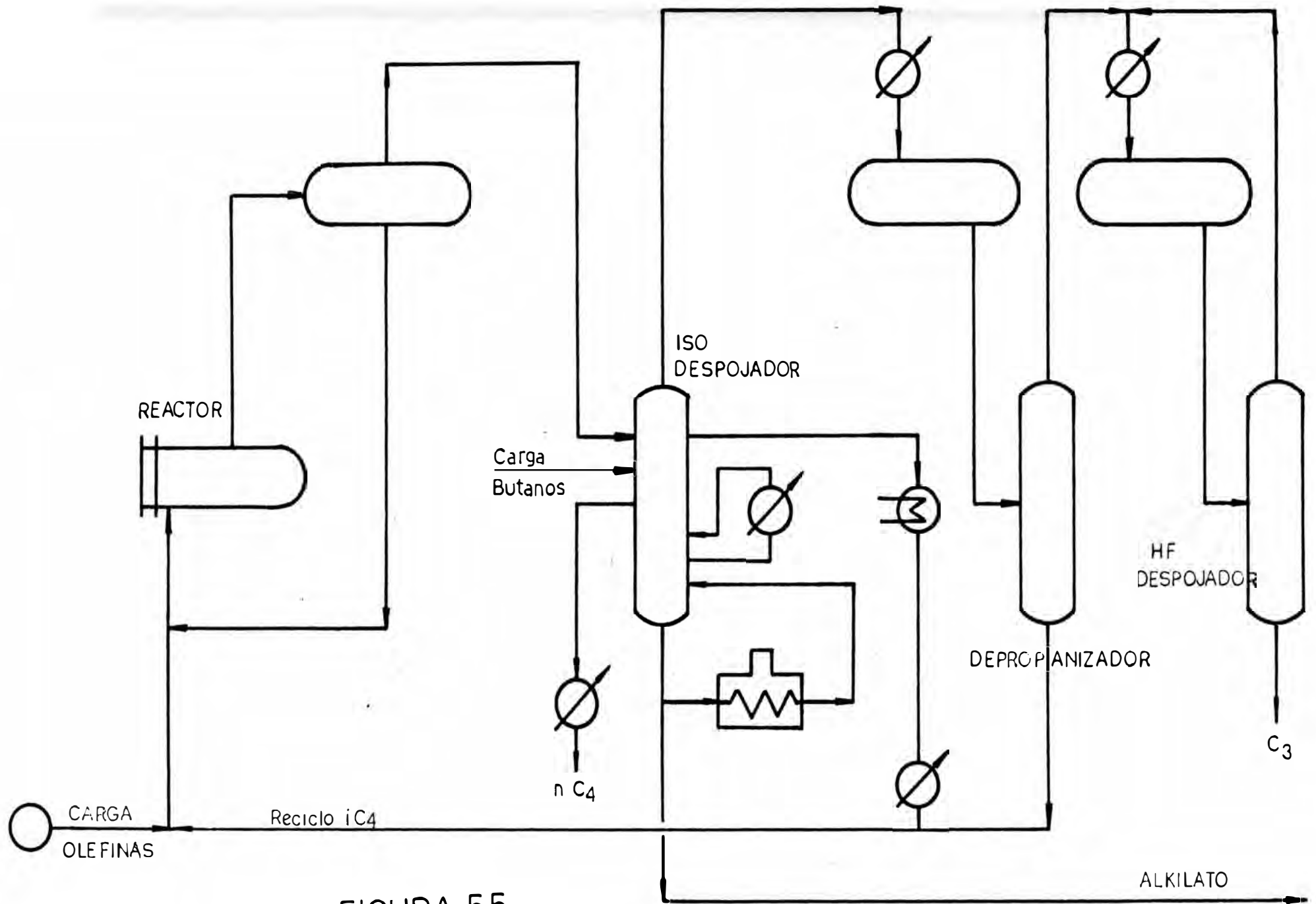


FIGURA 5.5  
 PROCESO DE ALQUILACION HF

- \* Costos operativos
- \* Requerimiento de mat.prima
- \* Factibilidad técnica
- \* Tiempo de ejecución del proyecto.

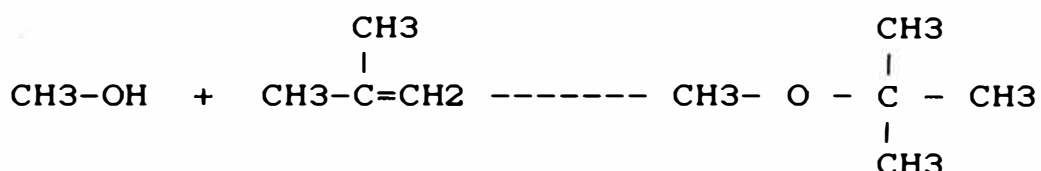
De la referencia (24) se puede obtener un análisis económico comparativo de los procesos antes señalados lo cual entrar en su detalle escapa de los objetivos de este trabajo, sin embargo es importante tomar de él, el cuadro resumen de factibilidad de los procesos de mayor a menor atractivo:

Posición	Proceso
1	Isomerización
2	MTBE
3	Alquilación
4	Dimersol
5	F.C.C.

Es desde este contexto de análisis que surge con fuerza la opción del proceso de producción del MTBE como elevador de octanaje frente a las otras opciones ya señaladas.

## 5.2 PROCESOS INDUSTRIALES DE OBTENCION DEL MTBE.

El metil-t-butil éter es producido por una reacción simple de adición entre el metanol y el isobutileno.



La reacción es moderadamente exotérmica, procediendo rápidamente bajo temperaturas y presiones medias, preferentemente en fase líquida y en presencia de catalizador ácido.

Esta reacción típica entre alcohol y una t-olefina fue descubierta por Reyhler en 1907 y procede por la adición nucleofílica del metanol sobre el i-buteno .

### 5.2.1 Fuentes alternativas de obtener el i-buteno.

#### a. Craqueo Catalítico/Térmico.

El isobutileno es obtenido principalmente a partir de la corriente de hidrocarburos C4 producida en dichas Plantas.

La cantidad y composición depende de:

- \* Alimentación: gasóleo (catalítico) ; nafta y gasóleo con vapor (térmico).
- \* Modalidad: catalítico/térmico
- \* Severidad del proceso

El craqueo catalítico se orienta a la obtención de gasolinas de alto octanaje, mientras que el

térmico es para producir olefinas(etileno).

En Estados Unidos y Europa existen gran cantidad de plantas de Craqueo,de ahí que estos resulten como fuente importante del i-buteno.

En la siguiente tabla # 5.1(1),se puede observar los rangos típicos de composición de la corriente C4 ,tanto para el craqueo catalítico como para el térmico.

Tabla # 5.1

	Catalítico	Térmico
i-butano	35-45 %	0-2
n-butano	7-12	2-5
i-buteno	10-20	18-32
Buteno-1	9-12	14-22
Buteno-2	20-30	5-15
Butadieno	0-0.5	35-50

% en peso.Para unidades de Europa.

La corriente C4 puede ser alimentada directamente al reactor de síntesis de MTBE,pero previamente eliminando el butadieno.Recientemente se ha propuesto la purificación por absorción y desorción.

La purificación del i-buteno de la corriente de hidrocarburos C4 puede llevarse a cabo,aprovechando la selectividad de la reacción entre el isobuteno y el fenol en presencia de catalizador ácido y en fase vapor (absorción) y posteriormente se desorberá el i-buteno por calentamiento.(21)

En el Perú existen 2 unidades de Craqueo Catalítico Fluido ubicados en las Refinerías de Talara y Pampilla.

De ellas se obtendrían pequeñas corrientes de hidrocarburos C4 ,por lo que resulta impráctico recuperar el i-buteno de ellos.

Un análisis puntual de las corrientes C4 producidas en ambas refinerías se presentan a continuación en la tabla # 5.2 .

Talara: octubre 84

Pampilla: mayo 86

Tabla # 5.2

	Talara	Pampilla
Propano/propileno	37.5%V	0.1%V
i-butano	38.0	7.7
n-butano	3.7	21.8
Butenos (*)	20.8	25.6
i-pentano	--	30.8
n-pentano	--	2.5
Hexano	--	11.5

(\*) incluye: i-buteno, buteno-1, buteno-2

#### b. Gas Natural.

Esta es una fuente alternativa por la cual puede obtenerse el i-buteno, utilizando la fracción C4 (normal e iso-butano) contenido en el gas. Por otro lado, la disponibilidad de metano derivado del mismo gas, permitiría la producción del metanol.

A continuación se presenta un análisis típico en Europa de la fracción C4 obtenido del gas natural (1)

Propano	1.00% peso
i-butano	18.65
n-butano	78.15
Pentano	2.20

Podemos darnos una idea del tamaño de las reservas de gas natural a nivel mundial (23), comprobadas a Marzo de 1987, en la cual aún no se incluye el yacimiento del Lote 42 en el Cuzco:

América:

Alaska	31 billones pies <sup>3</sup>
Canadá	92
México	77
Trinidad	11
Venezuela	55
Chile	2
Argentina	24

Europa:

Mar del Norte	115
---------------	-----

Asia, Africa, Oceanía:

Tailandia	14
Malasia	50
Australia	17
Rusia	1450
Libia	21
Argelia	109
Nigeria	35
Este Medio	1114

A nivel mundial, sólo existe una planta en Arabia Saudita que usa el Gas natural, como fuente de obtención del i-buteno.

En nuestro país, hasta 1986 el único yacimiento de gas natural comprobado era el de Aguaytia en el Departamento de Ucayali, con una reserva



probada de 0.4 billones de pies<sup>3</sup>; dicha reserva se empleará en un proyecto regional de energía. Sin embargo, recientemente, la Cia. Shell, descubrió importantes reservas de gas natural no asociado en el Lote 42, a orillas del Río Camisea en la Provincia de Concepción, en el Cuzco, asegurándose unas reservas de aproximadamente 16.6 billones de pies<sup>3</sup>. Ver Fig. # 5.6. Ref. (13).

#### 5.2.2 Fuentes alternativas de obtener el Metanol.

La tecnología existente para la producción del metanol está bastante desarrollada y optimizada, predominando los procesos de mediana y baja presión los cuales se adecúan para grandes plantas modernas.

Existen diferentes maneras de producir el metanol y pueden realizarse considerando las siguientes fuentes:

- \* A partir del monóxido y dióxido de carbono resultantes de la combustión de fuel pesado.

- \* A partir del gas metano contenido en el gas natural.

- \* A partir del carbón, madera o residuos sólidos

A la fecha son muchas las Compañías que ofrecen su tecnología de producción, sobresaliendo

- \* Lurgi proceso alemán

- \* Basf proceso suizo

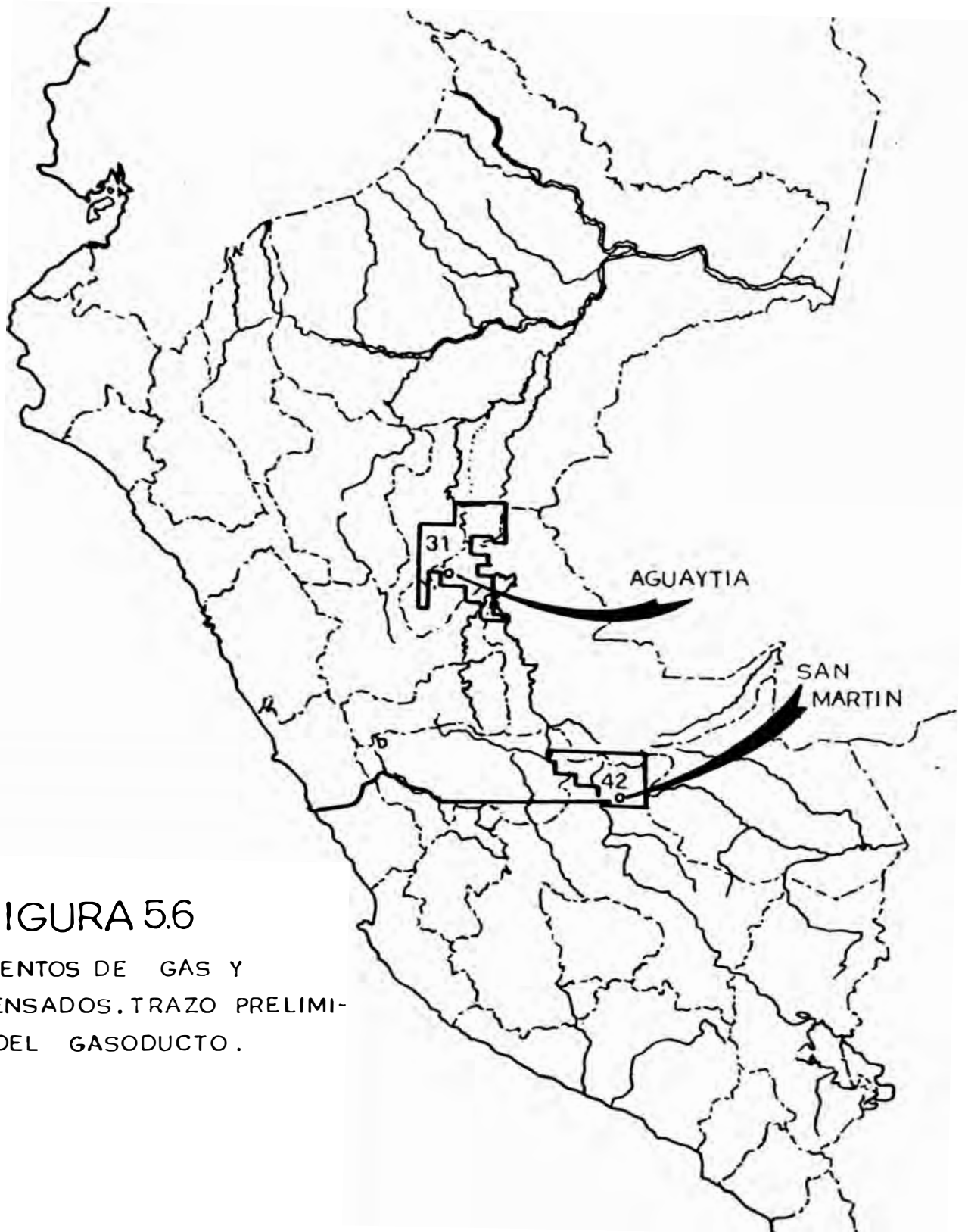


FIGURA 5.6

YACIMIENTOS DE GAS Y  
CONDENSADOS. TRAZO PRELIMI-  
NAR DEL GASODUCTO.

\* ICI : proceso inglés.

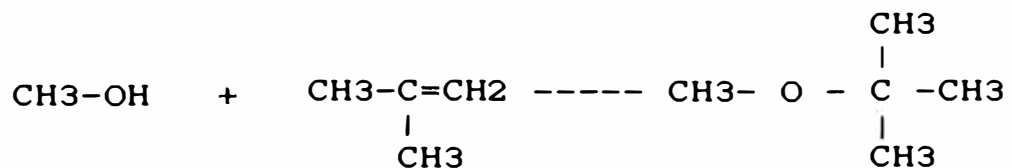
Los procesos catalíticos se diferencian en las condiciones operativas; así la temperatura de reacción fluctúa entre 200 a 350 C y la presión entre 50 y 250 atm; el catalizador más empleado es a base de Cu-Zn-Al.

Con respecto al mercado mundial del metanol, en el año de 1979 se contaba con una capacidad instalada de 15 millones de TM/año y se estima que para 1990 sea de 35 millones de TM/año, lo que significa un crecimiento anual acumulativo de 7 % .Ref.(59).

Con todo lo expuesto es válido afirmar que el suministro de metanol para el proyecto de obtención de MTBE, está asegurado.

### 5.2.3 Reacciones Químicas Básicas de Síntesis.

Como ya hemos visto, la reacción de síntesis del MTBE es:



La reacción es moderadamente exotérmica, siendo la variación de entalpía de reacción en fase líquida de -8.8 Kcal/mol ,y en fase gaseosa de -16.25 Kcal/mol.(29).

La reacción procede con altas conversiones del i-buteno en MTBE sobre catalizadores ácidos

como por ejemplo, (43) :

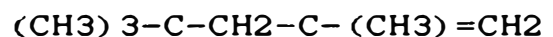
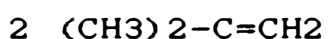
- \* ácido sulfúrico (Pat. USA 1.968.601)
- \* ácido de Lewis, BF<sub>3</sub> (Pat. USA 2.197.023)
- \* sales de plata (Pat. USA 3.718.701)
- \* ácido fosfórico (Pat. USA 2.282.462)
- \* Molibdato de Bismuto y sales de ácido fosfórico (Pat. USA 3.135.807)
- \* resinas de intercambio iónico sulfonadas (Pat. USA 2.480.940)
- \* resinas de poliestireno sulfonadas y reticuladas con divinilbenceno (Pat. USA 2.922.822) que pueden encontrarse en forma gel o macroporosas, prefiriéndose a éstas últimas.

Puesto que la catálisis es en medio ácido , el equilibrio se torna inestable a menos que posteriormente el éter formado sea neutralizado.

Por otro lado, el calor de reacción debe ser controlado y retirado a fin de que no dañe a la resina de intercambio y para evitar que el equilibrio sea desfavorable.

Bajo ciertas condiciones de operación, algunas reacciones secundarias no deseables pueden llevarse a cabo:

- \* Dimerización del i-buteno.



Esta reacción se favorece cuando el i-buteno está en exceso molar igual o mayor a 4 veces el metanol. Ver Fig.# 5.7 (1,32,33).

\* Hidratación de i-buteno.



El alcohol t-butílico sólo se producirá cuando la alimentación al reactor se halla impurificada con agua.

\* Deshidratación del metanol.



El éter dimetílico será prácticamente inexistente para una alimentación equimolar y a temperatura menor de 125°C.

#### 5.2.4 Catalizadores.

La mayoría de procesos de obtención del MTBE utilizan resinas de intercambio catiónicas.

Las más empleadas son las sulfonadas que tienen como base un copolímero del estireno y del divinilbenceno (DVB) y que poseen un carácter fuertemente ácido.

La estructura típica de la resina es:

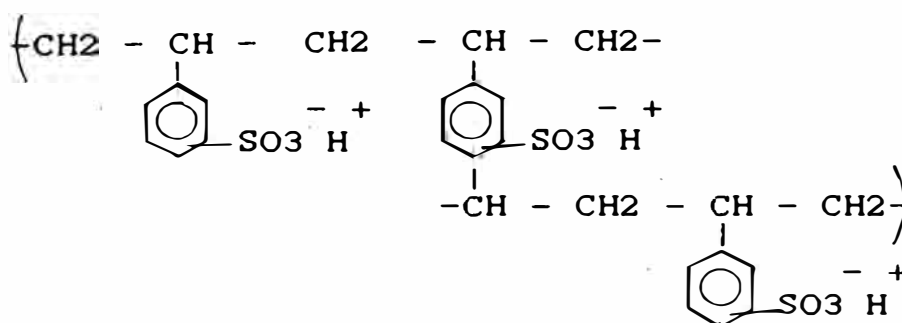
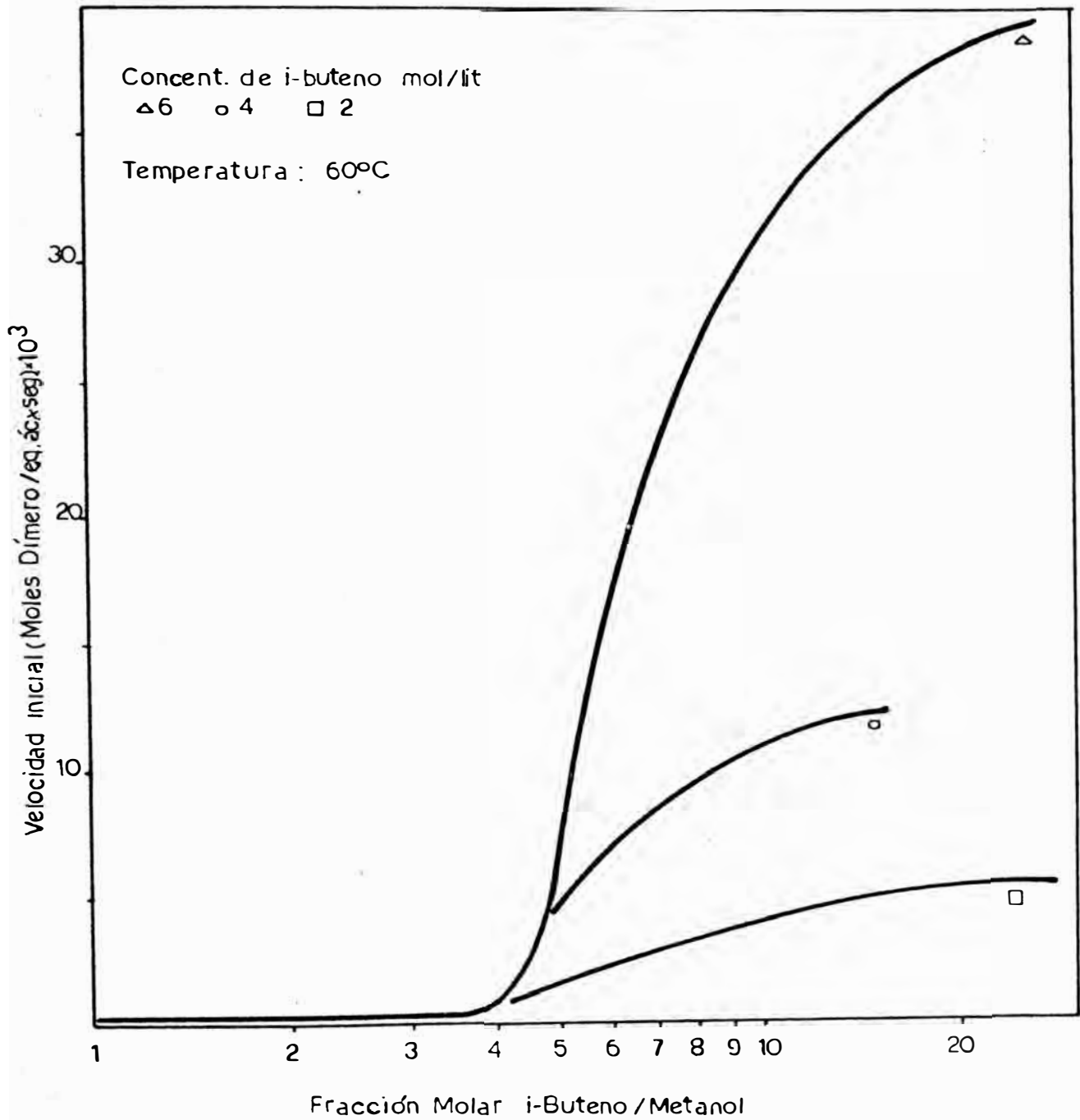


FIGURA 5.7



Las resinas macroreticulares (estructura heterogénea) son preferidas respecto a las de tipo gel (estruc. homogénea), sobretodo por poseer una gran área superficial interna permitiendo que los reactantes puedan difundirse a través de los poros y entren en contacto con los puntos catalíticos localizados en ellos.

Desde el punto de vista del proceso químico, el uso de resinas ofrece las siguientes ventajas (54):

- \* Se separan fácilmente del medio reaccionante.
- \* Son manipuladas y almacenadas con facilidad.
- \* Permiten operaciones de tipo batch o continuo, además de permitir un buen control de tiempo de residencia en la operación continua.
- \* Simplifican el diseño y operación del proceso, eliminando etapas y equipos asociados con remoción del catalizador.
- \* La pureza de los productos y los rendimientos son mayores, debido a que no se necesitan etapas de lavado para remover el catalizador.
- \* El costo del catalizador por unidad de producción es menor que con ácidos, y puede considerarse su costo como parte del capital de inversión.
- \* Pueden limpiarse con facilidad.
- \* La corrosión de los equipos es reducida sig

nificativamente. Las resinas contienen mucha mayor concentración de ácido, pero el número de grupos ácidos en la superficie en contacto con los equipos es bastante menor.

"Pueden utilizarse en reactores contruidos en acero inoxidable tipo 347 o 316L, o en reactores recubiertos con material polímero" (28).

Sin embargo debe tenerse en cuenta lo siguiente:

- \* Las resinas sufren deformaciones y desactivación de sus centros de actividad a temperaturas superiores a los 250 F (120 C)

- \* Los centros de actividad pueden ser neutralizados o ser envenenados .

Diversas compañías fabrican resinas catiónicas estireno-DVB como catalizadores:

Rohm & Haas	:	Amberlyst 15
Bayer	:	Lewatit
Dow	:	Dowex

Algunas características importantes de la resina Amberlyst 15 son (55):

Tipo : catiónica fuertemente ácida

Copolímero : estireno-DVB

Estructura funcional : -SO<sub>3</sub>H

Forma : collares

Temper.máxima : 250 F

Area superf. mt<sup>2</sup>/gr : 45

Porosidad : 32%



### 5.2.5 Condiciones Termodinámicas del Proceso.

Bajo estas condiciones debemos mencionar los siguientes parámetros:

a. Temperatura se elige buscando aquella más favorable, es decir la de compromiso entre 2 tendencias presentes:

\* Una temperatura elevada desfavorece la reacción (menor conversión) pues es exotérmica, pero aumenta la velocidad de reacción. (3)

\* Una temperatura baja favorece la conversión alargando la vida del catalizador, pero disminuye la velocidad de reacción.

Es por esto que algunos procesos utilizan 2 reactores con refrigeración, uno operando a mayor temperatura que el segundo.

La mayoría de los procesos recomiendan que el rango de temperatura de reacción debe estar comprendida entre 40 y 100 C.

b. Presión: debe ser lo suficiente como para mantener la reacción en fase líquida, recomendándose entre un rango de 5 y 30 atm. (14,15)

c. Relación metanol/i-buteno se encuentra en un rango factible de 1:1 hasta 2:1 ; cuando se está por debajo de 1:1 se vuelve insatisfactoria la utilización del i-buteno, mientras que si el metanol se encontrara en sobreexceso, el proceso se vuelve antieconómico por el hecho de

elevación de costos de separación (se favorece la mezcla azeotrópica metanol/MTBE).

Algunos estudios experimentales muestran que la selectividad a MTBE es bastante alta, hasta 99.6% al establecer una proporción de 1.125:1 molar (28), mientras que a proporción estequiométrica se pueden alcanzar conversiones de no más de 92% (43).

d. Destilación : la purificación del MTBE se realiza en 1 o más columnas de destilación.

Hay que tener presente que el MTBE y el metanol forman un azeótropo de punto de ebullición mínimo, que dependiendo de la presión a la cual se lleva a cabo la destilación, se formará más o menos azeótropo.

Se ha demostrado, como se observa en la figura # 5.8 que a mayor presión, aumenta el contenido de MTBE en el azeótropo. (43)

En las figuras #5.9 y 5.10, se pueden apreciar tanto la curva de destilación a 1 atm. de presión así como el diagrama T-x-y. (40,41,42), donde se observa claramente el azeótropo de temperatura de ebullición mínima.

Así, a una presión de 760 torr., según la refer. (40) el punto de azeotropía ocurre aproximadamente a una temperatura de 51 C y una proporción en peso de metanol/MTBE de 15/85 (14).

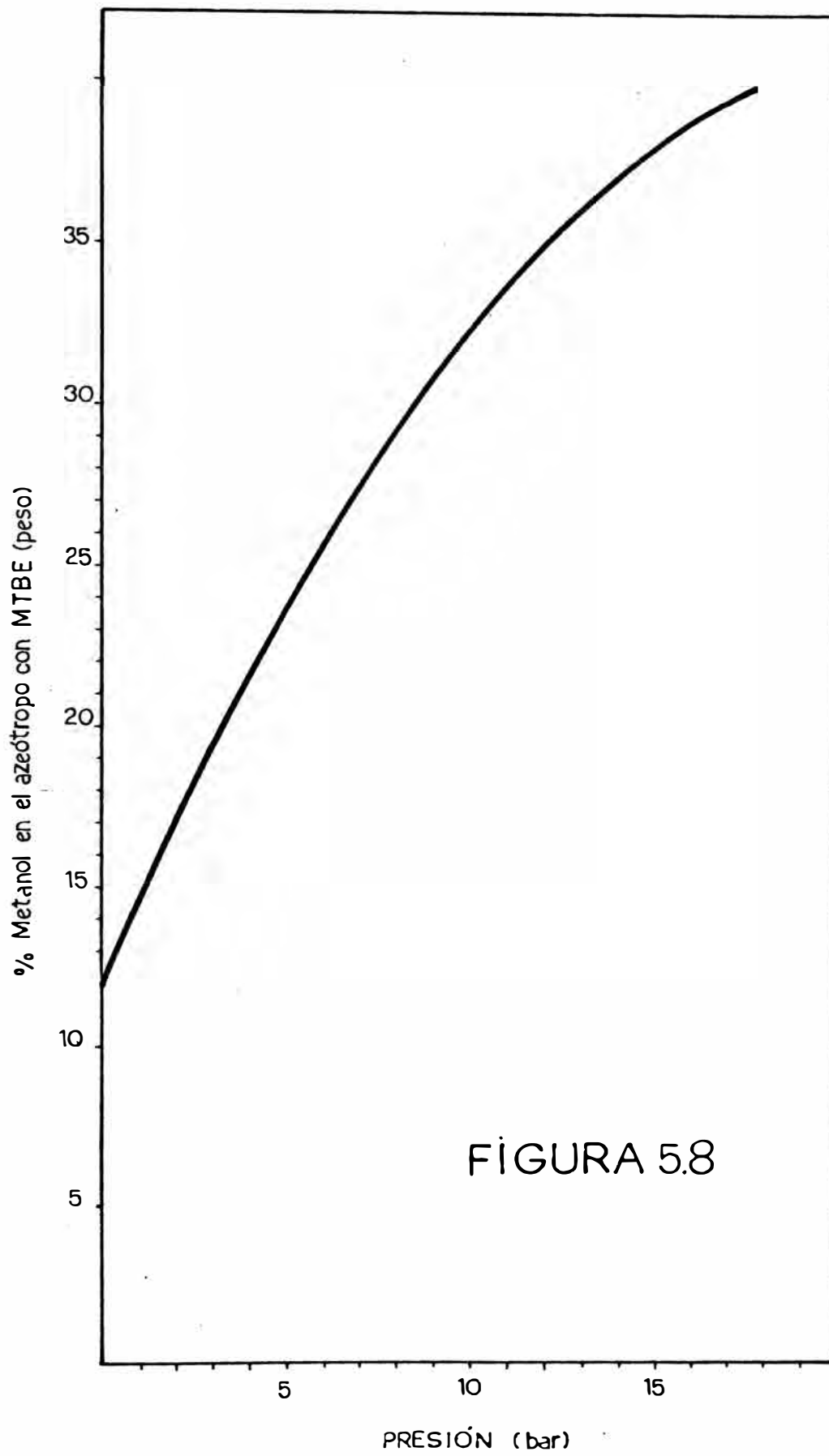


FIGURA 5.8

FIGURA 5.9

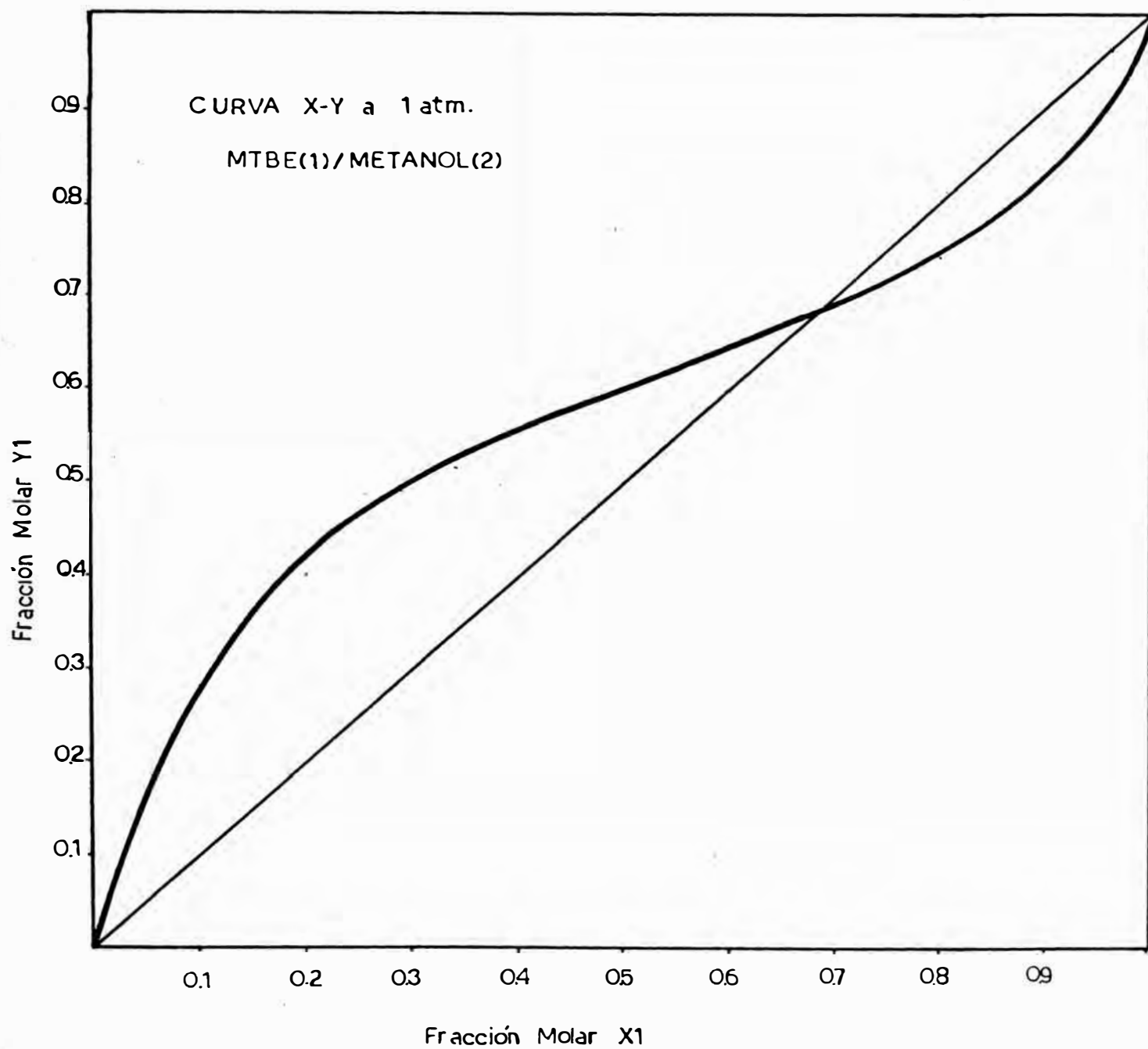
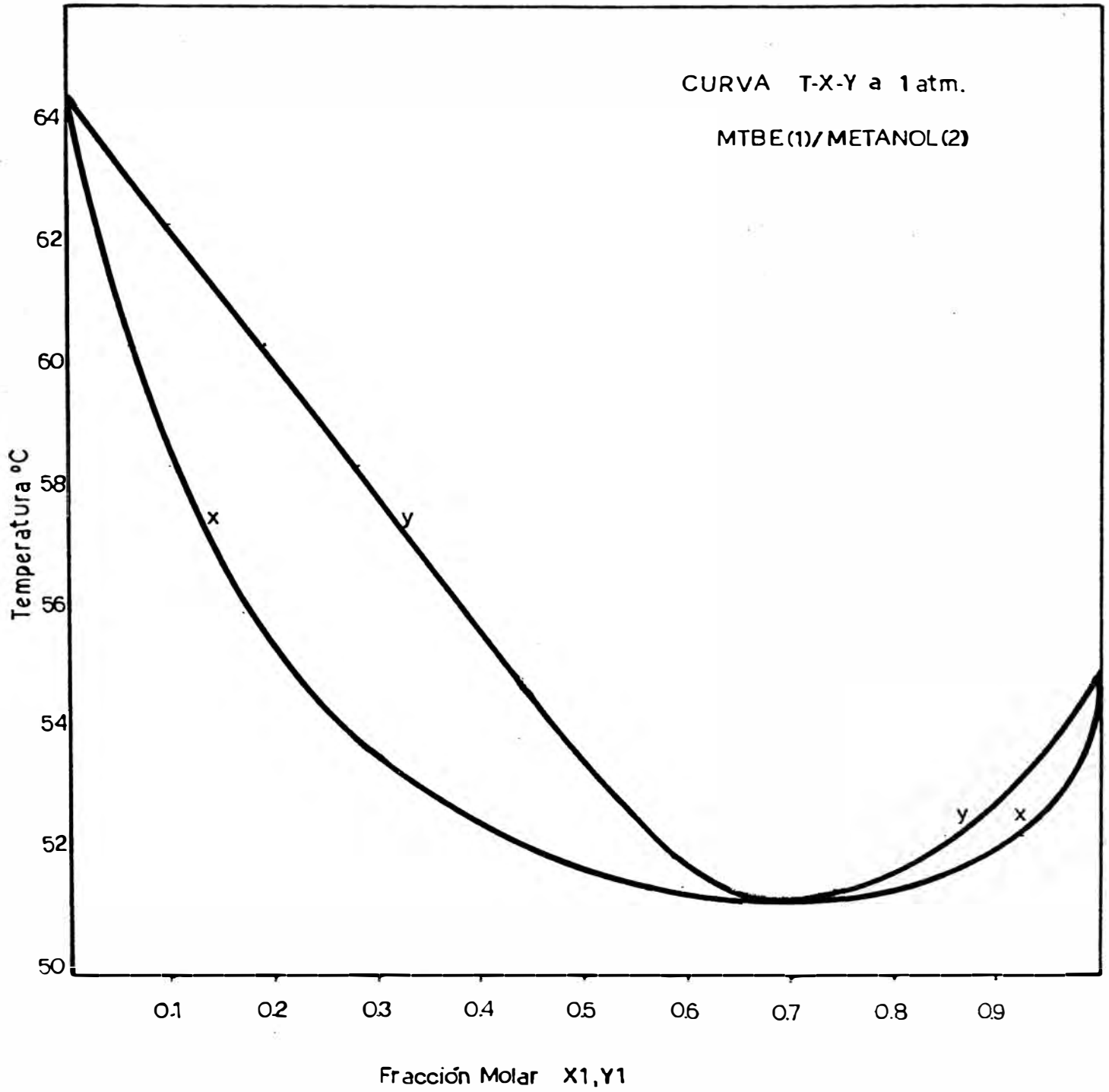


FIGURA 5.10



### 5.2.6 Procesos Industriales Vigentes.

En la actualidad ,existen numerosos licenciata-  
rios del Proceso de obtención del MTBE,tales  
como:

- \* Snamprogetti/ANIC .Italia.
- \* Chemische Werke Huls.Alemania.
- \* Nippon Oil Co.Japón.
- \* Instituto Francés del Petróleo.IFP
- \* Atlantic Richfield Co.ARCO. USA
- \* Universal Oil Products.UOP
- \* EC Erdolchemie/Lurgi
- \* Schenectady Chemical Process.
- \* Phillips
- \* CR & L/Neochem
- \* David Mc Kee

Todos estos procesos pueden ser generalizados  
bajo un mismo diagrama de procesos básico tal  
como lo observamos en la figura # 5.11.

En general,las diferencias entre ellos se deben  
fundamentalmente en el número y tipo de reacto-  
res,en los catalizadores y en los sistemas de  
separación y purificación del MTBE.

En lo que sigue,presentaremos la descripción de  
algunos de los procesos más importantes.

#### a. Licencia Snamprogetti/ANIC (1).

Esta licencia posee 3 versiones,dependiendo de  
la conversión alcanzada por el i-buteno.

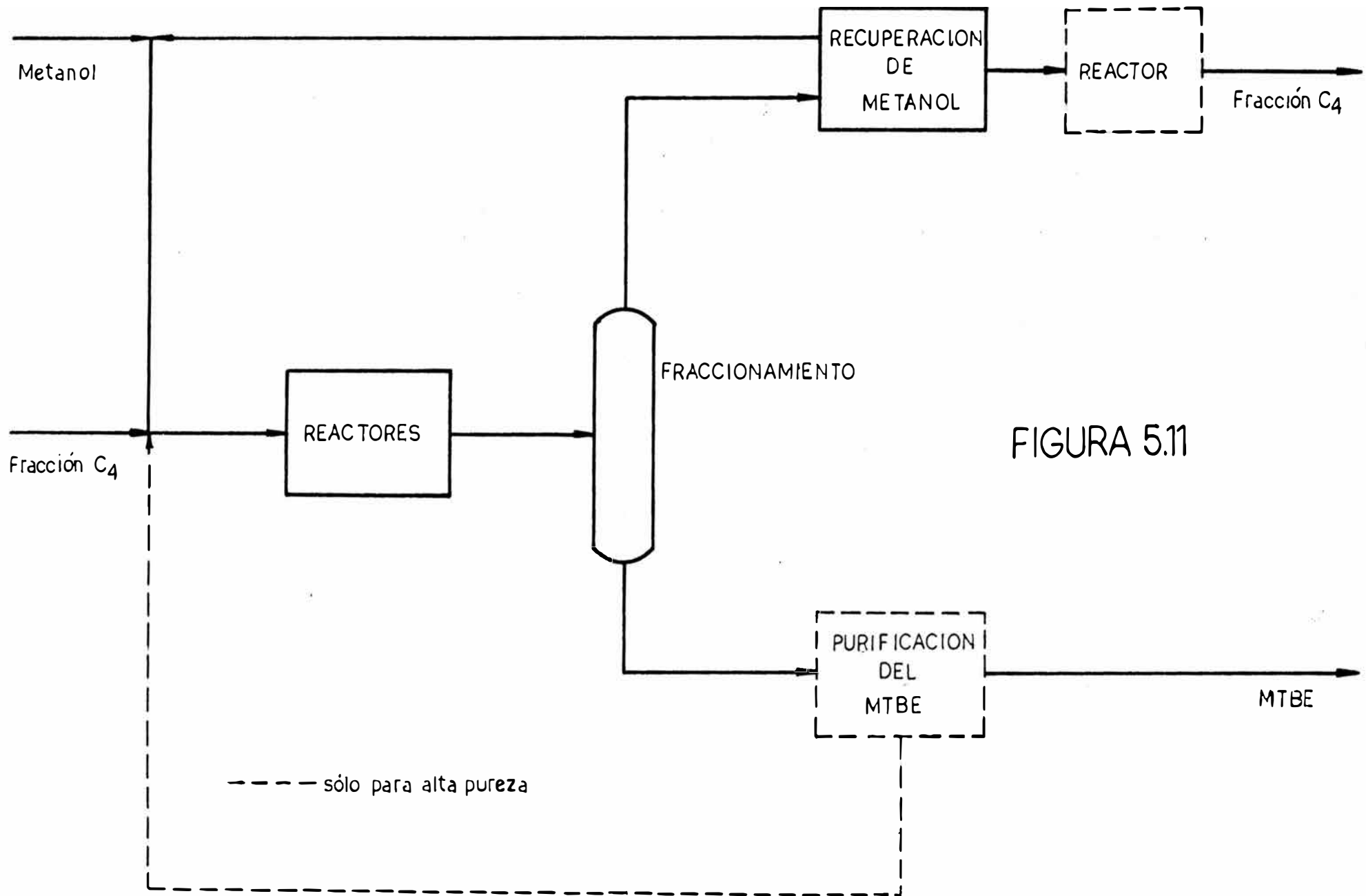


FIGURA 5.11

- versión Recuperación Estándar (SR), alcanzándose una conversión de 97 a 98%.
- versión Alta Recuperación (HR), conversión de 99%.
- versión Super Alta Recuperación (UHR), conversión de 99.9%.

En cualquiera de las 3 versiones, la Unidad de Proceso de MTBE consta de 3 secciones definidas: Síntesis, Purificación del MTBE y Recuperación del metanol. Ver figura # 5.12.

El metanol y el i-buteno provenientes del límite de baterías son precalentados y alimentados a la sección de reacción.

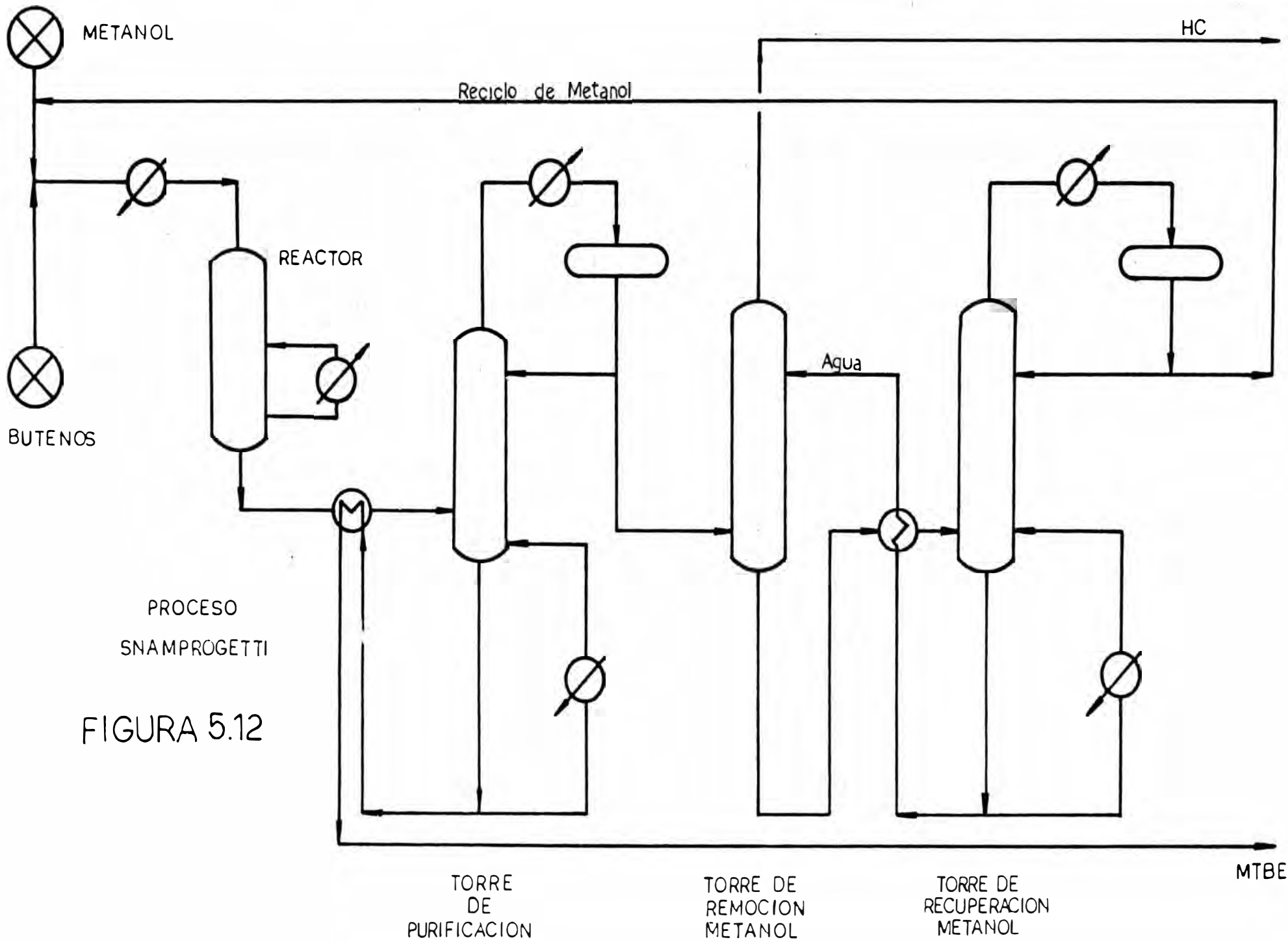
El reactor es de tipo haz de tubos, relleno con resina catiónica; el calor generado en la reacción es removido con circulación de agua en un ciclo cerrado y externo.

El efluente del reactor consiste principalmente de MTBE, además contiene i-buteno y metanol no reaccionados y demás butenos en caso que la carga los haya contenido.

Esta mezcla es introducida a la sección de purificación, después de haber sido precalentada con los fondos de la misma torre de destilación de la cual se separan las impurezas del MTBE.

El producto de tope es condensado y colectado en el drum de reflujo; en el proceso estándar





PROCESO  
 SNAMPROGETTI

FIGURA 5.12

se usa agua de enfriamiento como medio condensante, aunque también puede emplearse un ventilador.

Parte del condensado es reflujaado a la torre y el resto es enviado a la zona de recuperación de metanol ;por otro lado,el producto de fondo está constituido por el MTBE con la especificación requerida.

La zona de recuperación de metanol consta de 2 torres;una de remoción por lavado con agua y la otra de purificación del metanol removido por el agua; el metanol obtenido por el tope de la torre es reciclado hacia la zona de síntesis.

Las características del producto obtenido son(1) :

MTBE	mín.99% peso
Hidroc.C4	máx.0.1%
Metanol	máx.0.1%
Di-i-buteno	máx.0.5%
Alcohol t-butílico	máx.0.5%
Agua	máx.50 ppm.
Temperatura	40 C
Presión	4 bar
Estado	líquido

La tecnología Snam/ANIC tiene las siguientes características generales:

Corto tiempo de construcción de la Planta.

Facilidad de operación y mantenimiento.

Alto factor de servicio.

Operación sin agentes contaminantes.

Empleo de vapor de baja presión.

Tabla # 5.3

Tecnología Snámprogetti

Fuente del i-buteno	Craqueo Térmico (a)		:	craqueo catalítico(b)	
Tamaño Planta TM/año	100,000		:	60,000	
Inversión MM\$ (c)			:		
Costo de Capital (d)	2.40		:	2.30	
Offsites	1.00		:	0.90	
Costo fijo de Inversión	3.40		:	3.20	
Gastos Operativos	\$/TM	c/gal	:	\$/TM	c/gal
Materias primas(e)	137.5	38.5	:	137.5	38.5
Servicios Industriales	3.8	1.1	:	10.7	3.0
Labor/mantenimiento	1.6	0.4	:	2.6	0.7
Depreciación/impuesto/seguro	5.3	1.5	:	8.5	2.4
Retorno pre-tax de inversion (@ 25% de Inversion fija)	8.5	2.4	:	13.3	3.7
Total	156.7	43.9	:	172.6	48.3

(a) alimentación sin butadieno, de 45 a 50% peso de i-buteno

(b) 15% peso de isobutileno

(c) Condiciones Europa Occ. Primer Trim 1979

(d) incluye recuperación de metanol

(e) metanol @ 150\$/TM y Butilenos @ 130\$/TM

Anteriormente en la tabla # 5.3 se ha presentado un análisis de inversión y costos de producción para 2 plantas de MTBE ,dependiendo de la fuente de origen del i-buteno, es decir si proviene del craqueo catalítico o térmico(31). De la ref.(1) podemos también presentar la siguiente Tabla #5.4 en donde se resumen los costos totales de inversión para diferentes versiones de proceso Snam/ANIC, para un tamaño de planta de 50,000 TM/año.

Tabla # 5.4

Versión	Fuente i-buteno	% peso i-buteno	Inversión MM \$
S.R.	catalítico	15	3.4
S.R	Térmico	50	2.7
H.R	Térmico	50	3.5
U.H.R	Térmico	50	4.0
U.H.R	Catalítico	10.5	5.1

La inversión incluye ingeniería de detalle, costos de equipos, materiales y construcción.

Los procesos HR y UHR pueden seleccionarse cuando se requieren altas conversiones. Comparando con el SR , las mayores conversiones son alcanzadas explotando las características termodinámicas de la reacción.

Los proceso HR y UHR incorporan etapas en la

sección de síntesis con la separación intermedia del MTBE producido, para mejorar las condiciones de equilibrio.

El diseño del proceso está basado en un factor de servicio estandar de 8000 hr/año.

b. Licencia Werke Huls. (43)

La figura # 5.13 (18), representa en forma simple el proceso patrocinado por esta licencia.

Descripción del proceso:

La corriente C4 de hidrocarburos, la cual contiene al i-buteno, son pasados junto con el metanol al reactor de síntesis que contiene un lecho fijo de resina catiónica macroporosa, bajo las siguientes condiciones generales:

- proporción molar de metanol/i-buteno de 1:1 a 2:1, aunque preferiblemente de 1.2:1 a 1.5:1

De esta manera el exceso de metanol asegura una alta conversión del i-buteno.

- la temperatura de reacción debe encontrarse entre 30<sup>o</sup> y 100<sup>o</sup> C, aunque es preferible entre 50<sup>o</sup> y 100<sup>o</sup> C.

La temperatura es controlada por medio de agua de enfriamiento, dividiendo el lecho catalítico en 3 zonas en los primeros 2/3 del lecho, se mantiene una temperatura de lecho entre 70<sup>o</sup> y 100<sup>o</sup> C, mientras que el último tercio entre 30<sup>o</sup> y 50<sup>o</sup> C.

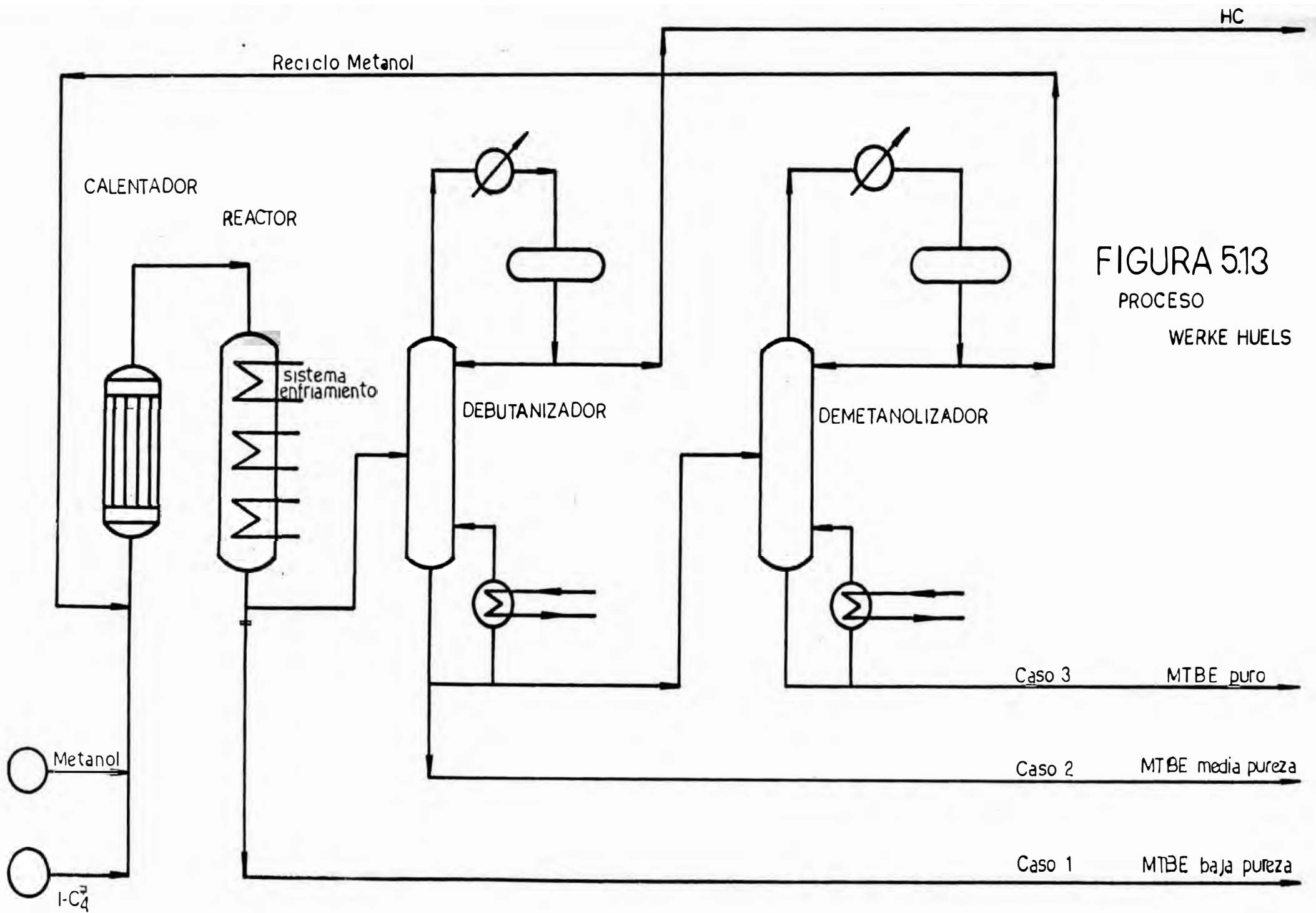


FIGURA 5.13  
 PROCESO  
 WERKE HUELS

Con esto se combinan los efectos de alta velocidad de reacción y alta conversión.

El producto de reacción es llevado a una primera torre de destilación llamada Debutanizadora en donde se separan los hidrocarburos C4 por el tope y el metanol con el MTBE por el fondo. Este producto de fondo es enviado a una segunda columna llamada "Demetanolizadora", la cual opera en un rango de presión de 5 a 20 bares en la cual se combinan las siguientes tendencias para optimizar el proceso

- Alto costo de una columna a presión.
- Disminución de costos por ahorro de energía.
- Aumento de la fracción azeotrópica metanol/MTBE.

El producto de fondo de la segunda torre, es el MTBE purificado, mientras que el producto de tope azeotrópico es reciclado hacia la zona de síntesis.

Este reciclaje que es una consecuencia de la proporción metanol/i-buteno y de la presión de destilación, debe ser como máximo 30 % peso de la carga de destilación o si no menor que el 10% de la cantidad de MTBE puro obtenido.

La cantidad de destilado a ser reciclado puede calcularse según la siguiente fórmula:

$$R = ( 100 * V - U - 0.01 * M * N * P * 1.751 ) / C$$

$$\text{donde } N = (10000 / I - U)$$

$$P = (1 + 0.01 * M)$$

$$C = (2.751 * 0.01 * U * 0.01 * A)$$

además:

R=% peso del destilado reciclado relativo  
MTBE puro obtenido.

V=proporc. molar Metanol/i-buteno

U=% de conversión del i-buteno

M=% peso de metanol obtenido por el tope  
de la primera torre, relativo al total de  
gases del tope.

I=% peso de i-buteno en la corriente C4

A=% peso de metanol reciclado, relativo al  
producto de tope de la segunda torre.

c.Licencia Combinada IFP/CR & L.(57)

La originalidad del proceso IFP consiste en que  
usa un primer reactor en el cual tiene lugar a-  
proximadamente el 80% de la reacción, seguido de  
un segundo reactor de acabado, que opera a menor  
temperatura.

Los reactores son de lecho fijo, pero en el pri-  
mero se introduce la carga por el fondo, con lo  
cual el lecho se expande de 25 a 30% del volu-  
men inicial.

Algunas de las ventajas de este tipo de reactor  
son:

-Son más baratos que los tubulares.

-Debido a la expansión del lecho, las particu-



las de resina son mantenidas en movimiento, asegurando la remoción del calor de reacción, evitando cualquier recalentamiento de la resina, alargando así su vida útil.

-Son cargados y descargados con facilidad.

Esto es particularmente importante para el primer reactor, donde la vida de la resina es considerablemente menor que en el reactor de acabado.

-Puede operarse a temperaturas mayores que en los de lecho fijo, desde que las reacciones secundarias son favorecidas por recalentamientos locales.

Por otro lado, la originalidad del proceso CR&L (Chemical Research & Licensing) consiste en que la reacción y el fraccionamiento se realizan en el mismo equipo, llamada "destilación catalítica".

La columna está dotada de un relleno interno que sirve de soporte al catalizador, realizándose simultáneamente la reacción y la separación del MTBE producido.

La clave del proceso es el sistema patentado del soporte catalítico, consistente en una tela de fibra de vidrio conteniendo al catalizador todo esto acomodado por una malla de acero inoxidable.

Algunas ventajas que se ofrecen son

- Costo reducido de equipos
- Posibilidad de ampliación de capacidad.
- Simplicidad de operación y control.
- Uso del calor de reacción para reducir los requerimientos energéticos.
- Insignificantes problemas de corrosión.

En adición a estas características de los procesos IFP y CR&L ,el proceso combinado incluye una sección de recuperación de metanol por lavado con agua,reciclando el metanol a la zona de síntesis.

Ver figura #5.14,que esquematiza el proceso combinado.

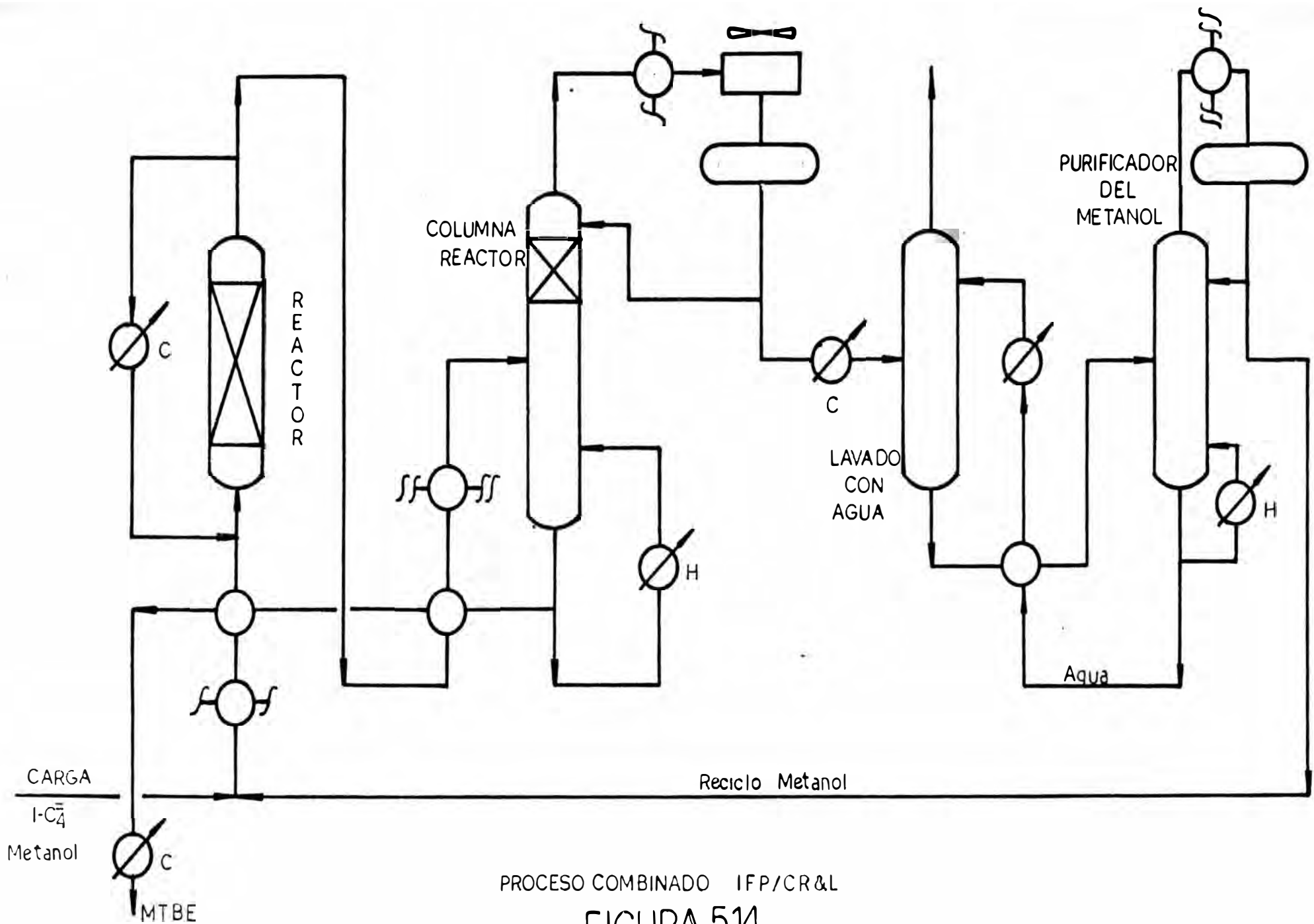
d.Licencia Nippon Oil Co. (14,15)

Es sabido que el MTBE se prepara por la reacción entre el metanol y el i-buteno en presencia de catalizador ácido, en especial las resinas de intercambio.

Durante la reacción, es extraída una sustancia ácida de la resina, la cual acompaña a los productos de síntesis.

Cuando el MTBE es purificado en la torre de destilación ,la acidez favorece su descomposición ,disminuyendo el rendimiento del éter.

Esta licencia presenta un método novedoso para eliminar tales problemas.



PROCESO COMBINADO IFP/CR&L

FIGURA 5.14

De acuerdo a esta licencia, el *i*-buteno contenido en una corriente de hidrocarburos C4 y el metanol en una proporción molar de Met/*i*-buteno de 0.7:1 a 1.7:1, son introducidos y pasados a través de un lecho fijo de resina catiónica en un rango de temperatura de 0° a 100° C, una velocidad espacial de 0.1 a 50 hr<sup>-1</sup> y una presión de 1 a 50 atm.

La resina catiónica debe tener como diámetro promedio de grano de 0.2 a 10 mm.

El producto de reacción efluente del reactor es dividido en 2 partes; la primera es reciclada al reactor luego de ser enfriada y tiene la finalidad de mantener la temperatura de reacción dentro del rango antes dicho. La segunda parte que puede ser de 3 a 15 veces menor que la primera, es pasada a través de la torre de neutralización, la cual contiene un agente neutralizante insoluble al agua, con un diámetro promedio de 0.1 a 10 mm.

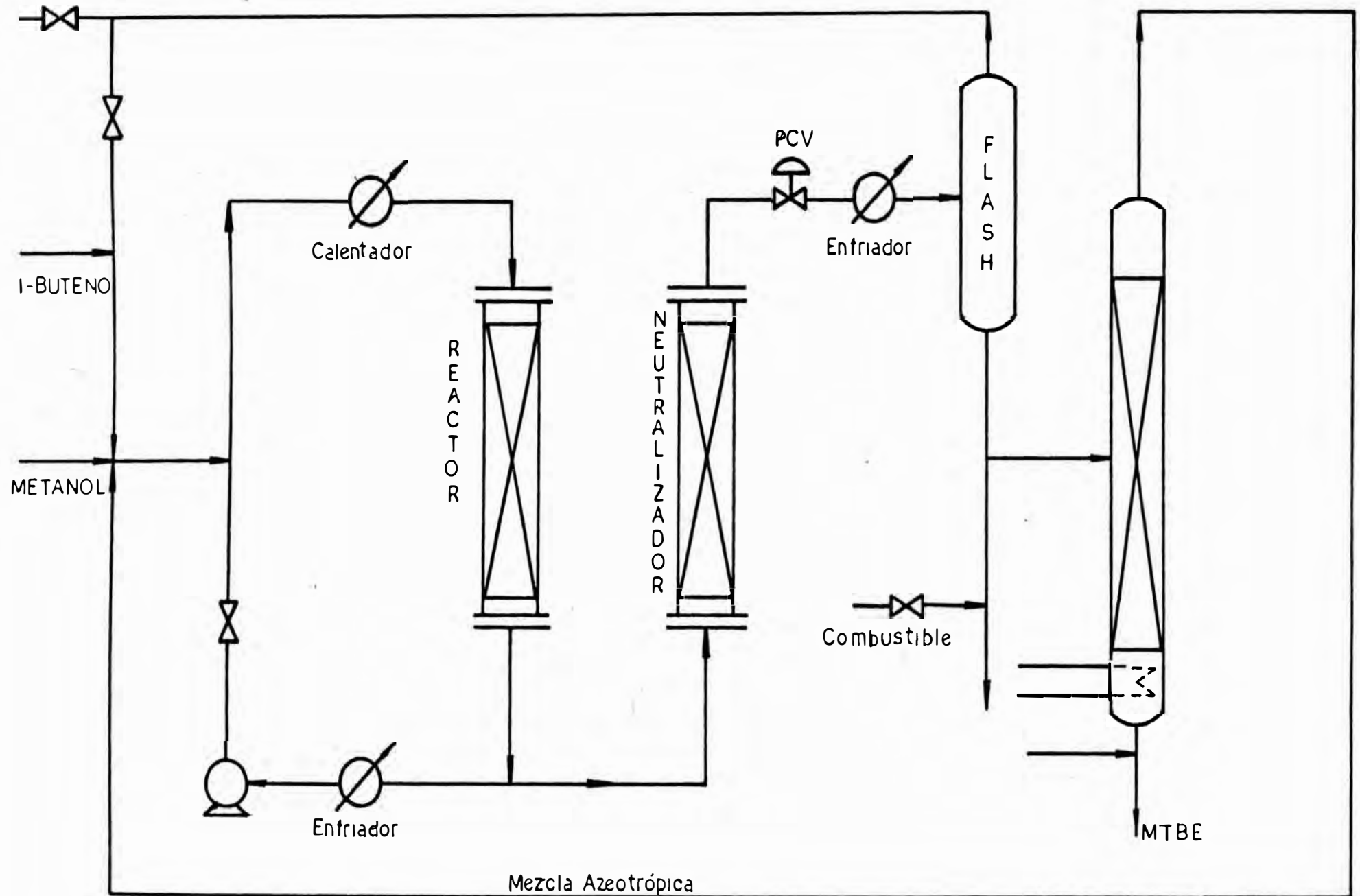
Esta torre opera en un rango de temperatura lo más cercano a la de reacción y con una velocidad espacial entre 0.1 a 20 hr<sup>-1</sup>.

La mezcla de reacción ya neutralizada es entonces introducida a un sistema multi-etapas de evaporación flash, de la cual se separan los hidrocarburos no reaccionados.

Del fondo del sistema de flasheo, una mezcla conteniendo principalmente el MTBE y en menor cantidad metanol, es introducida a la torre de destilación, en la cual se logra purificar el éter. La mezcla azeotrópica MTBE/metanol obtenida por el tope de la columna, es reciclada como carga.

La fig. # 5.15, representa el diagrama de procesos de esta patente japonesa.

FIGURA 5.15



PROCESO NIPPON OIL

### 5.3 SELECCION Y DESCRIPCION DETALLADA DEL PROCESO.

#### LICENCIA NIPPON OIL.

En el caso particular que involucra este trabajo, la unidad de MTBE, debe ser acompañada de una unidad de Pretratamiento de los condensados livianos obtenidos del Gas Natural, de la cual se obtendrá el i-buteno necesario para el proceso de producción del MTBE.

Las unidades de F.C.C de PetroPerú son incapaces de suministrar el i-buteno requerido, debido a las siguientes razones:

\* El bajo contenido de i-buteno en la corriente de butanos, así como su baja producción.

\* Los butanos de F.C.C destinados a la producción de MTBE, significaría una menor producción de Gas Licuado de Petróleo (GLP).

El conjunto industrial de obtención de MTBE constará de las siguiente unidades:

- a. Unidad de Isomerización n-butano/i-butano
- b. Unidad de Deshidrogenación i-butano/i-buteno
- c. Unidad de Síntesis de MTBE.

La figura # 5.16, muestra en forma general al conjunto que se cita.

#### 5.3.1 Unidad de Isomerización (25,27).

La corriente de hidrocarburos que contiene al i-C4 y al n-C4 es introducida a una columna Deisobutanizadora, de la cual se obtiene el i-C4 por el tope y al n-C4 por una corriente lateral

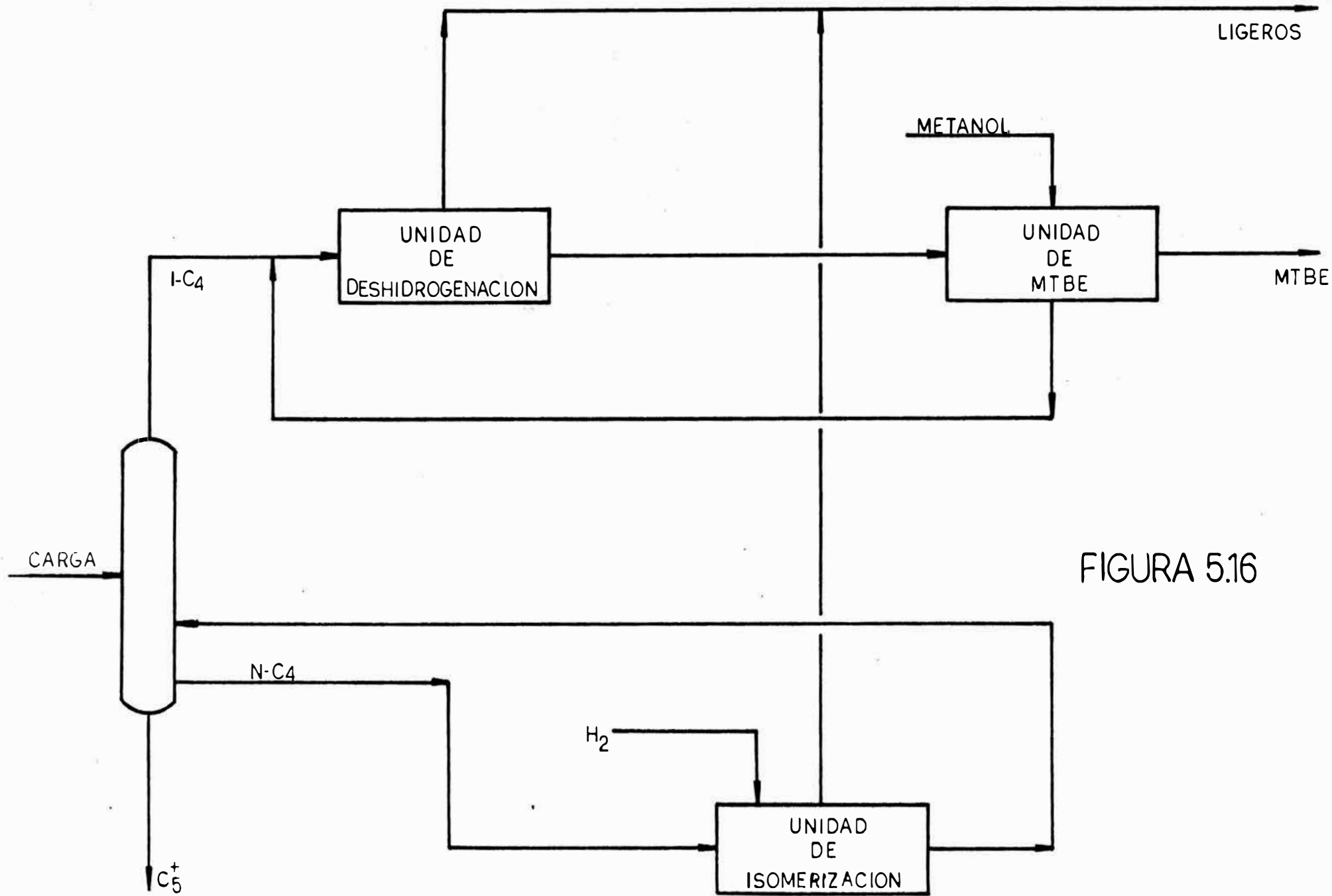


FIGURA 5.16



de la zona de fondo, según podemos observar en la fig. # 5.17.

El n-C4 separado, es mezclado con hidrógeno, mezcla que es precalentada aprovechando el calor del producto de reacción, para alcanzar la temperatura necesaria y así sea pasada a través del lecho fijo del reactor, que contiene catalizador a base de platino.

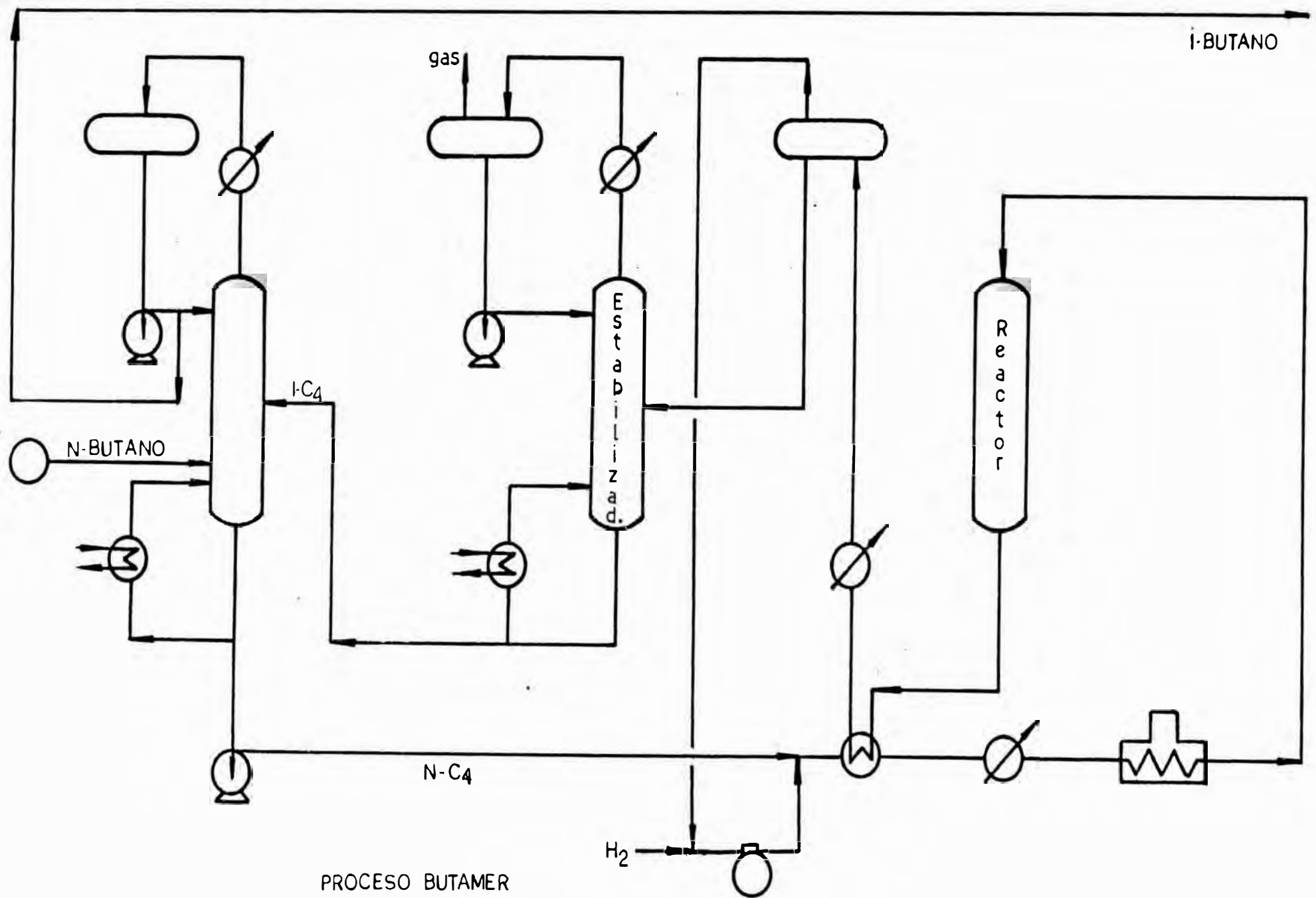
El producto de reacción es enfriado y enviado a un separador de alta presión. El gas separado es reciclado, y el líquido separado es cargado de una columna de estabilización.

El producto conformado por i-butano es retornado a la columna Deisobutanizadora, para ser posteriormente deshidrogenado.

Una pequeña cantidad de cloruros orgánicos es añadida a la alimentación para mantener la actividad del catalizador.

Algunas características importantes del proceso son:

- \* Planta de fácil operación.
- \* Bajos costos de equipos e instalación (acero al carbono)
- \* Facilidad de regenerar el catalizador
- \* Larga vida y facilidad de manipuleo del catalizador.
- \* Conversiones altas y cercanas al equilibrio.



PROCESO BUTAMER  
 FIGURA 5.17

Las condiciones operativas de este proceso son:

* Presión reacción	200-400 psig
* Temperatura reacción	300-400 <sup>o</sup> F
* Veloc. espacial	3 a 5 hr <sup>-1</sup>
* Razón molar H <sub>2</sub> /C <sub>4</sub>	0.1-0.3:1
* Nombre Comercial	Butamer.UOP.

### 5.3.2 Unidad de Deshidrogenación. (27)

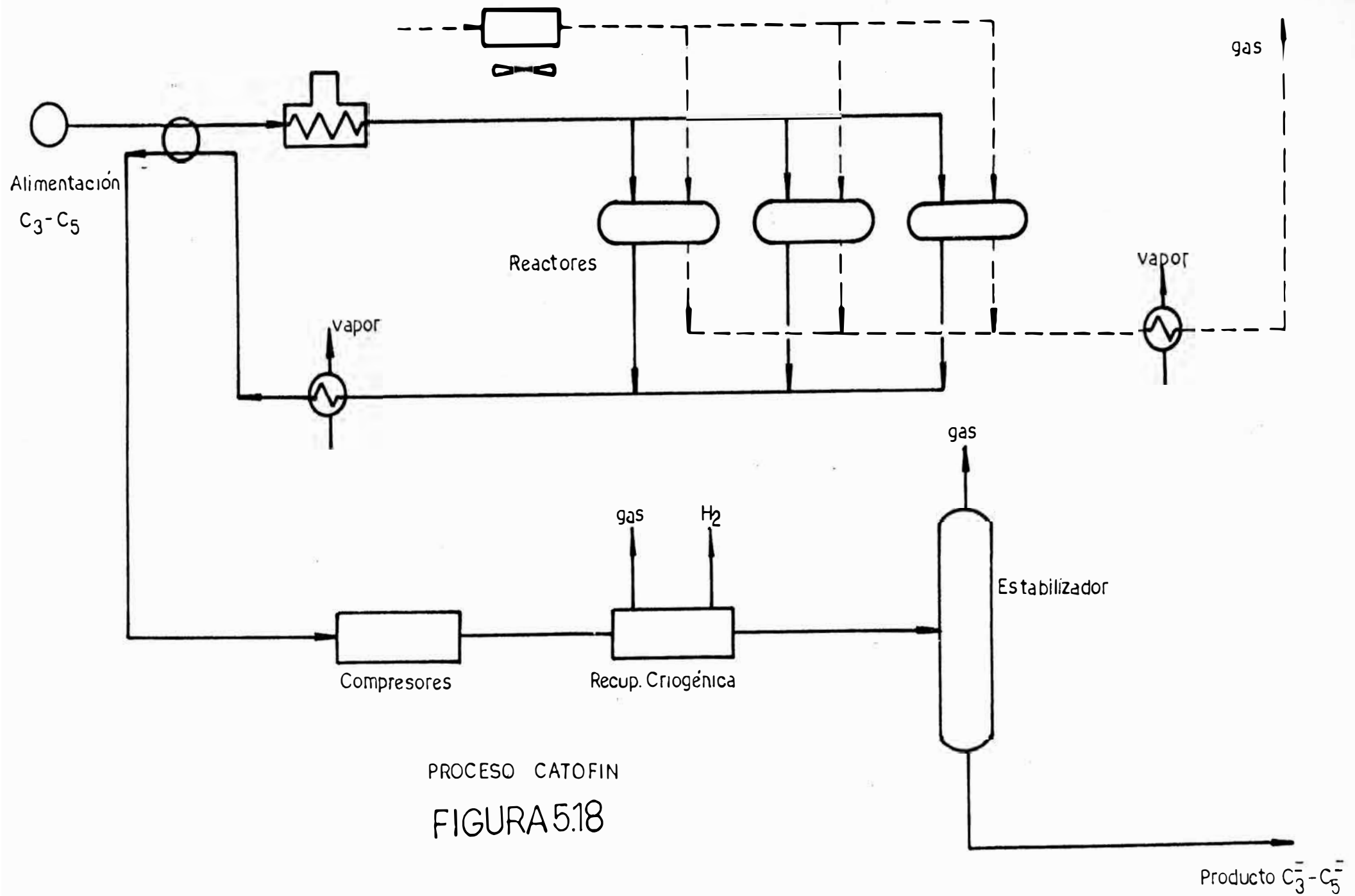
El i-butano obtenido del paso precedente, es precalentado a la temperatura requerida de reacción a costa del efluente del reactor, antes de ingresar a los reactores horizontales.

Después que el producto de reacción es enfriado (generando vapor/calentando la carga) es comprimido y se recupera el i-buteno criogénicamente. Luego, el producto líquido es estabilizado y purificado. Ver fig. # 5.18.

Con respecto al catalizador, tiene forma de pellets cilíndricos consistentes en alúmina activada impregnada de óxido crómico.

El catalizador es regenerado en los reactores quemando el carbón formado durante la reacción, con aire precalentado.

La reacción procede adiabáticamente, y el calor requerido para que proceda (endotérmica), es suministrada durante la regeneración del catalizador.



PROCESO CATOFIN  
 FIGURA 5.18

## Condiciones de operación:

Temperatura	1000	1400 °F
Presión	10 - 20 pulg.Hg abs.	
Veloc. espacial	< 1 hr-1.	
Calor requerido	1000 BTU/lb i-buteno	
Nombre comercial	Catofin.ARCO.	

## 5.3.3 Unidad de MTBE. (14)

De los 4 procesos antes descritos, el de la Nippon Oil ha sido seleccionado como base del desarrollo de este trabajo de tesis, principalmente por las siguientes razones:

- \* Simplicidad del proceso propuesto.
- \* Facilidad de la operación.
- \* Disponibilidad de datos técnicos (14)

Sin embargo, se ha introducido una modificación al proceso básico de la Licencia Nippon Oil. Se ha considerado innecesaria, la presencia del sistema multi-etapas de flasheo ya que no representa en este caso un método efectivo de separación del i-buteno no reaccionado, eliminando también el proceso inherente de licuación del i-buteno.

Por otro lado, 2 o 3 torres de flasheo pueden ser reemplazadas con facilidad por un número equivalente de platos en la columna de destilación.

Ver la Fig.# 5.19, que representa este proceso modificado.

Características del Proceso.

a. Carga Fresca y Carga del Sistema.

La carga fresca está compuesta por el metanol y el i-buteno que son suministrados desde sus tanques de almacenamiento.

La carga del sistema está conformada por la carga fresca y por la corriente de reciclo proveniente del tope de la columna de destilación.

La proporción molar entre el i-buteno y el metanol contenidos en la carga del sistema debe mantenerse en el rango de 1:0.6 y 1:1.4 ;si el i-buteno está en exceso, se favorece la formación del dímero.

Por otro lado, si el metanol se encuentra en gran exceso, se favorece la formación de mayor cantidad de mezcla azeotrópica, lo cual ocasiona una menor producción de MTBE.

Es recomendable mantener una razón de 1:1 a 1:1.3

La composición azeotrópica de metanol/MTBE a 1 atm de presión es de 15/85 en peso; debe procurarse que el MTBE contenido en el azeótropo sea menor al 50% del MTBE producido en la reacción; en caso contrario el proceso es an-

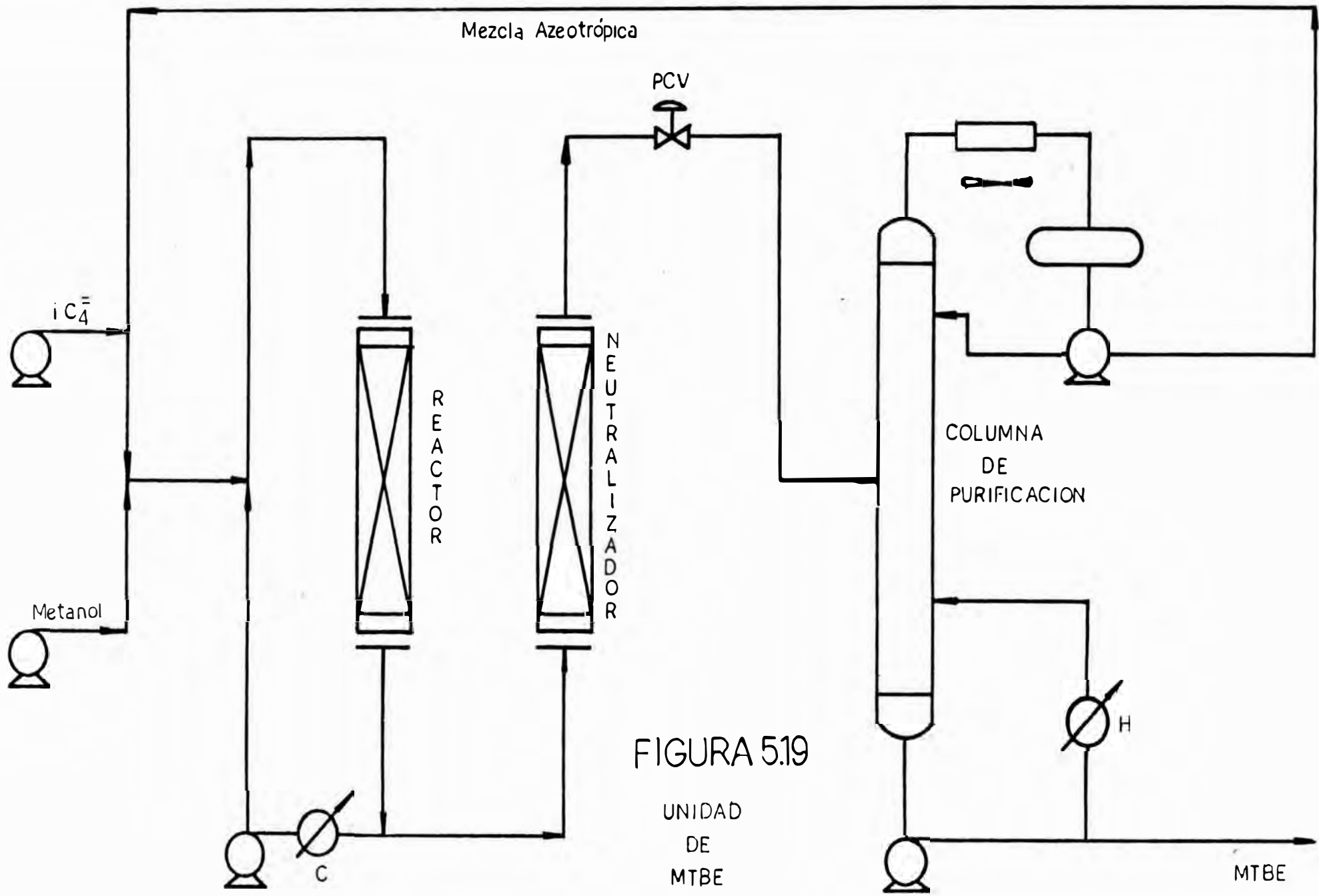


FIGURA 5.19  
UNIDAD DE MTBE

tieconómico.

b. Condiciones de Reacción.

La resina catiónica sulfonada de base estireno-Divinilbenceno, usada como catalizador y que conforma el lecho fijo del reactor, debe mantener las siguientes características:

Diámetro promedio entre 0.2 a 10 mm.

Forma esférica.

Temperatura máxima de trabajo 250° F.

El tamaño del lecho fijo puede variar entre 0.2 a 20 mts. de altura. La carga es alimentada al reactor de arriba a abajo y debe mantenerse una velocidad espacial en el rango de 0.5 a 15 hr<sup>-1</sup>. La veloc. espacial es referida al flujo de la carga del sistema por volumen de catalizador, medido a 20°C.

En este proceso, el producto obtenido de reacción es dividido en dos partes: la primera continúa el proceso siendo enviada a la torre de neutralización, mientras que la segunda es reciclada al reactor; la proporción en peso de la segunda a la primera parte debe fluctuar en el rango de 3:1 a 15:1.

Es necesario recordar, que la velocidad espacial es independiente del flujo a reciclar; este reciclo (una vez enfriado) tiene la finalidad de controlar la temperatura de reacción de tal ma-



nera de evitar cualquier deterioro del catalizador y prevenir cualquier reacción secundaria. La temperatura de reacción debe mantenerse en el rango de 30° a 70°C ; cuando la temperatura es mayor , una gran cantidad de sustancia ácida es eliminada de la resina y a la vez que se acelera el deterioro de la resina.

La sustancia ácida provoca la descomposición del MTBE en la torre de destilación, además de favorecer la corrosión del equipo.

Con respecto a la Presión de reacción, debe mantenerse entre 5 y 30 atm.

c. Torre de Neutralización.

De manera de remover el contenido ácido del producto de reacción, pueden emplearse soluciones alcalinas de sodio o calcio; sin embargo las sales de neutralización, son difíciles de remover además que el control de adición del álcali es algo complicado.

La acidez será eliminada por un agente inorgánico insoluble en agua, con una capacidad de neutralización de más de 1.0 m-mol/gr.

Este agente inorgánico puede ser:

Oxido de magnesio, alúmina, sílica, sílica/alúmina o cualquier compuesto con fórmulas:

$MgO \cdot mH_2O$  ,  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ,  $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$  o la hidrotalcita (  $6 MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$  )

De todos estos compuestos, sobresalen la hidrotalcita y el MgO ; la hidrotalcita natural tiene una proporción molar de Mg/Al de 3, pero pueden usarse aquellas en un rango de 1 a 10.

La partícula neutralizante puede tener forma esférica o cilíndrica, con un diámetro promedio de 0.1 a 10 mm. y deben ser cargados a la torre como lecho fijo.

Esta torre debe trabajar en un rango de temperatura cercano a la de reacción, es decir entre 30° y 70°C; la velocidad espacial debe mantenerse entre 0.1 a 20 hr<sup>-1</sup>.

#### d. Columna de Destilación.

Una vez que la mezcla de reacción es neutralizada, es enviada a la torre de destilación a fin de purificar el MTBE producido, teniendo como objetivo una pureza de 99.0% peso.

Del tope de la columna, se obtiene una mezcla azeotrópica de MTBE y metanol, además de i-buteno no reaccionado, los cuales son condensados por medio de un ventilador, empleándose una parte como reflujo de tope y la otra como reciclaje a la carga.

La mezcla azeotrópica a 1 atm. tiene la siguiente proporción en peso de metanol/MTBE

1 5.4 a 1 6.0 o más normalmente 1 5.7

El uso efectivo del metanol contenido en la

mezcla azeotrópica ,sin necesidad de ser recuperado por lavado con agua, es una de las características más importantes de este proceso.

Del fondo de la columna de destilación,se obtiene el MTBE purificado,apto para ser usado en la preparación de las gasolinas motor.

#### 5.3.4 Localización de Planta.

De la zona de explotación del gas natural y de sus condensados del Lote 42,partirán probablemente 2 líneas un gasoducto que transportará el gas natural y un poliducto que transportará los condensados obtenidos.

Tentativamente se ha trazado una ruta que partiendo de los campos gasíferos,pase por Huancaayo y La Oroya,descienda por la zona de Santa Rosa de Quives hasta terminar en la Refinería La Pampilla en Lima.

En Lima existen una serie de facilidades en apoyo del sistema,tales como un terminal marítimo e instalaciones de refinación.

Es posible que el proyecto considere la construcción de una Planta de Procesamiento en la zona productora para la separación del gas y los condensados,que dependiendo de la tecnología de recuperación que se use,se podría disponer de hasta 60 mil BPD de condensados,que

serán entregados en la Refinería La Pampilla. Petróleos del Perú deberá proveer de instalaciones de recepción y procesamiento de dicho condensado para obtener de él, GLP, gasolina liviana y condensados pesados.

Desde este punto de vista, las Unidades de Pre - tratamiento de Isomerización/Deshidrogenación así como la Unidad de MTBE ,deberán situarse en la cercanía de la Refinería La Pampilla.

De esta manera es lógico admitir que el Estado Peruano a través de PetroPerú se encargará de la producción del MTBE , de tal manera de realizar las mezclas y formulaciones para obtener las gasolinas motor.

#### 5.4 BASE Y ECUACIONES DE DISEÑO .

Los parámetros del proceso de obtención del MTBE son los siguientes, (14,15) :

- \* Factor de servicio : 8,000 hr/año
- \* Tamaño de Planta: 3565 BPD o 140,060 TM/año
- \* Razón molar i-buteno/metanol : 0.88 en la carga del sistema.
- \* Catalizador ; resina de intercambio iónica ácida.
- \* Temperatura promedio de reacción ; 50°C
- \* Presión de reacción : 15 Kg/cm<sup>2</sup> g
- \* Conversión ; 97.5 % molar de i-buteno
- \* Calor de reacción @ 50°C : -9,007 cal/mol-gr
- \* Velocidad espacial en el reactor : 7.7 hr<sup>-1</sup>
- \* Reciclo de refrigeración al reactor ; 5 veces la carga del sistema.
- \* Velocidad espacial en el Neutralizador : 10 hr<sup>-1</sup>
- \* Pureza del MTBE obtenido : 99 % peso.

Por otro lado, las consideraciones básicas o ecuaciones de diseño para los equipos involucrados en el proceso de obtención del MTBE son :

a. Equipos rotativos .

El cálculo de la Potencia de la bomba ha sido realizado en base a la ecuación de Bernoulli, involucrando en ella un factor de eficiencia motor-bomba del 70% , así como un factor de seguridad por pérdidas de carga del orden del 35%.

$$\text{Pot (HP)} = 9.74 \text{ E-07} * M * ( DP * k + DH )$$

donde:

M es el flujo másico en lb/hr

DP es la diferencia entre los valores de presión de descarga y succión, en psi.

DH es la diferencia de altura piezométrica, en pies

k es un factor equivalente a  $(2.31/\text{sp.gr})$  donde sp.gr es la gravedad específica del fluido.

#### b.Reactor y Neutralizador .

El diseño de proceso del reactor y del neutralizador ha sido tomado de la Patente Nippon Oil Co. en donde se establece como parámetros de proceso la velocidad espacial, la temperatura y presión de reacción y la conversión alcanzada.

De otro lado, la determinación del volumen de relleno y de las dimensiones de ambos equipos, ha seguido la siguiente metodología:

- \* Cálculo del volumen de relleno (resina/neutralizante) considerando para ello los datos de velocidad espacial y el flujo volumétrico por cada uno de los recipientes.

- \* Expresar el diámetro del reactor como función de la altura y del volumen de relleno.

- \* Cálculo de la caída de presión a través del lecho siguiendo la ecuación de Ergun (6), expresándola como función del diámetro y altura del recipiente.

En esta parte del cálculo es necesario conocer las

propiedades del relleno (55,14).

$$\frac{DP}{L} = \frac{G}{d * g * Q} * \frac{1-e}{e^3} * \left( 150 * \frac{(1-e)*u}{Q} + 1.75 * G \right)$$

donde,

DP/L es la caída de presión por unidad de altura del recipiente, en (LBf/ft<sup>2</sup>)/ft

G es el flujo másico/área de lecho, en LB/hr ft<sup>2</sup>

d es la densidad del fluido, en LB/ft<sup>3</sup>

u es la viscosidad del fluido, en LB/hr ft

e es la porosidad del relleno

Q es el diámetro de la partícula de relleno, en ft.

g es la constante 4.17 E 08 LBm ft/LBf hr<sup>2</sup>

\* De los pasos precedentes, se tienen 2 ecuaciones que interrelacionan 3 incógnitas (diámetro y altura del recipiente y caída de presión).

A continuación se asignan valores a la altura del recipiente, de tal manera de obtener el diámetro y la caída de presión.

Se aceptará como válido aquel valor de altura que genere un valor de caída de presión aceptable.

c. Columna de Destilación.

El diseño de proceso de este equipo, que involucra el balance másico y de calor, así como el número y dimensionamiento de los platos, ha sido realizado utilizando el Programa de Simulación CHEMCAD, versión 5.2 .

Para tal fin se han empleado 2 programas selecciona -

dos del menú general

\* "Destilación SHORT-CUT " ,a partir del cual se obtienen los datos básicos de diseño, como son el número de platos, plato de alimentación, duties.

\* "Fraccionamiento Riguroso ", que usando ciertos resultados del programa anterior, se obtiene detalladamente los balances de masa y calor global y plato por plato, así como el dimensionamiento de los platos por el método de Smith-Dresser-Ohlswager.

d. Equipos de Transferencia de calor.

Para el diseño de estos equipos se ha empleado los métodos y consideraciones generales que se presentan en el texto de D.Q.Kern (60).



## 5.5 BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA.

## 5.5.1 A. Balance de masa alrededor del Reactor.

De acuerdo a las siguientes condiciones de proceso se establece el balance de masa en estado estacionario:

Conversión: 97.5% molar de i-buteno

Relación molar en la carga de sistema ;  
i-buteno/metanol=0.88

Pureza de MTBE : 99% peso

Flujo de reactantes: i-buteno = 24,302.5 lb/hr  
metanol = 14,260.9 lb/hr

Reciclo al reactor : equivalente a 5 veces en peso a la carga del sistema.

Composición de la carga del sistema (corriente 4 de la figura 5.20):

i-buteno:	24,925.3 lb/hr	=	444.3 mol-lb/hr
Metanol :	16,171.8 lb/hr	=	504.7 mol-lb/hr
MTBE :	11,183.1 lb/hr	=	126.9 mol-lb/hr
TOTAL :	52,280.2 Lb/hr		

Composición de la carga total (corriente 6 de la figura 5.20):

i-buteno:	28,038.9 lb/hr	=	499.8 mol-lb/hr
Metanol :	27,658.1 lb/hr	=	863.2 mol-lb/hr
MTBE :	257,975.1 lb/hr	=	2926.9 mol-lb/hr
TOTAL :	313,672.1 lb/hr		

Composición de la carga al neutralizador (corriente 8 de la figura 5.20):

i-buteno:	622.7 lb/hr	=	11.1 mol-lb/hr
Metanol :	2,297.3 lb/hr	=	71.7 mol-lb/hr
MTBE :	49,358.4 lb/hr	=	560.1 mol-lb/hr
TOTAL :	52,278.4 lb/hr		

Composición del reciclo al reactor (corriente 5

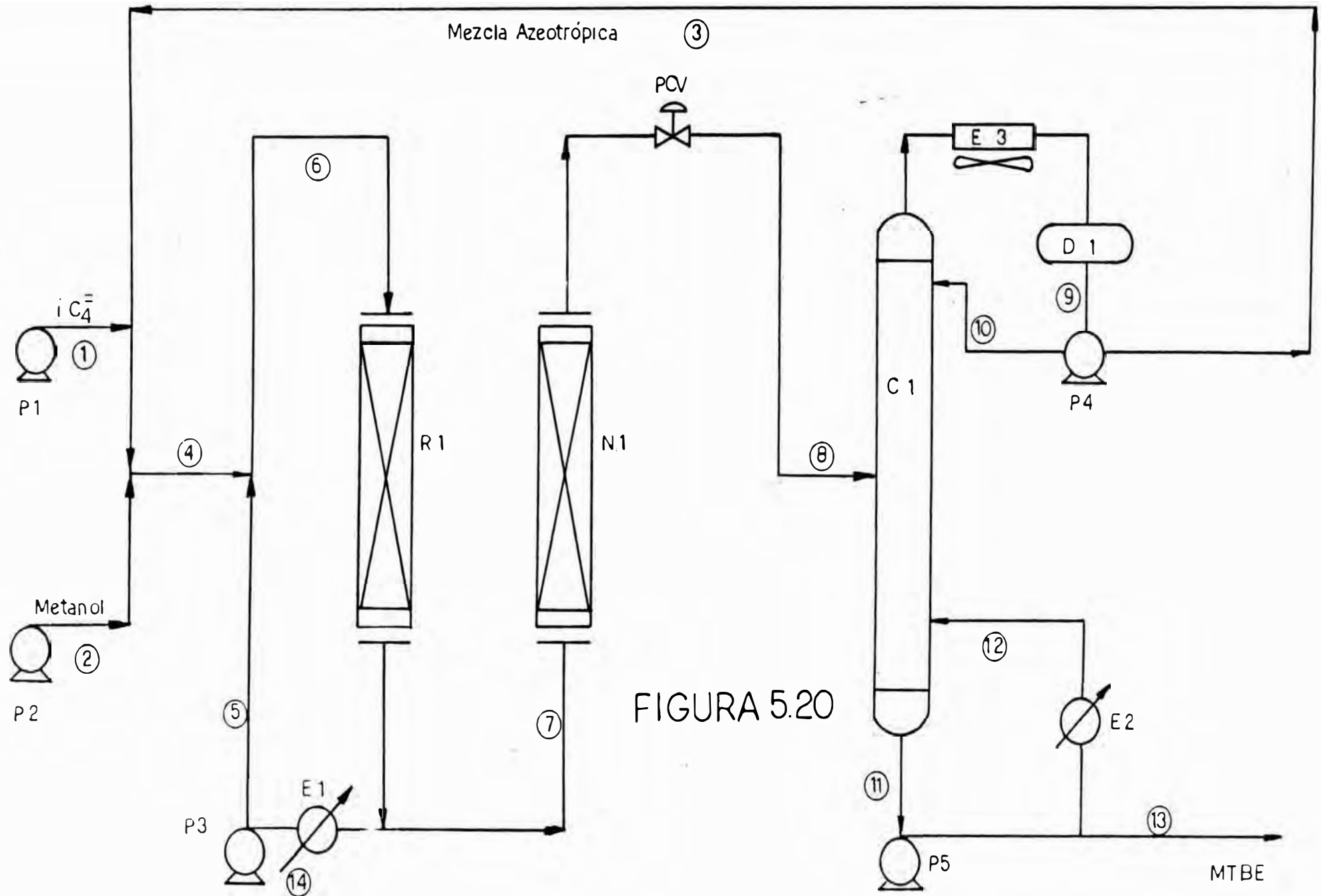


FIGURA 5.20

de la figura 5.20):

i-buteno:	3,113.5 lb/hr	=	55.5 mol-lb/hr
Metanol	11,486.5 lb/hr	=	358.5 mol-lb/hr
MTBE	246,792.0 lb/hr	=	2800.0 mol-lb/hr
TOTAL	261,392.0 lb/hr		

B. Balance de calor alrededor del reactor.

Sabemos que el calor de reacción liberado @ 298 grados kelvin es de 8,800 cal/mol-gr.

Para nuestro caso ,en que la reacción se desarrolla en 50°C o lo que es lo mismo 323°K, se ha determinado que el calor liberado a esa temperatura es de 9,007 cal/mol-gr.

Según nuestro balance de masa, se produce 38,176.8 lb/hr de MTBE o lo que es lo mismo 433.14 mol-lb/hr , lo cual provocará que se liberen un total de 1,771,430 cal/hr

Esta cantidad de calor será absorbida por la carga total, la cual sufrirá un incremento de temperatura del orden de 23 F , por lo cual nos servirá para fijar cual debe ser la temperatura de entrada y de salida al reactor, sabiendo además que la temperatura promedio de reacción es de 50°C o de 122°F.

Según lo anterior

Temperatura de ingreso = 38°C ( 100°F )

Temperatura de salida = 61°C ( 142°F )

Por otro lado, puesto que la corriente de reciclo tendrá la temperatura de 61°C , ésta deberá

ser enfriada en E-1 a fin de mantener la temperatura de ingreso en 38 °C.

De acuerdo a los cálculos efectuados, la corriente de reciclaje será enfriada hasta 41 °C (105 °F) con agua de 15 °C (60 °F)

#### 5.5.2 Balance de masa y energía alrededor de la Columna de Destilación.

Para efectuar estos balances, se ha hecho uso del Programa de Simulación CHEMCAD versión 5.2, Software perteneciente a la División Técnica de Petróleos del Perú. (45).

Para su realización se han corrido 2 programas:

##### A. Programa 1 SHORT-CUT Distillation

Por este programa se obtienen los datos básicos necesarios para realizar una simulación más rigurosa.

Datos de ingreso:

Componentes: i-buteno  
                   Metanol (clave ligero)  
                   MTBE (clave pesado)

Opciones Termodinámicas: los cálculos de las constantes de equilibrio de hidrocarburos "k" y de la entalpía han sido realizados por el método de Peng-Robinson.

Recuperos de productos claves:

clave ligero: 0.83215

clave pesado: 0.22657

Tipo de Condensador : total

Datos de Salida ;

-----  
 Reflujo : 5.162

R/Rmin : 1.300

Número platos : 15.6

Minimo número de platos: 8.0

Plato de Alimentación: 6.9

Duty del condensador: -15,554 kBTU/hr

Duty del reboiler : 15,052 kBTU/hr

Además el programa desarrolla los flujos mási-  
 cos y molares ,asi como las condiciones termo-  
 dinámicas de equilibrio,para cada corriente  
 alrededor de la columna de destilación.

Estos datos no son presentados,puestos que los  
 definitivos serán obtenidos del siguiente menú  
 que es el COLM.

B. Programa 2 : COLM Rigorous Fractionation.

Este programa es empleado para modelar columnas  
 de destilación ,absorbedores y despojadores.

Cada columna puede soportar hasta 300 platos,5  
 corrientes de alimentación,producto de tope,de  
 fondo y 4 cortes laterales.

Con respecto al condensador se puede elegir del  
 tipo total,parcial o sin condensador.

Además el condensador es tratado como el primer  
 plato de la columna.

El rehervidor es tratado como el plato N .

Para mayores detalles respecto al empleo de

este programa recurrir a la ref.(45) .

Datos de ingreso

Componentes :i-buteno

Metanol (clave ligero)

MTBE (clave pesado)

Número de etapas:20

Plato de alimentación: 9

Condensador total y especificando la pureza del metanol en el tope ;fracción molar=0.3018

Se especifica la fracción molar del MTBE en el producto de fondo:0.9729.

Se especifica una caída de presión de 1.5 psi a través de la columna, de 2.0 psi de caída en el condensador y la presión de operación de la columna de 14.7 psi.

Flujos de carga:i-buteno 11.1 mol-lb/hr

Metanol 71.7 mol-lb/hr

MTBE 560 mol-lb/hr

Temperatura de carga: 140°F

Presión después de la PCV : 20 psi

Los cálculos termodinámicos se han realizado ("K" y entalpías) usando la opción Peng-Robinson.

Datos de Salida

Corriente 8 (fig.5.20)

Temperatura: 140°F

Presión: 20.0 psia

Fracción de vaporizado : 0.401E-02

Entalpia : 2,439.28 KBTU/hr

Peso molecular promedio: 81.33

Flujo total : 52,278.6 lb/hr o 642.8 mol-lb/hr

Flujos molares por componente (lb-mol/hr):

	VAPOR	LIQUIDO
i-buteno	0.224677	10.8753
Metanol	0.387308	71.3127
MTBE	1.968260	558.0320

Corriente 3 (fig.5.20)

-----

Temperatura: 102.165 F

Presión: 12.7 psia

Entalpia: 158.597 KBTU/hr

Peso molec.promedio: 69.41

Flujo total : 13,716.8 lb/hr o 197.618 mol-lb/hr

Flujos molares por componente (lb-mol/hr):

	Fracción Molar	Flujo molar
i-buteno	0.056174	11.1011
Metanol	0.301795	59.6401
MTBE	0.642031	126.8770

Corriente 13 (fig.5.20)

-----

Temperatura : 135.435 F

Presión : 16.2 psia

Entalpia: 1831.98 KBTU/hr

Peso molec.promedio: 86.6197

Flujo Total: 38,563.4 lb/hr o 445.203 mol-lb/hr

Flujos molares por componente (lb-mol/hr):

	Fraccion molar	Flujo Molar
i-buteno	0.7122E-09	0.3171E-06
Metanol	0.2710E-01	12.065
MTBE	0.97290	433.138

Otros resultados:

Duty del Condensador : -11,120.0 KBTU/hr

Duty del Rehervidor : 10,671.0 KBTU/hr

Diámetro columna: de 5.23 a 5.87 pies.

Mayor información respecto a los resultados de esta corrida puede leerse en el anexo 9.3 .

En la Tabla # 5.5 ,se puede leer un resumen de los flujos máxicos de todas las corrientes involucradas en el proceso.



Tabla # 5.5

Resumen de Condiciones Operativas

Corriente	i-buteno	Metanol Lb/hr	MTBE	TOTAL	Temperatura °F	Presión Psia	Diámetro Pulg.
1	24,302.5	---	---	24,302.5	68	73.5	3
2	---	14,260.9	---	14,260.9	68	14.7	2 1/2
3	622.8	1,910.9	11,183.1	13,716.8	102	235	2 1/2
4	24,925.3	16,171.8	11,183.1	52,280.2	68	235	4
5	3,113.6	11,486.3	246,792	261,391.9	142	235	8
6	28,038.9	27,658.1	257,975.1	313,672.1	108	228	8
7	622.8	2,297.3	49,358.4	52,278.5	138	195	4
8	622.8	2,297.3	49,358.4	52,278.5	124	20	4
9	2,680.5	8,224.7	48,132.6	59,037.8	102	12.7	4
10	2,057.7	6,313.8	36,950	45,321.5	102	14.7	4
11	---	1,167.1	114,435.5	115,602.6	135	16.2	6
12	---	780.5	76,258.5	77,039.0	135	50	6
13	---	386.6	38,176.8	38,563.4	135	50	4
14	---	---	---	130,554	60	14.7	6

\*La corriente 14 es agua de enfriamiento

\*El diámetro de tubería ha sido obtenido a partir de la fórmula de diámetro óptimo referencia (50).

\*La numeración de las corrientes esta de acuerdo a la fig.5.20

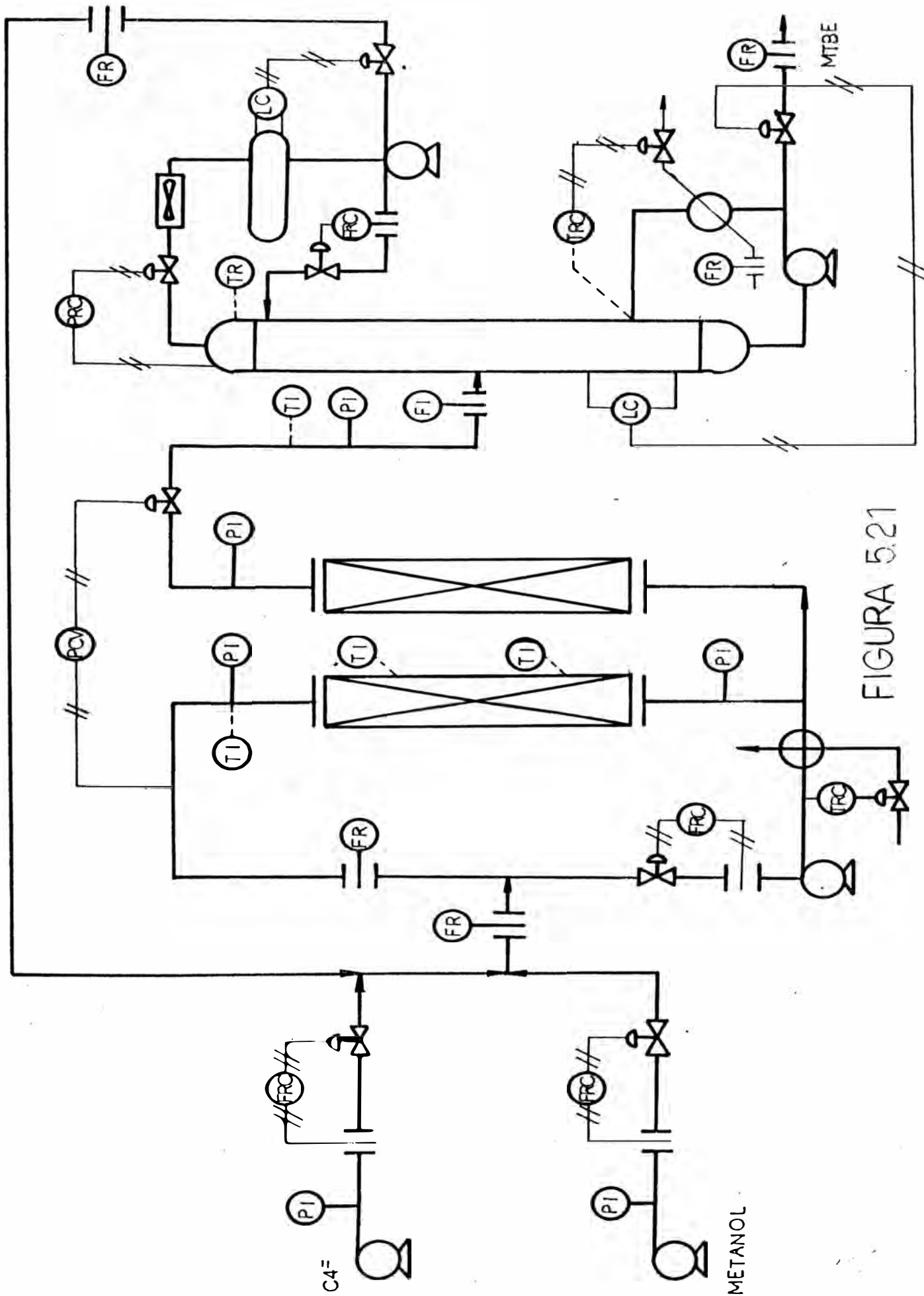


FIGURA 5.21

## 5.6 DISEÑO DE PLANTA. SELECCIÓN Y ESPECIFICACIÓN DE EQUIPOS.

La simbología usada para cada uno de los equipos está en relación con la figura # 5.20 .

## A . Equipos Rotativos.

-----  
Eficiencia motor-bomba asumida de 70 % .

Nombre	P-1	P-2	P-3
Servicio	i-buteno	metanol	reciclo
Tipo	c e n t r í f u g a		
Capacidad (GPM)	81	36	705
Temp.Trabajo ( F)	77	77	142
Pres.Succión (psia)	74	15	195
Pres.Descarga (psia)	235	235	235
Potencia (HP)	15	10	35

Nombre	P-4	P-5	P-6
Servicio	reflujo C-1	fondo C-1	agua
Tipo	c e n t r í f u g a		
Capacidad (GPM)	159	312	261
Temp.Trabajo ( F)	102	135	68
Pres.Succión (psia)	12.7	16.2	15
Pres.Descarga (psia)	235	50	115
Potencia (HP)	40	15	30

## B . Intercambiadores de Calor .

Nombre : E-1  
 Servicio : Enfriar reciclo del reactor  
 Tipo : 2-4 ( 1-2 en serie)

	CORAZA	TUBO
Fluido	Reciclo	agua
Flujo (Lb/hr)	261,392	130,554
Calor (BTU/hr)	5,222,610	5,222,610
Temp.Ing./salida ( F)	142/105	68/108
Coef. U servicio	127	127
Número pasos	1	2

Area total (ft2) : 616 por paquete

Número tubos : 196 por paquete

Longitud tubos (ft): 17 1/4

Diámetro tubo (pulg) : 3/4" DE ,pitch 1" triang.

Calibre (BWG) : 12

Caída de presión lado coraza : 10 psi

Nombre : E-2  
 Servicio : Rehervir reciclo fondos de C-1  
 Tipo : En " U "

	CORAZA	TUBO
Fluido	MTBE	vapor b.p.
Flujo (Lb/hr)	77,039	11,290
Calor (BTU/hr)	10,670,900	10,670,900
Temp.Ing./salida ( F)	135	235

Coef. U servicio	118	118
Número pasos	1	"U"

---

Area total (ft <sup>2</sup> )	:	788
Número tubos	:	188
Longitud tubos (ft)	:	16
Diámetro tubo (pulg)	:	1"DE, 1 1/4" pitch triang.
Calibre (BWG)	:	14

---

#### C . Reactor de Sintesis .

---

Nombre	:	R-1
Servicio	:	Sintesis del MTBE
Tipo	:	Lecho fijo

#### Condiciones Operativas .

---

Presión (psia)	:	228
Temp.Ing/salida (F)	:	100/142
Temp.promedio (F)	:	121
Veloc.Espacial(hr-1)	:	7.7
Caída presión (psi)	:	20

#### Especificaciones Mecánica.

---

Diámetro (ft)	:	5
Altura (ft)	:	8.2
Espesor (pulg)	:	1"
Material	:	SS 316

Peso (lb) : 5880

Flujos .

Carga del sistema (lb/hr) : 52,280.2

Carga total (lb/hr) : 313,672.1

Reciclo (lb/hr) : 261,391.9

Características de la Resina.

Tipo : catiónica fuertemente ácida

Estructura : estireno-divinilbenceno

Grupo funcional : SO<sub>3</sub>-H<sup>+</sup>

Area superficial: 45 mt<sup>2</sup>/gr

Porosidad : 32 %

Diám.promedio : 0.80 mm

Volumen : 4.60 mt<sup>3</sup>

D . Torre de Neutralización .

Nombre : N-1

Servicio : Neutralizar acidez del producto

Tipo : Lecho fijo

Condiciones Operativas.

Presión (psia) : 205

Temperatura (F) : 138

Veloc.Espacial (hr-1) : 10

Flujo (lb/hr) : 52,278.6

Caída presión(psi) : 2.9

**Especificaciones Mecánicas .**  
-----

Diámetro (ft) : 4.4  
Altura (ft) : 8.2  
Espesor (pulg) : 1"  
Material : SS 316  
Peso (lb) : 4974

**Características del Neutralizador.**  
-----

Tipo : óxido de magnesio o Hidrotalcita  
Volumen : 3.50 mt<sup>3</sup>  
Porosidad : 32 %  
Diám.promedio : 0.70 mm  
Capacidad neut. : > 1.0 m-mol/gr

**E . Columna de Destilación .**  
-----

Nombre : C-1

**Condiciones Operativas.**  
-----

Presión (psia) : 14.7  
Temperatura Tope (F) : 102  
Temperatura Fondo(F) : 135  
Plato alimentación : 9  
Razón de Reflujo : 3.30  
Pureza del MTBE (%p) : 99.0

**Especificaciones Mecánicas.**  
-----

Diámetro Tope (ft) : 5

Diámetro Fondo(ft) : 6  
 Altura (ft) : 46  
 Espesor (pulg) : 3/8"  
 Peso (lb) : 14,841  
 Material : acero al Carbono

Accesorios.

Número de platos : 18  
 Tipo de plato : válvula  
 Espaciamiento(pulg) : 24  
 Eficiencia (%) : 80

Flujos .

Carga (lb/hr) : 52,278.6  
 Tope (lb/hr) : 59,037.6  
 Reflujo Tope(lb/hr) : 45,321.5  
 Fondo (lb/hr) : 115,602.6  
 Reflujo Fondo(lb/hr) : 77,039.2

F . Ventilador .

Nombre : E-3  
 Servicio : Condensar vapores del tope de C-1  
 Tipo : 2 ventiladores de tiro forzado

Condiciones Operativas.

Temperatura aire (F) : 68  
 Temper. vapores (F) : 102



Duty (KBTU/hr) : 11,120  
 Coef.de Transf.calor : 4.2 btu/hr.ft.F  
 Flujo aire (lb/hr) : 2,725,000  
 Caída presión aire : 0.644 pulg.agua

#### Características Mecánicas.

---

Tipo de tubos : aleteados  
 Número de tubos : 670  
 Longitud tubos (ft) : 30  
 Número filas tubos : 4  
 Diámetro tubo (pulg) : 1" DE con 5/8" por 10  
 Espaciamiento tubos : 2 1/4" pitch triangular.  
 Area superficial(ft2) : 5,600  
 Area Total aleteada : 112,187 ft2  
 Potencia ventilador : 45 HP c/u  
 Diámetro ventilador : 16 ft  
 Eficiencia (%) : 70

#### G . Acumulador de Tope .

---

Nombre : D-1  
 Tipo : Horizontal

#### Características mecánicas.

---

Tiempo de residencia : 5 min.  
 Volumen (gal) : 795  
 Longitud (ft) : 11.6  
 Diámetro (ft) : 3.3

Espesor (pulg) : 1/4"  
 Peso (lb) : 1394  
 Material : acero al carbono

H . Tanques de Almacenamiento.

---

Se consideran 3 tanques en total, para el i-buteno de forma esférica, y para el metanol y el MTBE de forma cilíndricos y verticales.

Nombre	T-1	T-2	T-3
Producto	i-buteno	Metanol	MTBE
Forma	esférico	cilindrico	cilindrico
Techo	--	cónico	cónico
Capacidad(BBl)	15,000	30,000	30,000
Diámetro(ft)	54	65.5	65.5
Altura (ft)	60	50	50
Presión(psia)	74	15	15

---

Los Tanques están provistos de respiraderos(excepto el esférico), sistemas contra incendio, manholes, escaleras, postes e iluminación.

El Tanque de i-buteno está provisto de válvula de seguridad.

## 5.7 REQUERIMIENTO DE MANO DE OBRA, MATERIALES Y SERVICIOS.

### A. Mano de Obra.

Con respecto a la cantidad de operadores de Planta necesarios para su control se ha estimado en un número de 16, suponiendo 1 panelista, 1 asistente, 1 operador en el área de tanques y 1 laboratorista, los cuales cubrirían turnos rotativos de 8 horas.

Con respecto al personal administrativo, de mantenimiento así como los de seguridad y de enfermería, puede asumirse que, puesto la Planta formaría parte del complejo de la Refinería La Pampilla, el personal actual de labores de dicha refinería, podrá asumir las injerencias de la nueva planta, lo cual significa gran ahorro de personal.

### B. Materiales

Considerando que el volumen de producción es de 3565 BPD del éter, se requerirá:

Metanol            14,260.9 lb/hr

I-buteno:        24,302.5 lb/hr

### C. Servicios.

Se refiere a todo aquello relativo a los servicios industriales indispensables para la operación de la Planta.

Se aprovecharán los equipos e instalaciones existentes de la Refinería La Pampilla, como son el caldero que proporcionará el vapor, la electricidad, el combustible, el aire de instrumentos, el agua de enfria-

miento.

El requerimiento de dichos servicios es

Vapor de Baja presión : 11,290 lb/hr

Agua de enfriamiento : 261 GPM

Electricidad : 190 HP/hr

CAPITULO 6

ANALISIS ECONOMICO DEL PROYECTO

## 6.1 ESTUDIO DE FACTIBILIDAD.

### 6.1.1 Bases Económicas del Proyecto. (56,26)

#### A.Generalidades.

- \* Factor de servicio empleado 8,000 hr/año
- \* Los precios de las materias primas y del producto son al Primer Trimestre de 1986.
- \* El Capital de Trabajo es equivalente a 1 mes del Costo Total de Producción.

#### B.Costos de Materias Primas.

- \* Mezcla de Butanos 170 \$/TM
- \* Metanol 130 \$/TM
- \* MTBE : 285 \$/TM

#### C.Costos de Servicios.

- \* Electricidad @ 0.04 \$/Kwh
- \* Agua enfriamiento @ 0.05 \$/1000 gal.
- \* Vapor de Baja @ 6.60 \$/TM
- \* Combustible @ 3.00 \$/MM BTU

#### D.Costos Fijos.

- \* Labor Operativa :16 personas @ 300 \$/mes c/u.
- \* Gastos Grales. 150% de labor operativa
- \* Mantenimiento,Seguros e Impuestos :5% del Capital de Inversión.
- \* Depreciación lineal y a 10 años.

### 6.1.2 Costos de Adquisición de Equipos.

A continuación se presentan los costos de adquisición de los equipos involucrados en la Unidad de Síntesis del MTBE.

Estos costos tienen como año base 1979 y han sido obtenidos del Texto de Peters (50), los cuales han sido indexados al segundo trimestre de 1988, aplicando los índices de Marshall. (49)

En el anexo 9.4 se muestra como se determinaron los costos.

Indice para 1979 : 599.4

Indice para 1988 : 846.7

#### A . Equipos Rotativos .

Equipo	Referencia	Costo
P1/1A	(a)	\$ 12,400
P2/2A	(a)	\$ 10,000
P3/3A	(a)	\$ 28,000
P4/4A	(a)	\$ 14,400
P5/5A	(a)	\$ 11,200
P6/6A	(a)	\$ 13,000
TOTAL		\$ 89,000

#### B . Reactor de Síntesis.

Equipo	Referencia	costo
R-1	(b)	\$142,800
Resina	(c)	\$ 36,200
TOTAL		\$179,000

## C. Torre de Neutralización.

Equipo	Referencia	costo
N-1	(b)	\$127,900
Neutralizante	(c)	\$ 4,500
TOTAL		\$132,400

## D . Torre de Destilación.

Equipo	Referencia	costo
Carcaza	(b)	\$ 40,000
Platos (#18)	(d)	\$ 19,000
Escaleras y Plataformas	(e)	\$ 2,200
Manholes (#6)	(f)	\$ 12,200
TOTAL		\$ 73,400

## E . Intercambiadores de Calor.

Equipo	Referencia	costo
E-1	(g)	\$ 42,000
E-2	(h)	\$ 16,900
E-3	(i)	\$170,000
TOTAL		\$228,900

## F . Otros Equipos .

Equipo	Referencia	costo
D-1	(b)	\$ 8,400
T-1	(j)	----



T-2	(k)	\$169,500
T-3	(k)	\$169,500
-----		
TOTAL		\$347,400
-----		

COSTO TOTAL ADQUISICION DE EQUIPOS = \$ 1,050,100

Las notas siguientes corresponden a la ref. (50).

(a) Fig.13.41

(b) Pag.574 ,Tabla 6  
 costo de recipientes:  $50 * (\text{peso})^{(-0.34)}$  \$/lb  
 base acero al carbono

corrección por presión: x 2  
 corrección por material: x 3.3

(c) Pag.771, Fig.8

(d) Fig. 15.26

(e) Tabla 9

(f) Fig. 15.25

(g) Fig. 14.15 , 14.22 , 14.24

(h) Fig. 14.16

(i) Fig. 14.18

(j) Su costo ya está incluido en el costo de la  
 Unidad de Pretratamiento.

(k) Fig.13.60

### 6.1.3 Cálculo del Costo Total de Producción.

Para efectuar su cálculo,debemos determinar los  
 costos involucrados de materias primas,servi-  
 cios industriales,mantenimiento,seguros,impues-  
 tos,labor operativa,gastos generales y depre-  
 ciación.

A. Costos de materias primas.

-----

\* Mezcla de Butanos : se requiere 24,302.5 lb/hr a razón de 170 \$/TM .

Total : \$ 15,005,300 al año.

\* Metanol : se requiere 14,260.9 lb/hr a razón de 130 \$/TM .

Total : \$6,733,400 al año.

B. Costos de servicios.

-----

\* Vapor de baja presión : se requiere 11,290 lb/hr a razón de 6.60 \$/TM .

Total : \$ 270,635 al año.

\* Agua de enfriamiento : se requiere 261 GPM a razón de 0.05 \$/1000 gal.

Total : \$ 6,265 al año.

\* Electricidad : se requiere consumir 190 HP/hr a razón de 0.04 \$/Kwh.

Total : \$ 45,360 al año.

En este rubro ,el costo de servicio será afectado por un factor de seguridad del 25 %.

C. Mantenimiento, Seguros e impuestos.

-----

De acuerdo a las bases económicas, equivale al 5% del capital fijo de inversión.

Total : \$4,850,000 al año.

D. Labor y Gastos Generales.

-----

De acuerdo a las bases económicas, este rubro

representa aproximadamente \$ 150,000 al año.

E. Depreciación.

-----  
 Equivale anualmente al 10% del capital fijo de inversión ,esto es \$ 9,790,000 .

Según todo lo anterior podemos resumir así:

COSTO TOTAL DE PRODUCCION

Materias Primas	\$21,740,000
Servicios	400,000
Labor y Gastos Grales.	150,000
Manten./Seguros/impuestos	4,850,000
Depreciación	9,790,000
	-----
TOTAL	\$36,930,000

Siendo la producción anual de MTBE de 140,060 TM el costo unitario será de 263.7 \$/TM ,frente a un precio internacional de 285 \$/TM ,lo cual representa un ahorro de 21.3 \$/TM de MTBE ,en caso se quiera importar tal producto.

6.1.4 Cálculo del Capital de Inversión.

El cálculo del Capital de inversión supone a su vez que se realizen 4 cálculos previos, los cuales son para nuestro caso:

\* Determinación de los costos directos involucrados en la Unidad de MTBE.

\* Determinación de los costos indirectos involucrados en la Unidad de MTBE.

\* Determinación del costo de la Planta de Pre - tratamiento de Isomerización/Deshidrogenación.

\* Determinación del capital de trabajo.

A . Determinación de Costos Directos.

Para su cálculo emplearemos el "Método de los Factores basado en el costo de equipos" (50) .

Detalle	factor	costo
Costo de Equipos	100	\$ 1,050,000
Instalación	47	\$ 493,547
Instrum./Control	18	\$ 189,018
Tuberías	66	\$ 693,066
Servicios	18	\$ 189,018
Mejora Terreno	10	\$ 105,010
Facilidades	70	\$ 735,070
	<b>TOTAL</b>	<b>\$ 3,570,340</b>

B. Determinación de Costos Indirectos.

Son todos aquellos costos en que se incurren y que no tienen relación directa con el proceso.

Detalle	factor	costo
Superv./Ingenieria	33	\$ 346,533
Construcción	41	\$ 430,541
Honorario Contratista	20.7	\$ 217,371
Eventualidades	41.4	\$ 434,741
TOTAL		\$1,429,186

C . Determinación del Costo de la Planta de Isomerización y Deshidrogenación.

Se ha estimado que para un conjunto productivo compuesto de unidades de isomerización, deshidrogenación y síntesis de MTBE, el costo de inversión asciende a un valor de \$110,000,000 para un volumen de producción de 11,700 BPD. (56)

Además sabemos que el costo de la Unidad de MTBE es bastante baja comparada al costo de la unidades de pretratamiento.

Así, considerando que el costo de la unidad de síntesis representa aproximadamente el 11% del costo total (30) ,llegamos a:

Costo Unidad Pretratamiento (11700 BPD) =  
\$ 97,900,000

Para nuestro caso que el volumen de producción asciende a 3565 BPD, el costo aproximado será:

Costo =  $97,900,000 * (3565/11700)^{0.6} =$   
\$ 47,900,000

De todo lo anterior, el capital fijo de inversión viene dado por la suma de los costos directos, indirectos y de la unidad de pretratamiento:

Capital fijo de inversión = \$ 52,900,000  
(USA)

Para calcular el Capital fijo de Inversión en nuestro país, debemos afectar el costo fijo de inversión antes calculado y que es el costo en Estados Unidos, por un factor que es obtenido de acuerdo a las tasas impositivas que se presentan en el Arancel de Aduanas del Perú (22).

En él, se indican los impuestos de ley, dependiendo del tipo de maquinaria o equipo industrial.

Para el caso que nos concierne, las tasas impositivas globales fluctúan entre un 80 a 90%.

De acuerdo a lo anterior, se empleará el factor de 1.85, por el cual se obtendrá el Capital Fijo de Inversión en nuestro país.

Capital Fijo de Inversión = \$ 97,900,000. (PERU)

D. Determinación del Capital de Trabajo.

De acuerdo a las bases económicas del proyecto, el capital de trabajo será equivalente a un mes del costo total de producción anual.

Del acápite 6.1.3 ,se ha obtenido que

Costo Total Producción    \$ 36,930,000

Por lo que

Capital de Trabajo    \$ 3,077,000

## ECONOMIA DE PRODUCCION DEL MTBE

Tamaño de Planta: 3565 BPD (140,060 TM/año)

Fuente de i-buteno : Gas natural

### INVERSION

Unidades de Proceso	MM \$
Unidades Isom/Desh.	47.90
Unidad MTBE (*)	5.00
Capital Fijo Inversión (USA)	52.90
Capital Fijo Inversión (PERU)	97.90
Capital de Trabajo	3.08
Inversión Total	100.98

### COSTO TOTAL DE PRODUCCION

Mezcla de Butanos	15.00
Metanol	6.74
Servicios Industriales	0.40
Mantenim/Seguro/Impuestos	4.85
Labor y Gastos grales.	0.15
Costo de Producción	27.14
Costo \$/TM MTBE (antes depreciación)	193.7
Depreciación	9.79
Costo Total de Producción	36.93
Costo \$/TM de MTBE	263.7

(\*) incluye offsites.



## 6.2 ANALISIS DE RENTABILIDAD ECONOMICA .

El análisis de rentabilidad económica de un proyecto tiene por finalidad determinar cuan provechoso es, vale decir si es atractivo económicamente llevarlo a cabo.

Para tal fin, se deben fijar las bases y el método de análisis del proyecto.

Para nuestro caso, se empleará el método del Valor Actual Neto (VAN) y de la Tasa Interna de Retorno (TIR) para la evaluación respectiva.

La base de análisis es la siguiente:

Precio Internacional MTBE	285 \$/TM
Costo Producción del MTBE	193.7 \$/TM
Tasa de interés anual	11 %
Tasa Impositiva	35 %
Horizonte	10 años
Valor de Rescate	cero
Capacidad Planta	3565 BPD (140,060 TM/a)
Costo Total Inversión	100.98 MM\$
Costo Fijo de Inversión	97.9 MM\$
Depreciación	9.79 MM\$/a

Aplicando la base anteriormente presentada a nuestro proyecto, se obtiene que el Valor Actual Neto es negativo en 31.41 MM\$ al término del horizonte y que el

TIR es aproximadamente 3 % ,valor por debajo de la tasa de interés aplicada.

Lo anterior conduce a afirmar que el proyecto es desfavorable económicamente, debido básicamente al Costo de Inversión total, que es bastante elevado, el cual a su vez es consecuencia directa de lo elevado de los aranceles.

A pesar de lo contundente de lo anterior, se puede proponer un escenario en el cual se vislumbre lo siguiente:

\* La capacidad de diseño de la Planta sea de 4310 BPD, con un rendimiento de la siguiente manera:

1er año	3565 BPD
2o año	3640 BPD
3er año	3740 BPD
4o año	3740 BPD
5o año y en adelante	4310 BPD

\* Reducción de las tasas arancelarias del 85% al 10%. La reducción de los derechos arancelarios es viable si tomamos como precedente que para la Industria Pesquera ocurre tal ventaja.

Sin embargo, hay gastos que no pueden eludirse como son los de transporte o flete marítimo y seguros, entre otros; estos gastos representan alrededor de 10% sobre el costo fijo de inversión.

De lo anterior se deduce que el Costo de Inversión

Fijo para este caso propuesto asciende a 65.23MM\$, el Costo Total de Inversión a 68.85 MM\$ y la depreciación anual a 6.52 MM\$.

Con las anteriores consideraciones, por el análisis de rentabilidad se obtiene que el Valor Actual Neto para el Proyecto propuesto se hace "cero" y el TIR en 11%. Esto significa, que al término del horizonte de Evaluación, se recupera el equivalente al Costo Total de Inversión.

Desde este punto de vista, el proyecto puede ser rechazado o aceptado, dependiendo de factores externos como podrían ser cuestiones políticas, técnicas sociales o ambientales.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES

1. Es innegable la importancia que va adquiriendo a nivel internacional, el empleo del MTBE como componente clave en la preparación de gasolinas de automoción, imponiéndose sobre otros compuestos y procesos alternativos, debido principalmente a sus excelentes propiedades, sobresaliendo su calidad de antidetonancia, la sencillez del Proceso de Obtención y la facilidad de implementar las Plantas Productivas y sobretodo por satisfacer las rigurosas exigencias de Políticas ambientales impuestas en la mayoría de países industrializados, a fin de reducir el empleo de compuestos organometálicos como el Plomo Tetraetilico, que son agentes de contaminación atmosférica.

Con el fin de apreciar la relevancia adquirida por este éter, a nivel mundial se estima que la capacidad de producción anual está bordeando los 6.6 millones de TM; sin embargo, esta cantidad resulta insuficiente como para cubrir la demanda potencial de alrededor de 20.0 millones de TM al año.

En nuestro país, la demanda potencial del éter para cubrir la cuota de 10 % vol. en la mezcla, asciende teóricamente a aproximadamente 160,000 TM/a, valor que seguirá una tendencia creciente a través de los años.

Esta cuota de MTBE no podría reemplazar totalmente al TEL sino que reduciría su consumo hasta un 60 % en peso, según investigaciones realizadas. Ref. (36).

Esto último habría que comprobarlo experimentalmente en nuestros laboratorios.

2. El Proyecto para producir 140,060 TM/a de MTBE en nuestro país (obteniendo el i-buteno del Gas Natural) luego de realizado el análisis económico, resulta totalmente desventajoso, debido al alto valor del Costo de Inversión Total, el cual a su vez es consecuencia directa de la política arancelaria que regula las tasas impositivas a los artículos de importación en nuestro país, que para nuestro caso, grava globalmente en aproximadamente un 85 % sobre el Costo de Inversión Total en U.S.A.

Sin embargo se ha propuesto el caso de producción creciente de MTBE desde 3565 BPD hasta 4310 BPD, con una capacidad instalada de 4310 BPD, producción que depende de la capacidad de recuperación proyectada de Gas Natural.

Además, se ha considerado una reducción de las tasas arancelarias del 85% al 10%, por exoneración de impuestos (ad valorem, sobretasa, IGV, selectivo al consumo, sobre flete marítimo etc.).

Desde este punto de vista, el Proyecto recupera el Costo de Inversión Total al término de 10 años (horizonte del proyecto; V.A.N=0), lo cual significa que puede ser aceptado o rechazado, dependiendo de consideraciones políticas,

técnicas, sociales e incluso ambientales.

Cabe resaltar, que en nuestro país no existe aún un estudio sobre la incidencia del plomo tetraetilico en la contaminación ambiental de las ciudades y especialmente Lima, de tal manera que en caso de comprobarse niveles de toxicidad, se haga urgente e imperativa la reducción del consumo de TEL en las gasolinas, en favor de otros compuestos elevadores de octanaje, como el MTBE.

Según los datos de 1987, en ese año se consumieron 1628 TM de TEL antidetonante, lo cual contiene 640 TM de Plomo puro, cantidad que fue expulsada al ambiente por los automóviles y demás vehículos.

## RECOMENDACIONES

1. Es necesario que se lleven a cabo estudios serios sobre los efectos del empleo del Plomo Tetraetilico, en el ambiente y la población, a fin de que se puedan emitir leyes para la regulación del uso de este compuesto o cualquier otro nocivo para la salud.

Es conocido que la mayoría de los países europeos, Japón y los Estados Unidos, vienen reduciendo el empleo de TEL desde varios años atrás, hasta llegar en un plazo cercano, a su total eliminación como componente elevador de octanaje en las gasolinas, por haberse comprobado el efecto negativo en la naturaleza y la población.

Desde este punto de vista, sería conveniente que Petróleos del Perú en coordinación con el Consejo Nacional de Protección del Medio Ambiente para la Salud y del Instituto de Salud Ocupacional lleven a cabo la realización del estudio de incidencia negativa del TEL, a fin de que se restrinja su uso en favor de otros compuestos orgánicos (como el MTBE) o de lo contrario se opte por implementar Procesos Industriales para la obtención de gasolinas de alto octanaje.

2. Dependiendo del progreso del Proyecto de explotación del Gas Natural y de Condensados del Lote 42, y de los



niveles de producción de estos últimos (lo cual incide en la obtención del i-buteno a partir de butanos), sería conveniente si es que lo amerita, optar por una Planta de Producción de MTBE de 250.0 mil TM/a , capacidad mínima recomendable para hacer rentable un proyecto de esta naturaleza, (1).

CAPITULO 8

BIBLIOGRAFIA

- (1) Snamprogetti S.p.A "Snamprogetti Activity in Exploiting C4 streams".  
San Donato Milanese, Milán-Italia, Mayo 1984.
- (2) Floris, T.; Scarpetti, M.: MTBE: A Technology for a crisis".  
Snamprogetti, San Donato Milanese, Italia.  
Presented at the Methanol Conference, Dec. 1981  
Vista International Hotel, New York.
- (3) Levenpiel, O. "Ingeniería de las Reacciones Químicas". Edit. Reverte 1975
- (4) Lyman, W. ; Rechl, W. ; Rosenblatt, D. ; "Handbook of Chemical Property Estimation Method" McGraw-Hill
- (5) Smith, J.; Van Ness, H.; "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"  
Edit. McGraw-Hill
- (6) Perry, J.; "Manual del Ingeniero Químico".  
Edit. UTEHA . Traducción de la tercera edición.  
Tomo I, II, III
- (7) Hougen, O.; Watson, K.; Ragatz, R.; "Principios de los Procesos Químicos".  
Tomo I: Balances de Materia y Energía.  
Edit. Reverte 1974
- (8) Himmelblau, D.; "Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería Química".  
Edit. Continental. 1974. 2 edición.
- (9) ARCO Chemical Company, "MTBE: Octane Enhancer".  
Division of Atlantic Richfield Co. 1985.  
Boletín Técnico Informativo.
- (10) Estudio PETROPERU. "Pronóstico Volumétrico de largo alcance 1989-1997".  
Informe PSPI-008-88. Marzo 1988.
- (11) Reid, R.; Prausnitz, J.; Sherwood, T.; "The Properties of gases and liquids"  
McGraw-Hill. 3a. Ed.
- (12) Noyes Data Corporation; "Chemical Additives for Fuels" Developments since 1978.  
Edited by M.T. Gilles  
Park Ridge, N. Jersey USA, 1982

- (13) Boletín Informativo PETROPERU, "Energía para el Futuro: Gas Natural"  
Departamento de Relaciones Públicas. Feb. 1988
- (14) Takezono, T.; Fujiwara, Y.; "Method for Producing Methyl tert-Butyl ether for fuel composition containing the same".  
United States Patent. # 4,256,465. March 17, 1981  
Nippon Oil Co. Ltd. Tokyo, Japan.
- (15) Takezono, T.; Fujiwara, Y.; "Method for Producing Methyl tert-Butyl ether for fuel composition containing the same".  
United States Patent. # 4,182,913. Jan. 8, 1980  
Nippon Oil Co. Ltd. Tokyo, Japan.
- (16) Memorando Interno PETROPERU. # DSGN-010-87  
De: Proyecto Desarrollo Gas Natural  
A: Gerencia Función Producción Industrial  
Asunto: Condensados del Gas Natural-Lote 42  
San Isidro, Feb. 1987
- (17) Pecci, G.; Floris, T.; "Ethers ups antiknock of gasoline"  
Snamprogetti, San Donato. Italia.  
Hydrocarbon Processing. Dec. 1977.
- (18) "Methyl tert-butyl ether (MTB)"  
Hydrocarbon Processing. Nov. 1977.
- (19) Prezelj, M.; "Pool Octanes via Oxigenates"  
Hydrocarbon Processing. Sept. 1987.
- (20) Lopez de Miguel, Francisco "Las Gasolinas de Automoción".  
Ingeniería Química. Junio 1978.
- (21) Miranda, M. "Pure Isobutylene from C4 mix"  
Hydrocarbon Processing. Aug. 1987.
- (22) Arancel de Aduanas del Perú (sistema armonizado)  
Ed. 1988. Edición no oficial 1988.  
Palma Ed. S.R.L
- (23) "LNG World Overview"  
Hydrocarbon Processing. March 1987.
- (24) Pierce, V.; Logwinuk, A.; "Which route to more octane?"  
Hydrocarbon Processing. Sept. 1985.
- (25) BUTAMER. Gas Processing Handbook.  
Hydrocarbon Processing. April 1986.

- (26) Weiszman, J. ; D'auria, J. ; McWilliams, F. ; Hibbs, F.  
"Pick your option for higher octane"  
Hydrocarbon processing. June 1986.
- (27) Gas Processing HandBook  
Hydrocarbon Processing. April 1984.
- (28) Iscar, F.; "Metil tert-butil éter"  
Ingenieria Química. Oct. 1984.
- (29) Tejero, J.; Cuniel, F.; Costa, J.; "MTBE: aditivo elevador del número de octano de las gasolinas y medio de aprovechar la fracción C4 del Petróleo".  
Ingenieria Química. Oct. 1983.
- (30) Viglietto, A.; "An Analysis of Profitability for Petrochemical Products manufacture: the MTBE case "  
Snamprogetti, S.p.A. Italia. Nov. 1980.
- (31) Floris, T.; Pecci, G.; Oriani, G.; "Snamprogetti/ANIC MTBE Process benefits unleaded gasoline refiners" Presented at the 1979 NPRA Annual Meeting. March, 1979. Texas. USA.
- (32) Ancillotti, F.; Massi-Mauri, M.; Pescarollo, E.; Romagnoni, L.; "Mechanisms in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion exchange resins".  
Journal of Molecular Catalysis. 4 (1978).
- (33) Ancillotti, F.; Massi-Mauri, M.; Pescarollo, M.; "Ion exchange resin catalyzed addition of alcohols to olefins".  
Journal of Catalysis 46 (1977).
- (34) Garibaldi, P.; Pecci, G.; Vicenzetto, F.; Razzi, S.; "Methanol and ethanol as raw materials for the synthesis of high octane components"  
International Symposium on alcohol fuel technology. Wolfburg, Nov. 1977.
- (35) "A Snamprogetti Octanes booster: MTBE"  
Boletín Informativo. Snam.
- (36) Prescott, J. "U.S. Oil Refiners gird for lead-in-gasoline cuts".  
Chemical Engineering, January 21, 1977
- (37) Ancillotti, F.; Pescarollo, E.; "Fuel blends create solubility problems"  
Hydrocarbon Processing. Nov. 1977.

- (38) "Octane boosters compete for gasoline pool"  
Chemical Engineering, Oct. 23, 1978.
- (39) Unzelman, G.; Michalski, G.; "Octane improvement economics--Antiknock and alternatives"  
Presented at the 1979 NPRA annual meeting.
- (40) Gmehling, J.; Onken, U. et al.; "Vapor-Liquid equilibrium data-collection" Aqueous-Organics systems.  
DECHEMA. 1982.  
Chemistry Data Series. Vol. I.
- (41) Smith, J.; Van Ness, H.; "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics"  
Edit. McGraw-Hill. 4a edic.
- (42) Horsley, Lee.; Azeotropic Data III "Advances in Chemistry Series 116.  
American Chem. Soc., 1973.
- (43) "Proceso para la Preparación del Metil-ter-butil éter".  
Patente depositada por: Chemische Werke Huls con número PI 7704322 y en fecha Jul, 1977.  
Copia de la Patente suministrada por COPENE/CE-DEN  
Petroquímica do Nordeste S.A Brasil.
- (44) HPI Construction Boxscore.  
Hydrocarbon Processing. Oct. 1987
- (45) CHEMCAD. Process Similation and 2D CAD.  
COADE Engineering Software for the PC.  
Version 5.2 .USER GUIDE & SOFTWARE.
- (46) Boletín técnico de la ETHYL Co.  
Products and Properties information Ethyl Co.
- (47) 1986 Refining Process Handbook.  
Hydrocarbon Processing. Sept. 1986
- (48) 1984 Refining Process Handbook.  
Hydrocarbon Processing. Sep. 1984.
- (49) Chemical Engineering .Vol 95, #10. Jul 1988.
- (50) Peters & Timmerhaus "Plant Design and Economics for Chemical Engineers"  
3a. edición. 1979. Mc Graw-Hill
- (51) Estudio PETROPERU. "Evaluación de operaciones y Estadística de Producción Industrial".  
Estudios de los años 1985, 86 y 87.

- (52) Stocker, S.; Seager, S.; "Química Industrial: contaminación del aire y agua".  
Ed. Blume Ecología. Barcelona 1981.
- (53) Informe Anual a la Dirección Gral. de Hidrocarburos. 1985.  
Costo y Consumo de TEL en Refinerías de PETROPERU.
- (54) Pitochelli, A.; "Ion exchange catalysis and matrix effects". Fluid Process Chemicals.  
Rohm & Haas. Publicación Junio 1980.
- (55) Amberlite Ion exchange resins.  
Summary Chart of typical properties and application. Boletín Técnico. Julio 1983  
Fluid Process Chemicals and Apparatus.
- (56) Andre, R.; Clark, R.; "Butane-derived MTBE can fill the Octane GAP". Boletín Técnico.  
Air Products and Chemical. 1986.
- (57) Presentation of IFP/CR & L MTBE process.  
Institut Francais du Petrole.  
Industrial direction. Jan. 1985.
- (58) Refining Process Handbook.  
Hydrocarbon Processing September 1984
- (59) A. Soler Andres, D. Gomez Perez, J. Saez Mercader  
"Síntesis del Metanol"  
Ingeniería Química. Abril 1984 pág. 143 ss.
- (60) Donal Q. Kern "Procesos de Transferencia de Calor". Ed. CECSA. 15 Ed. 1981.

CAPITULO 9

A N E X O S



## 9.1 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS PUROS.

Todos los valores de las propiedades ,asi como de los coeficientes de las ecuaciones,que posteriormente serán presentados,para el caso del Metanol y del Iso - butileno han sido obtenidos del banco de datos del programa CHEMCAD (45) y comparados con los datos obtenidos de la literatura (4,6,7,8).

Para el caso del MTBE,a excepción del peso molecular, de la gravedad específica ,de la Temperatura normal de ebullición y de la Entalpía de vaporización @ 25 C que fueron tomados de la referencia (1),y los valores de los coef.de la ecuación de Antoine que fueron obtenidos de la referencia (40);el resto de variables fueron calculadas según los métodos presentados en la referencia (11).

Relación de Ecuaciones.

\* Ecuación del volumen molar del líquido.

$$V = (\text{const.}) * (5.7 + 3 * Tr) \quad Tr = \text{temper. reducida}$$

\* Ecuación de Capacidad Calorífica del gas ideal.

$$C_p = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^4 + F * T^5$$

T en Kelvin , Cp en cal/molg-K

\* Ecuación de Tensión Superficial

$$S = A * (1 - Tr)^B \quad S \text{ en Nw/mt.}$$

\* Ecuación de Antoine

$$\ln(P \text{ sat}) = A - B/(T + C) \quad P \text{ en mmHg, } T \text{ en Kelvin}$$

\* Ecuación de Viscosidad del líquido

$$\log(n) = A * (1/T - 1/B) \quad n \text{ en centipoise, } T \text{ en Kelvin.}$$

\* Ecuación de Capacidad calorífica de líquido

$$C_p = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^4$$

donde  $C_p$  en J/Kmol-K , T en Kelvin

\* Ecuación del Calor de Vaporización

$$H_v = A * (1 - T_r)^{(B + C * T_r + D * T_r^2)}$$

donde  $H_v$  en J/Kmol.

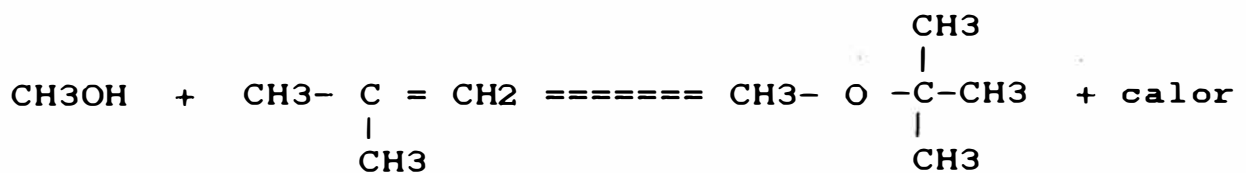
PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS Puros

Propiedad	Metil t-butil eter	Metanol	Isobutileno
Peso Molecular	88.14	32.04	56.10
Temperatura Critica(K)	499.1	512.58	417.9
Presion Critica(atm)	33.67	79.90	39.47
Volumen Critico(cc/molq)	321.0	117.8	238.88
Temperatura Ebullicion(K)	328.3	337.8	266.3
Constante Volumen Molar	15.38	5.463	12.17
Entalpia Vaporiz.(cal/molq)	6770	8426	5286
Entalpia Formac.(Kcal/molq)	-66.88	-48.08	-4.04
Entalpia Gibbs(Kcal/molq)	-30.00	-38.84	13.88
Coef.ecuac.Capac.Cal.(gas)			
A	-0.5498	5.052	7.950
B	13.017E-02	1.694E-02	4.9668E-02
C	-0.7162E-04	0.6179E-05	0.2388E-03
D	0.553E-07	-0.6811E-08	-0.4739E-06
E	0.0000	0.0000	0.3578E-09
F	0.0000	0.0000	-.9978E-13
Factor acentrico	0.250	0.5656	0.1893
Coef.ecuac.Tension Sup.			
A	0.06851	0.4327E-01	0.5544E-01
B	1.3766	0.7676	1.2453
Coef.Ecuac.Antoine			
A	16.418	18.5097	15.9255
B	2193.72	3593.39	2196.49
C	-30.633	-35.225	-29.863
Coef.ecuac.viscosidad Liq.			
A	403.755	555.3	0.0000
B	217.135	260.64	0.0000
Momento dipolar(debye)	1.30	1.70	0.50
Facto polar de Stiel	-0.01575	0.037	0.0000
Densidad API	59.6	47.2	104.2
Gravedad Especifica	0.7405	0.792	0.600
Coef.ec.Capac.cal.(liq.)			
A	-1.4186E 05	0.1076E+06	0.1793E+06
B	2.6307E 03	-0.3806E+03	-0.1467E+04
C	-7.5533	0.9790	0.1032E+02
D	8.2065E-03	0.0000	-3008E-01
E	0.0000	0.0000	0.3395E-04
Coef.ec.Calor Vaporizacion			
A	4.26E 07	0.397E+08	0.3295E+08
B	0.380	-0.2790	0.389
C	0.0000	0.508	0.0000
D	0.0000	0.084	0.0000

## 9.2 ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA REACCION. (1)

En adelante se tratará de justificar por qué la temperatura de reacción debe ser baja y por qué la presión de reacción debe ser tal que mantenga en fase líquida a los reactantes.

Sabemos que la reacción de síntesis del MTBE es como sigue:



Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, el equilibrio se ve favorecido hacia la formación de MTBE (alta conversión) especialmente a temperaturas bajas.

Además, de acuerdo a la ecuación de Vant Hoff, la constante de equilibrio será afectada negativamente en caso se opere a temperaturas altas:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = (\Delta H_o) / RT^2$$

Es por lo tanto conveniente operar a la temperatura más baja posible, tal que la cinética permita alcanzar el equilibrio deseado. Esta temperatura mínima incidirá grandemente en la efectividad y vida del catalizador.

Por otro lado con respecto al análisis de la presión, debemos estudiar el equilibrio termodinámico de la

reacción como si se llevara a cabo en fase gaseosa y luego en fase líquida.

Los términos de la constante de equilibrio termodinámico tanto en fase gaseosa como líquida, vienen expresados así:

$$K_g = \frac{Y_{mtbe}}{Y_{isob} * Y_{met}} * \frac{\varphi_{mtbe}}{\varphi_{isob} * \varphi_{met}} * \frac{1}{P}$$

o lo que es lo mismo:

$$K_g = K_p * K_\varphi$$

Para la fase líquida:

$$K_l = \frac{X_{mtbe}}{X_{isob} * X_{met}} * \frac{\gamma_{mtbe}}{\gamma_{isob} * \gamma_{met}}$$

o lo que es lo mismo:

$$K_l = K_x * K_\gamma$$

donde, X, Y fracciones molares en fase líquida y gas

$\varphi$  coeficiente de fugacidad

$\gamma$  coeficiente de actividad

Si además sabemos que:

$$Y_i * P_t = X_i * P_{vi} \quad (5)$$

donde,  $P_t$  es la presión total y  $P_{vi}$  la presión de vapor del componente i.

Se obtiene la siguiente relación:

$$K_g = K_l * \frac{P_{vmtbe}}{P_{visob} * P_{vmet}}$$

Puesto que la presión de vapor del isobuteno es mayor que la del MTBE o la del metanol, a cualquier temperatura, se puede concluir que:

$$K_g < K_l$$

De lo visto, se desprende que es conveniente operar a la presión suficiente de tal manera de que la reacción de síntesis del MTBE proceda en fase líquida. Por otro lado, se ha encontrado que los valores experimentales de  $K_x$  difieren fuertemente del  $K_l$  calculado a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\ln K = -\Delta G_o / RT$$

Esto significa que el valor de  $K_\gamma$  es bastante diferente a la unidad; esta característica de no idealidad se debe sustancialmente al coeficiente de actividad del metanol, mientras que el del i-buteno y del MTBE son cercanos a la unidad.

El coeficiente de actividad del metanol se incrementa conforme se reduce su concentración. Esto significa que  $K_\gamma$  disminuye y  $K_x$  crece con la dilución.

Cuando una reacción envuelve una reducción del número de moléculas, la conversión de equilibrio de los reactivos disminuye con su dilución.

### 9.3 SIMULACION DE LA COLUMNA DE DESTILACION.

En este acápite se presenta la copia del resultado de la simulación realizada por el CHEMCAD versión 5.2 alrededor de la columna de destilación C-1.

#### Contenido

A. Generalidades incluye la topología del proceso el número e identificación de los componentes así como las opciones termodinámicas seleccionadas.

B. Resumen del fraccionamiento se reportan el número de platos, el tipo de condensador y rehervidor, los recuperos de los componentes claves, los duties y las caídas de presión.

C. Reporte: en él se presenta el balance másico las condiciones termodinámicas de cada corriente y las propiedades fisico-químicas de los fluidos.

D. Flujos, condiciones de operación, duties, y dimensionamiento por cada plato.

Se presentan estos datos alrededor de la columna y posteriormente se acompaña un reporte detallado de las propiedades de las fases líquida y vapor en equilibrio en cada plato.

Por último, se acompaña el reporte del diseño de cada plato y los flujos involucrados en cada etapa.

PCAD: Chemical Engineering Simulation System  
Copyright, COADE / McGraw-Hill, 1985  
Rights Reserved.

TOPOLOGY

Stream Numbers

1 -2 0  
2 -3 -4

Connections

Equipment	From	To
1	1	1
1	2	2
2	0	0
2	0	0

INSTRUMENTS . . . . . 3

numbers . . . . . 27, 117, 1000

*i-nitro Met nro*

THERMODYNAMICS

value option: Peng-Robinson  
enthalpy option: Peng-Robinson

MISCELLANEOUS

Convergence Tolerances	Error
Flow rates	.00100000
Vapor fractions	.00100000
Temperatures	.00100000
Pressures	.00100000
Enthalpy	.00100000
Flash calcs	.00001000

. loops in recycle calc: 30  
in flash calc: 75





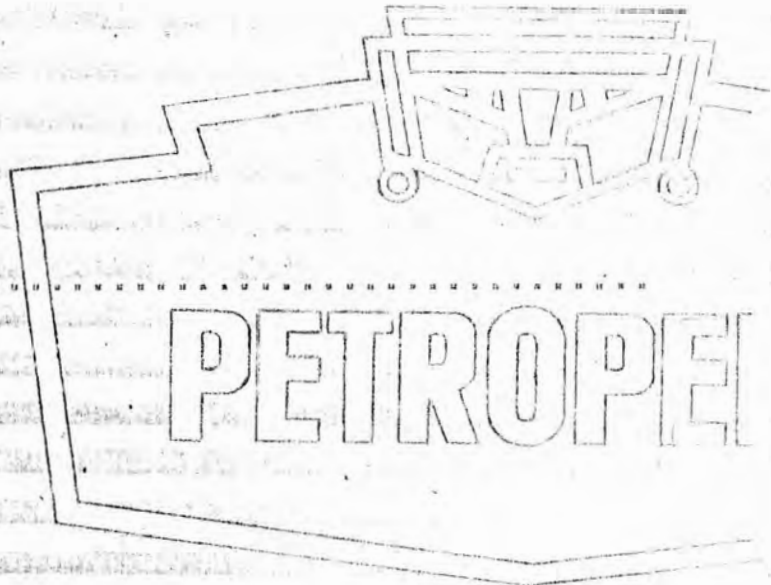
MCAD: Chemical Engineering Simulation System  
 Copyright, COADE / McGraw-Hill, 1986  
 Rights Reserved.

VALVES \*\*\*

Equipment no. 1  
 Internal name  
 Inlet pressure psia 14.700

SHORT-DISTILLATIONS \*\*\*

Equipment no. 2  
 Internal name  
 Column 3.0  
 Inlet key (position) 2.0  
 Inlet Light key .83215  
 Inlet Heavy key 3.0  
 Inlet Heavy key .22657  
 Condenser type C  
 Reflux ratio, R 5.1520  
 Distillate 1.3000  
 Bottoms 15.0  
 Number of stages 8.0  
 Feed stage 6.9  
 Heat duty KBTU/hr -15554.  
 Cold duty KBTU/hr 15052.



MCAD: Chemical Engineering Simulation System  
 Copyright, COADE / McGraw-Hill, 1986  
 Rights Reserved.

Stream number	1	2
Equip. connection	From 0 to 1	From 1 to 2
Temperature, F	140.000	123.854
Pressure, psia	228.000	14.7000
Enthalpy, KBTU/hr	2439.28	2439.28
Vapor fraction	.000000	.651091E-01

Component	Lbmol/hr	Lb/hr	Lbmol/hr	Lb/hr
n-Butene	11.1000	622.788	11.1000	622.788
Methanol	71.7000	2297.41	71.7000	2297.41
METHYLBUTYLENE	560.000	49358.4	560.000	49358.4
Totals	642.800	52278.6	642.800	52278.6

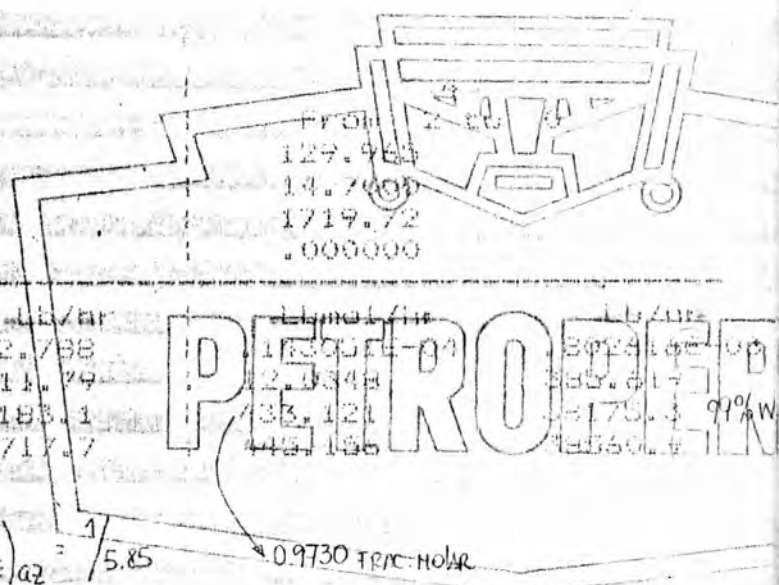
Stream number	3	4
Equip. connection	From 2 to 0	From 2 to 4
Temperature, F	109.949	129.953
Pressure, psia	14.7000	14.7000
Enthalpy, KBTU/hr	218.242	1719.72
Vapor fraction	.000000	.000000

Component	Lbmol/hr	Lb/hr	Lbmol/hr	Lb/hr
n-Butene	11.1000	622.788	1830.51E-04	3099.10E-04
Methanol	59.6551	1911.79	2.0348	357.617
METHYLBUTYLENE	126.579	11188.1	33.121	570.3
Totals	197.334	13712.7	445.156	43560.4

0.3088 TRAC. MOLAR

$$\left( \frac{\text{Mol}}{\text{Mole}} \right)_{\text{O}_2} = \frac{1}{5.85}$$

0.9730 TRAC. MOLAR



AD: Chemical Engineering Simulation System  
Copyright, COADE / McGraw-Hill, 1986  
All Rights Reserved.

TOPOLOGY

Stream Numbers

1 2 3 4

Connections

From	Equipment	To
1	0	1
2	1	2
3	2	0
4	2	0

Streams . . . . . 3

Stream Numbers . . . . . 27, 117, 1003,

THERMODYNAMICS

Equation of state option: Peng-Robinson  
Enthalpy option: Peng-Robinson  
Density option: Cavett equation

MISCELLANEOUS

Convergence tolerances, Error

Flow rates:	.00100000
Vapor fractions:	.00100000
Temperatures:	.00100000
Pressures:	.00100000
Enthalpies:	.00100000
Flash calcs:	.00005000

Number of loops in recycle calc.: 30  
Number of loops in flash calc.: 10



MCAD: Chemical Engineering Simulation System  
 Copyright, COGDE / McGraw-Hill, 1988  
 Rights Reserved.

VALVES \*\*\*

Equipment no. 1  
 Internal name  
 Pressure 20.000

RIG. FRACTIONATORS \*\*\*

Equipment no. 2  
 Internal name

Number of stages 20.0  
 d 1, stage # 9.0  
 d 2, stage # .0  
 d 3, stage # .0  
 d 4, stage # .0  
 d 5, stage # .0  
 denser type .0  
 d. deg. subcooled .00  
 denser mode 6.0  
 Re of cond. spec. 30000  
 p. list position 2.0  
 reboiler mode 6.0  
 Re of reboiler spec. 4200  
 p. list position 3.0  
 Estream # 1 stage .0  
 Estream # 1 spec. .00000  
 Estream # 2 stage .0  
 Estream # 2 spec. .00000  
 Estream # 3 stage .0  
 Estream # 3 spec. .00000  
 Estream # 4 stage .0  
 Estream # 4 spec. .00000  
 d. delta P psia 2.0000  
 m. delta P psia 40000  
 d. pressure psia 12.700  
 d. duty KBTU/hr -11120.  
 r duty KBTU/hr 10671.  
 s. temp sty 1 F .00  
 s. temp sty 2 F .00  
 s. temp sty N-1 F .00  
 s. temp sty N F .00  
 s. dist rate Lbmol/hr .00000  
 s. reflux Lbmol/hr .00000  
 u tray effc .00000  
 ol tray effc .00000  
 ce 20.0  
 rce stream # 9.0  
 e t. stream # .0  
 / Option .0  
 R equip # .0  
 ge # .0  
 se option .0  
 le .00000  
 R equip # 6.0



Stream NO. \*\*\*

Full Liquid

Temperature deg F.	140.000
Pressure psia.	228.000
Enthalpy KBTU/hr	2439.28
Entropy KBTU/hr*R	2.14197
Mol. wt.	61.3293
Mass flow lb/hr	52278.6
lbmol/hr	842.800
Density lb/ft <sup>3</sup>	46.3807
Viscosity centipoise	.238158
Thermal cond. BTU/ft*hr	.604138E-01
Specific heat BTU/lb*R	.450893
Surface tension dyne/cm.	15.2878
P.G. (60/60)	10741089
PH (60 deg F & 1 atm)	141.103
Vol. flowrate gal/hr	8431.71

Liquid	Liquid
mole	flowrate
fraction	lbmol/hr

1-utene	.172582E-01	11.4000
2-ehanol	.111583	71.7000
NET ILLBUTILETER	.871189	550.000



Stream NO. \*\*\*

concentrate (B)

Overall

Vapor

Liquid

Temperature deg F.	140.235
Pressure psia.	20.0000
Vapor fraction	.401407E-02
Enthalpy KBTU/hr	2439.28
Entropy KBTU/hr*R	2.21701
Mol. wt.	61.3293
Mass flow lb/hr	52278.6
lbmol/hr	842.800
Density lb/ft <sup>3</sup>	249892
Viscosity centipoise	.872430E-02
Thermal cond. BTU/ft*hr	.113137E-01
Specific heat BTU/lb*R	.430103
Factor	.956016
PH (60 deg F & 1 atm)	177.493
Vol. flowrate ft <sup>3</sup> /hr	799.338

PETROBRAS

Surface tension dyne/cm.		15.2712		
P.G. (60/60)		1791120		
PH (60 deg F & 1		140.561		
Vol. flowrate gal/hr		6400.28		
	Vapor	Liquid		
	mole	flowrate		
	fraction	lbmol/hr		
1-utene	.37075E-01	.16787E-01	.229677	10.2733
2-ehanol	.15011	.11139	.387308	1.3177
NET ILLBUTILETER	.76282	.87163	.196826	558.032

\*\*\* content 12 \*\*\*

All Liquid

Temperature deg F	102.185
Pressure psia	12.7000
Enthalpy KBTU/hr	158.397
Entropy KBTU/hr#R	-.569017
Avg. mol. wt.	67.4100
Total flow lb/hr	13716.8
lbmol/hr	197.618
Density lb/ft <sup>3</sup>	46.9230
Viscosity centipoise	.303030
Thermal cond. BTU/ft#h#R	.612970E-01
Specific heat BTU/lb#R	.333706
Surface tension dyne/cm	18.0771
S.G. (60/60)	.740142
API (60 deg F & 1 atm)	37.0697
Vol. flowrate gal/hr	2186.74
	Liquid
	mole
	fraction
Butene	.561745E-01
Methanol	.301292
METHYLBUTYLENE	.642031
	Liquid
	flowrate
	lbmol/hr
Butene	11.1011
Methanol	59.6401
METHYLBUTYLENE	126.877

\*\*\* content 13 \*\*\*

All Liquid

Temperature deg F	136.433
Pressure psia	16.2000
Enthalpy KBTU/hr	1831.98
Entropy KBTU/hr#R	2.03010
Avg. mol. wt.	86.5197
Total flow lb/hr	38563.4
lbmol/hr	445.203
Density lb/ft <sup>3</sup>	46.5545
Viscosity centipoise	.232723
Thermal cond. BTU/ft#h#R	.624165E-01
Specific heat BTU/lb#R	.333926
Surface tension dyne/cm	10.4342
S.G. (60/60)	.741425
API (60 deg F & 1 atm)	109.037
Vol. flowrate gal/hr	6195.47
	Liquid
	mole
	fraction
Butene	.712244E-09
Methanol	.271000E-01
METHYLBUTYLENE	.622400
	Liquid
	flowrate
	lbmol/hr
Butene	.717093E-06
Methanol	22.0650
METHYLBUTYLENE	433.138



Data file: mbc.OUT

Profile file: test

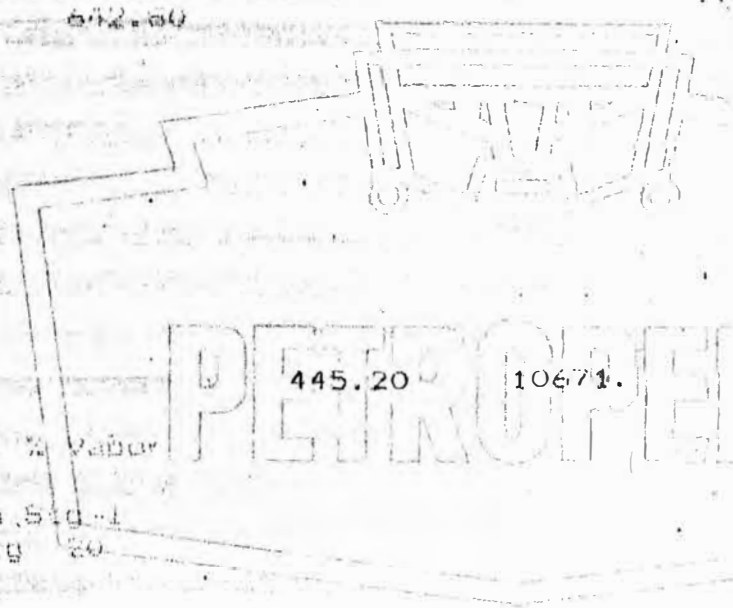
Temp F	Pres psia	Net Flow Rates lbmole/hr				Duties KBTU/hr
		Liquid	Vapor	Feed	Product	
102.2	14.700	652.96			197.62	-11120.
22.1	14.700	683.21	830.37			
124.6	14.783	692.69	882.81			
125.7	14.867	697.48	890.29			
126.6	14.950	700.93	893.08			
127.3	15.033	703.43	895.35			
127.9	15.117	705.20	897.04			
128.4	15.200	706.41	898.80			
128.9	15.283	707.33	899.60	642.60		
129.8	15.367	707.4	871.34			
130.3	15.450	707.5	874.24			
130.6	15.533	707.6	876.34			
131.2	15.617	707.8	878.39			
131.7	15.700	707.3	880.62			
132.3	15.783	707.0	883.10			
132.8	15.867	707.0	885.63			
133.4	15.950	707.2	888.32			
134.1	16.033	707.5	892.03			
134.8	16.117	707.1	895.40			
			878.80		445.20	10671.

Stream # 2 fed to Stg 9 is 1.901 % Vapor

Stream # 3 is Liquid Distillate from Stg 1

Stream # 4 is Liquid Bottoms from Stg 20

Reboiler duty is -11117.8 KBTU/hr  
 Condenser duty is 10670.9 KBTU/hr



LM # 1 Data file: mtbe.001

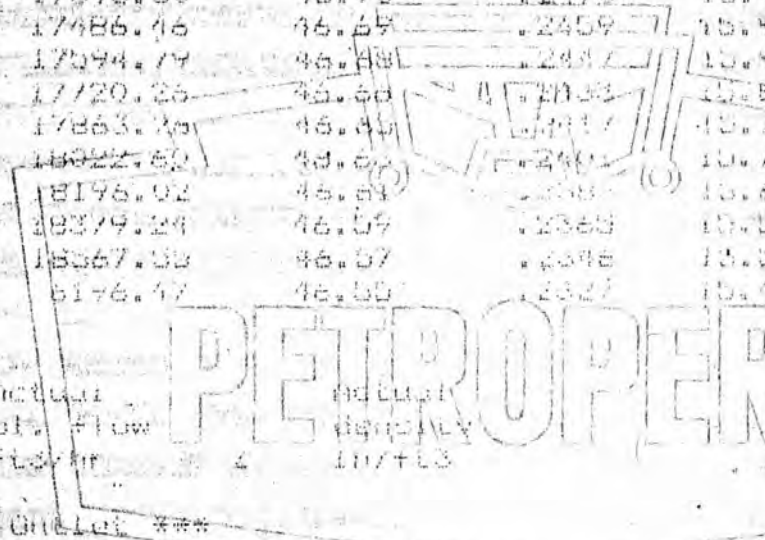
Profile file: testr

Liquid Properties

Mass flow lb/hr	Avg mol wt	Standard Vol. flow gal/hr	Actual Vol. flow gal/hr	Actual Density lb/ft <sup>3</sup>	Viscosity centipoise	Surface tension dyne/cm
45321.7	69.41	7348.93	7223.27	46.92	.3030	18.0
49821.4	72.71	8018.45	7946.75	46.90	.2705	18.7
52145.6	75.28	8393.60	8322.60	46.87	.2678	18.6
53945.2	77.34	8694.53	8617.16	46.83	.2621	18.5
55313.7	78.91	8922.77	8842.22	46.80	.2577	18.3
56306.6	80.04	9088.47	9006.15	46.77	.2545	18.2
56998.9	80.88	9204.03	9120.97	46.75	.2521	18.2
57468.6	81.39	9282.41	9199.32	46.73	.2505	18.1
107564.9	81.70	17377.17	17223.26	46.72	.2491	18.1
108077.4	81.93	17459.65	17310.80	46.71	.2480	18.0
108391.0	82.17	17540.14	17393.50	46.70	.2470	18.9
109144.3	82.46	17631.75	17486.46	46.69	.2459	18.9
109789.9	82.81	17739.36	17594.79	46.68	.2447	18.9
110538.8	83.22	17863.73	17720.26	46.68	.2433	18.8
111393.4	83.69	18006.03	17863.46	46.66	.2417	18.7
112346.1	84.22	18166.72	18022.62	46.65	.2402	18.7
113383.0	84.79	18337.46	18196.02	46.64	.2388	18.6
114478.0	85.39	18519.90	18379.24	46.63	.2383	18.5
115602.6	86.01	18707.27	18567.33	46.62	.2378	18.5
38363.4	86.62	6272.24	6176.47	46.60	.2327	18.4

Vapor Properties

Mass flow lb/hr	Avg mol wt	Standard Vol. flow ft <sup>3</sup> /hr	Actual Vol. flow ft <sup>3</sup> /hr	Actual Density lb/ft <sup>3</sup>
*** Total Condenser - No Vapor Outlet ***				
59038.5	69.41	322775.0	349566.90	.9676
63536.6	71.97	335007.3	361923.30	.9663
65860.8	73.98	337845.9	363310.90	.9657
67660.0	75.59	339662.6	363497.60	.9651
69029.0	76.82	340979.0	363123.80	.9645
70021.9	77.71	341927.3	362338.30	.9641
70714.2	78.33	342592.9	361242.60	.9637
71183.9	78.74	343030.3	359921.70	.9634
69001.7	79.19	330654.5	345429.90	.9631
69533.6	79.54	331756.5	344926.60	.9628
70027.7	79.91	332551.4	344069.30	.9625
70581.2	80.33	333330.3	343198.80	.9622
71226.6	80.88	334177.7	342317.50	.9619
71975.4	81.50	335116.7	341747.20	.9616
72829.8	82.22	336155.7	341195.10	.9611
73783.1	83.01	337299.8	340768.50	.9607
74819.5	83.88	338505.9	340418.80	.9603
75913.0	84.78	339783.6	340149.40	.9598
77039.2	85.71	341095.3	339924.00	.9593





\* 1 Data file: mlbr.tst Profile file: test

Shortcut-Technique

\*User Provided Input Data\*\*

Tray spacing (in. or cm) .0000  
 Downcomer area (ft<sup>2</sup> or m<sup>2</sup>) .0000  
 In. length (in. or cm) .0000  
 In. height (in. or cm) .0000

Default downcomer area is 12 % of column area.

Default settling height is 18 in. (45.72 cm).

Diameter feet	Liquid Vol. flow gal/min	Vapor Vol. flow ft <sup>3</sup> /sec	Liquid density lb/ft <sup>3</sup>	Vapor density lb/ft <sup>3</sup>	Flooding velocity ft/sec	Settling height feet
------------------	--------------------------------	--	---	--	--------------------------------	----------------------------

Diameter feet	Liquid Vol. flow gal/min	Vapor Vol. flow ft <sup>3</sup> /sec	Liquid density lb/ft <sup>3</sup>	Vapor density lb/ft <sup>3</sup>	Flooding velocity ft/sec	Settling height feet
------------------	--------------------------------	--	---	--	--------------------------------	----------------------------

\*\*\*Condenser: No tray sizing\*\*\*

5.2314	132.45	97.10	46.8782	.1689	9.1335	1.5000
5.3742	138.71	100.33	46.8694	.1736	9.0361	1.5000
5.4322	143.62	100.92	46.8293	.1818	8.9482	1.5000
5.4733	147.37	100.97	46.7933	.1861	8.8787	1.5000
5.5022	150.10	100.87	46.7652	.1901	8.8206	1.5000
5.5211	152.02	100.65	46.7473	.1933	8.7773	1.5000
5.5322	153.32	100.35	46.7310	.1958	8.7437	1.5000
5.5895	287.00	99.98	46.7182	.1978	8.7260	1.5000
5.7312	266.51	95.95	46.7120	.1998	8.7267	1.5000
5.7414	289.69	95.81	46.7022	.2016	8.7034	1.5000
5.7503	291.44	95.57	46.6906	.2035	8.6821	1.5000
5.7505	293.25	95.33	46.6777	.2057	8.6666	1.5000
5.7732	295.34	95.12	46.6633	.2080	8.6291	1.5000
5.7893	297.72	94.93	46.6476	.2106	8.6091	1.5000
5.8060	300.38	94.78	46.6306	.2133	8.5879	1.5000
5.8260	303.27	94.66	46.6125	.2163	8.5647	1.5000
5.8475	306.32	94.56	46.5934	.2195	8.5399	1.5000
5.8707	309.46	94.47	46.5740	.2232	8.5166	1.5000

\*\*\*Reboiler: No tray sizing\*\*\*

Enter any key to continue



PETROPER

#### 9.4 DETERMINACION DE COSTOS DE EQUIPOS.

El costo de los equipos involucrados han sido obtenidos del libro de Peters (50) para el año de 1979 y corregidos por el método de los índices de Marshall.

##### a. Equipos rotativos.

Su costo depende básicamente de la Potencia de la bomba y del flujo manejado.

##### b. Recipientes

(Reactor, Neutralizador, Columna, acumulador)

Su costo se calcula en base al peso del material, tipo de material y presión de trabajo.

La metodología de cálculo es la siguiente:

\*Determinar el espesor del material según procedimiento de las normas ASME.

\*Determinar el volumen del material en base a las dimensiones del recipiente y el espesor.

\*Determinar el peso del material, en base al volumen y la densidad del acero al carbono y un factor de seguridad del 12%.

\*Determinar el costo por unidad de peso de material y luego el costo total, considerando el peso del recipiente obtenido en el paso precedente; el costo deberá ser corregido dependiendo del material empleado y la presión interna de trabajo.

En el caso particular de la Columna de Destilación, además del costo del recipiente, debe incluirse el

costo de los platos, accesorios, soportes, cabezales, manholes, bridas, plataformas, escaleras, etc.

c. Equipos de Transferencia de Calor.

Los costos de estos equipos dependen del área de transferencia y del tipo de intercambiador.

En el caso del ventilador, el costo debe incluir los motores, accesorios y especificar si los tubos son aleteados.

## 9.5 TERMINOLOGIA EMPLEADA .(20)

\* Relación aire/combustible : Es el peso de aire dividido por el peso de gasolina, necesario para la combustión de la mezcla.

La combustión completa de la gasolina requiere un valor teórico de 15.15:1

\* Detonación Es la explosión incontrolada de la última porción de la mezcla aire/combustible; es decir es una forma violenta de autoignición.

\* Volatilidad Es una medida de la tendencia que tiene la gasolina de cambiar de estado líquido a vapor. En nuestro país según la prueba ASTM D-86, se mantiene la siguiente especificación de la destilación:

10 % vol. Destilado	158 F max.
90 % vol. Destilado	392 F max.

\* Presión de Vapor Reid : Mide la presión de vapor de la gasolina introducida en una bomba, provista de manómetro y calentada a 37.8°C .Se mide en PSI.

El valor característico de PVR de nuestras gasolinas motor es 7.9 psi.

\* Cierre por vapor (vapor lock) Es una parcial o completa supresión del flujo de gasolina, causada por la formación de vapores en el sistema de combustible del motor.

\* Número de Octano : Mide la tendencia a la detonación de la gasolina. La gasolina de N.O desconocido

se compara en intensidad de golpeteo con una mezcla de isooctano (100 octanos) y N-heptano(0 octanos).

El porcentaje de isooctano en la mezcla patrón que dá la misma intensidad de golpeteo, es el número de octano.

\* Número de Octano Research (RON) : Es la prueba de octanaje ASTM-D 2.699 que se realiza en un motor de baja velocidad, y tiene relación con el desempeño del motor a poca velocidad.

\* Número de Octano Motor (MON) : Es la prueba ASTM D-2700 , que se realiza en un motor de alta velocidad, y tiene relación con el desempeño a altas velocidades.

A continuación se presentan algunas diferencias entre ambos métodos.

Método	Motor	Research
Velocidad motor (RPM)	900	600
Temperatura de mezcla (C)	150	----
Temp. aire entrada (C)	24 a 52	52

\* Sensibilidad : Es la diferencia numérica entre el valor del RON y del MON. Da idea de la composición de la gasolina; las de composición parafínica tienen poca sensibilidad a diferencia de aquellas de composición olefínica/aromática.

\* RON de frente : Es el octanaje de la fracción de gasolina con temperatura de ebullición mayor a 100 C; da idea de la eficiencia del motor en la fase de baja

aceleración.

\* Densidad API es la unidad de densidad empleada para hidrocarburos, y guarda la sgte. relación respecto a la gravedad específica:

$$\text{Sp.gr} = 141.5 / (131.5 + \text{API})$$

\* TEL : son las siglas de TetraEthyl Lead ,es decir del plomo tetraetilico,el cual es un aditivo antide-tonante organometálico empleado en la formulación de gasolinas y cuya fórmula es :  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

\* MMT :son las siglas del MetilciclopentadienilTri carbonil Manganeso; compuesto organometálico antidetonnante.

\* MSHA Son las siglas del organismo americano "Mine Safety and Health Administration" ,el cual se encarga de reglamentar el uso de equipos de protección y de uso general en la industria.

\* EPA : Son las siglas del organismo americano "Environmental Protection Agency" ,que se encarga de normar y hacer cumplir las directivas sobre control de contaminación ambiental.

\* Ciclo OTTO : El primer motor de combustión interna fue producido en Alemania por OTTO en 1860. El ciclo consta de 4 tiempos (1) admisión de la mezcla aire/combustible (2) compresión de la mezcla (3) expansión o producción de trabajo (4) expulsión de gases.Refer.(5)

\* Ciclo Diesel En este ciclo se aprovechan las

altas temperaturas que se alcanzan en la etapa de compresión para evitar la necesidad de un iniciador externo de combustión (bujía).

El combustible no se mezcla con el aire hasta el final de la etapa de compresión; el combustible se agrega lentamente, de manera que la combustión se realiza casi a presión constante.

Su rendimiento es mayor que el del ciclo OTTO por trabajar a relaciones de compresión más altas.

\* Licuación Turbo-Expansión Criogénica.

Es un proceso por el cual se licúa el gas natural y que comprende básicamente 3 etapas: (1) compresión (2) enfriamiento (3) expansión en turbina.