

BIOETANOL: VIABILIDAD DE PRODUCCIÓN DE TAEF EN UNA UNIDAD DE TAME

Adrián G. Guzmán, María Primavera Monsalvo, Agustín E. Sangiacomo y Hernán Laurito
Dirección de Tecnología YPF
email: aguzmanp@ypf.com; mmonsalvov@ypf.com; hlauritoc@ypf.com

1 SINOPSIS

La creciente preocupación por el cuidado del medio ambiente y la búsqueda de fuentes de energía renovables, ha llevado a muchos países a tomar medidas para fomentar el uso del bioetanol como componente de las naftas. En Argentina la Ley 26903 establece que, a partir del 1 de enero de 2010, las naftas comercializadas en el país deben contener un 5 % en volumen de bioetanol.

Este requerimiento puede ser cumplido mediante la adición de bioetanol por vía directa, por vía indirecta (a través de la adición de éteres producidos a partir de bioetanol), o mediante una combinación de ambas.

Si bien existe amplia experiencia a nivel mundial en la transformación de unidades de MTBE a ETBE (reemplazando metanol por bioetanol), no se han encontrado antecedentes de la transformación de una unidad de TAME a TAEF, basada exclusivamente en tecnología de reactores de lecho fijo.

Dado que YPF dispone de una unidad de TAME de este tipo, en 2007 se decidió evaluar la posibilidad de convertirla a modo TAEF, para lo cual la Dirección de Tecnología de YPF desarrolló un programa de trabajo de más de un año, que incluyó la realización de ensayos en planta piloto y simulaciones de procesos.

La unidad de TAME de YPF dispone de tres reactores de lecho fijo, con un fraccionamiento intermedio entre el segundo y el tercero, para separar el TAME producido y “vencer” la limitación del equilibrio.

Se realizaron ensayos en planta piloto en condiciones representativas de la primera sección de reacción (los dos primeros reactores), en modo TAME para validar resultados frente a la planta industrial. Se realizaron experiencias utilizando etanol para producir TAEF en lugar de TAME. El producto fue fraccionado en planta piloto para obtener la alimentación al tercer reactor, la cual fue posteriormente utilizada en un ensayo bajo condiciones representativas de este reactor.

Adicionalmente, se verificó el correcto funcionamiento del tren de fraccionamiento en modo TAEF, mediante estudios de simulación.

Los resultados indican que la transformación es viable, con una conversión total de isoamilenos del orden del 70 a 75 % (frente al 87 % en modo TAME), y constituye una alternativa de mínima inversión para contribuir al cumplimiento del nuevo requerimiento legal.

2 INTRODUCCIÓN

En mayo de 2006 se promulgó la Ley de Biocombustibles (26.903) por la cual desde el 1 de enero de 2010 “toda nafta que se comercialice dentro del territorio nacional, deberá ser mezclada en un 5% mínimo con la especie de biocombustible denominada bioetanol”.

YPF está analizando alternativas de aprovisionamiento y utilización de bioetanol, considerando la imposibilidad de transportarlo por poliducto y la necesidad de asegurar una operación de mezclado confiable y económicamente viable. Entre las diferentes alternativas, se han considerado:

- Mezcla directa en Terminales (agregado de bioetanol).
- Mezcla indirecta en Refinerías (agregado de TAEF o ETBE producidos a partir de bioetanol).
- Mezcla en Refinerías y en algunas Terminales.

Si bien existe amplia experiencia a nivel mundial en la migración de unidades de MTBE a ETBE, no se han encontrado antecedentes de transformación de plantas de TAME a TAEЕ con tecnología de reactores de lecho fijo exclusivamente.

Los licenciantes de tecnología consultados señalaron que este tipo de transformación es viable, aunque con una cierta pérdida de conversión, según se muestra en la siguiente tabla. Los licenciantes también realizaron estimaciones contemplando el agregado de una columna de destilación reactiva.

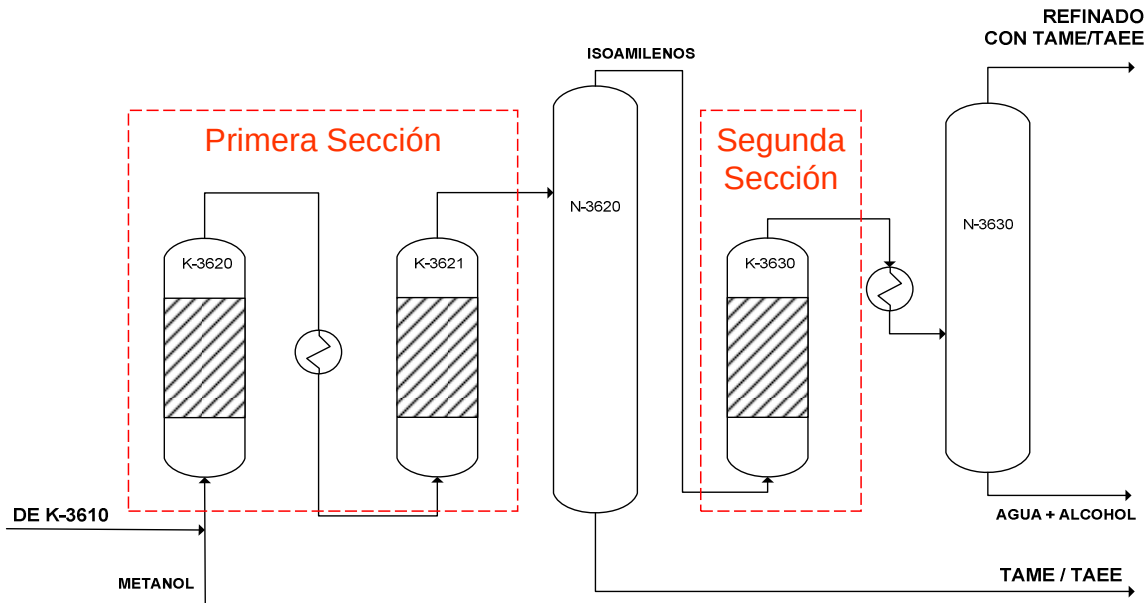
	Configuración Actual TAME	Configuración Actual TAEЕ	Destilación reactiva TAEЕ
Conversión a TAME/TAEЕ	78%	75%	83%
TAME/TAEЕ en Refinado	1,065 kg/hr	2,383 kg/hr	1,899 kg/hr
TAME/TAEЕ en fondo de torre	7,319 kg/hr	6,108 kg/hr	7,552 kg/hr

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la posibilidad de realizar la transformación, trabajando con la configuración actual de la planta con mínimas modificaciones (sin contemplar una destilación reactiva). El fin último fue obtener información que permitiera valorar adecuadamente la alternativa de transformación de esta planta, como forma de contribuir al cumplimiento del nuevo requerimiento legal de adición de bioetanol a las naftas.

3 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO REALIZADO

El análisis de la migración de la unidad de TAME (ter-amil-metil-éter) a TAEЕ (ter-amil-etil-éter), se concentró en las secciones de reacción, sin tomar en cuenta la sección de regeneración del etanol. Dado que al momento de realizar el estudio aún no se había definido la calidad del etanol que eventualmente podría utilizarse, se asumió etanol anhidro. Se debe tener en cuenta que, en caso de que el etanol presente un cierto contenido de agua y no se instale una unidad de deshidratación, la conversión de isoamilenos a TAEЕ resultará inferior a la estimada en el presente trabajo. Además, la vida de la resina resultará inferior.

Los tres reactores de eterificación que posee la planta de TAME actual se dividen en dos secciones de reacción: primera sección (reactores en serie K3620/K3621), y segunda sección (reactor K3630). En el siguiente esquema se puede observar un diagrama simplificado de la planta.



Se estudiaron la primera y la segunda sección de reacción, junto con el fraccionamiento existente entre ambas (fraccionadora N-3620), con el objetivo de determinar la conversión alcanzable con la unidad actual, así como también las óptimas condiciones de proceso.

3.1 EVALUACIÓN EN PLANTA PILOTO – PRIMERA SECCIÓN DE REACCIÓN

3.1.1 PUESTA A PUNTO DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Las pruebas experimentales de producción de TAME y TAEE se realizaron utilizando una planta piloto provista de un reactor tubular, con un volumen útil de lecho de 100 cm^3 y equipado con una termocupla deslizable para el control de perfiles de temperatura. Se seleccionó el modo de operación isotérmico.

La resina seleccionada fue la misma que se encuentra en servicio actualmente en la unidad de TAME de YPF.

Se llevaron a cabo pruebas experimentales preliminares para encontrar las condiciones óptimas de operación (masa y dilución de resina con inerte), de manera de asegurar una operación isotérmica ($\pm 1^\circ\text{C}$ de tolerancia).

3.1.2 DESARROLLO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS

A fin de proveer la información necesaria para el cálculo de los factores de conversión, se implementó una metodología por Cromatografía Gaseosa con detectores de ionización por llama (FID) y espectrometría de masas (GC/MSD) para la caracterización de las corrientes de entrada y salida del reactor de planta piloto.

Previo adquisición de un patrón de Oxigenated Gasoline Additive Standard (provisto por AccuStandard, Inc.) compuesto por ETBE (100% pureza), Isopropil eter (99.6% pureza), TAME (99.0% pureza), TAEE (99.3% pureza) y t-butanol (100% pureza), se determinaron los tiempos de retención de los compuestos oxigenados utilizando GC-MSD y los factores de respuesta correspondientes utilizando GC-FID y se incorporaron a la tabla de calibración.

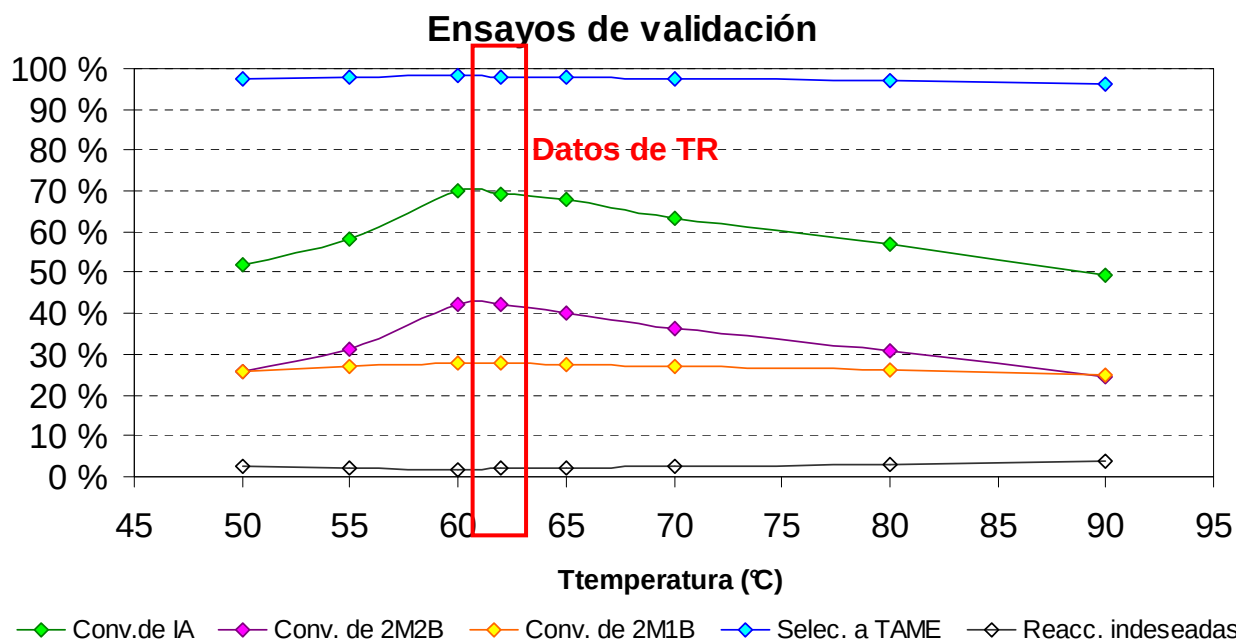
Las muestras se analizaron por GC-FID y se determinó la composición total y discriminada de parafinas, isoparafinas, olefinas, nafténicos, aromáticos y oxigenados en %V/V.

3.1.3 VALIDACIÓN DE TÉCNICA EXPERIMENTAL - SÍNTESIS DE TAME

Para validar la técnica desarrollada en planta piloto para el estudio de producción de TAEE, en primer lugar se utilizó esta técnica en la síntesis de TAME, con el objeto de contrastar los resultados con los de la unidad industrial.

Los ensayos fueron realizados en condiciones representativas de la primera sección de reacción. En todos los casos se utilizó el mismo volumen de resina (100 cm^3), la misma relación molar de reactantes (1,2 MeOH/isoamilenos) y la misma LHSV ($0,6\text{ hr}^{-1}$). Se realizó un barrido de temperaturas de operación en el lecho catalítico ($50\text{--}90^\circ\text{C}$).

Como se puede observar en el siguiente gráfico, los resultados fueron consistentes con los valores del test-run de la unidad industrial. Como reacción indeseada de los isoamilenos (IA), se considera principalmente la producción de ter-amil-alcohol (TAA), ya que fue el único compuesto secundario detectado en los productos.



Se observa que los resultados del test run, correspondientes a una temperatura de salida de 62 °C, encajan perfectamente entre los resultados obtenidos a 60 y 65 °C en la planta piloto, pudiéndose concluir que el ensayo es representativo de la planta industrial.

Como se puede observar, los máximos valores de conversión de IA, del orden del 70%, se obtienen para una temperatura de 60 °C. A partir de esta temperatura, la reacción comienza a tener limitaciones dadas por el equilibrio termodinámico (al ser una reacción exotérmica, el equilibrio se ve desfavorecido por la temperatura) y la conversión comienza a disminuir.

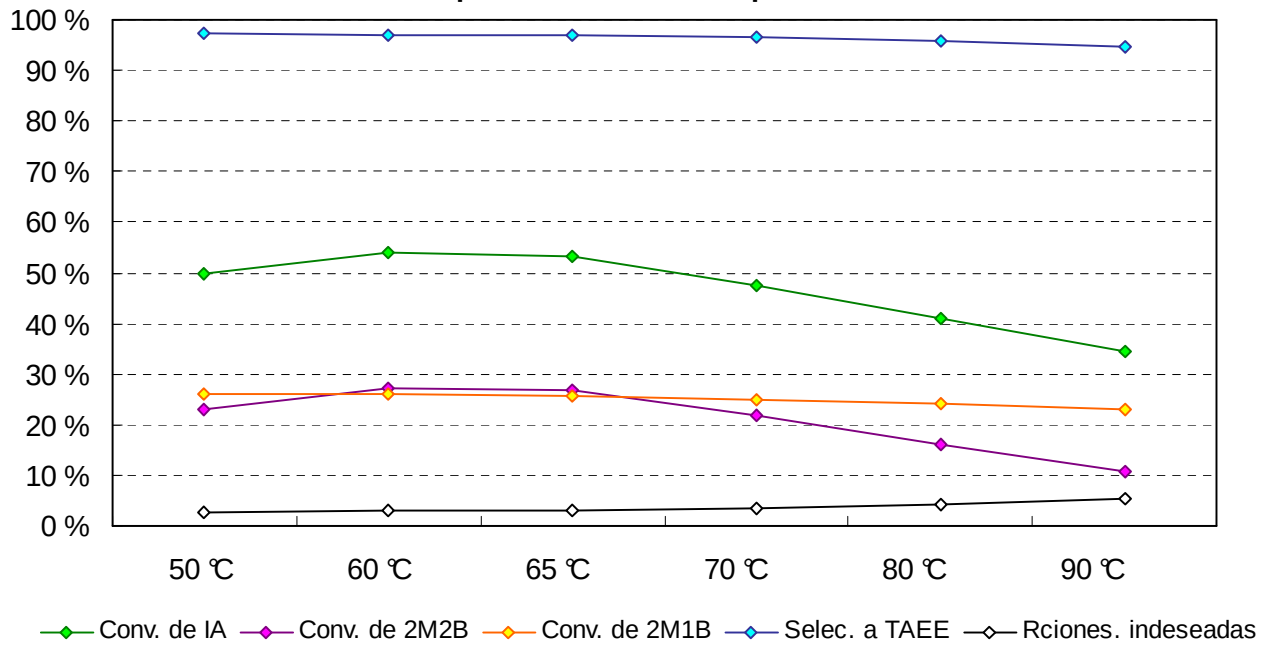
3.1.4 SÍNTESIS DE TAEE – PRIMERA SECCIÓN DE REACCIÓN

Para evaluar la conversión a TAEE en la primera sección de reacción, se realizó un barrido de condiciones de proceso de manera de determinar el punto óptimo de operación. Para todas las corridas se utilizó etanol anhidro. En todos los casos se utilizó el mismo volumen de resina (100 cm³) y se realizaron tres tipos de ensayos:

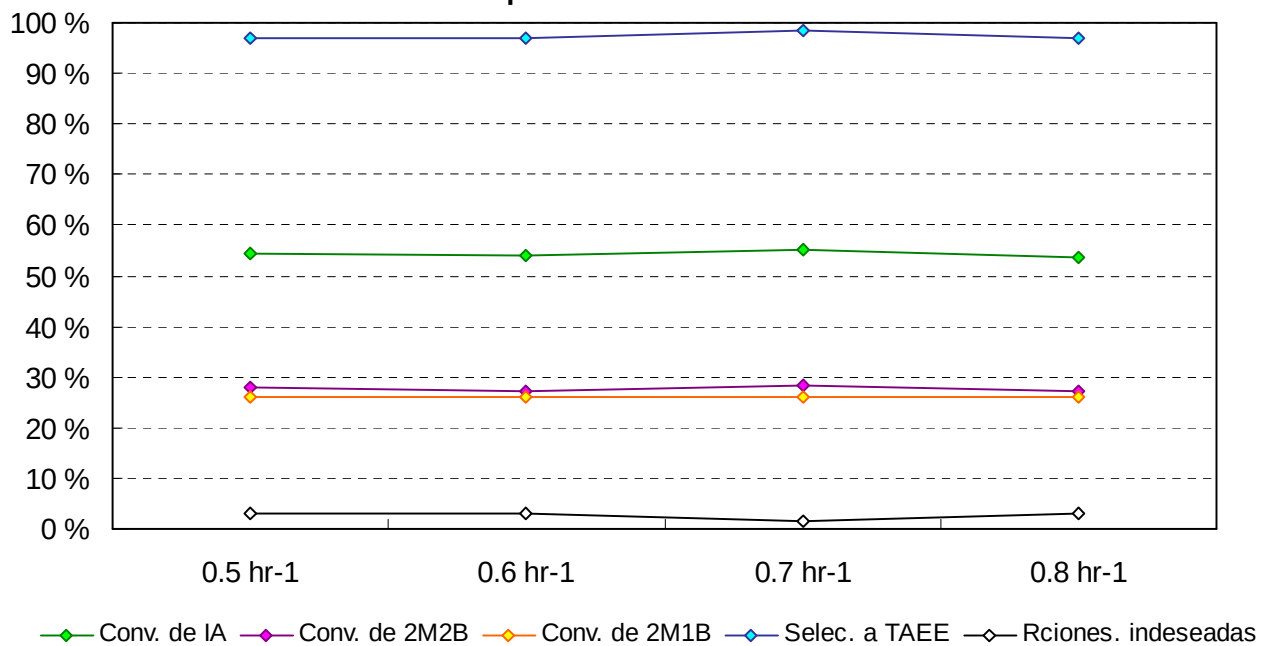
- Etapa 1 - barrido de temperatura: relación molar EtOH/IA = 1,2 / LHSV = 0,6 hr⁻¹ / Temperatura = 50-90 °C.
- Etapa 2 - barrido de caudal: relación molar EtOH/IA = 1,2 / LHSV = 0,5 - 0,85 hr⁻¹ / Temperatura = 60 °C.
- Etapa 3 - barrido de relación EtOH/IA: relación molar EtOH/IA = 1,1 - 1,8 / LHSV = 0,6hr⁻¹ / Temperatura = 60 °C

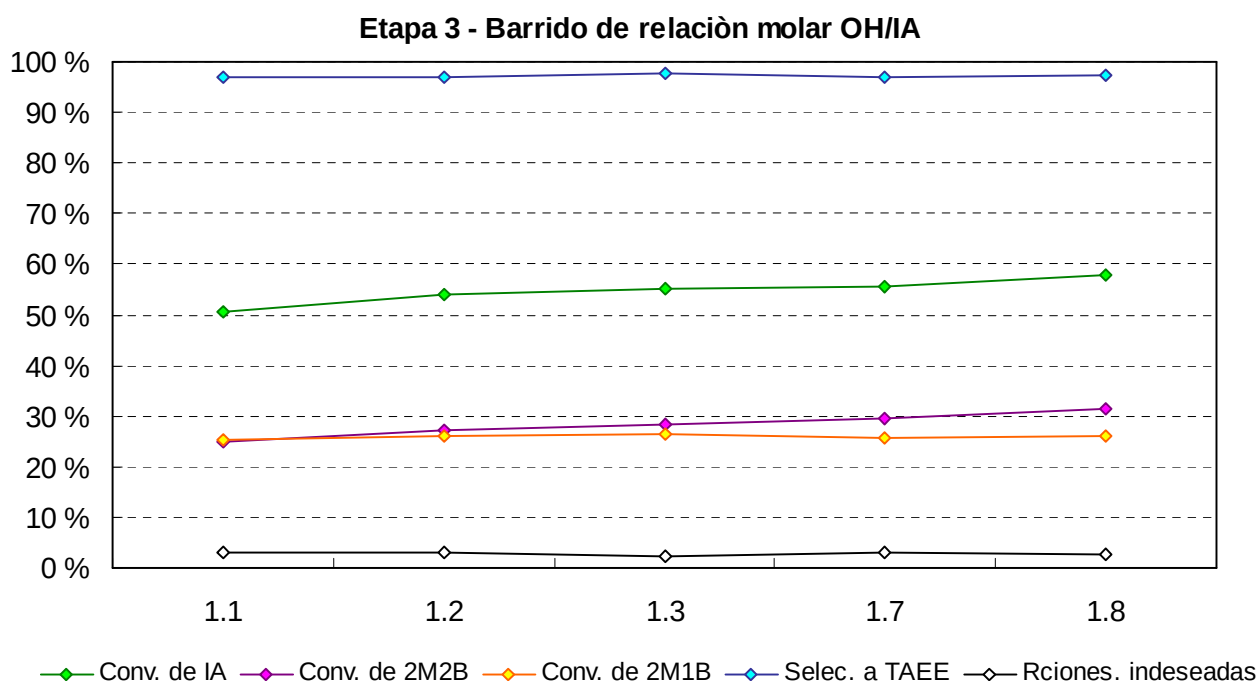
En los siguientes gráficos se pueden observar los resultados obtenidos para cada etapa. Al igual que en los ensayos de producción de TAME, como reacción indeseada de los IA se considera principalmente la síntesis de TAA (única detectada).

Etapa 1 - Barrido de Temperatura



Etapa 2 - Barrido de LHSV





Como puede observarse en los resultados de la Etapa 1, los máximos valores de conversión de IA, se obtienen también a una temperatura de 60 °C. A partir de esta temperatura, la reacción comienza a tener limitaciones dadas por el equilibrio termodinámico (al ser una reacción exotérmica, el equilibrio se ve desfavorecido por la temperatura) y la conversión comienza a disminuir.

Los resultados de la Etapa 2 también indican que la reacción se encuentra limitada por el equilibrio a 60°C, ya que la conversión no se ve afectada por una disminución de la LHSV. Otro dato importante es que incluso aumentando la LHSV en un 35% la conversión se mantiene constante, con lo cual se podría evaluar la posibilidad de aumentar la carga de la unidad de manera de aumentar la producción de TAEe de la planta.

De los resultados de la Etapa 3, y en concordancia con los resultados anteriores, la mayor adición de etanol resulta en una mayor conversión de IA. Esto se debe a que, al ser una reacción en equilibrio, un aumento en la concentración de reactivos desplaza el equilibrio químico hacia los productos (Principio de Le Châtelier).

Es importante resaltar que la presencia de reacciones secundarias fue muy baja, entre el 2% y el 3%, para las temperaturas normales de operación.

3.2 ESTUDIO DE FRACCIONAMIENTO EN LA TORRE N-3620

Como se concluyó durante la primera fase de las experiencias en planta piloto, la adición de etanol es una variable de proceso relevante para determinar la conversión de la planta. La cantidad máxima que se puede adicionar viene dada por el límite admisible de etanol en el fondo de la fraccionadora N3620, con lo cual es importante determinar la capacidad del fraccionamiento existente para procesar las nuevas corrientes.

Dado que el etanol interacciona distinto con el resto de los compuestos que el metanol, el hecho de que el paquete termodinámico utilizado en la simulación de la planta de TAME dé resultados representativos de la planta industrial de TAME, no garantiza que el mismo paquete termodinámico sea el adecuado para la simulación de una unidad de TAEe.

Ante la ausencia de datos reales de planta para realizar la selección del paquete termodinámico, se procedió a buscar un paquete que asegurara buenos resultados tanto para la simulación de la unidad de TAME como para una de ETBE. De esta manera, se aseguró la utilización un paquete termodinámico y coeficientes de interacción binarios que reproduzcan adecuadamente el comportamiento real del etanol y de los isoamilenos a la vez. Para simular el fraccionamiento de

una planta de ETBE se seleccionó la columna C-10 existente en la unidad de la refinería de Respol YPF en A Coruña, España.

Una vez seleccionado el método termodinámico y los coeficientes binarios, se procedió a realizar la simulación del fraccionamiento que produciría la columna actual N-3620 con las nuevas corrientes en modo TAAE. Los distintos casos presentados en la siguiente tabla, corresponden a los resultados de los ensayos en planta piloto para las diferentes relaciones de EtOH/IA a la entrada de la primera sección de reacción en modo TAAE. El caso base corresponde al modo TAME actual de la planta.

	Carga a N-3620						
	Caudal		MeOH/EtOH	TAME/TAAE	2M1B	2M2B	2M3B
	m3/hr	kg/hr	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p
Caso Base	46.1	31200	4.13	23.39	0.63	5.74	0.88
Caso 1	47.1	31984	5.60	22.60	1.00	10.30	0.60
Caso 2	47.8	32675	9.00	22.70	0.90	9.30	0.70
Caso 3	48.5	33235	8.90	24.00	0.70	8.90	0.60
Caso 4	51.3	35342	12.60	23.20	0.80	8.30	0.60
Caso 5	51.9	35975	15.60	22.90	0.70	7.70	0.60

A continuación se muestran las tablas con los resultados comparativos de los casos para la corriente de tope y de fondo de la fraccionadora.

	Tope de N-3620						
	Caudal		MeOH/EtOH	TAME/TAAE	2M1B	2M2B	2M3B
	m3/hr	kg/hr	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p
Caso Base	30.2	19500	6.60	0.10	1.00	8.70	1.40
Caso 1	31.3	20470	8.80	0.00	1.50	15.40	1.00
Caso 2	36.8	24375	12.10	0.00	1.20	12.50	0.90
Caso 3	34.8	23035	12.90	0.00	1.00	12.90	0.90
Caso 4	40.6	27242	16.40	2.30	1.00	10.70	0.80
Caso 5	42.0	28475	19.70	4.40	0.90	9.70	0.80

	Fondo de N-3620						
	Caudal		MeOH/EtOH	TAME/TAAE	2M1B	2M2B	2M3B
	m3/hr	kg/hr	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p
Caso Base	16.0	11700	0.00	62.20	0.00	0.80	0.00
Caso 1	15.8	11514	0.00	62.80	0.00	1.20	0.00
Caso 2	11.0	8300	0.00	89.60	0.00	0.00	0.00
Caso 3	13.7	10200	0.00	78.10	0.00	0.00	0.00
Caso 4	10.7	8100	0.00	93.40	0.00	0.00	0.00
Caso 5	9.9	7500	0.00	92.70	0.00	0.00	0.00

Como se puede observar, la capacidad de fraccionamiento de la columna actual sería suficiente para lograr el grado de separación deseado para los Casos 2 y 3, ya que solamente se detectaron trazas de EtOH e IA por fondo, y no se detectó TAAE en la corriente de tope.

En el Caso 1, aproximadamente el 4% de los IA se van por la corriente de fondo, con lo cual se pierde la posibilidad de convertirlos en la segunda sección de reacción.

Para los Casos 4 y 5, si bien se alcanzan muy buenos valores de pureza en la corriente de fondo, se observa que aproximadamente entre el 8% y el 15% del TAAE que entra a la fraccionadora sale por la corriente de tope, disminuyendo así la conversión de la segunda sección de reacción, ya que al ser una reacción que opera en equilibrio, la presencia de producto afecta negativamente la conversión.

A priori se podría pensar que, disminuyendo el perfil de temperaturas, tanto el Caso 4 como el Caso 5 podrían ajustarse de manera de disminuir la cantidad de TAAE en la corriente de tope (Casos 4a y

5a). Sin embargo, al hacer esto se obtienen concentraciones demasiado altas de etanol en la corriente de fondo (ver la tablas siguientes).

Tope de N-3620							
Caudal		MeOH/EtOH	TAME/TAAE	2M1B	2M2B	2M3B	
m3/hr	kg/hr	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	
Caso 4 a	38.9	26	15.00	0.00	1.00	11.30	0.80
Caso 5 a	37.9	25	15.10	0.00	1.00	11.00	0.90

Fondo de N-3620							
Caudal		MeOH/EtOH	TAME/TAAE	2M1B	2M2B	2M3B	
m3/hr	kg/hr	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	
Caso 4 a	12.4	9	6.00	86.70	0.00	0.00	0.00
Caso 5 a	14.0	11	16.90	76.60	0.00	0.00	0.00

En la siguiente tabla se pueden observar los valores de duty requerido en el condensador y en el reboiler.

	Duty Condensador	Duty reboiler
	MMkcal/hr	MMkcal/hr
Caso Base	2.70	1.52
Caso 1	2.64	3.06
Caso 2	3.12	3.57
Caso 3	3.02	3.48
Caso 4	3.60	4.05
Caso 5	3.90	4.34

En todos los casos se supera uno o ambos valores respecto del caso base (planta de TAME actual), pero siempre se mantienen los valores por debajo de los de diseño.

Finalmente, se realizó un estudio de la hidráulica de la torre. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos.

	Flooding factor % Máx 85		Backup / Tray space % Máx 50	
	Inferior	Superior	Inferior	Superior
Caso Base	31	21	24	27
Caso 1	32	41	24	33
Caso 2	35	51	24	36
Caso 3	33	47	24	34
Caso 4	33	47	24	34
Caso 5	37	71	23	43

De acuerdo a estos resultados, todos los casos están dentro de los valores recomendados para estos equipos, por lo que no se espera que existan limitaciones hidráulicas en la torre N-3620.

3.3 EVALUACIÓN EN PLANTA PILOTO – SEGUNDA SECCIÓN DE REACCIÓN

Debido a que no es posible obtener de la planta industrial carga al reactor K-3630 libre de metanol, se procedió a sintetizar la misma en planta piloto. Se reprodujo el funcionamiento de la primera sección de reacción y luego se fraccionó el producto.

Con esta carga y una metodología similar a la utilizada en la primera sección de reacción, se evaluó la conversión de la segunda sección.

3.3.1 PRODUCCIÓN DE CARGA Y FRACCIONAMIENTO

Repitiendo la metodología validada en la evaluación de la primera sección de reacción se sintetizó cantidad suficiente de producto. Una vez analizado y comprobada su calidad, se realizaron diversos fraccionamientos de manera de obtener un corte liviano representativo de la carga esperada a la segunda sección de reacción en modo TAE. El criterio de separación de los dos cortes fue: minimizar la concentración de TAE en el corte liviano, y minimizar la concentración de etanol en el corte pesado.

Los cortes resultantes fueron:

	Fraccionamiento		
	Carga	Tope	Fondo
Composición			
2M1B	0.8%	1.2%	0.1%
2M2B	8.7%	12.9%	1.3%
Etanol	9.5%	4.5%	9.6%
TAE	22.6%	1.3%	70.3%
R OH/IA	2.5	0.79	17.2

Ya que la concentración de etanol en la fracción liviana fue inferior a la recomendada y a la predicha por la simulación para tal fraccionamiento, se procedió a agregar etanol, alcanzando una relación molar EtOH/IA de 1.3.

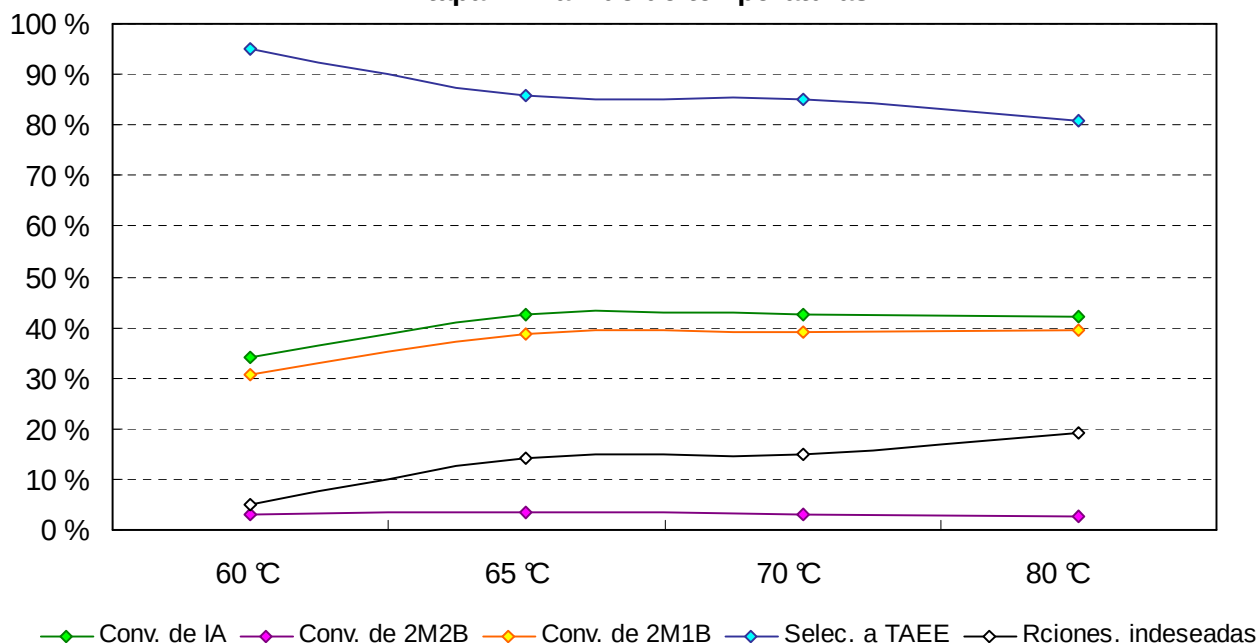
3.3.2 SÍNTESIS DE TAE – SEGUNDA SECCIÓN DE REACCIÓN

Con una técnica similar a la desarrollada para la primera sección de reacción, se realizó un barrido de las variables críticas de proceso (Temperatura y LHSV), con el fin de encontrar el punto óptimo de operación que maximice la producción de TAE en la segunda sección de reacción. Se utilizó la misma planta piloto y la misma resina que en el estudio de la primera sección de reacción. Se realizaron dos tipos de ensayos:

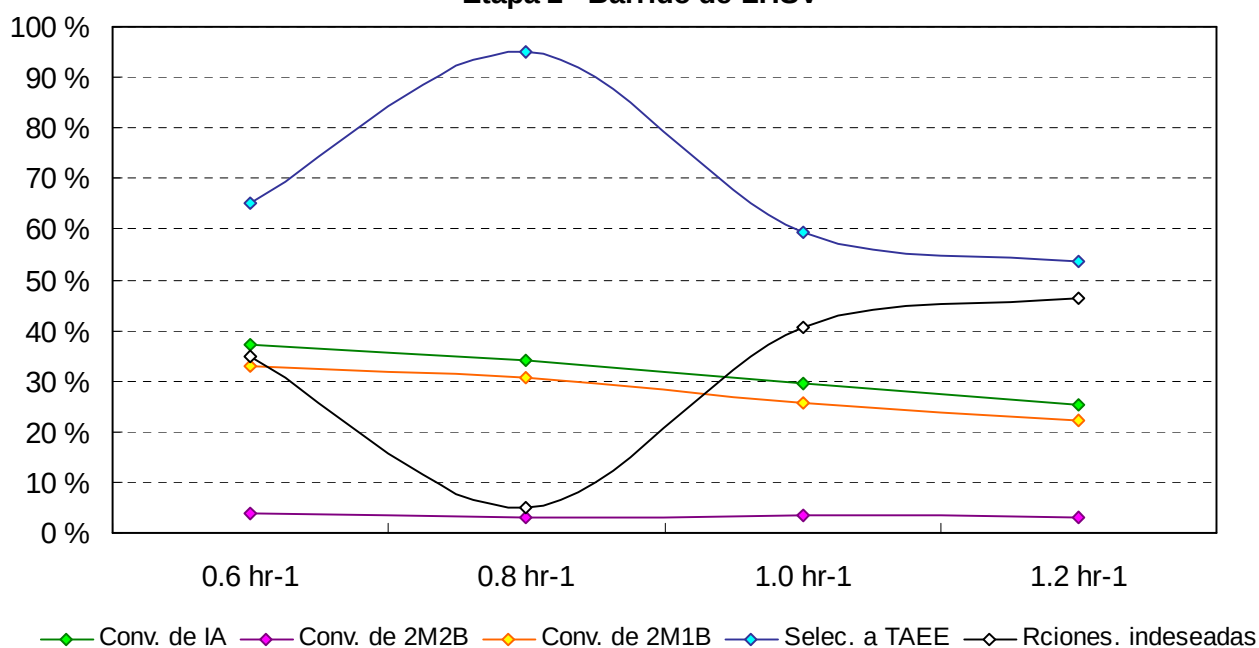
- Etapa 1 - barrido de temperaturas: relación molar EtOH-IA = 1,3 / LHSV = 0,6 hr⁻¹ / Temperatura = 60-80 °C.
- Etapa 2 - barrido de caudal: relación molar EtOH/IA = 1,3 / LHSV = 0,6 - 1,2 hr⁻¹ / Temperatura = 60 °C.

En los siguientes gráficos se pueden observar los resultados obtenidos para cada etapa. Al igual que en los ensayos de producción de TAME, como reacción indeseada de los IA se considera principalmente la síntesis de TAA (única detectada).

Etapa 1 - Barrido de temperaturas



Etapa 2 - Barrido de LHSV



Como se puede observar en los gráficos de resultados, las reacciones secundarias fueron significativas en este caso.

Tras analizar los resultados ordenados de forma cronológica (diferente al orden de los puntos en el gráfico anterior), se comprobó que las reacciones secundarias crecieron rápidamente en el tiempo llegando desde un 5% hasta un 46%.

Esto se atribuye al inevitable contacto de la alimentación con el aire durante el fraccionamiento realizado para preparar la carga para la segunda sección de reacción, lo que provocó la absorción de agua del ambiente. El agua produce dos efectos negativos importantes:

- En primer lugar, se separa arrastrando gran parte del etanol a la fase acuosa, produciendo que la fase de hidrocarburo quede pobre en etanol y disminuyendo la conversión de IA a TAE.

- En segundo lugar, el agua es más afín con los sitios activos de la resina catalítica que el alcohol, con lo cual bloquea parte de los mismos y produce una importante cantidad de reacciones secundarias (formación de TAA).

Por lo tanto, es razonable suponer que los valores obtenidos de conversión para la segunda sección fueron menores a los esperables en la planta industrial.

En el siguiente cuadro se presentan las condiciones de proceso del ensayo de la segunda sección de reacción, comparadas con las del ensayo de mayor velocidad espacial correspondiente a la primera sección de reacción.

		Primera sección Máx LHSV	Segunda sección
LHSV	hr-1	0.8	0.9
Temperatura	°C	60	60
IA carga	% p/p	25	15
r EtOH/IA	mol/mol	1.2	1.3

Dado que las condiciones de operación son similares, y teniendo en cuenta que el contenido de IA es menor para la segunda sección que para la primera, se considera razonable asumir que si en la primera sección se alcanza el equilibrio termodinámico, también se alcanzará en la segunda sección. Por esta razón, para los cálculos finales se tomarán los valores correspondientes al equilibrio termodinámico como estimación de la conversión en la segunda sección de reacción.

3.4 CÁLCULOS FINALES

De acuerdo a los resultados obtenidos en planta piloto para la primera sección de reacción, los resultados de la simulación del fraccionamiento N3620 y los cálculos realizados para la segunda sección de reacción (asumiendo que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico), se realizaron cálculos integrales para evaluar el impacto de las variables críticas.

En la siguiente tabla se presentan los resultados para el caso base y los cinco casos estudiados (diferentes relaciones EtOH/IA).

		TAME	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
Carga a la unidad							
<i>Caudal</i>	<i>kg/hr</i>	26703	26703	26703	26703	26703	26703
<i>IA % p/p</i>	<i>% p/p</i>	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
K-3620/21 - Primera Sección Reacción							
<i>Caudal</i>	<i>kg/hr</i>	30678	31984	32675	33235	35342	35975
<i>Relación molar OH/IA</i>	<i>mol/mol</i>	1.3	1	1.2	1.3	1.7	1.8
<i>Conversión 1er sección</i>	<i>% p/p</i>	70.4	50.5	53.7	55.1	55.6	57.7
N-3620 - Fraccionamiento							
Producto de fondo							
<i>Caudal</i>	<i>kg/hr</i>	11504	11514	8300	10200	8100	7500
<i>IA % p/p</i>	<i>% p/p</i>	0.8	1.2	0	0	0	0
<i>OH % p/p</i>	<i>% p/p</i>	0	0	0	0	0	0
<i>TAME/TAE % p/p</i>	<i>% p/p</i>	62.2	62.8	89.6	78.1	93.4	92.7
Producto de tope							
<i>Caudal</i>	<i>kg/hr</i>	19174	20470	24375	23035	27242	28475
<i>IA % p/p</i>	<i>% p/p</i>	11.1	17.9	14.6	14.8	12.5	11.4
<i>OH % p/p</i>	<i>% p/p</i>	6.6	8.8	12.1	12.9	16.4	19.7
<i>TAME/TAE % p/p</i>	<i>% p/p</i>	0.1	0	0	0	2.3	4.4
K-3630 – Segunda Sección Reacción							
<i>Relación molar OH/IA</i>	<i>mol/mol</i>	1.3	0.7(*)	1.3	1.3	2	2.6
<i>Conversión 2da sección</i>	<i>% p/p</i>	57.7	43.7	43.4	42.7	43.2	42.8
Conversión de IA Total							
<i>Conversión 1er sección</i>	<i>% p/p</i>	70.4	50.5	53.7	55.1	55.6	57.7
<i>Conversión 2da sección</i>	<i>% p/p</i>	16.4	20.8	20.1	19.1	19.1	18.1
<i>Conversión Total</i>	<i>% p/p</i>	86.8	71.3	73.8	74.3	74.8	75.8
Balance de MeOH/EtOH							
<i>Inyección Total</i>	<i>m3/hr</i>	5	8.4	7.6	8.3	10.9	11.7
<i>Consumo</i>	<i>m3/hr</i>	4.3	5.9	5.2	5.8	6.5	5.8
Producción TAME/TAE							
<i>TAME/TAE Fondo</i>	<i>kg/hr</i>	7156	7231	7437	7966	7565	6953
<i>TAME/TAE Refinado</i>	<i>kg/hr</i>	1764	2585	2492	2351	3001	3499
<i>TAME/TAE Total</i>	<i>kg/hr</i>	8919	9816	9929	10317	10566	10452
Concentración TAME/TAE							
<i>TAME/TAE Fondo</i>	<i>% p/p</i>	62.2	62.8	89.6	78.1	93.4	92.7
<i>TAME/TAE Refinado</i>	<i>% p/p</i>	9.2	11.9	10.2	10.2	11	12.3

* En el caso 1 se contempla una inyección de EtOH previo al ingreso a la segunda sección de reacción para adecuar la relación OH/IA a la recomendada de 1.3

Como se puede observar, en todos los casos la conversión total de IA en modo TAE es inferior a la conversión alcanzada en modo TAME.

La relación molar EtOH/IA es un factor importante. Llevando la relación molar EtOH/IA en el ingreso a la primera sección de reacción de 1.0 a 1.8, se lograría aumentar la conversión de la sección en casi 8 puntos porcentuales, y la conversión total de la planta en 4,5 puntos.

Debido a este incremento en la producción de TAE en la primera sección de reacción, se produce un mejoramiento en la calidad de la corriente de fondo de la N3620 (mayor concentración de

TAAE). Estos cambios en el fraccionamiento vienen acompañados de aumentos en los calores requeridos tanto del condensador como del reboiler de la N3620.

Para determinar el valor óptimo de inyección de etanol, se debería evaluar el beneficio económico producido en los diferentes casos, frente al mayor costo energético en el fraccionamiento y aumento del caudal de regeneración del etanol.

Finalmente, cabe aclarar también que en el Caso 1, se requeriría la inyección de etanol en la corriente de tope de la fraccionadora para alcanzar el límite inferior recomendado de 1.3 de relación EtOH/IA antes del ingreso a la segunda sección de reacción.

4 CONCLUSIONES

En la siguiente tabla se puede observar la conversión de cada sección de la unidad con la configuración actual produciendo TAME (datos de test run de planta industrial) y TAAE (datos estimados por licenciantes), junto con los valores calculados en base a los resultados de planta piloto y simulación para cada caso. Estas conversiones están siempre referidas al ingreso general a la unidad.

	Test Run TAME	Planta Piloto / Simulación TAME	Estimado Tecnologos TAAE	Planta Piloto / Simulación TAAE
Conversión a TAME/TAAE				
K-3620	59%			
K-3621	11%			
K-3620/K-3621	69%	70%	54%	54%
K-3630	10%	16%	21%	20%
Conversión a TAME/TAAE Total	79%	87%	75%	74%

Se puede observar que los valores obtenidos están en línea con los predichos por los tecnólogos consultados.

Para el caso de la conversión a TAME en la segunda sección, los resultados en planta piloto son superiores a los observados en la planta, lo cual se atribuye a que la resina que se encontraba cargada en el reactor K-3630 estaba prácticamente agotada al momento del test-run.

Se comprobó experimentalmente que la reacción de eterificación de TAAE, en condiciones representativas de la planta industrial, alcanza el equilibrio termodinámico. Por lo tanto, una de las posibilidades para aumentar la conversión de la planta radica en aumentar la cantidad de etanol, según el Principio de Le Châtelier.

Sin embargo, existe un límite en la relación EtOH/IA, dado por la cantidad de etanol admisible en la corriente de TAAE (fondo de la torre N-3630) que deja la unidad.

El estudio por simulación del fraccionamiento en la columna N-3620, permitió concluir que con una relación EtOH/IA al ingreso de la primera sección de reacción menor a 1.2 mol/mol, se perderían IA en la corriente de TAAE de fondo que no irían a la segunda sección de reacción. Por otro lado, si la relación fuera de 1.7 mol/mol o superior, se obtendría TAAE en la corriente de tope que va a la segunda sección de reacción. Ambos factores son negativos para la conversión total de la planta.

De todas formas, en el rango estudiado, la conversión global se incrementó de 71 a 76 % al llevar la relación EtOH/IA de 1 a 1,8 mol / mol. No obstante, para determinar la relación EtOH/IA óptima para la operación de la planta, se debería estudiar su impacto en la sección de regeneración de etanol.

La simulación de la columna N-3630 también puso de manifiesto que los duties requeridos tanto en el condensador como en el reboiler en modo TAAE, estarían por encima de los actuales en modo TAME, aunque todavía por debajo de los valores de diseño.

Se concluye que, desde el punto de vista de las secciones de reacción y fraccionamiento intermedio, la unidad de TAME podría operar en modo TAEF sin necesidad de modificaciones significativas. La conversión máxima en modo TAEF sería de alrededor de 74 %, frente al 87 % que puede obtenerse en modo TAME, debido a que el equilibrio termodinámico es menos favorable al operar con etanol.

De acuerdo al contenido de impurezas del etanol que se utilice como materia prima, la conversión podrá disminuir. En el caso del contenido de agua, puede resultar conveniente instalar una unidad de deshidratación de etanol para mitigar su impacto.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece especialmente la colaboración de Graciela Rojas y Florencia Miño, de la Dirección de Tecnología YPF, quienes realizaron el desarrollo de las técnicas analíticas necesarias para la ejecución del trabajo.

6 BIBLIOGRAFÍA

Juha A. Linnekoski et al.; “Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of tert-Amyl Ethyl Ether”; Ind. Eng. Chem. Res. 1997,36,310-316.

Gicquel and B. Torck; “Synthesis of Methyl Butyl Ether Catalyzed by Ion-Exchange Resin. Influence of Methanol Concentration and Temperature”; Journal of catalysis, 9-18 (1983).

Adnan Al-jarallah et al.; “Synthesis of Methyl Butyl Ether Catalyzed by Ion-Exchange Resin”; The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, Oct. 1988.

C. Subramanian and S. Bhatia; “Liquid Phase Synthesis of Methyl ter-Butyl Ether Catalyzed by Ion Exchange Resin”; The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 65, Aug. 1987.

A. Rehfinger and U. Hoffmann; “Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether liquid phase synthesis catalyzed by Ion Exchange Resin-I. Macropore diffusion of Methanol as rate-controlling step”; Chemical Engineering Science, Vol. 45, no 6, 1605-1617, 1990.

A. Rehfinger and U. Hoffmann; “Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether liquid phase synthesis catalyzed by Ion Exchange Resin-II. Macropore diffusion of Methanol as rate-controlling step”; Chemical Engineering Science, Vol. 45, no 6, 1619-1626, 1990.

Liisa Rihko et al.; “Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-n-methylbutane and 2-Ethoxy-2-Methylbutane in the Liquid Phase”; J. Chem. Eng. Data 1994, 39, 700-704.

Paivi Paakkonen et al.; “Kinetic studies in the etherification of C5-Alkenes to fuel ether TAME”; Industrial Chemistry Publication Series, Teknillisen kemian julkaisusarja, Espoo 2003.