

REVAMPING DE UNIDAD ETHERMAX DE MTBE A ETBE

Autor: Elio Zúñiga – YPF SA

elio.zuniga@ypf.com

SINOPSIS

Por requerimientos impuestos por la Secretaría de Energía que exigen un corte del 12% de bioetanol en las naftas que se comercializan en el Territorio Nacional, se deja de incorporar MTBE al blending de naftas en CILC para no superar la especificación de contenido de oxigenados en las naftas. Esta limitación hace que se pierda un componente clave en el blending de naftas y adicionalmente implementar una logística para exportar el MTBE fabricado en la Refinería.

Se realizó una reingeniería a la unidad Ethermax de MTBE y del Complejo Lujan de Cuyo, para que la misma produzca ETBE y de esta manera aprovechar parte del bioetanol como materia prima en el proceso, considerándolo como agregado.

En la presentación se verán las modificaciones que se realizaron dentro del límite de batería de la unidad.

El proyecto le permitió al complejo y a la empresa en su conjunto obtener beneficios económicos y ambientales.

- Incorporación total del componente ETBE al blending de naftas. Aumento de producción de Nafta grado3.
- Eliminación de la dependencia de la exportación de MTBE.
- Reducción de importaciones de Nafta grado 3 y las exportaciones de gasolinas excedentes.
- Obtención de beneficios no cuantificados debido a la eliminación de transporte de MTBE en camiones desde CILC a puerto de exportación y menor estrés logístico en puertos.

INTRODUCCIÓN

Desde hace décadas, los éteres ter-butílicos son ampliamente utilizados como aditivos de combustibles comerciales con el fin de obtener mejor rendimiento de la combustión y mejorar su calidad en general. El Complejo Industrial Luján de Cuyo (CILC) contaba con una unidad MTBE de tecnología Ethermax, la cual a través del proceso de eterificación de metanol producía “metil ter-butil éter”.

En Argentina, se requiere cumplir con la Ley N° 26.093 con la cual se aprobó el Régimen de Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles. La Secretaría de Energía de la República Argentina, a través del Decreto Reglamentario N° 109/2007, obliga a incorporar a las naftas un determinado porcentaje de biocombustibles. Actualmente, el mismo se ha incrementado, pasando del 10% al 12% (Decreto 543/2016 Poder Ejecutivo Nacional P.E.N.). Puede ser agregado directamente, formandoalconaftas, o a través de compuestos oxigenados como los éteres a base de etanol obtenido de maíz o caña de azúcar, según la misma legislación.

Este requisito desplazó del blending al MTBE, por limitación en la especificación de oxigenados. La producción de MTBE de la refinería pasó a exportarse completamente, perdiéndose un componente clave en el blending del complejo.

Sin embargo, se vio la oportunidad de utilizar parte del bioetanol agregado como materia prima para un proceso de ETBE, y de esta manera volver a contar con un mejorador octánico oxigenado, cumpliendo con los requisitos de la secretaria de energía.

Entre 2015 y 2016 se evaluaron las modificaciones que implicaban el reacondicionamiento de la planta de MTBE, variando el proceso para producir ETBE (etil ter-butil eter). Luego se realizó la ingeniería conceptual, donde se identificaron las principales modificaciones e incorporación de equipos nuevos y servicios auxiliares y la necesidad de contar con un nuevo proceso para eliminar los oxigenados de la corriente de refinado, subproducto del ETBE, lo que lleva a plantear la construcción de una unidad de remoción de oxigenados, la ORU.

Los cambios necesarios para producir ETBE en lugar de MTBE requirieron:

- Revamping de la unidad Ethermax a ETBE
- OSBL necesarios para ETBE
- Diseño y construcción de una unidad ORU, con sus OSBL.
- Modificación de la logística de Metanol → Etanol

Este trabajo se centrará en los cambios realizados a la unidad de Ethermax para producir ETBE.

El ETBE o etil tert-butil éter es un compuesto líquido volátil, inflamable, incoloro, de baja viscosidad, con olor similar al del aguarrás y de baja solubilidad en agua.

Se fabrica combinando isobutileno y etanol. Pertenece a un grupo de productos químicos conocidos comúnmente como oxigenados, es decir, contiene oxígeno dentro de la cadena de átomos de hidrógeno y carbono. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la reacción química general.

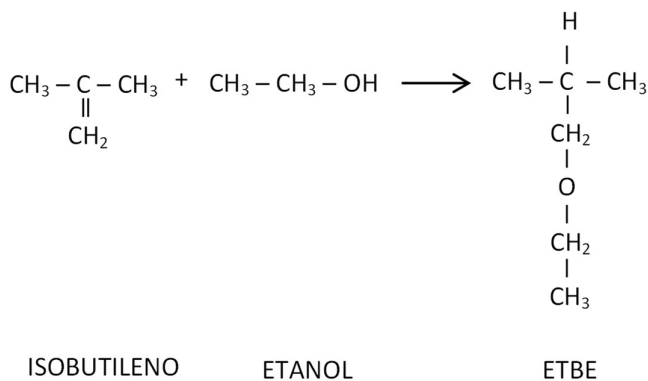


Figura 1. Reacción química general del ETBE

El Etanol llega a la Refinería en camiones, abastecido por el mercado nacional. El isobutileno proviene de la unidad de cracking catalítico (FCC II). El compuesto obtenido se utiliza para la optimización del octanaje en el pool de naftas, ya que aumenta la concentración de oxígeno en el combustible y esto mejora la combustión y emisiones. El

aporte de Oxígeno es mínimo frente al del aire de combustión. Adicionalmente, del proceso se obtiene una corriente secundaria que contiene butanos y butenos, denominada “refinado” como materia prima en la unidad de Alquilación.

El ETBE permite una combustión más completa del carburante, incrementa el índice de octano de las naftas, y reduce las emisiones de CO e hidrocarburos no quemados. También contribuye a reducir las emisiones de compuestos orgánicos reactivos y la proporción de compuestos aromáticos, sulfuros, olefinas y benceno, en la fabricación de naftas. Producido en grandes cantidades, se usa casi exclusivamente como aditivo para lograr una mejor combustión de la nafta sin plomo, ya que, al igual que el MTBE, reemplaza al tetraetilo de plomo como antidetonante.

El ETBE presenta tres importantes ventajas respecto al MTBE:

- es más conveniente desde el punto de vista económico y presenta mejores propiedades de mezclado. Rinde más barriles-octano para igual cantidad de isobutileno.
- se fabrica a partir de etanol, procedente de la fermentación de la materia orgánica y la biomasa rica en hidratos de carbono, por lo que es un recurso renovable.
- es menos soluble en agua, lo cual disminuye el riesgo de contaminación.

Algunas propiedades del MTBE y ETBE tomadas, en condiciones normales (0 °C y 1 atm) se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del MTBE y ETBE

Propiedad	MTBE	ETBE
Densidad g/cm ³ (20°C)	0,74	0,74
Masa molecular u	88,15	102,18
Punto de fusión °C	-108,6	-94
Punto de ebullición °C	55,3	72,2
Solubilidad en agua g/l (a 20°C)	48	1,2
Punto de inflamabilidad °C	-28 (c.c.)	-19 (c.c.)
Límite de explosión Vol %	1,65- 8,4	1,2- 7,7
T de autoignición °C	460	375

DESARROLLO

En el proyecto se reacondiciona la unidad MTBE (metil ter-butil eter) ubicada en el Complejo Lujan de Cuyo, para que produzca ETBE (etil ter-butil eter).

La adaptación de la unidad de MTBE no requiere cambios significativos en las instalaciones existentes, incorporando equipos de tratamiento para el etanol y realizando modificaciones a algunos de los equipos existentes e instrumentación. Pero fue necesario un importante trabajo en la adecuación de los OSBL, el diseño y construcción de una unidad de remoción de oxigenados con sus interconexiones y OSBL y el rediseño de la logística de abastecimiento de alcohol.

En la figura puede observarse un diagrama general del proceso Ethermax existente en la Refinería y en el apartado siguiente los cambios que se realizaron.

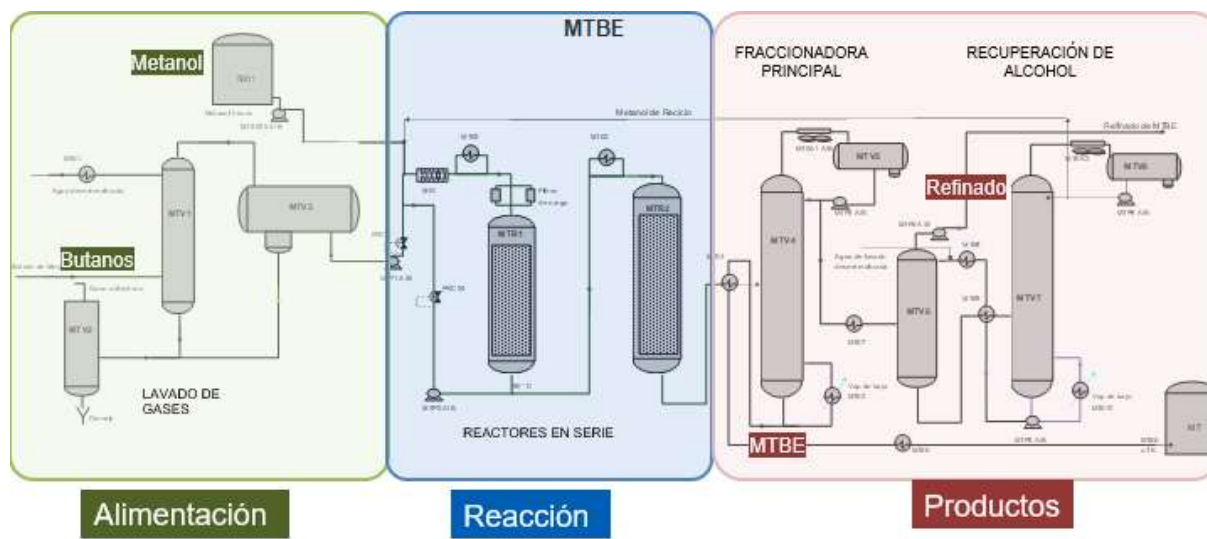


Figura 2. Diagrama general del proceso Ethermax

FUNCIONAMIENTO DE LA UNIDAD ETHERMAX PARA ETBE

El proceso de producción del ETBE comienza con el tratamiento del etanol con el objetivo de eliminar el benzoato de denatonio, para los que se instaló una guarda específica (Figura 3a). Este compuesto es un desnaturalizante que se le añade al etanol haciendo que el mismo no sea apto para el consumo humano, pero afecta la actividad del catalizador de los reactores de la unidad.

A diferencia del metanol utilizado anteriormente que es un producto de síntesis, de un solo proveedor, con poca humedad y pocos contaminantes, el etanol que se utiliza tiene diversos orígenes ya que se compra a una variedad de productores en el mercado interno.

Los límites de contaminantes son más amplios respecto a los valores manejados anteriormente en el proceso con ETBE, especialmente para el agua.

Etanol		unidad	valor	Antes
Pureza	min	%vol	97	99.5
Otros oxigenados	max	%vol	2.4	
Agua	max	%vol	0.6	0.01
Benzoato de denatonio	max	ppm	10	0

El etanol es recibido en camiones y se descarga en dos tanques desde los cuales toma el proceso mezclándose directamente con la corriente de olefinas lavadas.

El isobutileno proviene de una corriente de mezcla de butenos desde la unidad FCC II (Cracking catalítico). Esta corriente de olefinas pasa por un proceso de lavado con agua desmineralizada con el fin de eliminar compuestos básicos que puedan afectar al catalizador (Figura 3b).

Una vez acondicionadas ambas corrientes, se mezclan en el reactor donde se produce la reacción de eterificación del isobutileno con etanol para formar el ETBE. Se obtendrán también, reacciones secundarias no deseadas que

formarán compuestos oxigenados, una parte de estos deberán ser removidos en etapas siguientes. La reacción se produce en una torre de lecho fijo con un catalizador que es una resina ácida de intercambio catiónico (Figura 3c). Los dos reactores trabajan en serie, en el primero la reacción es rápida y muy exotérmica y hay mantener muy controlada la temperatura y el segundo es un reactor de equilibrio que trabaja con la misma resina, pero a menor temperatura tratando de maximizar la conversión.

Una vez producida la reacción de eterificación, se obtiene una corriente que contiene ETBE junto con una mezcla de butanos y butenos denominada Refinado. Esta mezcla es la alimentación de una columna de platos, la cual separa el ETBE de la corriente de refinado (Figura 3 d).

El ETBE se almacena en tanques, para luego incorporarlo como aditivo a las mezclas de naftas. La Figura muestra el diagrama completo de instalaciones para la obtención del ETBE, también se adjunta en el Anexo I en mayor tamaño para una mejor visualización.

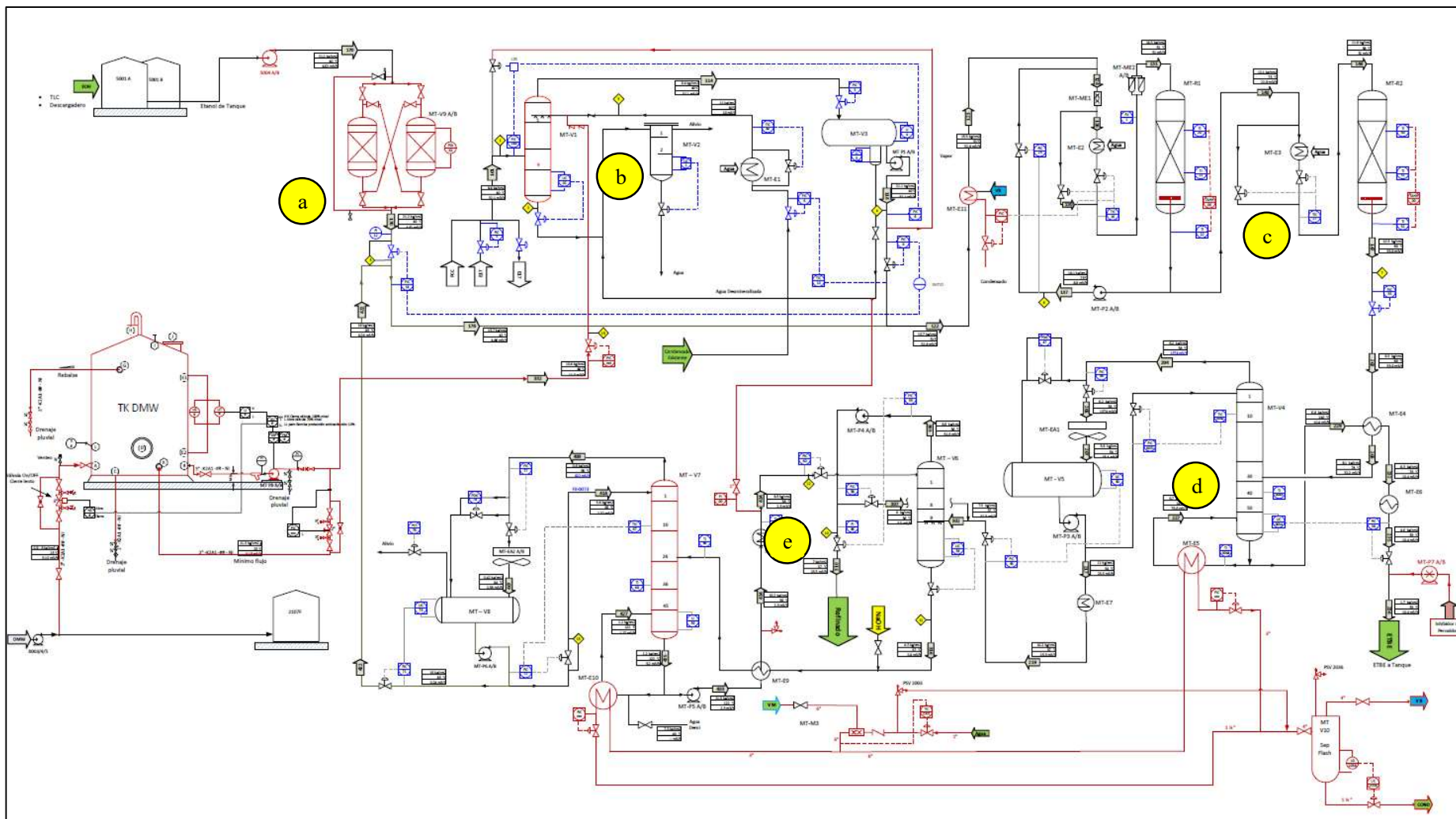


Figura 3. Diagrama completo de instalaciones para la obtención de ETBE

La Tabla 2 resume las corrientes de carga y producciones de la unidad.

Tabla 2. Rendimiento de los compuestos principales del proceso

Componente	Volumen m ³ /h	Masa kg/h	Rendimiento (%)	
			Masa	Volumen
Etanol carga	4,61	3,780	--	--
Olefinas carga	32,12	19,058	--	--
ETBE producto	10,4	7,944	34,78	28,83
Refinado producto	25,17	14,878	65,15	68,27

La corriente proveniente de la cabeza de debutanizadora contiene, luego de la separación del ETBE, una mezcla de butenos, compuestos oxigenados y alcohol que no reaccionó en la eterificación. Esta corriente pasará por una torre para su lavado y separación de butanos y butenos, de los compuestos oxigenados y el alcohol (Figura 3 e).

La corriente de refinado sale de la unidad y se envía a la unidad de Hydrisom existente, cuyo objetivo es la eliminación de compuestos contaminantes del catalizador HF (fluoruro de hidrógeno) y la isomerización del 1-buteno a 2-buteno para obtener una olefina alquilable a un compuesto de mayor valor octánico.

A la salida de la torre de lavado, la corriente pasa a otra columna para la recuperación del etanol remanente en para su recirculación en el proceso. El fondo de la columna vuelve a la etapa anterior y se suma a la corriente de refinado.

Debido a los cambios en el proceso de MTBE por ETBE, se espera que se produzca un incremento considerable en la cantidad de compuestos oxigenados presentes en la corriente secundaria de refinado. Esta situación hace necesaria la instalación de una nueva unidad ORU (Oxygenate Removal Unit), que tiene como objeto adecuar dicha corriente a la calidad requerida en la unidad de Alquilación, ubicada aguas abajo.

En la figura 3 f se observa un diagrama simplificado del proceso

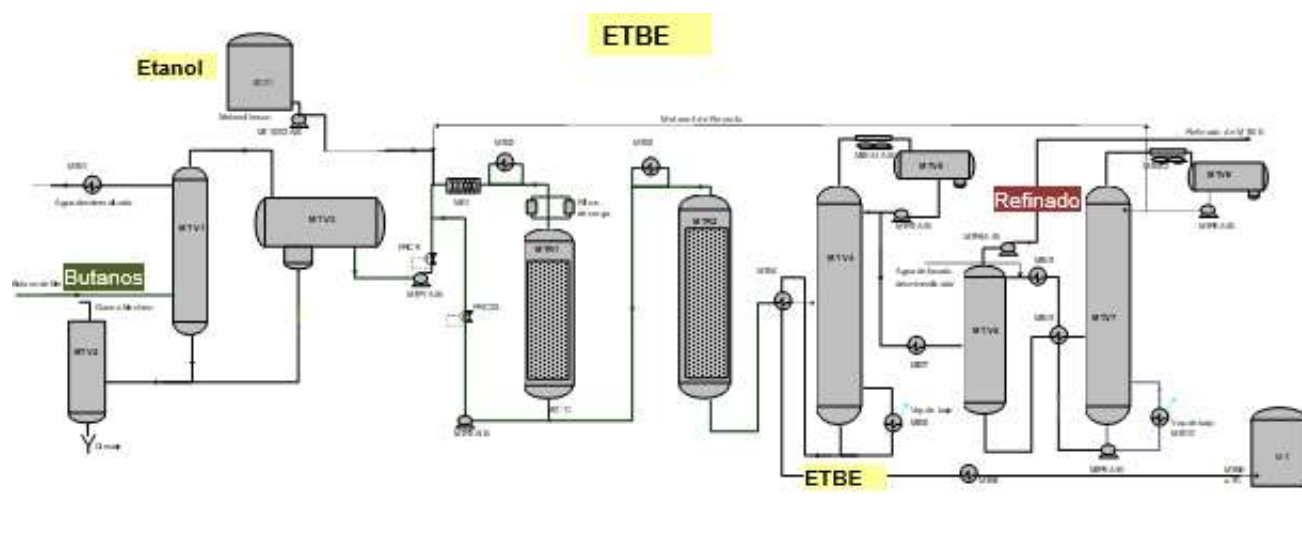


Figura 3f Esquema simplificado del proceso

La planta para producción de ETBE contará con una capacidad nominal de 32 Sm³/h de procesamiento (mezcla de butenos proveniente de la Unidad FCC II).

De acuerdo a la ingeniería, se espera una disminución en la conversión del isobutileno, la conversión que se obtiene en MTBE es del orden del 97%~99%, para ETBE se espera un mínimo de 96.5% y una reducción en la pureza del 98 % con MTBE al 92% con ETBE.

En el diagrama de bloques de la Figura 4 se muestran las líneas de procesos para interconexión de la nueva unidad con las unidades existentes y a instalar. De estas últimas, el presente proyecto incluye la Unidad ETBE, pero fue necesario luego instalar la unidad ORU, para poder poner en marcha ETBE sin afectar Alquilación, como ya se ha mencionado anteriormente.

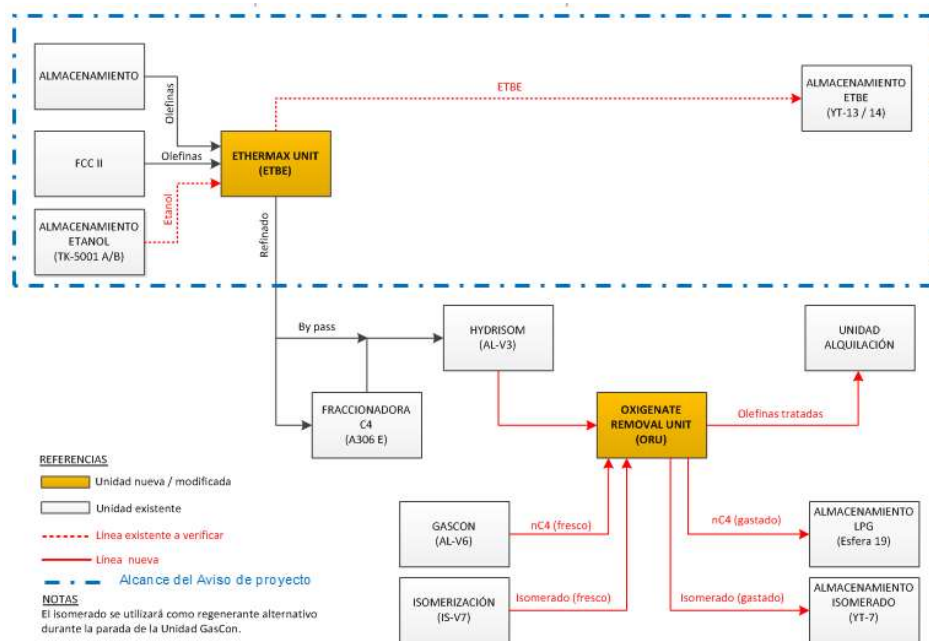


Figura 1. Diagrama de interconexiones entre unidades existentes y a instalar

En la Figura 2 se indica la zona de implantación de las distintas instalaciones / áreas.



Figura 2. Esquema de ubicación de unidades de interconexión

El cambio de materia prima de metanol a etanol plantea algunas diferencias a nivel de procesos, el etanol a ser un producto de origen natural y porvenir de diversas fuentes tiene un contenido de agua variable y en general muy superior al del metanol que se procesa habitualmente. De un contenido de 100 ppm de húmedas se pasa a trabajar con hasta 6000 ppm. La guarda de resina de los tratadores de Benzoato protege en parte la resina de los reactores ya que una de sus funciones es retener humedad. No se observa un impacto significativo en la vida de la resina, aunque si se observa una mayor extensión en las reacciones secundarias y por ende menor pureza de producto, esta menor pureza ya estaba contemplada en la reingeniería.

Adicionalmente al mayor contenido de humedad el etanol trae una cantidad de cogéneres (mezcla de otros alcoholes, aldehídos y cetonas) que favorecen la formación de gomas y aumentar el ensuciamiento en filtros, canastos y lechos de resina.

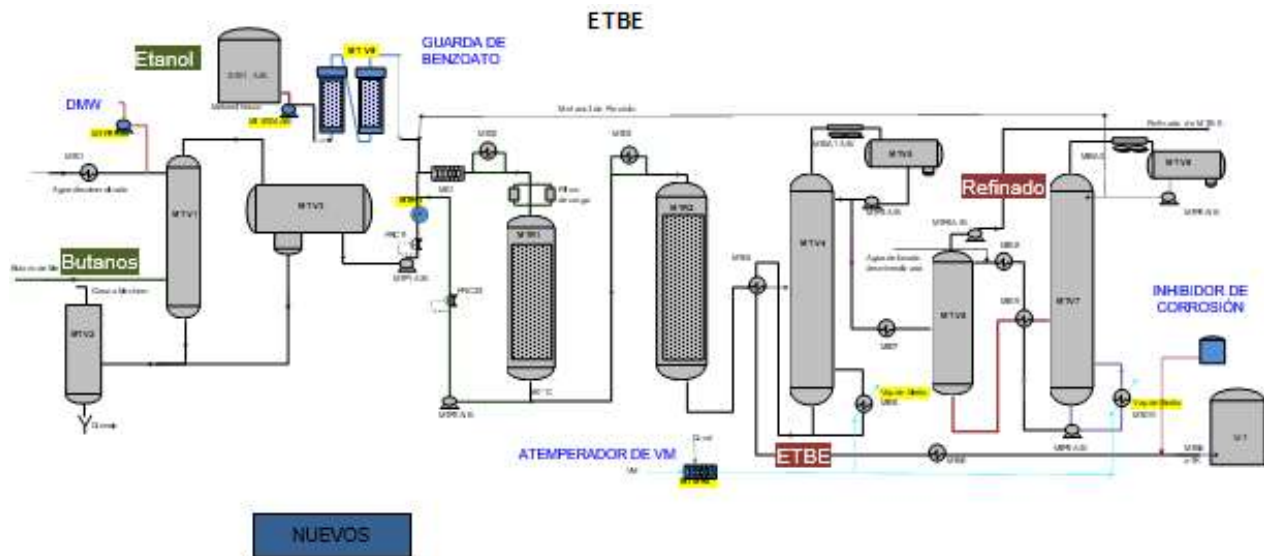
CAMBIOS EN LAS INSTALACIONES

En ETBE los equipos existentes en la unidad de MTBE se mantienen en su mayoría, debido a que el procedimiento de obtención es similar. Se incorporaron algunos nuevos equipos y se adecuaron otros para que cumplan con las condiciones nuevas para la producción de ETBE.

Equipos nuevos

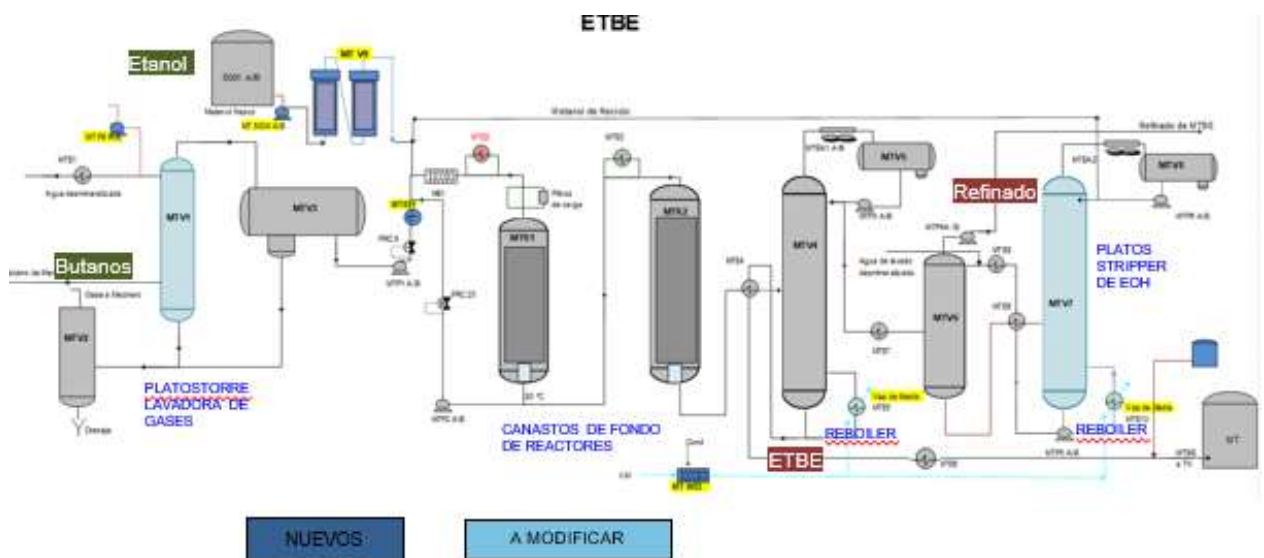
- MT-V9 A/B Tratadores de etanol.
- MT-E11 Calentador de alimentación al reactor.
- MT-ME3 Desobrecalentador.
- MT-P7 A/B Bombas para inyección de inhibidor.

- MT TK1 y MT-P8 A/B Bombas de agua desmineralizada.
- P-5004 A/B Bombas de etanol.



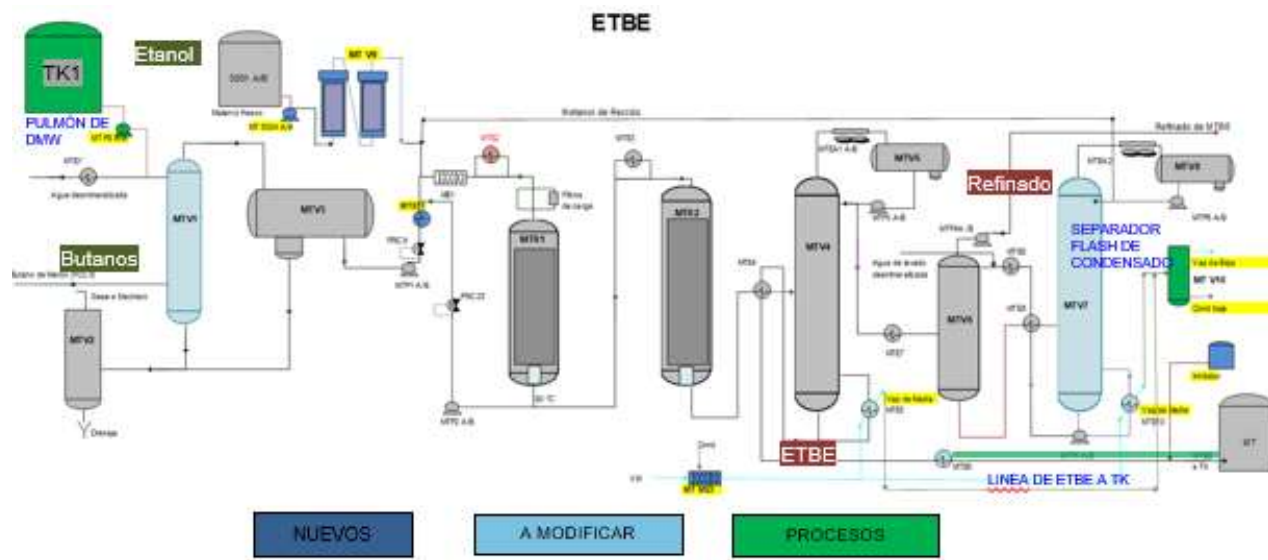
Equipos a modificar

- | | | |
|------------|--------------------------|--|
| • MT V1 | Columna de lavado | Modificación en los platos (6 a 10 platos) |
| • MT V7 | Rectificadora de alcohol | Nuevo diseño de platos (mismo número). |
| • MT R1/R2 | Reactores | Modificación en el canasto de salida. |
| • MT E2 | Feed Cooler a MT R1. | No se requiere en ETBE. |
| • MT E5 | Reboiler MT V4 | Nuevo haz de tubos de Media presión. |
| • MT E6 | ETBE cooler | Modificaciones. |
| • MT E10 | Reboiler MT V7 | Nuevo haz de tubos. |
| • MT P5002 | Bomba de etanol | Mayor Capacidad. |



Equipos agregados por la Refinería para mejorar la performance

- MT TK1 Tanque pulmón de agua desmineralizada
- MT P8 A/B Bomba de agua desmineralizada
- MT E10 Separador flash de condensado



SERVICIOS AUXILIARES

Agua enfriamiento

El agua de enfriamiento se consume en las mismas condiciones actuales de la Unidad MTBE por lo que no requirieron nuevos servicios.

Agua desmineralizada

El caudal de agua desmineralizada requerido para la planta de ETBE es de 11238 kg/h (11,3 m³/h), mientras que la planta MTBE consumía 11 m³/h de agua de lavado, pero de condensado de caldera. La recomendación de UOP fue utilizar agua desmineralizada para este servicio ya que el agua de caldera contiene productos químicos básicos que pueden desactivar el catalizador de los reactores en caso de ser arrastrados con la corriente de hidrocarburos. Como consecuencia de este incremento de caudal también se hace necesario cambiar la línea de agua de lavado dentro del ISBL de 2" por una de mayor diámetro (3 ") y diferente material (acero inoxidable). Adicionalmente el uso de agua desmineralizada ayuda a controlar la temperatura ya que a diferencia del condensado de calderas que se usaba anteriormente, aporta menos calor al LPG en la etapa de lavado.

Agua de calderas

El agua de caldera se utiliza en el sobrecalentador instalado como parte del proyecto. A la unidad actualmente llega una línea de 2", que provee el agua necesaria para la columna lavadora. Como se mencionó anteriormente, se utiliza el agua de 1° paso de ósmosis como agua de lavado, quedando capacidad ociosa en esta línea que permitió cubrir el consumo requerido de 227 kg/h.

Vapor de media presión

El vapor de baja presión se emplea en el intercambiador de calor MT-E11 para calentar la mezcla olefinas /etanol antes de ingresar al 1° reactor. Se prevé que consumo sea intermitente, y se utilice solo cuando la carga ingrese a la unidad ETBE a su mínima temperatura (22°C).. La unidad MTBE utilizaba vapor de baja presión en el reboiler de la columna de Butenos y en el reboiler de la columna de alcohol. Para el proceso de ETBE, estos equipos pasaron a utilizar vapor de media presión, por lo que se aprovechó el suministro de vapor de baja desde la línea existente (para el nuevo calentador de carga de LPG. El diámetro de la cañería utilizado fue de 4”.

Vapor de baja presión

El reboiler de la columna de butenos y el reboiler de la columna de alcohol requieren vapor de media presión en lugar de vapor de baja presión, por lo que se llevó vapor de media hacia la unidad ETBE. El consumo es de 5035 kg/h y se distribuye en ambos reboilers. Teniendo en cuenta el recorrido desde el punto de conexión hasta el MT-ME3, se determina un diámetro de 6” para la línea nueva. La clase de cañerías recomendada por UOP para este servicio es MS-12 (Killed Carbon Steel Class 300 RF).

Condensado

El condensado se genera en tres puntos de la unidad: en el reboiler de la debutanizadora, en el reboiler de la rectificadora de alcohol y en el nuevo calentador de carga. Las líneas de condensado que salen de cada uno de estos equipos se conectaron al colector de condensado existente en la unidad. Los diámetros de las cañerías existentes verificaron para los caudales necesarios y no se requirieron modificaciones.

Drenajes

Se ha previsto la conexión en el caso de instalaciones civiles nuevas, al sistema de drenajes abierto, y cerrado, atendiendo las recomendaciones especiales de estanqueidad en el drenaje cerrado/químico. Cabe señalar que los nuevos tratadores de etanol MT-V9 A/B cuentan con líneas de drenaje de 2” que fueron conducidas a drenaje cerrado, para posteriormente poder ser reprocesados en la columna de Alcohol.

En la Tabla 3 se indican los servicios disponibles en la planta CILC con los consumos y producciones que dan origen al balance de servicios auxiliares.

Tabla 3. Servicios existentes. Consumos y generación de la Unidad ETBE

Servicio	Consumo	Generación	Observaciones
Agua enfriamiento	80 m ³ /h	---	MT-E3, MT-E6, MT-E7, MT-E8
Agua desmineralizada	11238 kg/h	---	MT-V1
Agua de calderas	227 kg/h	---	MT-ME3
Vapor de media presión	5035 kg/h	---	MT-E5, MT-E10
Vapor de baja presión	1410 kg/h (intermitente)	---	MT-E11
Condensado	---	5260 kg/h +	MT-E5, MT-E10, MT-E11

Servicio	Consumo	Generación	Observaciones
		1410 kg/h (intermitente)	

No se realizaron modificaciones significativas en el consumo de servicios como aire de instrumentos, agua de servicios y nitrógeno, etc.

El consumo de agua de enfriamiento no requirió modificaciones para la adecuación de la planta. Pero si se fue necesario realizar modificaciones respecto al uso de agua desmineralizada porque el consumo con la planta de ETBE es el mismo, pero en condiciones diferentes a la Unidad MTBE, por lo que se cambió la línea de agua de lavado dentro del ISBL por una de mayor diámetro y diferente material (acero inoxidable).

Unidad ORU

Si bien no es parte del revamping de ETBE, se comenta brevemente el funcionamiento de la nueva unidad de remoción de oxigenados.

Durante la reacción de formación de ETBE se forman trazas de otros oxigenados tales como dimetil éter (DME), alcohol butílico terciario (TBA), agua principalmente y en menor medida otros compuestos oxigenados, provenientes de los cogéneres que llegan con el etanol. Estos oxigenados, junto con el etanol sin reaccionar, terminan en el C4 refinado cuando se separa el ETBE de la corriente de salida del reactor. El refinado debe purificarse antes del procesamiento aguas abajo. Esto es particularmente importante teniendo en cuenta que los oxigenados son venenos para la unidad de Alquilación de HF que está aguas abajo.

La Unidad de Eliminación de Oxigenados (ORU) de UOP está diseñada para eliminar trazas de EtOH, MeOH, TBA, ETBE, MTBE, TAA, DEE, TAEE, DME y agua del refinado de C4, después de la recuperación del metanol en un sistema separado. Usando tecnología de adsorción patentada, se puede esperar la eliminación de trazas de oxigenados a niveles promedio de menos de 1 ppm en peso.

La Unidad de Eliminación de Oxigenados (ORU) consta de dos Adsorbedores, y un circuito de regeneración que consiste en un Secador de Regenerante, un Acumulador de Regenerante, una serie de intercambiadores que incluyen un Sobrecalentador Eléctrico de Regenerante, un Vaporizador de Regenerante y un par de bombas de Regenerante Agotado. La planta cuenta con un PLC de control dedicado para dirigir selectivamente el refinado de alimentación y el fluido de regeneración a través de los adsorbentes según sea necesario para el proceso general de adsorción y regeneración.

Durante la operación normal, el proceso consiste en un adsorbedor en línea que procesa el refinado de C4 de ETBE, mientras que el otro adsorbedor se encuentra en el proceso de regeneración. Los ciclos de absorción/regeneración son ajustables y actualmente se trabaja con ciclos de 24 horas de adsorción y 18 horas de regeneración.

El refinado de ETBE se procesa en flujo ascendente a través del adsorbedor en funcionamiento hasta que agota su capacidad para eliminar eficazmente los oxigenados o hasta el tiempo estipulado. Luego la corriente de refinado se pasa al adsorbedor recién regenerado y el adsorbente agotado comienza la secuencia de regeneración, para reiniciar el ciclo.

CONCLUSIONES

- El proyecto le permitió al complejo y a la empresa en su conjunto obtener beneficios económicos y ambientales.
- Incorporación total del componente ETBE al blending de naftas. Aumento de producción de Nafta grado 3.
- Eliminación de la dependencia de la exportación de MTBE.
- Reducción de importaciones de Nafta grado 3 y las exportaciones de gasolinas excedentes.
- Obtención de beneficios no cuantificados debido a la eliminación de transporte de MTBE en camiones desde CILC a puerto de exportación y menor estrés logístico en puertos.

BIBLIOGRAFÍA

Ingeniería básica (UOP) y Memoria Descriptiva General del proyecto.

2013- 08 - UOP Process Design Fundamentals

Decreto 543/2016 Porcentaje obligatorio de Bioetanol. Abastecimiento. Poder Ejecutivo Nacional (aumenta EOH del 10 % al 12 %).

Páginas web visitadas

<https://uop.honeywell.com/>

<https://www.argentina.gob.ar/energia/hidrocarburos/biocombustibles>

<https://www.argentina.gob.ar/marco-legal-de-referencia>

<https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/27919/3/TFMFranciscoDanielPalenciaProteg.pdf> Influencia de los aditivos oxigenado sobre las propiedades de las gasolinas.

CV ELIO ZUÑIGA

PRESENTACIÓN PERSONAL



Elio David Zúñiga

Ingeniero Químico
UTN – Facultad Regional Mendoza

- **2016** – Ingeniero de Procesos
- **2013** – Ingeniero de Planificación Operativa
- **2007** – Ingeniero de Control Operativo
- **2001** – Gestión de calidad