

Simulation of dimethyl ether production via methanol dehydration

Simulación de producción de dimetil éter por medio de la deshidratación del metanol

Rafael Montagut, Cristian Pineda, Deyver Rivera

ABSTRACT

A process is proposed based on the literature to produce dimethyl ether indirectly, i.e., from the dehydration of methanol. Initially, thermodynamic, equilibrium and kinetic analyses are carried out to corroborate the information found in the literature, as well as to analyze the feasibility of the separation with respect to the purification process by means of residual curves. Once the process has been consulted in detail, a description of the process is made, and a topological analysis is carried out. With all the aforementioned information, the first simulation of the process is executed, using short methods to obtain a first approximation and to carry out the sensitivity analysis. Furthermore, with the data shown the analyses are simulated with rigorous methods, being this applied mainly to the distillation towers. Finally, the energy integration is carried out with its respective analysis.

Key words: Dimethyl ether, methanol, process, distillation, sensitivity, simulation.

RESUMEN

Se plantea un proceso basándose en la literatura para producir dimetil éter de forma indirecta, es decir, a partir de la deshidratación de metanol. Inicialmente se realizan los análisis termodinámicos, de equilibrio y cinéticos con el fin de corroborar la información encontrada en la literatura, así mismo, se analiza la factibilidad de la separación respecto al proceso de purificación por medio de curvas residuales. Una vez consultado el proceso a detalle, se realiza la descripción del proceso, además se hace el análisis topológico. Con toda la información mencionada anteriormente, se ejecuta la primera simulación del proceso, usando métodos cortos para obtener una primera aproximación y para efectuar los análisis de sensibilidad. Además, con los datos mostrados en los análisis se simula con métodos rigurosos, siendo esto aplicado principalmente a las torres de destilación. Por último, se realiza la integración energética con su respectivo análisis.

Palabras clave: Dimetil éter, metanol, proceso, destilación, sensibilidad, simulación.

Introducción

El dimetil éter (DME) o éter dimetílico es una sustancia comprendida de dos átomos de carbono y uno de oxígeno, con CH_3OCH_3 como fórmula química. Este es un gas incoloro, pero posee un olor característico. El dimetil éter tiene tres campos de mercado potencial como generación de electricidad, sustituto doméstico del gas licuado de petróleo y aditivo en el gasóleo y combustible para máquinas diesel.

Respecto a las tecnologías para producir el DME, se han planteado usar varias a través del tiempo, sin embargo, depende del tipo de proceso por el cual se lleve a cabo, por ejemplo, en el casi directo se usa el reactor de fase slurry, sin embargo, en el método indirecto se usa el reactor de lecho fijo. Así mismo, hay más formas de obtener el DME, como lo son los microrreactores, reactores de lecho fluidizado y la destilación reactiva.

La finalidad del proyecto es modelar y simular el proceso de producción de DME, el cual es del tipo indirecto, es decir, por medio de la deshidratación del metanol. Así mismo, se realiza análisis de sensibilidad con el fin de evaluar las condiciones recomendadas por la temperatura, por otro lado, se realiza una integración energética con el objetivo de optimizar el proceso en términos energéticos.

1. Contexto del proceso

1.1. Interés y aplicaciones del DME [2]

Debido a su fácil compresión, condensación, vaporización y escaso impacto medioambiental se ha utilizado, por otro lado, como refrigerante sustituyendo a los clorofluorocarbonos. También se emplea como materia prima del dimetil sulfato, compuesto empleado para la metilación de fenoles, aminas o tioles. Pero sin duda, el gran interés que despierta el DME es el uso que se le puede dar como combustible, ya que puede presentarse como posible sustituto de los derivados del petróleo.

Desde hace años, se ha tratado de buscar nuevas fuentes de energía alternativas a los derivados del petróleo con el fin de reducir tanto el impacto medioambiental como la dependencia de este. Un ejemplo significativo son los combustibles de Fischer-Tropsh, hidrocarburos ligeros obtenidos a partir de la gasificación del carbón y posterior reformado con vapor. Esta alternativa, no económica por las condiciones de altas presiones y temperaturas que requiere el proceso, fue empleada por Alemania durante la Segunda Guerra Mundial al no disponer de petróleo a partir del cual obtener el combustible que requería el ejército. Otras alternativas más actuales son el hidrógeno, el metanol, el etanol, el gas natural, los gases licuados del petróleo (GLP) o el biodiesel.

El DME se presenta como un combustible limpio y con menor impacto ambiental que otros combustibles. Tiene un índice GWP (Global Warming Potential) de 1,2 para un horizonte de

20 años, de 0,3 para un horizonte de 100 años y de 0,1 para un horizonte de 500 años. No es corrosivo, cancerígeno ni mutagénico.

Tabla 1. Potenciales de calentamiento global de distintos compuestos.[2]

	Horizonte temporal		
	20 años	100 años	500 años
DME	1,2	0,3	0,1
CO₂	1	1	1
CH₄	56	21	6,5
N₂O	280	310	170

Se produce a partir del metanol, que es previamente obtenido del gas de síntesis, o directamente a partir del mismo. El gas de síntesis se obtiene por reformado catalítico del gas natural o carbón previamente gasificado. También se puede comenzar el proceso partiendo de biogás o biomasa como fuente de carbono, siendo en este caso el DME un biocombustible. Esto hace del DME una alternativa interesante por su alto grado de accesibilidad y disponibilidad.

Desde la década de los noventa se ha planteado al DME como sustituto del diésel. Esto se debe al alto índice de cetanos que presenta, lo que le da propiedades detonantes, y a las ventajas medioambientales que posee, ya que debido a su contenido en oxígeno y a la ausencia de ligamientos entre átomos de carbono, la cantidad de emisiones de NOx, SOx y CO que produce se puede mantener a niveles bajos ajustando la inyección, no genera humos y también es poco probable que forme aromáticos y poli-aromáticos. El nivel de ruido que produce un motor diésel con DME es también menor.

1.2. Mercado mundial de DME [3]

Según datos de la Asociación Internacional del DME, en 2003 la capacidad de producción de DME anual fue de 30.000 toneladas. En la actualidad existen diversos grupos promotores del DME, como Japan DME Forum, International DME Association o China DME Association, los cuales han contribuido a un aumento notable en la capacidad de producción de este, superándose

en 2010 los 6 millones de toneladas. Para entonces, se preveía una capacidad de producción de 15 millones de toneladas en 2018.

La mayor parte de la producción de DME tiene lugar en China, siendo en 2012 de 6,3 millones de toneladas anuales, produciéndose el 40% de esa cantidad. La producción de DME también se da en India, Uzbekistán, Vietnam, Japón, Estados Unidos, Nueva Guinea, Trinidad y Tobago o Suecia, donde en 2011 se construyó la primera planta de bioDME.

Un papel importante a la hora de promover el DME en Norte América lo ha llevado a cabo Oberon Fuels, que en 2013 anunció su asociación con Volvo Trucks para lanzar el DME como combustible de transporte comercial. En 2015 impulsó a Ford a anunciar los planes de construcción del primer coche con DME como carburante. En 2016, el Departamento de Saneamiento Público de Nueva York mostró el primer camión Mack impulsado por DME.

Por otro lado, con el objetivo de promover la distribución de DME como combustible, se estableció en Japón conjuntamente Fuel DME

Production Co. Ltd. por otras nueve empresas (Mitsubishi Gas Chemical, ITOCHU, JAPEX, Taiyo Oil, Total Di-Methyl Japan, Toyota Tsusho, JGC, Mitsubishi Heavy Industries y Mitsubishi Chemical), cuya planta se construyó en 2008 en Niigata, Japón.

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, se plantea entonces la capacidad de producción, esto basándose en los datos encontrados en la literatura. Si bien no se encontraron datos referentes al mercado colombiano, se encontró información respecto al mercado en china, el cual es el país con la mayor producción de DME. Debido a que Colombia no es un productor representativo de este compuesto y su mercado no se encuentra significativamente desarrollado, se plantea producir entonces el 0.1% del producido en china aproximadamente. En la figura 1 se muestra la producción de DME en china a través de varios años, como se observa en el año 2012 china produjo alrededor de 2.4 millones de toneladas en el año, por lo tanto, el 0.1% de este sería aproximadamente 400 toneladas por año.

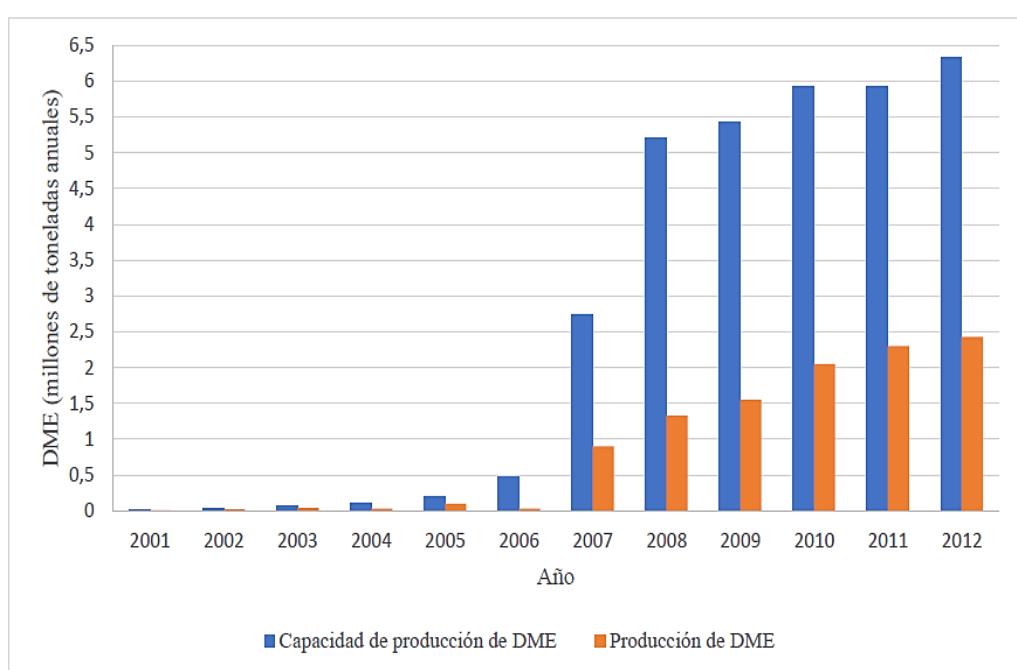


Figura 1. Evolución de la producción de DME en China. Datos obtenidos de la Asociación Internacional del DME. [3]

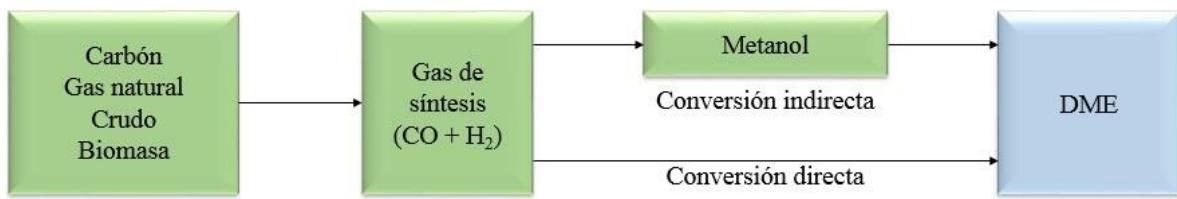


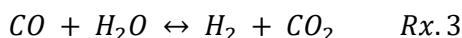
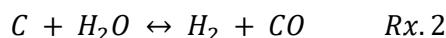
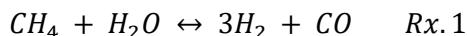
Figura 2. Vías de obtención del DME [5]

1.3. Métodos de obtención de DME [5]

Actualmente la producción de DME es llevada a cabo mediante dos tipos de métodos: el método indirecto, con el cual se obtiene el DME por deshidratación de metanol previamente obtenido a partir de gas de síntesis tal y como se ha indicado en el capítulo anterior, y el método directo, en el que el DME se obtiene en una sola etapa a partir de gas de síntesis (figura 2).

- Obtención de gas de síntesis [5]

Para producir DME se puede partir de diversas materias primas ricas en carbono (carbón, gas natural, crudo, biogás o biomasa), a partir de las cuales se puede obtener gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono que a menudo también contiene dióxido de carbono. Las reacciones que tienen lugar en la obtención del gas de síntesis son las siguientes:



Estas reacciones son endotérmicas y se llevan a cabo en fase gas en un horno reformador primario a 800°C y 35 bar. El reformador consiste en un reactor multitudular lleno de catalizador de níquel en el que los tubos son calentados por unas llamas, evitando que estas los toquen para que no se produzca coquificación o fallos mecánicos.

1.3.1. Método indirecto [5]

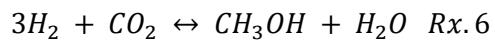
La mayor parte de la producción de DME se lleva a cabo mediante este método en el que la obtención de DME se consigue por deshidratación de metanol en un reactor catalítico y la posterior purificación del DME producto, recirculándose el reactivo no convertido, también previamente purificado. La expresión de la deshidratación de metanol a dimetil éter es la siguiente:



El metanol utilizado en el proceso es obtenido a partir de gas de síntesis en una etapa previa, que puede tener lugar en la misma planta donde se produce DME o en otra de la cual es importado. La reacción que se da es la siguiente:



Se observa que si el gas de síntesis proviene de gas natural (3H₂ + CO), la estequiometría no es la adecuada. En ese caso se adiciona dióxido de carbono, el cual utiliza el resto del hidrógeno teniendo lugar la reacción:



El proceso es exotérmico. El tiempo de reacción es corto, de unos dos segundos para evitar la formación de impurezas. El nivel de conversión es bajo, por lo que se requiere recirculación. Tras la reacción, mediante destilación se consigue separar el metanol de las impurezas formadas. Este proceso presenta distintas variantes según las condiciones de operación.

El proceso se realiza con un catalizador modificado de óxido de cobre y óxido de zinc introducido en un reactor tubular produce metanol en unas condiciones de reacción de entre 40-50 bar y 250-260°C.

1.3.2. Método directo [5]

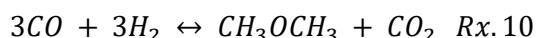
Esta vía consiste en la producción directa de DME a partir de gas de síntesis en un reactor catalítico en el que tienen lugar las reacciones de formación de metanol y DME



Como resultado de la presencia de CO y del agua que se forma junto al DME a partir del metanol, se produce la reacción de shift conversión



Por tanto, la reacción global es



El interés de este método se encuentra en que en principio es más eficiente que la vía indirecta ya

que las pérdidas de gas natural (o de otras materias primas a partir de las cuales se obtenga gas de síntesis) son menores. Esto se debe a que al ser la síntesis de metanol un proceso termodinámicamente limitado, el consumo de este para formar DME al mismo tiempo desplaza el equilibrio hacia una mayor conversión.

Sin embargo, el proceso de separación para obtener DME de alta pureza es en este caso más complejo debido a la presencia de gas de síntesis sin reaccionar y CO₂ proveniente de la shift conversión. Por tanto, es necesario emplear, además de columnas de destilación, otras unidades de separación como torres de absorción o separadores flash.

Por otro lado, la formación de CO₂ debido a la reacción shift supone una emisión de gases de efecto invernadero. Este CO₂ puede ser empleado en una unidad de reformado de metano produciendo gas de síntesis según la siguiente expresión.

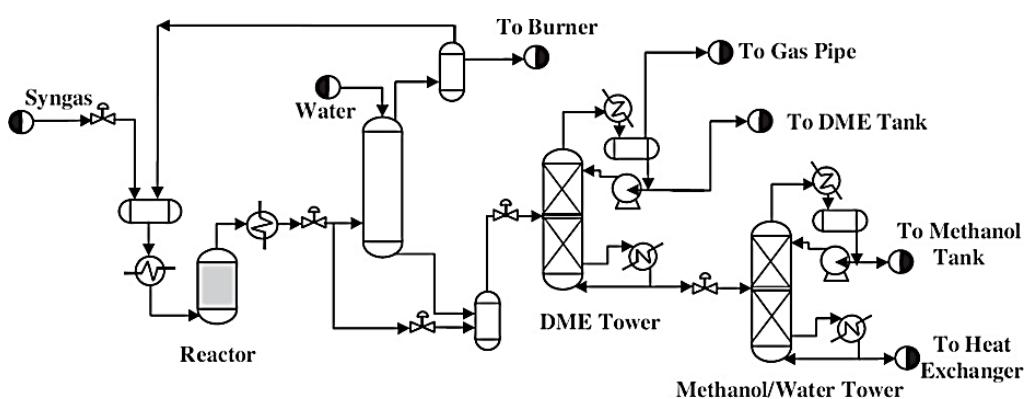
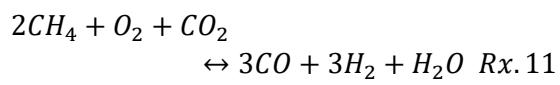


Figura 3. Proceso directo de obtención de DME. [1]

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, se plantea usar el método indirecto por medio la deshidratación de metanol para la producción de DME, esto debido a que es el proceso más usado en la actualidad para la producción de este

compuesto, además, de acuerdo con la información en la literatura este posee una mayor eficiencia en términos económicos, ambientales y energéticos.

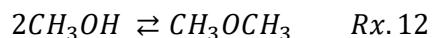
1.4. Tecnologías de reacción [1]

Tabla 2. Tecnologías de reacción. [1]

Tecnologías de reacción	
Reactor de lecho fijo	Este tipo de reactores son comúnmente utilizados dada su simplicidad y su menor coste. Para procesos catalíticos con calores de reacción bajos o intermedios la primera opción puede ser el empleo de reactores adiabáticos. Este tipo de reactores se emplea en la vía indirecta. En procesos de obtención de DME mediante vía directa no es viable.
Reactor en fase slurry	Este tipo de reactores es el más empleado en la producción de DME mediante vía directa. En este caso se facilita el control de la temperatura debido a la gran capacidad calorífica del solvente. Sin embargo, el equipo requerido en este caso es más complejo ya que se necesita un sistema de reciclaje y un separador gas líquido. Por otro lado, se producen pérdidas de partículas de catalizador.
Reactor de lecho fluilizado	El empleo de este tipo de reactores para la obtención de DME todavía está en fases de investigación y su viabilidad aún no ha sido establecida. El interés por este tipo de reactores se debe a la mejor eliminación de calor, a la disminución de la resistencia a la transferencia de materia, pero hay pérdida del catalizador.
Destilación reactiva	Esta alternativa consiste en un proceso integrado en el que la columna de destilación y el reactor forman una unidad única. De este modo la deshidratación de metanol y la separación de los productos se lleva a cabo en el mismo equipo. Como contra, esta alternativa es el alto consumo energético.
Microrreactores	Los microreactores constituyen una alternativa para la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, ya que, al mejorarse las tasas de transferencia de calor debido a la alta relación superficie/volumen son adecuados para reacciones altamente exotérmicas.
Reactores de membrana	Utilización de membranas como barreras selectivas a través de las cuales se separa el vapor de agua formado durante la deshidratación del metanol. De este modo se evita que se reduzca la actividad catalítica y se aumenta la conversión, pero el uso de membranas en este caso es la formación de hidrocarburos debido a altas tasas de flujo de agua a través de la barrera.

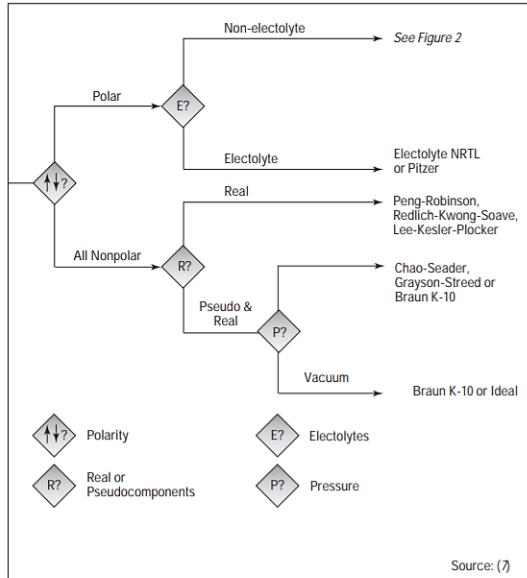
2. Modelo termodinámico

La reacción principal de la síntesis de Dimetil éter (DME) trabajada en este trabajo es principalmente la deshidratación del metanol a DME, la cual es exotérmica y reversible y está regida por la siguiente ecuación

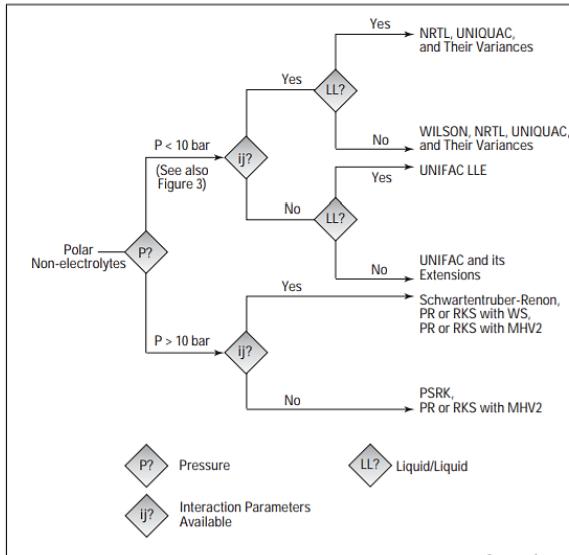


Donde se puede observar que todas las sustancias son polares con un momento dipolar de 1.7, 1.83, 1.3 para el metanol, agua y DME, respectivamente. Además, estos compuestos son no electrolitos bajo las condiciones de reacción,

las cuales superan la presión de $P > 10 \text{ bar}$. Con base en esto se puede observar que, gracias al diagrama sugerido por Eric C. Carlson para la selección del modelo termodinámico [11] (figura 4), en caso de tener datos de interacción binaria los métodos sugeridos son Schwartentruber-Renon y la ecuación de Peng-Robinson O SRK con algunas reglas de mezclado avanzadas como la de Huron-Vidal modificada o la de Wong-Sandler, y para el caso en el que se desconozcan también se sugiere el método de SRK predictivo y nuevamente la regla de mezclado de Huron-Vidal modificado.



■ Figure 1. The first steps for selecting physical property methods.



■ Figure 2. Proceeding for polar and nonelectrolyte components.

Figura 4. Diagrama de criterios de elección del método termodinámico.
Tomado de Carlson, E.C. (1996) [11]

Por otro lado, cuando se utiliza el asistente de método en ASPEN PLUS se obtiene que los métodos sugeridos para un sistema reactivo, polar y con presiones mayores a 10 bar son los que se pueden ver en la figura 5. Donde se evidencia que coinciden los métodos sugeridos. Adicionalmente, algunos autores han empleado los métodos de PR y NRTL para estos sistemas, por lo cual también se evaluará la precisión de estos métodos.

Con el objetivo de verificar la precisión de estos métodos se procede a comparar los resultados de algunos de estos métodos con datos reportados experimentalmente por algunos autores. Teniendo en cuenta que las unidades de proceso que precisan de mayor cantidad y precisión de propiedades calculadas por el método a

seleccionar son las columnas de destilación, la comparación entre resultados se hará con el equilibrio líquido vapor. Para ello se realizarán las combinaciones entre los componentes de la reacción y examinar las interacciones binarias y precisión de métodos.

En el caso de la mezcla binaria DME + Metanol se puede evidenciar que el método que produce mayor es el NRTL en cada uno de los equilibrios isotérmicos y que la diferencia entre PR y PRWS es muy baja tanto a bajas como a altas temperaturas para esta mezcla. A mayores Temperaturas el que se ajusta mejor a los datos es el método de PSRK, pero presenta dificultades para simular unívocamente la presión crítica que se consigue en las curvas de 140°C y 180°C de la figura 5.

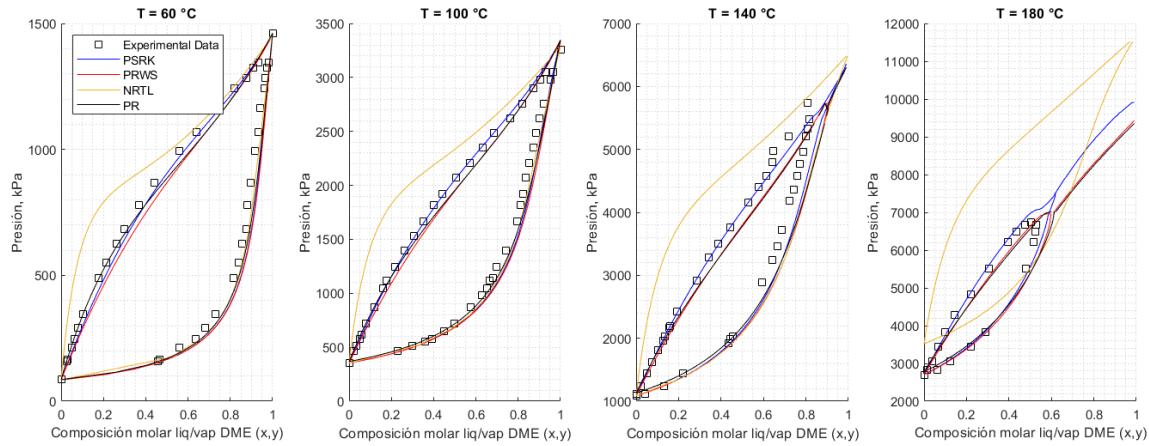


Figura 5. Comparación entre los resultados simulados y datos experimentales para la mezcla binaria DME + Metanol.

No obstante, cuando se simula el sistema binario DME + Agua (figura 6), se puede observar por los datos experimentales que esta tiene un comportamiento más complejo, presentando una separación considerable entre los resultados de la línea de líquido saturado para todos los métodos, tanto así que cuando se probó el método de Schwartentruber - Renor este no pudo

converger y no arrojó resultados válidos. Sin embargo, se puede comprobar cómo el método de PRWS predomina sobre los demás, debido a que presenta mayor cercanía a los datos. Cabe resaltar que a lo largo del proceso se trabajan con presiones por debajo de 15bar, que resulta ser el intervalo donde los resultados presentan mayor cercanía a dicho método

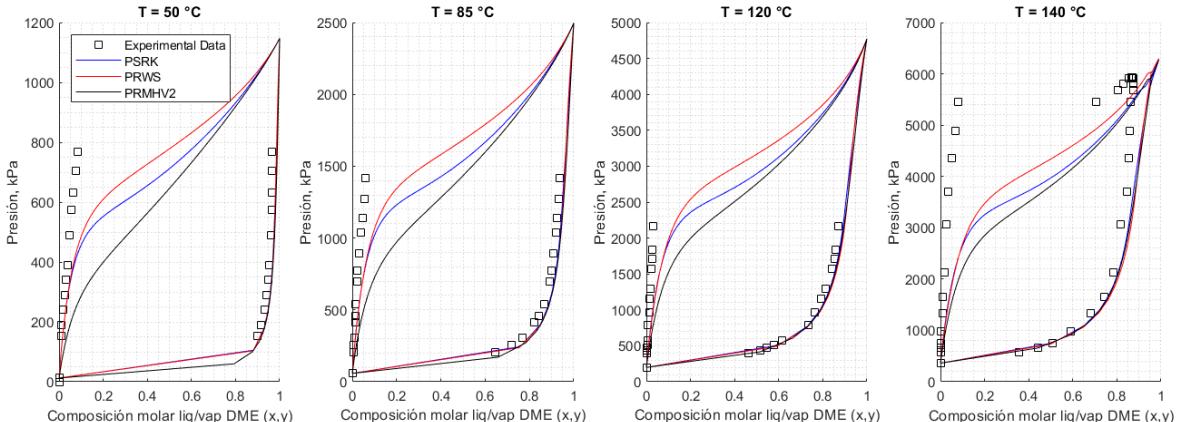


Figura 6. Comparación entre los resultados simulados y datos experimentales para la mezcla binaria DME + Agua.

Con los resultados discutidos anteriormente se pueden descartar métodos como el SR POLAR, PRMHV2, SRKMHV2, NRTL, etc. para dejar como candidatos los métodos de PSRK y PRWS. Una vez se realiza la comparación de la combinación faltante (Metanol + Agua) en la figura 7 se puede corroborar nuevamente como PRWS se encuentra más cerca a los datos experimentales,

aunque la diferencia entre métodos en este escenario es relativamente baja, en el equilibrio DME + Agua se pudo presenciar más dicha precisión. Razón por la cual, el método que presenta el mejor ajuste a los datos entre los métodos analizados para la elaboración de la simulación es el PRWS.

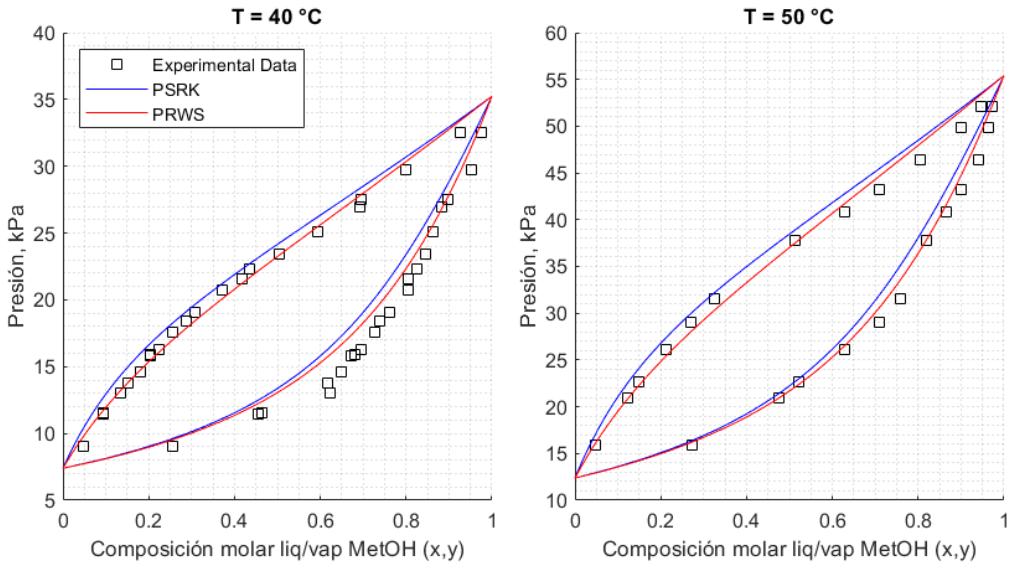


Figura 7. Comparación entre los resultados simulados y datos experimentales para la mezcla binaria Metanol + Agua.

3. Equilibrio químico

Para determinar el comportamiento de la constante de equilibrio de la reacción, se ha decidido, por practicidad, evaluar la variación utilizando el módulo REquil de Aspen Plus. De esta manera, se ha variado la temperatura entre 250 y 450 K. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente figura.

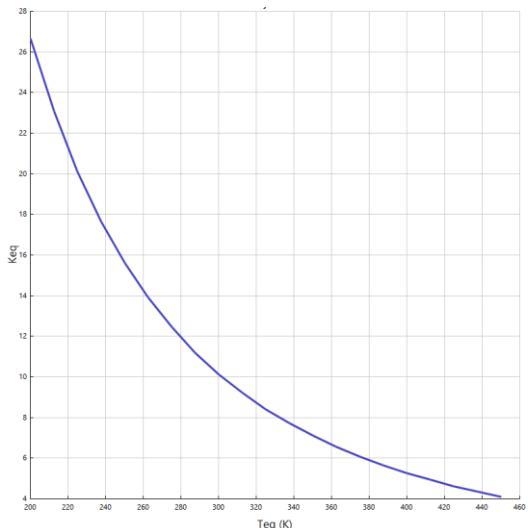


Figura 8. Comportamiento de la constante de equilibrio de la reacción con respecto a la temperatura.

En general, las constantes de equilibrio suelen seguir la forma:

$$K_{eq} = A e^{\frac{b}{T(K)}} \quad Eq. 1$$

$$\ln(K_{eq}) = \ln(A) + \frac{b}{T} \quad Eq. 2$$

De esta manera, al graficar $\ln(K_{eq})$ vs $\frac{1}{T}$ se ha encontrado:

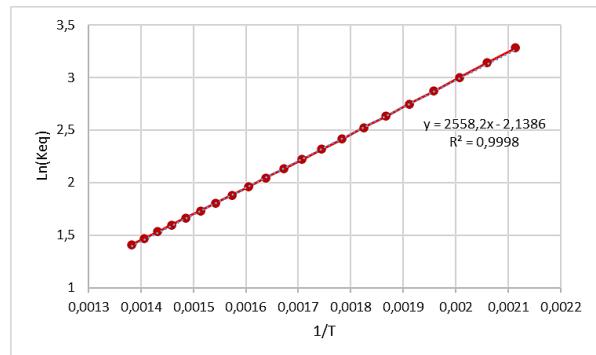


Figura 9. Relación $\ln(K_{eq})$ vs $1/T$.

Con lo que finalmente es posible obtener la constante de equilibrio como una función de la temperatura.

$$\ln(K_{eq}) = \frac{2558,2}{T} - 2,1386 \quad Eq. 3$$

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{2558,2}{T} - 2,1386\right)} \quad Eq. 4$$

4. Cinética

4.1. Evaluación

La expresión cinética por implementar es el modelo desarrollado por (Bercic & Levec, 1993), el cual consiste en un modelo unidimensional heterogéneo desarrollado para la deshidratación catalítica de metanol a dimetil éter.

El modelo fue desarrollado para un reactor adiabático de flujo pistón y lecho fijo. El empaque del reactor consiste en pellets de γ -Al₂O₃ de 3 mm de diámetro.

La expresión desarrollada se presenta en la siguiente ecuación.

$$r_M(T, C_i) = \frac{k_s K_M^2 (C_M^2 - C_W C_3 / K)}{(1 + 2\sqrt{K_M C_M} + K_W C_W)^4} \quad Eq. 5$$

La expresión cinética fue evaluada junto a datos experimentales presentados por el autor. La evaluación se hace para un reactor de poco más de medio metro de largo y con un diámetro de 78 mm. La densidad de las partículas catalíticas es de 1,47 kg/m³ y la porosidad del lecho es de 0,40. La entrada al reactor se da a 561,15 K y 2,1 bar con un flujo de metanol de 6,74 L/h.

Como se puede notar, se tienen algunas variaciones en la tasa de cambio de la conversión a lo largo del reactor. Se puede notar que en los primeros 0,2 metros la tasa de reacción teórica es superior a la calculada, mientras que aproximadamente desde 0,2 metros, la tasa de reacción calculada es superior a la teórica.

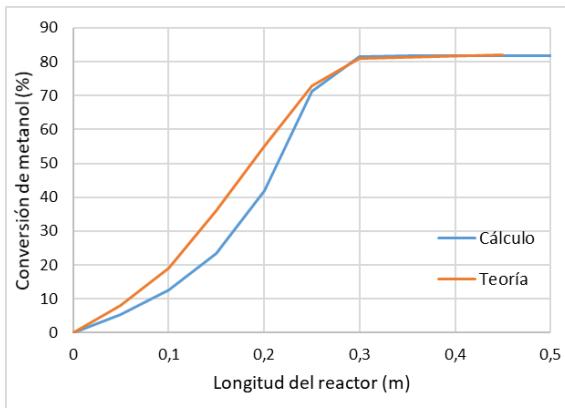


Figura 10. Evaluación del modelo cinético. Conversión.

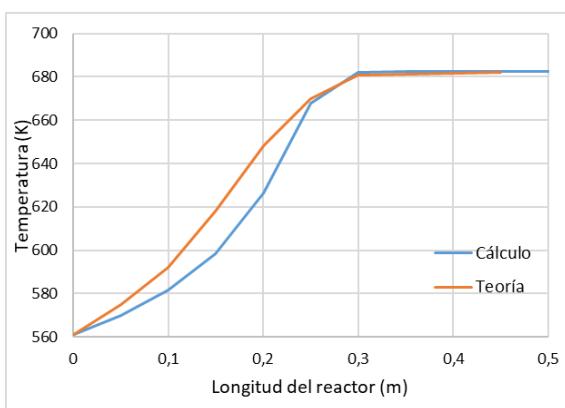


Figura 11. Evaluación del modelo cinético. Temperatura.

Este comportamiento se puede justificar en el factor de efectividad de la reacción. Mientras que en el cálculo realizado se ha aproximado el factor de efectividad a la constante 0,3, en el modelo teórico este factor de frecuencia es variable.

La curva del factor de efectividad construida por (Bercic & Levec, 1993) se presenta a continuación.

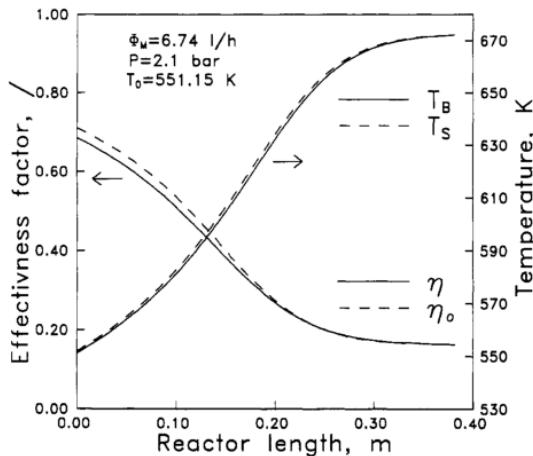


Figura 12. Comportamiento del factor de efectividad de la reacción. Tomado de (Bercic & Levec, 1993).

Como se puede observar, el factor de efectividad calculado es superior a 0,3 en los primeros 0,2 metros, lo que explica la elevada tasa de reacción a la entrada del reactor. De la misma manera, el factor de efectividad teórico cae hasta aproximadamente 0,2 luego de 0,2 metros del reactor, lo que explica la disminución en la tasa de reacción en los datos teóricos.

De esta manera, aunque con algunas diferencias que se deben al factor de efectividad constante que se ha implementado, el modelo cinético de (Bercic & Levec, 1993) es congruente con los datos que presenta y será el utilizado en la simulación.

4.2. Incorporación

La expresión cinética original, tomada de (Bercic & Levec, 1993) y descrita en la ecuación 5 debe ser dividida en 3 términos con el fin de ser incorporada a Aspen Plus: un factor cinético (definido por la expresión de Arrhenius), la fuerza impulsora (consistente en la productoria de concentraciones para las reacciones directas e inversas) y un término custom que integra las variables y constantes que no se consideran en los anteriores términos. Esto, debido a que la expresión a utilizar no cumple perfectamente el modelo de Langmuir-Hinshelwood. De esta manera, partiendo de la expresión original, se

desarrollarán algunas modificaciones algebraicas a la expresión para facilitar su incorporación.

La forma que debe tomar la expresión para usar el modelo personalizado es la siguiente:

r

$$= [F.\text{cinético}][F.\text{impulsora}][T.\text{custom}] \quad Eq. 6$$

Debido a que se tiene una reacción en equilibrio, también se ha decidido dividir la reacción en las dos reacciones que se presentan (la reacción directa y la inversa).

Para la reacción directa la expresión cinética a utilizar es la siguiente:

r^{direct}

$$= [F.\text{cinético}][F.\text{impulsora}][T.\text{custom}] \quad Eq. 7$$

Con:

$$[\text{Factor cinético}]_{\text{direct}} = k_s \quad Eq. 8$$

$$[\text{Fuerza impulsora}]_{\text{direct}} = C_M^2 \quad Eq. 9$$

$$[\text{Término custom}]_{\text{direct}} = \frac{K_M^2}{(1 + 2\sqrt{K_M C_M} + K_W C_W)^4} \quad Eq. 10$$

De manera similar, la expresión cinética para la reacción inversa tendrá la siguiente forma:

r^{indirect}

$$= [F.\text{cinético}][F.\text{impulsora}][T.\text{custom}] \quad Eq. 11$$

Con:

$$[\text{Factor cinético}]_{\text{indirect}} = k_s \quad Eq. 12$$

$$[\text{Fuerza impulsora}]_{\text{indirect}} = C_W C_D \quad Eq. 13$$

$$[\text{Término custom}]_{\text{indirect}} = \frac{K_M^2}{K_{eq}(1 + 2\sqrt{K_M C_M} + K_W C_W)^4} \quad Eq. 14$$

En la tabla 3 se presentan las unidades y la expresión de las diversas variables.

Tabla 3. Variables y unidades de la expresión cinética.

Variable	Unidades	Expresión
r Velocidad de reacción	$\left[\frac{kmol}{kg\ cat * h} \right]$	Dada anteriormente
C_i Concentración molar	$\left[\frac{kmol}{m^3} \right]$	--
T Temperatura	[K]	--
k_s	$\left[\frac{kmol}{kg\ cat * h} \right]$	$5,35e13 * e^{\left(\frac{-17280}{T}\right)}$
K_M	$\left[\frac{m^3}{kmol} \right]$	$5,39e - 4 * e^{\left(\frac{8487}{T}\right)}$
K_W	$\left[\frac{m^3}{kmol} \right]$	$8,47e - 2 * e^{\left(\frac{5070}{T}\right)}$
K_{eq} Cte de equilibrio	--	$e^{\left(\frac{2558,2}{T} - 2,1386\right)}$

Por otro lado, el autor (Bercic & Levec, 1993) reporta el comportamiento del coeficiente de eficiencia de la reacción, la cual está limitada por los fenómenos de transferencia de masa y calor intra e interpartícula. El modelo planteado por el autor para la obtención de este factor de eficiencia es el siguiente:

$$\eta_0 = \frac{V^{-1} \int_V r(T, C_i) dV}{r(T^b, C_i^b)} \quad Eq. 15$$

Sin embargo, debido a la complejidad que el cálculo que este factor implica se ha optado por aproximar el factor de efectividad a un valor constante. Para este propósito se ha tomado un valor representativo de 0,3.

Finalmente, debido a que Aspen Plus no permite incorporar directamente el factor efectividad, se ha optado por incluirlo en los términos

personalizados de las expresiones cinéticas, con lo que se tiene:

$$[Término\ custom]_{direct} = \frac{\eta_0 K_M^2}{(1 + 2\sqrt{K_M C_M} + K_W C_W)^4} \quad Eq. 16$$

$$[Término\ custom]_{indirect} = \frac{\eta_0 K_M^2}{K_{eq} (1 + 2\sqrt{K_M C_M} + K_W C_W)^4} \quad Eq. 17$$

5. Factibilidad de separación

Empleando Aspen Properties con el modelo termodinámico anteriormente seleccionado (PRWS) se ha desarrollado el diagrama de curvas residuales con el fin de determinar la tendencia del sistema de cara a la destilación a 10 bar, presión cercana a las que se emplearán en la destilación.

En general, se ha encontrado que no se tienen azeótropos en el sistema, por lo que no hay fronteras de destilación. Se han ubicado tres nodos, un primer nodo inestable cuando la composición es de dimetil éter puro, un nodo silla para la composición pura de metanol y un nodo estable cuando solo se tiene agua, tal como se puede observar en la figura 13.

Se puede notar de la figura 13 que tanto agua como dimetil éter pueden ser obtenidos como sustancias puras o con concentraciones cercanas al 99%.

Con respecto a la factibilidad de la operación, se debe tener en cuenta que la composición de alimento a la primera columna es de aproximadamente 20% molar de metanol, 40% de agua y 40% de dimetil éter. Para verificar las separaciones posibles, se ha construido un diagrama de factibilidad de la separación con respecto a las curvas residuales y a los balances de materia, el cual se presenta en la siguiente página.

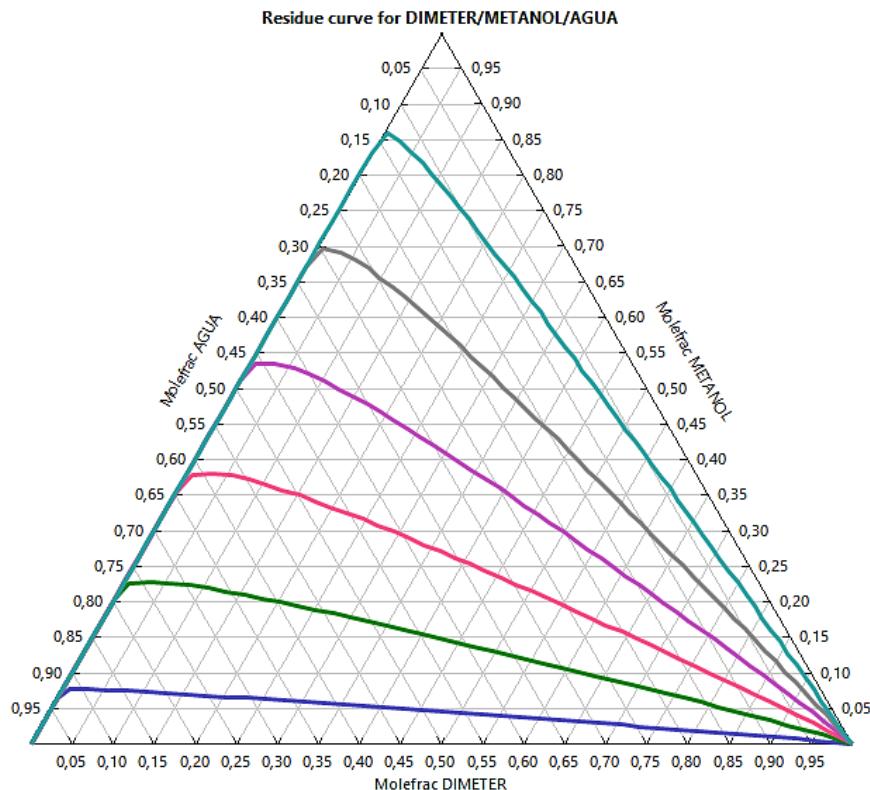


Figura 13. Diagrama de curvas residuales de Agua, dimetil éter y metanol. Diagrama elaborado con el modelo termodinámico PRWS a 10 bares.

Las regiones de factibles separaciones se encuentran en color amarillo. De esta manera, se han encontrado dos posibilidades si lo que se busca es obtener un componente puro en la primera separación. Por un lado, podría retirarse casi todo el dimetil éter en el destilado y obtener en fondos una corriente de aproximadamente 67% de agua y 33% de metanol (puntos de color negro). Una segunda posibilidad es obtener por fondos una corriente casi pura de agua y obtener en el destilado una corriente con aproximadamente 65% de dimetil éter, 32% de metanol y 3% de agua (puntos de color verde). Se debe aclarar que las concentraciones dadas para la segunda posibilidad no son las únicas factibles,

sin embargo, en la zona del diagrama comprendida entre 100% de metanol y 100% de dimetil éter las curvas residuales se separan del borde del diagrama, por lo que no se obtienen mezclas libres de agua.

Debido a que con la opción 2 aunque se puede retirar una corriente de agua casi pura no se puede evitar que la otra corriente tenga una fracción de agua, se ha decidido seleccionar la opción 1, donde se obtiene una corriente casi pura de dimetil éter y la otra corriente solo tendrá los componentes restantes en fracciones apreciables.

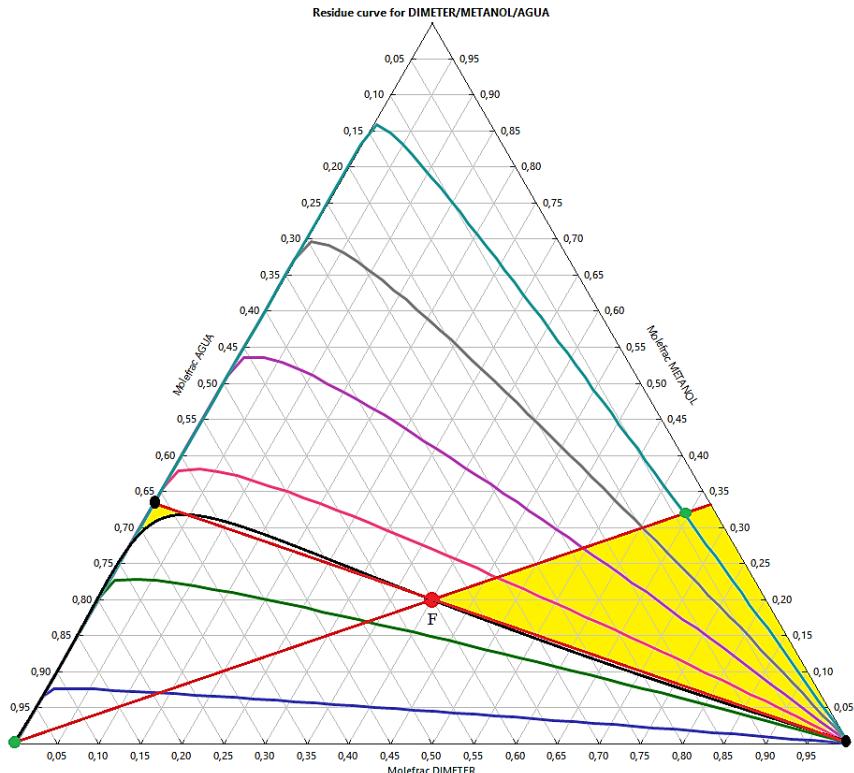


Figura 14. Diagrama de curvas residuales y zona de separación factible.

De esta manera, la separación consistirá en una primera columna en la que se retira el dimetil éter como destilado, mientras que el metanol y el agua se obtienen por fondos. A continuación, el producto de fondos entra a una segunda columna de destilación en la que se puede retirar el metanol como destilado y el agua por fondos.

6. Descripción del Proceso y condiciones de operación

El diagrama del proceso planteado se presenta a continuación, en la figura 15.

El proceso consiste en la obtención de dimetil éter (DME) por deshidratación catalítica de metanol en un reactor tubular de flujo pistón empacado por un lecho fijo de pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 3 mm de diámetro.

Se ha diseñado el proceso para producir aproximadamente 57 kg/h de DME. La corriente

1 del sistema (figura 15) es la entrada de reactivo al sistema y tiene una composición del 99% molar de metanol con 1% de agua. La entrada está a 25 °C y 1 bar. Inicialmente, esta corriente es mezclada con la corriente 12 que tiene unas condiciones cercanas de composición (junto a un contenido de DME que no es mayor al 5% molar) y presión, aunque se encuentra a una mayor temperatura, alrededor de 42 °C. Esta corriente proviene de las etapas de purificación del proceso.

La corriente con principalmente metanol de alimento tras ser mezclada con la corriente de reflujo tiene un ligero aumento de temperatura que la lleva hasta aproximadamente 28-29 °C. De esta manera, se forma la corriente 2 (figura 15), la cual posteriormente pasa a través de una bomba que aumenta su presión hasta valores de entre 10 y 15 bares.

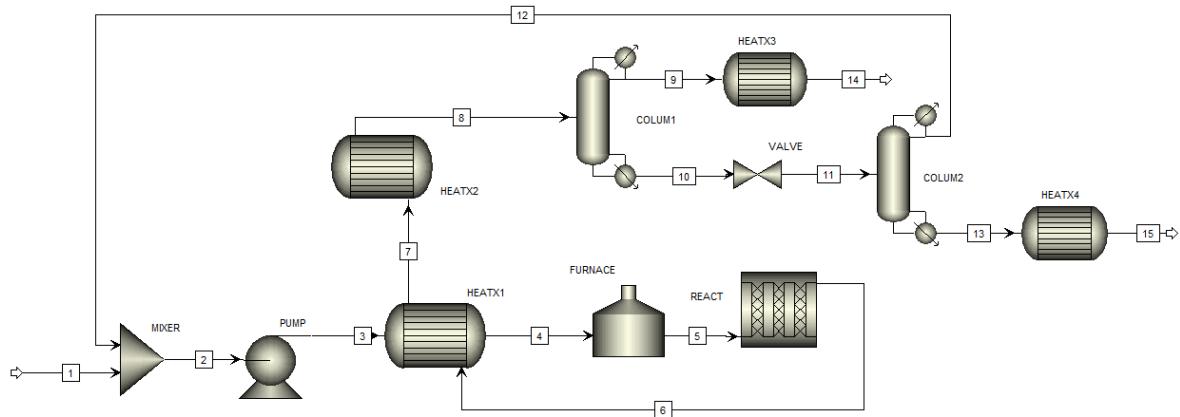


Figura 15. Diagrama y representación de equipos y corrientes del proceso.

La corriente líquida de metanol a alta presión (3) posteriormente es llevada a la fase gaseosa y sobre calentada hasta temperaturas de entre 260 y 300 °C aproximadamente. Esta corriente de vapor sobre calentado a una elevada presión posteriormente ingresará al reactor (corriente 5). Se debe destacar que debido a la elevada temperatura que tendrá la corriente de salida del reactor (6), esta corriente es utilizada para hacer un precalentamiento de la corriente 3, la cual luego se termina de llevar a la temperatura necesaria utilizando un horno.

El reactor consiste en un reactor tubular empacado con un catalizador de alúmina. El reactor está formado por un arreglo de 50 tubos que tendrán unas dimensiones de 25 metros de longitud y 6 pulgadas de diámetro. El arreglo del reactor se ha definido de esta manera debido a que, por ser la reacción en fase gaseosa a tan elevada temperatura, el volumen necesario es muy alto para lograr la conversión de equilibrio (aprox. 80% de metanol), por lo que para evitar manipular tubos de incluso 5 metros de diámetro, se ha optado por una opción en la que con un mayor número de tubos, se consigue trabajar con tubos más baratos, que no presentan tantos riesgos estructurales y que pueden ser girados para compactar el arreglo de tubos. En el reactor se obtiene dimetil éter por deshidratación de metanol, reacción que es exotérmica y genera un calentamiento de los gases de reacción. Dicho calentamiento aumenta

en poco más de 100 °C con respecto a la entrada la temperatura de los productos. Sin embargo, el calentamiento en este caso favorece a la cinética de la reacción y puede ser aprovechado para la preparación de la materia prima antes de entrar al reactor por medio de un intercambiador de calor, por lo que se decide que el mejor funcionamiento para este reactor es en una condición cercana a la adiabática.

Una vez sale la corriente del reactor (6), esta es usada para calentar la corriente anterior a la reacción. La corriente 7 resultante posteriormente atraviesa otro intercambiador de calor con el fin de lograr una temperatura óptima respecto a la próxima etapa a realizar, que es la destilación, con lo que se lleva esta corriente gaseosa hasta una condición cercana al vapor saturado (corriente 8).

Se realizan dos destilaciones, una para separar el producto de interés, el dimetil éter con una pureza del 99%, y la segunda, para separar el metanol del agua para ser recirculado, teniendo una pureza tan cercana del 99% como sea posible, ya que esta es la materia prima del proceso.

La primera columna opera a 10 bares y de ella se obtiene por la corriente 9, a cerca de 40 °C un producto de DME con cerca del 99% molar. Por fondos de la columna, en la corriente 10, se obtiene el excedente de agua y metanol, mezcla que se lleva a una válvula para llevarla a una

presión de 1 bar y luego ser dirigida a la segunda columna de destilación. De la segunda columna de destilación se obtiene una corriente de fondos con más de 99% de agua, mientras que por el destilado (corriente 12), se obtiene una corriente concentrada en metanol con las trazas restantes de DME. Esta corriente es la que se recircula hacia el inicio de la operación para ser mezclada con la corriente de alimento al reactor.

Adicionalmente, la corriente de salida de DME (9) posteriormente es enfriada hasta aproximadamente 30 °C con el fin de dar un posterior manejo a temperaturas cercanas a la ambiental con el fin de evitar accidentes por la volatilidad del DME o por las altas temperaturas en la manipulación. De igual manera, la corriente 15 de agua residual también debe ser enfriada hasta aproximadamente 30 °C.

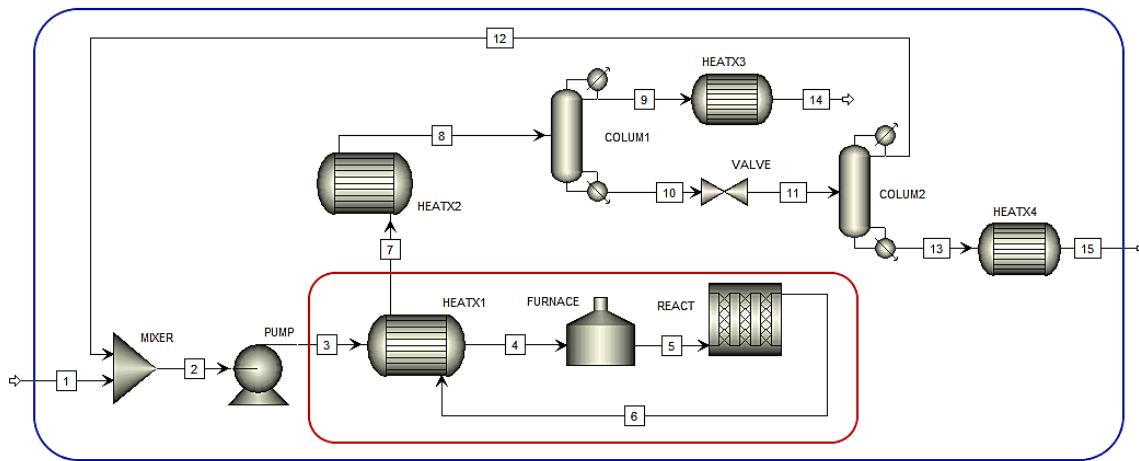


Figura 16. Diagrama de proceso donde se encierran los reciclos dentro del proceso.

Tabla 4. Análisis topológico del proceso.

# Corriente	Reciclo 1	Reciclo 2	Total
1	1	0	1
2	1	0	1
3	1	1	2
4	1	1	2
5	1	1	2
6	1	1	2
7	1	1	2
8	1	0	1
9	1	0	1
10	1	0	1
11	1	0	1
12	1	0	1
13	1	0	1

7. Análisis topológico

La salida de metanol de la segunda columna de destilación se recircula en la alimentación a todo el proceso constituyendo así el primer reciclo que se ve de manera evidente, adicionalmente, se tomó la decisión de utilizar la corriente de la salida del reactor como fluido de proceso para precalentar la corriente de entrada de la columna formando un segundo reciclo tal como se ve explícitamente en la figura 16.

Realizando el análisis topológico (Tabla 4) se puede comprobar que las corrientes comprendidas en el recuadro rojo de la figura 16 serían buenos candidatos para ser las corrientes de corte de la simulación. De hecho, se recomendaría emplear principalmente las corrientes 3 y 7 que son las que entran y salen al recuadro rojo donde se puede comprobar de manera explícita la convergencia del balance de

materia y energía en la sección interna más problemática del problema. Esto evaluado desde el método numérico Wegstein, por medio del programa Aspen Plus.

8. Desarrollo con métodos cortos

El método corto consta de 9 etapas, las cuales son un mezclador, una bomba, cuatro intercambiadoras de calor, un horno, un reactor y dos torres de destilación.

El proceso inicia con un mezclador, el cual une las corrientes 1 y 12 que contienen metanol, como se muestra en la figura 15. Respecto a las variables de esta operación, sólo debe especificarse el cambio en la presión, que en este caso se supuso isobárico.

La siguiente operación en el proceso es la bomba centrífuga, la cual relaciona las corrientes 2 y 3, en este se implementa para aumentar la presión del líquido, de 1 a 12 bares aproximadamente. La única variable que debe introducirse es la presión que se desea a la salida, teniendo en cuenta que el flujo que atraviesa esta operación sea líquido.

Después sigue un intercambiador de calor, el cual utiliza el calor generado en la reacción, como se muestra en la corriente 6 de la figura 15. Esto con el objetivo de elevar la temperatura de la corriente 3 de metanol hasta el punto de burbuja aproximadamente. Las variables para tener en cuenta en este caso es únicamente la fracción de vapor en la salida de la corriente fría, la cual debía tener un valor significativamente menor a 1, pues como se mencionó anteriormente, debe estar en punto de burbuja el flujo de salida.

Una vez pasa por el intercambiador, la corriente 4 de metanol entra a un horno, con el fin de elevar la temperatura hasta el valor óptimo, que según la literatura está entre 260 y 300 °C a presiones entre 10 y 12 bar respecto al reactor. Las variables introducidas en el horno son solamente la temperatura que se desea alcanzar y el cambio en la presión, que para esta situación se decide isobárico.

Con el proceso de preparación de la materia prima finalizado, sigue la operación en la cual ocurre la reacción. Las variables son inicialmente, establecer el tipo de reactor, que en este caso es adiabático, segundo, se introducen las dimensiones del reactor, en este caso son un arreglo de 50 tubos de 25 m de largo y 6 in de diámetro, por último, se debe especificar la reacción que se lleva a cabo con su respectiva cinética.

Después de realizarse la reacción, como se mencionó anteriormente, el flujo de salida del reactor, que es la corriente 6 atraviesa un intercambiador de calor. Una vez sucede esto, este sale a una alta temperatura debido a que la reacción es exotérmica, por lo tanto, se implementa otro intercambiador de calor que disminuya aún más la temperatura, buscando que el fluido esté en punto de rocío en la corriente 8 para ingresar a la torre de destilación. Esta operación requiere de dos variables, la caída de presión, la cual es cero, y la temperatura de sobrecalentamiento, la cual debe ser muy baja para que se encuentre en el punto de rocío.

Se llevan a cabo las dos torres de destilación, en las que se separan los tres compuestos que intervienen en el proceso. Para esto, se necesita conocer la presión de las salidas de ambas corrientes, que en este caso se consideró isobárico, y las componentes claves con sus respectivas concentraciones, además del número de reflujo. Por otro lado, entre las torres de destilación, se ubica una válvula que disminuye la presión de 10 a 1 bar. De esta forma, se obtiene la alta pureza del DME y se recircula el metanol, como se es mencionado anteriormente.

Por último, se usaron dos intercambiadores de calor, uno a cada salida de las torres de destilación, es decir, en las corrientes 9 y 13, esto con el fin de obtener una menor temperatura para ser retiradas del proceso. Para ambos casos, se utilizó como variable la temperatura de salida de los flujos, las cuales se visualizaron a 30°C.

9. Análisis de sensibilidad

9.1. Reactor

Con el objetivo de determinar las condiciones de reacción idóneas para obtener la mayor conversión de metanol se procede a realizar un análisis de sensibilidad sobre los parámetros principales e influyentes en la reacción: Presión y temperatura.

Una vez realizado el análisis de sensibilidad se puede observar cómo la conversión se favorece a mayores condiciones de temperatura y menores presiones (figura 17). De hecho, en el límite de 290°C y 20bar la conversión decae súbitamente, además de hacer que los datos a lo largo de esta isoterma e isobara convergieran con mayor dificultad y/o con advertencias, razón por la cual sería recomendable emplear presiones por debajo de 15 bar y por encima de 290°C.

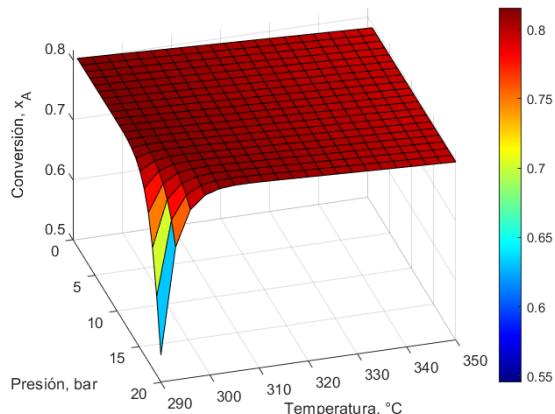


Figura 17. Superficie conversión de metanol vs temperatura y presión de reacción.

Cabe resaltar que para hacer las modificaciones los parámetros que se variaban era la presión de salida de la bomba, debido a que las unidades de procesos comprendidas entre el reactor y la bomba no tienen caída de presión, y la temperatura de salida de la caldera que será la temperatura de operación del reactor. Teniendo en cuenta que la variación de estas variables también tiene repercusiones en el intercambiador de calor (HEATX1) y el horno (FURNACE) entre el reactor y la bomba se

procede a examinar la carga térmica que estos dos dispositivos deben manejar para cada pareja de temperatura y presión.

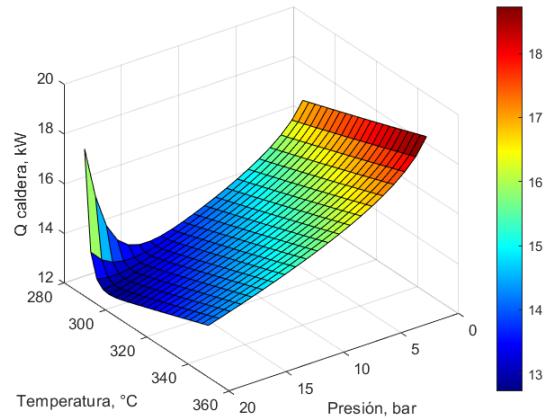


Figura 18. Superficie calor necesario en la caldera vs temperatura y presión.

Como se puede ver en la figura 18, el calor que se proporciona en la caldera presenta un mínimo a lo largo de la isoterma de 300k y la isobara de 20bar, no obstante, como se observó con la conversión sería mejor manejar presiones <15bar, aunque la isoterma de 300k no representa alguna limitación en la simulación.

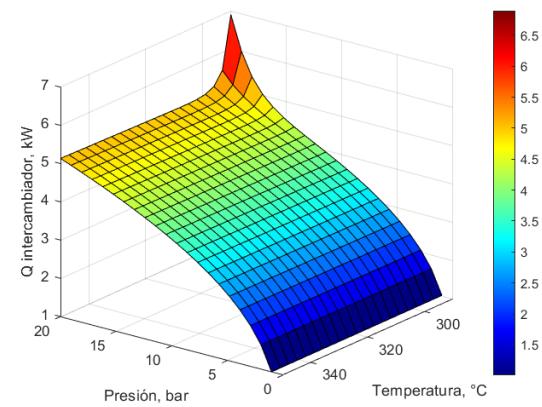


Figura 19. Superficie calor intercambiador en HEATX1 vs temperatura y presión.

La figura 19 que presenta la variación del calor intercambiado en la unidad HEATX1 se puede ver como este es proporcional a la presión y presenta

un valor máximo en el límite de 290°C. En este caso se busca la pareja que pueda generar la mayor cantidad de calor intercambiado ya que esto indicaría un mayor grado de precalentamiento en la corriente anterior a la del horno y por tanto un mayor grado de enfriamiento de la corriente que egresa del reactor. Sin embargo, el calor de la caldera también era proporcional al cambio de presión y este se busca minimizar, por tanto, lo ideal sería escoger un punto de presión medio como puede ser la isobara de 10 bar, además de poder seleccionar la temperatura de 300°C que estaría cerca de la isotermia de máximo para el intercambiador y sobre la isotermia de mínimo para la caldera.

9.2. Destilación

Con el fin de conocer las mejores condiciones para las torres de destilación, se llevaron a cabo dos análisis de sensibilidad, cada una referente a cada columna de destilación que se utilizan en el proceso. Para esto lo que se hizo fue variar la condición de reflujo en ambos casos, con el fin de conocer las mejores condiciones.

Respecto a la columna 1, se observaron las variables del número de etapas y el calor en el condensador, como se puede observar en la figura 20, a medida que aumenta la relación, aumenta el calor en el condensador, esto tiene sentido, puesto que se está devolviendo mayor cantidad de líquido al proceso, por lo tanto, se va a requerir retirar más energía. La otra variable por observar es el número de etapas, como se muestra en las gráficas, el número de etapas disminuye a medida que aumenta el reflujo debido a que a medida que aumenta esta, se alejan la curva de equilibrio y la curva de operación, haciendo referencia a las gráficas de x-y.

De acuerdo con lo anterior, se concluye que el valor óptimo de la relación de reflujo es 2 aproximadamente porque a medida que se incrementa este valor, el número de etapas no disminuye significativamente, además se estaría recirculando más materia.

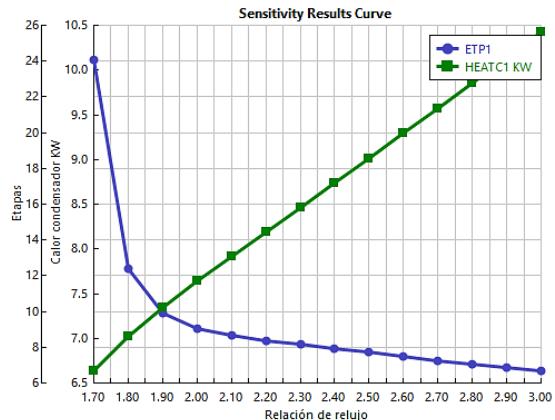


Figura 20. Calor en el condensador y número de etapas en la columna 1 vs relación de reflujo.

Por otro lado, se realizó el mismo estudio de caso para la columna 2, donde a diferencia de anterior, se observa el cambio del calor en el rehervidor, con el fin de demostrar que este es directamente proporcional al calor de condensador. En este caso se llega a la misma conclusión que en el caso anterior. Respecto al número de etapas se ve claramente que el número óptimo es 1.4, con un número aproximado de 13 etapas.

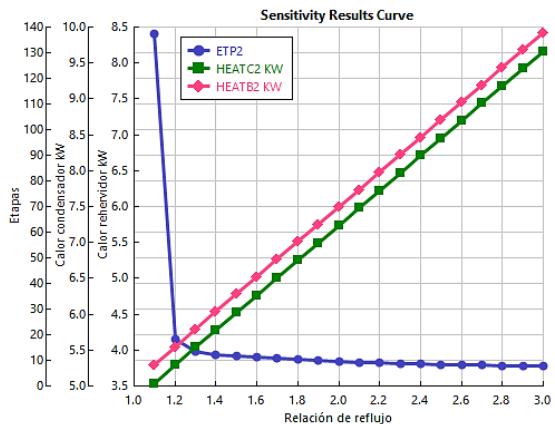


Figura 21. Calor en el condensador y número de etapas en la columna 2 vs relación de reflujo.

10. Desarrollo con métodos rigurosos y resultados

10.1. Reactor

Respecto al reactor, se evaluaron dos casos en las cuales se observaba la conversión de la materia prima en DME, variando la situación energética a la cual se lleva a cabo la reacción. Para ambos casos se usó la temperatura de entrada encontrada en la literatura, la cual es 300 °C. Además, se realizó usando las medidas establecidas en el método corto.

En el primer caso, el reactor opera adiabáticamente, como se observa en la figura 22, la reacción converge llegando al equilibrio químico, dando a entender que la reacción se ve favorecida a medida que aumenta la temperatura.

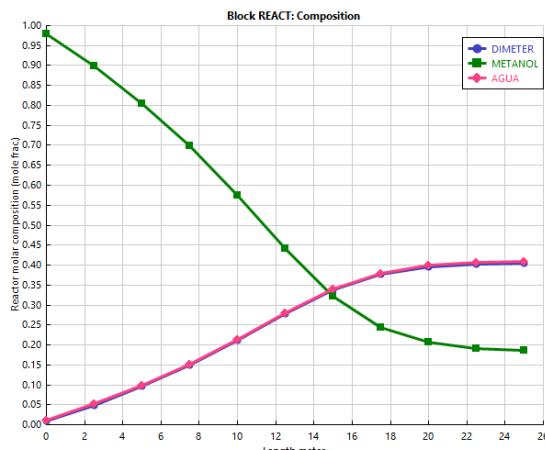


Figura 22. Perfil de composición en el reactor para el caso de operación adiabática.

En el segundo caso, el reactor opera de forma isotérmica. Esta situación da como resultado que la reacción sea llevada a cabo de forma ineficiente, ya que como se observa en la figura 23, la composición de DME no supera el 10% en la salida del reactor, dando a entender que esta forma de operación para las condiciones iniciales planteadas no es óptima para este caso.

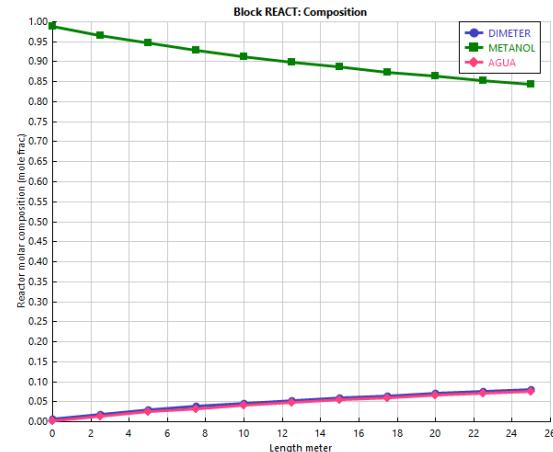


Figura 23. Perfil de composición en el reactor para el caso de operación isotérmica.

Una vez analizadas ambas situaciones, se deduce que la mejor forma de realizar la reacción es que esta se produzca en un reactor adiabático, puesto que en el isotérmico se necesitaría incrementar la temperatura de entrada del reactor o aumentar el dimensionamiento del este, es decir, para ambas soluciones se requeriría un aumento en los costos referentes al reactor, además de que en el caso isotérmico se utilizaría un flujo de servicio que también tiene un costo asociado. Por lo tanto, se decide realizar la reacción con un reactor adiabático, para esto se pueden usar varios materiales aislantes, en el informe realizado por PEMEX [12] se muestran algunas posibilidades, por ejemplo, la perlita expandida y el silicato de calcio que tienen una temperatura máxima respecto a su uso de 649 °C de acuerdo con ASTM C411.

10.2. Columnas de destilación

Para configurar las columnas se utilizaron las condiciones obtenidas de las columnas de destilación de cálculo corto (DSTWU) utilizadas anteriormente.

La primera columna de destilación opera a 10 bares y su entrada es un vapor saturado. Para la configuración de esta columna se utilizaron los resultados que se obtuvieron para el modelo

simple cuando se fijó la relación de reflujo considerada como óptima tras el análisis de sensibilidad. De esta manera, se fijaron 10 etapas y unas especificaciones primarias de 0.4 en la relación del destilado con respecto al alimento y 5 mol de relación de reflujo que posteriormente fueron variadas con el objetivo de tener un 98% de recuperación molar de DME en los efluentes gaseosos y un 98% de recuperación molar de metanol en la corriente líquida, obteniendo como variables ajustadas 0.4 en la relación del destilado con respecto al alimento, es decir que no cambió, y 8.54 mol de relación de reflujo que aumentó en comparación a los valores obtenidos por el método simple. Se debe destacar que la etapa de alimento tuvo que ser cambiada a la etapa 10, esto, debido a que como se mencionó antes, la entrada de esta columna es un vapor saturado.

Para la segunda columna se obtuvieron 13 etapas, donde se empleó para la relación molar un valor de 1.4 mol y se ubicó el alimento en la etapa 9, quedando como especificación blanda la relación de destilado de 0.319 con respecto a la entrada. Una vez reajustado este parámetro se obtiene un 99% de pureza molar en la corriente del metanol, convergiendo el valor de la relación del destilado con respecto al alimento a un valor de 0.318, siendo prueba de que las especificaciones obtenidas por el método simple no presentaron mucha diferencia del método riguroso.

Para las características hidráulicas de las torres se contemplan las opciones relacionadas a una columna de destilación empacada y otra con platos; sin embargo, una vez realizadas algunas simulaciones empleando una columna por platos se encontraron múltiples escenarios donde no se cumplía con la carga mínima de presa para todos los platos (Figura 24 y 25), donde la única alternativa que quedaba libre para el ajuste hidráulico de la torre era incrementar los flujos máscicos de líquido mediante el arreglo de la relación de reflujo, siendo una alternativa poco recomendada teniendo en cuenta que este era iterado para cumplir con las especificaciones de separación estipuladas.

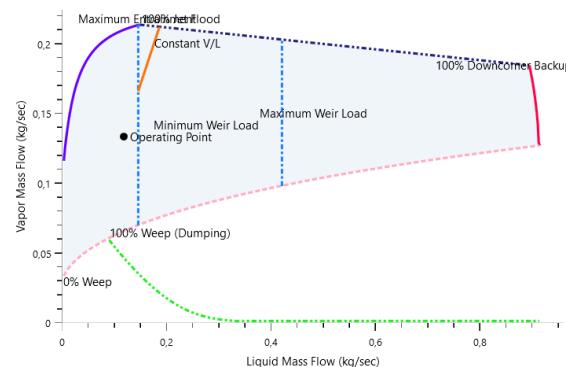


Figura 24. Resultados hidráulicos de la columna de destilación 1 de platos en la etapa número 2.

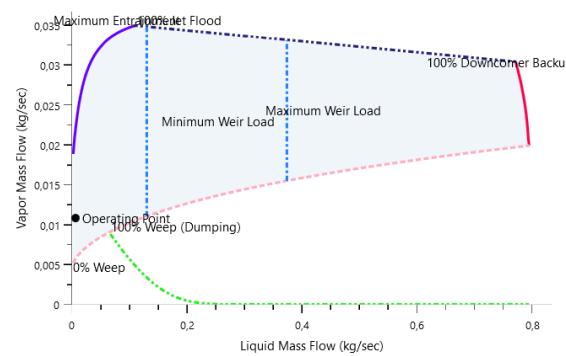


Figura 25. Resultados hidráulicos de la columna de destilación 2 de platos en la etapa número 6.

Con base en que hay una gran diferencia entre las presiones de vapor de estas sustancias, siendo la más volátil el dimetil éter y la menos volátil el agua (Figura 26), se puede intuir que la separación será relativamente sencilla, reduciendo la probabilidad de necesitar una columna de platos y abriendo la posibilidad a una columna empacada.

Una vez se analizada la columna empacada, la simulación no arrojaba errores y las advertencias mencionadas en la simulación se resumían al cálculo de curvas para la presión mínima o máxima permitida en la etapa que no está relacionada con un mal comportamiento por parte de las columnas en aspectos hidráulicos., llegando a encontrar para las dos unidades que el

modelo de columna empacada era viable, sugiriendo las especificaciones de diseño de la tabla 5.

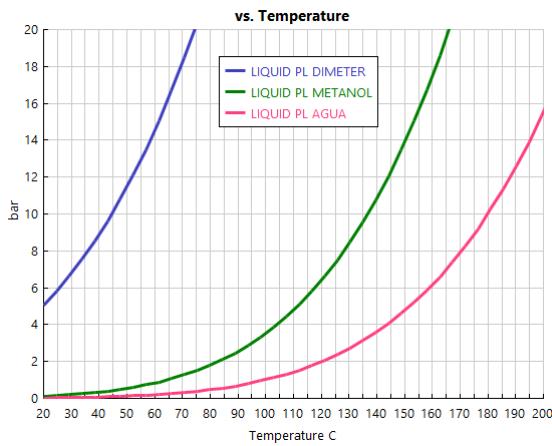


Figura 26. Presión de vapor en función de la temperatura calculada con el modelo PRWS para DME, metanol y agua.

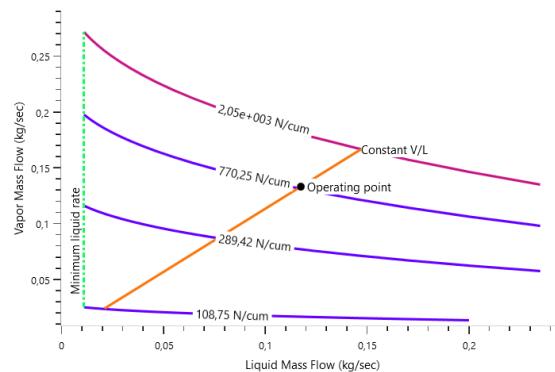


Figura 27. Resultados hidráulicos de la columna de destilación 1 empacada en la etapa número 2.

Para el caso de la columna de destilación 1, la etapa número 2 es donde se tenía mayor caída de presión producto de la interacción con la corriente de reflujo y manejo de mayores flujos máscicos el punto de operación (Figura 27), aun así, los resultados de esta etapa se encuentran dentro del intervalo de caída de presión permitida para la sección en cuestión, resultando así viable y cumpliendo con las especificaciones de diseño.

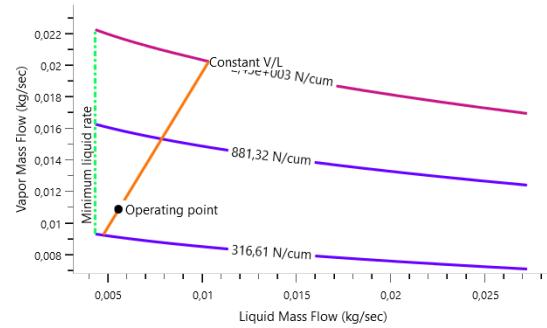


Figura 28. Resultados hidráulicos de la columna de destilación 2 empacada en la etapa número 6.

Por otro lado, para la columna de destilación número 2 el plato más cercano a las caídas de presión permitidas se consigue en la etapa número 6, donde evidentemente hay un desplazamiento en los sitios de concentración de flujos como consecuencia del cambio de la etapa de alimentación (Figura 28).

Tabla 5. Dimensiones y especificaciones obtenidas para la columna empacada.

# COL	Empaque	Altura empacada	Diámetro de columna
COLM-1	Rasching	0,8	0,25
COLM-2	Rasching	0.8	0,15

Una vez realizado el cálculo riguroso en las columnas de destilación se puede obtener el cambio de composiciones, temperaturas, flujos máscicos, entre otros. Como era de esperarse el perfil de temperaturas exhibe un comportamiento creciente con las etapas debido a la ubicación del rehervidor y condensador en la columna de destilación, se puede evidenciar como presenta una mayor temperatura entre las etapas 6-10 como producto de la alimentación de la alimentación como vapor desde la parte inferior en conjunto con el rehervidor ubicado una etapa debajo de esta, de igual manera se observa que la tasa de decrecimiento entre las etapas 1-5 es consecuencia del contacto con el líquido recirculado desde la cima de la columna.

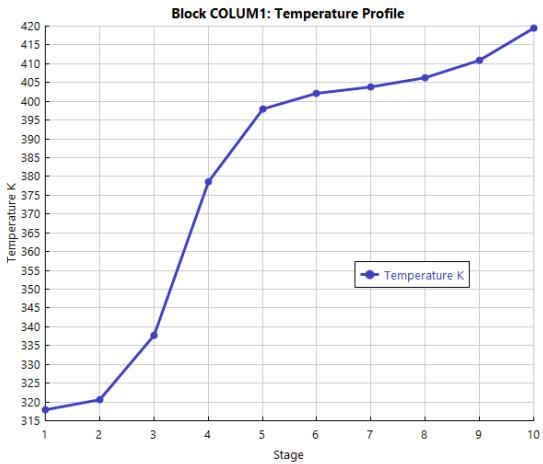


Figura 29. Perfil de temperaturas vs etapa dentro de la columna de destilación 1.

Adicionalmente, se comprueba como predomina las fracciones de dimetil éter y metanol en la corriente de líquido que se recircula ya que estas son las fases livianas en la mezcla, mientras que la de agua predomina en la parte inferior al ser el compuesto pesado o menos volátil entre estos.

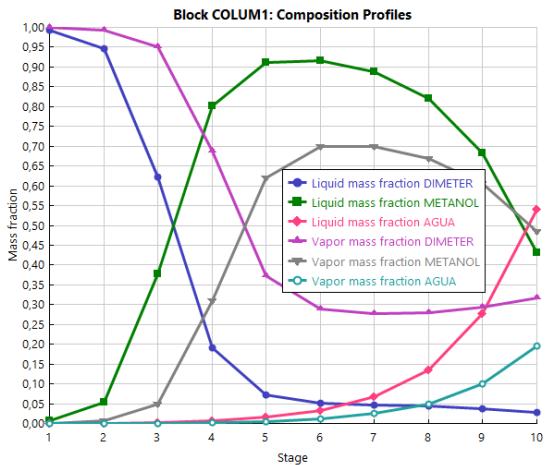


Figura 30. Perfil de composiciones de líquido y vapor de las sustancias vs etapa dentro de la columna de destilación 1.

Incluso si se tiene gran cantidad de vapor en la etapa 2 se puede ver como este es nulo en la etapa 1 como consecuencia de la condensación de esta corriente, no obstante, este es realimentado como líquido, siendo la razón principal del alto flujo de líquido en la etapa 1.

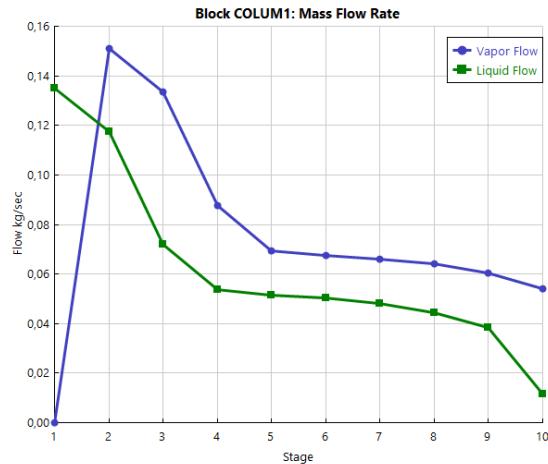


Figura 31. Perfil de flujos molares de líquido y vapor de las sustancias vs etapa dentro de la columna de destilación 1.

Para el caso de la columna 2 este no presenta un punto de inflexión tan pronunciado como el perfil de temperaturas de la columna 1 debido a que hay mayor grado de cercanía entre las temperaturas de ebullición para el metanol y agua. Aún así se puede evidenciar como la temperatura cae súbitamente en la primera etapa a causa de la recirculación del líquido condensado.

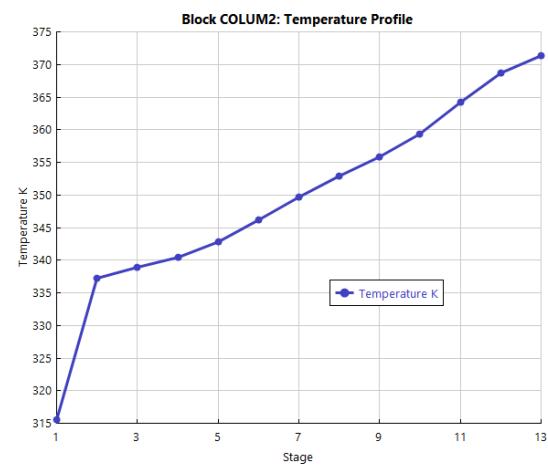


Figura 32. Perfil de temperaturas vs etapa dentro de la columna de destilación 2.

En la segunda columna de destilación predominan las fracciones de metanol líquido y vapor en las primeras etapas dado que es el componente liviano y el agua (componente

pesado) que se encuentra mayoritariamente en las últimas etapas que representan la parte inferior de la columna, obteniendo resultados coherentes.

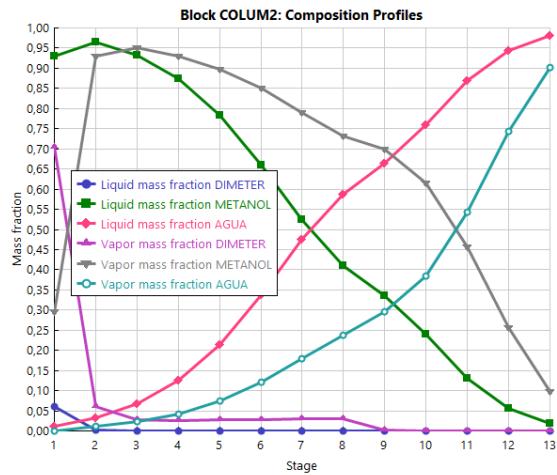


Figura 33. Perfil de composiciones de líquido y vapor de las sustancias vs etapa dentro de la columna de destilación 2.

En los resultados de los flujos molares vs etapa se puede comprobar el efecto de la alimentación en la etapa No9, donde la mayor parte de lo que entra en la corriente tiene la energía suficiente como para hacer que se evapore parte de las sustancias puras, obteniéndose un incremento en la masa de vapor y una disminución súbita en la fracción de líquido de las etapas que le anteceden (sección superior de la columna)

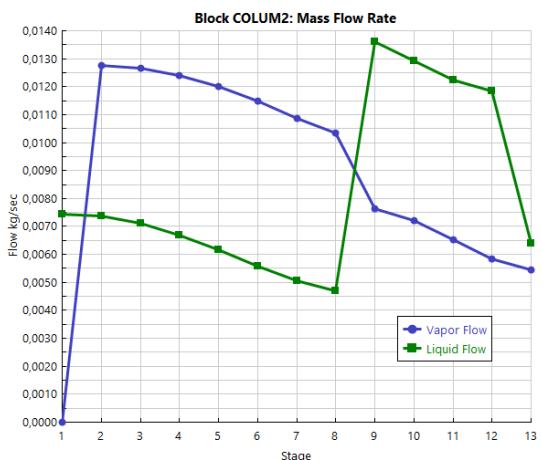


Figura 34. Perfil de flujos molares de líquido y vapor de las sustancias vs etapa dentro de la columna de destilación 2.

10.3. Intercambiadores de calor

Respecto a los intercambiadores de calor, a cada uno de estos se les realizó el cálculo por medio de método riguroso, obteniendo los archivos EDR a cada uno de los intercambiadores. De esta forma se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 6 y detallados en el anexo 3.

Como se puede notar, en todos los intercambiadores se utilizó un cabezal flotante o con parcial capacidad de movimiento, esto se debe a que en general los cambios de temperatura son elevados, por lo que se desea dejar libertad para que el equipo no sufra averías por la constante expansión térmica.

Algo que también debe ser detallado es el uso de bafles tipo ROD en los intercambiadores diseñados. En general, este tipo de bafles fueron de gran utilidad debido a que en los modelos preliminares el porcentaje de área en exceso normalmente era superior al 100%, mientras que con este tipo de bafles se logró reducir a menos de 20% en casi todos los casos. En algunos de los intercambiadores, como HEATX1, es posible que esta dificultad para obtener un buen diseño tuviera su base en el uso de gases como fluido de intercambio de calor, ya que claramente la capacidad de convección y conducción de estos es mucho inferior a la de los líquidos. Esta puede ser una de las razones por la que el uso de los bafles tipos ROD fuera apropiado, ya que por su geometría pueden generar elevada convección en los fluidos, aumentando así su coeficiente de convección.

El efecto de los bafles en la turbulencia y convección de los fluidos es elevado, esto se puede notar también en los resultados obtenidos en la tabla 6, donde es posible evidenciar que aquellos intercambiadores con mayor área en exceso son a su vez los que menos bafles tienen, mientras que aquellos con más de 30 bafles logran incluso solo un 1% de área en exceso.

Tabla 6. Resultados de intercambiadores de calor con método riguroso.

	HEATX1	HEATX2	HEATX3	HEATX4
Tipo	BET	BEP	BEU	BEU
Paso de tubos	2	1	2	2
Nº de tubos	4	13	10	10
Largo tubos (ft)	12.7953	3.937	7.874	3.937
Área exceso %	1	19	3	20
Tipo Baffle	Rod	Rod	Rod	Rod
Nº Baffles	47	6	30	7

11. Integración energética

Volviendo a la figura 15, en donde se presenta el diagrama general del proceso, se puede observar que se tienen cuatro corrientes con requerimientos de intercambio de calor. En general, se requiere el enfriamiento de 3 corrientes (6, 9 y 13) y el calentamiento de una corriente (3).

Nota: aunque en el diagrama del proceso la corriente 6 pasa por dos intercambios con el fin de disminuir su temperatura, en la integración energética se trabajará con la caída total de temperatura (desde la corriente 6 a la 8), ya que el intercambiador HEATX1 fue propuesto desde un inicio como una leve integración energética, sin embargo, este intercambio de calor entre las corrientes 3 y 6 nunca fue analizado a detalle.

Tabla 7. Valores de Cp para cada corriente a integrar.

	Cp Tin (Kj/kmol*K)	Cp Tout (Kj/kmol*K)	Cp medio (Kj/kmol*K)
3	89,648	126,124	107,886
6	76,395	60,405	68,400
9	120,385	113,727	117,056
13	75,948	75,307	75,628

Por otro lado, dado a que para poder hacer la construcción de la curva compuesta y de la curva gran compuesta, necesarias para el análisis de integración energética, se requiere el producto mCp para cada corriente (además de la temperatura de inicio y final), se ha optado por

utilizar el valor medio de esta magnitud en cada caso, tal como se puede observar en la tabla 7.

Con estos valores, con los flujos molares de cada corriente y con los cambios de temperaturas en cada caso ya es posible introducir los valores a Aspen Energy Analyzer, con lo que la tabla de datos iniciales toma la siguiente forma:

Tabla 8. Corrientes de intercambio de calor presentes en el proyecto.

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	mCp [kJ/C-h]	Enthalpy [kJ/h]
6	413,2	147,1	6780	1,804e+006
9	44,9	30,0	6672	9,947e+004
13	98,2	30,0	1740	1,186e+005
3	29,7	134,9	1,069e+004	1,125e+006

Considerando un ΔT_{min} de 10 °C y restándolo a las temperaturas de entrada y salida de las corrientes calientes (6, 9 y 13) se inicia el análisis para construir la curva gran compuesta del sistema.

Tabla 9. Intervalos de temperaturas.

	Temp hot (°C)	Temp cold (°C)	Corrientes	ΔQ (MJ/h)	ΔQ acum.
1	403,2	137,1	6	1804	1804
2	137,1	134,9	-	0	1804
3	134,9	88,2	3	-499	1305
4	88,2	34,9	3, 13	-477	827
5	34,9	29,7	3, 9, 13	-12	816
6	29,7	20,0	9, 13	82	897

Como se puede notar en la tabla 9, en este sistema no se puede obtener un punto pinch de la manera trabajada en las sesiones de clase, esto se debe a que en la entalpía acumulada no se obtienen valores negativos. Sin embargo, como guía para establecer factibilidad de operaciones de intercambio de calor, se puede observar el intervalo 5, entre 34,9 y 29,7 °C, el cual tiene las características equivalentes para ser considerado como el rango de temperaturas de referencia, ya que es en donde se obtiene el mínimo valor de entalpía acumulada.

Adicionalmente, de Aspen Energy Analyzer se obtuvo la siguiente curva compuesta:

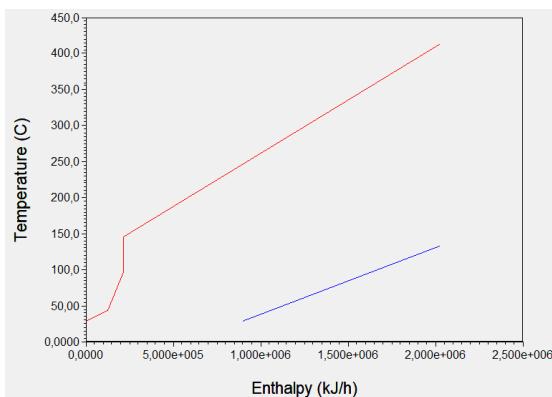


Figura 35. Curva compuesta para el sistema.

La curva compuesta presentada en la figura 35 presenta importantes peculiaridades. Primero, es posible observar que no se presenta una variación de entalpía en el final de las curvas de enfriamiento y calentamiento, con esto se puede interpretar que el target de calentamiento, es decir, el requerimiento energético mínimo de calentamiento para el sistema es cero. Por otro lado, al observar a la parte izquierda del diagrama se puede entender que el objetivo de enfriamiento para el sistema es de alrededor de 8,9e6 kJ/h. También se puede observar que el extremo izquierdo de la curva azul (fluidos fríos) es el punto desde el cual se tiene más cercanía a la curva de las corrientes calientes, por lo que se trata del punto pinch.

De esta manera, dado a que el punto pinch ha quedado ubicado a tan baja temperatura, se pueden plantear intercambios de calor entre

corrientes siempre que se cumpla la condición de $mCp\text{ cold} > mCp\text{ hot}$.

Con el software se obtuvo un objetivo de energía de calentamiento de 0 kJ/h y un objetivo de enfriamiento de 8,974e5 kJ/h. De la misma manera, 4 era el mínimo número de equipos a utilizar y en general, el índice de costos objetivo anual fue 5,413e-4 (cost/s). Estos objetivos se han de tomar en cuenta en la selección y análisis de las posibles redes de intercambiadores.

Un primer arreglo, sin integración energética se presenta en la figura 36. En este caso se puede apreciar que las corrientes 6, 13 y 9, que requerían disminuir su temperatura, tienen intercambios de calor con agua de enfriamiento. Por otro lado, la corriente 3, que requería un calentamiento tiene un intercambio de calor con vapor de alta presión como fluido de servicio.

Si bien, este primer diseño llega al objetivo de mínimos equipos (4), se aleja ampliamente de los objetivos energéticos. Por un lado, se tiene un exceso de 125% en la energía utilizada en enfriamiento y requiere de 1,125e6 kJ/h para calentamiento, lo que claramente difiere del objetivo, 0 Kj/h. Esto se refleja ampliamente en el índice de costos de operación, ya que, al hacer uso de tantas corrientes de servicio, el exceso llega al 1600%, lo que claramente no sería rentable ni una buena elección.

Por otro lado, el software utilizado recomendó una única red de intercambiadores, la cual se puede observar en la figura 37. En este caso, las corrientes 9 y 13, que requieren disminuir su temperatura son incorporadas a intercambiadores con agua como fluido de servicio. Sin embargo, la diferencia principal al anterior arreglo consiste en el uso de la corriente 6 para suplir los requerimientos energéticos de la corriente 3, omitiendo así el uso de vapor de alta presión. Finalmente, la corriente 6 tras salir de un intercambiador en donde se calienta 3, se dirige a un segundo intercambiador en donde con agua de refrigeración se logra llegar a la temperatura requerida.

Aunque en este segundo arreglo se usa el mismo número de unidades, la diferencia principal se ubica en que en este caso no se emplea vapor de calentamiento, por lo que se cumple el objetivo de calentamiento al requerir 0 kJ/h. Adicionalmente, los requerimientos de enfriamiento también se ubican en el objetivo, por lo que se logran reducir al mínimo posible los

costos de operación relacionados con estas corrientes.

Se debe destacar que este segundo arreglo es también la configuración que se ha implementado en esta simulación desde la anterior entrega.

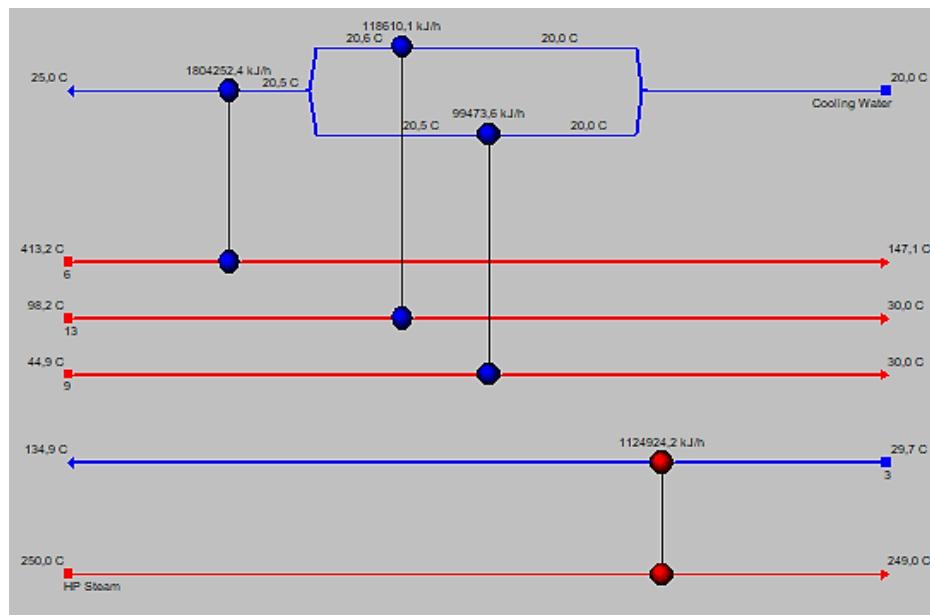


Figura 36. Red de intercambiadores de calor sin integración energética.

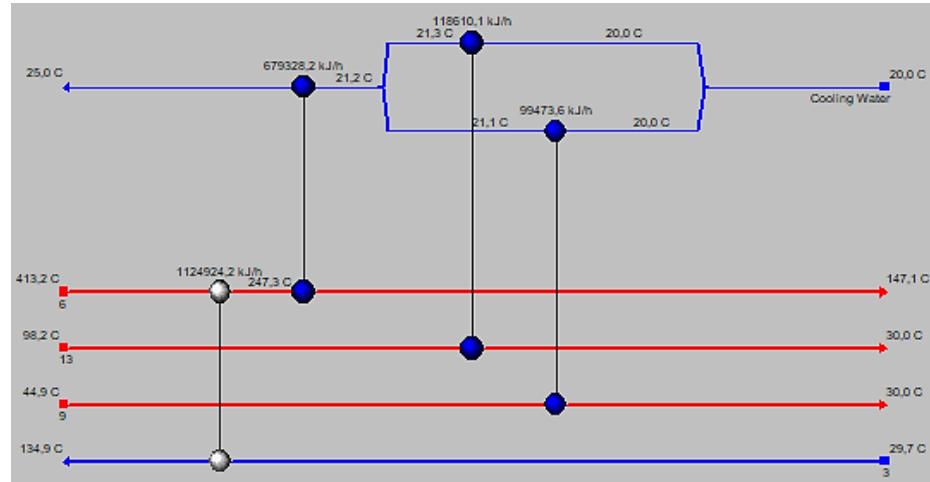


Figura 37. Red de intercambiadores de calor con la integración energética propuesta.

12. Conclusiones

Se ha encontrado gran factibilidad técnica para el proceso de producción de DME por medio de la deshidratación de metanol. De igual manera, fue posible encontrar conversiones de 80% aproximadamente en el reactor y buenos rendimientos en las separaciones, logrando purezas del 99% para el producto de interés, con condiciones de trabajo similares a lo normalmente reportado en la literatura.

Se ha logrado determinar por medio del análisis de sensibilidad las condiciones adecuadas de operación en el reactor y en las columnas, así como los parámetros necesarios para poder desarrollar los modelos rigurosos para las columnas de destilación.

Respecto al funcionamiento del reactor, se considera que la mejor forma de operar la reacción es que esta sea llevada a cabo en un reactor adiabática, ya que la reacción es exotérmica, y según se observó en la cinética, la reacción se ve favorecida a altas temperaturas, por lo tanto, operar de forma adiabática facilita que incremente la temperatura dentro del reactor, llegando a mayores conversiones comparando el caso en el que se elabora de forma isotérmica.

Para procesos donde la separación de sustancias es relativamente fácil, es decir, tienen puntos de ebullición con diferencias mayores a los 30°C, es posible utilizar y hasta llegar a modelar mejor los aspectos hidráulicos por medio de columnas de destilación empacadas. Así mismo, como se demostró, incluso si termodinámicamente una separación es viable es de suma importancia los aspectos mecánicos que influyen en los fenómenos de transporte tanto de masa como de temperatura, haciendo en algunos casos el diseño de torres, tanto empacadas como de platos, imposible bajo las consideraciones de separación.

La integración energética ha sido realizada y se encontró que hay dos casos en los que Aspen Energy Analyzer plantea las integraciones energéticas, así mismo, uno de estos casos es el

planteado en el proyecto, por lo tanto, se deduce que los procesos encontrados en la literatura, los cuales fueron usados como fundamento para realizar las simulaciones y los análisis respectivos contaban con integración energética.

Referencias

- [1] Azizi, Z.; Rezaeimanesh, M.; Tohidian, T.; Rahimpour, M.R. Dimethyl ether: a review of technologies and challenges. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2014, no. 84 págs. 150-172.
- [2] Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene H.L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Science Direct.* 2006, no. 156, págs.. 497-511.
- [3] International DME Association. About DME. [En línea] [Citado el: 22 de febrero de 2018.] <https://www.aboutdme.org/>.
- [4] Bercic, G., & Levec, J. (1993). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether. Kinetic investigation and reactor simulation. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(11), 2478-2484.
- [5] Sánchez, E. (2018). Trabajo final de grado: Diseño mejorado del proceso del dimetil eter. Madrid. Universidad politécnica de Madrid.
- [6] Kim, S. A.; Yim, J. H.; Byun, H.-S.; Lim, J. S. *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, 28(12), 2324-2328 Isothermal vapor-liquid equilibria for the binary system of dimethyl ether (CH_3OCH_3)+methanol (CH_3OH)
- [7] Pozo, M. E.; Streett, W. B. *J. Chem. Eng. Data*, 1984, 29, 324-9 Fluid phase equilibria for the system dimethyl ether + water from 50 to 220 °C and pressures to 50.9 mpa.
- [8] Bredig G.; Bayer R.: Die Dampfdrücke des binären Systems Methylalkohol-Wasser. *Z.Phys.Chem.(Leipzig)* 130 (1927) 1-14.
- [9] Bennett G.W.: A Laboratory Experiment on the Boiling-Point Curves of Non-Azeotropic Binary Mixtures. *J.Chem.Educ.* 6 (1929) 1544-1549.

[10] Aga, Rene. (2002). El dimetil éter (DME) como nuevo combustible limpio. 34.

[11] Carlson, E.C. (1996). Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. *Chemical Engineering Progress*, 92, 35-46.

[12] PEMEX. (2012, febrero). Aislantes térmicos para altas temperaturas en equipos, recipientes y tuberías (NRF-034-PEMEX-2011). Subcomité tecnico de normalización de PEMEX-Exploración y producción. <https://docplayer.es/15668172-Aislamientos-termicos-para-altas-temperaturas-en-equipos-recipientes-y-tuberia-superficial.html>

ANEXO 1: Modelos termodinámicos

Tabla 1. Métodos termodinámicos empleados para la comparación con los datos experimentales.

Método	Ecuación principal	Parámetros
NRTL	$\ln g_i = \frac{\sum_j t_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{ki} x_k} \left[t_{ij} - \frac{\sum_k x_k t_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right]$	$t_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T^2} + \frac{c_{ij}}{2}$ $G_{ij} = \exp(-a_{ji} t_{ji}),$ $a_{ji} = a_{ji} + b_{ji} T$
Peng Robinson PR	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha_{PR}}{V^2 + 2bV - b^2}$	$\alpha_{PR} = a \cdot (1 + K[1 - T_r^{0.5}])^2$ $K = [0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2]$ $a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$
Schwartentruber- Renor (SR-POLAR)	$P = \frac{RT}{V + c - b} - \frac{a}{(V + c)(V + c + b)}$	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} [1 - k_{a,ij} - l_{ij}(x_i - x_j)]$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) [1 - k_{b,ij}]$ $c = \sum_i x_i c_i$ $a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, q_{0i}, q_{1i}, q_{2i})$ $b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$ $c_i = c_{0i} + \frac{c_{1i}}{1 - T_{ri} + c_{2i}} \quad (T < T_{ci})$ $= g_{0i} + \frac{g_{1i}}{1 - T_{ri} + g_{2i}} \quad (T \geq T_{ci})$ $g_{0i} = b_i (\text{covolumen})$ $g_{2i} = C_{2i} \left[1 + \frac{(c_{0i} - b_i)c_{2i}}{c_{1i}} \right]$ $g_{1i} = \left(\frac{g_{2i}}{c_{2i}} \right)^2 c_{1i}$ $k_{a,ij} = k_{a,ij}^0 + k_{a,ij}^1 T + \frac{k_{a,ij}^2}{T}$ $l_{ij} = l_{a,ij}^0 + l_{a,ij}^1 T + \frac{l_{a,ij}^2}{T}$ $k_{b,ij} = k_{b,ij}^0 + k_{b,ij}^1 T + \frac{k_{b,ij}^2}{T}$ $k_{a,ij} = k_{a,ji}, l_{a,ij} = l_{a,ji} k_{b,ij} = k_{b,ji}$

Tabla 2. Reglas de mezclado empleados para la comparación con los datos experimentales.

Nombre	Regla de mezclado
Huron-Vidal	<p>Esta regla de mezclado utiliza una relación termodinámica simple para describir la energía libre de Gibbs</p> $G_m^E = RT \ln(\varphi) - RT \sum_i x_i \ln(\varphi_i)$ <p>Esta ecuación es válida a cualquier presión, pero no se puede evaluar a menos que algunas suposiciones sean hechas. Si la ecuación 1 es evaluada a presión infinita, la mezcla debe ser líquido y extremadamente denso, se puede asumir que</p> $V(P = \infty) = b$ $V^E(P = \infty) = 0$ <p>De las cuales se puede obtener la siguiente expresión</p> $\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} G_m^E(P = \infty)$ <p>Donde</p> $\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(\frac{1 + \lambda_1}{1 + \lambda_2} \right)$ <p>Los parámetros λ_1 y λ_2 dependen de la ecuación de estado utilizada</p> $P = \frac{\frac{RT}{(V_m - b)}}{(V + \lambda_1 b)(V_m + \lambda_2 b)} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b)(V_m + \lambda_2 b)}$ <p>Donde los valores para Peng-Robinson son $\lambda_1 = 1 - \sqrt{2}$ y $\lambda_2 = 1 + \sqrt{2}$.</p>
Modified Huron-Vidal (MHV2)	<p>En esta versión se hace una pequeña variación sobre la expresión de la energía de Gibbs,</p> $\frac{G_m^E}{RT} = \ln \left(\frac{f}{RT} \right) - \sum_i x_i \ln \left(\frac{f_i}{RT} \right)$ <p>Esta expresión tiene la ventaja de que la fugacidad para componentes puros no contiene la presión, ya que son función de la compacidad $\frac{V}{b}$ y α.</p> $\ln \left(\frac{f_i}{RT} \right) + \ln b_i = Q \left(\frac{V_i^*}{b_i}, \alpha_i \right)$ <p>Donde</p> $\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT}$ γ $\ln \left(\frac{f}{RT} \right) + \ln b = Q \left(\frac{V_m}{b_i}, \alpha \right)$ <p>Con</p> $\alpha = \frac{a}{b RT}$ <p>En vez de una la simplificación de presión infinita se utiliza la condición de presión igual a 0. En $P = 0$ una relación exacta entre la compacidad y α puede derivarse y por sustitución se simplifica la ecuación $Q \left(\frac{V_m}{b_i}, \alpha \right)$ a $q(\alpha_i)$. Obteniendo</p> $\frac{G_m^E(P = 0)}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right) = q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i)$ <p>Sin embargo, $q(\alpha)$ solo puede ser escrita explícitamente para $\alpha \approx 5.8$. Dahl y Michelsen utilizaron un polinomio de segundo orden para ajustar analíticamente la solución para $10 < \alpha < 13$, del cual se puede extrapolar a mayores valores de alfa.</p> $q(\alpha) = q_1 \alpha + q_2 \alpha^2$

	<p>Esta es una función universal para cualquier ecuación de estado, combinando las últimas dos ecuaciones la energía de Gibbs en exceso desde cualquier método de coeficientes de actividad con parámetros optimizados a bajas presiones se puede utilizar para determinar α, si a_i, b_i y b son conocidos.</p> <p>Para calcular b, una regla de mezclado linear se debe asumir como en la regla de mezclado original de Huron-Vidal</p> $b = \sum_i x_i b_i$ <p>Que es equivalente a la suposición de que el volumen molar en exceso sea zero.</p>
Wong-Sandler (WS)	<p>La expresión explícita de la presión en la ecuación de estado se sustituye por</p> $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (1)$ <p>Donde la energía de Helmholtz es obtenida</p> $A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i$ <p>Con A_i^*, A_m calculados a partir de la ecuación (1) con los parámetros de la ecuación de estado. Como Huron-Vidal, la expresión se simplificar en el caso límite de la presión infinita</p> $\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} A_m^E (P = \infty)$ <p>Esta ecuación es análoga a la regla de mezclado de Huron-Vidal para la energía de gibss en exceso. Utilizar la energía de Helmholtz permite que aparezca otra regla de mezclado para b en vez de la linear, que se obtiene a partir del segundo coeficiente virial a continuación</p> $B(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (4)$ <p>Con</p> $B_{ij} = \frac{B_{ii} + B_{jj}}{2} (1 - k_{ij})$ <p>La relación entre la ecuación de estado a baja presión y los coeficientes viriales es</p> $B = b - \frac{a}{RT} \quad (6)$ $B_{ii} = b_i + \frac{a_i}{RT} \quad (7)$ <p>Donde Wong y Sandler descubrieron que la siguiente regla de mezclado satisface la ecuación (4) (utilizando las ecuaciones 6 y 7)</p> $b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}}{1 - \frac{A_m^E(P = \infty)}{\Lambda RT} - \sum_i x_i B_{ii} r}$ <p>La energía libre de Helmholtz es casi independiente de la presión y se puede aproximar por la energía de Gibbs a bajas presión.</p>

ANEXO 2: Tecnologías de reacción.

Tabla 1. Tecnologías de reacción.

Tecnologías de reacción	
Reactor de lecho fijo	<p>Este tipo de reactores son comúnmente utilizados dada su simplicidad y su menor coste. Para procesos catalíticos con calores de reacción bajos o intermedios la primera opción puede ser el empleo de reactores adiabáticos. Esta opción permite disponer de un perfil de temperaturas longitudinal óptimo desde la entrada hasta la salida del reactor. De este modo la velocidad de reacción es alta a la entrada ya que la termodinámica aún no limita la conversión.</p> <p>La problemática en estos reactores surge cuando, debido al aumento de temperatura al que conlleva una reacción exotérmica es posible que se dé la desactivación del catalizador. En este caso se recurre a una menor conversión junto con un caudal de reciclo, evitando el excesivo aumento de temperatura. Esto aumenta los costes de inversión y operación.</p> <p>Por tanto, este tipo de reactores se emplea en la vía indirecta, donde la termodinámica de la reacción lo permite. En procesos de obtención de DME mediante vía directa no es viable su uso ya que la reacción de formación de DME a partir de gas de síntesis es altamente exotérmica.</p>
Reactor en fase slurry	<p>Este tipo de reactores es el más empleado en la producción de DME mediante vía directa. En ellos, el gas de síntesis se dispersa en fase de burbuja en un disolvente que suspende el catalizador. En este caso se facilita el control de la temperatura debido a la gran capacidad calorífica del solvente.</p> <p>Sin embargo, el equipo requerido en este caso es más complejo ya que se necesita un sistema de reciclaje y un separador gas líquido. Por otro lado, se producen pérdidas de partículas de catalizador, lo que supone costes de inversión en su recuperación.</p> <p>Una vez producido y reaccionado el gas de síntesis, se procede a la recuperación del catalizador, para lo que se emplea primero un evaporador y posteriormente un ciclón. Finalmente tiene lugar la separación de los productos, obteniéndose por un lado el metanol y el DME (que en etapas posteriores se separarán), y por otro el gas de síntesis no reaccionado, el cual se utiliza para la obtención de otros productos.</p>
Reactor de lecho fluilizado	<p>El empleo de este tipo de reactores para la obtención de DME todavía está en fases de investigación y su viabilidad aún no ha sido establecida. El interés por este tipo de reactores se debe a la mejor eliminación de calor, a la disminución de la resistencia a la transferencia de materia y a la mayor conversión que se podría alcanzar sin necesidad de recirculación bajo una presión moderada.</p> <p>Sin embargo, la colisión entre las partículas de catalizador y la pared puede dar lugar a la pérdida del catalizador.</p>
Destilación reactiva	<p>Esta alternativa consiste en un proceso integrado en el que la columna de destilación y el reactor forman una unidad única. Se puede implementar en procesos en los que el DME se obtiene mediante la vía indirecta. De este modo la deshidratación de metanol y la separación de los productos se lleva a cabo en el mismo equipo. Como consecuencia, los costes de inversión son menores. Las condiciones de operación requeridas son moderadas (temperaturas entre 40 °C y 180 °C y presiones entre 800kPa - 1126 kPa).</p> <p>El inconveniente que presenta esta alternativa es el alto consumo energético al que conlleva la operación en una columna de destilación. Para superarlo, se han planteado otras soluciones como las columnas de pared divisoria (DWC). Mediante esta tecnología es posible separar más componentes en una columna reduciendo el coste de construcción y operación de dos columnas en una (en un 30% y un 40% respectivamente).</p>

	Del concepto de DWC surge la idea de columna de pared divisoria reactiva (R-CWD), planteada como una alternativa aún más rentable para la producción de DME de alta pureza.
Microrreactors	Los microreactores constituyen una alternativa para la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, ya que, al mejorarse las tasas de transferencia de calor debido a la alta relación superficie/volumen son adecuados para reacciones altamente exotérmicas.
Reactores de membrana	<p>Esta alternativa a los reactores convencionales empleados en la vía indirecta se fundamenta en la utilización de membranas como barreras selectivas a través de las cuales se separe el vapor de agua formado durante la deshidratación del metanol. De este modo se evita que se reduzca la actividad catalítica y se aumenta la conversión de metanol.</p> <p>Un impedimento que presentaría el uso de membranas en este caso es la formación de hidrocarburos debido a altas tasas de flujo de agua a través de la barrera.</p> <p>También se ha planteado el uso de reactores de membrana para la obtención de DME de forma directa a partir de gas de síntesis. En este caso la membrana, de paladio y plata, se emplea para llevar a cabo una adición controlada de hidrógeno reactivo mejorando la eficiencia de la reacción.</p>

ANEXO 3: Holas de especificaciones de los intercambiadores.

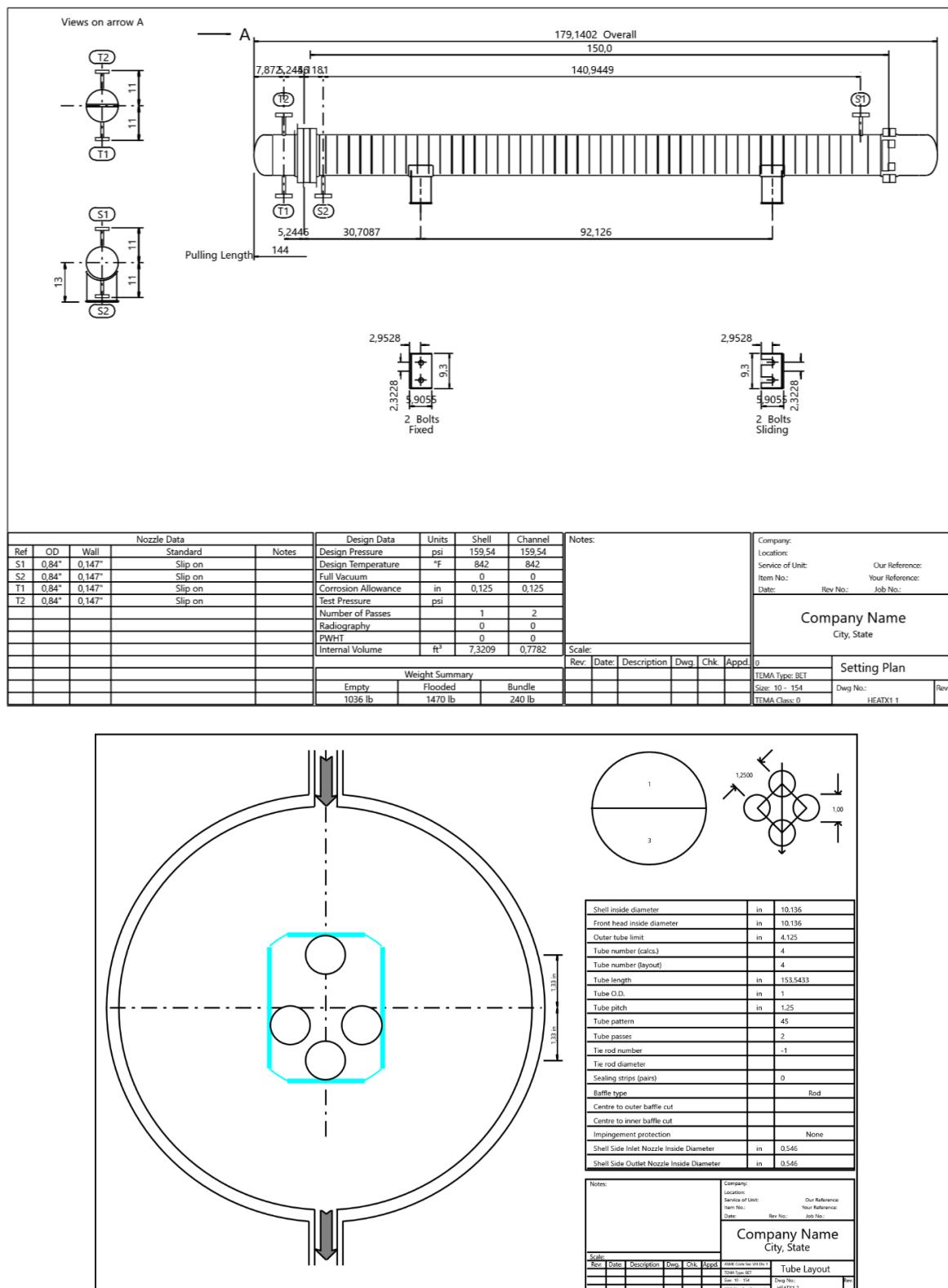


Figura 1. Planos para HEATX1.

Tabla 1. Tabla TEMA para HEATX1.

Heat Exchanger Specification Sheet							
1	Company:						
2	Location:						
3	Service of Unit:	Our Reference:					
4	Item No.:	Your Reference:					
5	Date:	Rev No.:	Job No.:				
6	Size : 10,1181 - 153,543in	Type: BET	Horizontal	Connected in: 3 parallel	1	series	
7	Surf/unit(eff.)	38,3 ft ²	Shells/unit	3	Surf/shell(eff.)	12,8 ft ²	
8	PERFORMANCE OF ONE UNIT						
9	Fluid allocation		Shell Side		Tube Side		
10	Fluid name		S11		S10		
11	Fluid quantity, Total	lb/h		219		219	
12	Vapor (In/Out)	lb/h	219	219	0	0	
13	Liquid	lb/h	0	0	219	219	
14	Noncondensable	lb/h	0	0	0	0	
15							
16	Temperature (In/Out)	°F	775,75	501,31	85,47	274,91	
17	Bubble / Dew point	°F	/	/	274,91 / 294,39	274,91 / 294,39	
18	Density Vapor/Liquid	lb/ft ³	0,354 /	0,464 /	/ 41,878	0,674 / 35,083	
19	Viscosity	cp	0,0213 /	0,017 /	/ 0,4682	0,0137 / 0,1396	
20	Molecular wt, Vap		31,99	31,99		32,68	
21	Molecular wt, NC						
22	Specific heat	BTU/(lb-F)	0,5704 /	0,5033 /	/ 0,6693	0,4335 / 0,9416	
23	Thermal conductivity	BTU/(ft-h-F)	0,044 /	0,03 /	/ 0,357	0,018 / 0,325	
24	Latent heat	BTU/lb			399,5	399,5	
25	Pressure (abs)	psi	145,04	144,96	145,04	145,04	
26	Velocity (Mean/Max)	ft/s	0,09 / 0,11		0,1 / 0,15		
27	Pressure drop, allow./calc.	psi	2	0,07	7	0	
28	Fouling resistance (min)	ft ² -h-F/BTU		0,0001	0,0001	0,0001 Ao based	
29	Heat exchanged	32238 BTU/h		MTD (corrected)	445,09	°F	
30	Transfer rate, Service	1,89	Dirty	1,92	Clean	1,92	BTU/(h-ft ² -F)
31	CONSTRUCTION OF ONE SHELL					Sketch	
32		Shell Side		Tube Side			
33	Design/Vacuum/test pressure	psi	159,54 /	/	159,54 /	/	
34	Design temperature	°F		842		842	
35	Number passes per shell		1		2		
36	Corrosion allowance	in	0,125		0,125		
37	Connections	In	1	0,5 / -	1	0,5 / -	
38	Size/Rating	Out	1	0,5 / -	1	0,5 / -	
39	Nominal	Intermediate	1	/ -	1	/ -	
40	Tube #: 4 OD: 1 Tks. Average 0,083	in	Length: 153,5433	in	Pitch: 1,25	in	Tube pattern: 45
41	Tube type: Plain	Insert: None		Fin#: #/in	Material: Carbon Steel		
42	Shell Carbon Steel	ID 10,136	OD 10,75	in	Shell cover	Carbon Steel	
43	Channel or bonnet	Carbon Steel			Channel cover	Carbon Steel	
44	Tubesheet-stationary	Carbon Steel	-		Tubesheet-floating	Carbon Steel	
45	Floating head cover	Carbon Steel			Impingement protection	None	
46	Baffle-cross Carbon Steel	Type Rod	Cut(%d)		Spacing: c/c 3	in	
47	Baffle-long -	Seal Type		Inlet	4,1093	in	
48	Supports-tube	U-bend	0	Type			
49	Bypass seal		Tube-tubesheet joint	Expanded only (2 grooves)(App.A 'i')			
50	Expansion joint	-	Type	None			
51	RhoV2-Inlet nozzle	437	Bundle entrance 0	Bundle exit 0		lb/(ft-s ²)	
52	Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibre	Tube side		Flat Metal Jacket Fibre		
53	Floating head	Flat Metal Jacket Fibre					
54	Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1		TEMA class	R - refinery service		
55	Weight/Shell	1036,3 Filled with water	1469,9	Bundle	240,4	lb	
56	Remarks						
57							
58							

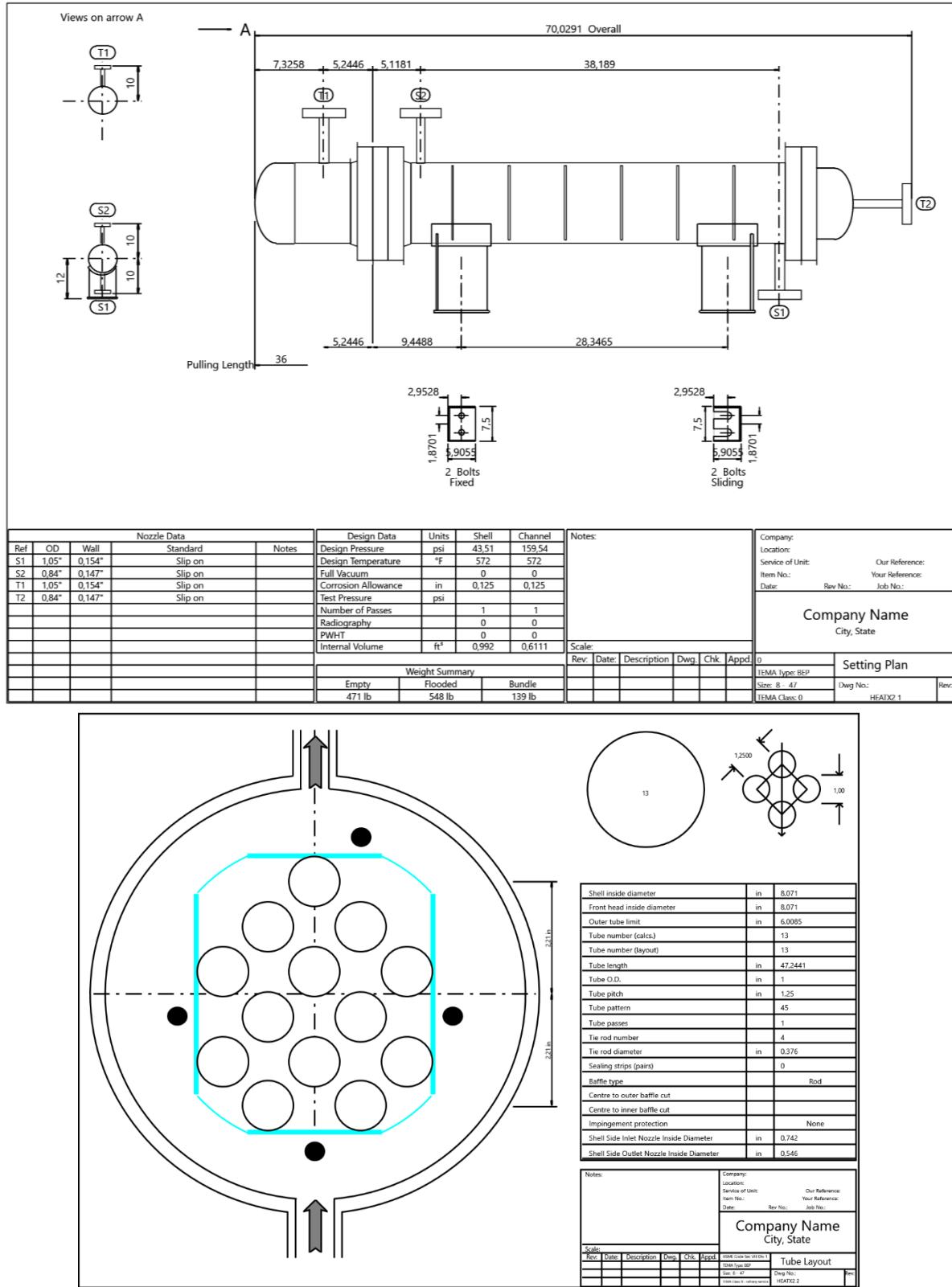


Figura 2. Planos para HEATX2.

Tabla 2. Tabla TEMA para HEATX2.

Heat Exchanger Specification Sheet							
1	Company:						
2	Location:						
3	Service of Unit:	Our Reference:					
4	Item No.:	Your Reference:					
5	Date:	Rev No.:	Job No.:				
6	Size : 8,0709 - 47,2441in	Type: BEP	Horizontal	Connected in: 1 parallel	1	series	
7	Surf/unit(eff.)	12,4 ft ²	Shells/unit 1	Surf/shell(eff.)	12,4	ft ²	
8	PERFORMANCE OF ONE UNIT						
9	Fluid allocation		Shell Side		Tube Side		
10	Fluid name		Utility COLD-W		S8		
11	Fluid quantity, Total	lb/h	2375		219		
12	Vapor (In/Out)	lb/h	0	0	219	219	
13	Liquid	lb/h	2375	2375	0	0	
14	Noncondensable	lb/h	0	0	0	0	
15							
16	Temperature (In/Out)	°F	68	76,99	501,32	296,99	
17	Bubble / Dew point	°F	/	/	/	/	
18	Density Vapor/Liquid	lb/ft ³	/ 62,324	/ 62,251	0,465 /	0,614 /	
19	Viscosity	cp	/ 1,002	/ 0,8906	0,017 /	0,0135 /	
20	Molecular wt, Vap				31,99	31,99	
21	Molecular wt, NC						
22	Specific heat	BTU/(lb-F)	/ 0,9975	/ 0,9969	0,5033 /	0,451 /	
23	Thermal conductivity	BTU/(ft-h-F)	/ 0,346	/ 0,351	0,03 /	0,02 /	
24	Latent heat	BTU/lb					
25	Pressure (abs)	psi	14,7	14,41	145,04	144,82	
26	Velocity (Mean/Max)	ft/s	0,04 / 0,04		2,28 / 2,65		
27	Pressure drop, allow./calc.	psi	5	0,29	2	0,22	
28	Fouling resistance (min)	ft ² -h-F/BTU	0,0001		0,0001	0,0001 Ao based	
29	Heat exchanged	21288 BTU/h		MTD (corrected)	318,38 °F		
30	Transfer rate, Service	5,39	Dirty	6,41	Clean	6,42	BTU/(h-ft ² -F)
31	CONSTRUCTION OF ONE SHELL					Sketch	
32		Shell Side		Tube Side			
33	Design/Vacuum/test pressure	psi	43,51 / /	159,54 / /			
34	Design temperature	°F	572	572			
35	Number passes per shell		1	1			
36	Corrosion allowance	in	0,125	0,125			
37	Connections	In	1 0,75 / -	1 0,75 / -			
38	Size/Rating	Out	1 0,5 / -	1 0,5 / -			
39	Nominal	Intermediate	/ -	/ -			
40	Tube #:	13	OD: 1 Tks. Average 0,083	in Length: 47,2441	in Pitch: 1,25	in	Tube pattern: 45
41	Tube type: Plain		Insert: None	Fin#: #/in	Material: Carbon Steel		
42	Shell	Carbon Steel	ID 8,071	OD 8,625	in	Shell cover	-
43	Channel or bonnet	Carbon Steel				Channel cover	Carbon Steel
44	Tubesheet-stationary	Carbon Steel	-			Tubesheet-floating	-
45	Floating head cover	-				Impingement protection	None
46	Baffle-cross	Carbon Steel	Type Rod	Cut(%d)	Vt Spacing: c/c 6	in	
47	Baffle-long	-	Seal Type		Inlet	6,8691	in
48	Supports-tube	U-bend	0	Type			
49	Bypass seal		Tube-tubesheet joint	Expanded only (2 grooves)(App.A i')			
50	Expansion joint	-	Type	None			
51	RhoV2-Inlet nozzle	775	Bundle entrance 0	Bundle exit 0		lb/(ft-s ²)	
52	Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibre	Tube side	Flat Metal Jacket Fibre			
53	Floating head	-					
54	Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1	TEMA class	R - refinery service			
55	Weight/Shell	471,5 Filled with water	548,2	Bundle	138,8	lb	
56	Remarks						
57							
58							

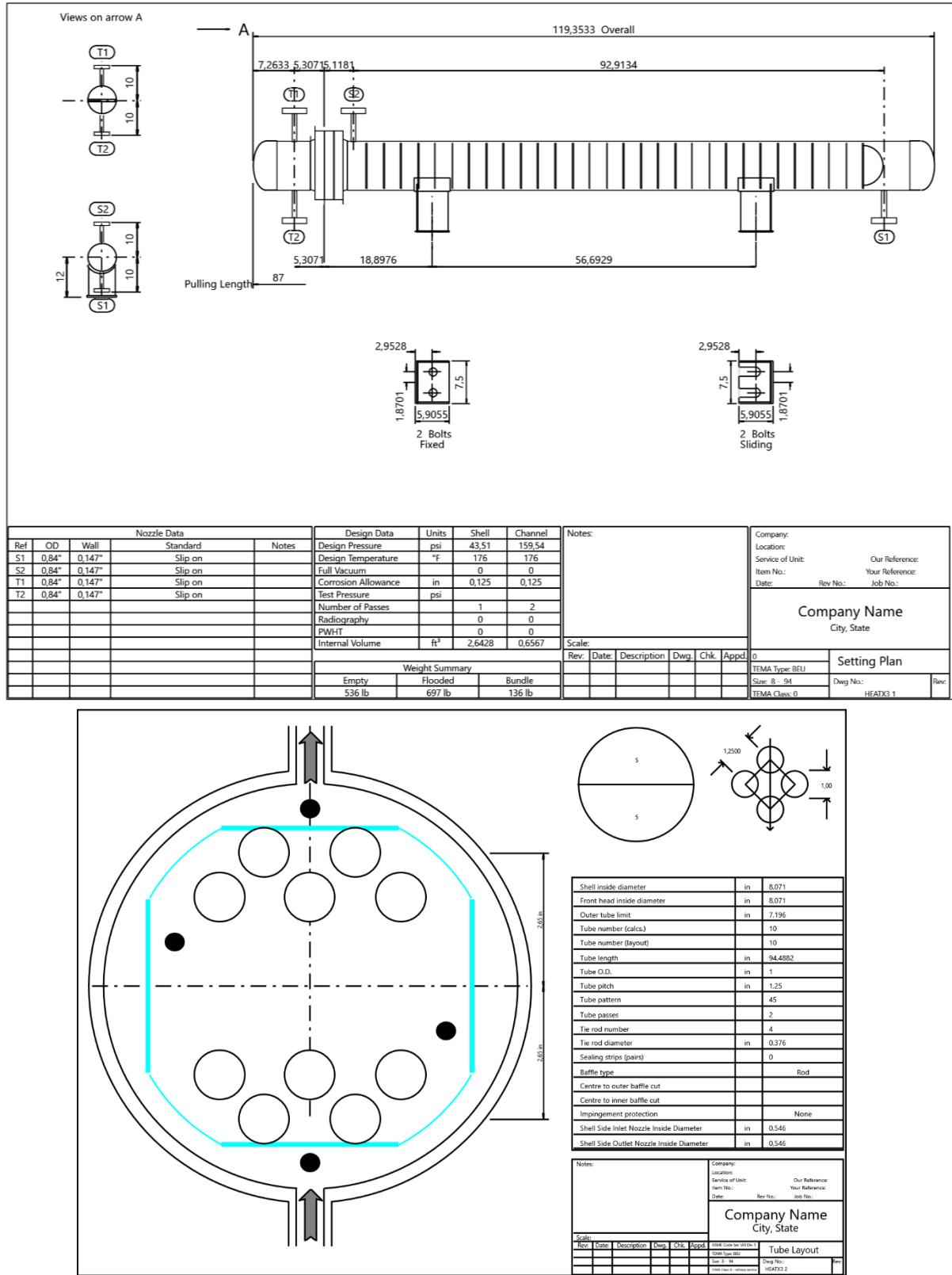


Figura 3. Planos para HEATX3.

Tabla 3. Tabla TEMA para HEATX3.

Heat Exchanger Specification Sheet

1	Company:					
2	Location:					
3	Service of Unit: Our Reference:					
4	Item No.: Your Reference:					
5	Date: Rev No.: Job No.:					
6	Size : 8,0709 - 94,4882in	Type: BEU	Horizontal	Connected in: 1	parallel	1 series
7	Surf/unit(eff.) 21 ft ²	Shells/unit 1		Surf/shell(eff.)	21	ft ²
8	PERFORMANCE OF ONE UNIT					
9	Fluid allocation			Shell Side	Tube Side	
10	Fluid name			Utility COLD-W	S6	
11	Fluid quantity, Total			229	126	
12	Vapor (In/Out)			0	0	0
13	Liquid			229	126	126
14	Noncondensable			0	0	0
15						
16	Temperature (In/Out)			°F 68	79,2	112,84
17	Bubble / Dew point			/	/	112,84 / 113,45
18	Density Vapor/Liquid	lb/ft ³	/ 62,324	/ 62,232	/ 40,223	/ 42,761
19	Viscosity	cp	/ 1,002	/ 0,866	/ 0,1204	/ 0,1406
20	Molecular wt, Vap					
21	Molecular wt, NC					
22	Specific heat	BTU/(lb-F)	/ 0,9975	/ 0,9968	/ 0,6259	/ 0,5839
23	Thermal conductivity	BTU/(ft-h-F)	/ 0,346	/ 0,352	/ 0,107	/ 0,12
24	Latent heat	BTU/lb				
25	Pressure (abs)	psi	14,7	14,69	145,04	145,04
26	Velocity (Mean/Max)	ft/s	0 / 0		0,04 / 0,05	
27	Pressure drop, allow./calc.	psi	5	0	5	0
28	Fouling resistance (min)	ft ² -h-F/BTU	0,0001		0,0001	0,0001 Ao based
29	Heat exchanged	2552 BTU/h		MTD (corrected)	16,63	°F
30	Transfer rate, Service	7,32	Dirty 7,54	Clean	7,55	BTU/(h-ft ² -F)
31	CONSTRUCTION OF ONE SHELL					
32	Shell Side			Tube Side	Sketch	
33	Design/Vacuum/test pressure	psi	43,51 / /	159,54 / /		
34	Design temperature	°F	176	176		
35	Number passes per shell		1	2		
36	Corrosion allowance	in	0,125	0,125		
37	Connections	In	1 0,5 / -	1 0,5 / -		
38	Size/Rating	Out	1 0,5 / -	1 0,5 / -		
39	Nominal	Intermediate	/ -	/ -		
40	Tube #: 5 U's	OD: 1 Tks. Average 0,083	in Length: 94,4882	in Pitch: 1,25	in	Tube pattern: 45
41	Tube type: Plain	Insert: None	Fin#: #/in	Material: Carbon Steel		
42	Shell Carbon Steel	ID 8,071	OD 8,625	in	Shell cover	Carbon Steel
43	Channel or bonnet	Carbon Steel		Channel cover	-	
44	Tubesheet-stationary	Carbon Steel	-	Tubesheet-floating	-	
45	Floating head cover	-		Impingement protection	None	
46	Baffle-cross	Carbon Steel	Type Rod	Cut(%d)	Spacing: c/c 3	in
47	Baffle-long	-	Seal Type		Inlet 0	in
48	Supports-tube	U-bend	0	Type		
49	Bypass seal		Tube-tubesheet joint	Expanded only (2 grooves)(App.A 'i')		
50	Expansion joint	-	Type	None		
51	RhoV2-Inlet nozzle	24	Bundle entrance 0	Bundle exit 0	lb/(ft-s ²)	
52	Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibre	Tube side	Flat Metal Jacket Fibre		
53	Floating head	-				
54	Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1	TEMA class	R - refinery service		
55	Weight/Shell	536,3 Filled with water	696,6	Bundle	135,8	lb
56	Remarks					
57						
58						

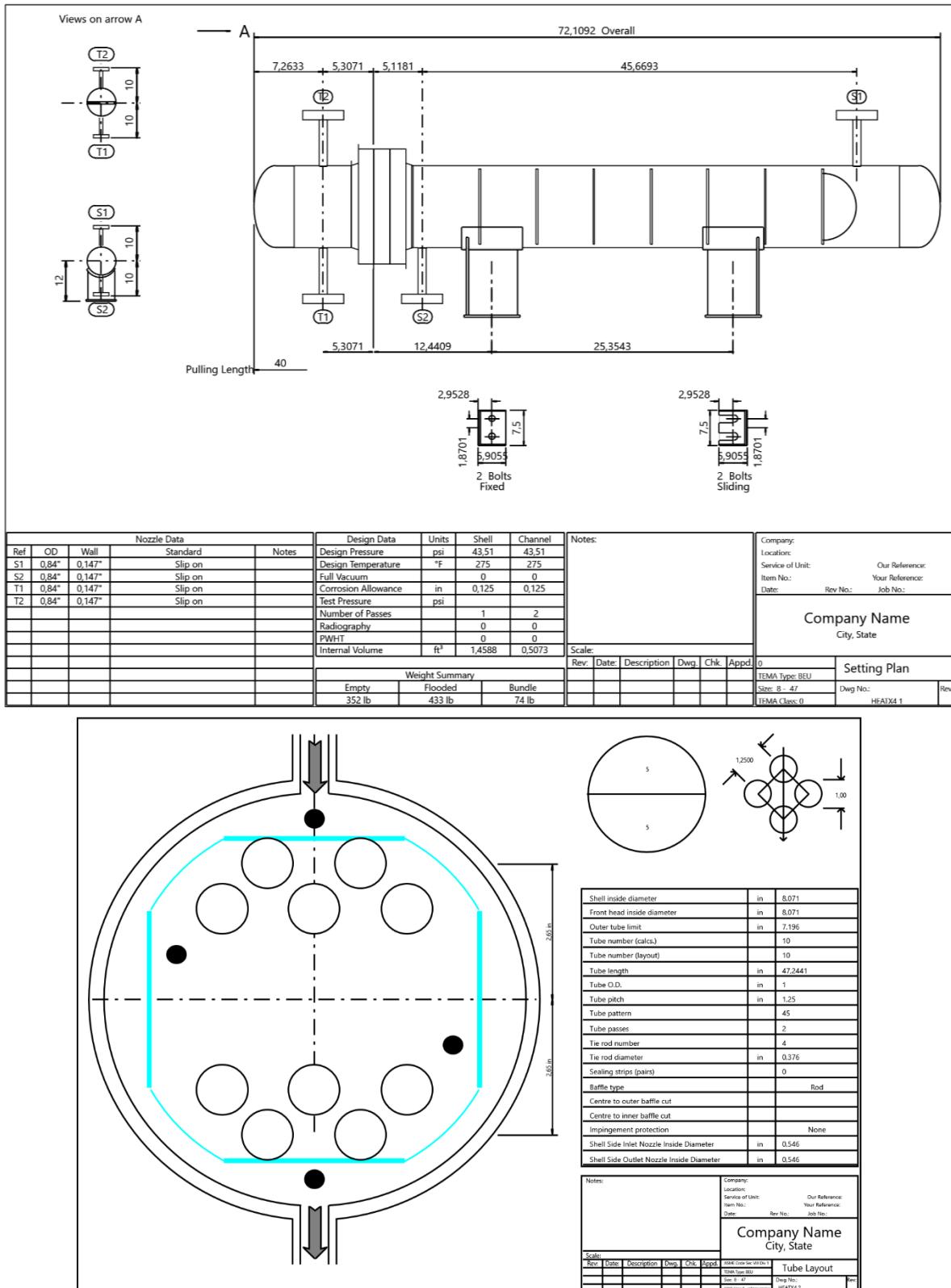
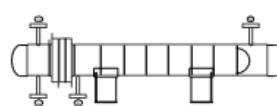


Figura 4. Planos para HEATX4.

Tabla 4. Tabla TEMA para HEATX4.

Heat Exchanger Specification Sheet							
1	Company:						
2	Location:						
3	Service of Unit:	Our Reference:					
4	Item No.:	Your Reference:					
5	Date:	Rev No.:	Job No.:				
6	Size :	8,0709 - 47,2441in	Type:	BEU	Horizontal	Connected in: 1 parallel	1 series
7	Surf/unit(eff.)	10,7 ft ²	Shells/unit	1	Surf/shell(eff.)	10,7 ft ²	
8	PERFORMANCE OF ONE UNIT						
9	Fluid allocation			Shell Side		Tube Side	
10	Fluid name			S4		Utility COLD-W	
11	Fluid quantity, Total	lb/h		51		687	
12	Vapor (In/Out)	lb/h	0	0	0	0	
13	Liquid	lb/h	51	51	687	687	
14	Noncondensable	lb/h	0	0	0	0	
15							
16	Temperature (In/Out)	°F	208,73	86	68	77	
17	Bubble / Dew point	°F	208,73 / 219,73	208,73 / 219,73	/	/	
18	Density Vapor/Liquid	lb/ft ³	/ 49,868	/ 52,581	/ 62,324	/ 62,251	
19	Viscosity	cp	/ 0,1624	/ 0,4916	/ 1,002	/ 0,8904	
20	Molecular wt, Vap						
21	Molecular wt, NC						
22	Specific heat	BTU/(lb-F)	/ 0,9991	/ 0,9907	/ 0,9975	/ 0,9969	
23	Thermal conductivity	BTU/(ft-h-F)	/ 2,088	/ 2,511	/ 0,346	/ 0,351	
24	Latent heat	BTU/lb					
25	Pressure (abs)	psi	14,5	14,5	14,7	14,66	
26	Velocity (Mean/Max)	ft/s	0 / 0		0,16 / 0,16		
27	Pressure drop, allow./calc.	psi	5	0	5	0,04	
28	Fouling resistance (min)	ft ² -h-F/BTU		0,0001	0,0001	0,0001 Ao based	
29	Heat exchanged	6170 BTU/h		MTD (corrected)	53,05	°F	
30	Transfer rate, Service	10,9	Dirty	13,09	Clean	13,13	BTU/(h-ft ² -F)
31	CONSTRUCTION OF ONE SHELL					Sketch	
32		Shell Side		Tube Side			
33	Design/Vacuum/test pressure	psi	43,51 / /	43,51 / /			
34	Design temperature	°F	275	275			
35	Number passes per shell		1	2			
36	Corrosion allowance	in	0,125	0,125			
37	Connections	In	1 0,5 / -	1 0,5 / -			
38	Size/Rating	Out	1 0,5 / -	1 0,5 / -			
39	Nominal	Intermediate	/ -	/ -			
40	Tube #:	5 U's	OD: 1 Tks. Average 0,083	in Length: 47,2441	in Pitch: 1,25	in	Tube pattern: 45
41	Tube type: Plain		Insert: None	Fin#: #/in	Material: Carbon Steel		
42	Shell	Carbon Steel	ID 8,071	OD 8,625	in	Shell cover	Carbon Steel
43	Channel or bonnet	Carbon Steel				Channel cover	-
44	Tubesheet-stationary	Carbon Steel	-			Tubesheet-floating	-
45	Floating head cover	-				Impingement protection	None
46	Baffle-cross	Carbon Steel	Type Rod	Cut(%d)	Spacing: c/c 6		in
47	Baffle-long	-	Seal Type		Inlet 0		in
48	Supports-tube	U-bend	0	Type			
49	Bypass seal		Tube-tubesheet joint	Expanded only (2 grooves)(App.A 'i')			
50	Expansion joint	-	Type	None			
51	RhoV2-Inlet nozzle	2	Bundle entrance 0	Bundle exit 0		lb/(ft-s ²)	
52	Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibre	Tube side	Flat Metal Jacket Fibre			
53	Floating head	-					
54	Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1	TEMA class	R - refinery service			
55	Weight/Shell	352,2 Filled with water	433,2	Bundle 73,6	lb		
56	Remarks						
57							
58							