

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**CARRERA INGENIERÍA PETROLERA**

**PROYECTO DE GRADO**



**OBTENCIÓN DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DEL**  
**GAS NATURAL PARA SU IMPLEMENTACIÓN**  
**COMO COMBUSTIBLE EN EL MERCADO INTERNO**

**POSTULANTE: JOSÉ MANUEL RIVERA CLAURE**

**TUTOR: ING. JOSÉ DANIEL ALVAREZ GANTIER**

**LA PAZ – BOLIVIA**

**2022**



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS  
FACULTAD DE INGENIERIA**



**LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.**

**LICENCIA DE USO**

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

**TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco por la confianza y el apoyo brindado a mi madre, que sin duda alguna desde siempre me ha demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos. A mi padre por los consejos y el apoyo con su experiencia a este trabajo.

A mis hermanos, especialmente a Boris, por demostrarme a ver siempre el lado positivo a todo en la vida y a nunca claudicar.

A mis amigos, con los que compartí momentos de alegría y tristeza; en especial a Ing. Franz Colque por el apoyo brindado en este trabajo.

A los docentes de la carrera, que con sus enseñanzas me dieron las herramientas para ejercer la profesión de manera idónea. Gracias por compartir sus conocimientos de manera profesional e invaluable, por su dedicación, perseverancia y tolerancia

A mi tutor, Ing. Daniel Álvarez Gantier por motivar e impulsar este trabajo; usted formó parte importante con sus aportes, sus virtudes y su orientación.

**José Manuel Rivera Claure**

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a Dios, por haberme dado la fortaleza para continuar cuando he caído.

A mis padres que han sabido formarme con buenos sentimientos y valores, además de haberme ayudado a salir adelante en momentos difíciles.

A mis queridos hermanos, Diego y Boris; saben que siempre cuentan conmigo incondicionalmente.

A mis docentes, por su tiempo y las enseñanzas vertidas durante todo este trayecto.

**José Manuel Rivera Claure**

## RESUMEN EJECUTIVO

La necesidad de reducir la contaminación, y por ende las emisiones que ocasionen un impacto cada vez más significativo en el planeta, ha conducido a buscar nuevas fuentes de energía mucho más limpias y eficientes que las alternativas tradicionales. Uno de estas alternativas, es el Dimetil Éter (DME); el cual debido a ser un compuesto que genera una combustión muy limpia, ha sido catalogado como un combustible “verde”; y su uso se ha ido diversificando estos años en varios mercados como el de Estados Unidos y el asiático (principalmente China).

Este proyecto busca la implementación del DME en Bolivia, como un combustible que pueda sustituir a los combustibles fósiles tradicionales que actualmente importa el país; siendo estos el diésel y la gasolina respectivamente. Esta importación se debe principalmente a la baja producción de combustibles fósiles derivados del crudo en las principales refinerías del país, la cual no satisface la creciente demanda interna y genera un costo importante de manera anual.

La implementación será posible gracias a una inversión realizada para la construcción de una Planta de Obtención de DME cercana a los 430 MM\$us, bajo tecnología moderna y madura a gran escala, adecuada a la materia prima principal que tiene el país (gas natural) y sus diferentes características. Brindando además la posibilidad de obtener un mayor valor agregado del gas natural mediante su debida industrialización.

La Planta fue diseñada con una capacidad estimada de 4300 TPD de DME de alta pureza, ideal para su uso como combustible en motores diésel. Según proyecciones el proyecto planteado es rentable debido a que, tomando un análisis de 20 años, se recuperaría la inversión en aproximadamente 5 años; lo cual indica un periodo corto considerando el tiempo planteado.

El DME podrá ser comercializado en un precio competitivo dentro del mercado, siendo menor a 2 Bs / lt, comparado con los 8,88 Bs / lt que cuesta el diésel al país; se tiene un producto ecológico y económico. Sin contar los beneficios económicos por exportaciones a países con mercados establecidos, o simplemente por el monto destinado anualmente por el tema de importaciones y la consiguiente subvención.

## INDICE

<b>CAPÍTULO 1 – GENERALIDADES</b> .....	<b>1</b>
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. ANTECEDENTES.....	1
1.2.1. Antecedentes Generales .....	1
1.2.2. Antecedentes Temáticos .....	3
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
1.3.1. Identificación del Problema .....	4
1.3.2. Formulación del Problema .....	5
1.4. OBJETIVOS.....	5
1.4.1. Objetivo General.....	5
1.4.2. Objetivos Específicos.....	5
1.5. JUSTIFICACIÓN.....	6
1.5.1. Justificación Técnica.....	6
1.5.2. Justificación Económica.....	6
1.5.3. Justificación Ambiental .....	6
1.6. ALCANCES .....	7
1.6.1. Alcance Geográfico.....	7
1.6.2. Alcance Temático .....	7
1.7. HIPÓTESIS.....	7
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTO TEÓRICO</b> .....	<b>8</b>
2.1. METANOL .....	8
2.1.1. Propiedades Generales .....	8
2.1.2. Usos del Metanol .....	9
2.1.3. Derivados del Metanol .....	10
2.2. DIMETIL ÉTER (DME).....	12
2.2.1. Propiedades Generales .....	12

2.2.2.	Usos del DME .....	14
2.2.2.1.	Uso como gas propelente .....	15
2.2.2.2.	Uso como solvente .....	16
2.2.2.3.	Uso en celdas combustibles .....	16
2.2.2.4.	Uso en sectores de generación de electricidad e industrial.....	18
2.2.2.5.	Uso en el sector residencial .....	19
2.2.2.6.	Uso como materia prima para transformación química .....	20
2.2.2.6.1.	Dimetoximetano (DMM).....	20
2.2.2.6.2.	Acetato de Metilo.....	21
2.2.2.6.3.	Etanol .....	21
2.2.2.6.4.	Formaldehído .....	22
2.2.2.6.5.	Sulfato de Dimetilo (DMS) .....	22
2.2.2.6.6.	Gasolina Sintética.....	22
2.2.2.6.7.	Olefinas .....	23
2.2.2.7.	Uso como combustible alternativo al diésel .....	24
2.2.2.7.1.	Propiedades Fisicoquímicas del DME como Combustible .....	24
2.3.	Consideraciones Medioambientales .....	27
<b>CAPÍTULO 3 – ESTUDIO DE MERCADO .....</b>		<b>28</b>
3.1.	DEMANDA GLOBAL DE METANOL.....	28
3.2.	DEMANDA GLOBAL DE DME .....	29
3.2.1.	Mezclas de GLP para dominar el mercado .....	30
3.2.2.	Estados Unidos y su impulso al crecimiento del mercado.....	31
3.3.	MERCADO DEL GAS NATURAL.....	32
3.3.1.	Escenario Global .....	32
3.3.2.	Escenario Nacional.....	33
3.3.2.1.	Modificación de Contratos de Exportación .....	33
3.3.2.2.	Demanda de Gas Natural .....	34

3.4.	MERCADO DE DIÉSEL .....	36
3.4.1.	Escenario Global .....	36
3.4.1.1.	Cambios en el Parque Automovilístico Europeo .....	37
3.4.2.	Escenario Regional.....	37
3.4.3.	Escenario Nacional.....	38
3.4.3.1.	Demanda .....	38
3.4.3.2.	Oferta .....	40
3.5.	MERCADO DEL GAS LICUADO DE PETRÓLEO (GLP).....	41
3.5.1.	Escenario Global .....	41
3.5.2.	Escenario Regional.....	42
3.5.3.	Escenario Nacional.....	42
3.5.3.1.	Demanda .....	42
3.5.3.2.	Oferta .....	44
3.6.	VARIACIÓN DE PRECIOS .....	44
3.6.1.1.	Gas Natural .....	44
3.6.1.2.	GLP .....	45
3.6.1.3.	Diésel .....	45
3.6.1.3.1.	Diferencial de Precio.....	46
3.6.1.3.2.	Precios en la Región.....	47
3.6.1.4.	DME .....	47
3.7.	EXPORTACIONES .....	48
<b>CAPÍTULO 4 – LOCALIZACIÓN DEL PROYECTO.....</b>		<b>50</b>
4.1.	INTRODUCCIÓN .....	50
4.2.	MACROLOCALIZACIÓN .....	50
4.2.1.	Disponibilidad de Materia Prima.....	50
4.2.2.	Ubicación y Tamaño del Mercado Consumidor .....	50
4.2.3.	Disponibilidad de Zonas Industriales.....	52

4.2.4.	Elección de Macrolocalización .....	52
4.3.	MICROLOCALIZACIÓN.....	53
<b>CAPÍTULO 5 – TAMAÑO DEL PROYECTO.....</b>		<b>56</b>
5.1.	INTRODUCCIÓN .....	56
5.2.	FACTORES DETERMINANTES PARA EL TAMAÑO .....	56
5.2.1.	Demanda.....	56
5.2.2.	Disponibilidad de Materia Prima e Insumos .....	56
5.2.3.	Competencia.....	56
5.2.4.	Tecnología.....	57
5.3.	DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO .....	57
<b>CAPÍTULO 6 – TECNOLOGÍA DEL PROCESO .....</b>		<b>58</b>
6.1.	MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCIÓN DE DME .....	58
6.1.1.	Biomasa.....	59
6.1.2.	Carbón.....	59
6.1.3.	Gas Natural .....	60
6.1.3.1.	Reformado de Metano con Vapor de Agua (SMR).....	60
6.1.3.2.	Oxidación Parcial (POx).....	61
6.1.3.3.	Reformado Autotérmico (ATR).....	61
6.1.3.4.	Reformado Combinado.....	62
6.2.	MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE DME .....	62
6.2.1.	Método Directo .....	62
6.2.2.	Método Indirecto.....	64
6.2.2.1.	Síntesis de Metanol .....	64
6.2.2.2.	Producción de DME.....	65
6.3.	TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE DME MEDIANTE MÉTODO DIRECTO .....	65
6.3.1.	JFE Holdings Company .....	65
6.3.2.	Air Products & Chemicals .....	66

6.3.3.	Haldor Topsøe .....	66
6.3.4.	Korean Gas Corporation (KOGAS) .....	66
6.4.	TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE DME MEDIANTE MÉTODO INDIRECTO ....	67
6.4.1.	Toyo Engineering Corporation (TEC).....	68
6.4.2.	Mitsubishi Gas Chemical Company (MGC).....	69
6.4.3.	Haldor Topsøe .....	70
6.4.4.	Lurgi – Air Liquide.....	71
6.4.4.1.	Lurgi MegaMethanol .....	72
6.4.4.2.	Lurgi MegaDME.....	73
6.5.	SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA ADECUADA .....	73
6.5.1.	Selección de la Materia Prima .....	73
6.5.2.	Selección del Método de Obtención.....	74
6.5.3.	Selección de la Tecnología .....	74
<b>CAPÍTULO 7 – INGENIERÍA DEL PROCESO .....</b>	<b>77</b>	
7.1.	INTRODUCCIÓN .....	77
7.2.	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....	77
7.3.	INGENIERÍA DEL PROCESO .....	83
7.3.1.	Análisis de Grados de Libertad .....	83
7.3.2.	Balance de Materia Global.....	85
7.3.2.1.	Reactor DME .....	85
7.3.2.2.	Columna de DME .....	86
7.3.2.3.	Columna de Metanol.....	86
7.3.2.4.	Resultados Finales .....	86
7.3.3.	Equipos Adicionales.....	88
7.3.4.	Intercambiador de Calor DME.....	88
7.3.4.1.	Balance de Energía .....	89
7.3.4.2.	Rendimiento .....	91

7.3.5.	Reactor DME .....	91
7.3.5.1.	Características Generales .....	92
7.3.5.2.	Mecanismo de la Catálisis Heterogénea .....	93
7.3.5.3.	Balance de Materia .....	96
7.3.5.4.	Balance de Energía .....	96
7.3.5.5.	Equilibrio en el Reactor DME .....	100
7.3.5.6.	Cinética Química .....	101
7.3.5.6.1.	Modelo Cinético .....	102
7.3.5.6.2.	Acidez .....	106
7.3.5.6.3.	Catalizador .....	106
7.3.6.	Sección de Purificación .....	108
7.3.6.1.	Columna de DME .....	109
7.3.6.1.1.	Cálculo del Número de Etapas .....	109
7.3.6.1.2.	Localización de la Corriente de Alimentación .....	113
7.3.6.1.3.	Altura de la Columna .....	113
7.3.6.1.4.	Diámetro de la Columna .....	113
7.3.6.2.	Columna de Metanol .....	114
7.3.6.2.1.	Cálculo del Número de Etapas .....	114
7.3.6.3.	Localización de la Corriente de Alimentación .....	117
7.3.6.4.	Altura de la Columna .....	117
7.3.6.5.	Diámetro de la Columna .....	117
7.3.7.	Corrientes Resultantes .....	118
7.4.	SIMULACIÓN DEL PROCESO .....	118
7.4.1.	Introducción .....	118
7.4.2.	Unidad de Obtención de DME .....	119
7.4.3.	Comparación de Resultados .....	123
7.4.3.1.	Reactor DME .....	123

7.4.3.2.	Columna de DME .....	123
7.4.3.3.	Columna de Metanol.....	124
7.5.	DIMENSIONAMIENTO .....	125
7.6.	RELACIÓN DIÉSEL – DME .....	126
7.6.1.	Parque Automotor en Bolivia .....	127
<b>CAPÍTULO 8 – EVALUACIÓN TÉCNICO ECONÓMICA .....</b>		<b>128</b>
8.1.	EVALUACIÓN TÉCNICA .....	128
8.1.1.	Análisis de Sensibilidad .....	128
8.2.	EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	130
8.2.1.	Inversión Inicial (Costo de la Planta).....	130
8.2.2.	Costos de Operación .....	131
8.2.2.1.	Costo de Materia Prima .....	131
8.2.2.2.	Costo de Insumos y Servicios.....	132
8.2.3.	Precio de Venta .....	132
8.2.4.	Condiciones de Préstamo.....	134
8.2.5.	Flujo de Caja.....	134
8.2.6.	Indicadores Financieros de Rentabilidad .....	137
8.2.6.1.	Valor Actual Neto (VAN) .....	137
8.2.6.2.	Tasa Interna de Retorno (TIR).....	137
8.2.6.3.	Período de Recuperación del Capital (Payback).....	138
8.2.6.4.	Relación Costo – Beneficio (B / C).....	138
8.2.7.	Rentabilidad para la Planta .....	139
8.2.7.1.	Análisis de los Resultados .....	141
<b>CAPÍTULO 9 – CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>		<b>142</b>
9.1.	CONCLUSIONES .....	142
9.2.	RECOMENDACIONES.....	143
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>144</b>

**ANEXOS ..... 150**

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Producción de Carburantes en Bolivia, Primer Trimestre 2021 .....	3
Tabla 2	Volumen de Ventas de Carburantes al Mercado Interno en Bolivia, Primer Trimestre 2021 .....	4
Tabla 3	Propiedades del Metanol .....	9
Tabla 4	Propiedades del DME .....	13
Tabla 5	Potencial de Calentamiento Global para Distintos Compuestos.....	14
Tabla 6	Características de los Propelentes Mezclados de DME y GLP más Comunes.....	15
Tabla 7	Tabla Comparativa de Propiedades del DME respecto a otros combustibles .....	27
Tabla 8	Histórico de Indicadores de Precio del Gas Natural, 2010 – 2020.....	45
Tabla 9	Variables del Precio del Diésel en Bolivia, 2010 – 2020.....	46
Tabla 10	Precios de Diésel en Diferentes Países Sudamericanos.....	47
Tabla 11	Comparación de Costos de Producción de DME .....	48
Tabla 12	Comparación de Tecnologías de Producción de DME por el Método Directo .....	67
Tabla 13	Tabla Comparativa de Tecnologías para Obtención de DME.....	75
Tabla 14	Análisis de Grados de Libertad – Unidad de Obtención de DME .....	85
Tabla 15	Resultados Balance de Materia – Punto de Mezcla .....	86
Tabla 16	Resultados Balance de Materia – Reactor DME .....	87
Tabla 17	Resultados Balance de Materia – Columna de DME.....	87
Tabla 18	Resultados Balance de Materia – Columna de Metanol.....	88
Tabla 19	Condiciones de Operación – Equipos en Flujo Permanente ASU .....	88
Tabla 20	Tabla de Constantes de Entalpías en Función a la Temperatura .....	91
Tabla 21	Tabla de Entalpías de Formación Estándar, Reacción Principal – Reactor DME .	97
Tabla 22	Tabla de Calores Especificos – Reactor ATR .....	97
Tabla 23	Resultados Balance de Energía – Reactor DME.....	98
Tabla 24	Análisis de Escenarios, Balance de Energía – Reactor DME .....	99
Tabla 25	Constantes en Función de Equilibrio – Reactor DME.....	100

Tabla 26	Datos de Diseño – Reactor DME .....	101
Tabla 27	Constantes Cinéticas, Modelo Moradi.....	103
Tabla 28	Especificaciones del Catalizador – Reactor DME .....	104
Tabla 29	Resultados Variables Cinéticas – Reactor DME .....	105
Tabla 30	Constantes Equilibrio Líquido – Vapor, Columna de DME .....	110
Tabla 31	Volatilidades Relativas, Columna de DME .....	110
Tabla 32	Método Underwood – Columna de DME.....	111
Tabla 33	Resultados Método FEG, Columna de DME .....	111
Tabla 34	Constantes Equilibrio Líquido – Vapor, Columna de Metanol.....	114
Tabla 35	Volatilidades Relativas, Columna de Metanol .....	114
Tabla 36	Método Underwood – Columna de DME.....	115
Tabla 37	Resultados Método FEG, Columna de Metanol .....	116
Tabla 38	Corrientes Resultantes del Proceso.....	118
Tabla 39	Resultados Metanol Puro – Unidad de Obtención de DME .....	119
Tabla 40	Tabla Comparativa – Reactor DME .....	123
Tabla 41	Tabla Comparativa, Columna de DME – Obtención de DME .....	124
Tabla 42	Tabla Comparativa, Corriente Producto DME – Obtención de DME .....	124
Tabla 43	Tabla Comparativa, Columna de Metanol – Obtención de DME .....	124
Tabla 44	Dimensionamiento de Equipos – Planta DME.....	125
Tabla 45	Dimensionamiento Equipos en Flujo Permanente – Planta DME .....	126
Tabla 46	Parque Automotor en Bolivia por Modelo 2021 .....	127
Tabla 47	Análisis de Sensibilidad en función a la Producción de la Planta .....	128
Tabla 48	Volúmenes Requeridos de DME para cubrir la Demanda Nacional .....	129
Tabla 49	Ingresos Anuales de Planta en función a Precio de DME .....	133
Tabla 50	Flujo de Caja Proyectado – Parte I .....	135
Tabla 51	Flujo de Caja Proyectado – Parte II .....	136
Tabla 52	Análisis de Flujo de Efectivo Proyectado, Período 0 – 5 .....	139

Tabla 53	Análisis de Flujo de Efectivo Proyectado, Período 6 – 20 .....	140
Tabla 54	Indicadores Financieros del Flujo de Caja Proyectado.....	140
Tabla 55	Tabla de Comparación GWP de Diferentes Hidrocarburos .....	153
Tabla 56	Histórico de la Demanda de Gas Natural, 2015 – 2021 .....	154
Tabla 57	Proyección de la Demanda de Gas Natural, 2015 – 2024.....	155
Tabla 58	Proyección de Volumen de Venta Diésel en el Mercado Interno, 2010 – 2025 ..	156
Tabla 59	Proyección de Demanda Insatisfecha de Diésel, 2010 – 2025.....	157
Tabla 60	Proyección de Volumen de Venta GLP en el Mercado Interno, 2010 – 2025 .....	158
Tabla 61	Condiciones de Operación – Equipos en Flujo Permanente ASU .....	160
Tabla 62	Punto de Ebullición Normal de Principales Componentes del Aire.....	160
Tabla 63	Condiciones de Entrada Corriente de Aire – Columna de Alta Presión .....	161
Tabla 64	Condiciones de Operación – Columna de Alta Presión.....	162
Tabla 65	Balance de Materia – Columna de Alta Presión .....	162
Tabla 66	Constantes de Antoine – Columna de Alta Presión.....	163
Tabla 67	Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Alta Presión .....	164
Tabla 68	Condiciones de Entrada – Columna de Baja Presión.....	165
Tabla 69	Condiciones de Operación – Columna de Baja Presión.....	165
Tabla 70	Balance de Materia – Columna de Baja Presión .....	165
Tabla 71	Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión .....	167
Tabla 72	Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión .....	167
Tabla 73	Condiciones de Entrada – Columna de Argón Bruto.....	167
Tabla 74	Condiciones de Operación – Columna de Argón Bruto.....	167
Tabla 75	Balance de Materia – Columna de Argón Bruto .....	168
Tabla 76	Constantes de Antoine – Columna de Argón Bruto.....	168
Tabla 77	Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Argón Bruto .....	169
Tabla 78	Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión .....	169
Tabla 79	Corrientes Separadas – Doble Columna de Destilación.....	170

Tabla 80	Calores Sensibles de las Corrientes – Intercambiador de Calor Principal .....	172
Tabla 81	Composición de Gas Natural Boliviano .....	174
Tabla 82	Condiciones de Entrada y Salida – Horno Calentador .....	174
Tabla 83	Resultados Análisis Termodinámico – Horno Calentador .....	175
Tabla 84	Relaciones Molares para Diseño – Reactor ATR .....	176
Tabla 85	Datos de Diseño – Reactor ATR .....	177
Tabla 86	Resultados Balance de Energía, Zona de Combustión – Reactor ATR.....	182
Tabla 87	Flujos de Masa y Energía, Zona de Combustión – Reactor ATR .....	183
Tabla 88	Resultados Balance de Energía, Zona Catalítica – Reactor ATR.....	188
Tabla 89	Flujos de Masa y Energía de Componentes, Zona Catalítica – Reactor ATR.....	189
Tabla 90	Constantes de Equilibrio, Zona Catalítica – Reactor ATR .....	191
Tabla 91	Resultados Equilibrio Químico, Zona Catalítica – Reactor ATR .....	192
Tabla 92	Concentración de Entrada, Zona de Combustión – Reactor ATR .....	192
Tabla 93	Velocidades de Reacción, Zona Catalítica – Reactor ATR .....	194
Tabla 94	Características Catalizador, Zona Catalítica – Reactor ATR .....	196
Tabla 95	Condiciones de Operación – Enfriador para el Gas de Síntesis .....	196
Tabla 96	Balance de Materia con Recirculación, Parte 1 .....	198
Tabla 97	Balance de Materia con Recirculación, Parte 2 .....	199
Tabla 98	Análisis de Grados de Libertad – Sección Síntesis de Metanol.....	203
Tabla 99	Tabla de Fugacidad de Componentes Reactantes, Síntesis de Metanol.....	206
Tabla 100	Constantes de Equilibrio – Principales Reacciones de Síntesis de Metanol.....	206
Tabla 101	Valores de Frontera – Grado de Avance de la Reacción Principal .....	207
Tabla 102	Resultados Balance de Materia, Sistema de Reactores – Sección Síntesis de Metanol .....	208
Tabla 103	Resultados Balance de Materia, Alimentación – Sección Síntesis de Metanol...209	
Tabla 104	Resultados Balance de Materia, Separador Bifásico – Síntesis de Metanol.....	210
Tabla 105	Resultados Balance de Materia, Bifurcación – Síntesis de Metanol .....	210

Tabla 106	Condiciones de Operación, Equipos en Flujo Permanente – Síntesis de Metanol .. .....	211
Tabla 107	Subproductos formados Síntesis de Metanol.....	212
Tabla 108	Balance de Materia, Reactor 1 – Conversor Combinado de Lurgi (LCC) .....	214
Tabla 109	Balance de Materia, Reactor 2 – Conversor Combinado Lurgi (LCC) .....	215
Tabla 110	Entalpía y Energía Libre Estándar de Principales Reacciones – LCC.....	216
Tabla 111	Balance de Energía, Reactor 2 – LCC .....	217
Tabla 112	Balance de Energía, Reactor 2 – LCC .....	217
Tabla 113	Dimensiones de los Reactores WCR y GCR – LCC.....	218
Tabla 114	Especificaciones del Catalizador – LCC.....	219
Tabla 115	Peso del Catalizador – LCC.....	219
Tabla 116	Resultados Variables Cinéticas de los Reactores – Sistema LCC .....	221
Tabla 117	Resultados Balance de Materia, Columna I – Sección de Destilación.....	223
Tabla 118	Resultados Balance de Materia, Columna II – Sección de Destilación.....	223
Tabla 119	Tabla Resumen – Sección de Destilación.....	223
Tabla 120	Resultados Productos Simulación – Unidad de Separación de Aire.....	226
Tabla 121	Resultados Gas de Síntesis – Unidad de Obtención de Gas de Síntesis.....	230
Tabla 122	Tabla Comparativa Corriente de Oxígeno – Doble Columna de Destilación .....	234
Tabla 123	Tabla Comparativa Calor Perdido – Intercambiador de Calor Principal.....	235
Tabla 124	Tabla Comparativa, Zona de Combustión – Reactor ATR.....	235
Tabla 125	Tabla Comparativa, Zona Catalítica – Reactor ATR.....	236
Tabla 126	Tabla Comparativa, Termoneutralidad – Reactor ATR.....	237
Tabla 127	Tabla Comparativa, Relación de Recirculación – Síntesis de Metanol.....	237
Tabla 128	Tabla Comparativa, Relación de Recirculación – Síntesis de Metanol.....	238
Tabla 129	Formación de metanol en la Síntesis de Metanol.....	238
Tabla 130	Tabla Comparativa, Columna de Destilación I – Síntesis de Metanol .....	238
Tabla 131	Tabla Comparativa, Columna de Destilación II – Síntesis de Metanol .....	239

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estimado Demanda Mundial de Combustibles 2019 – 2026.....	2
Figura 2	Camión Volvo Bio – DME .....	3
Figura 3	Estructura Química y Molecular del Metanol .....	8
Figura 4	Cadena de Valores del Metanol .....	10
Figura 5	Estructura Química y Molecular del DME .....	13
Figura 6	Diagrama de Árbol – Usos del DME.....	15
Figura 7	Direct DME Fuel Cell (DDFC).....	18
Figura 8	Proceso Ciclo Combinado de Gasificación Integrada (IGCC).....	19
Figura 9	Rutas de Reacción para la Obtención de Acetato de Metilo y Derivados.....	21
Figura 10	Rutas de Reacción para la conversión de DME/Metanol a Hidrocarburos .....	23
Figura 11	Diagrama Simplificado del Proceso Lurgi MTP .....	24
Figura 12	Mercado Global de Metanol por sus Derivados en 2020.....	28
Figura 13	Consumo Mundial de Metanol por Regiones en 2020.....	29
Figura 14	Mercado Global de DME por sus Derivados en 2020.....	29
Figura 15	Crecimiento del Mercado Global de DME por Regiones, 2021 - 2026 .....	30
Figura 16	Demanda Global de Gas Natural, 2019 – 2025.....	33
Figura 17	Volúmenes Comercializados Gas Natural Por Red de Distribución 2020.....	35
Figura 18	Volumen Demandado de Gas Natural 2015 – 2024 .....	35
Figura 19	Demanda Global de Productos derivados del Crudo 2000 - 2025.....	36
Figura 20	Evolución de la Producción y Comercialización de Diésel, 2005 – 2020 .....	38
Figura 21	Proyección de Vol. de Venta Diésel en el Mercado Interno 2010 – 2025 .....	39
Figura 22	Evolución de las Importaciones de Diésel, 2005 – 2020 .....	40
Figura 23	Proyección de Porcentaje de Demanda Insatisfecha de Diésel 2010 – 2025.....	41
Figura 24	Proyección de Volumen de Venta GLP en el Mercado Interno 2010 – 2025 .....	43
Figura 25	Evolución de la Demanda Anual de Diésel por Dpto., 2007 – 2021 .....	51
Figura 26	Evolución de la Demanda Anual de GLP por Dpto., 2007 – 2021 .....	51

Figura 27	Macrolocalización del Proyecto.....	52
Figura 28	Opción 1 – Microlocalización de la Planta.....	54
Figura 29	Opción 2 – Microlocalización de la Planta.....	55
Figura 30	Materias Primas para la Producción de DME.....	58
Figura 31	Métodos de Obtención de DME .....	62
Figura 32	Esquema del Proceso JFE de Síntesis Directa de DME .....	66
Figura 33	Diagrama del Proceso TEC para la Obtención de DME.....	68
Figura 34	Diagrama de Bloques del Proceso MGC para la Obtención de DME .....	69
Figura 35	Diagrama del Proceso Haldor Topsøe para la Obtención de Metanol.....	70
Figura 36	Diagrama del Proceso Lurgi MegaDME .....	72
Figura 37	Diagrama de Bloques Planta de DME propuesta .....	77
Figura 38	Diagrama PFD de la Planta de DME – Parte 1 .....	81
Figura 39	Diagrama PFD de la Planta de DME – Parte 2 .....	82
Figura 40	Diagrama de Bloques, Lurgi MegaDME.....	83
Figura 41	Diagrama de Bloques, Balance de Materia – Unidad de Obtención de DME .....	84
Figura 42	Esquema Intercambiador de Calor DME.....	89
Figura 43	Perfil de Temperaturas – Intercambiador de Calor DME.....	89
Figura 44	Diagrama para el Balance de Energía – Intercambiador de Calor DME.....	90
Figura 45	Esquema del Reactor DME.....	92
Figura 46	Diagrama de Funcionamiento de Reactor DME .....	93
Figura 47	Formación de Catalizadores Ácidos de Alúmina .....	94
Figura 48	Mecanismo Langmuir Hinshelwood – Reactor DME .....	94
Figura 49	Mecanismo Reacción de Deshidratación de DME – Reactor DME .....	95
Figura 50	Perfil de Temperatura para un Reactor Adiabático en un Proceso DME .....	99
Figura 51	Constante de Equilibrio vs Temperatura – Reactor DME .....	101
Figura 52	Fracción Molar vs Longitud del Reactor – Reactor DME.....	103
Figura 53	Velocidad de la Reacción vs Longitud del Reactor DME.....	104

Figura 54	Generación de Sitios Ácidos en la Alúmina.....	106
Figura 55	Catalizador Alpha – Alúmina.....	106
Figura 56	Sinterización en los Poros de un Catalizador.....	108
Figura 57	Sección de Purificación – Unidad de Obtención de DME.....	109
Figura 58	Viscosidad Dinámica vs Temperatura – Columna de DME.....	112
Figura 59	Composición de Entrada Simulación – Corriente de Gas Natural.....	119
Figura 60	Simulación Mezcla de Corrientes – Unidad de Obtención de DME.....	120
Figura 61	Simulación Intercambiador de Calor – Unidad de Obtención de DME.....	120
Figura 62	Datos Corrientes Intercambiador de Calor – Unidad de Obtención de DME.....	121
Figura 63	Simulación Recirculación – Unidad Obtención de Gas de Síntesis.....	121
Figura 64	Simulación Tren de Destilación – Unidad de Obtención de DME.....	122
Figura 65	Evolución de las Normas Euro.....	151
Figura 66	Tendencia de la Proyección de la Demanda de Gas Natural, 2015 – 2024.....	155
Figura 67	Diagrama de Unidad de Separación de Aire (ASU) – Air Liquide.....	159
Figura 68	Doble Columna de Destilación de Aire.....	161
Figura 69	Método McCabe – Thiele para Columna de Alta Presión (560 kPa).....	163
Figura 70	Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión (124 kPa).....	166
Figura 71	Método McCabe – Thiele para Columna de Argón Bruto.....	169
Figura 72	Esquema de Funcionamiento – Doble Columna de Destilación.....	170
Figura 73	Esquema del Intercambiador de Calor Principal.....	171
Figura 74	Diagrama para el Balance de Energía – Intercambiador de Calor Principal.....	171
Figura 75	Reactor ATR.....	175
Figura 76	Diagrama de Operación – Reactor ATR.....	177
Figura 77	Zona de Combustión – Reactor ATR.....	178
Figura 78	Mecanismo de Reacción, Zona de Combustión – Reactor ATR.....	179
Figura 79	Zona Catalítica – Reactor ATR.....	184
Figura 80	Mecanismo Langmuir – Hinshelwood.....	185

Figura 81	Mecanismo de Catálisis Heterogénea, Zona Catalítica – Reactor ATR.....	186
Figura 82	Constante de Equilibrio vs Temperatura, Z. de Combustión – Reactor ATR .....	190
Figura 83	Temperatura vs % de Conversión para Reacciones SMR y WGS .....	191
Figura 84	Concentración vs Tiempo, Zona de Combustión – Reactor ATR .....	193
Figura 85	Fracción Molar vs Peso del Catalizador, Zona Catalítica – Reactor ATR.....	195
Figura 86	Optimización del Proceso de Obtención de Gas Síntesis.....	197
Figura 87	Diagrama de Bloques – Proceso Lurgi MegaMethanol .....	200
Figura 88	Esquema de la Sección de Síntesis de Metanol .....	201
Figura 89	Diagrama de Bloques, Balance de Materia – Sección Síntesis de Metanol.....	202
Figura 90	Relación de Reciclo vs Conversión por paso, Reacción Principal .....	209
Figura 91	Mecanismo de Reacción A – LCC .....	212
Figura 92	Mecanismo de Reacción B – LCC .....	212
Figura 93	Modelo de Mecanismo, Síntesis de Metanol en Catalizadores Basados Cu .....	213
Figura 94	Fracción Molar vs Longitud del Reactor WCR – Sistema LCC.....	220
Figura 95	Fracción Molar vs Longitud del Reactor GCR – Sistema LCC .....	220
Figura 96	Velocidad del Metanol vs Velocidad Espacial WHSV – Sistema LCC .....	221
Figura 97	Esquema Sección de Destilación.....	222
Figura 98	Simulación Purificación del Aire – ASU.....	224
Figura 99	Simulación Columna Doble de Destilación – ASU .....	224
Figura 100	Simulación Intercambiador de Calor Principal – ASU.....	225
Figura 101	Resultados de Simulación – Intercambiador de Calor Principal .....	225
Figura 102	Simulación Mezclado de Gas Natural y Vapor de Agua – ASU .....	226
Figura 103	Simulación Reactor ATR – Unidad Obtención de Gas de Síntesis.....	228
Figura 104	Simulación Separación y Purga de Corrientes – Unidad Obtención de Gas de Síntesis .....	229
Figura 105	Simulación Recirculación – Unidad Obtención de Gas de Síntesis .....	227
Figura 106	Simulación Sistema de Reactores (LCC) – Unidad Síntesis de Metanol .....	230

Figura 107	Simulación Mezcla de Corrientes de Al. – Unidad Síntesis de Metanol.....	231
Figura 108	Simulación Sistema de Reactores (LCC) – Unidad Síntesis de Metanol .....	232
Figura 109	Resultados de Simulación – Separador Bifásico Metanol .....	233
Figura 110	Simulación Columnas de Destilación – Separador Bifásico Metanol.....	234

# GLOSARIO

---

## A

ANH: Agencia Nacional de Hidrocarburos, 45

ASU: Air Separation Unit - Unidad de Separación de Aire, 70

ATR: Autothermal Reforming, Reformado Autotérmico, 57

---

## B

BP: British Petroleum, 29

---

## C

CPOx: Catalytic Partial Oxidation, Oxidación Parcial Catalítica, 57

---

## D

DDFCs: Direct DME Fuel Cells, 17

DME: Dimetil éter, 1

DMM: Dimetoximetano, 19

DMS: Sulfato de Dimetilo, 21

**DMT**: Tereftalato de Dimetilo, 11

---

## E

EBIH: Empresa Boliviana de Industrialización de Hidrocarburos, 49

EEUU: Estados Unidos, 29

EPC: Engineering Procurement Construction, Ingeniería Procura y Construcción, 131

---

## G

GLP: Gas Licuado de Petróleo, 1

GNV: Gas Natural Vehicular, 33

GSA: Gas Supply Agreement, 33

GTL: Gas to Liquid, 73

GWP: Global Warming Potential, 26

---

## H

HFC: Chlorofluorocarbon, Clorofluorocarbono, 155

---

## I

I.C.B.E.: Instituto Boliviano del Comercio Exterior, 4

IBCE: Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 38

ICCT: International Council on Clean Transportation - Consejo Internacional del Transporte Limpio, 36

ICI: Imperial Chemical Industries, 67

IDA: International DME Association, 29

IDE: Integrated Development Environment, Entorno de Desarrollo Integrado, 196

IEA: International Energy Agency, 1

IEASA: Integración Energética Argentina Sociedad Anónima, 33

IEHD: Impuesto Especial a los Hidrocarburos, 45

IGCC: Ciclo Combinado de Gasificación Integrada, 18

INE: Instituto Nacional de Estadística, 3

IPCC: International Panel for the Climate Change, Panel Internacional por el Cambio Climático, 155

IVA: Impuesto al Valor Agregado, 135

---

## K

KOGAS: Korean Gas Corporation, 62

---

## L

LPDME: Liquid Phase DME, DME en fase líquida, 62

LPMeOH: Liquid Phase Methanol, Metanol en fase líquida, 62

---

## **M**

MA: Acetato de Metilo, 19

MBbls: Miles de Barriles, 3

MGC: Mitsubishi Gas Chemical Company, 63

**MMA**: Metacrilato de metilo, 11

MTBE: Metir TercButil Éter, 9

MTH: Methanol to Hidrocarbons, 57

MTO: Methanol to Olefines, 2

MTP: Methanol to Propilene, 2

---

## **P**

PEFCs: Polymer Electrolyte Fuel Cells, 17

PET: Poliéster, 11

PFD: Process Flow Diagram, 127

POx: Partial Oxidation, Oxidación Parcial, 56

PTA: Ácido Tereftálico Purificado, 11

PVA: Poliacetato de Vinilo, 11

---

## **R**

ROI: Return Of Investment, Retorno sobre la Inversión, 140

**RWGS**: Reverse Water - Gas Shift, 208

---

## **S**

SMR: Steam Methane Reforming - Reformado de Metano con Vapor de Agua, 56

---

## **T**

TCF: Trillones de Pies Cúbicos, 72

TEC: Toyo Engineering Corporation, 63

TEP: Tetraetilo de Plomo, 11

TIR: Tasa Interna de Retorno, 139

TPA: Toneladas métricas por Año, 65

TPD: Toneladas métricas por día, 62

---

**U**

UOP: Universal Oil Products, 2

---

**V**

VAN: Valor Actual Neto, 139

---

**W**

WGS: Water - Gas Shift, 196

WTI: West Texas Intermediate, 45

---

**Y**

Y.P.F.B.: Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos, 6

---

**Z**

ZSM-5: Zeolite Socony Mobil, 21

# **CAPÍTULO 1**

## **GENERALIDADES**

### **1.1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, las diversas fuentes de energía alternativa han recibido una gran atención debido al hecho de que los recursos de petróleo, gas y carbón son limitados y la contaminación ambiental está aumentando. Este creciente interés deriva en la necesidad de sustituir los combustibles fósiles tradicionales, principalmente por la fuerte dependencia de la humanidad para con éstos, junto a otros factores como el agotamiento de sus reservas, las fluctuaciones de precio que presentan, además de su contribución significativa al calentamiento global por las emisiones que producen. Para tal fin, el biocombustible es una de las fuentes alternativas más prometedoras de energía sintetizada a partir de diversos compuestos orgánicos, siendo dicha idea acogida satisfactoriamente en todo el mundo.

Uno de estos combustibles es el Dimetil éter (DME), el cual es un compuesto orgánico no tóxico, incoloro, no corrosivo y respetuoso con el medio ambiente; por esta razón es considerado como un combustible ecológico dado que las emisiones que produce son prácticamente nulas. Sin embargo, el compuesto también posee otras propiedades que incrementan su campo de aplicación siendo éste: el transporte (siendo el reemplazo del diésel), el hogar, la generación de energía (sustituyendo al Gas Licuado de Petróleo GLP) y otros (DME, 2007).

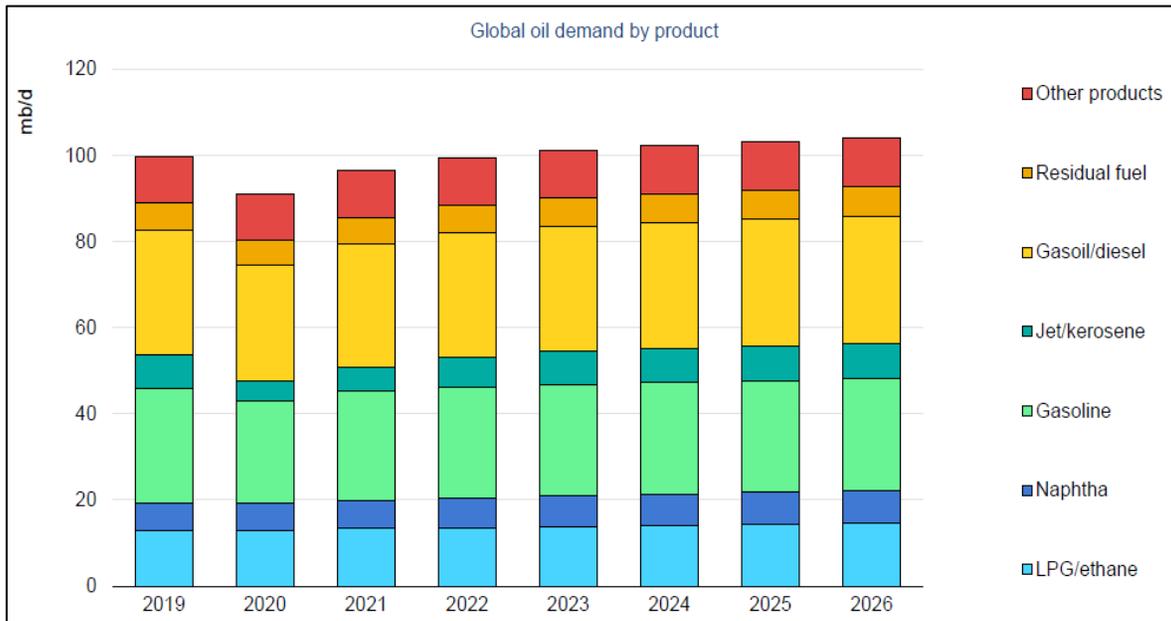
En el país es un problema frecuente desde hace 15 años la escasez de combustibles fósiles producidos en Refinerías, debido a que no logran cubrir la demanda interna de la población; motivo por el cual Bolivia importa dichos combustibles (principalmente diésel) hace bastante tiempo desde países vecinos como Argentina, Chile y Estados Unidos principalmente (Energía Bolivia, 2021). Por esta razón, este proyecto busca la implementación de una planta para la obtención de DME a partir de gas natural, con el objetivo de terminar con la importación de diésel o reducir significativamente su efecto en la Economía Boliviana dado que los combustibles se encuentran subvencionados; además de colaborar de manera proactiva a la reducción de gases de efecto invernadero.

### **1.2. ANTECEDENTES**

#### **1.2.1. Antecedentes Generales**

Desde el comienzo de la revolución industrial a finales del siglo XVIII y principios del XIX, la energía se ha convertido en un factor indispensable para la humanidad, que ha ayudado a preservar el crecimiento económico y mantener el nivel de vida. La mayor parte de la producción mundial de energía primaria se deriva de la energía fósil.

**Figura 1 Estimado Demanda Mundial de Combustibles 2019 – 2026**



Fuente: (IEA, 2021)

Las actuales predicciones de la Agencia Internacional para la Energía (IEA, International Energy Agency) estiman un crecimiento económico mundial cercano al 3.6% anual hasta 2026. Como es de esperarse la demanda de combustibles fósiles seguirá creciendo, estimándose un 13% en petróleo, un 17% en carbón y un 48% en gas natural hasta el año 2026 (IEA, 2021).

Como se puede observar en la Figura 1, exceptuando el año 2020 y el 2021 por el tema de la pandemia que vive el planeta, la demanda tiende a incrementarse. El mayor crecimiento en consumo estará focalizado principalmente en Asia, debido a una mayor demanda energética de países en desarrollo como India y China, así como será en parte debido a un notable incremento en la población mundial.

Por otra parte, desde 1999 el DME adquirió relevancia como un compuesto con potencial para ser usado como combustible alternativo y también como materia prima para la producción de químicos. Previamente se habían reportado la utilización de pequeñas cantidades de DME en China como un sustituto del GLP. Además, en los años ochenta, Japón trató de utilizar ampliamente el DME como intermedio en la fabricación de gasolina a partir de gas natural o carbón.

En la actualidad el DME se utiliza como subproducto para procesos patentados para la obtención de polímeros, como ser el proceso Lurgi MTP (Methanol to Propilene) y el proceso UOP Honeywell MTO (Methanol to Olefines), además de lograr implementar

exitosamente plantas comerciales de DME en países asiáticos como China y Japón donde se tiene inclusive estaciones de servicio de DME (Bierdermann & Grube, 2003).

En la región europea el ejemplo más notable es el de la Planta Piloto DME de Pitea en Suecia, ésta fue diseñada y construida en el año 2010 por la empresa Haldor Topsøe. Fue esta misma empresa con la colaboración del gobierno sueco los que impulsaron la puesta de alrededor de cuatro estaciones de servicio en el país, además de conseguir que las empresas Volvo y TOTAL se unan en un trabajo colectivo desarrollando tecnología específica para motores y camiones que funcionen directamente con DME de forma única y también híbrida (BP, 2021).

**Figura 2 Camión Volvo Bio – DME**



Fuente: (Volvo, 2012)

### 1.2.2. Antecedentes Temáticos

La escasez de diésel en el mercado interno radica principalmente en tres aspectos puntuales, el primero es que la cantidad de petróleo o crudo que se produce en el país es bajo en comparación al gas natural, el segundo va ligado a punto antes mencionado debido a que el crudo extraído tiene la particularidad de ser muy liviano; es por eso que las Refinerías no obtienen cantidades importantes de diésel (Tabla 1).

**Tabla 1 Producción de Carburantes en Bolivia, Primer Trimestre 2021**

Mes	Gasolina Automotor	Gasolina Aviación	Gas Licuado	Kerosene	Jet Fuel	Diesel
Enero	719,90	4,39	90,59	13,91	62,54	366,65
Febrero	527,74	0,00	68,06	10,12	61,42	280,33
Marzo	597,82	4,09	79,60	6,96	55,84	369,54
<b>TOTAL<sup>1</sup></b>	<b>1.845,46</b>	<b>8,48</b>	<b>238,25</b>	<b>30,99</b>	<b>179,80</b>	<b>1.016,51</b>

Fuente: (Estadística, 2021)

<sup>1</sup> Medidos en Miles de Barriles (MBbls)

En Bolivia los compuestos que más se producen en Refinerías son la gasolina y el diésel, dicha situación se puede verificar con los datos proporcionados por el Ministerio de Hidrocarburos en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística, en la Tabla 1.

En función a la venta de los mismos productos, se puede verificar que la situación es similar que para la producción (Tabla 2).

**Tabla 2 Volumen de Ventas de Carburantes al Mercado Interno en Bolivia, Primer Trimestre 2021**

<b>Mes</b>	<b>Gasolina Automotor</b>	<b>Gasolina Aviación</b>	<b>Gas Licuado</b>	<b>Kerosene</b>	<b>Jet Fuel</b>	<b>Diesel</b>
Enero	966,10	3,24	444,24	2,42	67,03	790,92
Febrero	928,16	3,48	411,35	2,14	60,05	779,44
Marzo	1.090,27	3,92	472,75	2,72	67,74	1.059,16
<b>TOTAL<sup>2</sup></b>	<b>2.984,53</b>	<b>10,64</b>	<b>1.328,34</b>	<b>7,28</b>	<b>194,82</b>	<b>2.629,52</b>

Fuente: (Hidrocarburos, 2021)

Por otro lado, se tiene el crecimiento del transporte pesado, transporte urbano y el sector industrial; en especial el agropecuario, los cuales tienden a crecer siendo el consumo de diésel proporcional al mismo (IBCE, 2021).

Comparando ambas tablas, es evidente que la demanda interna no puede ser cubierta por la producción nacional; abarcando sólo el 39% en el caso del diésel, 18% para el GLP y 62% para la gasolina. Entonces podría decirse que Bolivia importó este trimestre más del 60% de su consumo de diésel; y como es de esperarse el problema cada año se irá agravando, dado que en los últimos 10 años el consumo de carburantes superó el 100% en crecimiento; por lo que tener alternativas viables tanto técnica como económicamente resulta crucial.

### **1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

#### **1.3.1. Identificación del Problema**

Actualmente nuestro país es incapaz de cubrir la demanda de combustibles líquidos principalmente del diésel, es por este motivo que deben ser importados dichos insumos de países vecinos; con el fin de satisfacer el consumo interno (automóviles y maquinaria industrial para la industria agropecuaria y minera principalmente) y también cabe recalcar

<sup>2</sup> Medidos en Miles de Barriles (MBbls)

que estos carburantes se encuentran subvencionados por lo que el costo total se incrementa.

Según reportes emitidos por el Instituto Boliviano del Comercio Exterior (I.C.B.E.), entre el 2005 y el 2020 la comercialización interna del diésel se duplicó, pasando de 1.053 millones de litros a 2.043 millones de litros; además indica que el año 2019 se gastó aproximadamente 921 millones de dólares para conseguir satisfacer la creciente demanda interna del país debido a que la producción nacional de dichos combustibles cayó y el requerimiento general por los motivos expuestos previamente siguió con su rumbo creciente (IBCE, 2021).

Es por eso que lo más coherente sería encontrar una forma de eliminar o aligerar los gastos provenientes de la importación de combustibles mediante la producción de combustibles sintéticos derivados del gas natural. Esto se puede lograr mediante transformaciones químicas en la respectiva implementación de una planta para aplicar el método estipulado.

### **1.3.2. Formulación del Problema**

Cada año, la cantidad de combustibles líquidos obtenidos de las Refinerías del país decrece; esto debido a que no se han realizado nuevos descubrimientos de pozos petrolíferos por lo cual, con el incremento de la demanda; se vuelve imperativa la necesidad de importar de países vecinos. En forma adicional a la importación, existe el monto generado por la subvención de cada uno de estos para su puesta en venta en el mercado nacional.

## **1.4. OBJETIVOS**

### **1.4.1. Objetivo General**

Obtener Dimetil éter a partir del Gas Natural para su implementación como combustible en el mercado interno.

### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Determinar las principales propiedades y usos del DME y metanol.
- Elaborar un estudio de mercado para determinar la oferta y demanda de DME a nivel nacional, regional y mundial verificando mercados potenciales.
- Determinar el tamaño de la planta; así como la posible localización acorde a la situación geográfica de los campos hidrocarburíferos, al desarrollo industrial y la demanda regional en Bolivia.
- Analizar las diversas tecnologías existentes a nivel mundial con el fin de escoger la más conveniente para el diseño posterior de la Planta.
- Seleccionar la tecnología idónea para el diseño de la Planta.

- Describir el proceso de obtención de DME en la planta de forma clara y concisa
- Analizar los principales equipos para la obtención de DME, teniendo en cuenta sus características, funcionamiento y el respectivo dimensionamiento.
- Analizar las diversas transformaciones moleculares dadas en la Planta.
- Determinar la cantidad de DME producido mediante cálculos empíricos, para posteriormente realizar la comparación respectiva con la simulación planteada.
- Determinar el efecto del DME en su aplicación en motores de combustión diésel
- Determinar la viabilidad del proyecto mediante un estudio técnico-económico que brindará diversas variables necesarias para llegar a conclusiones precisas.

## **1.5. JUSTIFICACIÓN**

### **1.5.1. Justificación Técnica**

El presente trabajo fomentará la industria petroquímica en el país, además de reducir el problema puntual de desabastecimiento a nivel regional y, pensar en un futuro el poder exportar carburantes a otras regiones o países que así lo requieran. Para tal objetivo, se identificarán las diversas tecnologías existentes para la obtención de una planta de DME, así como las unidades que la componen. Sin obviar, la naturaleza de los diversos procesos de transformación requeridos y las normas de calidad y seguridad idóneas.

Exceptuando a la planta como tal, es necesario también analizar la calidad de los combustibles obtenidos frente a los tradicionales en función a normas establecidas (ver Anexo A) y también pruebas empíricas llevadas a cabo de manera documentada.

### **1.5.2. Justificación Económica**

Se requiere identificar las ventajas y desventajas de dicho proceso en toda su extensión, debido a que es una inversión considerable, donde el riesgo deber ser el minimizado ya sea para Y.P.F.B. como inversor o como socio de una empresa interesada en tal cometido dentro del rubro petrolero, incentivando la industrialización del gas natural en el país.

Además, mediante la implementación de la planta se reducirán de manera considerable los desembolsos que realiza el gobierno por la importación de diésel; siendo un factor muy importante en especial en estos tiempos donde la Economía fue mermada por la situación de la pandemia.

### **1.5.3. Justificación Ambiental**

La actividad hidrocarburífera implica una alteración de los ecosistemas y la vida presente, es por eso que resulta importante reducir los efectos que se pueda ocasionar. La inclusión de combustibles ecológicos, como el DME, disminuirá el impacto medioambiental que existe

en la actualidad y con esto coadyuvar a detener el efecto invernadero ocasionado por el calentamiento global por emisión de gases como:  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NO_2$ , entre otros (ver Anexo B). Posteriormente se estudiará más a fondo las diversas propiedades de dicho combustible en función a sus usos estipulados y, efectivamente, su impacto positivo para con el medioambiente (ver Punto 2.2).

## **1.6. ALCANCES**

### **1.6.1. Alcance Geográfico**

El proyecto estará dirigido a todo el territorio nacional, dado que es tema que concierne a todo el país. En función a la planta y a su ubicación se realizará un análisis técnico económico para determinar la región geográfica idónea para su ubicación obviamente teniendo en cuenta los costos de transporte, facilidad de operación entre otros factores.

### **1.6.2. Alcance Temático**

El presente proyecto se encuentra enfocado en la rama de Petroquímica, siendo apoyado también por otras ramas anexas correspondientes a la actividad hidrocarburífera; tales como: transporte y almacenamiento de hidrocarburos, evaluación de proyectos y modelos de simulación aplicada.

## **1.7. HIPÓTESIS**

La Planta de DME permitirá reducir significativamente la importación de diésel y GLP en el territorio nacional, siendo una alternativa sustentable para el mercado por sus características, su impacto ambiental y también su costo de producción.

## CAPÍTULO 2 FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo, se analizarán los principales productos involucrados en el proceso, el metanol y el DME como tal, sus propiedades características y sus principales aplicaciones; así como el papel que cumplen como productos químicos intermedios para la obtención de determinados compuestos.

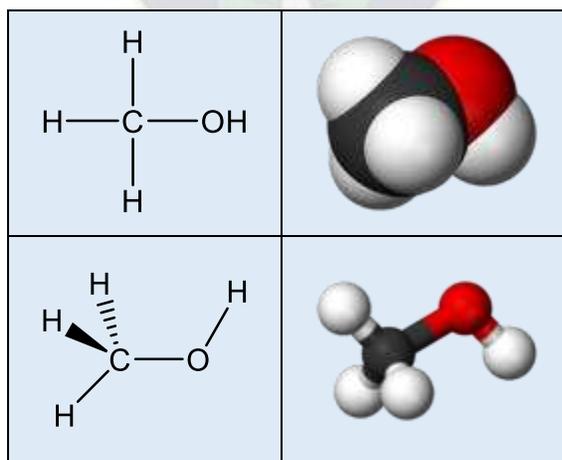
### 2.1. METANOL

El metanol (conocido también como alcohol metílico o alcohol de madera), es el compuesto orgánico más simple perteneciente a la familia de alcoholes. Desde hace unos 150 años, este compuesto era obtenido por calentamiento de la madera en un recipiente cerrado (destilación seca). Actualmente se produce principalmente por reformado del gas natural a través de la obtención de gas de síntesis y por sistemas biológicos determinados. Sin embargo, el metanol también se puede producir a partir de materias primas alternativas como por ejemplo el carbón. Además, el metanol es uno de los productos químicos de mayor producción anual a nivel mundial llegando a los 13 millones de toneladas aproximadamente (Offermanns, 2014).

#### 2.1.1. Propiedades Generales

La fórmula química del metanol es  $CH_3OH$ , tiene un 37,48% de carbono, un 12,58% de hidrógeno y el 49,93% de oxígeno.

**Figura 3 Estructura Química y Molecular del Metanol**



Fuente: Elaboración con Base en Conocimientos Adquiridos

En la Figura 3 se observa la estructura química de una molécula de metanol, la cual es muy similar a la del agua, con la diferencia de que el ángulo del enlace  $C - O - H$  en el metanol ( $108,9^\circ$ ) es un poco mayor que en el agua ( $104,5^\circ$ ), esto se debe a que el grupo metilo es

mucho mayor que un átomo de hidrógeno.

En condiciones normales, el metanol es un líquido transparente, incoloro, volátil, inflamable y con un olor suave que resulta ser muy similar al del etanol sólo que un poco más dulce (Offermanns, 2014).

Con respecto a los puntos de ebullición y de fusión se puede concluir que el metanol es un líquido volátil a temperatura y presión atmosféricas, generando una atracción intermolecular más fuerte (fuerzas por la tendencia a crear puentes de hidrógeno) y por ende requiriendo una mayor cantidad de energía para cambiar de fase, motivo por el cual los alcoholes en general poseen puntos de ebullición más elevados que los hidrocarburos alifáticos principalmente.

El metanol también es considerado como un producto o material inflamable de primera categoría ya que puede emitir vapores que, mezclados en proporciones adecuadas con el aire, originan mezclas combustibles. Cabe recalcar que posee un gran poder calorífico y arde con una llama incolora o transparente, esto debido a sus propiedades tóxicas (Basile & Dalena, 2018).

A continuación, en la Tabla 3 se puede observar diversas propiedades del metanol:

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Densidad (g/ml)	0,7915
Punto de fusión (°C)	- 97,8
Punto de ebullición (°C)	64,7
Punto de inflamabilidad (°C)	12
Temperatura de autoignición (°C)	380
Viscosidad en líquido a 25°C (cP)	0,541

Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

### **2.1.2. Usos del Metanol**

El metanol se puede utilizar como anticongelante (en los lavaparabrisas), combustible disolvente (para extraer, lavar, secar y cristalizar productos químicos, farmacéuticos y agrícolas); como desnaturalizante para el etanol (ya que es un líquido polar a temperatura ambiente) y como reactivo para la obtención de biodiesel con el aceite extraído previamente. Además, recientemente el metanol ha ganado importancia como combustible de combustión limpia y aditivo de combustible, especialmente por su poder calorífico.

Brindando usos tan diversos como combustible de caldera para el control de óxidos de nitrógeno, potenciador de octanaje para gasolina mediante mezcla directa o como materia prima para la obtención de Metil Terbutil Éter (MTBE) y para aplicaciones de pilas de combustible. Debido a esta relevancia adquirida, se espera un gran impacto en la demanda futura (Basile & Dalena, 2018).

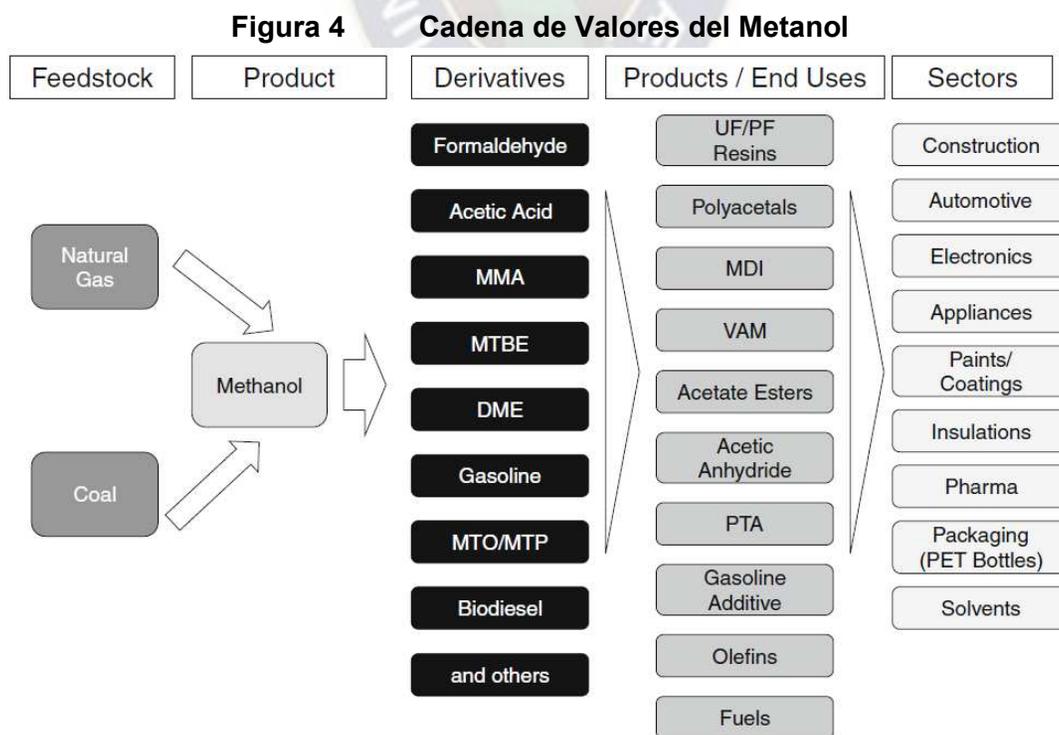
Debido al grupo hidroxilo u oxidrilo que tiene, le permite una transformación fácil a otro grupo funcional, siempre y cuando se den las condiciones y elementos requeridos. Es así que el metanol puede realizar varias reacciones industriales entre las que se incluyen:

- ❖ Carbonilación
- ❖ Deshidratación
- ❖ Deshidrogenación oxidativa
- ❖ Eterificación
- ❖ Esterificación con ácidos orgánicos o inorgánicos
- ❖ Adición de enlaces insaturados
- ❖ Reemplazo de grupos hidroxilo

Mediante las reacciones citadas, es posible tener diversos derivados utilizando obviamente como materia prima el metanol.

### 2.1.3. Derivados del Metanol

A continuación, en la Figura 4, se puede observar la Cadena de Valores del metanol:



Fuente: (Offermanns, 2014)

Como se indicó previamente las reacciones a las cuales puede ser sometido el metanol originan variedad de derivados por ejemplo para obtener formaldehído (formol) y ácido fórmico debe existir una oxidación al metanol; también por reducción es posible obtener metano.

En función a la demanda global se podría asegurar que los tres derivados más importantes del metanol son el formaldehído, el MTBE y el ácido acético. Sin embargo, el metanol está experimentando una creciente demanda en la aplicación de combustibles como el DME, el biodiésel y la mezcla directa con gasolina.

A continuación, realizaremos una breve descripción de los derivados más relevantes mostrados en la Figura 4:

- ❖ **Formaldehído:** Se utiliza principalmente para fabricar resinas amino y fenólicas que se emplean en la fabricación de productos a base de madera como paneles, suelos y muebles.
- ❖ **Ácido acético:** Es un subproducto para la obtención de varios compuestos entre los dos más destacados están el monómero de acetato de vinilo y el ácido tereftálico purificado (PTA), el primero conduce a la formación del plástico poliacetato de vinilo (PVA) y el segundo a la formación de botellas de poliéster (PET). La demanda mundial de este compuesto ha estado incrementándose a un ritmo constante del 4% anual con un crecimiento del sector de PTA al doble de esta tasa impulsado por la demanda de poliéster (PET).
- ❖ **MTBE:** Su principal uso es como potenciador de octanaje y el oxigenado en la gasolina. Debido a que anteriormente se utilizaba el tetraetilo de plomo (TEP) como aditivo; sin embargo, su uso ha sido restringido por ser nocivo para la salud y para el medioambiente. Por esta razón el MTBE seguirá siendo vital para mejorar la calidad del combustible y generar emisiones más limpias durante los próximos años.
- ❖ **Metilaminas:** Se utilizan como productos intermedios en una variedad de productos químicos especiales con aplicaciones en productos químicos para el tratamiento del agua, champús, detergentes líquidos y alimentos para animales.
- ❖ **Glicol – ésteres:** Son solventes que se utilizan en recubrimientos acrílicos y recubrimientos más nuevos con alto contenido de sólidos y a base de agua.

- ❖ **Metacrilato de metilo (MMA):** Se emplea en la producción de polímeros acrílicos.
- ❖ **Tereftalato de dimetilo (DMT):** Se utiliza para fabricar poliésteres, aunque el PTA es la materia prima preferida.
- ❖ **Dióxido de cloro:** Se produce por la reacción de metanol con clorato de sodio, es un agente blanqueador para la industria de la pulpa y el papel.
- ❖ **Metilmercaptano:** Se utiliza como intermediario en la producción de DL – metionina, un suplemento de aminoácidos en la alimentación animal.
- ❖ **DME:** Se puede emplear como alternativa al diésel, un complemento del gas licuado de petróleo (GLP) y en la generación de energía. El mercado de DME más grande es China, donde se mezcla con GLP.
- ❖ **Procesos MTO y MTP:** Ambas tecnologías son utilizadas para la obtención de polímeros (poliolefinas).

## 2.2. DIMETIL ÉTER (DME)

El Dimetil éter o Éter dimetílico (DME) es un compuesto orgánico que pertenece al grupo de los éteres, siendo este el más simple de todos. Está formado por dos grupos metilos unidos por un oxígeno central. Puede sintetizarse a partir de materias primas como gas natural, petróleo crudo, carbón, masa de desechos y biomasa, además de ser subproducto en los principales procesos para la obtención de poliolefinas, mencionados previamente (DME, 2007).

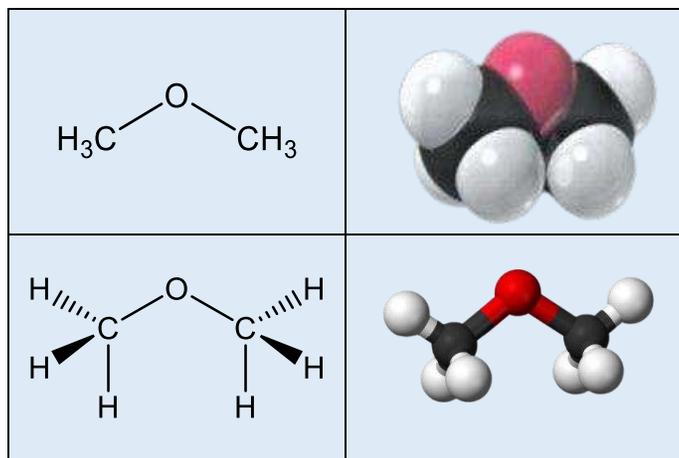
### 2.2.1. Propiedades Generales

La fórmula química del DME es  $CH_3OCH_3$ , es un compuesto incoloro, volátil, no corrosivo, muy inflamable y se destaca por un olor fuerte dulzón característico en los éteres. Desde un punto de vista toxicológico no es cancerígeno, ni teratogénico, ni mutagénico, no tiene efectos negativos para la salud; pero cuando se encuentra en concentraciones por encima del 10% en el aire puede presentar cierto efecto narcótico tras largas exposiciones mismo que puede ser apreciado por el olfato de una persona. En condiciones estándar (1 bar y 25°C) es un gas incoloro más denso que el aire y cuando se presuriza por encima de 5 bar, condensa en fase líquida, con una densidad aproximada de dos tercios la densidad del agua (Bildea, 2015).

El DME, al igual que el agua, tiene una estructura angular con un átomo de oxígeno con hibridación  $sp^3$  dando lugar a un ángulo de enlace casi tetraédrico; aunque, a diferencia del agua, la estructura voluminosa de los grupos metilo hace que el ángulo de enlace sea

mayor, aproximadamente de 110° frente a los 104,5° del agua. Como se puede observar en la Figura 5:

**Figura 5 Estructura Química y Molecular del DME**



Fuente: Elaboración con Base en Conocimientos Adquiridos

Con respecto a su punto de ebullición, es muy bajo, del orden de 100 °C, inferior que los alcoholes con masas moleculares similares, lo que ocasiona que su volatilidad sea mucho menor. Esto se debe a la inexistencia de enlaces de puentes de hidrógeno entre las moléculas de DME, debido a que carece en su estructura de grupos hidroxilo  $(OH)^{-1}$ , algo que si ocurre en los alcoholes. Sin embargo, si pueden formar este tipo de enlace con otros compuestos que tengan grupos del tipo hidroxilo y del tipo amina. Más adelante se podrá verificar, que las propiedades físicas del DME son muy similares a las del GLP (Bildea, 2015). En la Tabla 4 se muestran algunas propiedades de este compuesto:

**Tabla 4 Propiedades del DME**

Propiedad	Valor	Unidad
Punto de fusión	- 141,0	°C
Punto de ebullición	- 24,2	°C
Punto de inflamabilidad	- 41	°C
Temperatura de autoignición	350	°C
Viscosidad	0,2166 – 0,07814	cP

Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

Desde el punto de vista medioambiental, el DME es benigno debido a que no conduce a la formación de ozono troposférico, ni es un gas de efecto invernadero. Esto se puede comprobar utilizando el estudio realizado por David A. Good y Joseph Francisco (Good &

Francisco, 2003), los cuales consiguieron para el DME modelar su tiempo de vida y potencial de ocasionar efectos en el calentamiento global, sus resultados indican un tiempo de vida medio en la atmósfera muy bajo (5,1 días) y un potencial de calentamiento global mucho menor que el  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $N_2O$  como se puede observar en la siguiente tabla:

**Tabla 5 Potencial de Calentamiento Global para Distintos Compuestos**

Compuesto	Horizonte Temporal		
	20 años	100 años	500 años
DME	1,2	0,3	0,1
$CO_2$	1	1	1
$CH_4$	56	21	6,5
$N_2O$	280	310	170

Fuente: (Good & Francisco, 2003)

### 2.2.2. Usos del DME

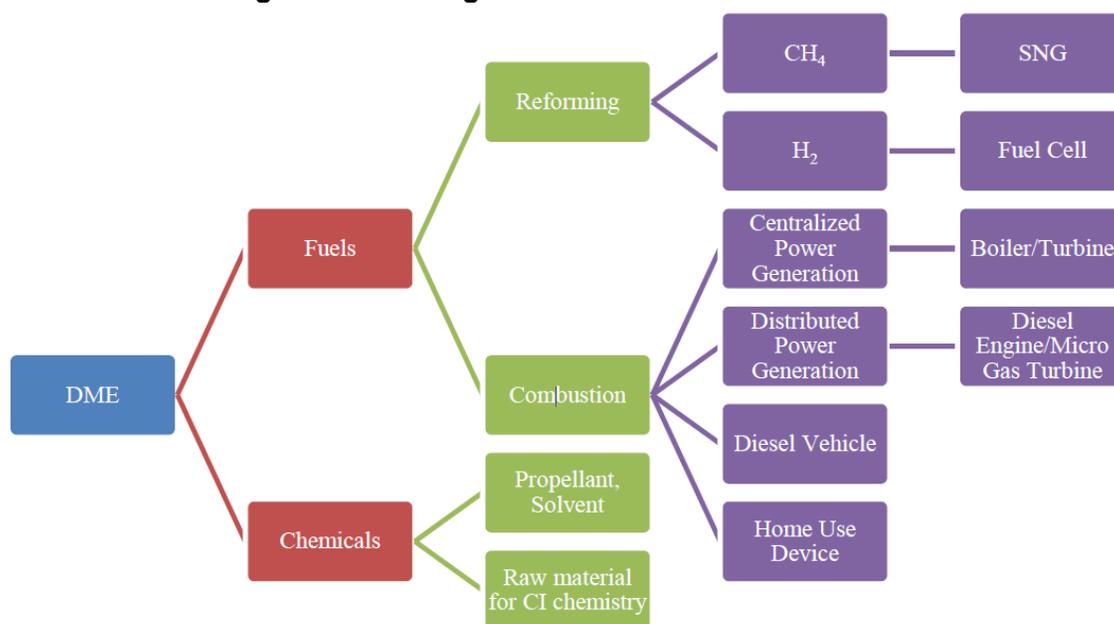
Las primeras investigaciones con respecto al DME tienen que ver con fines médicos. A mediados del siglo XIX se llevaron a cabo estudios sobre su empleo como anestésico, aunque finalmente nunca se llegó a considerar fiable su uso como tal (DME, 2007).

Actualmente, podemos dividir los usos del DME en dos grandes grupos, uno como combustible – generador de energía y la otra cuando se utiliza como materia prima y en mezclas de diversos químicos:

- ❖ Como sustituto del GLP en usos domésticos (calefacción y en la cocina)
- ❖ Como sustituto de los clorofluorocarbonos durante la producción de latas de pintura y cosméticos (aerosoles) como un propelente
- ❖ Como sustituto del diésel, dado el alto índice de cetano que tiene en sus propiedades
- ❖ Como refrigerante
- ❖ Como propulsor de cohetes
- ❖ Como precursor durante la síntesis del ácido acético y el sulfato de dimetilo
- ❖ Como solvente durante la extracción de compuestos orgánicos

En la Figura 6, se puede resumir las diversas aplicaciones; luego se desglosarán las más importantes:

**Figura 6 Diagrama de Árbol – Usos del DME**



Fuente: (Bildea, 2015)

### 2.2.2.1. Uso como gas propelente

En la actualidad, la más importante aplicación para el DME es como propelente de aerosol, es decir el gas utilizado para impulsar las sustancias contenidas en un aerosol, esto debido a su fácil compresión, condensación, vaporización y escaso impacto medioambiental. En la Tabla 6, se pueden observar los diversos tipos de propelentes y sus usos:

**Tabla 6 Características de los Propelentes Mezclados de DME y GLP más Comunes**

Proporción de mezcla (% en peso)	DME 90 / GLP 10 (0,15)	DME 70 / GLP 30 (0,29)	DME 65 / GLP 35 (0,49)	DME 10 / GLP 90 (0,43)
Mayor Aplicación	Spray de cabello	Insecticidas y pinturas	Pinturas	Spray de cabello
Presión de Vapor	0,405 ± 0,02	0,440 ± 0,02	0,510 ± 0,02	0,465 ± 0,02
Gravedad Específica	0,656 ± 0,01	0,626 ± 0,01	0,615 ± 0,01	0,548 ± 0,01

Fuente: (DME, 2007)

Como refrigerante, el DME puede reemplazar a los clorofluorocarbonos, los cuales tienen efectos nocivos para la capa de ozono debido a que éstos reaccionan fácilmente como

radicales libres con el ozono; por lo que evitar su empleo era menester. Para su uso es necesario que el gas tenga la presión suficiente como para empujar el contenido del envase a través de la válvula, por lo que se realizan mezclas de DME con porcentajes de propano y butano (GLP) respectivamente.

Actualmente, el DME también es utilizado como propelente para controlar la combustión de gasolinas y gasóleos, debido a su alta volatilidad (lo cual mejora el arranque del motor en frío) y su alto índice de cetano. Además, son más ecológicos debido a su emisión nula de compuestos nitrogenados ( $NO_x$ ) y sulfatados ( $SO_x$ ); obviamente en comparación a los combustibles fósiles citados.

#### **2.2.2.2. Uso como solvente**

El DME es un disolvente fuerte debido a que por su bajo punto de ebullición puede removerse de forma muy sencilla de las mezclas formadas. Generalmente se disuelve en aceites, grasas y agua, siendo un ejemplo puntual el sucedido con el agua, comúnmente utilizado en los aerosoles:

- ❖ Solubilidad del DME en agua            35,3 (% en peso) a 0,5 MPa
- ❖ Solubilidad del agua en DME            7,0 (% en peso) a 0,5 MPa

Dado que el DME es miscible con muchas resinas y solventes, está siendo usado como material de limpieza para diversos sistemas de laboratorio y algunas aplicaciones de limpieza de alto valor agregado (alta precisión), como en equipos electrónicos (Bildea, 2015).

#### **2.2.2.3. Uso en celdas combustibles**

El hidrógeno es un portador de energía muy limpio y libre de carbono que ha atraído una atención significativa en los últimos años, principalmente debido a su uso potencial en celdas de combustible. Una celda combustible es un dispositivo de conversión de energía, el cual convierte directamente energía química en electricidad; entre las ventajas que ofrece esta tecnología, se incluye el hecho de que su eficiencia es independiente del ciclo de Carnot para máquinas térmicas y además pueden ser diseñados tanto para aplicaciones móviles como estacionarias. Estos dispositivos producen agua como subproducto cuando el hidrógeno es usado como combustible, sin emisiones residuales no deseadas y, consecuentemente, no tiene impacto en el efecto invernadero. Durante décadas pasadas el hidrogeno fue el combustible más utilizado en celdas combustible porque existe mucho interés en la oxidación electroquímica sobre un ánodo de la celda de combustible con emisiones nulas (Basile & Dalena, 2018).

En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno del mundo se produce a partir de gas natural

(cerca del 97%). Las principales formas en que el metano se convierte en hidrógeno implican la reacción con vapor (reformado con vapor), oxígeno (oxidación parcial) o ambos en secuencia (reformado autotérmico). El reformado con vapor de combustibles ha atraído mucha atención como tecnología eficiente para la producción de hidrógeno porque proporciona una calidad de reformado más alta (por ejemplo, mayor rendimiento de producción de hidrógeno, menor tasa de reacciones secundarias y subproductos) en comparación con los procesos de oxidación parcial o reformado autotérmico. Para lograr los beneficios de la economía del hidrógeno, es necesario producir hidrógeno a partir de recursos no fósiles, como por ejemplo agua y metanol o etanol derivado de la biomasa. Es por esta razón que muchos investigadores han dirigido su atención a la producción de hidrógeno a partir de metanol / etanol siendo el primero la fuente más prometedora para la obtención de hidrógeno debido a su alta densidad de energía, fácil almacenamiento y transporte; sin embargo, factores como la alta toxicidad del metanol y un desarrollo lento de tecnología para este propósito obstaculizan su debida implementación (Basile & Dalena, 2018).

Por consiguiente, estos últimos años se ha observado un interés creciente hacia el DME como una fuente de hidrógeno adecuada y eficiente; esto debido principalmente a los siguientes factores:

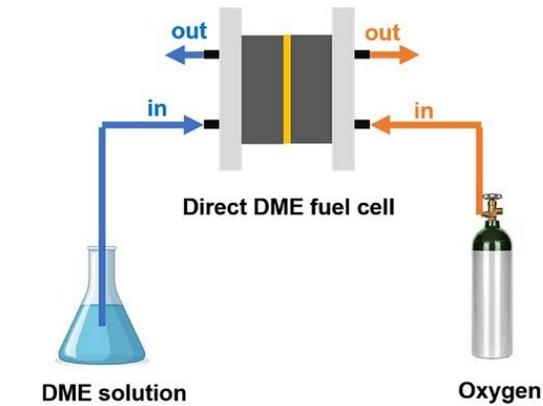
- ❖ Constituye una excelente fuente de hidrógeno (13% en peso de la molécula es  $H_2$ )
- ❖ Tiene una alta densidad de energía
- ❖ Es fácil de almacenar y transportar
- ❖ La temperatura de reformado para el DME es relativamente baja (200 – 350 °C) comparada con los combustibles fósiles convencionales como el gas natural, kerosene y GLP
- ❖ No tiene, ni emite impurezas (como  $NO_x$ ,  $SO_x$  y  $CO_2$ )
- ❖ La toxicidad es extremadamente baja comparada con el metanol

En torno a las celdas de combustible, el DME ha sido implementado en las celdas de combustible de electrolito de polímero PEFCs (Polymer Electrolyte Fuel Cells) y en las celdas de combustible de tipo directo DDFCs (Direct DME Fuel Cells), aplicado a la primera por la pobre penetración del DME en la membrana del electrolito.

En el caso de las celdas DDFC (Figura 7), lograron brindar resultados empíricos muy alentadores con una eficiencia muy alta (superior al 40%) esto debido a que el DME disminuye el efecto de cruce por su bajo momento dipolar; es decir que 1 mol de DME

puede producir 12 electrones por oxidación completa, mientras que en las mismas condiciones 1 mol de metanol produce 6 electrones. Además, el DME en su estructura carece de enlaces  $C - C$ , esto permite que el proceso de oxidación continúe por completo; por lo cual podemos concluir que el proceso que utiliza DME es más eficiente (Bildea, 2015).

**Figura 7 Direct DME Fuel Cell (DDFC)**



Fuente: (Ruituo Huai, 2019)

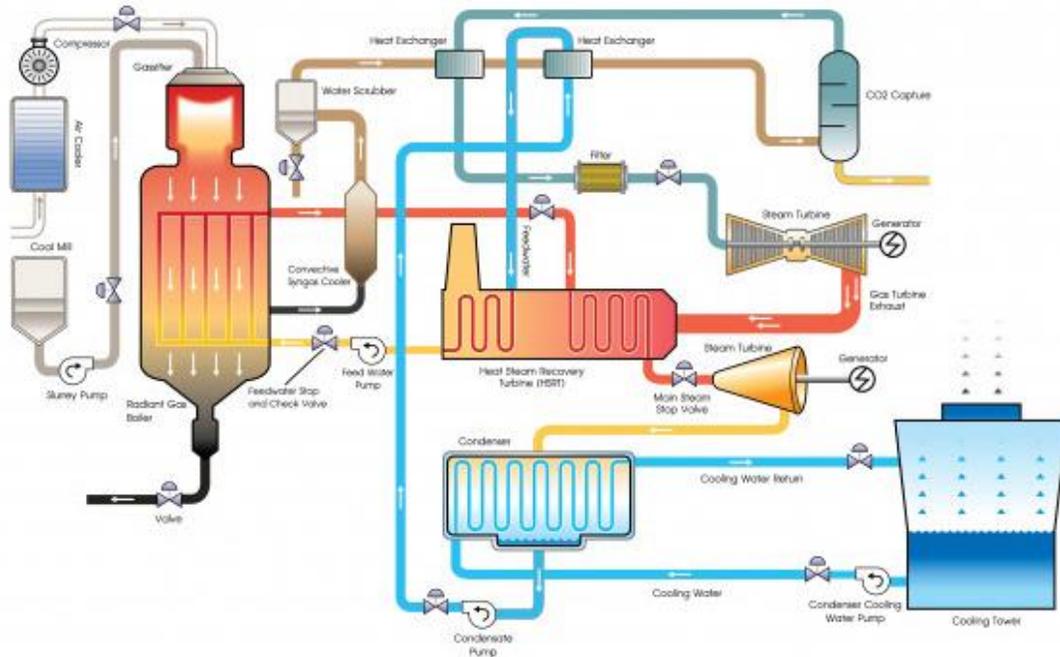
#### **2.2.2.4. Uso en sectores de generación de electricidad e industrial**

El DME, por sus características propias, puede ser utilizado directamente para la generación de electricidad sin modificaciones a las turbinas de gas o cámaras de combustión debido a su similitud con el GLP pudiendo inclusive reducir costos. Por esta razón los fabricantes de turbinas de gas como Mitsubishi, Hitachi y General Electric han realizado pruebas con el DME para sus turbinas; concluyendo que el DME es un combustible alternativo eficiente y más manipulable con relación a otras fuentes convencionales de energía, como el GLP. Pese a lo demostrado, el DME aún no es tomado en cuenta para este uso debido a que el gas natural es considerado como un combustible limpio para la generación de electricidad porque la contaminación que ocasiona se encuentra en niveles aceptables, con respecto al carbón dado que el cambio es radical porque éste si ocasiona mucha más contaminación, emitiendo cantidades dañinas a la atmósfera de compuestos nitrogenados ( $NO_x$ ), sulfatados ( $SO_x$ ) y  $CO_2$ .

La generación de electricidad con una alta eficiencia se ha logrado mediante la introducción del ciclo combinado de dos turbinas una de gas y otra de vapor, ingresando la corriente de alimentación a la turbina con una temperatura estimada de  $1500^{\circ}C$  y una eficiencia de más del 50%. También se han realizado ensayos para lograr implementar el DME en el Ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC), ver Figura 8; debido al mayor alcance inicial que se tendría para su implementación; esto se pudo conseguir insertando una unidad de

síntesis de DME entre el proceso de gasificación del carbón convencional y el ciclo combinado de la turbina de gas (generación de electricidad) consiguiendo un mejor rendimiento. También poder conseguir reducir el impacto medio ambiental y el costo total para el principal cometido repotenciando centrales eléctricas antiguas (Bildea, 2015).

**Figura 8 Proceso Ciclo Combinado de Gasificación Integrada (IGCC)**



Fuente: (Wikipedia, 2020)

En el caso de las calderas en el proceso IGCC (Figura 8), el volumen de gas suministrado al quemador se debe incrementar, y adecuar ligeramente al uso de DME para lograr una combustión más estable. Por características propias del DME, la temperatura de autoignición es mucho más baja y la velocidad de combustión es más alta obviamente en comparación con otros combustibles gaseosos utilizados en el diseño de calderas.

### 2.2.2.5. Uso en el sector residencial

La combustión de combustibles sólidos (biomasa y carbón) en la cocina doméstica puede causar graves consecuencias adversas para la salud y el medio ambiente, esto se puede comprobar en la publicación “Fuel for Life” de la Organización Mundial de la Salud, donde se concluye que la combustión por estos medios es responsable de 1,6 millones de muertes y del 2,7% de la carga mundial de morbilidad principalmente por las grandes cantidades de sustancias contaminantes liberadas como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, carbonos orgánicos volátiles, carbón negro, hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros

gases nocivos para la salud. Es por eso que surge la necesidad de alternativas de combustibles líquidos o gaseosos que sean más limpios y eficientes energéticamente. Actualmente el combustible más utilizado para fines domésticos es el GLP, debido a sus características superiores de combustión. Sin embargo, su producción está estrechamente relacionada con la producción de petróleo y gas natural, siendo algunas veces considerado como una fuente de energía cara la cual se encuentra en constante crecimiento por el incremento en la demanda.

Anteriormente, se indicó la similitud existente entre las características físicas del DME con respecto al GLP por lo que suena lógico que pueda ser un combustible alternativo al GLP para ser usado en aplicaciones de consumo general. Esta hipótesis estimuló a la comunidad científica a realizar pruebas empíricas con el DME y el GLP en equipos de combustión existentes producidos en masa (cocinas convencionales, hornos); esto con el fin de obtener datos más concretos. Con los resultados obtenidos se pudo determinar que el DME es perfectamente utilizable sin realizar modificaciones a estos equipos en mezclas de entre el 15 al 20% de contenido de GLP. (DME, 2007).

Cabe señalar que, en China, el DME comenzó a utilizarse como sustituto del GLP en 2003. La mayor parte del DME que se produce actualmente en China se utiliza de hecho como mezcla con GLP (casi el 90% en 2007), principalmente para calefacción y en la cocina (IDA, 2021).

#### **2.2.2.6. Uso como materia prima para transformación química**

Además de sus buenas propiedades como combustible limpio, el DME presenta gran interés como precursor para la síntesis de otros productos químicos como el dimetoximetano (DMM), acetato de metilo (MA), formaldehído, sulfato de dimetilo entre otros. A continuación, se mencionarán los productos más conocidos derivados del DME, así como características y usos que pudieran llegar a tener.

##### **2.2.2.6.1. Dimetoximetano (DMM)**

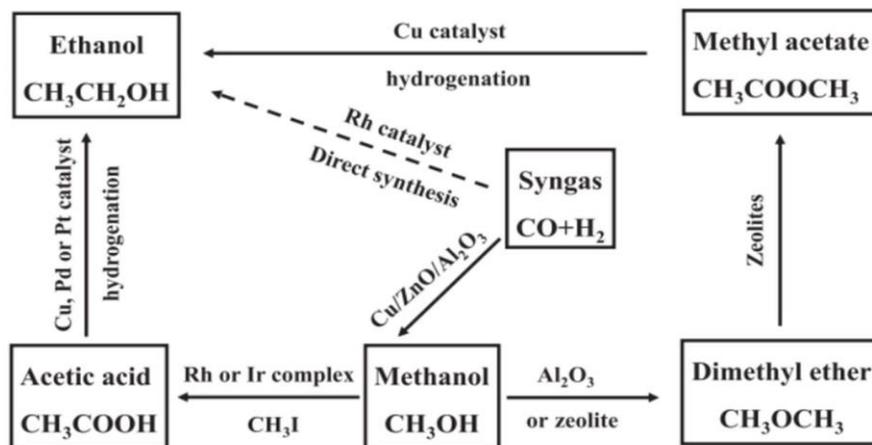
Este compuesto es utilizado principalmente como disolvente y en la fabricación de perfumes, adhesivos, resinas y removedores de pintura. Otra aplicación menos común es como un aditivo para aumentar el octanaje en el caso de la gasolina; y el índice de cetano en el caso del diésel. En la actualidad, existen varias rutas para la obtención de DMM, incluida la oxidación directa de DME; varios grupos de investigación han estado trabajando en este tema bajo diferentes condiciones de reacción aplicando varios catalizadores con el fin de mejorar la eficiencia y rendimiento en la obtención de dicho compuesto llegando a la

conclusión que el cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) promueve la actividad del catalizador y aumenta la selectividad de DMM en el proceso (Biedermann & Grube, 2003).

### 2.2.2.6.2. Acetato de Metilo

En la actualidad, más del 50% del ácido acético fabricado industrialmente se produce a partir del metanol a través de una reacción homogénea con rodio ( $Rh$ ) / yoduro ( $CH_3I$ ), que fue descubierto en 1966 por Monsanto (Zhang, 2019), ver Figura 9. Sin embargo, se ha demostrado que el DME puede ser convertido en acetato de metilo mediante carbonilación catalítica heterogénea, una reacción que se ha desarrollado recientemente en escala de laboratorio.

**Figura 9** Rutas de Reacción para la Obtención de Acetato de Metilo y Derivados



Fuente: (Zhang, 2019)

En una segunda etapa, este acetato de metilo puede ser transformado en etanol y metanol, o puede ser vendido directamente como producto de alto valor añadido. Como se puede observar en la Figura 9, donde se ven las diversas rutas en las cuales es posible obtener el producto mencionado y su principal derivado en función a las principales fuentes de materia prima (metanol y DME).

### 2.2.2.6.3. Etanol

Tradicionalmente, el etanol es producido por la fermentación de maíz u otro tipo de materia orgánica alimenticia, por tal motivo teniendo en cuenta la creciente preocupación por la escasez de alimentos en todo el mundo es importante desarrollar nuevos métodos para su respectiva obtención. En este entendido, se ha propuesto una nueva ruta para la síntesis de etanol a partir de DME y gas de síntesis utilizando una ruta indirecta que no implica ninguna materia prima agrícola. En este proceso, el DME y el  $CO$  se convierten primero en acetato de metilo sobre un catalizador de zeolita, que luego se hidrogena conduciendo a la

formación de metanol y etanol. Además, el proceso tiene la ventaja adicional de permitir reciclar el metanol formado a DME y agua.

También es posible utilizar como materia prima biomasa lignocelulósica (materia vegetal seca) para su producción mediante hidrocarboxilación de DME, el cual ha resultado ser una ruta indirecta más competitiva en costes que las actuales rutas de producción de bioetanol (IDA, 2021).

#### **2.2.2.6.4. Formaldehído**

El formaldehído es un componente clave en la industria química orgánica, principalmente utilizado como intermedio para la síntesis de productos para diferentes ramas de la industria, como resinas, fertilizantes o incluso medicamentos. Su obtención a partir de DME se trata por tanto de un proceso cuyo desarrollo está generando gran interés.

Actualmente, los métodos de producción de formaldehído se basan en la transformación de metanol por deshidrogenación sobre catalizadores de plata, u oxidación con catalizadores de molibdato de hierro. La obtención de formaldehído a partir de DME se lleva a cabo por oxidación catalítica selectiva del DME en presencia de óxidos de metales activos, entre los cuales los óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre alúmina sugieren buenos rendimientos (IDA, 2021).

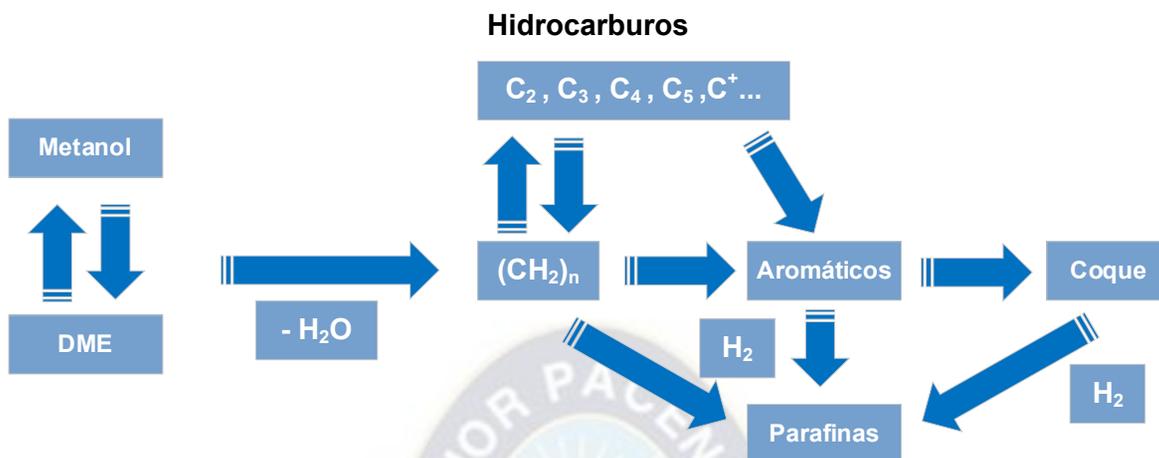
#### **2.2.2.6.5. Sulfato de Dimetilo (DMS)**

El DME también se emplea como materia prima del sulfato de dimetilo, ya que junto al trióxido de azufre como reactivos generan al DMS como único producto. El DMS es utilizado mayormente como un reactivo para la metilación (reacción donde se agrega un grupo metilo a otra molécula). Entre estos se puede mencionar a los fenoles, aminas, azúcares y tioles. Además, cabe recalcar que el DME utilizado como reactivo es un excelente agente de metilación para la producción de polialquilbenceno, dimetilanilina de alta pureza, el mencionado DMS; así como muchos otros químicos (DME, 2007).

#### **2.2.2.6.6. Gasolina Sintética**

En los años 70, la zeolita ZSM-5 con alta relación sílice – alúmina fue descubierta por Mobil Oil. Esta nueva zeolita tiene una excelente habilidad para sintetizar hidrocarburos como gasolina y olefinas a partir del metanol o DME, siendo una nueva alternativa para la obtención de este combustible. Desde entonces, se han realizado varias investigaciones con el fin de optimizar dicho proceso y generar zeolitas más eficientes (DME, 2007). Considerando las tecnologías existentes, se trazó las diversas rutas de reacción disponibles en la Figura 10:

**Figura 10 Rutas de Reacción para la conversión de DME/Metanol a**



Fuente: (DME, 2007)

En el mecanismo y la respectiva ruta de reacción, se considera que en un principio se tiene una mezcla de metanol y DME, esta es la materia prima. Luego esta mezcla es convertida a hidrocarburos mediante la formación y el respectivo crecimiento de cadenas  $C - C$ .

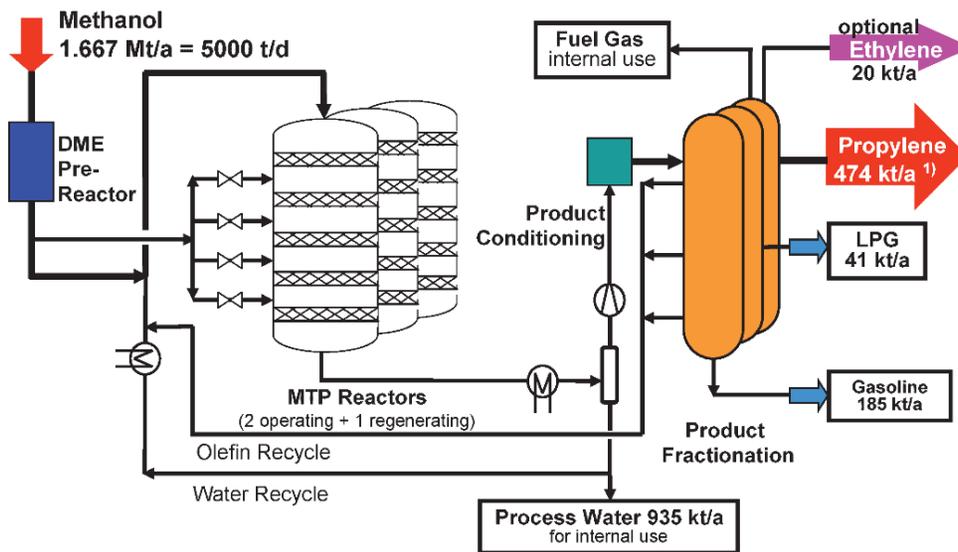
De acuerdo al mecanismo de reacción, las olefinas más pequeñas son generadas por acción del carbeno  $(-CH_2-)_n$ ; siendo su propagación una causal para producir olefinas más grandes las cuales son producidas a través de la oligomerización, etc. Posteriormente ocurre la formación de las parafinas y los aromáticos por acción de la transferencia de hidrógeno, y la deposición de coque al producto final. Usando términos más técnicos podemos resumir la conversión de DME en un mecanismo de cuatro pasos fundamentales: metilación, oligomerización, formación de hidrocarburos y reformado utilizando zeolitas como catalizador. Al terminar el proceso se tiene un estimado de los porcentajes en masa de diversos productos dando alrededor de un 22% de gases ligeros, 66% de hidrocarburos en el rango de gasolina ligera y 12% en el intervalo de la gasolina pesada.

#### 2.2.2.6.7. Olefinas

Una de las posibilidades, analizada en numerosos estudios disponibles, corresponde a la transformación de DME a olefinas, a través de los procesos MTO y MTP citados anteriormente.

Esto se debe a que en una etapa previa a la obtención de los productos buscados debe obtenerse DME, tal y como se puede ver en la Figura 11 donde se tiene un diagrama del proceso Lurgi MTP.

**Figura 11 Diagrama Simplificado del Proceso Lurgi MTP**



Fuente: (Lurgi , 2005)

Los principales productos producidos son etileno y propileno siendo estos muy importantes para la obtención de diversos plásticos por un proceso de polimerización siendo los productos los monómeros.

### 2.2.2.7. Uso como combustible alternativo al diésel

El DME puede emplearse como combustible con una eficiencia térmica similar a la del diésel tradicional mediante pequeñas modificaciones en los motores diésel convencionales, dadas sus propiedades es considerado un combustible limpio y que genera menos contaminación no sólo acústica sino al medioambiente; brindando un impacto ambiental leve ocasionado por la reducción de gases nocivos emitidos por la combustión de los motores.

#### 2.2.2.7.1. Propiedades Físicoquímicas del DME como Combustible

Para definir si un combustible es adecuado para su uso, es necesario tomar en cuenta ciertas propiedades específicas, ver Tabla 7, y es por este motivo que se realizará una explicación detallada de las propiedades más relevantes consideradas para un combustible; tanto en su encendido como en el proceso de inyección realizado en el motor.

- a) **Índice de cetano:** Es una medida del retardo de encendido entre el inicio de la inyección y la combustión del combustible, por lo tanto, este número indica la calidad de encendido de un combustible. Puede determinarse mediante pruebas de motor utilizando dos mezclas de combustibles de hidrocarburos de índice de cetano conocido usados como referencia. Un índice de cetano alto proporciona beneficios relacionados con un mejor arranque en frío, menor emisión de humo

durante el calentamiento, menor ruido, menor consumo de combustible y menor emisión de gases de escape. Por el contrario, un combustible con un índice de cetano bajo aumenta el retardo de encendido y la temperatura de autoignición, produce mayores emisiones y da como resultado un mayor consumo afectando a la eficiencia del combustible como tal. En la Tabla 7 se presentan los números de cetano para gas natural, alcoholes (metanol, etanol), diésel y DME, entre éstos el gas natural y los alcoholes poseen índices de cetano muy bajos (e índices de octanaje altos) y, por lo tanto, no son adecuados para motores de encendido por compresión. El índice de cetano del DME es incluso mayor que el combustible diésel, debido al hecho de que la energía de ruptura del enlace  $C - O$  es menor que el enlace  $C - C$  y  $C - H$  que están presentes en los combustibles convencionales; esta característica le proporciona al DME un funcionamiento suave del motor con un ruido mucho más bajo y niveles de contaminantes reducidos.

- b) Calor latente de vaporización:** Es una medida que representa la cantidad de calor que se necesita para la evaporación de un determinado líquido. En el caso de los combustibles, cuanto mayor es el calor de vaporización, mayor es la cantidad de calor requerida para que esta se lleve a cabo lo cual da como resultado una menor cantidad de calor restante para el proceso de combustión; esto provoca: una evaporación más lenta, una mezcla deficiente de aire y combustible, un arranque en frío y un rendimiento de calentamiento deficientes. En el caso de los alcoholes (particularmente el metanol) el calor latente de vaporización es mucho más alto que el del DME y, por lo tanto, existe una reducción de la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura del gas.
- c) Volatilidad:** Se refiere a la facilidad con la que un combustible se evapora; se relaciona con el punto de ebullición siendo que mientras más bajo sea éste, el combustible puede evaporarse más rápido, lo cual facilita el arranque en frío y, por lo tanto, se produce una combustión mucho mejor. La volatilidad influye en muchas otras propiedades, incluida la densidad, el punto de inflamación, la temperatura de autoignición, la viscosidad y el índice de cetano. Una volatilidad alta podría causar una disminución del punto de inflamación lo cual no es beneficioso para su uso como combustible. En cuanto al DME, se evapora rápidamente debido a su bajo punto de ebullición ( $- 24,9^{\circ}\text{C}$ ) esto permite

presiones de inyección de combustible relativamente bajas (mayores a 300 bar) en comparación a los 2000 bar que se requieren en promedio para los motores diésel modernos.

- d) Contenido de oxígeno:** Tiene una gran influencia en las propiedades de combustión que tendrá un determinado combustible, es por eso que numerosos grupos de investigación han centrado sus estudios en la adición de diferentes compuestos oxigenados a los combustibles convencionales más utilizados (diésel y gasolina), con el objetivo de mejorar el proceso de combustión de éstos para poder reducir las emisiones contaminantes ( $CO$ ,  $NO_x$ , hidrocarburos no quemados y hollín) sin grandes modificaciones en el diseño del motor. El DME es un compuesto oxigenado (con alrededor de 34,8% de oxígeno) que como vimos anteriormente no tiene enlaces carbono – carbono ( $C - C$ ); estos dos factores juegan un papel importante cuando se usa DME en procesos de combustión. Es bien sabido que la energía del enlace  $C - O$  es menor que la del enlace  $C - H$ , lo que significa que el enlace  $C - O$  se divide más fácilmente que el enlace  $C - H$ ; esta característica reduce la autoignición del DME en comparación con los combustibles convencionales y a su vez una combustión más limpia con una generación de hollín mucho menor.
- e) Poder calorífico:** Al igual que los alcoholes, el DME tiene un comparativamente poder calorífico más bajo, debido al contenido de oxígeno, que los combustibles restantes mencionados en la Tabla 7. Motivo de esta característica, se necesita una mayor cantidad de combustible para producir la misma cantidad de energía; en el caso del DME se debe inyectar aproximadamente un 48% más de masa de combustible para entregar la misma cantidad de energía que proporciona el diésel dando un ejemplo concreto de lo estipulado anteriormente (ver Tabla 7).

A continuación, se muestra un resumen comparativo de las diversas propiedades citadas entre el DME con respecto a otros combustibles, los cuales son considerados como sus competidores directos; esto con el fin de poder tener una perspectiva más amplia de las ventajas y desventajas del DME en su uso como combustible.

**Tabla 7 Tabla Comparativa de Propiedades del DME respecto a otros combustibles**

Propiedad	Metano	DME	Metanol	Etanol	Diesel
Peso molecular ( $\frac{g}{mol}$ )	16,04	46,07	32,04	46,07	198,4
Contenido de carbono (% <sub>p-p</sub> )	73,3	52,2	37,5	52,2	87
Contenido de hidrógeno (% <sub>p-p</sub> )	23,9	13,0	12,5	13,0	13,0
Contenido de oxígeno (% <sub>p-p</sub> )	0	34,8	50	34,8	0
Contenido de azufre (ppm)	7 – 25	0	0	0	250
Punto de ebullición (°C)	-162	-24,9	64	78	125 – 400
Temperatura de autoignición (°C)	540 – 560	235	350	420	250
Calor de vaporización ( $\frac{kJ}{kg}$ )	509	460	1103	900	600
Índice de cetano	–	> 55	5	< 15	40
Índice de octano	120	–	108	111	–
Poder Calorífico ( $\frac{MJ}{kg}$ )	49	28,8	21,3	26,8	42,5

Fuente: (Akarmazyan, 2015)

### 2.3. Consideraciones Medioambientales

Es posible demostrar el aspecto medioambiental mediante una variable denominada índice GWP (Global Warming Potential) la cual es 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. (D. A. Good, 1998), valores muy alentadores para su aplicación a gran escala. (ver Anexo B).

## CAPÍTULO 3 ESTUDIO DE MERCADO

En este capítulo se realizará un análisis del mercado que pueden ocupar los diversos compuestos obtenidos en función de los usos que pueden tener los mismos.

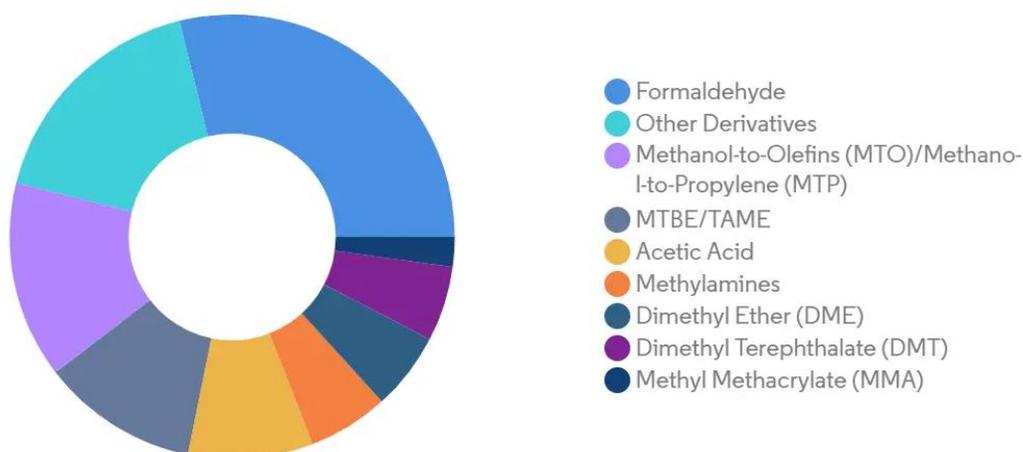
A fin de facilitar el estudio se decidió dividir el análisis en los diferentes compuestos que intervienen en el proceso, metanol, DME y GLP y el diésel. Por lo que se presentan la situación internacional y nacional de los diferentes mercados que abarcan los compuestos antes mencionados; poniendo especial énfasis en los producidos actualmente en territorio nacional. En cada uno de ellos, el estudio se centró en torno a los aspectos principales que constituyen un mercado: la demanda, oferta y el precio. Se analizó la situación actual de cada uno de ellos y las perspectivas de cara al futuro, bajo información recolectada de diversos medios.

### 3.1. DEMANDA GLOBAL DE METANOL

Como se pudo ver en capítulos anteriores (ver Punto 2.1), el metanol como producto tiene un alto potencial como materia prima para la fabricación de diversos compuestos, siendo el compuesto más requerido a nivel mundial el año 2020, el formaldehído. Sin embargo, existe un incremento del 5% de los demás productos en comparación al año anterior (Figura 12).

**Figura 12 Mercado Global de Metanol por sus Derivados en 2020**

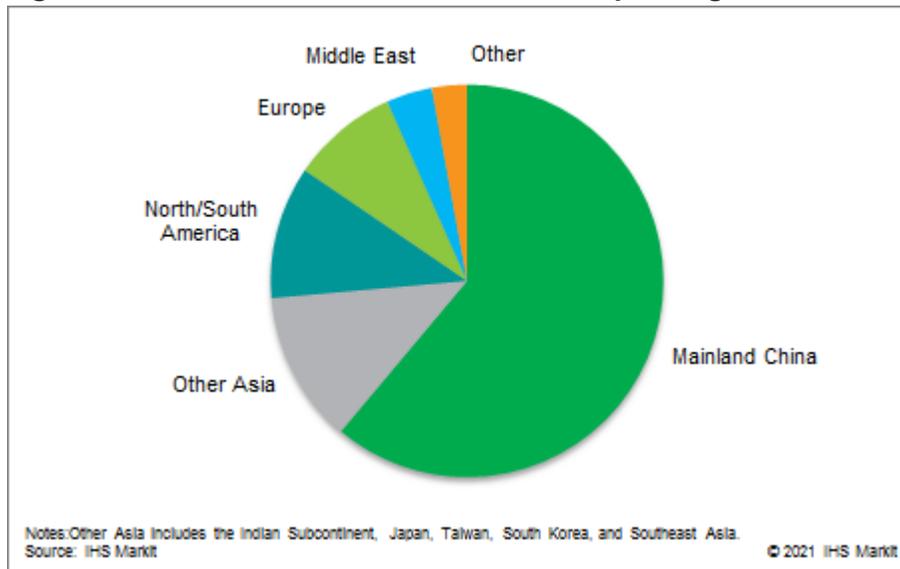
Methanol Market, Volume (%), by Derivatives, Global, 2020



Fuente: (Intelligence, 2020)

Si dividimos el consumo a nivel mundial de metanol por regiones, la región asiática, principalmente China, es la que más metanol consume; siendo más del 60% del consumo mundial total de formaldehído (Intelligence, 2020). Esto se puede observar claramente en la siguiente figura:

**Figura 13 Consumo Mundial de Metanol por Regiones en 2020**



Fuente: (Markit, 2021)

La reducción del costo de producción del metanol por el desarrollo de las diversas tecnologías es el principal motivo del incremento del consumo. Además, se utiliza como combustible sustituto de la gasolina en vehículos adecuados para este fin, los cuales el pasado año, según reportes de Guizhou ciudad al sur de China, alcanzó promover 10000 vehículos para su uso con dicho químico (Markit, 2021).

### 3.2. DEMANDA GLOBAL DE DME

El consumo de DME, la última década se basó en su implementación principalmente en propelentes de aerosol (ver Punto 2.2.2.1) tal y como se puede ver la Figura 14, ocupa un porcentaje en el mercado superado por la mezcla con GLP el año 2020:

**Figura 14 Mercado Global de DME por sus Derivados en 2020**



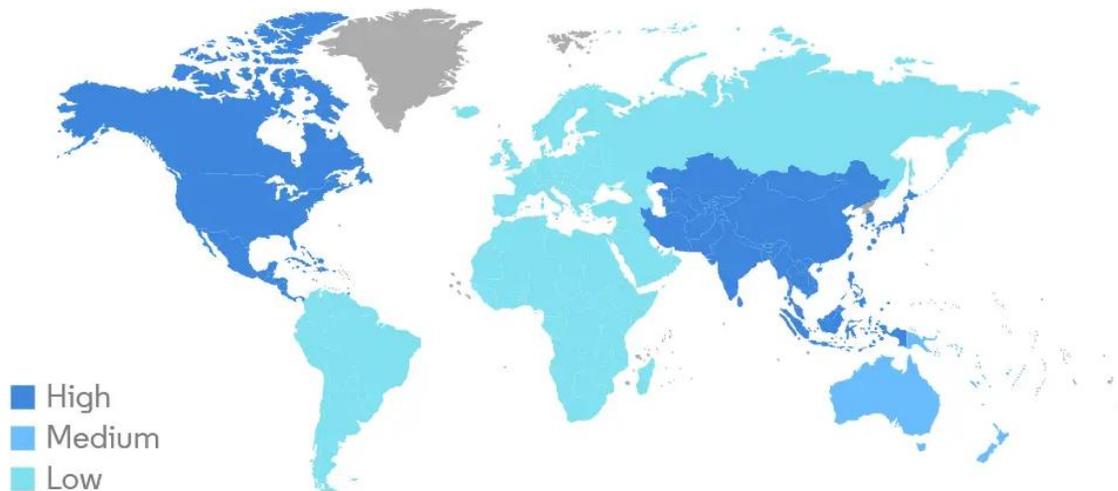
Fuente: (Intelligence, 2020)

Sin embargo, según proyecciones de diversas empresas, el constante crecimiento del uso de DME en mezclas con GLP (ver Punto 2.2.2.5) hizo posible que dicho uso sea el principal motivo del consumo de DME a nivel global. El año pasado, 2020, el uso más común a nivel mundial para el DME fue para mezclas con GLP (Figura 14).

Según proyecciones realizadas se espera que el mercado de DME alcance las 5.867.280 toneladas métricas para 2026, registrando una tasa de crecimiento anual de 9,10% durante el período de pronóstico (2021 - 2026), se vio prudente ignorar el año 2020 debido a que el mercado se vio afectado negativamente por COVID - 19.

En función a regiones, la que se prevé tenga un crecimiento alto, es la región asiática debido a su uso en mezclas de GLP y EEUU por su implementación como sustituto de diésel en gran parte de su territorio, como se puede observar en la Figura 15. Sin embargo, también existe crecimiento en las regiones restantes por medio de empresas como Methanex, BP, TOTAL entre otras que promueven la industrialización del gas natural y nuevas formas de combustibles sustentables y ecológicos (Intelligence, 2020). Además de grupos promotores específicos para el uso de DME, como ser: la Asociación Internacional del DME (IDA), Japan DME Forum, International DME Association o China DME Association, los cuales a su vez esperan una producción cercana a los 20 millones de toneladas en 2018 (IDA, 2021).

**Figura 15 Crecimiento del Mercado Global de DME por Regiones, 2021 - 2026**



Fuente: (Intelligence, 2020)

### 3.2.1. Mezclas de GLP para dominar el mercado

El GLP es una de las principales aplicaciones del DME, dado que la mezcla con GLP tradicional en una proporción específica sirve para muchas aplicaciones. El principal objetivo de esto es utilizar el DME como un aditivo de combustible alternativo para mejorar

la combustión y reducir las emisiones peligrosas, además de reducir la dependencia del GLP en la población siendo un competidor directo del Gas Natural domiciliario.

Actualmente, alrededor del 15 - 25% de DME se utiliza en mezclas de DME - LPG, y se están investigando mezclas de mayor proporción, ya que una mejor mezcla puede requerir cambios de equipo para su uso. Países como China, India e Indonesia están presionando agresivamente para el uso de DME como combustible alternativo, ya que estos países dependen en gran medida de las importaciones para satisfacer su demanda local de GLP. China fue el primer país en comenzar a utilizar GLP mezclado con DME a escala comercial, la mayor parte de la demanda de DME en dicho país proviene de los hogares (para el suministro de gas de cocina mezclado con GLP); para tal se utiliza DME al 20% para este propósito. Otro país que también impulsa el uso de DME para lo mencionado es India, en octubre de 2020, el Ministro de Ciencia y Tecnología y Ciencias de la Tierra de dicho país lanzó una unidad de quemador especial para la mezcla DME – LPG, con un 30% de GLP, como combustible doméstico para cocinar bajo su esquema “**Aditi UrjaSanch**” (de diseño y elaboración propia). (Intelligence, 2020).

Indonesia es otro país asiático que está presionando agresivamente por GLP mezclado con DME para sus necesidades energéticas, principalmente desde el punto de vista económico debido a que el DME es más barato que el GLP en cuestión de producción. Empresas como Air Products and Chemicals y PT Bukit Asam están avanzando con importantes proyectos en el país para la producción de DME a partir de carbón para aplicaciones de mezcla de GLP, en función a tecnologías patentadas mencionadas (ver Punto 6.4).

El GLP mezclado con DME también se utiliza en la industria del transporte, donde el nivel de adopción es bajo. Por lo tanto, se espera que los factores antes mencionados tengan un impacto significativo en el mercado en los próximos años.

### **3.2.2. Estados Unidos y su impulso al crecimiento del mercado**

Un papel importante a la hora de promover el DME en EEUU 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. También, en 2016, el Departamento de Saneamiento Público de Nueva York mostró el primer camión Mack impulsado por DME con excelentes resultados.

Actualmente, el uso de DME como combustible está aprobado para su uso en los 50 estados pertenecientes a EEUU, dado que ofrece el mismo rendimiento que el diésel y se quema limpiamente sin producir hollín. El hecho que no emita hollín, permite conducir a

mejoras sustanciales en la salud en áreas donde la calidad del aire es una gran preocupación; en ciudades grandes como Chicago o Nueva York.

Otro uso que se le da al DME es en una mezcla con gas propano el cual sirve también como combustible para vehículos. Según el Propane Education & Research Council, hay casi 260.000 vehículos que usan **autogas propano** (la mezcla mencionada) en carretera con sistemas de combustible certificados en EEUU; en flotas, autobuses escolares, lanzaderas y vehículos policiales; debido al buen desempeño en los vehículos aunado a una reducción a la emisión de gases de efecto invernadero, con respecto a las alternativas tradicionales (gasolina). (Intelligence, 2020).

Actualmente, el autogas es el combustible alternativo líder en EEUU y el tercer combustible para vehículos más utilizado, después de la gasolina y el diésel, más del 90% del suministro de autogas propano se produce en dicho país, con un 7% adicional de Canadá. (IEA, 2021). Dados los dos usos principales planteados en EEUU para el DME, se espera que la demanda de DME incremente de manera gradual.

### **3.3. MERCADO DEL GAS NATURAL**

El mercado del gas natural a nivel mundial y regional es muy fluctuante debido a que depende de diversos aspectos entre los principales: la demanda de electricidad y la producción industrial, la evolución de los precios de gas frente a carbón en mercados clave como Estados Unidos. Por lo tanto, podemos asumir que el mercado mundial afecta significativamente al mercado regional.

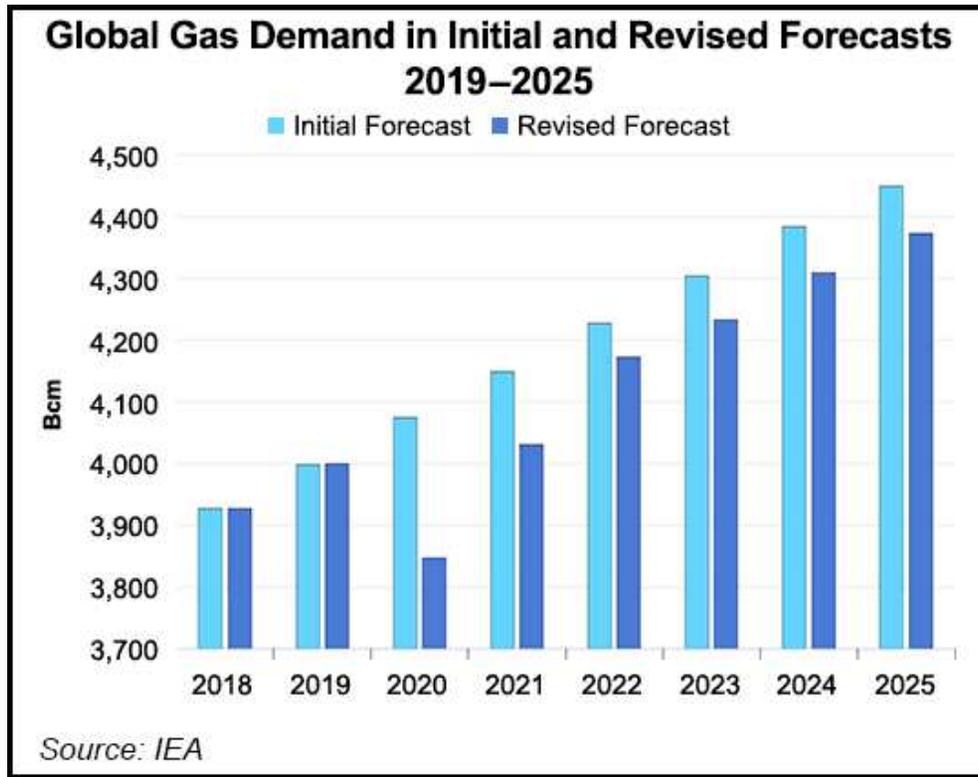
#### **3.3.1. Escenario Global**

El consumo mundial de gas natural se redujo un 1,9% en 2020, esto representa la mayor caída registrada en la demanda de gas en general. Sin embargo, la demanda de gas fue notablemente menos impactada en comparación a la demanda de petróleo o carbón. y una recuperación progresiva de gas. Este año se espera que la demanda de gas natural crezca un 3,2% en 2021 con casi el 80% de aumento proyectado en los mercados emergentes y las economías en desarrollo; borrando de esta manera las pérdidas en 2020 por motivo de la pandemia e impulsando la demanda un 1,3% por encima de los niveles de 2019. Esta recuperación de la demanda de gas ha sido impulsada por mercados de rápido crecimiento, principalmente en Asia y, en menor medida, el Medio Oriente. Por otra parte, se espera que la demanda en la Unión Europea repunte a niveles a la par con 2019 y un crecimiento del mercado gradual en EEUU.

En caso de la región de Asia, China lidera el aumento con una demanda en lo que va del 2021 de más de un 14% más alta que los niveles de 2019. Sin embargo, en el caso de países en vías de desarrollo en el mismo continente, donde se espera que aumente la demanda en 2021 en un 7% con respecto a los niveles de 2020.

Tomando en cuenta lo dicho, se presume que la demanda de gas a nivel mundial este año superaría a la demanda del 2019 en un 1%. (IEA, 2021).

**Figura 16 Demanda Global de Gas Natural, 2019 – 2025<sup>3</sup>**



Fuente: (IEA, 2021)

Como se puede observar en la Figura 16, se tiene un gráfico de barras donde se verifica que el mercado del gas natural tiene una tendencia creciente, pese a la situación de pandemia este año existirá un crecimiento.

### 3.3.2. Escenario Nacional

#### 3.3.2.1. Modificación de Contratos de Exportación

Debido a conflictos internos del país, a la situación vivida por la pandemia mundial y a la actualización de la certificación de reservas existentes; se produjo la modificación de los contratos de exportación que tiene Bolivia con Argentina y Brasil respectivamente.

<sup>3</sup> Medido en Bcm (Billones de metros cúbicos)

Reduciendo los volúmenes de exportación de manera significativa en ambos casos, así como los ingresos y los métodos de cálculo para el pago del volumen exportado.

En el caso del contrato GSA, Brasil – Bolivia, el volumen enviado desde el país se redujo de un volumen máximo de 30,8 MMm<sup>3</sup>/d a aproximadamente 15 MMm<sup>3</sup>/d; además que una modificación al método de cálculo para el pago, por la fluctuación inherente de los precios del gas natural. Algo similar sucedió con el contrato IEASA (ex ENARSA), Argentina – Bolivia, éste es un contrato variable en sus cláusulas y por lo tanto se tienen cantidades diversas según la época del año. En el caso del primer cuatrimestre del año, el volumen se redujo de 12,6 MMm<sup>3</sup>/d a 10 MMm<sup>3</sup>/d; los meses siguientes de 19,9 MMm<sup>3</sup>/d a 14 MMm<sup>3</sup>/d. Finalmente el último trimestre, de 12 MMm<sup>3</sup>/d a 8 MMm<sup>3</sup>/d; además se produjo un cambio en determinación de precios tal y como sucedió con el contrato GSA (Gandini, 2021).

### 3.3.2.2. Demanda de Gas Natural

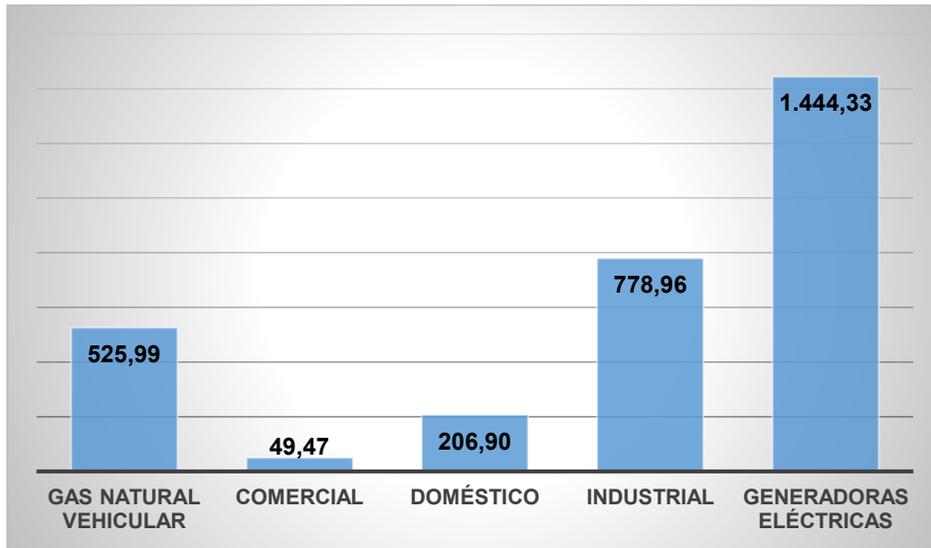
A lo largo del territorio nacional, el gas natural tiene diversas redes de distribución las cuales varían según el uso que se le dé a la materia prima en cuestión. Entre estos se puede mencionar las siguientes:

- ❖ **Distribución Comercial:** Para negocios establecidos que requieren usar gas natural, como por ejemplo saunas y hoteles.
- ❖ **Distribución Industrial:** Empresas que requieran el uso de gas natural para procesos específicos que requieren su uso para obtener productos finales industrializados.
- ❖ **Uso Doméstico:** La última década Y.P.F.B. tuvo como medida la implementación de redes secundarias por diversas partes del país, llevando el gas natural para su uso en los hogares, ya sea en calefones o simplemente para su uso en la cocina.
- ❖ **Uso como Gas Natural Vehicular (GNV):** Una alternativa promovida principalmente para el sector del transporte público es el uso de tanques de GNV como combustible; con el fin de economizar en el gasto diario realizado.
- ❖ **Uso en Generadoras Eléctricas:** Para utilizar el gas natural para la producción de electricidad se requiere de turbinas y un funcionamiento similar del visto para el caso del DME (ver Punto 2.2.2.4).

De los usos mencionados del gas natural los principales en el país son: la generación de electricidad y las aplicaciones industriales. Cabe recalcar, que a pesar de que el factor pandemia suele ocasionar variación en las tendencias en otros análisis; este caso no fue tal porque se tienen comportamientos similares en años previos.

A continuación, se tiene la Figura 17 en la cual se muestran los volúmenes que fueron comercializados el año 2020, dado que son los datos anuales más actuales recopilados. Donde claramente se puede percatar lo indicado previamente.

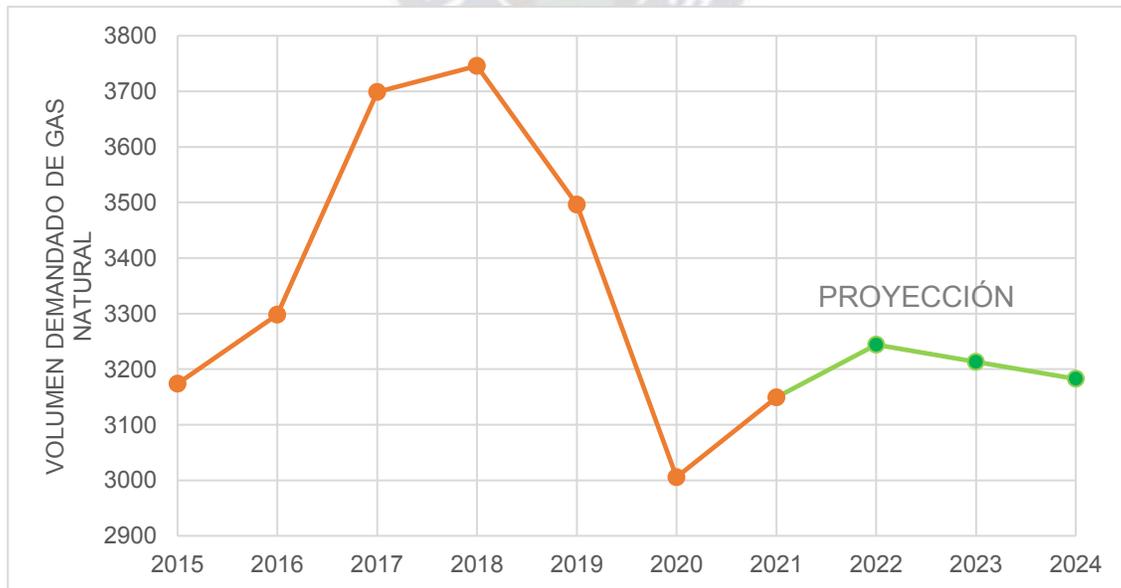
**Figura 17 Volúmenes Comercializados Gas Natural Por Red de Distribución 2020<sup>4</sup>**



Fuente: (Hidrocarburos, 2021)

Por otra parte, es posible realizar una proyección de la demanda de gas natural para los años venideros en función a los históricos proporcionados (Figura 18).

**Figura 18 Volumen Demandado de Gas Natural 2015 – 2024<sup>5</sup>**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados (Hidrocarburos, 2021)

<sup>4</sup> Medidos en MMm<sup>3</sup> (Millones de metros cúbicos)

<sup>5</sup> Medidos en MMm<sup>3</sup> (Millones de metros cúbicos)

La proyección se realizó mediante un análisis lineal realizado a los datos donde se tiene en cuenta la notable caída de 2020 (ver Anexo C1). Sin embargo, se observa un repunte para el año en curso lo cual va conforme a lo proyectado en el mercado global del mismo fluido. Dicho comportamiento refleja una recuperación en función a los volúmenes recuperados requeridos por las diversas regiones.

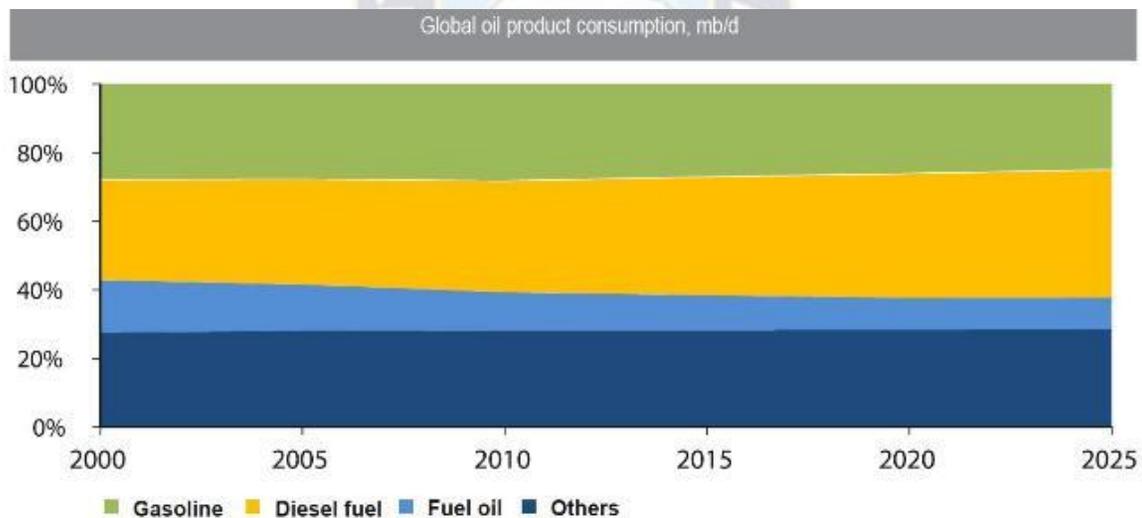
### 3.4. MERCADO DE DIÉSEL

#### 3.4.1. Escenario Global

La pandemia mundial y la consecuente recesión económica provocaron un colapso sin precedentes en la demanda mundial de petróleo en 2020; sin embargo, a medida que se vacuna a una mayor proporción de la población, las restricciones de las diversas regiones se aliviarán, permitiendo que la demanda se recupere en su totalidad.

Según el producto derivado de la refinación del petróleo se tendrá una recuperación diferente, tal y como se muestra en la Figura 19 se tiene una proyección de dichos productos hasta el año 2026.

**Figura 19 Demanda Global de Productos derivados del Crudo 2000 - 2025<sup>6</sup>**



Fuente: (IEA, 2021)

En la Figura 19, se proyecta que la demanda de diésel tendrá un crecimiento ralentizado en función a los años previos al estudio. Este comportamiento se debe principalmente a la promoción de combustibles verdes y alternativas relacionadas como los vehículos eléctricos; cayendo la demanda en un 8% en el primer trimestre de 2021 con respecto a 2019 (IEA, 2021).

<sup>6</sup> Medido en mb / d (Miles de Barriles al día)

### **3.4.1.1. Cambios en el Parque Automovilístico Europeo**

El año 2015, se suscitó un escándalo global con respecto a las emisiones contaminantes de alrededor de 11 millones de vehículos de marcas como Volkswagen, Audi, SEAT, Škoda y Porsche (todas pertenecientes al grupo empresarial Volkswagen) entre 2009 y el año citado. La organización sin fines de lucro denominada Consejo Internacional del Transporte Limpio (ICCT) en conjunto con la Universidad de West Virginia realizaron pruebas con diversos vehículos para determinar los valores verdaderos de las emisiones en condiciones reales, como era de esperarse encontraron graves discrepancias con los datos provistos por las empresas; llegando a emitir valores hasta 35 veces superiores a los límites legales establecidos en EEUU. Volkswagen había conseguido burlar los controles de calidad en la región estadounidense y europeo por medio a una manipulación informática por software (Plaza, 2021).

A raíz de este caso, la proporción de vehículos diésel en las matriculaciones de automóviles nuevos en Europa han caído del 52% en 2015 a menos más del 30% actualmente, y por lógica también se refleja en las ventas. Por otra parte, varias ciudades europeas han anunciado que prohibirán los coches diésel en el centro de dichas ciudades a partir de 2024. Las primeras que anunciaron esto fueron: Oslo, París, Roma, Hamburgo y Madrid; además muchas otras ciudades anunciaron una prohibición similar a partir de 2025 y 2030 respectivamente. Se pueden contabilizar un total de 24 ciudades europeas, con una población cercana a los 62 millones de personas, por lo cual el mercado de diésel en Europa quedaría mermado por estas medidas en la próxima década. (IEA, 2021).

Como resultado de los factores expuestos, la demanda de automóviles diésel ha caído y se espera que la cantidad de automóviles disminuya del 50% en 2018 a menos del 44% en 2026.

### **3.4.2. Escenario Regional**

Bolivia es un país mediterráneo que colinda con varios países, entre los cuales se tomará en cuenta a Argentina, Brasil, Perú y Paraguay; para determinar el consumo de diésel y requerimiento del mercado interno de cada país vecino.

En Perú, la demanda de diésel es del 50% en función a combustibles líquidos por lo cual es de mucha importancia para dicho país. El consumo promedio anual el año 2019 de diésel fue de 114 MBbl / día de los cuales aproximadamente 30 MM\$us diarios son gastados en tema de importación, con un precio de venta al consumidor de 15,87 Soles por galón de combustibles (1,06 \$us / litro) (OSINERGMIN, 2020) .

En Brasil, además del consumo propio del combustible se tomaron serias medidas para el uso de combustibles verdes siendo la implementación de éstos una política de estado, con las más de 360 plantas de biocombustibles a lo largo de dicho territorio. El año 2019, el consumo de diésel fue de 140 billones de litros; siendo el precio actual de dicho combustible 0,902 \$us / litro (Jornal Nacional, 2021).

En Argentina, la demanda de diésel en 2019 es del 60% en función a los principales combustibles líquidos con un crecimiento en lo que va del año 2021 que oscila el 2%, con un precio de venta al público de 0,898 \$us / litro (Gobierno de Argentina, 2021).

Finalmente, en Paraguay la situación es similar a la suscitada en Bolivia; porque existe una importación de diésel dado que el país no produce lo suficiente para cubrir la demanda interna llegando a importar cerca del 60% del total vendido con un precio estimado de venta al público de 0,917 \$us / litro. Además, se tiene una implementación en todo su territorio de alcoholes los cuales son utilizados en mezcla con nafta distribuidos en estaciones de servicio (PETROPAR, 2021).

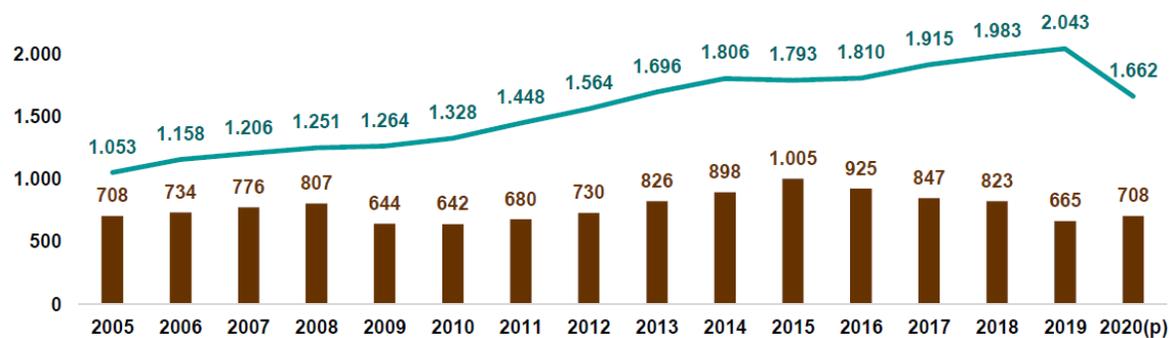
**3.4.3. Escenario Nacional**

**3.4.3.1. Demanda**

Como se expuso en capítulos previos, Bolivia es un país gasífero principalmente entonces las refinerías existentes no operan a su totalidad más que todo por la materia prima, el crudo, es escaso en comparación al gas natural. Dicho factor principalmente afecta en la producción de derivados de éste; obteniendo volúmenes bajos en comparación a la demanda interna por lo cual es menester importar considerables volúmenes de combustibles (gasolina y diésel).

El Instituto Boliviano de Comercio Exterior (IBCE) con ayuda de datos proporcionados por el Ministerio de Hidrocarburos de Bolivia, desarrollaron la siguiente figura:

**Figura 20 Evolución de la Producción y Comercialización de Diésel, 2005 – 2020<sup>7</sup>**



Fuente: (IBCE, 2021)

<sup>7</sup> Medido en Millones de Litros

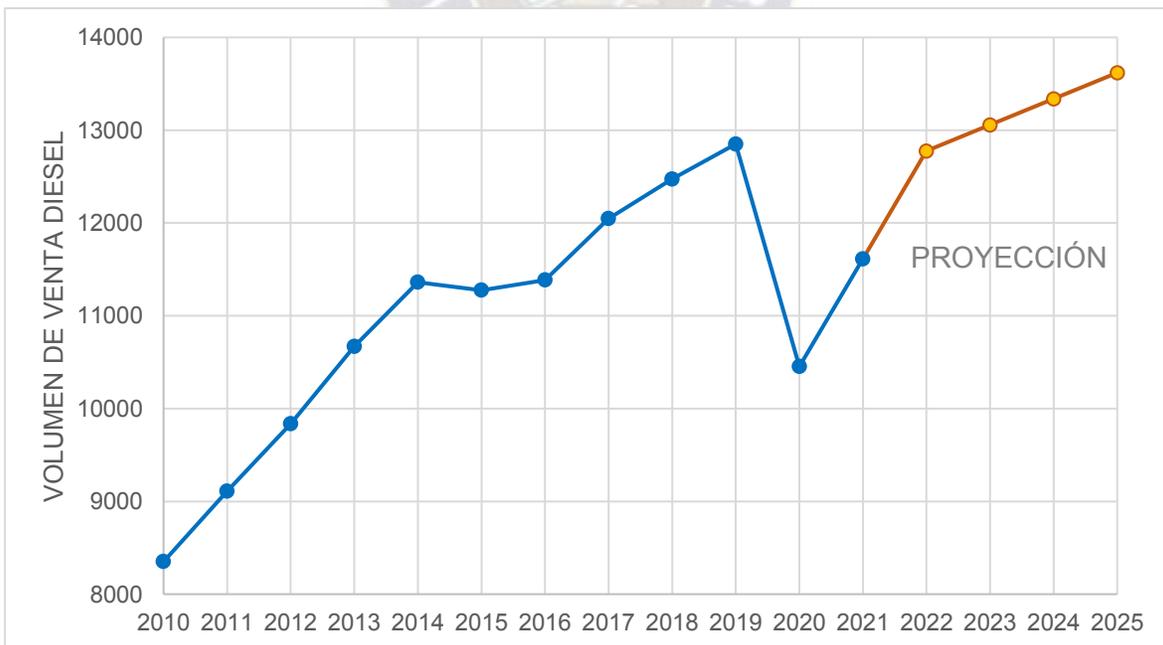
IBCE reportó que el abastecimiento de la demanda interna de diésel por parte de las refinerías se redujo entre el 2005 y el 2020, de manera considerable pasando de cubrir el 67% en 2005 al 43% en el 2020; y en función a los datos liberados el primer semestre del año en curso sigue la tendencia de seguir disminuyendo (IBCE, 2021).

De la Figura 20, el año 2019 fue el último año en la evolución en condiciones regulares dando como principal consumidor de diésel en Bolivia al sector de transporte con el 86,5% seguido del sector agropecuario y minero con el 7,3%, construcción un 4,8% y, el sector industrial con 1,1%. Por otra parte, la comercialización interna de diésel entre los años 2005 y 2019 se duplicó, pasando de 1.053 a 2.043 millones de litros (IBCE, 2021).

En el 2020 la producción de diésel registró un crecimiento del 7% mientras que la comercialización en el mercado interno bajó a un 19% respecto al 2019 debido a la cuarentena derivada de la pandemia por el COVID – 19 y al evidente paro de actividades en todo el país. Este año, debido al retorno a las actividades convencionales a lo largo del país se registró un crecimiento con respecto al año 2020.

Dado los reportes extraídos del histórico de ventas provisto por el Ministerio de Hidrocarburos, es posible realizar una proyección de la demanda en el país para los próximos 4 años (Figura 21).

**Figura 21 Proyección de Vol. de Venta Diésel en el Mercado Interno 2010 – 2025<sup>8</sup>**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados (Hidrocarburos, 2021)

<sup>8</sup> Medidos en MBbl (Miles de Barriles)

La proyección tiene el objetivo principal de generar análisis de la demanda del producto alrededor del país cuando la planta diseñada empiece a producir DME; teniendo una perspectiva del mercado al cual podría ir dirigido dicho producto.

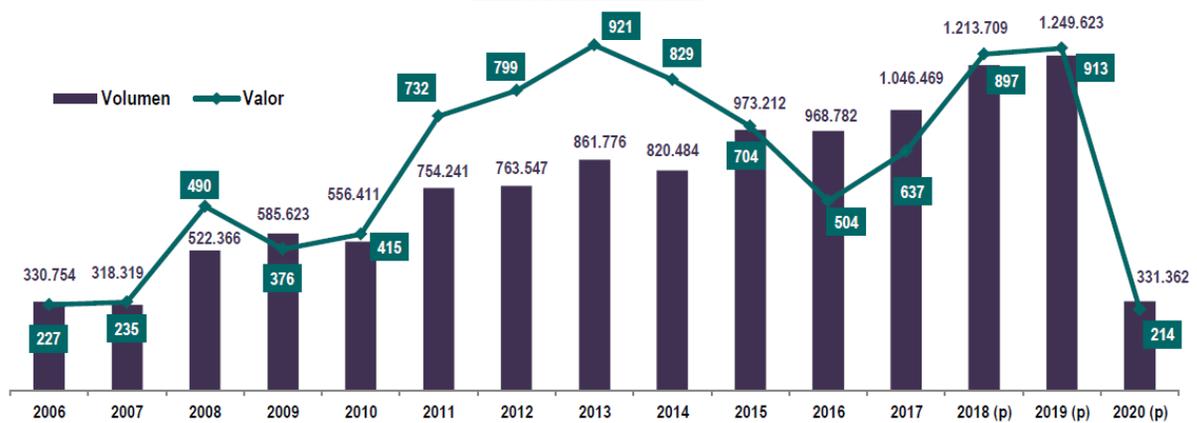
En la Figura 21, se evidencia un crecimiento en los próximos años; debido al crecimiento del sector de transporte por ejemplo en La Paz con la implementación de más buses “Puma Katari” los cuales operan con diésel. Con respecto al sector industrial, como un ejemplo para justificar el crecimiento proyectado viene por la ampliación del Parque Industrial Empresarial en Santa Cruz (ver Anexo C2).

### 3.4.3.2. Oferta

La producción de diésel en las refinerías del país no sólo no logra satisfacer la demanda interna, sino que anualmente la producción va cayendo. Dicho comportamiento junto al incremento anual de la demanda, dieron como resultado lógico una mayor importación. Sin embargo; durante el año 2020 las importaciones de combustibles en general, especialmente diésel, cayeron un 43% con relación al 2019 debido a las medidas impuestas por las autoridades por tema de la pandemia. Dichas medidas paralizaron casi en su totalidad las actividades económicas, situación que se vio afectada también por la decisión asumida por la mayoría de los países de la región de cerrar sus fronteras.

Entre el 2005 y 2020 la importación de diésel sumó aproximadamente 9528 millones de dólares, logrando su pico máximo en el 2013 con 921 millones de dólares (IBCE, 2021). La evolución mostrada se puede observar en la siguiente figura:

**Figura 22 Evolución de las Importaciones de Diésel, 2005 – 2020<sup>9</sup>**



Fuente: Boletín Informativo – Importaciones de Diésel en Bolivia (IBCE, 2021)

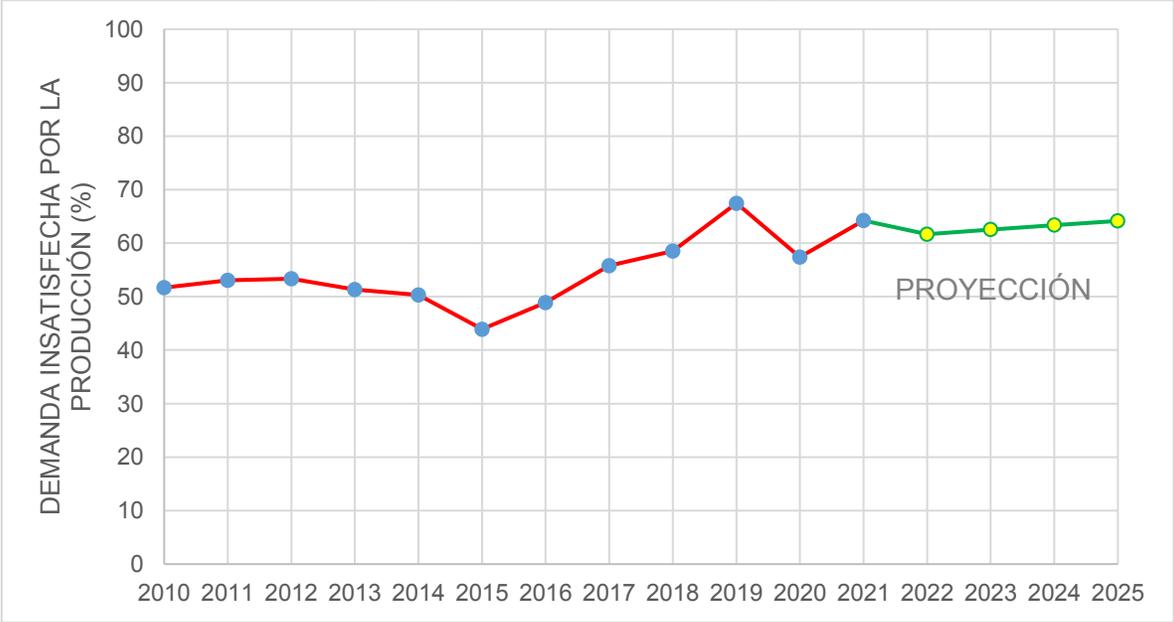
<sup>9</sup> Medido en Toneladas Métricas y Millones de dólares

El año 2020, las importaciones de diésel representaron el 81% sobre el total de los combustibles importados, recordando que Bolivia adquirió el carburante de 13 países:

Argentina 21%, Chile 19%, Estados Unidos 15%, Perú 14%, Rusia 7%, India 5% y resto de países 19%. Donde es evidente que el diésel destaca por ser, de lejos, el principal producto de importación de Bolivia (IBCE, 2021).

Dado que se tienen valores de producción según históricos proporcionados por el Ministerio de Hidrocarburos, realizaremos una proyección en función al porcentaje de demanda insatisfecha dado que mediante esta variable es posible estimar el volumen de importación de diésel. Siendo sumamente útil para capítulos posteriores, dado que al conocer la cantidad de diésel que se va a importar los próximos años es posible también saber la cantidad de dinero que se va a requerir cada año. Entonces, se tiene la siguiente proyección para los próximos 4 años (ver Anexo C3) (Figura 23).

**Figura 23 Proyección de Porcentaje de Demanda Insatisfecha de Diésel 2010 – 2025**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados (Hidrocarburos, 2021)

Como se puede observar en la Figura 23, en los próximos años existe un repunte en el porcentaje, lo cual se debe principalmente a la reactivación económica en todo el país y el levantamiento regional de las medidas impuestas en 2020.

### 3.5. MERCADO DEL GAS LICUADO DE PETRÓLEO (GLP)

#### 3.5.1. Escenario Global

A nivel mundial, diversos países aportan con volúmenes considerables de GLP siendo las

principales regiones productoras: Norteamérica, Europa y Medio Oriente. Considerando los diferentes métodos de extracción (a partir del gas natural y en una refinería). El proceso a partir del gas natural es más atractivo ya que involucra una instalación de separación de gas, que extrae el GLP de manera fácil y rentable, mientras que las refinerías a partir del crudo implican un alto costo de instalación del proceso de licuefacción.

Debido a las propiedades del GLP, como altamente inflamable, etc., los proveedores tienen el problema de almacenarlo y suministrarlo en consecuencia. Entre el segmento de aplicaciones, los segmentos residencial y comercial son los segmentos dominantes a nivel mundial debido a las crecientes inversiones y el aumento en la urbanización e industrialización. Dado que la preferencia de la gente por los usos tradicionales del combustible y las iniciativas gubernamentales ha estado impulsando la demanda de GLP en todo el mundo.

Como se observa en la Figura 19, se espera que el mercado global de GLP crezca a una tasa de crecimiento anual del 4,91% entre el 2020 y el 2026; llegando a alcanzar un tamaño de mercado de 153.146 billones de dólares en 2026 desde 109.493 billones de dólares en 2020 (Business Wire, 2021).

### **3.5.2. Escenario Regional**

En Brasil, el consumo de GLP fue de 1.900.000 toneladas; donde un porcentaje fue importado por Argentina siendo el precio actual de dicho combustible 0,565 \$us / kg (Jornal Nacional, 2021).

En Perú, el consumo promedio anual el año 2019 de GLP fue de 61 MBbl / día, con un precio de venta al consumidor de 3,127 Soles por kg de GLP (0,79 \$us / kg) (OSINERGMIN, 2020). Por otra parte, en Paraguay es importado cerca del 60% del GLP consumido con un precio de 800 guaraníes por kilo (0,116 \$us / kg), siendo cubierta la demanda interna solo en un intervalo entre 30 y 40% (PETROPAR, 2021). Cabe recalcar que Bolivia actualmente exporta dicho combustible tanto a Perú como a Paraguay, siendo el excedente producido distribuido en su totalidad en ambos países (ANH, 2021).

### **3.5.3. Escenario Nacional**

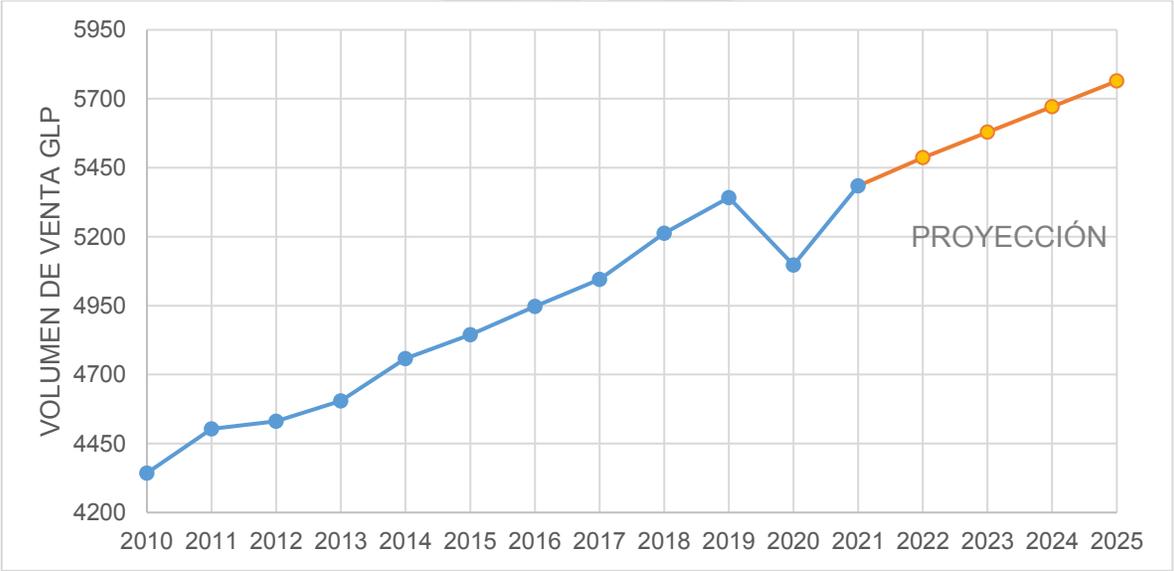
#### **3.5.3.1. Demanda**

El principal uso que se le da al GLP a lo largo del territorio nacional, es domiciliario propiamente en la cocina; con la implementación de las garrafas para tal fin. Por otra parte, entre el 2011 al 2013 se importó GLP de diversos países como: Argentina, Paraguay y Perú; siendo Argentina el mayor proveedor, brindando cerca del 40% del GLP importado con un valor aproximado de 47 millones de dólares (entre el período mencionado) (IBCE, 2021).

Desde el año 2012, Bolivia se convirtió en un país capaz de satisfacer la demanda interna de GLP en su totalidad debido principalmente a la ampliación y mejoras de la refinería más grande del país Gualberto Villarroel conjuntamente al funcionamiento a un mayor porcentaje de operación de la Planta Separadora de Líquido de Gran Chaco. Por lo cual también se iniciaron las exportaciones de dicho producto, logrando un ingreso el 2019 de aproximadamente 44,4 millones de dólares siendo Perú el mayor comprador con cerca de un 37% del volumen importado, seguido de Paraguay con un 57%; y finalmente Argentina y Brasil con un 2 y 4 % respectivamente. Cabe recalcar que, si bien Perú compró un volumen menor (40.847 toneladas métricas) el precio de venta acordado entre ambos países fue mayor (21,8 millones de dólares) en comparación al mercado paraguayo que adquirió 72.130 toneladas métricas en 20,5 millones de dólares (SELA, 2020).

En la Figura 24 se puede percibir un cambio en la pendiente entre los intervalos 2010 – 2011 y 2011 – 2012, según los datos recolectados de los históricos proporcionados por el Ministerio de Hidrocarburos, este comportamiento se debe principalmente a una ralentización al crecimiento de la demanda de GLP debido al incentivo del estado para el uso domiciliario del gas natural. Por otra parte, hubo una caída en el año 2020 por lo indicado previamente y existe un repunte el año 2021 por lo cual la proyección realizada prevé un crecimiento moderado sujeto indirectamente al mercado de gas natural (ver Anexo C4).

**Figura 24 Proyección de Volumen de Venta GLP en el Mercado Interno 2010 – 2025<sup>10</sup>**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados (Hidrocarburos, 2021)

<sup>10</sup> Medidos en MBbl (Miles de Barriles)

### **3.5.3.2. Oferta**

Desde que se iniciaron las exportaciones de GLP en el 2012, éstas acumularon 84 millones de dólares hasta marzo de 2017; en los tres años en que se registraron importaciones de este gas, llegaron a sumar más de 117 millones de dólares y este 2019 se recaudaron aproximadamente 36,5 millones de dólares. Por otra parte, el 2020 cayeron las exportaciones en un 38% por un valor cercano a los 22,6 millones de dólares sin embargo la producción se mantuvo en niveles aceptables para satisfacer la demanda interna en el país (AIGLP, 2021).

Este año se incrementó la producción principalmente por el mayor requerimiento de la población, lo cual no produjo efectos relevantes el año previo por el excedente de producción; pasando de 1.200 a 1.400 toneladas métricas repartidos en garrafas (Viceministerio de Comunicación Bolivia, 2021).

## **3.6. VARIACIÓN DE PRECIOS**

### **3.6.1.1. Gas Natural**

El gas natural es un “commodity” por lo tanto tiene un precio fluctuante, el cual varía mucho en función a la región donde es usado o producido. Por esta razón, determinadas instituciones enfocadas en energía reportan diaria y mensualmente índices para estimar el precio del recurso. Los indicadores principales a nivel mundial son: US Henry Hub medido en Estados Unidos, Canadá medido en Alberta – Canadá y el Índice Heren NBP en el Reino Unido.

El más importante y; por ende, más utilizado en transacciones y contratos, es el US Henry Hub debido a que representa el mercado spot y de futuro más grande de gas natural; el de Estados Unidos dado que el país mencionado es el que más consume el producto y uno de los países que más producen. Este indicador recibe el nombre por un centro de distribución de gas natural del mismo nombre, ubicado en Luisiana; donde se conectan varios de los principales gasoductos de Estados Unidos como: el Transcontinental, el Arcadian, el Sabine (IEA, 2021).

A continuación, en la Tabla 8 , se presenta un histórico de los indicadores de precio previamente mencionados en un intervalo de 10 años, con el fin de obtener valores promedios de cada indicador. Estos valores servirán para su uso en cálculos y análisis posteriormente debido a que manejar muchos valores resulta muy complicado y poco práctico.

**Tabla 8**      **Histórico de Indicadores de Precio del Gas Natural, 2010 – 2020<sup>11</sup>**

<b>Año</b>	<b>US Henry Hub</b>	<b>Índice Heren NBP</b>	<b>Canadá (Alberta)</b>
2010	4,39	6,56	3,69
2011	4,01	9,04	3,47
2012	2,76	9,46	2,27
2013	3,71	10,64	2,93
2014	4,35	8,25	3,87
2015	2,60	6,53	2,01
2016	2,46	4,69	1,55
2017	2,96	5,80	1,58
2018	3,12	8,06	1,18
2019	2,51	4,47	1,27
2020	1,99	3,42	1,58
<b>PROMEDIO</b>	<b>3,17</b>	<b>6,99</b>	<b>2,31</b>

Fuente: (BP, 2021)

Actualmente hubo un incremento evidente en el precio del US Henry Hub llegando a 6,32 \$us / MMBTU según reportes; sin embargo, los pasados meses se mantuvo bajo (menos de 3 \$us / MMBTU) por lo cual se espera que el promedio anual sea similar al promedio considerado en la tabla previa (Markets Insider, 2021).

### **3.6.1.2. GLP**

Alrededor del país, la distribución de GLP se realiza por intermedio de las denominadas garrafas. Se tienen dos tipos de garrafas: la de 10 kg y la industrial de 45 kg, a un precio de 2,25 Bs por kg siendo un precio fijo sin subvención alguna; debido a que la cantidad de GLP producida satisface la demanda interna (ver Punto 3.5.3.1). En La Paz, la mayor distribuidora de las garrafas es la Planta de Senkata; sin embargo, se espera en un futuro utilizar garrafas basadas en polímeros cuyo proyecto está siendo llevado a cabo por la EBIH, evitando de esta forma la recalificación de las mismas (ANH, 2021).

### **3.6.1.3. Diésel**

Para determinar el precio internacional de diésel en el país se utiliza una metodología de

<sup>11</sup> Valores expresados en \$us / MMBTU

cálculo en función al precio del petróleo WTI, el cual es otro indicador en este caso para medir el precio del crudo. Posteriormente de manera mensual, la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) se encarga de emitir informes del precio internacional en el país; así como el precio final al consumidor por medio de la denominada alícuota de diésel IEHD (Impuesto Especial a los Hidrocarburos).

### 3.6.1.3.1. Diferencial de Precio

Actualmente el precio internacional del diésel se encuentra en 8,88 Bs / lt; sin embargo, como se sabe la mayor parte del diésel es importado de países vecinos (ver Punto 3.4.3.1). Por lo cual la ANH, como ente regulador, maneja la variable denominada “diferencial de precios”; dicha variable es equivalente a la diferencia entre el precio internacional y el precio final al consumidor reportado cada mes. De esta manera se tiene una medida de la subvención de diésel por parte del estado cada mes en función al consumo del combustible estipulado.

A continuación, se muestra la Tabla 9 donde se tiene un histórico con las variables a las cuales se encuentra sujeto el precio de diésel en el territorio nacional.

**Tabla 9** Variables del Precio del Diésel en Bolivia, 2010 – 2020<sup>12</sup>

Año	Precio Internacional	Precio Final al Consumidor	Diferencial de Precios
2010	7,26	3,72	3,52
2011	9,23	3,72	5,51
2012	9,55	3,72	5,83
2013	9,34	3,72	5,62
2014	8,88	3,72	5,16
2015	8,88	3,72	5,16
2016	8,88	3,72	5,16
2017	8,88	3,72	5,16
2018	8,88	3,72	5,16
2019	8,88	3,72	5,16
2020	8,88	3,72	5,16

Fuente: (ANH, 2021)

<sup>12</sup> Valores expresados en Bs / lt

Desde el año 2014 existe un comportamiento constante en las variables planteadas por lo que es de esperarse que se mantenga dicho comportamiento durante un tiempo más. Por lo cual se manejarán el valor de diferencial de precios y el precio final al consumidor constantes para los análisis respectivos posteriores.

### 3.6.1.3.2. Precios en la Región

En el estudio de los diversos mercados existentes para el combustible planteado (ver Punto 3.4), fue posible presenciar que cada país vecino tiene un precio diverso de diésel siendo objeto de modificaciones por muchos factores entre los que se destacan:

- ❖ Situación geopolítica del país
- ❖ Producción propia del país
- ❖ Importaciones (según sea el caso)
- ❖ Impuestos y demás agregados tributarios

Dados los países seleccionados para el estudio regional para el diésel, tenemos la siguiente tabla resumen, la cual engloba el precio de venta del combustible en cada territorio para su consumo en el mercado interno:

**Tabla 10 Precios de Diésel en Diferentes Países Sudamericanos<sup>13</sup>**

País	Precio de Venta
Argentina	0,898
Brasil	0,902
Paraguay	0,917
Perú	1,060

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### 3.6.1.4. DME

El precio del producto es también muy fluctuante, y varía en función a la región en la cual se consume. China es el país asiático que más consume el DME, pero en mezclas con GLP para usos principalmente domésticos. Por otra parte, Estados Unidos y Canadá consumen el DME como un combustible para vehículos y maquinaria con motor de inyección diésel o en motores de combustibles a gasolina por medio de adaptaciones (en tanque con una mezcla de propano) (DME, 2007).

A continuación, en la Tabla 11 se puede ver las variaciones de precios que existen de los principales mercados de consumo y el precio sugerido por la empresa para la producción:

<sup>13</sup> Valores expresados en \$us / lt

**Tabla 11 Comparación de Costos de Producción de DME<sup>14</sup>**

<b>Región o Variable</b>	<b>Precio</b>
China	540
Estados Unidos	190
Contrato EPC (Lurgi & Air Liquide)	98

Fuente: (Markets Insider, 2021)

Como se puede observar en la Tabla 11, existe una variación notable de precios entre China con respecto a los demás mostrados. Esto se debe principalmente a la fuente de materia prima utilizada, el carbón; por lo cual se requiere un proceso de gasificación con un consumo energético elevado siendo justificado el elevado costo de producción del producto. El caso de EEUU es diferente debido que la fuente es el gas natural convencional, extraído de pozos gasíferos o de las reservas no convencionales como ser el “shale gas”, por lo que es un indicador mucho más acorde con el proceso planteado (Bildea, 2015).

Entonces se utilizará un valor promedio adicional para el análisis de escenarios correspondiente, entre el valor dado por la empresa y el mercado de EEUU el cual se adecuaría más a las condiciones reales que se pudiese obtener; siendo dicho valor 144 \$us / TM.

### **3.7. EXPORTACIONES**

En función al producto principal obtenido (DME) es posible tener tres alternativas sustentables para una posible exportación:

1. El año en curso, Bolivia exportó en promedio 400 TPD de GLP a Perú y Paraguay respectivamente, llegando a cubrir el 40% de la demanda paraguaya. Es por eso que resulta viable, vender el GLP obtenido del procesamiento de gas natural mezclado con porcentajes variables de DME para su uso doméstico, así como se implementó en China de manera satisfactoria.
2. Existen países vecinos que tienen el mismo problema de desabastecimiento de diésel que Bolivia, entonces es posible ofrecer como una solución la utilización de DME. Permitiendo exportar el producto obtenido a países como: Perú, Brasil, Argentina y Paraguay. Siendo Brasil, el principal país estratégico debido a las políticas en favor de los combustibles verdes y a la

<sup>14</sup> Valores expresados en dólares por Tonelada Métrica (\$us / TM)

transformación del parque automotor (a uno más ecológico) (BNAMERICAS, 2021).

3. El mercado de China es el más grande consumidor de DME en Asia, en éste se utiliza el combustible para usos domésticos siendo su precio de venta el más alto en la región, motivo por el cual sería una alternativa interesante para obtener elevados ingresos debido a que con respecto al otro mercado de referencia (EEUU) presenta un costo que excede el 200% (ECHEMI, 2021). Por lo cual es un mercado atractivo, tomando en cuenta los gastos adicionales de transporte por las cisternas y buques adecuados, el beneficio económico sería grande teniendo en cuenta una logística adecuada y propicia para este fin.

## **CAPÍTULO 4**

### **LOCALIZACIÓN DEL PROYECTO**

#### **4.1. INTRODUCCIÓN**

El estudio de localización tiene como propósito encontrar la ubicación más ventajosa para el proyecto, la cual debe cubrir las exigencias o requerimientos del proyecto, contribuyendo a minimizar tanto los costos de inversión, como así también, los de operación.

Para determinar la región que se utilizará (a nivel micro y macro), se utilizarán ciertos aspectos generales, los cuales serán definidos más adelante. Finalmente, de acuerdo a toda la información recolectada, decidir la opción más atractiva para realizar la inversión.

#### **4.2. MACROLOCALIZACIÓN**

Se entiende por macrolocalización a la localización general del proyecto. Esto hace referencia a la zona general en donde se instalará la planta. Para un análisis preliminar de macrolocalización se tendrán en cuenta principalmente tres aspectos:

- ❖ Disponibilidad de materias primas para el proceso
- ❖ Disponibilidad de zonas industriales
- ❖ Ubicación y tamaño del mercado consumidor

Dichos puntos planteados coadyuvarán a una elección idónea de la localización general del proyecto.

##### **4.2.1. Disponibilidad de Materia Prima**

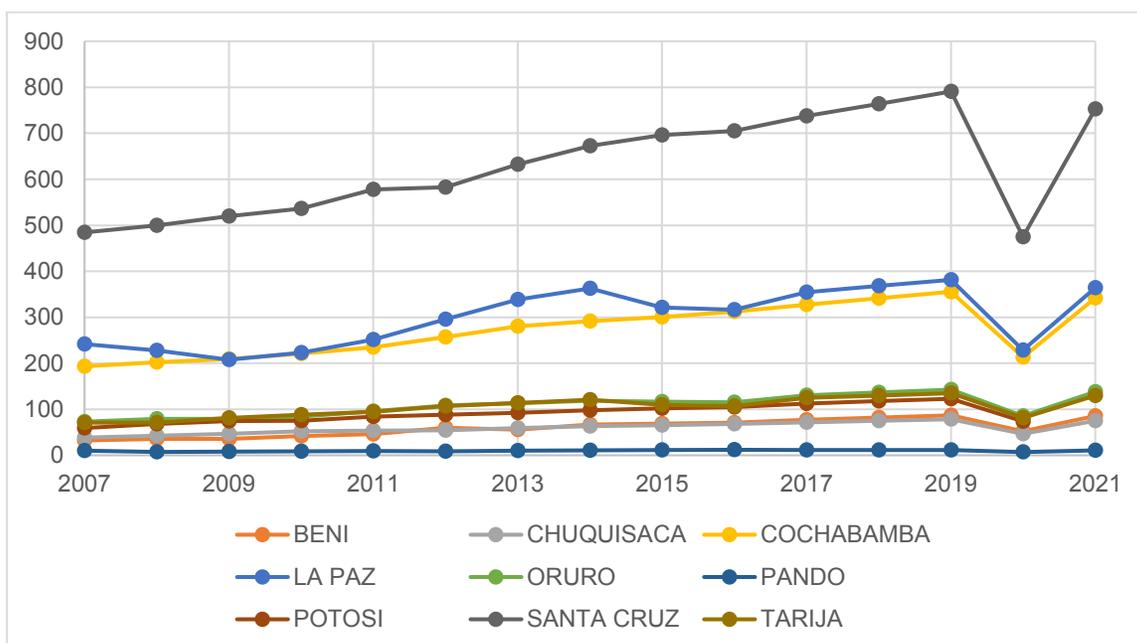
Como se determinó en análisis posteriores (ver Punto 6.1), el gas natural producido en Bolivia es la mejor opción como materia prima para el proceso. En ese entendido, los departamentos productores de gas natural en Bolivia son: Tarija, Cochabamba, Chuquisaca y Santa Cruz.

En lo transcurrido de este año, los mayores productores de gas natural en el país fueron los departamentos de Santa Cruz y Tarija con una producción de 16,31 MMm<sup>3</sup>/d y 23,89 MMm<sup>3</sup>/d respectivamente; siendo las regiones, por lejos, con mayor producción en Bolivia. (Hidrocarburos, 2021). Por lo tanto, ambos departamentos serían opciones muy atractivas para albergar el proyecto debido a la disposición inmediata de la materia prima, además de ofrecer facilidades en el transporte de dicha.

##### **4.2.2. Ubicación y Tamaño del Mercado Consumidor**

Para este aspecto planteado, es necesario conocer la demanda por regiones de los principales productos a los cuales el DME apunta suplantar de manera total o parcial, el diésel y el GLP. A continuación, en la Figura 25, se cual muestra la evolución de la demanda de diésel a través de los años en el territorio nacional:

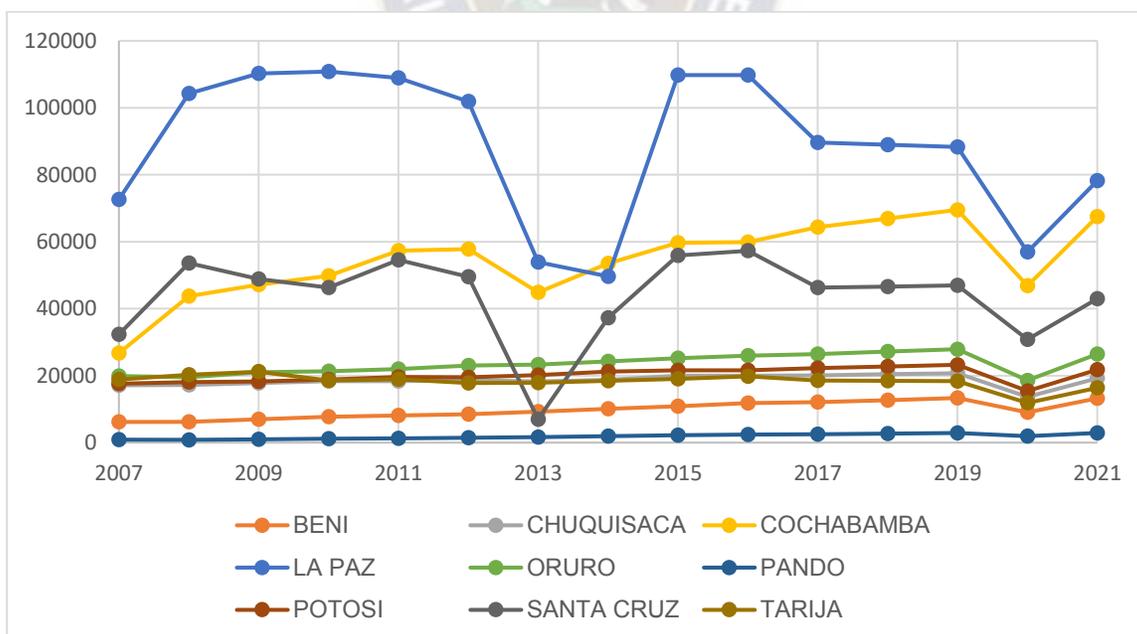
**Figura 25 Evolución de la Demanda Anual de Diésel por Dpto., 2007 – 2021<sup>15</sup>**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (ANH, 2021)

De la misma manera para el GLP, en la Figura 26 se muestra la evolución de la demanda a través de los años en el territorio nacional:

**Figura 26 Evolución de la Demanda Anual de GLP por Dpto., 2007 – 2021<sup>16</sup>**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (ANH, 2021)

<sup>15</sup> Medidos en m<sup>3</sup> / día (Metros cúbicos por día)

<sup>16</sup> Medidos en TPD (Tonelada métrica por día)

Como se puede observar en ambas figuras, Santa Cruz y La Paz son los departamentos que tienen una demanda más grande de diésel y GLP con 764,23 m<sup>3</sup>/d y 46.996 TPD respectivamente (ANH, 2021). Por otra parte, Tarija al ser un departamento más pequeño tiene una menor demanda y por ende un mercado más limitado.

#### 4.2.3. Disponibilidad de Zonas Industriales

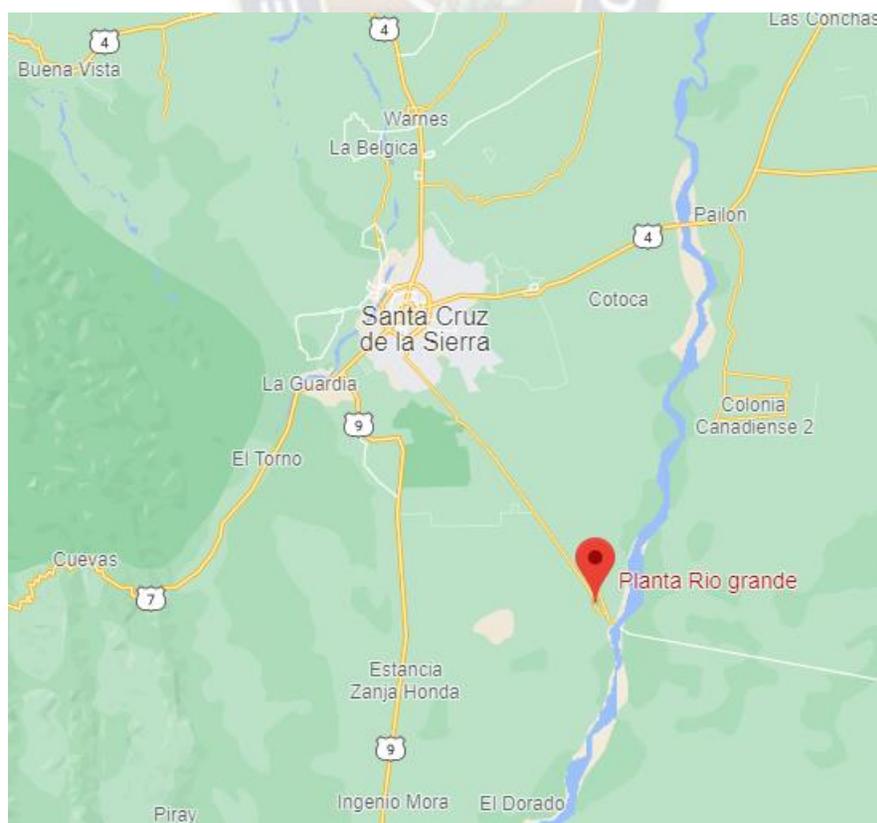
La Empresa Boliviana de Industrialización de Hidrocarburos (EBIH) considera como eje industrial al campo Rio Grande del Departamento de Santa Cruz, debido a que en esta región terminan los principales gasoductos y sobre todo se encuentran instaladas dos plantas separadoras de líquidos. De ambas plantas se pueden obtener combustibles líquidos y gas seco el cual puede ser utilizado para darle un valor agregado por medio de un proceso de transformación tal y como el que se ha planteado en este proyecto.

Además, gran parte de las empresas que brindan servicios petroleros como EQUIPETROL, SERVIPETROL, ROSVEL se encuentran en Santa Cruz. Y resulta bastante útil tenerlas cerca dado la pronta disposición cuando se requiera un servicio específico.

#### 4.2.4. Elección de Macrolocalización

Como se puede ver en la Figura 27:

**Figura 27 Macrolocalización del Proyecto**



Fuente: Google Maps

La región que se elegirá para localización a nivel macro será Santa Cruz para ser más preciso entre las provincias Andrés Babiñez y Cordillera; debido a que es la que más de adecúa a los aspectos previamente analizados.

#### **4.3. MICROLOCALIZACIÓN**

Para definir la microlocalización de forma efectiva, tomaremos como referencia la principal planta existente en la región, Río Grande. Esto se debe a la necesidad de construir un complejo petroquímico integrado en Bolivia, para optimizar al máximo la materia prima extraída de los pozos gasíferos alrededor del país. Además de diversificar los productos de valor agregado obtenidos de la misma (Álvarez Gantier, 2011). En este entendido se tienen dos opciones probables para la ubicación de la planta, la primera se puede observar en la Figura 28 y; la segunda en la Figura 29.

Concluyendo, indistintamente cual sea la opción escogida se tendrá un sistema integrado, con costes de transporte inicial prácticamente nulos a comparación de un pozo gasífero en cuestión en el mismo departamento. Además, de la optimización de la materia prima consiguiendo separar los licuables del gas natural por medio de los trenes de fraccionamiento presentes en la Planta de Separación de Líquidos de Río Grande; y tener separado el metano y el etano (gas seco) para así poder ser utilizado como materia prima para la planta propuesta.



Figura 28 Opción 1 – Microlocalización de la Planta



Fuente: Google Earth

Figura 29 Opción 2 – Microlocalización de la Planta



Fuente: Google Earth

## **CAPÍTULO 5**

### **TAMAÑO DEL PROYECTO**

#### **5.1. INTRODUCCIÓN**

El tamaño de un proyecto puede determinarse como su capacidad instalada, y se expresa en unidades de producción por año. También existen otros indicadores indirectos para medir el tamaño de un proyecto, como pueden ser, el valor de su inversión, la ocupación efectiva de mano de obra, o algún otro de sus efectos sobre la economía.

Determinar el tamaño de un proyecto es de fundamental importancia, debido a que va a influir directamente en el nivel de inversiones y costos del proyecto, así como en el nivel de ingresos por ventas; variables que influyen de manera directa en la viabilidad del proyecto. Dicha determinación respondió a un análisis interrelacionado de un sinnúmero de variables, a saber: demanda, disponibilidad de materias primas e insumos, competencia, localización, tecnología, capacidad financiera, capacidad de gestión, recursos humanos, plan estratégico comercial, entre otras.

A continuación, se realiza un estudio pormenorizado de la mayoría de ellas:

#### **5.2. FACTORES DETERMINANTES PARA EL TAMAÑO**

##### **5.2.1. Demanda**

Como se indicó previamente en capítulos previos, el DME puede utilizarse como sustituto del diésel y del GLP (o en mezcla). Dada la situación actual del país y en función al objetivo general del proyecto, se busca que el DME subsane la producción deficiente de diésel que se tiene en Bolivia, lo cual ocasiona gastos de importación con un notable crecimiento anual (ver Punto 3.4.3).

Entonces la proyección de las ventas realizadas previamente (ver Anexo C2) y la consiguiente demanda insatisfecha (ver Anexo C3) serán fundamentales para determinar el tamaño o capacidad necesaria.

##### **5.2.2. Disponibilidad de Materia Prima e Insumos**

Como se pudo ver en el capítulo previo (ver Punto 4.2.1), se requiere el uso de gas natural o gas seco debido a que el reactivo principal del proceso es el metano.

##### **5.2.3. Competencia**

Dentro de los competidores directos e indirectos del DME tenemos:

- ❖ **Diésel:** Es un competidor directo ya que puede ser reemplazado directamente por el DME para el uso en motores de combustión diésel.

- ❖ **GLP:** No es un competidor sino un producto complementario, ya que el DME debe ser mezclado en correctas proporciones con este para obtener los beneficios ambientales esperados.

#### **5.2.4. Tecnología**

La determinación de la tecnología a utilizar es un factor de suma importancia a la hora de definir el tamaño de planta puesto que ésta incide sobre los costos de inversión y de operación, y de forma implícita definir la viabilidad del proyecto en sí.

Posteriormente se verán las diversas tecnologías disponibles a la fecha, en el Capítulo 6, con todas las ventajas y desventajas que conllevan cada una de estas.

#### **5.3. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO**

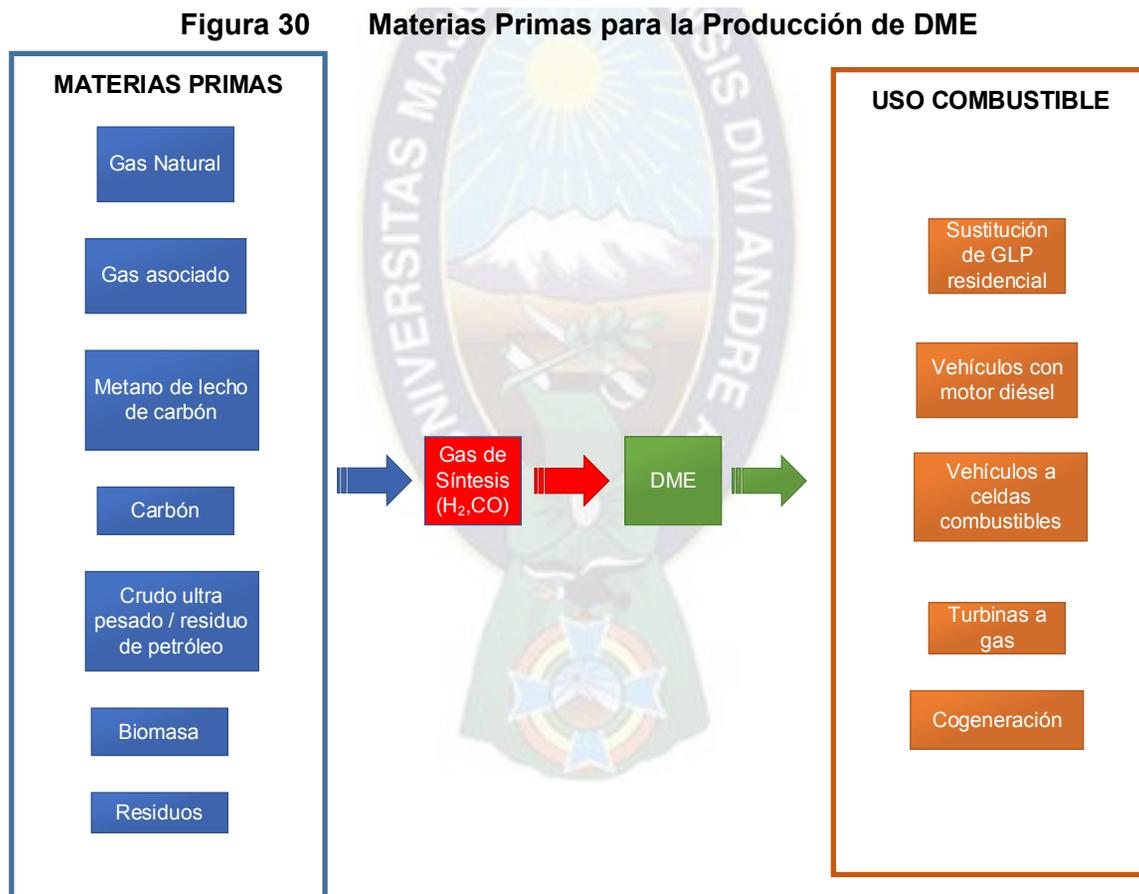
Dados los factores planteados y el correspondiente estudio de mercado (ver Capítulo 3), se puede concluir que la capacidad ideal para la planta es 5.000 TPD. Teniendo en cuenta, además, el crecimiento de la demanda del mercado interno como tal; siendo proyectado para el año venidero un requerimiento de 2.300 TPD (ver Anexo C2) obviamente sin tomar en cuenta detalles técnicos los cuales serán analizados posteriormente.

## CAPÍTULO 6 TECNOLOGÍA DEL PROCESO

La producción de DME de alta pureza se convirtió en uno de los temas más importantes de la industria mundial en los últimos años. La razón de la creciente demanda de DME es su potencial como combustible limpio para motores diésel debido a su mayor calidad de combustión, menor concentración de partículas y óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) en las emisiones, bajo ruido del motor, alto ahorro de combustible y alta eficiencia.

### 6.1. MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCIÓN DE DME

Es importante, antes de adentrarse en los métodos de obtención de DME, determinar las diversas materias primas que pueden existir. Tal y como se puede ver en la siguiente figura:



Fuente: (DME, 2007)

En este caso tenemos variadas fuentes de materia prima, las cuales encuentran un punto en común: la obtención del gas de síntesis; que como se sabe es una mezcla en diferentes proporciones de  $H_2$  y  $CO$ . Es decir que cada materia prima debe transformarse en gas de síntesis para su posterior tratamiento para obtener el producto deseado. Cabe recalcar, que

estos procesos citados y analizados son denominados procesos de tipo “Feed to X” donde se tiene una alimentación determinada para un producto buscado.

Como se puede observar en la Figura 30, son muchas fuentes de las cuales es posible obtener el gas de síntesis. Sin embargo, se considerará a las tres principales, en cuanto desarrollo e implementación de tecnología, para la obtención de DME; éstas son: gas natural, carbón y biomasa. A partir de los mencionados es posible utilizar procesos diversos como: el reformado con vapor, oxidación parcial o reformado autotérmico entre otros (DME, 2007).

### **6.1.1. Biomasa**

Algunos residuos agrícolas, como los tallos de maíz, astillas de madera y cáscara de arroz, son biomasa bien conocidas que pueden utilizarse como materia prima en la producción de DME. La principal desventaja del uso de biomasa podría señalarse como sus variaciones de forma y tamaño, esto conduce a algunas dificultades en las etapas de secado y pulverización. Además, el gas crudo de la biomasa contiene aproximadamente 10 ppm de azufre que podría causar deformaciones del catalizador. Sin embargo, la tecnología de la biomasa aún no está lo suficientemente desarrollada para adaptarse a la producción de DME, pero no se descarta su implementación a mediano o largo plazo (Bildea, 2015).

### **6.1.2. Carbón**

La producción de gas de síntesis a partir del carbón se realiza por un proceso llamado gasificación, el cual según la tecnología aplicada tendrá diferentes variaciones. Posteriormente el gas de síntesis se va a convertir a DME mediante reacciones catalíticas, se requiere una relación determinada de  $H_2$  y  $CO$  para lo cual se tiene la reacción de desplazamiento de agua – gas.

Como se pudo ver en otro acápite, el carbón es muy contaminante por lo que es de esperar que el gas de síntesis producido posea un contenido elevado de azufre y dióxido de carbono por lo que conseguir su eliminación es crucial para las regulaciones ambientales, para tal fin se utiliza una columna de absorción con un solvente adecuado. Después de la eliminación, el gas limpio se precalienta y se alimenta al reactor. Finalmente, la etapa de purificación se produce mediante destilación. Cabe recalcar que el carbón además de ser usado para la producción de gas de síntesis produce electricidad, siendo éste su mayor beneficio.

Las principales desventajas del uso de carbón son:

#### **❖ Las emisiones de dióxido de carbono**

El carbón es una materia prima rica en carbono y cuando se quema libera una gran cantidad

de dióxido de carbono. Si el dióxido de carbono no se captura o recicla, puede dañar seriamente la atmósfera, aumento del efecto invernadero y calentamiento global.

#### ❖ **La escasez de agua**

La industria del carbón es una amenaza para las regiones áridas que contienen recursos de carbón, ya que las industrias basadas en el carbón consumen mucha agua y requieren grandes cantidades de este elemento para la producción. Se estima que la producción de una tonelada de metanol a partir del carbón requiere aproximadamente 20 m<sup>3</sup> de agua dulce por lo cual, si la industria de DME se expande en esas regiones la escasez de agua sería una consecuencia inevitable.

#### ❖ **Los precios inestables del carbón**

Al ser un “commodity” sus precios son variables y también inestables.

### **6.1.3. Gas Natural**

La materia prima más común utilizada en todo el mundo para la producción de DME es el gas natural, entre las principales ventajas que proporciona se puede mencionar las siguientes: brinda una solución adecuada para la conservación del medio ambiente, es un suministro seguro de energía, sus procesos y tecnologías desarrollados tienen mucha rentabilidad en comparación con otras materias primas. Como se sabe, la composición de los gases naturales cambia según el lugar de donde es extraído; sin embargo, se puede generalizar que el gas natural contiene más del 85% de metano.

Es posible clasificar el gas natural según los grados API que pueda brindar, variando según los resultados que brinde éste el medio para la producción del gas de síntesis conjuntamente con el producto que se desea obtener determinado por la relación  $CO:H_2$ . Para un estudio de las características del gas natural en Bolivia ver Anexo E.

#### **6.1.3.1. Reformado de Metano con Vapor de Agua (SMR)**

El Reformado de Metano con Vapor de Agua (Steam Methane Reforming, SMR) es un proceso que se utiliza para la producción de gas de síntesis rico en hidrógeno (con una relación  $CO:H_2$  estimada de 1 a 3); en el cual, el gas natural se hace reaccionar con vapor de agua sobre un catalizador a base de níquel o aluminio para producir gas de síntesis en la proporción citada previamente.

Además de ser utilizado para procesos industriales, como la obtención de urea y amoníaco mediante el gas de síntesis; es el proceso más utilizado para la generación de hidrógeno. Esto se debe en gran parte a su rentabilidad para obtener un alto nivel de pureza en el hidrógeno producido, por otra parte, la adecuación de dicha función en el SMR se denomina PSA (Pressure Swing Adsorption) (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011).

### 6.1.3.2. Oxidación Parcial (POx)

Una alternativa para el Reformado de metano a vapor (SMR) es la Oxidación parcial (Partial Oxidation, POx); la cual consiste en agregar oxígeno a la alimentación y por lo tanto ganar el calor necesario por combustión interna. Esto significa que el vapor formado por la combustión se condensa en la corriente del proceso en lugar de dejarlo como vapor de agua en el gas de combustión del reformador encendido. Por tanto, se recupera mayor poder calorífico del combustible en la POx que en el SMR. Además, por sus características es recomendado su uso para procesos que requieran la relación  $CO:H_2$  de 1 a 2 respectivamente debido a que produce relaciones cercanas, aunque por efectos de reacciones en competencia tiende a reducirse a 1:1,6 – 1:1,9 siendo aplicables de igual manera (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011).

Este proceso puede llevarse a cabo sin utilizar un catalizador, con lo que se le denomina en específico Oxidación Parcial No Catalítica (POx); pero se ha encontrado que el uso de catalizadores a base de níquel y cobalto pueden llegar a mejorarlo y a reducir costos, a dicho proceso se le nombra Oxidación Parcial Catalítica (CPOx).

### 6.1.3.3. Reformado Autotérmico (ATR)

La tecnología de Reformado Autotérmico (Autothermal Reforming, ATR) fue pionera en SBA y BASF en la década de 1930, por Topsøe y SBA en la década de 1950, y más tarde Topsøe solo desarrolló la tecnología en un principio para plantas de amoníaco y más tarde para plantas de conversión de gas a líquido a gran escala. Hoy en día, el reformado autotérmico es una tecnología rentable para la obtención de gas de síntesis y una gran variedad de aplicaciones.

Éste une ligeramente la oxidación parcial (POx) y el reformado de vapor (SMR), por lo cual ambas reacciones se llevan a cabo en un mismo reactor. Produce gas de síntesis con una relación de  $H_2/CO$  aproximadamente de 2, que parece ser la óptima para la reacción Fischer- Tropsch y otros procesos tipo “Feed to X” como el MTP y el MTH (Methanol to Hydrocarbons) entre otros. El aire puede ser usado directamente en lugar de oxígeno puro y el resultado es un gas de síntesis disuelto con  $N_2$ , en este proceso se requieren reactores ligeramente más grandes que la oxidación parcial, pero se elimina la planta de separación para obtener oxígeno puro, de esta forma se reduce el costo del capital para la construcción de la planta. Sin embargo, es imperativo determinar los requerimientos del producto y las características de la materia prima para determinar si se requerirá oxígeno puro para un rendimiento más provechoso de la planta en cuestión (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011).

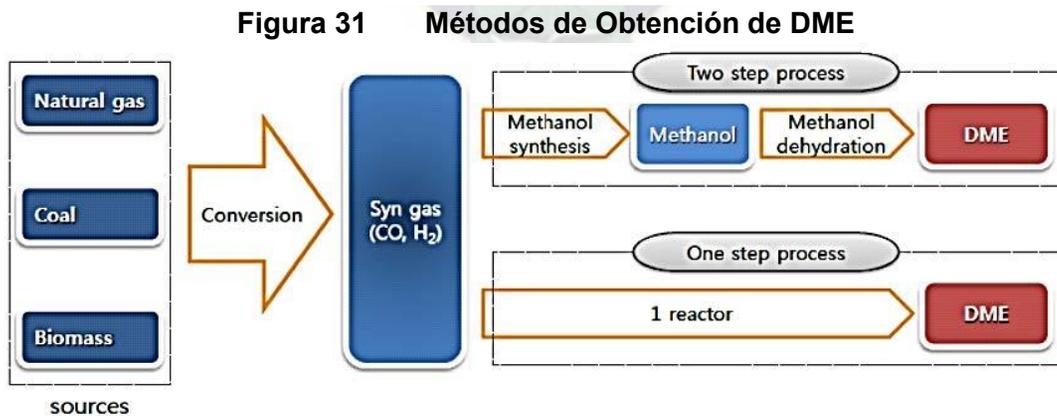
#### 6.1.3.4. Reformado Combinado

También llamado Reformado en dos pasos, es una combinación de dos tecnologías posee un reformador tubular (SMR) como un reformador primario y un reformador autotérmico (ATR) como reformador secundario usando como alimentación adicional oxígeno por características propias del reformado autotérmico. En este concepto, el reformador tubular funciona con unas condiciones de operación más leves, es decir, temperaturas de salida más bajas.

### 6.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE DME

Para la obtención de DME como producto principal, este debe ser producido en grandes cantidades y a un costo bajo, esto se puede conseguir mediante dos métodos principales de producción de DME: un método directo y un método indirecto. En una primera instancia, como se vio anteriormente, se debe producir el gas de síntesis mediante las diversas materias primas siendo el gas natural, el carbón y la biomasa las principales.

El método directo es también llamado como método de una etapa, debido a que el DME se obtiene directamente del gas de síntesis mediante una secuencia de reacciones catalizadas. Caso contrario es lo que sucede con el método indirecto, donde el gas de síntesis se convierte en metanol y posteriormente sucede una reacción de deshidratación del metanol por la cual se obtiene DME; realizando el método en dos etapas. Cabe recalcar, que el método indirecto es el más utilizado en la industria siendo que su implementación a gran escala desde hace años es una realidad en varios países alrededor del globo, debido a las ventajas que brinda éste aunado a un desarrollo constante de tecnología (Figura 31)



Fuente: (DME, 2007)

#### 6.2.1. Método Directo

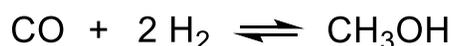
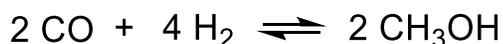
El método directo o también llamado como síntesis directa, es una ruta relativamente nueva, cuyo propósito principal es el de incrementar la conversión global de DME; lo cual implicaría

una mayor obtención de producto. Sin embargo, los dos grandes retos que presenta este método son:

- ❖ La remoción del calor de reacción del único reactor, debido a que tanto la cantidad de calor liberado como la velocidad de reacción son mucho mayores a los valores expuestos por la síntesis de metanol (método convencional); siendo este un proceso de naturaleza altamente exotérmica. Por este motivo también, la estabilidad del catalizador es reducida; lo cual conduce a su respectivo decremento en su actividad y selectividad
- ❖ La separación de impurezas del producto principal, debido a las múltiples reacciones producidas puede ser difícil tener un producto de estándares de calidad aceptable

Como el proceso ocurre en una sola etapa es lógico asumir que se necesitará solo un reactor; en su interior tanto el reformado del gas natural como la síntesis de DME ocurren simultáneamente en una competencia gracias a un catalizador bifuncional (DME, 2007). A continuación, se muestran las principales reacciones que se producen:

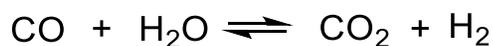
**Reacción de Hidrogenación del Monóxido de Carbono**



**Reacción de Hidrogenación del Dióxido de Carbono**



**Reacción WGS (Water Gas Shift)**



**Reacción de Deshidratación del Metanol**



Finalmente operando puede resumirse todo el proceso en dos **Reacciones Globales** derivadas de las reacciones anteriormente mencionadas:



A pesar de la menor pérdida de materia prima de hidrocarburos durante el proceso, la síntesis de DME directa tiene una complejidad alta; de hecho, como se mencionó previamente la purificación de DME mediante la eliminación de gas de síntesis y dióxido de

carbono sin reaccionar, son inconvenientes marcados de este proceso los cuales pueden llegar a ser incluso más difíciles de eliminar con la presencia de metanol en el flujo de productos. Justamente esta dificultad genera dudas sobre la viabilidad técnica de esta ruta. Desde un punto de vista comercial, este método aún no está totalmente desarrollado. Sin embargo, hay algunas empresas que afirman haber superado los problemas técnicos expuestos para poder implementar la producción de DME a gran escala a partir de gas de síntesis mediante el método directo; a través de diversas tecnologías propias.

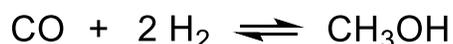
## 6.2.2. Método Indirecto

Debido a los inconvenientes antes mencionados del método directo en la producción a gran escala, se tiene al método indirecto como una opción más sustentable para ser aplicada en un uso a gran escala. Tal y como se indicó, el método cuenta con dos etapas o pasos principales consecutivos: la síntesis de metanol y la producción de DME; donde suceden diferentes reacciones.

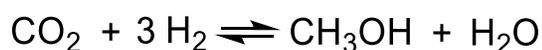
### 6.2.2.1. Síntesis de Metanol

En esta primera etapa, el gas de síntesis ingresa a un reactor o a un sistema de reactores en el cual se encargan con ayuda de un catalizador de producir el metanol junto con un contenido de agua y otras impurezas. Dentro del reactor o reactores se llevan a cabo las siguientes reacciones:

#### Reacción de Hidrogenación del Monóxido de Carbono



#### Reacción de Hidrogenación del Dióxido de Carbono



#### Reacción WGS (Water Gas Shift)



Como se puede observar todas las reacciones reversibles por lo que las condiciones de equilibrio y el sentido que adquiere cada reacción es muy importante para poder obtener rendimientos acordes, es aquí donde el principio de Le Chatelier cobra relevancia. También, como es de esperarse el gas de síntesis debe tener una relación  $\text{CO}:\text{H}_2$  de 1 a 2 tal y como se puede observar en la reacción principal (Bildea, 2015).

Sin embargo, es evidente que el gas de síntesis no reaccionará de manera ideal; es por esta razón que se recomienda purificar el metanol mediante columnas de destilación en diferentes condiciones de operación antes de proseguir a la siguiente etapa.

### 6.2.2.2. Producción de DME

La producción de DME a partir de metanol como materia prima se realiza mediante su deshidratación bajo el efecto de un catalizador ácido.

#### Reacción de Deshidratación del Metanol



La reacción puede llevarse a cabo tanto en un sistema de lecho fluido como en uno de lecho fijo, con sus respectivas diferencias puntuales. En el caso del reactor de lecho fluidizado, tiene una mayor transferencia de masa y calor; pero es más caro y complejo. Por otra parte, el reactor de lecho fijo es más sencillo en cuanto a diseño y operación, lo cual conlleva a un menor coste. De la misma manera que en la etapa previa, el reactor nos brinda una corriente de producto, la cual es una mezcla de DME y agua principalmente. Debido a esto, la mezcla debe ser enviada a una unidad de destilación para purificar el DME.

## 6.3. TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE DME MEDIANTE MÉTODO DIRECTO

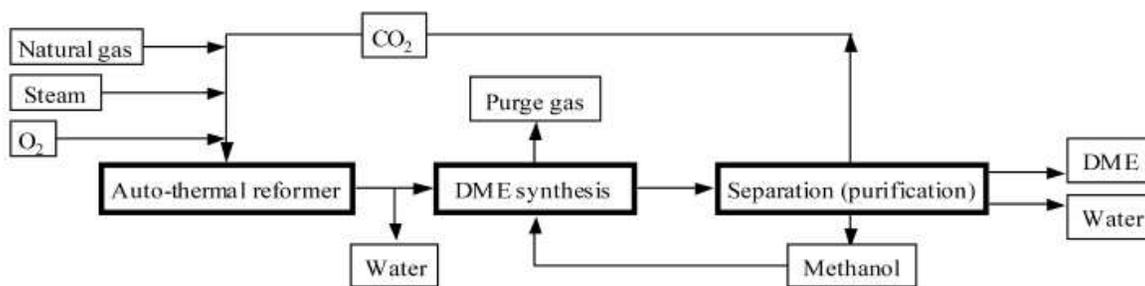
### 6.3.1. JFE Holdings Company

Una de las síntesis directas más destacables es el proceso JFE Holdings Company, realizado en la planta de la empresa de Ohno, Japón. La tecnología del reactor se probó durante un período de cinco años en una planta piloto de capacidad de 5 Toneladas por día (TPD) en Hokkaido, Japón. Dados los avances en 2002, luego se montó una planta de capacidad más amplia (100 TPD) en el mismo sitio.

Resultados de esos ensayos, se determinó el proceso el cual en una primera instancia utiliza como tecnología para la obtención del gas de síntesis al reformado autotérmico (ATR). Posteriormente, las reacciones tienen lugar en un reactor de lecho en suspensión (tipo "slurry") con un catalizador de síntesis desarrollado por el Grupo JFE el cual es activo y selectivo para las reacciones mostradas y con una relación de  $\text{CO}:\text{H}_2$  de 1 a 1 respectivamente.

El DME y los subproductos obtenidos (gas de síntesis, metanol y  $\text{CO}_2$ ) se enfrían y separan como líquidos, en esta separación el DME actúa como disolvente para remover el  $\text{CO}_2$  del gas de síntesis sin reaccionar, que se recicla al reactor (JFE Holdings Company, 2006). Finalmente, se reciclan el metanol y el  $\text{CO}_2$  obteniendo la optimización del proceso y el DME es purificado (Figura 32).

**Figura 32 Esquema del Proceso JFE de Síntesis Directa de DME**



Fuente: (JFE Holdings Company, 2006)

### 6.3.2. Air Products & Chemicals

Air Products & Chemicals ofrece un proceso análogo a la síntesis de metanol en fase líquida proceso, LPMeOH, para hacer DME directamente, y llamarlo proceso de DME en fase líquida (LPDME). Se diferencia del resto por utilizar un disolvente de lavado que comprende una mezcla de DME y metanol para la separación de DME y dióxido de carbono del gas de síntesis sin convertir en una columna de purificación, además posee mejoras adicionales en la purificación y el respectivo reciclaje de productos. (Patente nº US6458856 B1, 2002).

### 6.3.3. Haldor Topsøe

La empresa danesa Haldor Topsøe es una de la más conocedoras de tecnologías para procesos "Feed to X" a gran escala. En este caso, el proceso utiliza un reactor de lecho fijo para su conversión; sin embargo, las conversiones fueron muy bajas por lo que se detuvieron las pruebas dando más prioridad a las tecnologías de dos etapas o por el método indirecto. Pese a esto no abandono la idea, debido a que el año pasado 2020 firmó un convenio global con Air Products & Chemicals para la implementación colectiva de procesos directos a gran escala para amoníaco, metanol y DME (Haldor Topsøe, 2017).

### 6.3.4. Korean Gas Corporation (KOGAS)

En Korea, KOGAS ha estado desarrollando el proyecto DME utilizando una planta de demostración de 10 TPD desde 2005. En este proyecto participaron tres empresas y cuatro institutos de investigación. En mayo de 2008, se puso en marcha la planta y se finalizó con éxito la operación durante 9 meses. Dicha empresa ha desarrollado un proceso en el que el gas de síntesis se produce a partir de gas natural en un reformador autotérmico (ATR) y luego es convertido a DME en un reactor de lecho fijo, donde posteriormente pasa la corriente a un enfriamiento criogénico. Finalmente, el producto pasa por un tren de columnas de purificación que se encargan de separar los productos respectivos. (KOGAS, 2018).

**Tabla 12 Comparación de Tecnologías de Producción de DME por el Método Directo**

Proceso	Materias Primas	Condiciones Operación		Tipo de Reactor	Conversión (%)	Relación $H_2/CO$
		Temperatura (°C)	Presión (MPa)			
JFE	Carbón y gas natural	240 – 280	5 – 6	Fase en suspensión (slurry)	55 – 60	1
Air Products & Chemicals	Carbón	250 – 280	5 – 10	Fase en suspensión (slurry)	33	0,7
Haldor Topsøe	Gas natural	210 – 290	7 – 8	Lecho Fijo	18	2
KOGAS	Gas natural	200 – 300	5 – 6	Lecho Fijo	20	1 – 1,2

Fuente: (DME, 2007)

#### 6.4. TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE DME MEDIANTE MÉTODO INDIRECTO

La complejidad del proceso indirecto podría considerarse una desventaja dado que requiere más equipos y flujos, lo cual implica un mayor costo para el proceso. Sin embargo, el método indirecto permite una mayor flexibilidad en el proceso ya que ocurre en diferentes etapas y reactores por lo que cualquier anomalía en el suministro de materia prima o en alguna de las unidades del proceso podría compensarse fácilmente.

Además, los catalizadores pueden ser diferentes en los reactores por lo cual tienen costes aceptables y no influyen en otras reacciones. En caso del método directo, todas las reacciones ocurren en el mismo recipiente con un catalizador bifuncional, entonces cualquier problema de actividad o alteración en dicho reactor puede arruinar el proceso. Como un ejemplo puntual de esto se puede mencionar a las altas temperaturas debido a la naturaleza altamente exotérmica las cuales afectan significativamente la actividad del catalizador.

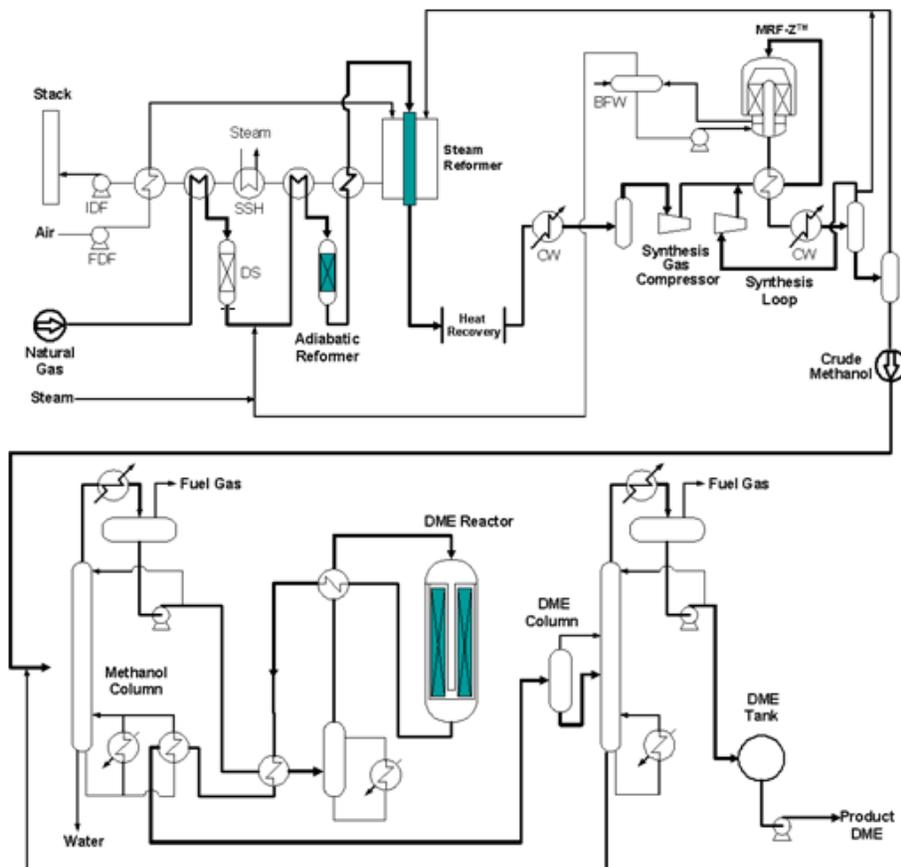
Durante el transcurso de los años, el desarrollo de nuevas tecnologías enfocadas en el método indirecto ha llevado a mejorar la eficiencia del proceso mediante la optimización (a través de la eliminación efectiva del calor de reacción) también se ha conseguido ampliar las capacidades del proceso de manera considerable. Entre las diversas empresas

licenciantes de dicho método se encuentran: Uhde, Toyo Engineering Corporation (TEC), Mitsubishi Gas Chemical Company (MGC), Haldor Topsøe y Lurgi – Air Liquide; siendo las dos últimas las más desarrolladas tanto en tecnología como en aplicabilidad de la misma puesto que fueron añadidas en plantas a gran escala en diversas partes alrededor del planeta con resultados sumamente alentadores.

#### 6.4.1. Toyo Engineering Corporation (TEC)

Toyo Engineering Corporation (TEC) desarrolló un proceso de dos etapas para la producción de DME (Figura 33).

**Figura 33 Diagrama del Proceso TEC para la Obtención de DME**



Fuente: (TEC, 2021)

En la primera etapa el metanol se produce a partir del gas de síntesis, obtenido previamente por reformado combinado, posteriormente se elimina el agua del producto resultante del reactor patentado. En la segunda etapa, el metanol purificado pasa a otro reactor donde se produce la reacción de deshidratación del metanol; el producto que sale del reactor se purifica con la ayuda de columnas de destilación donde se obtienen el producto final, el

DME. Entre las ventajas del proceso se puede señalar la producción flexible de metanol y DME en variadas proporciones según requerimientos del mercado, esto se encuentra ligado directamente al reactor, a sus condiciones de operación y a la cantidad de calor de reacción eliminado. El reactor de lecho fijo patentado por TEC llamado MRF-Z® tiene características específicas para un enfriamiento indirecto multietapa y además permite construir la unidad con una capacidad de 6.000 TPD. Esta tecnología ha llegado a implementar una planta de DME de gran capacidad (3.500 TPD).

Actualmente, TEC tiene bastante experiencia en la implementación de plantas de DME. Por ejemplo, construyó la planta de DME en Luzhou China con una capacidad de 110.000 toneladas producidas por año (TPA) siendo uno de los precursores de la incursión del DME en el mercado de combustibles en China, en lo que se denominó JumboDME (TEC, 2021).

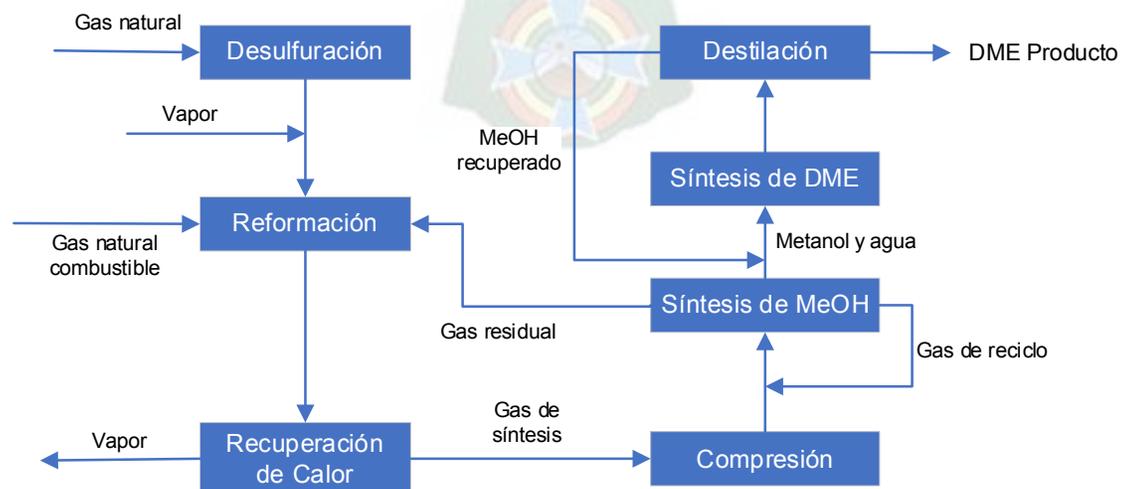
#### 6.4.2. Mitsubishi Gas Chemical Company (MGC)

MGC desarrolló un proceso el cual está compuesto de tres secciones: producción de gas de síntesis, síntesis de metanol y producción de DME y la destilación. En la primera sección, el gas natural es mezclado con vapor suministrado al reformador, producto de dicha reacción tenemos gas de síntesis (Figura 34).

Posteriormente, en la sección de síntesis de metanol, el gas de síntesis es llevado a un compresor donde incrementa su presión, luego es introducido en el reactor encargado de realizar la síntesis de metanol. El metanol producido es condensado y separado de la fase gaseosa con la ayuda de columnas de destilación (Mitsubishi Gas Chemical Co., 2008).

Finalmente, en la sección de producción de DME, el metanol en estado gaseoso es introducido al reactor de lecho fijo, donde sucede la reacción de deshidratación del metanol.

**Figura 34 Diagrama de Bloques del Proceso MGC para la Obtención de DME**



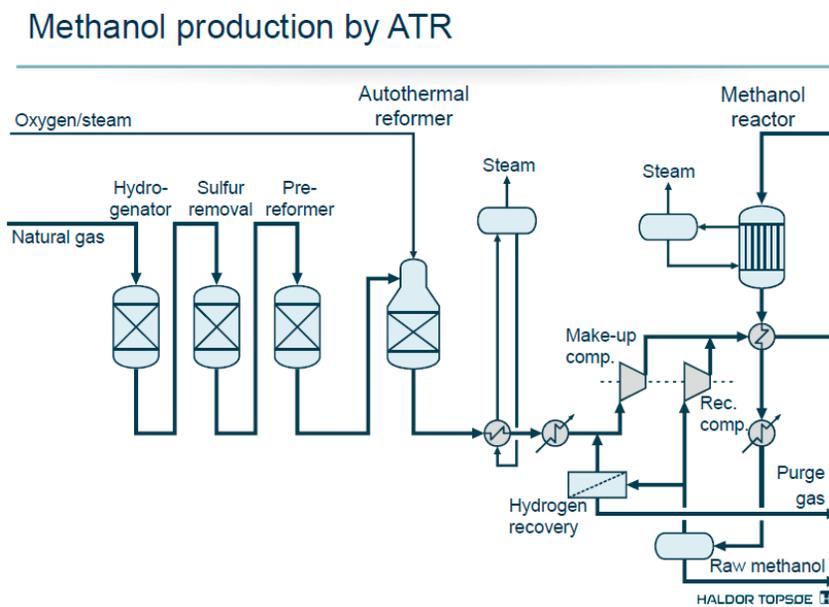
Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Mitsubishi Gas Chemical Co., 2008)

Como se puede observar, en la Figura 34, el DME producido es purificado, esto se conseguirá mediante columnas de destilación. Además, el metanol no convertido a DME es reutilizado, volviendo al reactor como una corriente de reciclo.

### 6.4.3. Haldor Topsøe

El proceso Haldor Topsøe (Figura 35) está diseñado para operar a baja presión y se utiliza para producir metanol a partir de diversas corrientes de alimentación (materia prima) siendo el gas natural y el carbón las más comunes, siendo el gas natural la seleccionada para describir el proceso.

**Figura 35 Diagrama del Proceso Haldor Topsøe para la Obtención de Metanol**



Fuente: (Haldor Topsøe, 2017)

En una primera instancia, el gas natural se adecúa para el proceso principalmente eliminando el contenido de azufre hasta el punto de tener menos de 0,05 ppm de éste y de esta forma evitar el envenenamiento de los catalizadores a utilizar. Posteriormente se lleva a cabo la producción de gas de síntesis la cual puede ser mediante un reformado combinado o con un reformado autotérmico (ATR) patentado por dicha empresa denominado Syncor®, en el caso del mencionado opera a una temperatura entre 1000 – 1050°C y una presión entre 13 – 40  $\frac{kg}{cm^2}$ . El gas de síntesis producido se caracteriza por tener una relación estequiométrica  $H_2/CO$  de 2 y además un bajo contenido de gas inerte. Este enfoque hacia la producción de gas de síntesis asegura hasta un 10% menos de costos de inversión en comparación con un esquema de reforma convencional, incluso considerando una planta de oxígeno (Haldor Topsøe, 2017).

La síntesis de metanol se consigue mediante tres reactores adiabáticos con intercambiadores de calor entre las etapas catalíticas donde el calor liberado del reactor es recuperado y reutilizado para calentar el agua de saturación. Además, la corriente de salida del Reactor ATR se enfría y el calor se transfiere precalentando la alimentación al primer reactor. Cabe recalcar que este esquema se puede aplicar tanto en plantas de metanol pequeñas como grandes (hasta 10.000 TPD), con procesos que requieren un consumo total de energía de aproximadamente 7 Gcal por cada tonelada de metanol producido, incluido el oxígeno producción.

Para la obtención de DME, el metanol es purificado y posteriormente es conducido a un reactor de lecho fijo adiabático al cual ingresa a una temperatura entre 290 – 300°C; en éste sucede la reacción de deshidratación del metanol por lo cual tendremos como productos principales: metanol, agua y DME. Esta mezcla ingresa a una sección de purificación la cual se lleva a cabo en tres columnas de destilación las cuales tienen distintas condiciones de operación. Actualmente, Haldor Topsøe ha sido seleccionado para suministrar tecnología DME para dos plantas en China.

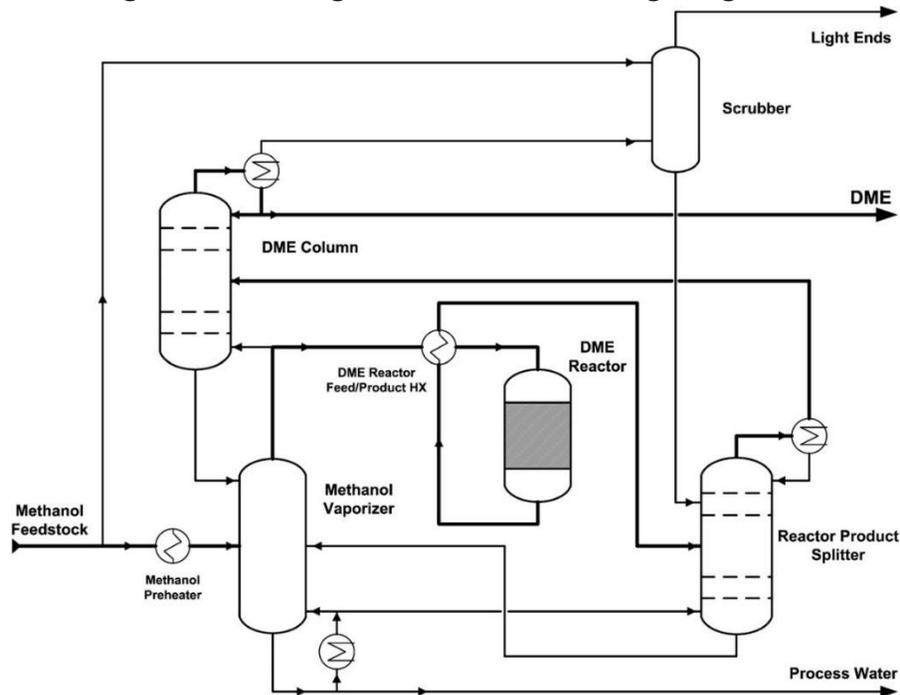
#### **6.4.4. Lurgi – Air Liquide**

Empresas como ICI (ahora Johnson and Matthey) y Lurgi (parte de Air Liquide) son las que más tiempo estuvieron desarrollando tecnología para la obtención de metanol, siendo esta en estos últimos tiempos Lurgi la pionera en la implementación de plantas de metanol a gran escala (a nivel comercial) con el proceso denominado Lurgi MegaMethanol. Dicho proceso permite convertir gas natural a metanol en grandes cantidades, con una elevada eficiencia energética y por ende a bajos costos, además de ser bastante flexible en función a las características de la materia prima utilizada y los productos deseados; un ejemplo concreto es el proceso MTP el cual utiliza dicha tecnología. Es por esta razón que Lurgi, se basó en su proceso MegaMethanol para la obtención de DME, en lo que se denomina proceso Lurgi MegaDME; añadiendo un reactor de lecho fijo adiabático capaz de realizar la reacción de deshidratación de metanol y una sección de destilación para separar el DME y optimizar el proceso mediante la recirculación.

El proceso Lurgi MegaDME (ver Figura 36) puede operar usando como materia prima el metanol producto del sistema de reactores o metanol puro de preferencia grado AA (es decir, metanol después de la destilación donde se purificó); esto debido a que puede tolerar una cantidad considerable de agua en la alimentación y en la recirculación dado el uso de una Columna de vaporización de metanol en la que sucede la vaporización del metanol y la correspondiente separación de agua en combinación. Sin embargo, en caso de que se

tuviese metanol puro sería más adecuado utilizar simplemente un intercambiador de calor debido a que el contenido de agua al ingreso es menor; logrando así importantes ahorros en coste de inversión y consumo de energía.

**Figura 36 Diagrama del Proceso Lurgi MegaDME**



Fuente: (Lurgi, 2012)

La nueva combinación mencionada anteriormente de integración de calor, purificación simplificada y optimización para marcas a gran escala el proceso Lurgi MegaDME tan único y abre el camino para DME producción en una escala de mil toneladas por día.

A continuación, para explicar el proceso de una manera más clara, el proceso de obtención de DME se dividirá en dos secciones: una que incluya a la tecnología MegaMethanol y la otra la respectiva tecnología anexa MegaDME.

#### 6.4.4.1. Lurgi MegaMethanol

La primera unidad es la producción de gas de síntesis; puede dividirse a su vez en dos etapas: una etapa de prereformado, en la cual el gas natural ingresa en una columna de adsorción encargada de eliminar el contenido en exceso de azufre que pudiese tener la corriente (desulfurado). Posteriormente este gas tratado reacciona con vapor y oxígeno siendo el reformado combinado y el reformado autotérmico las tecnologías más utilizadas, el metano presente completa su conversión logrando la mezcla de gas de síntesis final con temperaturas entre 900 – 1200°C y presiones entre 30 – 70 bar.

La siguiente unidad es la de síntesis de metanol, ésta tiene lugar bajo condiciones cuasi-isotérmicas en el sistema de reactores patentados por Lurgi, dos reactores tubulares de lecho fijo con una conversión por paso entre 70 al 80 %. Dicho sistema es alimentado por la mezcla de la corriente de gas de síntesis producido en unidad previa y el gas reciclado del circuito de síntesis. La corriente de salida es enfriada a 40 °C para separar el metanol y el agua del proceso sin reaccionar en un separador bifásico; para tener metanol puro se hace uso de una sección encargada de la destilación. La optimización del proceso asegura un consumo de energía de aproximadamente 7,1 – 7,2 Gcal por cada tonelada de metanol producido en una planta capaz de producir hasta 10.000 TPA (Lurgi, 2006).

#### **6.4.4.2. Lurgi MegaDME**

Lurgi favorece el concepto de generar DME por la deshidratación de metanol. Si se agrega una unidad DME a la planta MegaMethanol, tal y como la que se muestra en la Figura 19. Como se indicó previamente, el Reactor DME puede alimentarse tanto de metanol puro como de metanol con un contenido de hasta 20% en peso de agua, el cual es producido por el separador bifásico. La corriente de alimentación ingresa al Reactor DME, donde se produce la reacción de deshidratación de metanol; los productos principales serán con DME y agua, aunque también habrá pequeñas cantidades de compuestos ligeros como metano, óxidos de carbono e hidrógeno. El producto de la reacción de deshidratación se envía una sección de destilación donde se obtendrán los cortes finales, por un lado, DME cuyo grado de pureza dependerá del requerimiento de mercado y el uso que se le dará al producto. Cabe recalcar, que el metanol es reciclado al Reactor DME para minimizar las pérdidas de éste y optimizar el proceso.

El costo de inversión para una planta MegaDME a base de gas natural está menos del 10% por encima del costo correspondiente para una planta MegaMethanol comparado con procesos convencionales de obtención DME, el proceso MegaDME logra costos de producción de DME basado en el consumo de energía en un promedio de 10 a 15% menos (Air Liquide & Lurgi, 2020).

### **6.5. SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA ADECUADA**

En función a puntos establecidos a lo largo del capítulo, se procederá a seleccionar aspectos cruciales para el diseño de la planta para la obtención de DME.

#### **6.5.1. Selección de la Materia Prima**

De todas las opciones planteadas, la más asequible para nuestro país es el gas natural, debido a que Bolivia es un país gasífero con reservas que bordean los 8,95 TCF (trillones de pies cúbicos) según la última certificación realizada el primer trimestre del año en curso

(Viceministerio de Comunicación Bolivia, 2021) . Por otra parte, en el Capítulo 4 se vio conveniente optimizar el proceso por lo cual, si la producción de gas seco satisface el requerimiento de la planta sería una opción muy interesante.

### **6.5.2. Selección del Método de Obtención**

El desarrollo de tecnología y de determinados métodos en el transcurso de los años, es de mucha ayuda para:

- ❖ Optimizar una tecnología, con el incremento implícito del rendimiento en la planta por mejoras en: la capacidad de la planta, el diseño de los reactores, la configuración de la planta y otros.
- ❖ Reducción de costos de inversión, de operación y de producción: aspectos que van de la mano con el punto anterior porque al tener una tecnología más desarrollada es posible reducir ciertos costos. Como un ejemplo tenemos el consumo energético si la planta consume menos energía que una tecnología convencional u otra no desarrollada a plenitud, es evidente que conlleva menos gasto. Lo propio sucedería si un catalizador tiene un tiempo de vida más prolongado o promueve una mayor formación de productos requeridos con respecto a otro convencional, al final mayor obtención de producto representa mayor rédito económico.

Por esta razón, resulta bastante lógico seleccionar el método de obtención que se encuentre más desarrollado; este es el método indirecto. Dado que todas las secciones tuvieron años desarrollándose, mencionando como ejemplos a las siguientes plantas comerciales: la Planta Oryx de GTL en Qatar (Haldor Topsøe), la Planta Methanex Punta Arenas en Chile (Lurgi) y la Planta Lutianhua en China (TEC), entre otras.

### **6.5.3. Selección de la Tecnología**

Como la materia prima es el gas natural, lo primero que se debe hacer es escoger una forma de obtención de los mencionados en el punto 6.1.3. Dado que nuestros hidrocarburos son ligeros, lo más conveniente para optimizar el proceso sería la utilización del reformado autotérmico (ATR) debido a que permite una optimización de costos de operación y de espacio en la distribución de la planta, además que la relación brindada  $CO:H_2$  es ideal para la posterior obtención de metanol pese a que esto implique la adecuación de una unidad de separación de aire.

Además de este punto, se analizaron muchos más aspectos, los cuales para facilitar el análisis se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 13 Tabla Comparativa de Tecnologías para Obtención de DME<sup>17</sup>**

<b>Tecnología</b>	<b>Empresa Dueña</b>	<b>Gas de Síntesis</b>	<b>ASU</b>	<b>Método</b>	<b>Capacidad Máxima (TPD)</b>	<b>Costo Estimado (MM\$us)</b>
Direct Synthesis Tech.	JFE Holdings Co.	ATR	Sí	Directo	100	Piloto, No Aplica
Direct Synthesis Tech.	Haldor Topsøe	ATR / Combinado	Sí	Directo	3.500	750
DME Direct Synthesis	KOGAS	Combinado	No	Directo	3.000	730
DME Process Liquid Phase	Air Products & Chemicals	SMR	No	Directo	1.500	No disponible
DME Two Step Tech.	MGC	SMR	No	Indirecto	3.500	1.000
JumboDME	TEC	ATR	No	Indirecto	3.500	300
MegaMethanol – MegaDME	Lurgi	ATR / Combinado	Sí	Indirecto	5.000	430
Syncor DME	Haldor Topsøe	ATR / Combinado	Sí	Indirecto	5.000	600

Fuente: Elaboración con Base en Datos Adquiridos

Por otra parte, el método de obtención por el desarrollo y la tecnología madura disponible es el método indirecto (ver Punto 6.5.2). En este entendido, la tecnología de Lurgi MegaMethanol se encuentra más desarrollada que las demás debido a la exitosa puesta en marcha en estos años de más de 10 plantas a nivel comercial (a gran escala); llevando a la empresa a buscar formas de que las plantas puedan producir más y ser más eficientes. Esto se consiguió gracias a la tecnología Lurgi GigaMethanol que permitió incrementar la capacidad máxima del proceso MegaMethanol en casi un 35%, permitiendo alcanzar

<sup>17</sup> Los valores de los costos estimados son propuestos por cada empresa, mediante información recolectada

capacidades de hasta 10.000 TPD (Air Liquide, 2021). Además, Lurgi pertenece a Air Liquide, la cual posee tecnología propia para la separación de aire de manera criogénica entonces dado que son tecnologías mutuamente amigables, esto se ve reflejado en un costo total bastante competitivo con respecto al ofrecido por el resto del mercado.

Esto se puede verificar con Haldor Topsøe que también posee tecnología patentada; empero según datos brindados por la misma empresa la implementación de una planta de obtención de DME con las especificaciones planteadas costaría alrededor de 600 MM\$us. (Haldor Topsøe, 2017). Sin embargo, resulta significativa la diferencia si lo llegamos a comparar con el costo brindado por Lurgi – Air Liquide de aproximadamente 430 MM\$us (Lurgi, 2012).

Finalmente, según el análisis realizado en función a los datos recolectados en la Tabla 13, la planta será diseñada para el uso de gas natural como materia prima, aplicando el método indirecto introducido por las tecnologías Lurgi MegaMethanol y Lurgi MegaDME respectivamente; siendo el reformado autotérmico (ATR) el proceso para la obtención de gas de síntesis.

# CAPÍTULO 7

## INGENIERÍA DEL PROCESO

### 7.1. INTRODUCCIÓN

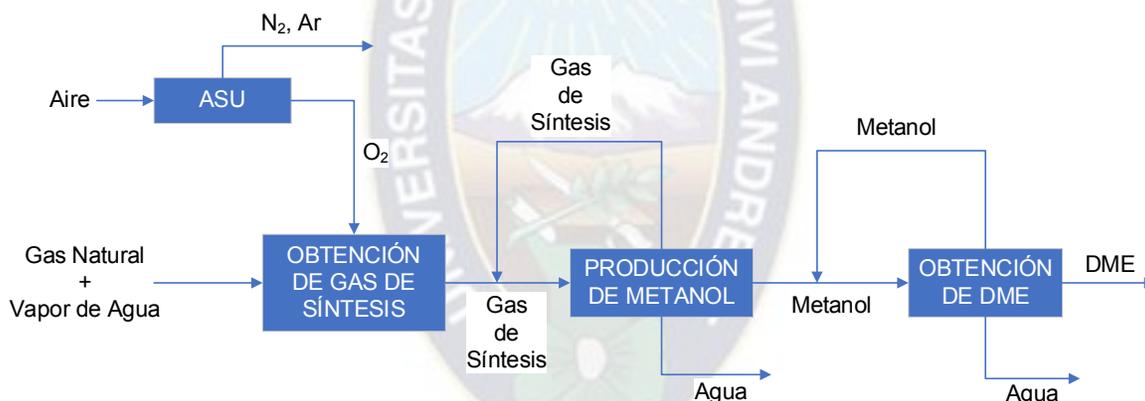
Como se definieron detalles importantes en el capítulo anterior, ahora queda hacer el diseño de la planta; para lo cual se tomará en cuenta la Ingeniería conceptual y básica del proyecto en cuestión.

En este entendido, la planta en cuestión se dividirá en 4 unidades principales:

- ❖ Unidad de Separación de Aire (ASU)
- ❖ Unidad de Obtención de Gas de Síntesis
- ❖ Unidad de Producción de Metanol
- ❖ Unidad de Obtención de DME

Tal y como se puede observar en la Figura 20:

**Figura 37 Diagrama de Bloques Planta de DME propuesta**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### 7.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Para la descripción adecuada del proceso, hacemos uso del diagrama de la PFD realizado en función a la tecnología escogida, mostrado en la **Figura 38** y la **Figura 39** respectivamente. La corriente de entrada principal, ya sea gas natural o gas seco como tal **(1)**, ingresa a un Horno Calentador (**H – 1**) incrementando la temperatura a **500°C** (ver Anexo E1), luego la corriente **(2)** ingresa al Reactor ATR (**R – 1**). Por otra parte, la Unidad de Separación de Aire (ASU) separó el aire ingresado a dicha unidad, siendo la corriente de oxígeno puro **(3)** la más importante; debido a que ingresa conjuntamente a la corriente **(2)** al Reactor ATR. En dicho reactor, según condiciones propias de la tecnología, se lleva a cabo las reacciones respectivas (ver Anexo E2); luego la corriente resultante **(4)**, por lo perjudicial del agua para la vida útil de los equipos y el proceso en cuestión, debe pasar por

un Separador Bifásico (**S – 1**). Del dispositivo, se tiene la corriente eliminada de agua (**6**) y la corriente (**5**), la cual irá a una Torre de Adsorción (**TM – 1**) encargada de eliminar inertes e impurezas mediante las corrientes (**7**) y (**10**) respectivamente. La corriente (**7**) se bifurca en dos corrientes: una de purga (**8**), y otra que volverá a ingresar al sistema mediante una recirculación (**9**) (ver Anexo E3).

La corriente de gas de síntesis (**10**) ingresa a un compresor (**C – 2**) (Tabla 105) para lograr incrementar la presión de la corriente (**11**) a **75 bar**, posteriormente dicha corriente ingresa a un calentador (**RB – 1**) (Tabla 105) hasta los **250°C** en la corriente (**12**). Cabe recalcar que ambos dispositivos son utilizados con el propósito de adecuar la corriente (**10**) para la siguiente unidad.

La mezcla de gas de síntesis, corriente (**13**), se encuentra formado por la corriente reciclo (**22**) y la alimentación fresca proveniente de la Unidad de Obtención de Gas de Síntesis (**12**). Dicha corriente pasa a ingresar al sistema de reactores el cual recibe el nombre de Lurgi's Combined Converter (LCC); este cuenta con dos reactores, los cuales operan de manera simultánea, pero bajo diseños diferentes.

La corriente (**13**) ingresa primeramente al Reactor GCR (**R – 3**), el cual actúa como precalentador (**>200°C**), e ingresa al Reactor WCR (**R – 2**) con una temperatura entre **220 – 280°C** y la presión entre **20 – 120 bar**, preferentemente se encuentra en el rango **40 – 100 bar**. En dicho reactor existe un arreglo del catalizador el cual es colocado en tubos dentro del reactor. Estos reactores utilizan el método de enfriamiento rápido o “Quench” el cual sirve para controlar la temperatura de los lechos catalíticos debido a que las reacciones más relevantes llevadas a cabo son altamente exotérmicas; las cuales dependiendo de la condición del catalizador brinda porcentajes del **35 – 80%<sub>p-p</sub>** de los óxidos de carbono ( $CO$  y  $CO_2$ ) presentes en la alimentación al reactor (**14**) son convertidos.

En el caso del Reactor WCR (**R – 2**) se utiliza como refrigerante agua en ebullición bajo una presión elevada, éste ingresa al reactor con una temperatura que oscila entre los **100 – 120°C** y sale vapor sobrecalentado con temperaturas similares a las de entrada al Sistema de Reactores (**240 – 280°C**) por parte de la corriente de mezcla de la cual ya se habló en un inicio (**13**).

El producto del Reactor WCR (**R – 2**), corriente (**15**), sale y es una mezcla la cual consiste principalmente de gas de síntesis y metanol; esta corriente tiene un contenido de **4 – 10%<sub>v</sub>**, aunque preferentemente el rango ideal sería **5 – 8 %<sub>v-v</sub>**. El producto (**15**) ingresa al Reactor GCR (**R – 3**) donde existe un intercambio de calor con la corriente por la que pasa el gas de síntesis de alimentación al sistema, por condiciones de diseño la corriente de reciclo (**22**)

debe tener una temperatura más baja **80 – 130°C**, esta corriente es usada como refrigerante para el punto de mezcla. La alimentación **(15)** del Reactor GCR **(R – 3)** fluye a su vez fluye en la misma dirección que la corriente de entrada **(13)** al Sistema de Reactores. Por otra parte, la corriente de salida **(16)** del Reactor GCR **(R – 3)** tiene un porcentaje de por lo menos **11%<sub>p-p</sub>** de metanol. **(US Patente nº 8629191B2, 2009)**. También se realizó el análisis completo de dicho sistema (ver Anexo F2).

La corriente que sale del Sistema LCC **(16)** ingresa a un condensador **(CN – 2)** donde la corriente resultante **(17)** debe salir a una presión de **30 bar** y una temperatura de **40°C**, con el fin de adecuar el producto para una efectiva separación posterior en el Separador Bifásico **(S – 2)**. De la operación marcada se tienen dos corrientes resultantes: la corriente de tope **(19)** y la corriente de Metanol Crudo **(18)** en el fondo. Por cuestión de optimización la corriente se bifurca en una corriente de purga **(20)** y otra corriente **(21)**, la cual ingresa a un compresor **(C – 3)**; donde sale una corriente de reciclo **(22)** a **75 bar** y **120°C** (ver Anexo F1).

La corriente de Metanol Crudo **(18)** tiene un contenido de agua de hasta **20%<sub>p-p</sub>**, motivo por el cual es necesario purificar el producto; para tal fin se hace uso de un Sistema de Columnas de Destilación el cual consta de dos columnas. La primera Columna de Destilación **(CD – 2)** se encarga de separar los componentes ligeros, corriente **(23)**, en el fondo se tiene la corriente **(24)**; dicha corriente alimenta a la siguiente columna. La segunda Columna de Destilación **(CD – 3)** se encarga de separar el Metanol Puro (destilado), corriente **(26)**, y por el fondo la corriente de agua **(25)** (ver Anexo F3).

La corriente de Metanol Puro (Grado AA) **(26)** obtenida en la anterior unidad, se presuriza a una presión menor a 2 bar (**1,6 bar**) gracias a una bomba **(BC – 1)**, corriente **(27)**. Dicha corriente se mezcla con la corriente de reciclo **(35)** proveniente de la Columna de Destilación de Metanol. Dicha mezcla **(28)** ingresa a un Intercambiador de Calor DME **(IC – 2)** porque según la patente registrada del proceso **US20120220804A1**, la alimentación al reactor debe ingresar con una temperatura entre **280 – 400°C** y una presión entre **1 – 20 bar**. La corriente de entrada **(29)** ingresa al Reactor DME **(R – 4)** con una temperatura de **300°C** y una presión de **16 bar**, valores asumidos para cumplir las condiciones del proceso específico.

El reactor utilizado **(R – 4)** es de lecho fijo con un catalizador ácido que coadyuva a la formación de los productos deseados. Debido a que la reacción de deshidratación planteada es exotérmica, se requiere de un control exhaustivo de la temperatura para evitar la desactivación del catalizador y preservar los equipos que forman parte de la unidad de la

mejor forma posible; dicho control será posible mediante el método “Quench”. **(US Patente nº 20120220804A1, 2010)**.

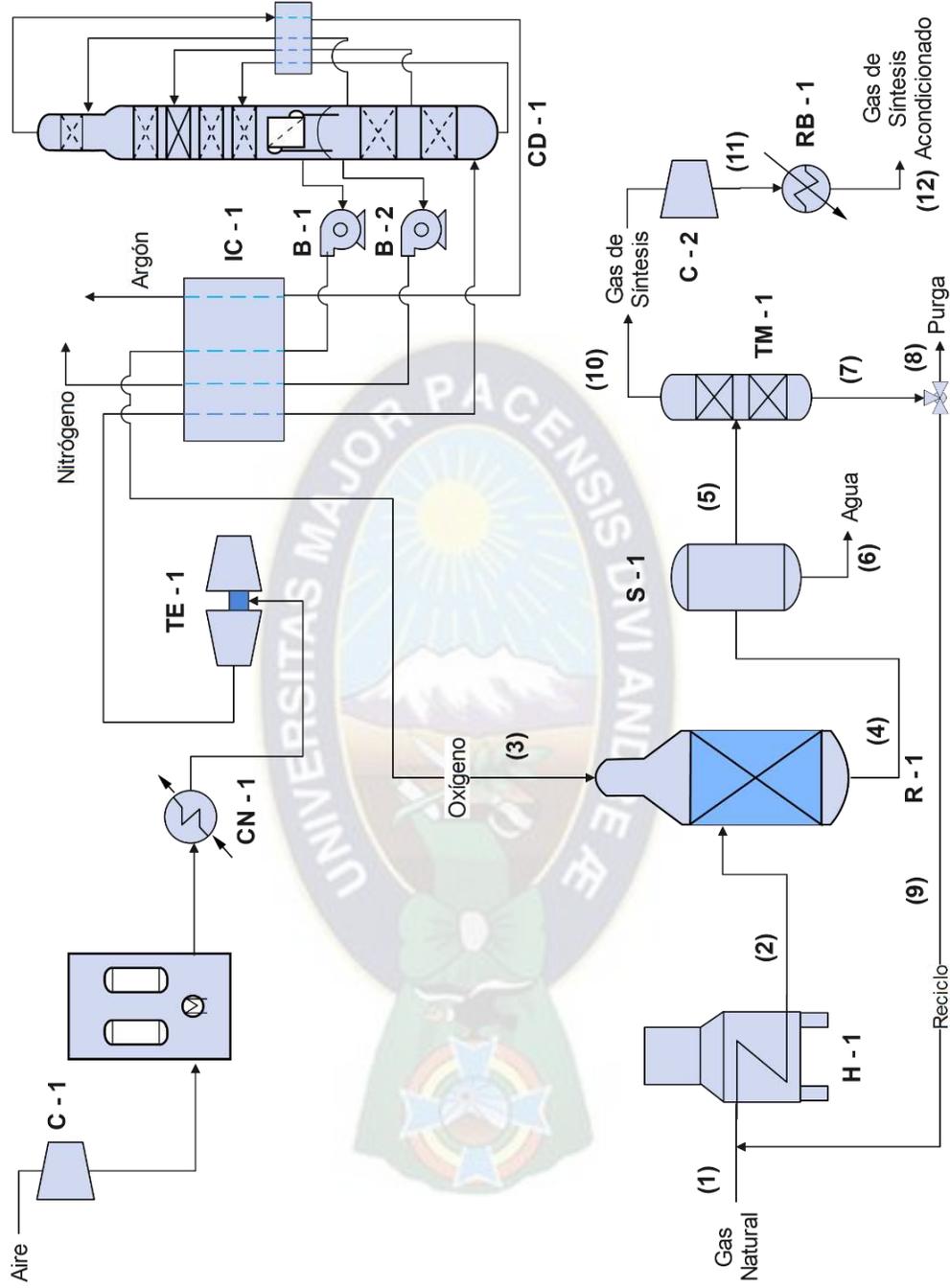
Por esta razón, el equilibrio termodinámico se encuentra limitado por lo que tendremos porcentajes que oscilan entre **75 – 82%** de conversión de las moléculas de metanol en DME y agua. El producto del reactor **(30)** sale y va rumbo a un intercambiador de calor, el cual ocasiona un descenso en su temperatura de **90 – 130°C**, preferentemente **100°C**. Posteriormente la mezcla enfriada **(31)** se dirige al Sistema de Columnas de Destilación.

La primera columna también llamada Columna de DME **(CD – 4)**, permitirá obtener el producto deseado en el destilado, corriente **(33)**, con una pureza de **99,50%<sub>v-v</sub>**; mientras que la corriente de fondo **(32)** es la alimentación de la segunda columna. La segunda columna también llamada Columna de Metanol **(CD – 5)**, permitirá separar la mezcla de fondo de la Columna de DME. La corriente de fondo **(36)** de la columna tendrá un contenido de agua del **99,50%<sub>v-v</sub>** y la corriente de destilado **(34)** un contenido porcentual similar de metanol; esta corriente se dirige a una bomba **(BC – 2)** para ser presurizada; la corriente **(35)** retorna para mezclarse con la alimentación, siendo éste el reciclo de la unidad.

La empresa Lurgi en los últimos años realizó pruebas para poder optimizar costos en el proceso utilizando como alimentación al Metanol Crudo. Sin embargo, para tener una amplia flexibilidad se mantuvo la respectiva purificación con el sistema de columna de destilación.

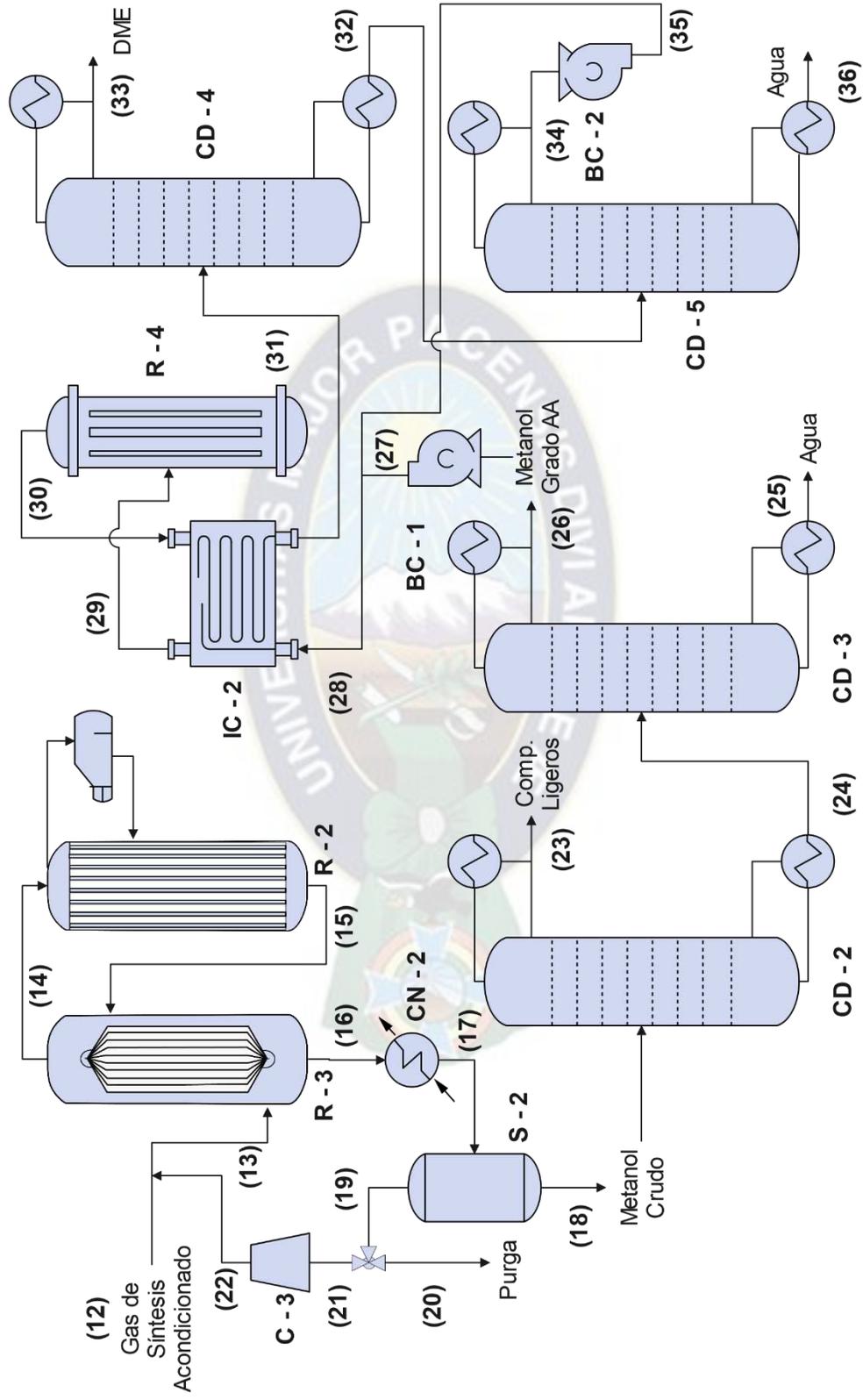


Figura 38 Diagrama PFD de la Planta de DME – Parte 1



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Figura 39 Diagrama PFD de la Planta de DME – Parte 2



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

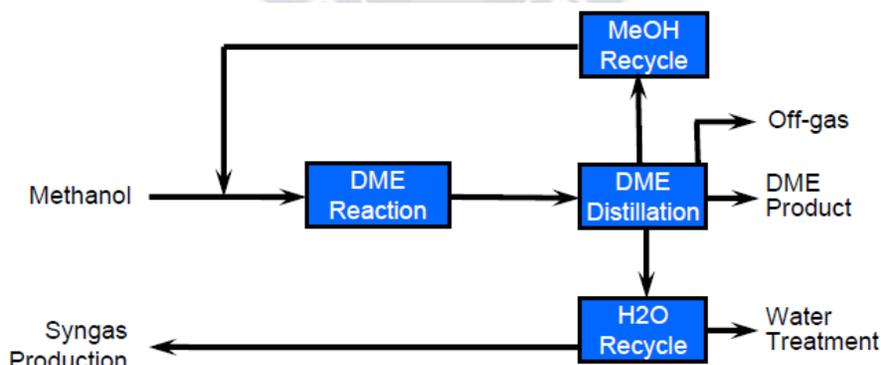
### 7.3. INGENIERÍA DEL PROCESO

Como el producto principal a obtener es el DME, se considerará la unidad que deriva en su obtención como la principal de la planta; sin embargo, el respectivo análisis de las otras unidades planteadas se encuentra esbozado en los anexos del proyecto. Brindando datos como la composición considerada del gas natural para los cálculos (ver Tabla 81).

El DME es un subproducto que ya puede ser obtenido en pequeñas proporciones en la Síntesis de Metanol debido a que se genera por efecto de las altas presiones a las cuales operaban las tecnologías predecesoras de la aplicada. La empresa Lurgi conjuntamente con Air Liquide utiliza la síntesis de DME en varias tecnologías patentadas; como un ejemplo se tiene la del proceso patentado denominado MTP (Methanol to Propilene) donde la obtención del DME es un paso previo a la obtención de plásticos. Sin embargo, el proceso utilizado específicamente para la obtención de DME de alta pureza se denomina como Lurgi MegaDME, tal como su nombre lo indica se basa netamente en el proceso MegaMethanol con la adición de diversos equipos, entre los que se destacan un reactor adiabático y una sección de purificación que al igual que en la Unidad de Síntesis de Metanol consiste en un sistema de columnas de destilación (Air Liquide , 2021).

A continuación, se muestra un diagrama donde se puede apreciar la configuración básica de dicha unidad:

**Figura 40 Diagrama de Bloques, Lurgi MegaDME**

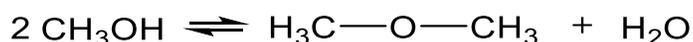


Fuente: (Air Liquide, 2018)

#### 7.3.1. Análisis de Grados de Libertad

Tomaremos en cuenta la siguiente reacción para realizar los cálculos respectivos:

**Reacción de Deshidrogenación de Metanol en medio ácido (Reacción Principal)**

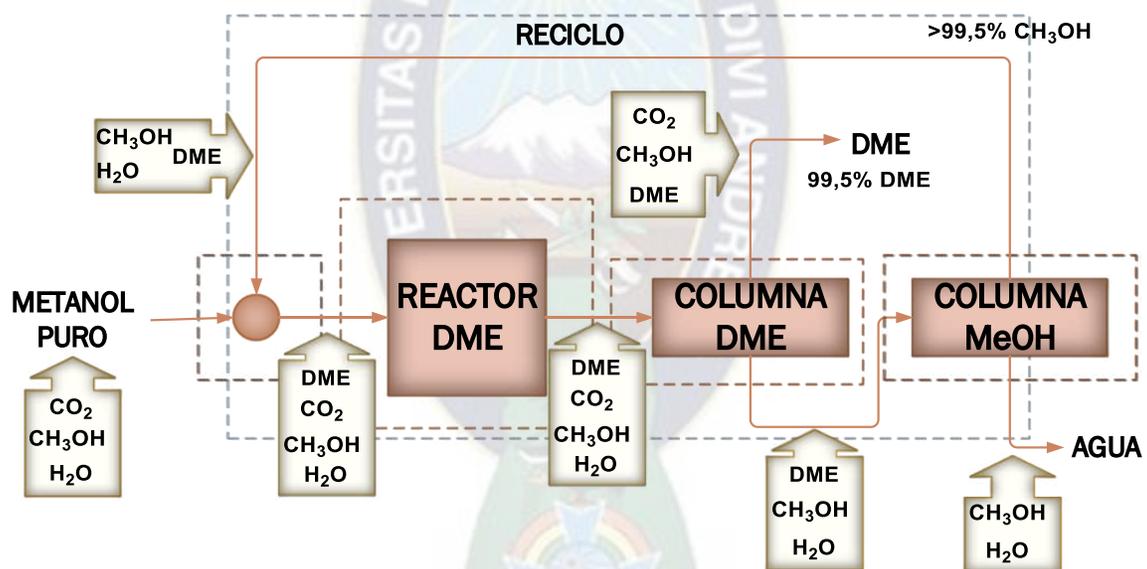


La función del catalizador forma parte fundamental en la obtención del producto debido a que en condiciones normales se formaría un hidrocarburo alílico, como en el proceso MTP. Es por esto que el mecanismo heterogéneo planteado se describirá a detalle más adelante cuando se revise otros aspectos relevantes como ser la termodinámica y la consecuente cinética en el reactor.

Planteamos un diagrama de bloques, en función a los dispositivos que no operan en flujo permanente por lo cual serían aquellos que no son volúmenes de control, los cuales serían:

- ❖ Punto de mezcla
- ❖ Reactor DME
- ❖ Columna de Destilación I (DME)
- ❖ Columna de Destilación II (Metanol)

**Figura 41 Diagrama de Bloques, Balance de Materia – Unidad de Obtención de DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Procedemos a realizar un análisis de grados de libertad para determinar si el diagrama de bloques planteado tiene una solución o varias soluciones aparentes, en este caso realizaremos el análisis para cada elemento del diagrama, también de manera global y de manera total en el proceso planteado.

Los análisis de Grados de libertad de todo el proceso se pueden resumir en la siguiente tabla:

**Tabla 14 Análisis de Grados de Libertad – Unidad de Obtención de DME**

Criterios	Punto de Mezcla	Reactor DME	Columna DME	Columna MeOH	Global	Total Proceso
Variables desconocidas	4	5	5	5	3	19
Reacción química independiente	0	1	0	0	0	1
Balances de especies moleculares independientes	3	3	3	3	3	12
Ecuaciones relacionadas con variables desconocidas	0	3	1	2	0	6
Grados de Libertad	1	0	1	0	0	0

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar los Grados de Libertad de todo el proceso son 0, lo cual indica que habrá soluciones únicas para las incógnitas planteadas.

### 7.3.2. Balance de Materia Global

En este proceso la recirculación es baja, pero de la misma forma modifica los valores de inicio y consecuentemente optimiza la cantidad del producto obtenido.

#### 7.3.2.1. Reactor DME

Para el análisis respectivo tomaremos en cuenta una conversión del 80%, la cual se encuentra en los parámetros establecidos; además de las condiciones de ingreso las cuales ya fueron definidas.

Analizando al metanol, forma parte de ambas reacciones por lo que el 80% de éste se convertirá en los productos respectivos el porcentaje restante sería el residuo sin reaccionar de dicho compuesto.

$$0,80 = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)} - \dot{n}_{CH_3OH(salida)}}{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)}} \rightarrow \dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)}(1 - 0,80)$$

$$\dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)}(0,20) \quad (7.1)$$

Con la relación obtenida, podemos plantear las ecuaciones para calcular el Grado de Avance de la reacción respectiva:

Para el  $CH_3OH$ :

$$\dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)} + \nu_{CH_3OH}\xi$$

$$\dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)} + (-2)\xi \rightarrow \xi = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)} - \dot{n}_{CH_3OH(salida)}}{2}$$

Para el  $CH_3OCH_3$ :

$$\dot{n}_{CH_3OCH_3(salida)} = \dot{n}_{CH_3OCH_3(entrada)} + \nu_{CH_3OCH_3}\xi \rightarrow \dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OCH_3(entrada)} + (1)\xi$$

$$\dot{n}_{CH_3OCH_3(salida)} = \dot{n}_{CH_3OCH_3(entrada)} + \xi \quad (7.2)$$

Para el  $H_2O$ :

$$\dot{n}_{H_2O(salida)} = \dot{n}_{H_2O(entrada)} + \nu_{H_2O}\xi \rightarrow \dot{n}_{H_2O(salida)} = \dot{n}_{H_2O(entrada)} + (1)\xi$$

$$\dot{n}_{H_2O(salida)} = \dot{n}_{H_2O(entrada)} + \xi \quad (7.3)$$

El  $CO_2$  es un componente inerte por lo que no tiene una participación activa.

### 7.3.2.2. Columna de DME

Para facilitar la separación de componentes, el producto saliente del reactor es enfriado para su posterior ingreso a la columna. La corriente de destilado es la que contiene en su mayoría DME con una pureza de 99,5%.

### 7.3.2.3. Columna de Metanol

La corriente de fondo de la columna previa alimenta a ésta, siendo su función principal separar corrientes tanto de Metanol como de agua para su posterior reutilización. La corriente de destilado es la que contiene en su mayoría Metanol con una pureza de 99,5%, y la de fondo con un porcentaje similar, pero en este caso de agua.

### 7.3.2.4. Resultados Finales

#### a) Punto de Mezcla

Tabla 15 Resultados Balance de Materia – Punto de Mezcla

Comp.	Metanol		Reciclo		Entrada Reactor DME	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	11,797	0,0015	3,927	0,0021	15,724	0,0016
CO <sub>2</sub>	3,933	0,0005	–	–	3,933	0,0004
CH <sub>3</sub> OH	7.849,494	0,9980	1.927,791	0,9959	9.777,285	0,9976
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	–	–	3,915	0,0020	3,915	0,0004
<b>Total</b>	<b>7.865,224</b>	<b>1,0000</b>	<b>1.935,632</b>	<b>1,0000</b>	<b>9.800,857</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Dados los resultados podemos verificar si la relación de recirculación se encuentra dentro de los parámetros establecidos:

$$R = \frac{\dot{n}_{\text{Recirculación}}}{\dot{n}_{\text{Alimentación fresca}}} = \frac{1935,632}{7865,224} \rightarrow R = 0,246$$

Como se puede ver, la relación de recirculación es pequeña; sin embargo, se encarga de optimizar el proceso permitiendo un porcentaje mayor de obtención de producto.

### b) Reactor DME

Para el Reactor DME se tienen los siguientes resultados:

**Tabla 16 Resultados Balance de Materia – Reactor DME**

Comp.	Entrada		Salida	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	15,724	0,0016	3.926,638	0,4001
CO <sub>2</sub>	3,933	0,0004	3,933	0,0004
CH <sub>3</sub> OH	9.777,285	0,9976	1.955,457	0,1995
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	3,915	0,0004	3.914,828	0,3994
<b>Total</b>	<b>9.800,857</b>	<b>1,0000</b>	<b>9.800,857</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### c) Columna de Destilación I (DME)

Para la Columna DME se tienen los siguientes resultados:

**Tabla 17 Resultados Balance de Materia – Columna de DME**

Comp.	Alimentación		Fondo		Tope (DME)	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	3.926,638	0,4001	3.926,638	0,6685	–	–
CO <sub>2</sub>	3,933	0,0004	–	–	3,933	0,0010
CH <sub>3</sub> OH	1.955,457	0,1995	1.943,628	0,3309	11,829	0,0030
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	3.914,828	0,3994	3,915	0,0006	3.910,914	0,9960
<b>Total</b>	<b>9.800,857</b>	<b>1,0000</b>	<b>5.874,181</b>	<b>1,0000</b>	<b>3.926,676</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### d) Columna de Destilación II (Metanol)

Para la Columna de Metanol se tienen los siguientes resultados:

**Tabla 18 Resultados Balance de Materia – Columna de Metanol**

Comp.	Alimentación		Fondo		Tope (Reciclo)	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	3.926,638	0,6685	3.922,711	0,9960	3,927	0,0021
CO <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–
CH <sub>3</sub> OH	1.943,628	0,3309	15,837	0,0040	1.927,791	0,9959
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	3,915	0,0006	–	–	3,915	0,0020
<b>Total</b>	<b>9.800,857</b>	<b>1,0000</b>	<b>3.938,548</b>	<b>1,0000</b>	<b>1.935,632</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### 7.3.3. Equipos Adicionales

En ciertas partes de la Unidad de Obtención de DME, se requiere incrementar la presión por lo cual se utilizan bombas centrífugas debido a que en un compresor es muy difícil incrementar la presión de un determinado líquido. Motivo por el cual se tiene la Tabla 19, la cual plasma las características de estos dispositivos:

**Tabla 19 Condiciones de Operación – Equipos en Flujo Permanente ASU**

Equipo	Entrada		Salida		Generales	
	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	Potencia o Calor (kW)	Rendimiento (%)
Bomba Centrífuga Metanol Crudo	1,60	78,89	16,00	79,77	126,80	75
Bomba Centrífuga Reciclo	1,013	64,60	16,00	65,53	32,05	75

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### 7.3.4. Intercambiador de Calor DME

Por motivos de optimización de energía; se utiliza un intercambiador de calor (Figura 42) debido a:

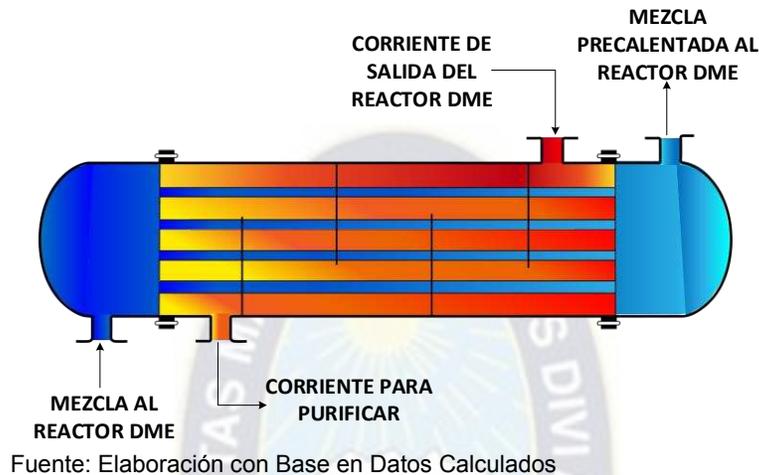
- ❖ En una primera instancia, la corriente proveniente de la mezcla debe incrementar, por condiciones de diseño, su temperatura previa a su entrada

al Reactor DME.

- ❖ La corriente de salida del Reactor DME requiere disminuir la temperatura para que pueda ingresar a las columnas de destilación respectivas.

Por lo cual aprovechar la generación de calor redistribuyéndolo es vital para reducir el requerimiento energético de la Unidad en cuestión y por ende los costos de operación.

**Figura 42 Esquema Intercambiador de Calor DME**



El intercambiador que se va utilizar funciona a contracorriente es decir con flujos contrarios entre sí. Tal caso se puede representar mediante la siguiente figura:

**Figura 43 Perfil de Temperaturas – Intercambiador de Calor DME**

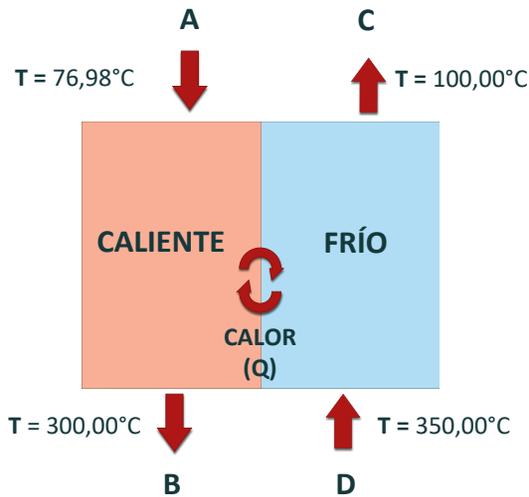


### 7.3.4.1. Balance de Energía

Como se puede observar en el diagrama (Figura 44), el valor estimado para la salida del producto del reactor es de 350°C, siendo necesario enfriar dicha corriente hasta los 100°C

aproximadamente; esto con el fin de realizar una purificación más precisa.

**Figura 44 Diagrama para el Balance de Energía – Intercambiador de Calor DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Primeramente, determinamos los flujos de cada elemento en función a los valores obtenidos:

$$\dot{n}_A = \dot{n}_{Mezcla} = \dot{n}_B = \dot{n}_{Entrada\ Reactor\ DME} = 9800,86 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

$$\dot{n}_D = \dot{n}_{Salida\ Reactor\ DME} = \dot{n}_C = \dot{n}_{Prod\ a\ CD} = 9800,86 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Considerando que las pérdidas son despreciables, sabemos que:

$$\dot{n}_A = \dot{n}_B = \dot{n}_1 = 9800,86 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

$$\dot{n}_D = \dot{n}_C = \dot{n}_2 = 9800,86 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Aplicando el principio de conservación de la energía:

$$\begin{aligned} |E_{ingreso}| &= |E_{salida}| \\ \dot{Q}_{AB} &= \dot{Q}_{DC} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Para los calores sabemos que:

$$\dot{Q} = \Delta H \rightarrow \Delta H_{AB} = \Delta H_{DC}$$

Entonces podemos aplicar las correlaciones empíricas para cada uno de los procesos dados en la Tabla 20:

$$H_k = \sum_{k=1}^5 E_k T^{k-1} = E_1 + E_2 T + E_3 T^2 + E_4 T^3 + E_5 T^4 \text{ donde } T = [K] \quad (7.5)$$

Aplicamos la Ecuación (7.5) para cada uno de los estados correspondientes propuestos en la Figura 44.

**Tabla 20 Tabla de Constantes de Entalpías en Función a la Temperatura**

Componente	$E_1$	$E_2 (10^{-2})$	$E_3 (10^{-5})$	$E_4 (10^{-9})$	$E_5 (10^{-12})$
H <sub>2</sub> O	- 251,3828	3,0166	2,6419	2,4662	- 6,3725
CO <sub>2</sub>	- 402,9275	2,4486	2,6517	- 9,5913	1,4234
CH <sub>3</sub> OH	- 210,9931	2,0148	4,2256	42,3306	- 4,0176
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	- 196,6958	1,6463	9,2913	- 0,2199	1,3585

Fuente: (Koretsky, 2003)

Comenzando por el caliente:

$$\dot{Q}_{AB} = \Delta H_{AB} = H@300^{\circ}C - H@76,98^{\circ}C$$

$$\dot{Q}_{AB} = \Delta H_{AB} = 126.190.311,45 \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

En el caso, de la corriente que se enfría tenemos:

$$\dot{Q}_{DC} = \Delta H_{DC} = H@350^{\circ}C - H@100^{\circ}C$$

$$\dot{Q}_{DC} = \Delta H_{DC} = -154.355.162,06 \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

Comparando ambos valores obtenidos por la Ecuación (7.4), podemos verificar que no son iguales por lo cual concluimos que existe una pérdida durante la transferencia de calor:

$$\dot{Q}_{ganado} = -\dot{Q}_{cedido} \rightarrow 126190311,45 \left[ \frac{kJ}{h} \right] \neq -154355162,06 \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

$$\dot{Q}_{perdido} = (126190311,45 - 154355162,06) \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

$$\dot{Q}_{perdido} = -28.164.850,61 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = -7,82 [MW]$$

#### 7.3.4.2. Rendimiento

El rendimiento estimado es la razón entre el calor transferido obtenido y el calor transferido de manera ideal:

$$\eta = \frac{126.190.311,45}{|154.355.162,06|} * 100 \rightarrow \eta = 81,753 \cong 82 \%$$

#### 7.3.5. Reactor DME

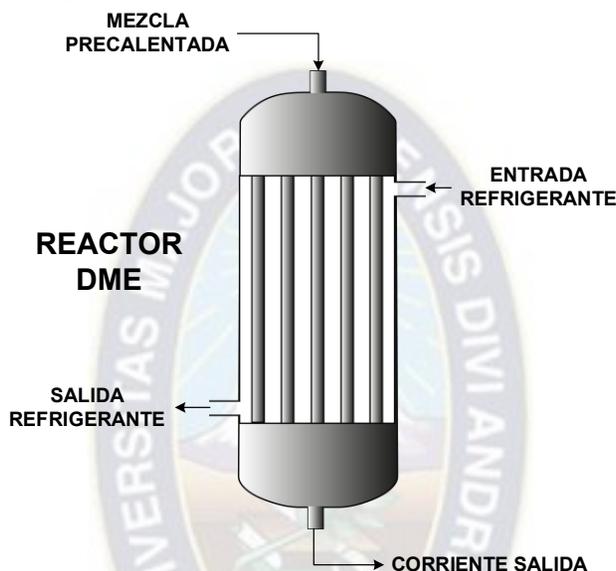
Al igual que en la anterior unidad, la reacción principal producida es exotérmica; por lo cual es de vital importancia tener control de la misma para evitar problemas recurrentes como la sinterización del catalizador y las reacciones laterales que obviamente evitarán tener la mayor cantidad de producto posible y, por ende, una pobre eficiencia en el proceso.

Para tal efecto, se utilizará un reactor de lecho fijo del tipo BWR (Boiling Water Reactor) tal y como el que teníamos en el Sistema LCC, en el cual el agua funge de líquido refrigerante con la diferencia que este operará de manera adiabática (Air Liquide , 2021).

### 7.3.5.1. Características Generales

Como se observa en la Figura 45, la mezcla precalentada en el intercambiador de calor ingresa al reactor a una temperatura de 300°C y una presión de 16 bar.

**Figura 45 Esquema del Reactor DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

La reacción principal que se realiza en el Reactor DME es la siguiente:

#### Reacción de Deshidratación del Metanol



La reacción se encuentra limitada termodinámicamente debido a la naturaleza exotérmica que posee; tenemos una conversión del Metanol presente en la corriente de entrada que oscila entre **75 – 82%**. Además, dicha naturaleza también provoca una conversión de equilibrio mejorada a menores temperaturas motivo por el cual se puede concluir que la reacción debe suceder preferentemente entre **280 – 400°C**, en el caso propio del proceso planteado por Lurgi se indica que el reactor opera a **330°C** en promedio, por lo cual podemos deducir que la reacción se produce dentro del intervalo de temperaturas planteado.

El catalizador utilizado por el reactor es  $\gamma$  – Alúmina, el cual es considerado como un catalizador sólido-ácido esto debido al papel que desempeña en el mecanismo de la reacción dentro del equipo.

Como podemos observar en la Figura 46, la corriente que ingresa al reactor y la que sale del reactor intercambian energía entre sí. La primera requiere un descenso y la segunda un incremento para su posterior purificación.

**Figura 46 Diagrama de Funcionamiento de Reactor DME**

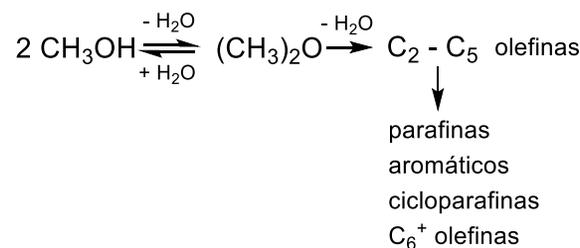


Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

### 7.3.5.2. Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

Dependiendo del catalizador y la temperatura de reacción aplicada, la deshidratación del metanol puede conducir a la formación de DME, olefinas o hidrocarburos aromáticos - parafínicos.

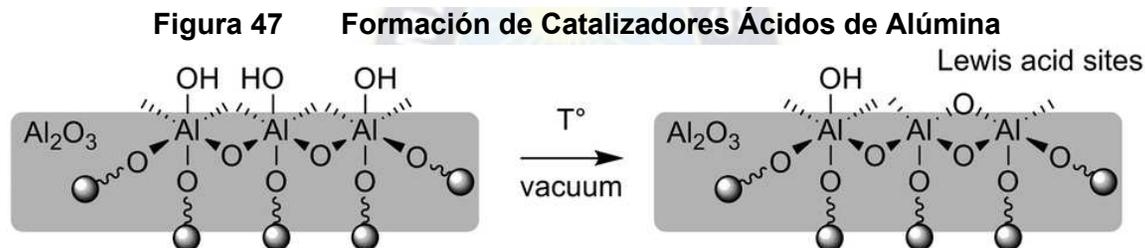
Mientras más fuerte sea la acidez del catalizador, ya sea Brønsted o Lewis, mayor será la tendencia del material a formar olefinas e hidrocarburos. Estas reacciones consecutivas se aceleran a expensas del DME a temperaturas ligeramente superiores a 300 °C.



Los catalizadores que se han investigado, a lo largo de estos años; incluyen a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeolitas y óxidos metálicos mixtos. Entre estos, los materiales más estudiados se basan en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM-5. Generalmente, la alúmina tiene una amplia gama de aplicaciones en catálisis heterogénea debido a su alta área superficial activa, propiedades ácido - base, estabilidad térmica y resistencia mecánica (Offermanns, 2014).

Con respecto a la reacción general mostrada, la alúmina tiene una ventaja adicional: no cataliza las reacciones consecutivas a los hidrocarburos debido a sus sitios ácidos menos fuertes, de aquí radica la diferencia entre dos procesos muy similares de Lurgi: MegaDME y MTP (Methanol to Propilene) ambos en una primera instancia requieren la obtención de DME. Sin embargo, usan diferentes catalizadores los cuales son más acordes para el objetivo de cada proceso; en el caso del Proceso MTP el catalizador utilizado son zeolitas modificadas derivadas de la mencionada HZSM-5, en el caso de MegaDME la citada  $\gamma$  -  $Al_2O_3$  (de Jong, 2009).

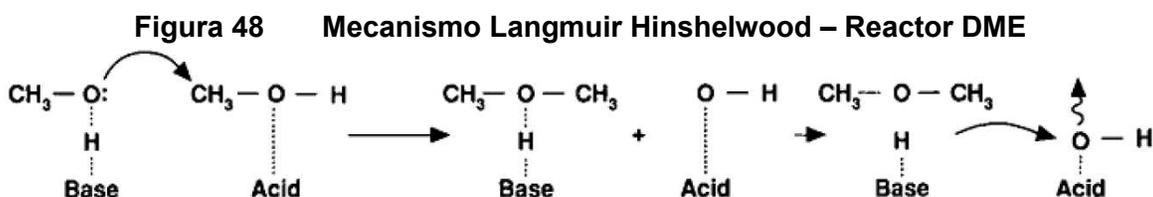
Para obtener esta característica, en el caso puntual de los catalizadores de alúmina, son calentados hasta cierta temperatura en función al vacío previamente para que adquieran dichas propiedades modificando levemente su estructura tal y como se puede observar en la figura:



Fuente: (de Jong, 2009)

Como vimos en los reactores propuestos en las otras unidades, es posible utilizar mecanismos planteados de procedencia empírica. En este caso, los mecanismos adecuados propuestos para la reacción de deshidratación del metanol, la reacción principal del proceso, pueden dividirse en dos grupos principales: Langmuir Hinshelwood y Eley-Rideal.

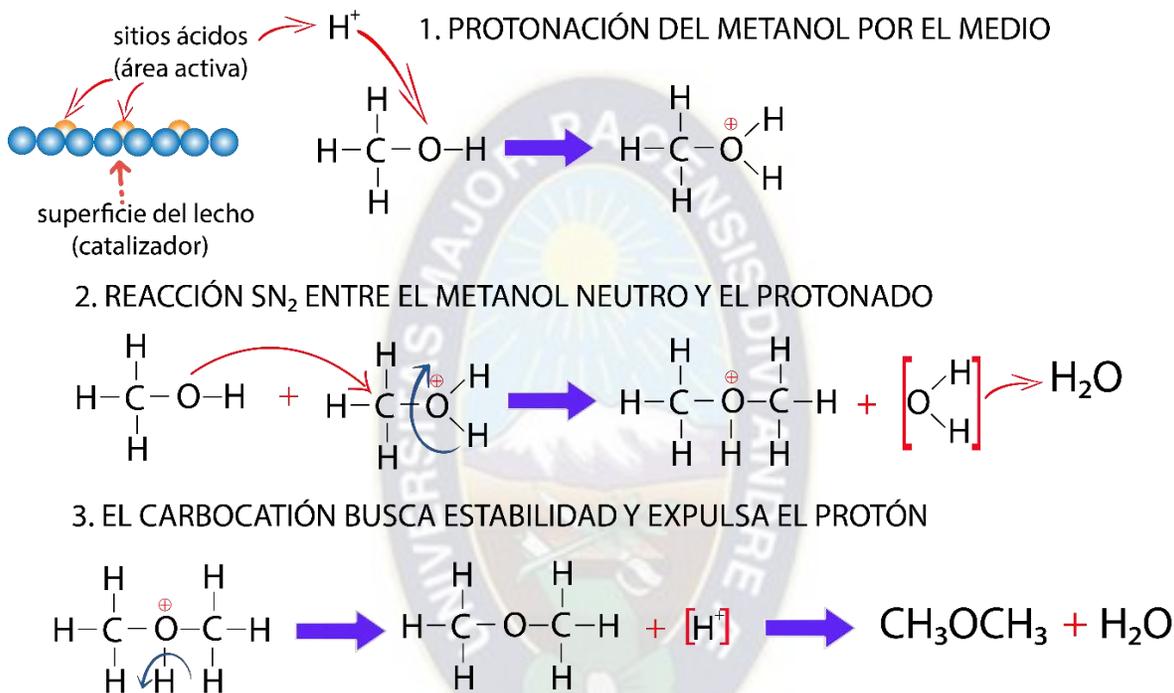
El mecanismo tipo **Langmuir Hinshelwood**, fue desarrollado originalmente por Jain y Pillai en 1967, éste asume la presencia de sitios tanto ácidos como básicos en la superficie del catalizador. Dos moléculas de metanol adsorbidas en dos sitios ácidos y básicos vecinos interactúan para producir una molécula de DME y una molécula de agua (Basile & Dalena, 2018).



Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

El mecanismo de **Eley Rideal** asume la interacción de moléculas de metanol con sitios ácidos únicamente. El sitio ácido en el catalizador ataca el oxígeno nucleófilo de la molécula de metanol. Las especies de la superficie reaccionan luego juntas o con una molécula de metanol en fase gaseosa que conduce a la formación de DME. Con el fin de simplificar el análisis de la reacción de deshidratación tomaremos como válido el mecanismo de Eley Rideal (Figura 49).

**Figura 49 Mecanismo Reacción de Deshidratación de DME – Reactor DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar en la Figura 49, el mecanismo como tal se dividió en tres etapas:

1. En una primera etapa, el sitio ácido interviene con una de las moléculas de metanol, ocasionando la formación de un carbocatión (protonación del metanol).
2. La otra molécula de metanol reacciona con el carbocatión ocasionando que se rompa el enlace de  $C - O$  presente en la estructura y formando otra estructura catiónica. En lo que llegaría a ser una reacción de Sustitución Nucleofílica Bimolecular ( $SN_2$ ).
3. Finalmente, el compuesto formado por la reacción busca estabilidad por lo cual expulsa un protón, el cual representaría la regeneración del sitio ácido. Teniendo como compuestos estables al DME y el agua formada por la ruptura del enlace  $C - O$ .

### 7.3.5.3. Balance de Materia

En función a lo asumido en el Balance General en el cual se consideró una conversión del 80%, donde se planteó las ecuaciones respectivas aplicando el método de grado de avance de reacción. Ahora procedemos a reemplazar los valores obtenidos en el balance general con el fin de realizar un análisis mucho más profundo:

$$0,80 = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)} - \dot{n}_{CH_3OH(salida)}}{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)}} \rightarrow \dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)}(1 - 0,80)$$

$$\dot{n}_{CH_3OH(salida)} = (9777,284)(0,20) \rightarrow \dot{n}_{CH_3OH(salida)} = 1955,457 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Para el  $CH_3OH$ :

$$\dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)} + \nu_{CH_3OH}\xi$$

$$\dot{n}_{CH_3OH(salida)} = \dot{n}_{CH_3OH(entrada)} + (-2)\xi \rightarrow \xi = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)} - \dot{n}_{CH_3OH(salida)}}{2}$$

$$\xi = \frac{9777,284 - 1955,457}{2} \rightarrow \xi = 3.910,914 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Para el  $CH_3OCH_3$ :

$$\dot{n}_{CH_3OCH_3(salida)} = \dot{n}_{CH_3OCH_3(entrada)} + \xi = 3,915 + 3910,914$$

$$\dot{n}_{CH_3OCH_3(salida)} = 3914,829 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Para el  $H_2O$ :

$$\dot{n}_{H_2O(salida)} = \dot{n}_{H_2O(entrada)} + \xi = 15,724 + 3910,914$$

$$\dot{n}_{H_2O(salida)} = 3926,638 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

El  $CO_2$  es un componente inerte por lo que no tiene una participación activa en el reactor.

### 7.3.5.4. Balance de Energía

Aplicando la Ecuación (7.6), al Reactor DME tenemos:

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = \xi\Delta\bar{H}_{reacción} + \Delta\dot{H}_{salida} - \Delta\dot{H}_{entrada} + \dot{Q}_{cedido Ref} \quad (7.6)$$

#### Entalpías de Reacción

Calculamos las entalpías de reacción para cada reacción, la cual se obtiene de manera sencilla usando valores de entalpía de formación estándar ( $T = 25^\circ C$ ) para cada componente partícipe en la reacción, usando la Ecuación (7.7):

$$\Delta\bar{H}_{reacción} = \sum_i^n \nu_i \bar{H}^\circ_{(i) productos} - \sum_i^n \nu_i \bar{H}^\circ_{(i) reactivos} \quad (7.7)$$

Para la Reacción Principal (Hidrogenación del monóxido de carbono) tenemos:

**Tabla 21**      **Tabla de Entalpías de Formación Estándar, Reacción Principal – Reactor DME**

Componente	$\Delta\bar{H}^\circ \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\bar{G}^\circ \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\nu_i$
CH <sub>3</sub> OH	- 200,7	- 162,0	2
H <sub>2</sub> O	- 241,8	- 228,6	1
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	- 183,1	- 237,2	1

Fuente: (Sandler, 2005)

Como se puede observar en la tabla y aplicando el concepto planteado hallamos la entalpía de reacción:

$$\Delta\bar{H}_{reacción} = [\nu_{CH_3OCH_3} * \Delta\bar{H}^\circ_{CH_3OCH_3}] + [\nu_{H_2O} * \Delta\bar{H}^\circ_{H_2O}] - [\nu_{CH_3OH} * \Delta\bar{H}^\circ_{CH_3OH}]$$

$$\Delta\bar{H}_{reacción} = [(1 * -183,1) + (1 * 241,8)] - [(2 * -200,7)]$$

$$\Delta\bar{H}_{reacción} = -24,5 \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$$

Tal como se esperaba la reacción es altamente exotérmica.

#### Entalpías de Entrada y Salida

Partimos de la Ecuación (7.6):

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = \xi\Delta\bar{H}_{reacción} + \Delta\dot{H}_{salida} - \Delta\dot{H}_{entrada} + \dot{Q}_{cedido Ref}$$

Calculamos la entalpía generada a la entrada utilizando la Tabla 22, la cual tiene como función obtener los calores específicos en función a la temperatura:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \left[ \frac{J}{K mol} \right] \quad (7.8)$$

**Tabla 22**      **Tabla de Calores Específicos – Reactor ATR**

Comp.	<i>a</i>	<i>b x 10<sup>-2</sup></i>	<i>c x 10<sup>-5</sup></i>	<i>d x 10<sup>-9</sup></i>
CH <sub>4</sub>	19,875	5,021	1,268	- 11,004
O <sub>2</sub>	25,460	1,519	- 0,715	1,311
CO	28,142	0,167	0,537	-2,221
H <sub>2</sub>	29,088	- 0,192	0,400	- 0,870
CO <sub>2</sub>	22,243	5,977	- 3,499	7,464
H <sub>2</sub> O	32,218	0,192	1,055	-3,593
CH <sub>3</sub> OH	19,038	9,146	- 1,218	- 8,034

Fuente: (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011)

$$\bar{H}_{(i)} = \int_{T_{ref}}^T \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i)} dT = \sum_i^n \int_{T_{ref}}^T \dot{n}_{(i)} c_{P(i)} dT =$$

$$\bar{H}_{(i)} = \sum_i^n \int_{T_{ref}}^T \dot{n}_{(i)} [a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3] dT = \sum_i^n \dot{n}_{(i)} \left[ a_i T + \frac{b_i}{2} T^2 + \frac{c_i}{3} T^3 + \frac{d_i}{4} T^4 \right]_{T_{ref}}^T$$

$$\bar{H}_{(i)} = \sum_i^n \dot{n}_{(i)} \left[ a_i (T - T_{ref}) + \frac{b_i}{2} (T^2 - T_{ref}^2) + \frac{c_i}{3} (T^3 - T_{ref}^3) + \frac{d_i}{4} (T^4 - T_{ref}^4) \right]$$

La temperatura de referencia será 25°C (298 K) debido a que representa parte de las condiciones estándar ya utilizadas anteriormente en el cálculo de la Entalpía de reacción.

Para la entrada tenemos:

$$\Delta \dot{H}_{entrada} = \int_{T_{ref}}^{T_i} \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i) entrada} dT ; T_i = 300 [^{\circ}C] = 573,15 [K]$$

$$\Delta \dot{H}_{entrada} = \int_{298}^{573,15} \left[ \dot{n}_{CO_2} c_{P(CO_2)} + \dot{n}_{H_2O(ent)} c_{P(H_2O)} + \dot{n}_{CH_3OH(ent)} c_{P(CH_3OH)} \right. \\ \left. + \dot{n}_{CH_3OCH_3(ent)} c_{P(CH_3OCH_3)} \right] dT$$

$$\Delta \dot{H}_{entrada} = 150.222.076,1 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = 41.728,354 [kW]$$

Para la corriente de salida tenemos:

$$\Delta \dot{H}_{salida} = \int_{T_{ref}}^{T_f} \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i) salida} dT ; T_f = 350 [^{\circ}C] = 673,15 [K]$$

$$\Delta \dot{H}_{salida} = \int_{298}^{673,15} \left[ \dot{n}_{CO_2} c_{P(CO_2)} + \dot{n}_{H_2O(salida)} c_{P(H_2O)} + \dot{n}_{CH_3OH(salida)} c_{P(CH_3OH)} \right. \\ \left. + \dot{n}_{CH_3OCH_3(salida)} c_{P(CH_3OCH_3)} \right] dT$$

$$\Delta \dot{H}_{salida} = 193.264.716,8 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = 53.684,644 [kW]$$

Resumiendo, tenemos los siguientes resultados en la Tabla 23:

**Tabla 23 Resultados Balance de Energía – Reactor DME**

$\Delta \bar{H}_{reacción} \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta \dot{H}_{salida} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	$\Delta \dot{H}_{entrada} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$
- 24,5	193.264.716,8	1.502.220.765,1

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Reemplazando los valores obtenidos en la Ecuación (7.6):

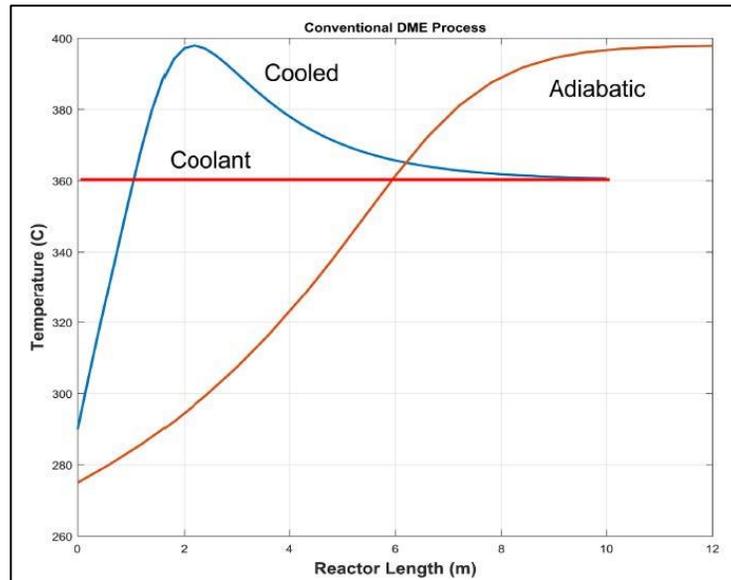
$$\dot{Q}_{ganado} = \left(3910913,9 \left[\frac{mol}{h}\right]\right) \left(-24,5 \left[\frac{kJ}{mol}\right]\right) + 193264716,8 \left[\frac{kJ}{h}\right] - 150222076,1 \left[\frac{kJ}{h}\right]$$

$$+ \dot{Q}_{cedido Ref}$$

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = -52774748,7 \left[\frac{kJ}{h}\right] + \dot{Q}_{cedido Ref}$$

Como se puede observar en la Figura 50, la corriente de agua refrigera y modifica el comportamiento de un reactor convencional en función a la temperatura.

**Figura 50 Perfil de Temperatura para un Reactor Adiabático en un Proceso DME**



Fuente: (DME, 2007)

Sin embargo, como carecemos de información para determinar la cantidad de calor cedido del reactor a la corriente de agua, asumiremos recuperaciones las cuales nos ayudarán precisamente a estimar el flujo total de energía:

$$\dot{Q}_{cedido Ref} = -\dot{Q}_{ganado Ref}$$

**Tabla 24 Análisis de Escenarios, Balance de Energía – Reactor DME**

% de calor absorbido	$\dot{Q}_{cedido} \left[\frac{kJ}{h}\right]$
80	42.219.799,0
90	47.497.273,8
100	52.774.748,8

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Ahora sabemos que el calor no es absorbido en su totalidad, motivo por el cual podemos plantear un intervalo de solución en base a los parámetros analizados.

Para el **80%**:

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = (-52774748,7 + 42219799,0) \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = -10.554.949,7 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = -2.931,930 [kW]$$

Para el **90%**:

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = (-52774748,7 + 47497273,8) \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = -5.277.474,8 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = -1.465,965 [kW]$$

Los valores obtenidos indican que la reacción del proceso produce calor, por eso el signo negativo dado que el análisis basado en el Primer Principio de la Termodinámica tiene en cuenta el calor ganado o requerido, entonces:

$$\dot{Q}_{cedido} = -\dot{Q}_{ganado} = 1.465,965 [kW]$$

### 7.3.5.5. Equilibrio en el Reactor DME

El valor de la entalpía es dependiente de la temperatura por lo cual a medida que la reacción avanza el valor de ésta cambia, podemos hacer uso de la siguiente correlación empírica para determinar la  $K_{eq}$  para la reacción principal (Ecuación (7. 9)) (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011) aplicada a la reacción en cuestión:

$$\ln K_{eq} = C_1 \ln T + \frac{C_2}{T} + C_3 + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 T^3 \quad (7. 9)$$

#### Reacción de Deshidratación del Metanol



**Tabla 25 Constantes en Función de Equilibrio – Reactor DME**

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
$8,6956 \times 10^{-1}$	$3,1382 \times 10^3$	$-9,0773 \times 10^0$	$1,3283 \times 10^{-3}$	$-1,2252 \times 10^{-6}$	$3,5104 \times 10^{-10}$

Fuente: (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011)

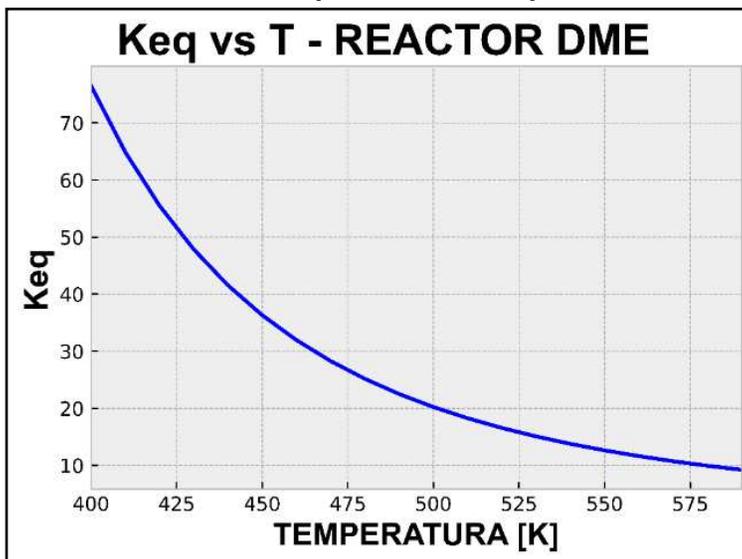
Aplicamos dicha ecuación al valor brindado de la temperatura según las características del proceso, siendo la constante:

$$K_{eq} = 7,3234$$

Graficando la función polinomial (Figura 51) con los datos de la Tabla 25 tenemos el comportamiento es el de una reacción exotérmica (ver Anexo H). Por lo cual se estima un

notable incremento en la temperatura a lo largo del reactor como tal, por esta razón utilizamos una corriente adicional para enfriar la corriente de los productos; y de manera objetiva proteger el catalizador:

**Figura 51 Constante de Equilibrio vs Temperatura – Reactor DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### 7.3.5.6. Cinética Química

Como se indicó anteriormente, para la obtención de DME de manera comercial se utilizan catalizadores sólidos - ácidos principalmente zeolitas del tipo HZSM,  $\gamma - Al_2O_3$  y otros metales; siendo los mencionados utilizados para efectuar la reacción en fase gaseosa. Cada uno de éstos, tiene una tendencia a la acidez la cual es una propiedad adquirida durante la fabricación de éstos; siendo esta característica una parte crucial para obtener los productos mencionados (de Jong, 2009).

Para definir con mayor exactitud factores propios de la cinética tomaremos valores empíricos utilizados en el diseño:

**Tabla 26 Datos de Diseño – Reactor DME**

Variable	Valor
Diámetro del reactor [m]	1,90
Diámetro exterior del tubo [cm]	5,00
Longitud del reactor [m]	12,00
Fracción hueca o vacía del lecho ( $\epsilon$ )	0,527

Fuente: (DME, 2007)

### 7.3.5.6.1. Modelo Cinético

Se han realizado una serie de estudios para determinar la tasa de deshidratación del metanol en varios catalizadores. Desde un punto de vista práctico, obtener una velocidad intrínseca de reacción es de gran importancia, para tener por ejemplo evaluaciones precisas del rendimiento del reactor tanto en pruebas piloto como en escalas industriales.

Alúmina de tipo gamma (es decir,  $\gamma - Al_2O_3$ ), que es el catalizador más estudiado para la reacción planteada, fue investigado por Bercic y Levec (1992). Sus experimentos fueron realizado a 1,46 bar y 563 – 633 K en un reactor diferencial de lecho fijo. Llevaron a cabo un modelado cinético basado en el conocido enfoque de Langmuir-Hinshelwood y correlacionaron los resultados experimentales con diferentes ecuaciones cinéticas. Para este estudio en cuestión tomaremos en cuenta el estudio realizado por Moradi (2010), el cual es derivado de los estudios consecutivos del modelo inicial planteando por Bercic y Levec. (Basile & Dalena, 2018).

Moradi consideró amplios rangos de temperatura, 533 a 653 K (260 a 380 °C), de presión, 2 a 17 bar; y contenido de agua en la alimentación el cual debe oscilar entre 0 – 20% en peso de agua. Propuestas las condiciones, investigaron el comportamiento cinético de una muestra comercial de  $\gamma - Al_2O_3$  para la producción de DME a partir de metanol; éste puede ser crudo o de grado industrial debido a las condiciones en función al contenido de agua en la alimentación.

En tal experimento, se consiguió una expresión que se ajustaba a todas las variaciones que se realizaron, tanto en la alimentación, el caudal y el tamaño del catalizador. Según análisis estadísticos, se puede obtener el siguiente orden de importancia para el impacto de las variables de entrada en el rendimiento de la reacción, y la correspondiente obtención de DME (Basile & Dalena, 2018):

$$\text{Temperatura} > \%_{p-p} \text{Agua} > \text{Presión}$$

Utilizando el modelo de Moradi:

$$r_{MeOH \rightarrow DME} = \frac{k_{MeOH \rightarrow DME} K_{CH_3OH}^2 \left( y_{CH_3OH}^2 - \frac{y_{H_2O} y_{DME}}{K_{eq}} \right)}{\left[ 1 + 2(K_{CH_3OH} y_{CH_3OH})^{0,5} + K_{H_2O} y_{H_2O} \right]^4} \quad (7.10)$$

Para las constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ) utilizamos la correlación propia para dicha reacción, cuyo análisis se realizó previamente en el inciso anterior.

Para la obtención de las constantes cinéticas y las constantes de adsorción tenemos los siguientes valores, con la Ecuación de Arrhenius (7.11):

$$k = A e^{-\left(\frac{E_A \text{ o } \Delta H}{RT}\right)} \quad (7.11)$$

**Tabla 27 Constantes Cinéticas, Modelo Moradi**

Parámetro	A (Factor Pre-exponencial)	$E_A \text{ o } \Delta H \left[ \frac{J}{mol} \right]$
$k_{MeOH \rightarrow DME}$	$6,60 \times 10^8$	143666
$K_{CH_3OH}$	$7,20 \times 10^{-3}$	- 6901
$K_{H_2O}$	$4,50 \times 10^{-3}$	- 9395

Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

Para obtener las velocidades de cada elemento presente en la mezcla que ingresa al sistema, analizamos en función a los conceptos de velocidad de reacción para productos y reactivos:

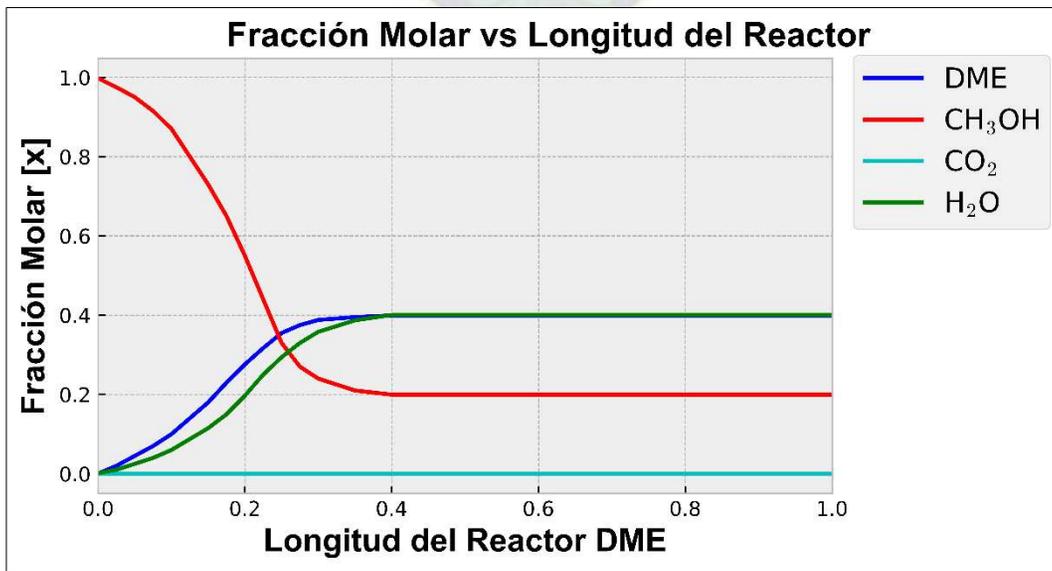
$$r_{CH_3OH} = \frac{d\dot{n}_{CH_3OH}}{dW_{cat}} = -2 r_{MeOH \rightarrow DME} \quad (7.12)$$

$$r_{DME} = \frac{d\dot{n}_{DME}}{dW_{cat}} = r_{MeOH \rightarrow DME} \quad (7.13)$$

$$r_{H_2O} = \frac{d\dot{n}_{H_2O}}{dW_{cat}} = r_{MeOH \rightarrow DME} \quad (7.14)$$

A continuación, según las ecuaciones diferenciales planteadas previamente debido al análisis de la cinética, es posible predecir el comportamiento de cada elemento durante su paso por el reactor (longitud) con la siguiente figura (ver Anexo H):

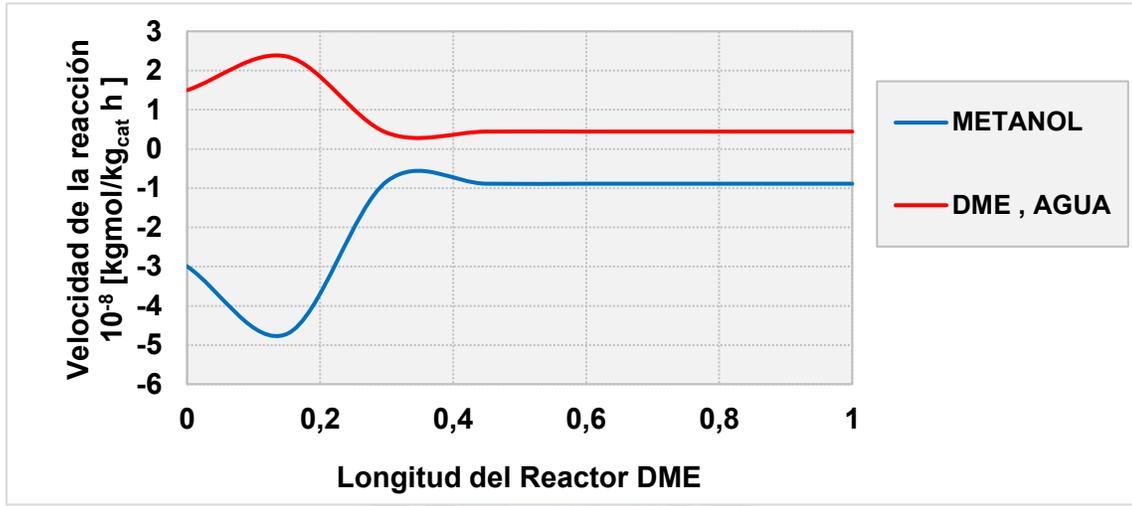
**Figura 52 Fracción Molar vs Longitud del Reactor – Reactor DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Según la cinética de la reacción, también podemos obtener la Figura 53:

**Figura 53 Velocidad de la Reacción vs Longitud del Reactor DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

En la Figura 53, podemos observar el equilibrio entre productos y reactivos, el  $CO_2$  al ser un elemento inerte, éste se mantendrá constante durante todo el trayecto por el Reactor DME.

Para que sea apreciable el cambio en ambos gráficos, la longitud se representó en tanto por uno. Sin embargo, se sabe que el sistema debe alcanzar el equilibrio pasados los 2 metros de longitud lo cual se puede apreciar en ambas figuras.

Tomando en cuenta al reactor como un cilindro podemos estimar su volumen el cual nos permitirá extender el análisis con la obtención de otros factores:

$$V_{R-DME} = \frac{\pi}{4} d^2 L = \frac{\pi}{4} (1,90 [m])^2 (12 [m]) \rightarrow V_{R-DME} = 34,023 [m^3]$$

Para el catalizador utilizado se tienen los siguientes valores:

**Tabla 28 Especificaciones del Catalizador – Reactor DME**

Variable	Valor
Densidad del catalizador $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	882
Diámetro del catalizador [cm]	0,40

Fuente: (de Jong, 2009)

Ahora hallamos el peso del catalizador ( $W_{cat}$ ) para el reactor, aplicando la siguiente Ecuación (7.15):

$$W_{cat} = V_{Reactor} * \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \tag{7.15}$$

$$W_{cat(R-DME)} = V_{R-DME} * \rho_{cat}(1 - \varepsilon) = 34,023 [m^3] * 882 \left[ \frac{kg}{m^3} \right] (1 - 0,527)$$

$$W_{cat(R-DME)} = 14.193,919 [kg]$$

Al tener más valores empíricos y de diseño, es posible obtener más variables de análisis, las cuales se encuentran relacionadas al rendimiento del reactor y a su respectiva permanencia en éste. Las variables halladas son:

- ❖ Rendimiento Espacio – Tiempo (STY)
- ❖ Velocidad Espacial en función del Peso del Catalizador (WHSV)

### Rendimiento Espacio-Tiempo (Space Time Yield)

La obtención de esta variable nos permitirá determinar el rendimiento del catalizador durante el proceso en dicho reactor:

$$STY_{(DME)} = \frac{\dot{n}_{DME} * M_{DME}}{V_{R-DME}} = \frac{(3914828,683 \left[ \frac{mol}{h} \right]) (46,069) \left[ \frac{g}{mol} \right]}{34,023 [m^3]}$$

$$STY_{(DME)} = 5300891,826 \left[ \frac{g}{m^3 h} \right] \rightarrow STY_{(DME)} = 5,301 \left[ \frac{kg_{DME}}{lt_{cat} h} \right]$$

### Velocidad Espacial (WHSV)

Aplicamos la regla de mezcla de Kay, para poder estimar el peso molecular de la mezcla durante el proceso, siendo el valor obtenido:

$$\bar{M}_i \cong 32,030 \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

Aplicando la siguiente ecuación tenemos:

$$WHSV_{(DME)} = \frac{\dot{m}_{ingresa}}{m_{cat}} = \frac{\dot{n}_i \bar{M}_{R2}}{W_{cat(DME)}}$$

$$WHSV_{(DME)} = \frac{9800,857 \left[ \frac{kmol}{h} \right] * 32,030 \left[ \frac{kg}{kmol} \right]}{14193,919 [kg]}$$

$$WHSV_{(DME)} = 22,117 [h^{-1}]$$

Tenemos la siguiente tabla resumen de los resultados obtenidos:

**Tabla 29 Resultados Variables Cinéticas – Reactor DME**

$STY \left[ \frac{kg_{DME}}{lt_{cat} h} \right]$	$WHSV [h^{-1}]$
5,301	22,117

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### 7.3.5.6.2. Acidez

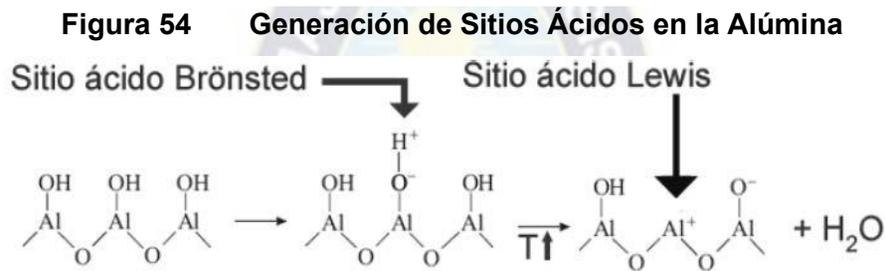
Existen dos tipos de sitios activos (ácidos) que podemos encontrar cuando utilizamos el catalizador:

#### a) Sitio ácido de Lewis

Se sabe que un ácido de Lewis es aquel compuesto que puede aceptar un par de electrones, en base a dicho concepto podemos definir la acidez tipo Lewis a un sitio capaz de recibir un electrón.

#### b) Sitio ácido de Brønsted

Se sabe que un ácido de Brønsted es aquel compuesto que puede ceder protones, entonces por lógica una acidez tipo Brønsted se podría definir como un sitio con poder de donar protones.



Fuente: (Instituto Politécnico Nacional de México, 2015)

### 7.3.5.6.3. Catalizador

El catalizador  $\gamma - Al_2O_3$  exhibe solo acidez de Lewis, mientras que HZSM-5 tiene sitios ácidos tanto de Lewis (debido al aluminio extra-armazón) como de Brønsted (aluminio ubicado en el armazón de la zeolita). Se cree que la deshidratación del metanol puede tener lugar tanto en los sitios del par ácido-base de Lewis como en los sitios del par ácido-base de Brønsted (de Jong, 2009).

**Figura 55 Catalizador Alpha – Alúmina**



Fuente: (Clariant, 2021)

La naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos de la superficie y la interacción del metanol con estos sitios determinan la ruta de reacción, el rendimiento y la selectividad. Sin embargo, Takeguchi pudo demostrar mediante pruebas con agua y amoníaco que los pares ácido-base de Lewis son los principales sitios activos para la deshidratación del metanol, donde la presión parcial ejercida por el agua formada es baja y, por lo tanto, el agua absorbida en los sitios ácidos es insignificante. En este caso, la velocidad de deshidratación del metanol en los sitios ácidos de Brønsted es mucho más lenta que la de los sitios ácidos de Lewis (Schuth & Weitkamp).

En el caso de una síntesis directa partiendo de Gas de Síntesis a DME, la presión parcial del agua formada por la deshidratación del metanol es bastante alta y, como resultado, se encontró que la actividad de los sitios ácidos de Lewis era suprimida por agua adsorbida a temperaturas más bajas. En estas condiciones, los sitios del par de ácido-base de Brønsted son los principales sitios activos para la reacción de deshidratación del metanol, por lo que utilizar un catalizador tipo HZSM-5 modificado sería lo más propicio.

En resumen, para preservar la vida y la actividad del catalizador es necesario tomar medidas preventivas y correctivas a lo largo del reactor. A continuación, se muestran las principales causas de daño al catalizador:

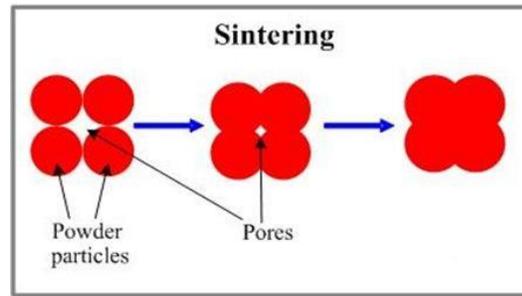
#### **Envenenamiento del catalizador**

El agua es el principal elemento que puede envenenar al catalizador esto debido a que tiene un fuerte efecto inhibitor sobre la actividad del catalizador, esto conlleva a un bloqueo de los sitios activos por moléculas de agua, Cabe recalcar que el agua se absorbe preferentemente en sitios ácidos de Lewis por lo que un porcentaje elevado de ésta, ya sea en la alimentación o en la reacción, podrá afectar significativamente el funcionamiento de la  $\gamma - Al_2O_3$  y mermar en su tiempo de vida útil (Schuth & Weitkamp).

#### **Sinterización térmica**

Al igual que en el proceso de Síntesis de Metanol, las temperaturas por encima de un determinado valor límite conducían a una desactivación del catalizador esto debido a la reducción de áreas activas en el catalizador lo cual conlleva a la producción de subproductos no deseados; en este caso la formación de gas de síntesis, etileno y coque principalmente. Como se puede observar en la Figura 56; así sucede la sinterización del catalizador reduciendo, mediante esta avanza, los sitios activos en el lecho catalítico siendo como finalidad la desactivación total del catalizador en cuestión (DME, 2007):

**Figura 56 Sinterización en los Poros de un Catalizador**



Fuente: (DME, 2007)

Por esta razón resulta muy importante mantener control de la temperatura de operación (por debajo de los 400°C) en el reactor y por ende de la cantidad de calor liberada debido a que menores temperaturas brindarán una mejor conversión del Metanol en DME y agua respectivamente. Dada esta característica podemos concluir que el proceso está limitado termodinámicamente.

#### **Desactivación del catalizador**

El principal inconveniente de la alúmina es la desactivación en presencia de agua durante la reacción dado que tanto el metanol como el agua compiten entre sí por los mismos sitios activos en la alúmina. La actividad catalítica de la alúmina se reduce debido al hecho de que tiene una tendencia más fuerte al agua que al metanol.

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de estos materiales, se han realizado diferentes tipos de modificaciones. Yaripour y su equipo han estudiado la reacción sobre catalizadores de  $\gamma - Al_2O_3$  modificados con **silíce**, llegaron a la conclusión de que el aumento de la carga de silíce da como resultado áreas de superficie más altas y una acidez de superficie más alta y, por lo tanto, la alúmina modificada exhibe un mejor rendimiento catalítico, en comparación con la no modificada (de Jong, 2009).

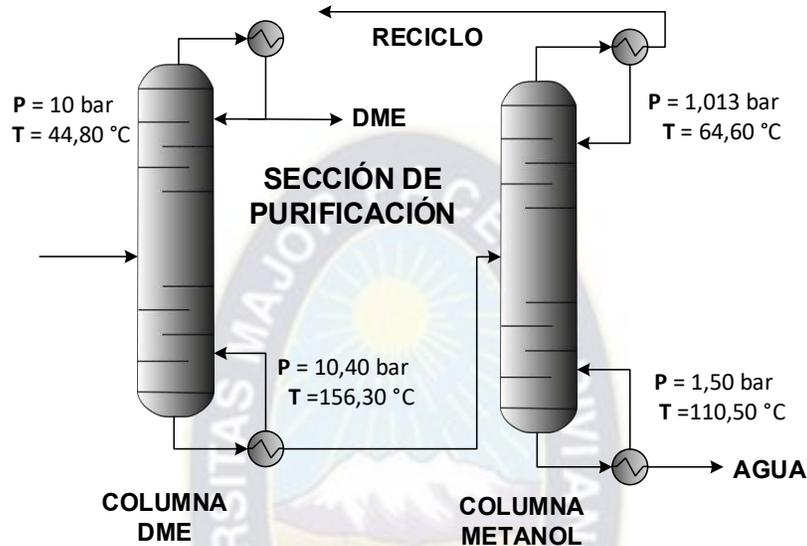
El mismo grupo investigó la reacción de deshidratación del metanol sobre alúmina modificada con **fósforo** y demostraron que los catalizadores modificados con fósforo también exhiben un mejor rendimiento que los  $\gamma - Al_2O_3$ . Otra conclusión importante a la que llegaron fue que la formación de DME se relaciona con mejores resultados con sitios que poseen una acidez media y débil; motivo por el cual se recalca por qué se utilizó el catalizador  $\gamma - Al_2O_3$  por encima de las zeolitas modificadas además de certificar que el catalizador se encuentra modificado con silíce en porcentajes desconocidos; según la patente **US0041656 de Clariant**, la empresa que proporciona dichos suministros.

#### **7.3.6. Sección de Purificación**

La configuración de dos columnas de destilación puestas en línea determinará la adecuada

purificación del producto principal (DME), en este caso tenemos una columna que opera a altas presiones y la segunda que opera a presiones cercanas a la atmosférica; lo cual se podría considerar como bajas presiones. En función a las condiciones de tope y fondo de cada una de estas, es posible diseñar las columnas respectivas obteniendo las variables más relevantes que pueden requerirse. Todo lo indicado, puede verse en la siguiente figura:

**Figura 57 Sección de Purificación – Unidad de Obtención de DME**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### 7.3.6.1. Columna de DME

#### 7.3.6.1.1. Cálculo del Número de Etapas

Para calcular el número de etapas se utilizó el método FEG (Fenske-Underwood-Gilliland) el cual es un algoritmo basado en los tres cálculos planteados por cada uno de los científicos mencionados, éste será aplicado a las dos columnas planteadas.

Primeramente, definimos los componentes **CLAVE LIVIANO** y **CLAVE PESADO**; para este fin verificamos las temperaturas de ebullición de cada componente presente en la corriente de alimentación mostrada en la tabla. Además de las cantidades planteadas en el balance de materia, previamente realizado, siendo los componentes buscados los siguientes:

- ❖ **CLAVE LIVIANO (LK)** será el **Dimetil éter ( $CH_3OCH_3$ )** debido a que es el componente más liviano que se condensa en el Fondo
- ❖ **CLAVE PESADO (HK)** será el **Metanol ( $CH_3OH$ )** debido a que es el componente más pesado que se evapora en el Destilado

Procedemos a hallar las constantes de equilibrio líquido-vapor para ambos componentes a las condiciones planteadas tanto en el tope como en el fondo:

**Tabla 30 Constantes Equilibrio Líquido – Vapor, Columna de DME**

Componente	$K_{FONDO}$	$K_{TOPE}$
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	6,15	1,03
CH <sub>3</sub> OH	1,57	0,04

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Posteriormente, hallamos las volatilidades relativas para cada sección, en función a la siguiente relación:

$$\alpha_i = \left(\frac{K_{LK}}{K_{HK}}\right)_i \rightarrow \alpha_{TOPE} = \left(\frac{K_{DME}}{K_{CH_3OH}}\right)_{TOPE} ; \alpha_{FONDO} = \left(\frac{K_{DME}}{K_{CH_3OH}}\right)_{FONDO}$$

**Tabla 31 Volatilidades Relativas, Columna de DME**

$\alpha_{FONDO}$	$\alpha_{TOPE}$	$\bar{\alpha}_{PROM}$
3,93	23,27	13,60

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Con estos valores obtenidos, aplicamos la Ecuación de Fenske (7.16):

$$S_m = \frac{\log(S_F)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})} = \frac{\log\left(\left(\frac{x_D}{x_B}\right)_{LK} \left(\frac{x_B}{x_D}\right)_{HK}\right)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})} \quad (7.16)$$

$$S_m = \frac{\log(S_F)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})} = \frac{\log\left(\left(\frac{x_D}{x_B}\right)_{LK} \left(\frac{x_B}{x_D}\right)_{HK}\right)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})} = \frac{\log\left(\left(\frac{x_D}{x_B}\right)_{CO_2} \left(\frac{x_B}{x_D}\right)_{CH_3OH}\right)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})}$$

$$S_m = \frac{\log\left(\left(\frac{0,9960}{0,0007}\right) \left(\frac{0,3309}{0,0030}\right)\right)}{\log(13,60)} \rightarrow S_m = 4,6011$$

Utilizamos la temperatura promedio de operación, la cual simplemente será la media aritmética de las temperaturas en el condensador y en el reboiler, como una referencia para aplicar el siguiente método:

$$\bar{T}_{PROM} = \frac{44,80 + 156,3}{2} = 100,55^\circ C \cong 373,70 K$$

Ahora aplicamos el método de Underwood, para lo cual primero realizamos una iteración para obtener una variable planteada en la siguiente relación (Ecuación (7.17)):

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_{F(i)}}{(\alpha_i - \theta)/\alpha_i} = 0 \quad (7.17)$$

**Tabla 32 Método Underwood – Columna de DME**

Comp.	$x_F$	$K@T_{PROM}$	$\alpha_{+volatil}$	$\theta = 1,366$
H <sub>2</sub> O	0,4006	0,178	1,000	- 1,093919
CO <sub>2</sub>	0,0004	99,012	557,803	0,000402
CH <sub>3</sub> OH	0,1995	0,347	1,954	0,663632
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0,3994	3,424	19,290	0,429884
<b>Total</b>	1,0000			0,000000

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Obtenida la variable  $\theta$ , procedemos a hallar el Reflujo Mínimo por medio de la Ecuación (7.18):

$$R_m + 1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_{Di}}{(\alpha_i - \theta)/\alpha_i} \quad (7.18)$$

$$R_m + 1 = \frac{x_{H_2O}\alpha_{H_2O}}{(\alpha_{H_2O} - \theta)} + \frac{x_{CO_2}\alpha_{CO_2}}{(\alpha_{CO_2} - \theta)} + \frac{x_{DME}\alpha_{DME}}{(\alpha_{DME} - \theta)} + \frac{x_{CH_3OH}\alpha_{CH_3OH}}{(\alpha_{CH_3OH} - \theta)}$$

$$R_m + 1 = 1,083 \rightarrow R_m = 0,083$$

Por condiciones de diseño, tomamos la relación de Reflujo como 1,25 dando como resultado:

$$R = 1,25 R_m = 1,25 (0,083) \rightarrow R = 0,104$$

Una vez obtenido el reflujo y reflujo mínimo procedemos a aplicar la Ecuación de Gilliland, para tal objetivo determinamos en primera instancia el valor de la siguiente expresión:

$$\frac{R - R_m}{R + 1} = \frac{0,104 - 0,083}{0,104 + 1} = 0,0188 < 0,1250$$

Como la expresión obtenida tiene un valor menor al de comparación establecido por Gilliland debemos utilizar la Ecuación (7.19):

$$\frac{S - S_m}{S + 1} = 0,5039 - 0,5968 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right) - 0,0908 \log \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right) \quad (7.19)$$

$$S = 11,2720 \text{ etapas}$$

Finalmente, resumimos los resultados obtenidos en la Tabla 33:

**Tabla 33 Resultados Método FEG, Columna de DME**

Reflujo Mínimo ( $R_m$ )	Reflujo ( $R$ )	Número de Etapas ( $S$ )
0,083	0,104	12

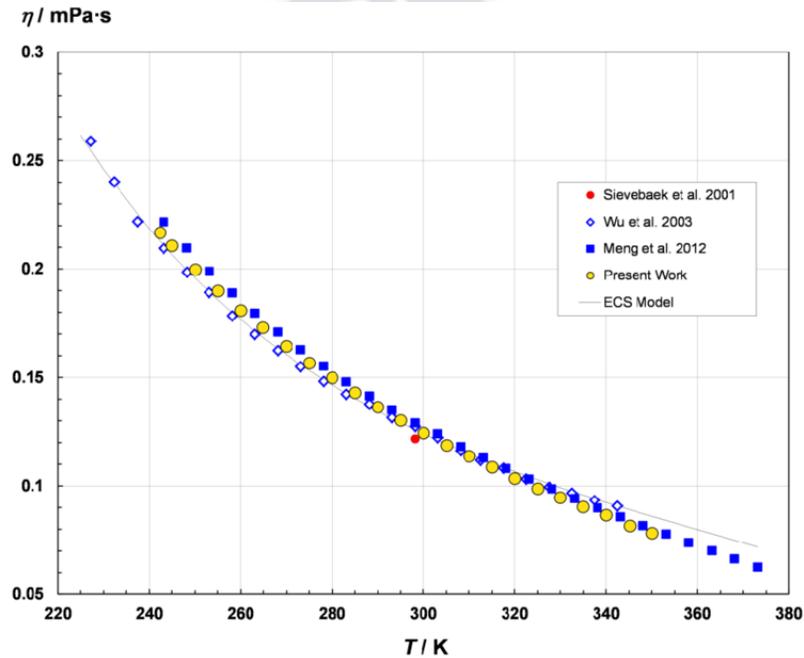
Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

El valor obtenido representa al número de etapas ideales de la columna planteada (12 etapas), pero se requiere el número real de etapas que se tienen. Para tal caso aplicamos la correlación propuesta por O'Connell (Ecuación (7.20)), la cual se encuentra modificada debido a que los valores que obtenía no eran de confianza con volatilidades relativas mayores a 5.

$$\eta = 0,503\mu_L^{-0,226}\bar{\alpha}_{PROM}^{-0,08} \quad (7.20)$$

Para el DME, usamos la siguiente gráfica en la cual se lograron plasmar los diversos estudios para estimar el comportamiento de la viscosidad con la variación de la temperatura:

**Figura 58 Viscosidad Dinámica vs Temperatura – Columna de DME**



Fuente: (ACS Publications, 2012)

De donde tomamos el siguiente valor promedio de viscosidad:

$$\mu_{L(DME)} \cong 0,065 [cP]$$

En el caso del Metanol, haremos uso de la correlación de Daubert'nd Danner:

$$\ln \mu_{L(CH_3OH)} = -0,3803 + \frac{1065,3}{\bar{T}_{PROM}} - 0,6657 \ln \bar{T}_{PROM} \quad (7.21)$$

$$\ln \mu_{L(CH_3OH)} = -0,3803 + \frac{1065,3}{373,70} - 0,6657 \ln(373,70)$$

$$\mu_{L(CH_3OH)} = 0,2293 [cP]$$

Ahora aplicamos la regla de mezcla de Kendall-Monroe:

$$\mu_{L(M)}^{\frac{1}{3}} = \sum_{i=1}^n x_i \mu_{L(i)}^{\frac{1}{3}} = x_{CH_3} \mu_{L(CH_3)}^{\frac{1}{3}} + x_{DME} \mu_{L(DME)}^{\frac{1}{3}} \quad (7.22)$$

$$\mu_{L(M)}^{\frac{1}{3}} = (0,0030)(0,2293)^{\frac{1}{3}} + (0,9960)(0,0650)^{\frac{1}{3}} \rightarrow \mu_{L(M)} = 0,0651 \text{ [cP]}$$

Reemplazando los valores obtenidos en la correlación planteada:

$$\eta = 0,503(0,0651)^{-0,226}(13,59)^{-0,08} \rightarrow \eta = \mathbf{0,7569} = \mathbf{75,69\%}$$

El número de etapas reales de la columna está dado por:

$$\eta = \frac{S}{S_{real}} \rightarrow S_{real} = \frac{S}{0,7569} = \frac{11,272}{0,7569} \rightarrow S_{real} = \mathbf{14,8929} \cong \mathbf{15 \text{ etapas}}$$

### 7.3.6.1.2. Localización de la Corriente de Alimentación

Para determinar en qué plato o etapa ingresa la corriente proveniente del Reactor DME, utilizamos la ecuación de Kirkbride (Ecuación):

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[ \left( \frac{x_{F(CH_3OH)}}{x_{F(DME)}} \right) \left( \frac{x_{B(DME)}}{x_{D(CH_3OH)}} \right)^2 \left( \frac{B}{D} \right) \right]^{0,206} \quad (7.23)$$

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[ \left( \frac{0,1995}{0,3994} \right) \left( \frac{0,0007}{0,0030} \right)^2 \left( \frac{5874,181}{3926,676} \right) \right]^{0,206} \rightarrow \frac{N_R}{N_S} = 0,5058$$

También se sabe que la suma de ambas etapas será igual al número de etapas de la columna de destilación dando como resultado la siguiente ecuación:

$$N_R + N_S = 15$$

Resolviendo el sistema obtenemos los siguientes resultados:

$$N_R = 5,0028 \cong 5; N_S = 9,8901 \cong 10$$

Analizando ingresa en el plato 5 desde el tope, y en el plato 10 desde el fondo; entonces ingresará en la etapa 6.

### 7.3.6.1.3. Altura de la Columna

Para estimar la altura de la columna hacemos uso de la siguiente ecuación planteada por Heaven:

$$H_c = 0,61 \left( \frac{S}{\eta} \right) + 4,27 \quad [m] \quad (7.24)$$

Finalmente, reemplazamos los valores respectivos:

$$H_c = 0,61 \left( \frac{11,272}{0,7569} \right) + 4,27 \rightarrow H_c = \mathbf{13,355 [m]} \cong \mathbf{14 [m]}$$

### 7.3.6.1.4. Diámetro de la Columna

Aplicamos las ecuaciones de Heaven:

$$D_c = \left[ \left( \frac{4}{\pi V} \right) (D)(R + 1)(22,2) \left( \frac{T_{cond}}{273} \right) \left( \frac{1}{P} \right) \left( \frac{1}{3600} \right) \right]^{\frac{1}{2}} [m] \quad (7.25)$$

Reemplazando los valores respectivos tenemos:

$$V = 0,761 \left( \frac{1}{P} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,761 \left( \frac{1}{10,067} \right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow V = 0,240$$

$$D_c = \left[ \left( \frac{4}{\pi(0,240)} \right) (3926,676)(0,104 + 1)(22,2) \left( \frac{317,950}{273} \right) \left( \frac{1}{10,067} \right) \left( \frac{1}{3600} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$D_c = 4,0513 \cong 4,1 [m]$$

### 7.3.6.2. Columna de Metanol

#### 7.3.6.2.1. Cálculo del Número de Etapas

Tal como en la primera columna, utilizaremos el método FEG (Fenske-Underwood-Gilliland) para calcular el número de etapas.

Definimos los componentes **CLAVE LIVIANO** y **CLAVE PESADO** en función a los parámetros establecidos.

- ❖ **CLAVE LIVIANO (LK)** será el **Metanol (CH<sub>3</sub>OH)** debido a que es el componente más liviano que se condensa en el Fondo
- ❖ **CLAVE PESADO (HK)** será el **Agua (H<sub>2</sub>O)** debido a que es el componente más pesado que se evapora en el Destilado

Procedemos a hallar las constantes de equilibrio líquido-vapor para ambos componentes a las condiciones planteadas tanto en el tope como en el fondo:

**Tabla 34** Constantes Equilibrio Líquido – Vapor, Columna de Metanol

Componente	$K_{FONDO}$	$K_{TOPE}$
CH <sub>3</sub> OH	3,26	0,96
H <sub>2</sub> O	0,97	0,23

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Posteriormente, hallamos las volatilidades relativas para cada sección, en función a la siguiente relación:

$$\alpha_i = \left( \frac{K_{LK}}{K_{HK}} \right)_i \rightarrow \alpha_{TOPE} = \left( \frac{K_{DME}}{K_{CH_3OH}} \right)_{TOPE} ; \alpha_{FONDO} = \left( \frac{K_{DME}}{K_{CH_3OH}} \right)_{FONDO}$$

**Tabla 35** Volatilidades Relativas, Columna de Metanol

$\alpha_{FONDO}$	$\alpha_{TOPE}$	$\bar{\alpha}_{PROM}$
3,35	4,17	3,76

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Con estos valores obtenidos, aplicamos la Ecuación de Fenske (7.16):

$$S_m = \frac{\log(S_F)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})} = \frac{\log\left(\left(\frac{x_D}{x_B}\right)_{LK} \left(\frac{x_B}{x_D}\right)_{HK}\right)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})} = \frac{\log\left(\left(\frac{x_D}{x_B}\right)_{CH_3OH} \left(\frac{x_B}{x_D}\right)_{H_2O}\right)}{\log(\bar{\alpha}_{PROM})}$$

$$S_m = \frac{\log\left(\left(\frac{0,9959}{0,0040}\right) \left(\frac{0,9960}{0,0020}\right)\right)}{\log(3,76)} \rightarrow S_m = 8,8368$$

Utilizamos la temperatura promedio de operación, la cual simplemente será la media aritmética de las temperaturas en el condensador y en el reboiler, como una referencia para aplicar el siguiente método:

$$\bar{T}_{PROM} = \frac{64,60 + 110,50}{2} = 87,55^\circ C \cong 360,70 K$$

Ahora aplicamos el método de Underwood, para lo cual primero realizamos una iteración para obtener una variable planteada en la siguiente relación (Ecuación (7.17)):

**Tabla 36 Método Underwood – Columna de DME**

Comp.	$x_F$	$K@T_{PROM}$	$\alpha_{+volatil}$	$\theta = 1,366$
H <sub>2</sub> O	0,6684	0,421	1,000	- 0,700836
CH <sub>3</sub> OH	0,3309	1,558	3,701	0,700863
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0,0007	6,910	16,419	0,000756
<b>Total</b>	1,0000			0,000000

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Obtenida la variable  $\theta$ , procedemos a hallar el reflujo mínimo por medio de la Ecuación (7.18):

$$R_m + 1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_{Di}}{(\alpha_i - \theta)/\alpha_i}$$

$$R_m + 1 = \frac{x_{DME}\alpha_{DME}}{(\alpha_{DME} - \theta)} + \frac{x_{H_2O}\alpha_{H_2O}}{(\alpha_{H_2O} - \theta)} + \frac{x_{CH_3OH}\alpha_{CH_3OH}}{(\alpha_{CH_3OH} - \theta)}$$

$$R_m + 1 = 2,110 \rightarrow R_m = 1,110$$

Por condiciones de diseño, tomamos la relación de reflujo como 1,72 dando como resultado:

$$R = 1,72 R_m = 1,72 (1,110) \rightarrow R = 1,909$$

Una vez obtenido el reflujo y reflujo mínimo procedemos a aplicar la Ecuación de Gilliland, para tal objetivo determinamos en primera instancia el valor de la siguiente expresión:

$$\frac{R - R_m}{R + 1} = \frac{1,909 - 1,110}{1,909 + 1} = 0,2747 > 0,1250$$

Como la expresión obtenida tiene un valor mayor al de comparación establecido por Gilliland debemos utilizar la Ecuación:

$$\frac{S - S_m}{S + 1} = 0,6257 - 0,9868 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right) + 0,516 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^2 - 0,1738 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^3$$

**$S = 15,1249 \text{ etapas}$**

Finalmente, resumimos los resultados obtenidos en la Tabla 37:

**Tabla 37 Resultados Método FEG, Columna de Metanol**

Reflujo Mínimo ( $R_m$ )	Reflujo ( $R$ )	Número de Etapas ( $S$ )
1,110	1,909	15,125

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

El valor obtenido representa al número de etapas ideales de la columna planteada (16 etapas), pero se requiere el número real de etapas que se tienen. Para tal caso aplicamos la correlación propuesta por O'Connell:

$$\eta = 0,503(\mu_L \bar{\alpha}_{PROM})^{-0,226} \quad (7.26)$$

Donde:

$\mu_L$  = Viscosidad dinámica en líquido del componente clave [cP]

$\bar{\alpha}_{PROM}$  = Volatilidad relativa promedio [adimensional]

En este caso tenemos que ambos componentes se encuentran en estado líquido, por lo que será necesario aplicar reglas de mezcla para obtener la viscosidad de mezcla. En el caso del Metanol aplicamos la correlación propuesta por Daubert'nd Danner (Ecuación (7.21)):

$$\ln \mu_L = -0,3803 + \frac{1065,3}{\bar{T}_{PROM}} - 0,6657 \ln \bar{T}_{PROM} = -0,3803 + \frac{1065,3}{360,70} - 0,6657 \ln(360,70)$$

$$\mu_{L(CH_3OH)} = 0,2601 \text{ [cP]}$$

Para el agua utilizamos la correlación de Van Wingen:

$$\ln \mu_L = 1,003 - 1,479x10^{-2} \bar{T}_{PROM} (^{\circ}F) + 1,892x10^{-5} \bar{T}_{PROM}^2 (^{\circ}F) \quad (7.27)$$

$$\ln \mu_L = 1,003 - 1,479x10^{-2}(189,59) + 1,892x10^{-5}(189,59)^2 \rightarrow \mu_{L(H_2O)} = 0,3260 \text{ [cP]}$$

Ahora aplicamos la regla de mezcla de Kendall -Monroe (Ecuación (7.22)):

$$\mu_{L(M)}^{\frac{1}{3}} = (0,9959)(0,2601)^{\frac{1}{3}} + (0,0020)(0,3260)^{\frac{1}{3}} \rightarrow \mu_{L(M)} = 0,2587 \text{ [cP]}$$

Reemplazando los valores obtenidos en la correlación planteada:

$$\eta = 0,503(0,2587 * 3,76)^{-0,226} \rightarrow \eta = 0,5061 = 50,61\%$$

Hallamos el número de etapas reales de la columna:

$$\eta = \frac{S}{S_{real}} \rightarrow S_{real} = \frac{S}{0,5061} = \frac{15,1249}{0,5061} \rightarrow S_{real} = 29,8853 \cong 30 \text{ etapas}$$

### 7.3.6.3. Localización de la Corriente de Alimentación

Para determinar en qué plato o etapa ingresa la corriente de Metanol Crudo utilizamos la ecuación de Kirkbride (7.23):

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[ \left( \frac{x_{F(H_2O)}}{x_{F(CH_3OH)}} \right) \left( \frac{x_{B(CH_3OH)}}{x_{D(H_2O)}} \right)^2 \left( \frac{B}{D} \right) \right]^{0,206} = \left[ \left( \frac{0,6685}{0,3309} \right) \left( \frac{0,0040}{0,0020} \right)^2 \left( \frac{3938,548}{1935,632} \right) \right]^{0,206}$$

$$\frac{N_R}{N_S} = 1,7737$$

También se sabe que la suma de ambas etapas será igual al número de etapas de la columna de destilación dando como resultado la siguiente ecuación:

$$N_R + N_S = 30$$

Resolviendo el sistema obtenemos los siguientes resultados:

$$N_R = 19,2256 \cong 19; N_S = 10,7743 \cong 11$$

Analizando ingresa en el plato 19 desde el tope, y en el plato 11 desde el fondo; entonces ingresará en la etapa 20.

### 7.3.6.4. Altura de la Columna

Para estimar la altura de la columna hacemos uso de la siguiente ecuación planteada por Heaven (Ecuación (7.24)):

$$H_c = 0,61 \left( \frac{S}{\eta} \right) + 4,27 \quad [m]$$

Finalmente, reemplazamos los valores respectivos:

$$H_c = 0,61 \left( \frac{15,1249}{0,5061} \right) + 4,27 \rightarrow H_c = 22,500[m] \cong 23[m]$$

### 7.3.6.5. Diámetro de la Columna

Aplicamos la ecuación de Heaven (Ecuación (7.25)):

$$D_c = \left[ \left( \frac{4}{\pi V} \right) (D)(R + 1)(22,2) \left( \frac{T_{cond}}{273} \right) \left( \frac{1}{P} \right) \left( \frac{1}{3600} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad [m]$$

Reemplazando los valores respectivos tenemos:

$$V = 0,761 \left( \frac{1}{P} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,761 \left( \frac{1}{1,240} \right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow V = 0,683$$

$$D_c = \left[ \left( \frac{4}{\pi(0,683)} \right) (1935,632)(1,909 + 1)(22,2) \left( \frac{337,750}{273} \right) \left( \frac{1}{1,240} \right) \left( \frac{1}{3600} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$D_c = 2,5405 \cong 2,5 [m]$$

### 7.3.7. Corrientes Resultantes

En función a los valores determinados en los balances de materia, y propiedades de cada elemento perteneciente a cada corriente tenemos los siguientes valores:

**Tabla 38 Corrientes Resultantes del Proceso**

<b>Gas Natural</b>	<b>Metanol Puro</b>		<b>DME</b>	
<b>Caudal (MMscfd)</b>	<b>Producción (TPD)</b>	<b>Pureza (%<sub>o.p.p</sub>)</b>	<b>Producción (TPD)</b>	<b>Pureza (%<sub>o.p.p</sub>)</b>
220	6.100	99,847	4.337	99,695

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar en la Tabla 38, el contenido de DME a obtener es de una pureza muy alta, lo cual da como resultado un producto de calidad óptima para ser comercializado y sus usos diversificados. Además, los datos obtenidos serán fundamentales para realizar la evaluación técnica y económica más adelante.

## 7.4. SIMULACIÓN DEL PROCESO

### 7.4.1. Introducción

Con el fin de verificar los cálculos realizados y poder además cambiar a gusto parámetros sin realizar otros cálculos, mostrados en el capítulo anterior, se realizó una simulación de toda la planta y los procesos planteados. Esto se pudo realizar mediante el software de simulación provisto por la empresa Aspen Technology denominado Aspen HYSYS en su versión 11; siendo el más idóneo para la realización de simulaciones dinámicas de procesos químicos. Aunque también se utilizaron Aspen PLUS v11, DWSim y COCO para ciertas unidades, equipos y en diseños específicos debido a la facilidad que presentan éstos en simulación de equipos, en estado no estacionario.

Como se vio en anterior acápite, se analizará la última unidad que da como resultado el producto final requerido. Sin embargo, es posible encontrar el restante de la simulación realizada con su respectivo análisis y comparativa con los cálculos realizados en el Anexo G.

Como alimentación se tienen tres corrientes principales: gas natural, agua y aire. Las corrientes de aire y agua se encuentran enlazadas en función al gas natural mediante parámetros de diseño (ver Anexo E). Por lo que, si se modifica la composición o el flujo molar recibido de gas natural la simulación calculará la cantidad requerida de las demás

corrientes de alimentación para un correcto y óptimo funcionamiento de la planta en cuestión. A continuación, se tiene la composición de entrada de dicha corriente (Figura 59):

**Figura 59 Composición de Entrada Simulación – Corriente de Gas Natural**

	Mole Fractions	Vapour Phase
Methane	0,8878	0,8878
H2O	0,0000	0,0000
CO	0,0000	0,0000
Hydrogen	0,0000	0,0000
CO2	0,0002	0,0002
Oxygen	0,0000	0,0000
Ethane	0,0633	0,0633
Propane	0,0282	0,0282
n-Butane	0,0086	0,0086
n-Pentane	0,0028	0,0028
i-Butane	0,0039	0,0039
i-Pentane	0,0028	0,0028
n-Hexane	0,0024	0,0024
n-Heptane	0,0000	0,0000
Argon	0,0000	0,0000
Methanol	0,0000	0,0000
diM-Ether	0,0000	0,0000
Total	1,00000	

Fuente: Aspen HYSYS v11

#### 7.4.2. Unidad de Obtención de DME

El metanol obtenido en la unidad previa, tiene la siguiente composición:

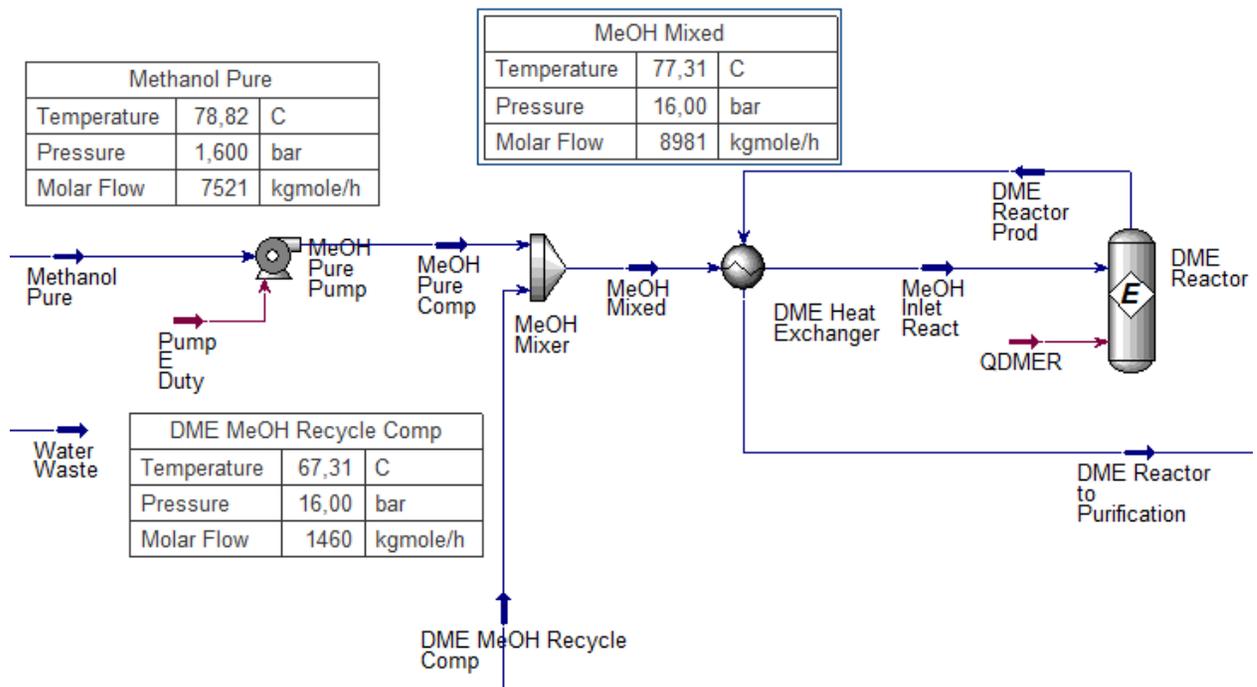
**Tabla 39 Resultados Metanol Puro – Unidad de Obtención de DME**

Comp.	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
CH <sub>3</sub> OH	7.514,717	0,9992
H <sub>2</sub> O	6,382	0,0008
CO <sub>2</sub>	–	–
CO	–	–
H <sub>2</sub>	–	–
<b>Total</b>	<b>7.521,099</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como podemos observar en la Tabla 39, prácticamente toda la corriente es metanol por lo cual se podría considerar que el producto es Metanol Grado AA debido a que su pureza es mayor al 99,85%. Cabe recalcar que el producto se encuentra en estado líquido por lo que para incrementar su presión se hará uso de una bomba (Figura 60).

**Figura 60 Simulación Mezcla de Corrientes – Unidad de Obtención de DME**

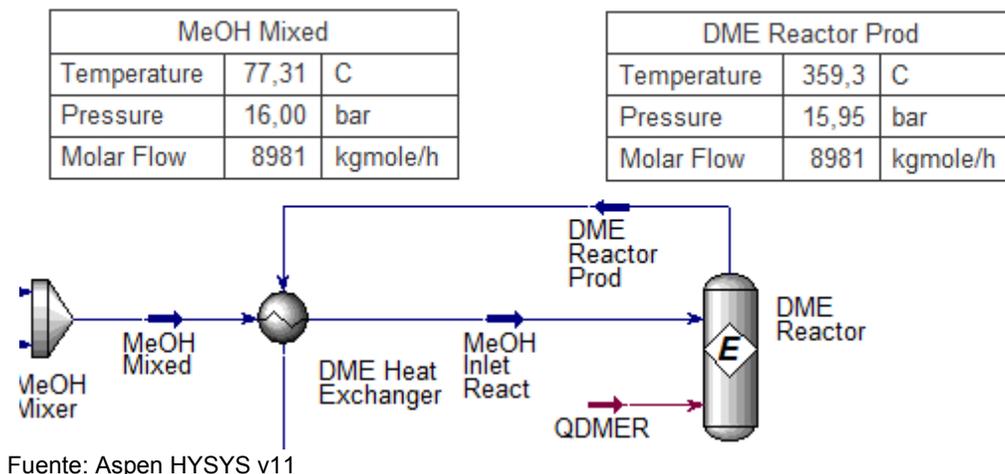


Fuente: Aspen HYSYS v11

Por motivos de optimización, también existe un mezclador encargado de juntar las corrientes de alimentación y reciclo; sin embargo, en esta unidad pasa por un intercambiador de calor el cual se encuentra ligado al flujo de energía del mismo producto del reactor.

En la Figura 61, se observa claramente que la corriente saliente del Reactor DME, cederá calor a la alimentación, llegando a caer su temperatura de manera abrupta desde 359,3 a 71,37°C.

**Figura 61 Simulación Intercambiador de Calor – Unidad de Obtención de DME**



Fuente: Aspen HYSYS v11

Por otra parte, por requerimientos del reactor en sí, la corriente de alimentación al mismo debe estar a 300°C; siendo el valor necesario requerido para los cálculos, como se puede ver en la Figura 62:

**Figura 62 Datos Corrientes Intercambiador de Calor – Unidad de Obtención de DME**

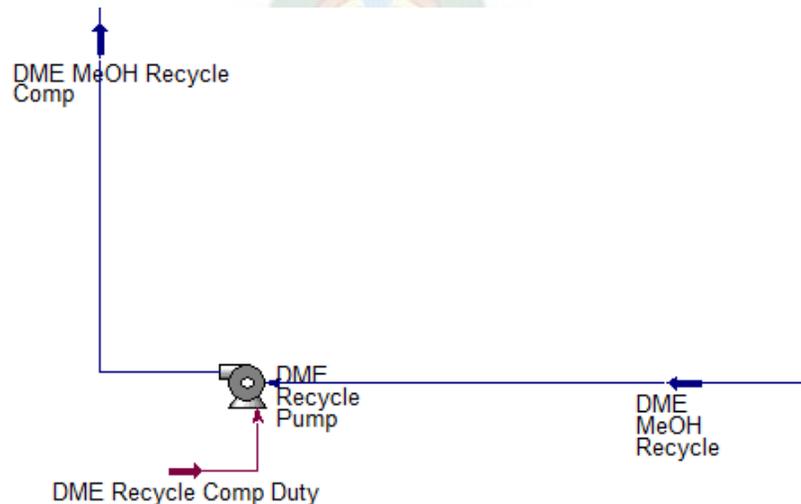
Worksheet	Performance	Dynamics	Rigorous Shell&Tube		
Name	MeOH Mixed	MeOH Inlet React	DME Reactor Proc	DME Reactor to P	
Vapour	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	
Temperature [C]	77,31	300,0	359,3	71,37	
Pressure [bar]	16,00	15,95	15,95	15,95	
Molar Flow [kgmole/h]	8981	8981	8981	8981	
Mass Flow [kg/h]	2,876e+005	2,876e+005	2,876e+005	2,876e+005	
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	361,4	361,4	384,6	384,6	
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,358e+005	-1,874e+005	-1,913e+005	-2,397e+005	
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	35,14	146,9	189,5	75,66	
Heat Flow [kJ/h]	-2,118e+009	-1,683e+009	-1,718e+009	-2,153e+009	

Fuente: Aspen HYSYS v11

Primeramente, la corriente mencionada pasa por una columna encargada de separar el DME en el tope y la otra corriente (fondo) va a otra corriente encargada de destilar el metanol no convertido para que ingrese nuevamente a la unidad, asegurando una mayor conversión. Para tal fin, se utiliza una función lógica de “RECYCLE”, tal y como se puede observar en la Figura 64.

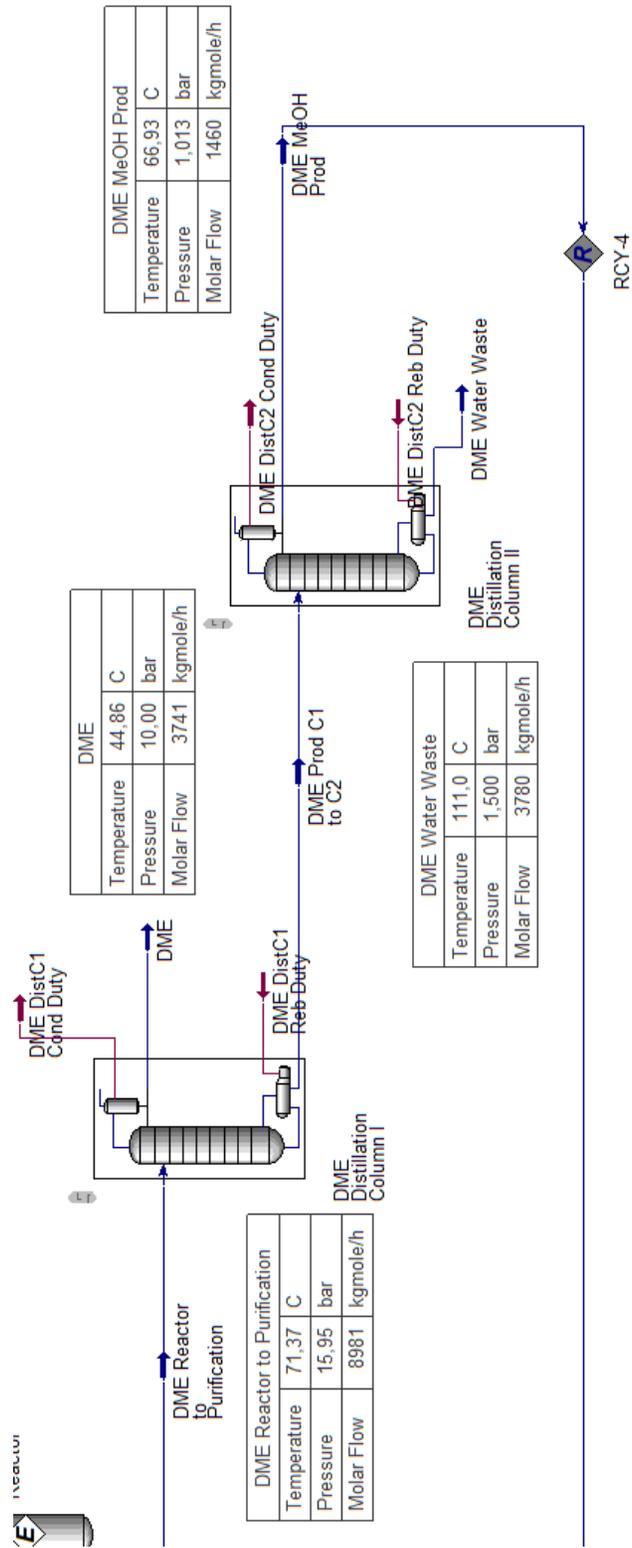
La corriente de recirculación debe ingresar presurizada a la unidad, por lo que se requerirá una bomba compresora; dado que se encuentra en estado líquido, como la corriente de Metanol Puro al comienzo de la unidad (Figura 63).

**Figura 63 Simulación Recirculación – Unidad Obtención de Gas de Síntesis**



Fuente: Aspen HYSYS v11

**Figura 64 Simulación Tren de Destilación – Unidad de Obtención de DME**



Fuente: Aspen HYSYS v11

### 7.4.3. Comparación de Resultados

Dada la simulación y los resultados obtenidos, es posible comparar los equipos principales; siendo éstas las vitales para cada unidad. Abarcarían los reactores respectivos, las columnas de destilación y los intercambiadores de calor de cada unidad (ver Anexo G4).

Como se puede ver en la Figura 61, el Intercambiador de Calor DME en la simulación tiene un comportamiento ideal por lo cual la cantidad de calor en la entrada se distribuye equitativamente en la salida de los diversos flujos (frío y caliente) a contracorriente.

#### 7.4.3.1. Reactor DME

Para la obtención de DME, se utilizará un “EQUILIBRIUM REACTOR” dado que tener control del equilibrio, así como de la temperatura es crucial, tal y como se vio en el análisis previo establecido en el Capítulo 4. En la Tabla 40 se puede ver variables obtenidas en la simulación del reactor y su comparación con las otras del análisis.

**Tabla 40 Tabla Comparativa – Reactor DME**

Estudio	Balance de Materia				Calor Ganado [kW]
	$\xi \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$K_{eq}$	Conversión Metanol [%]	$T_{eq} [^{\circ}C]$	
Simulación	3.722,000	6,1362	82,99	378,68	- 7.952,620
Análisis	3.910,914	7,3234	80,00	350,00	- 1.465,965

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Los valores del Grado de Avance de la reacción son muy similares; sin embargo, los de las constantes de equilibrio difieren. Con estos valores, es posible determinar la temperatura a la cual se lleva a cabo el equilibrio; en el caso de la simulación se aproxima mucho a los 400°C. El hecho que se aproxime a este valor es muy peligroso debido a que puede generar sinterización por lo cual se confirma que el sistema es termodinámicamente limitado, siendo que si la conversión supera el límite impuesto en el diseño (80%) se aproxima peligrosamente a desactivar completamente el catalizador o dañar el equipo. En función a la energía liberada, en el caso del simulador es mucha debido a que no se consideró una refrigeración para controlar la temperatura cosa que si se realizó en el análisis planteado.

#### 7.4.3.2. Columna de DME

Tal y como se indicó en la unidad pasada más precisamente en la sección de purificación, haremos uso de las mismas herramientas indicadas, teniendo los resultados mostrados en la Tabla 41.

**Tabla 41 Tabla Comparativa, Columna de DME – Obtención de DME**

<b>Estudio</b>	$S_m$ [etapas]	$S$ [etapas]	$N_R$ [etapa]	$T_{COND}$ [°C]	$T_{REB}$ [°C]
Simulación	6	18	5	45,14	168,20
Análisis	12	15	5	44,80	156,30

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como se puede observar, en la simulación en el diseño riguroso se tiene un menor rendimiento por plato que en el análisis planteado, por lo cual serán necesarios más platos para cumplir con los productos esperados (especialmente en términos de pureza).

El producto principal que se desea obtener, el DME, tiene las siguientes características comparando ambos estudios:

**Tabla 42 Tabla Comparativa, Corriente Producto DME – Obtención de DME**

<b>Estudio</b>	<b>Pureza (%<sub>p-p</sub>)</b>	<b>Producción (TPD)</b>
Simulación	99,650	4131
Análisis	99,695	4337

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como podemos observar en la Tabla 42, la pureza obtenida en ambos estudios es similar, teniendo variaciones centesimales; brindando un producto con muy pocas impurezas. Al validar ambos estudios es posible poder realizar otro dimensionamiento si es que se requiere siendo la variación muy leve (de menos del 5%).

#### 7.4.3.3. Columna de Metanol

De la misma manera, haremos uso de las mismas herramientas indicadas, teniendo los resultados mostrados en la siguiente tabla:

**Tabla 43 Tabla Comparativa, Columna de Metanol – Obtención de DME**

<b>Estudio</b>	$S_m$ [etapas]	$S$ [etapas]	$N_R$ [etapa]	$T_{COND}$ [°C]	$T_{REB}$ [°C]
Simulación	14	35	9	67,03	111,30
Análisis	16	30	19	64,60	110,50

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Teniendo en cuenta los valores mostrados en la Tabla 43, podemos concluir que si bien el número de etapas tanto mínimo como real son muy similares en ambos casos; existe una diferencia sustancial en el plato en el cual ingresa la alimentación. En el análisis se determinó una etapa que se encuentra más cercana al fondo por el hecho que se desea

recuperar un mayor contenido de fondo; hecho contrario debido a que los valores brindados de la corriente de fondo de la columna previa son diferentes en composición y por ende modifican el diseño de forma ligera o significativa, como en este caso.

## 7.5. DIMENSIONAMIENTO

Previamente se obtuvo la cantidad de producto principal obtenido (DME) y por ende también la capacidad de la planta (ver Punto 7.3.7). Una vez planteado el respectivo Diagrama PFD (Figura 38 y Figura 39), el cual plasma a cabalidad el funcionamiento completo de la planta, es necesario considerar la presencia de dos o tres tanques esféricos presurizados, muy similares a los utilizados para almacenar el GLP. Siendo éstos, los iniciadores de la cadena de distribución del producto en el mercado nacional; donde posteriormente podrá ser transportado mediante cisternas que se encarguen de mantener el producto presurizado para finalmente llegar al consumidor (cliente) el cual le dará el uso correspondiente.

Entonces mediante los cálculos derivados del análisis a cada equipo, y a las consideraciones hechas para el almacenamiento, se tiene la siguiente tabla:

**Tabla 44 Dimensionamiento de Equipos – Planta DME**

Ítem	Nombre	Tamaño (m <sup>3</sup> )
CD – 1	Doble Columna de Destilación	145
R – 1	Reactor ATR	42
S – 1	Separador de Agua	26
TM – 1	Columna de Tamices Moleculares	220
R – 2	GCR	250
R – 3	WCR	134
S – 2	Separador Bifásico	38
R – 4	Reactor DME	35
CD – 2	Columna de Destilación HP	50
CD – 3	Columna de Destilación LP	208
CD – 4	Columna de Destilación DME	185
CD – 5	Columna de Destilación Metanol	113
TK – 1	Tanque Esférico Presurizado	4.000

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

En la Tabla 45, se tiene a los equipos que operan en flujo permanente:

**Tabla 45 Dimensionamiento Equipos en Flujo Permanente – Planta DME**

Ítem	Nombre	Potencia (MW)
C – 1	Compresor de Aire	55
CN – 1	Enfriador de Aire	53
TE – 1	Turboexpander	7,3
H – 1	Horno Calentador	79
C – 2	Compresor de Gas de Síntesis	22
RB – 1	Calentador de Gas de Síntesis	29
CN – 2	Enfriador de Metanol	91
BC – 1	Bomba Centrífuga de Reciclo Metanol	0,1
BC – 2	Bomba Centrífuga de Metanol Puro	0,2

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Cabe recalcar que en estos dispositivos; se incluyen a condensadores, hervidores, donde el consumo energético es lo fundamental.

## 7.6. RELACIÓN DIÉSEL – DME

Como se pudo ver en análisis previos (ver Punto 2.2.2.7.1), tanto el DME como el diésel convencional tienen diferentes propiedades fisicoquímicas; las cuales también influyen cuando se utiliza como combustible y en el ciclo respectivo realizado por el motor.

El poder calorífico del DME es menor que el del metano y el diésel, pero es más alto que el metanol, debido a esta diferencia se requerirá más cantidad de DME para viajar la misma distancia en transporte en comparación al diésel. Dada esta diferencia, se realizaron pruebas empíricas erigidas por departamentos de desarrollo de empresas como Volvo; llegando a concluir que los vehículos y maquinaria que utilice DME requerirán aproximadamente entre el 1,2 a 2 (el doble) de volumen en comparación al uso de diésel convencional (Volvo, 2012).

Sin embargo, el DME compensa este aspecto desfavorable con el índice de cetano elevado (un 40% mayor que el diésel), el cual facilita al combustible vaporizarse durante la inyección. Gracias a esta característica, el DME tiene una presión de inyección de combustible baja (alrededor de 200 atm); requiriendo una mayor presión para el diésel (superior a las 1200 atm).

### 7.6.1. Parque Automotor en Bolivia

Por la relación determinada por la combustión de los motores de inyección a diésel, se necesario realizar un análisis del parque automotor en el país. En este caso con ayuda de datos proporcionados por el INE, podemos saber el históricos de vehículos registrados que se encuentran transitando por las calles y carreteras de nuestro país, tal y como puede observarse en la Tabla 46:

**Tabla 46** Parque Automotor en Bolivia por Modelo 2021

Modelo	# de Vehículos
≤1969	10.005
1970 – 1975	14.425
1976 – 1980	22.509
1981 – 1985	22.900
1986 – 1990	39.845
1991 – 1995	41.694
1996 – 2000	36.461
2001 – 2005	23.327
2006 – 2010	51.310
2011 – 2015	70.056
2016 – 2020	57.462
2021	1.331

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (INE, 2021)

Cabe recalcar que, para la obtención de los valores mostrado en la tabla se utilizó como referencia aquellos vehículos que utilizan diésel: buses, camionetas, furgonetas, tractores y la respectiva maquinaria pesada. Siendo las camionetas el tipo de vehículo más usado con un porcentaje cercano al 52% en función a la muestra analizada, seguido de los camiones con un 35% (INE, 2021).

Analizando la Tabla 46, existen varios vehículos cuyos modelos son inferiores al 2010; como se indicó previamente cada año por las normativas impuestas por diversos organismos exigen motores cada vez más eficientes. Una solución para subsanar en el parque automotor antiguo, sería el niquelado respectivo del motor de cada vehículo con el fin de generar más resistencia a la corrosión porque el enlace  $C - O$  presente en el DME puede ocasionar corrosión en una leve proporción.

## CAPÍTULO 8 EVALUACIÓN TÉCNICO ECONÓMICA

### 8.1. EVALUACIÓN TÉCNICA

#### 8.1.1. Análisis de Sensibilidad

Es evidente que la cantidad de producto obtenido será un factor preponderante para analizar si es posible cubrir la demanda insatisfecha de diésel en Bolivia, permitiendo de esta manera abastecer al mercado boliviano en su totalidad o sobrepasar la demanda permitiendo generar exportaciones según el análisis realizado previamente (ver Punto 3.7). Por esta razón es importante tener en cuenta distintas peripecias que pudiesen ocurrir que afecten o mejoren la producción obtenida previamente en la Ingeniería del Proceso (ver Punto 7.3.7), en este entendido se tomarán en cuenta tres diferentes escenarios: uno pesimista, uno optimista, y el tercero definido por la producción.

La empresa Lurgi en conjunto con el conglomerado Air Liquide ofrece la planta en función a un contrato “llave en mano” el cual implica que la empresa se encontraría a cargo de la Construcción, Ingeniería y Procura (EPC) del proyecto según las exigencias; es por esta razón que la empresa en cuestión maneja intervalos de producción. Como máximo según especificaciones para el proceso MegaMethanol es de 7.500 TPD de metanol, y por ende 5.000 TPD de DME; por otro lado, el mínimo es de 5.000 TPD de metanol y aproximadamente 3.400 TPD de DME (Air Liquide & Lurgi, 2020).

Precisamente estos intervalos serán utilizados para el análisis de los diversos escenarios planteados como se puede ver en la Tabla 47.

**Tabla 47 Análisis de Sensibilidad en función a la Producción de la Planta**

Escenario	Producción Metanol		Producción DME	
	TPD	$\frac{m^3}{d}$	TPD	$\frac{m^3}{d}$
Optimista	7.500	9.500	5.000	7.460
Realista	6.000	7.600	4.300	6.420
Pesimista	5.000	6.330	3.400	5.080

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados y Obtenidos (Air Liquide & Lurgi, 2020)

Una vez planteadas las variables del análisis procedemos a comparar con los valores proyectados (ver Punto 3.4.3.1), obteniendo los volúmenes requeridos de DME en función a la relación planteada de consumo en el intervalo señalado (Tabla 48).

**Tabla 48 Volúmenes Requeridos de DME para cubrir la Demanda Nacional<sup>18</sup>**

<b>Año</b>	<b>Demanda Insatisfecha</b>	<b>Volumen DME (Factor 1,2)</b>	<b>Volumen DME (Factor 2)</b>
2019	3.777	4.532	7.553
2020	2.613	3.136	5.226
2021	3.249	3.899	6.498
2022	3.432	4.118	6.864
2023	3.557	4.268	7.113
2024	3.681	4.417	7.362
2025	3.806	4.567	7.612

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados y Obtenidos (Hidrocarburos, 2021)

Considerando un crecimiento anual de la demanda insatisfecha, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- En el escenario pesimista, no llega a satisfacer la demanda creciente por año; sin importar el factor que se considere.
- En el escenario optimista, llega a satisfacer la demanda creciente por año e inclusive supera el volumen requerido por lo cual ya es posible hablar de una exportación del producto.
- En el escenario realista, llega a satisfacer la demanda siempre y cuando el factor tomado sea menor a 2.
- Dado el estudio al parque automotor realizado el factor tomado será menor a 2, tomando en cuenta la solución planteada (ver Punto 7.6.1).
- El factor tomado es variable debido a que se encuentra en función a la eficiencia del motor y el ciclo en cuestión; es decir que mientras más eficiente sea el motor menor será el factor por lo cual el volumen requerido de DME será menor. Por las normativas en EEUU y Europa, se podría suponer que mientras más moderno el motor más eficiente, porque se requiere una combustión mucho más limpia y eficiente.

<sup>18</sup> Medidos en m<sup>3</sup> / día (Metros cúbicos por día)

## 8.2. EVALUACIÓN ECONÓMICA

Este acápite se encuentra ligado con el anterior debido a que mediante la capacidad a considerar del producto principal (DME), se puede estimar el costo de la planta y la inversión realizada. Además, realizar la rentabilidad del proyecto como tal en función a los diversos costos e indicadores existentes; y analizar las variables a las cuales el precio será más sensible.

### 8.2.1. Inversión Inicial (Costo de la Planta)

Como se tiene un valor de referencia propuesto por la misma empresa, es posible estimar el costo de la planta y por ende la inversión inicial mediante el uso del factor de economía de escala (Peters & Timmerhaus, 2002), definido por la siguiente ecuación:

$$I_{Planta} = I_{Planta Ref} \left( \frac{C_{Planta}}{C_{Planta Ref}} \right)^\alpha \quad (8.1)$$

Donde:

$I_{Planta}$  = Inversión de la Planta (MM\$us)

$I_{Planta Ref}$  = Inversión de la Planta Referencia (MM\$us)

$C_{Planta}$  = Capacidad de la Planta (TPD)

$C_{Planta Ref}$  = Capacidad de la Planta Referencia (TPD)

$\alpha$  = Factor de Economía de Escala

Lurgi & Air Liquide han brindado valores estimados para una planta con la tecnología propuesta conocida como Lurgi MegaDME, el valor de la planta es de 430 MM\$us para una capacidad de hasta 7.500 TPD de metanol (ver Punto 6.5.3).

Como es una tecnología que no se encuentra todavía asentada en todo el mundo, se considerará un factor de economía de escala de 0,7; valor recomendado en estos casos (procesos petroquímicos (Peters & Timmerhaus, 2002))

Reemplazando los valores con respecto a los obtenidos y analizados en la Evaluación Técnica (ver Punto 8.1.1):

$$I_{Planta} = I_{Planta Ref} \left( \frac{C_{Planta}}{C_{Planta Ref}} \right)^\alpha = 430 \text{ MM\$us} \left( \frac{4300 \text{ TPD}}{5000 \text{ TPD}} \right)^{0,7} \rightarrow I_{Planta} = 390 \text{ MM\$us}$$

Sin embargo, sin tomamos en cuenta un factor de error de  $\pm 10\%$  el cual puede servir para subsanar contingencias que pueden suscitarse tal como pago de licencias ambientales, o aspectos jurídicos entre otros (Behrens & Hawranek, 1994), dato provisto por la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI). El precio es prácticamente el mismo 429 MM\$us, por lo que si se trabaja con el costo de referencia o con el corregido planteado es indistinto.

## 8.2.2. Costos de Operación

En esta sección se realiza la estimación del costo operación del proyecto, tomando en cuenta que la planta DME funciona las 24 horas del día y los 330 días al año considerando un aproximado de un mes para mantenimiento y resolución de peripeccias que puedan suceder.

Los principales costos de operación se detallan a continuación:

### 8.2.2.1. Costo de Materia Prima

Como se pudo determinar previamente, la materia prima será el gas natural o en su defecto el gas seco (ver Punto 7.3.7) por lo que con el valor promedio hallado del US Henry Hub se podrá estimar el costo por la materia prima utilizada. Primero obtenemos el requerimiento energético de gas natural:

$$Q_{Req\ energía\ GN} = 220 \frac{MMscf}{día} * \frac{10^6\ scf}{1MMscf} * \frac{0,03\ m^3}{1\ scf} * \frac{9000\ kcal}{1\ m^3} * \frac{1000\ cal}{1\ kcal} * \frac{1\ BTU}{252\ cal} \\ * \frac{1\ MMBTU}{10^6\ BTU}$$
$$Q_{Req\ energía\ GN} = 222490 \frac{MMBTU}{día} * \frac{330\ día}{1\ año} \rightarrow Q_{Req\ energía\ GN} = 73.421.538 \left[ \frac{MMBTU}{año} \right]$$

Ahora utilizamos el valor del US Henry Hub:

$$Costo_{Materia\ Prima} = 73421538 \left[ \frac{MMBTU}{año} \right] * \frac{3,17\ \$us}{1\ MMBTU}$$
$$Costo_{Materia\ Prima} = 232.746.276 \left[ \frac{\$us}{año} \right]$$

Por otra parte, el contrato EPC indica que la demanda energética de la planta es de 40,2 MMBTU / Tonelada métrica producida de DME; dicho consumo incluye, además de la alimentación, la energía para la Unidad de Separación de Aire y la generación de energía (Air Liquide & Lurgi, 2020). Entonces es posible obtener otro costo general comparativo con el primero:

$$Q_{Req\ energía\ GN} = 4300 \frac{TM_{DME}}{día} * \frac{330\ día}{1\ año} * \frac{40,2\ MMBTU}{1\ TM_{DME}}$$
$$Q_{Req\ energía} = 57043800 \left[ \frac{MMBTU}{año} \right]$$
$$Costo_{energía\ GN} = 57043800 \left[ \frac{MMBTU}{año} \right] * \frac{3,17\ \$us}{1\ MMBTU}$$
$$Costo_{energía\ GN} = 180.828.846 \left[ \frac{\$us}{año} \right]$$

### 8.2.2.2. Costo de Insumos y Servicios

La planta para su funcionamiento requiere de un contenido de agua y de gas natural o combustibles para los diversos equipos, en este caso debido a características del proceso MegaMethanol se tiene un volumen estimado de agua para la corriente de alimentación. En una primera instancia podemos hallar el caudal de agua:

$$\dot{V}_{agua} = 6602,24 \frac{kmol}{h} * \frac{18 kg}{1 kmol} * \frac{1 lt}{1 kg} * \frac{1 m^3}{1000 lt} * \frac{24 h}{1 día} * \frac{330 día}{1 año}$$
$$\dot{V}_{agua} = 641.215,33 \left[ \frac{m^3}{año} \right]$$

Para hallar el costo de agua a utilizar depende de la cantidad que un medidor determinado marca, en este caso estamos hablando de volúmenes mayores a 50 m<sup>3</sup> para lo cual se cancela 30 Bs cada 50 m<sup>3</sup> (Ministerio del Medio Ambiente y Agua, 2020) ;o en su defecto y si la geología del terreno escogido lo permite, perforar un pozo de agua. Entonces es posible obtener el costo por la cantidad de agua requerida para el proceso en la planta:

$$Costo_{agua} = 641215,33 \left[ \frac{m^3}{año} \right] * \frac{30 Bs}{50 m^3} * \frac{1 \$us}{6,96 Bs} \rightarrow Costo_{agua} = 55.278 \left[ \frac{\$us}{año} \right]$$

El costo hallado representa un valor máximo, debido a que no se considera el agua producida durante el proceso que evidentemente puede ser reinyectada como una corriente para conseguir refrigeración de los reactores o darle otros usos.

Para determinar el requerimiento energético, hacemos uso de la herramienta del simulador Aspen HYSYS la cual en función al diagrama estima la energía necesaria en todo el proceso; y dado los valores obtenidos entre los cálculos realizados y el simulador resulta que el valor es muy confiable.

$$E_{planta} = 3,254 \times 10^{10} \frac{kJ}{h} * \frac{1 h}{3600 s} * 24 h \rightarrow E_{planta} = 21.693.334 [kw - h]$$

En Santa Cruz, la tarifa por consumo de electricidad es de 0,498 Bs / kw – h consumido (Cámara Boliviana de Electricidad, 2021), siendo el costo:

$$Costo_{energía} = 216933340 [kw - h] * \frac{0,498 Bs}{1 kw - h} * \frac{1 \$us}{6,96 Bs}$$
$$Costo_{energía} = 15.521.960 \$us$$

### 8.2.3. Precio de Venta

Con los datos recolectados previamente, es posible estimar el precio de venta al público teniendo en cuenta un margen de utilidad del 80%; el cual es un estándar para este tipo de proyectos (Westerfield & Ross, 2018). Además de considerar el Impuesto al Valor Agregado (IVA) que por norma es del 14,94% al precio de venta.

$$Precio_{venta} = 144 \frac{\$us}{TM_{DME}} * \frac{1 TM_{DME}}{1000 kg_{DME}} * \frac{656,62 kg_{DME}}{1 m^3_{DME}} * \frac{1 m^3_{DME}}{1000 lt_{DME}} * \frac{6,96 Bs}{1 \$us}$$

$$Precio_{venta} = 0,66 (1 + 0,8) * (1 + 0,1494) \rightarrow Precio_{venta} = 1,36 \left[ \frac{Bs}{lt} \right]$$

También es posible hallar el volumen producido cada año, considerando una producción constante:

$$Vol_{Prod(año)} = 4300 \frac{TM_{DME}}{día} * \frac{330 día}{1 año} * \frac{1000 kg_{DME}}{1 TM_{DME}} * \frac{1 m^3_{DME}}{656,62 kg_{DME}} * \frac{1000 lt_{DME}}{1 m^3_{DME}}$$

$$Vol_{Prod(año)} = 2.179.898.526 \left[ \frac{lt}{año} \right]$$

Considerando que las plantas no operan cada año al 100% de su capacidad, tomaremos un 80% como el valor constante de manera preventiva debido a lo expuesto.

$$Vol_{Prod(año)} = 1.743.918.821 \left[ \frac{lt}{año} \right]$$

Finalmente, con los valores hallados, podemos obtener los ingresos anuales a utilizar en el respectivo flujo de caja (utilizando el precio de venta sin el IVA):

$$Ingreso_{anual} = 1743918821 \left[ \frac{lt}{año} \right] * \frac{1,18 Bs}{1 lt} * \frac{1 \$us}{6,96 Bs}$$

$$Ingreso_{anual} = 296.807.841 \left[ \frac{\$us}{año} \right]$$

De la misma manera para los precios límite considerados, tenemos la siguiente tabla resumen:

**Tabla 49 Ingresos Anuales de Planta en función a Precio de DME**

Región o Variable	Precio de Venta $\left[ \frac{Bs}{lt} \right]$	Precio de Venta al Público $\left[ \frac{Bs}{lt} \right]$	Ingreso Anual $\left[ \frac{\$us}{año} \right]$
Precio Promedio	1,18	1,36	296.807.841
Estados Unidos	1,56	1,80	391.621.456
Contrato EPC (Lurgi & Air Liquide)	0,81	0,93	201.994.225

**Fuente:** Elaboración con Base en Datos Calculados

Los valores mostrados en la Tabla 49, reflejan claramente que el precio de venta al público es muy competitivo con respecto al del diésel, llegando a ser más barato inclusive si se considera un factor de 2. Además del claro beneficio económico ocasionado por la eliminación de la subvención debido al precio competitivo derivado del costo de producción estimado hallado. Esto es posible verificar con datos de la Fundación Jubileo, la cual estima que el año 2019, Bolivia gastó alrededor de 1.200 millones de dólares en la importación de

los gasolina y diésel obteniéndose un gasto por tema de subvención de más de 500 millones de dólares de los 1.200 mencionados previamente (Fundación Jubileo, 2019).

Entonces para el flujo de caja se utilizará el mayor precio de venta al público debido a que en caso de que fuese menor el margen de utilidad se incrementará también; siendo un indicador muy fiable.

#### **8.2.4. Condiciones de Préstamo**

En este caso se tomará en cuenta un interés nominal del 10% para un lapso relacionado directamente con el flujo de caja, el cual se encuentra proyectado en función a las variables definidas previamente; y algunas consideraciones más realizadas. En este caso se considerarán 20 años en la proyección, entonces el préstamo se programará para este tiempo.

La cuota anual por dicho préstamo aproximadamente 50.507.638 \$us, teniendo en cuenta la respectiva amortización y el interés considerado.

#### **8.2.5. Flujo de Caja**

Como se indicó previamente, las variables obtenidas con el mayor valor derivado del costo de producción del producto es el mejor para realizar el flujo de caja proyectado. Donde se considera, por el crecimiento de la demanda que se quiere satisfacer, un incremento cada año del 1,5%, como referencia al crecimiento del mercado de diésel.

Con respecto al costo de la materia prima, consideramos que cada año existirá un crecimiento del 2,5% debido a la fluctuación de precios del gas natural. Puesto que es muy impredecible saber si los precios irán al alza o caerán en picada por lo cual pese a que se está seleccionando un precio algo elevado; el crecimiento constante servirá para subsanar dichas contingencias.

Para el mantenimiento se consideró también un crecimiento entre año y año, debido a que mientras la planta se encuentre operativa el mantenimiento puede ser mucho más costoso. Debido al desgaste de los diferentes equipos, del catalizador utilizados por cada uno de los cuatro reactores, etc. En el caso de variables como muebles y mano de obra, se tomó en cuenta criterios proporcionados por proyectos (Peters & Timmerhaus, 2002).

A continuación, en la Tabla 50 y la Tabla 51, se tiene el flujo de caja proyectado para 20 años después del año 0 (el cual determina el tiempo que demora la construcción de la infraestructura previo a la puesta en marcha), el cual es el tiempo de proyección requerido según la ONUDI.

**Tabla 50 Flujo de Caja Proyectado – Parte I**

ACTIVIDADES DE OPERACIÓN		PERIODO ANUAL												
		0	1	2	3	4	5	6	7	8				
No. Item	INGRESOS OPERACIONALES													
7	Ventas	0,00	391.621.455,79	397.495.777,63	403.458.214,29	409.510.087,51	415.632.738,82	421.887.529,90	428.215.842,85	434.639.080,49				
	<b>TOTAL INGRESOS OPERACIONALES</b>													
No. Item	EGRESOS OPERACIONALES													
1	Costos diversos de producción		232.746.276,00	238.564.932,90	244.529.056,22	250.642.282,63	256.908.339,69	263.331.048,19	269.914.324,39	276.662.182,50				
2	COSTO DE PRODUCCIÓN ENERGÉTICA		15.521.960,00	15.754.789,40	15.991.111,24	16.230.977,91	16.474.442,58	16.721.559,22	16.972.382,61	17.226.968,34				
3	PERSONAL DE OPERACIÓN		76.324,29	79.890,78	81.488,59	83.118,36	84.780,73	86.476,35	88.205,87	89.969,99				
4	CONSULTORIAS			25.000,00				25.000,00						
5	MANTENIMIENTO EN GENERAL		60.309,70	61.214,35	62.132,57	63.064,55	64.010,52	64.970,68	65.945,24	66.934,42				
6	INSUMOS Y CARBURANTES		65.000,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00				
7	GASTOS DE FUNCIONAMIENTO		20.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00				
	<b>TOTAL EGRESOS OPERACIONALES</b>													
	<b>TOTAL FLUJO DE OPERACIÓN</b>													
		0,00	248.491.870,00	254.566.927,43	260.744.288,82	267.124.943,46	273.612.073,53	280.309.654,43	287.213.355,11	294.151.555,23				
		0,00	143.129.585,80	142.929.450,20	142.713.925,67	142.385.144,05	142.040.665,29	141.577.975,47	141.094.484,74	140.487.525,24				

ACTIVIDADES DE INVERSIÓN		PERIODO												
		0	1	2	3	4	5	6	7	8				
No. Item	INGRESOS POR INVERSIÓN													
1	Rendimiento sobre inversiones													
	<b>TOTAL INGRESOS POR INVERSIÓN</b>													
No. Item	EGRESOS POR INVERSIÓN													
1	MUEBLES Y ENSERES DE OFICINA		50.000,00	10.000,00	15.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00				
2	HERRAMIENTAS EN GENERAL		35.000,00	10.000,00	13.000,00	10.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00				
3	VIVIENDAS PARA EL PERSONAL		15.000,00	7.000,00	5.000,00	7.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00				
	<b>TOTAL EGRESOS POR INVERSIÓN</b>													
	<b>TOTAL FLUJO DE INVERSIÓN</b>													
		0,00	100.000,00	27.000,00	33.000,00	27.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00				
		0,00	-100.000,00	-27.000,00	-33.000,00	-27.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00				

ACTIVIDADES DE FINANCIAMIENTO		PERIODO												
		0	1	2	3	4	5	6	7	8				
No. Item	INGRESOS POR FINANCIAMIENTO													
7	Préstamo de largo plazo													
	<b>TOTAL INGRESOS POR FINANCIAMIENTO</b>													
No. Item	EGRESOS POR FINANCIAMIENTO													
1	Gastos financieros		50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65				
2	Capital de trabajo	430.000.000,00												
	<b>TOTAL EGRESOS POR FINANCIAMIENTO</b>													
	<b>TOTAL FLUJO DE FINANCIAMIENTO</b>													
		-430.000.000,00	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65				
	<b>TOTAL FLUJO DE CAJA NETO</b>													
		-430.000.000,00	92.521.947,14	92.394.811,55	92.173.287,02	91.850.505,40	91.505.026,64	91.042.336,82	90.558.846,09	89.951.886,59				

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

**Tabla 51 Flujo de Caja Proyectado – Parte II**

	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
441.158.666,70	447.776.046,70	454.492.687,40	461.310.077,71	468.229.728,88	475.253.174,81	482.381.972,43	489.617.702,02	496.961.367,55	504.416.387,06	511.982.643,02	519.662.382,67	
441.158.666,70	447.776.046,70	454.492.687,40	461.310.077,71	468.229.728,88	475.253.174,81	482.381.972,43	489.617.702,02	496.961.367,55	504.416.387,06	511.982.643,02	519.662.382,67	
9	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
283.578.737,06	290.668.205,49	297.934.910,63	305.383.283,39	313.017.865,48	320.843.312,11	328.864.394,92	337.086.004,79	345.513.154,91	354.150.983,78	363.004.758,38	372.079.877,34	
17.485.372,87	17.747.653,46	18.013.868,26	18.284.076,29	18.558.337,43	18.836.712,49	19.119.263,18	19.406.052,13	19.697.142,91	19.992.600,05	20.292.489,06	20.596.876,39	
91.769,39	93.604,78	95.476,87	97.396,41	99.334,14	101.320,82	103.347,24	105.414,18	107.522,47	109.672,92	111.866,37	114.103,70	
67.938,43	68.957,51	69.991,87	71.041,75	72.107,38	73.188,99	74.286,82	75.401,13	76.532,14	77.680,13	78.845,33	80.028,01	
55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	55.500,00	
25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	25.000,00	
391.304.317,76	398.683.921,24	406.194.747,64	413.941.287,84	421.828.146,43	429.860.034,42	438.047.792,16	446.396.379,23	454.917.852,43	463.614.168,88	472.506.338,13	481.594.070,44	
139.854.348,94	139.092.125,46	138.297.939,76	137.368.789,87	136.401.584,45	135.283.140,39	134.140.180,27	132.839.329,79	131.487.115,12	129.979.960,19	128.414.183,89	126.685.997,23	

0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00	10.000,00
13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00	13.000,00
5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00
28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00	28.000,00
-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00	-28.000,00

0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65	50.507.638,65
-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65	-50.507.638,65
89.318.710,29	88.556.486,81	87.762.301,11	86.833.151,22	85.865.945,80	84.757.501,74	83.604.541,62	82.303.691,14	80.951.476,47	79.444.321,53	77.878.545,23	76.150.356,58	

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

## 8.2.6. Indicadores Financieros de Rentabilidad

### 8.2.6.1. Valor Actual Neto (VAN)

El Valor Presente Neto o Valor Actual Neto (VPN o VAN), representa la suma presente de la inversión inicial más los ingresos netos presentes y futuros de un proyecto. Para hallar el VAN se traen a valor presente los ingresos futuros de cada año, descontándoles la tasa de interés (tasa de oportunidad) anual, de acuerdo con los períodos transcurridos entre el momento 0 y el momento del ingreso. Luego en el momento 0 se obtiene el valor neto entre el valor presente de los ingresos y el valor presente de los egresos (inversión).

Si el resultado del VAN es positivo, esto significa que la rentabilidad del proyecto es superior a la tasa de oportunidad del dinero en otra inversión y que; por lo tanto, el proyecto es financieramente viable. En caso de ser negativo, no quiere decir que no existan beneficios; sino que éstos no alcanzan a compensar la tasa de oportunidad y por lo tanto es mejor invertir en otros proyectos que sí generan dicha tasa.

La fórmula para hallar el VAN es la siguiente:

$$VAN = BN_0 + \frac{BN_1}{(1+i)} + \frac{BN_2}{(1+i)^2} + \dots + \frac{BN_T}{(1+i)^T}$$

O generalizando:

$$VAN = \sum_{t=0}^T \left( \frac{BN_t}{(1+i)^t} \right) \quad (8.2)$$

Donde:

$BN_t$  = Beneficio Neto cada período (Flujo Neto Anual)

$t$  = Períodos del proyecto desde 1 hasta  $T$

$T$  = Ultimo período del proyecto

$i$  = Tasa de oportunidad

La tasa de oportunidad es la mejor tasa que tendría el inversionista como alternativa, en caso de no decidirse por el proyecto en estudio.

### 8.2.6.2. Tasa Interna de Retorno (TIR)

La Tasa Interna de Retorno (TIR) es la tasa de descuento que hace que el VAN sea igual a cero (0), en otras palabras, es aquella tasa de oportunidad para la cual el proyecto en estudio es apenas aceptable. También se define como la tasa que iguala la suma de los flujos descontados a la inversión inicial.

La TIR mide la rentabilidad de los recursos que se mantiene dentro del proyecto; también se puede decir que representa la tasa de interés más alta que un inversionista podría pagar,

sin perder dinero, si todos los fondos para la financiación del proyecto se tomaran prestados y el servicio de la deuda (capital e intereses) se pagaran con los flujos del proyecto, a medida que los mismos se fueran produciendo.

Para aplicar la TIR, se parte del supuesto que el  $VAN = 0$ , entonces se buscará encontrar una tasa de actualización con la cual el valor actualizado de las entradas de un proyecto, se haga igual al valor actualizado de las salidas.

La ecuación de la TIR es la siguiente:

$$-I_0 + \sum_{i=1}^n \frac{Fi}{(1+t)^i} = 0 \quad (8.3)$$

Donde:  $t = TIR$

En cuanto a la conveniencia de realizar la inversión, la decisión será favorable cuando la TIR sea mayor que la tasa de interés en el mercado, esta tasa ( $i$ ) alcanza un valor del 10% en el proyecto.

- Si  $TIR < i$  es un Proyecto económicamente no rentable
- Si  $TIR = i$  es un Proyecto económicamente no concluyente
- Si  $TIR > i$  es un Proyecto económicamente recomendable

La tasa de interés se considera generalmente al 10%, por lo que dicho parámetro será utilizado con ese valor.

#### **8.2.6.3. Período de Recuperación del Capital (Payback)**

El Período de Recuperación del Capital, también llamado Payback, es un criterio de evaluación de inversiones que se define como el tiempo en el que la inversión devolverá el capital invertido. Es decir que por medio del Payback podemos determinar el número de periodos (normalmente años) que se tarda en recuperar el dinero desembolsado al comienzo de una inversión; lo cual es crucial para evaluar la rentabilidad de dicha inversión; siendo lo más atractivo un periodo de recuperación corto que una más largo.

La principal ventaja del Payback es la simplicidad que ofrece para realizar un análisis, sin embargo, se encuentra limitado solo al período del estudio y no toma en cuenta factores de alteración a los precios del mercado como ser la inflación.

#### **8.2.6.4. Relación Costo – Beneficio (B / C)**

La relación B/C, muestra la cantidad de dinero actualizado que recibirá el proyecto por cada unidad monetaria invertida, el mismo se determina dividiendo los ingresos actualizados entre los costos o egresos actualizados.

A continuación, se describirán las situaciones que se pueden presentar en la relación B/C:

- **Relación  $B/C > 1$ :** Indica que los ingresos son mayores a los egresos por lo cual el proyecto es aconsejable y debe aceptarse.
- **Relación  $B/C = 1$ :** Indica que los ingresos son iguales a los egresos, en consecuencia, el proyecto es indiferente y la decisión de aceptar o rechazar el proyecto depende otros factores.
- **Relación  $B/C < 1$ :** Indica que los ingresos son menores a los egresos, por lo tanto, el proyecto no es aconsejable y se debe rechazar.

La fórmula utilizada para calcular la relación B/C es la siguiente:

$$B/C = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{Vi}{(1+i)^n}}{\sum_{i=0}^n \frac{Ci}{(1+i)^n}} \quad (8.4)$$

Donde:

$B/C$  = Relación Beneficio/Costo

$Vi$  = Valor de la producción (Ingresos)

$Ci$  = Egresos

$i$  = Tasa de descuento

### 8.2.7. Rentabilidad para la Planta

Con el flujo de caja realizado es posible armar la siguiente tabla que representa el flujo de efectivo neto el cual es aditivo por lo cual por una simple comparativa es posible determinar el tiempo en el cual se recuperaría la inversión (Payback), además con estos valores es posible obtener los principales indicadores financieros restantes, y al mismo tiempo poder determinar la rentabilidad del proyecto en cuestión. Tal y como se puede ver en la Tabla 52 y la Tabla 53:

**Tabla 52 Análisis de Flujo de Efectivo Proyectado, Período 0 – 5**

Período	Flujo de Efectivo		Flujo de Efectivo Acumulado	
	No Descontado	Descontado	No Descontado	Descontado
0	- 430.000.000,00	–	–	–
1	92.521.947,14	84.110.861,04	92.521.947,14	84.110.861,04
2	92.394.811,55	76.359.348,39	184.916.758,69	160.470.209,43
3	92.173.287,02	69.251.154,79	277.090.045,71	229.721.364,21
4	91.850.505,40	62.735.131,07	368.940.551,11	292.456.495,29
5	91.505.026,64	56.817.422,21	460.445.577,76	349.273.917,49

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

**Tabla 53 Análisis de Flujo de Efectivo Proyectado, Período 6 – 20**

Período	Flujo de Efectivo		Flujo de Efectivo Acumulado	
	No Descontado	Descontado	No Descontado	Descontado
6	91.042.336,82	51.391.025,67	551.487.914,58	400.664.943,16
7	90.558.846,09	46.471.007,05	642.046.760,67	447.135.950,21
8	89.951.886,59	41.963.218,96	731.998.647,26	489.099.169,17
9	89.318.710,29	37.879.852,31	821.317.357,55	526.979.021,48
10	88.556.486,81	34.142.359,22	909.873.844,36	561.121.380,70
11	87.762.301,11	30.760.151,14	997.636.145,47	591.881.531,85
12	86.833.151,22	27.667.717,98	1.084.469.296,68	619.549.249,82
13	85.865.945,80	24.872.305,93	1.170.335.242,48	644.421.555,75
14	84.757.501,74	22.319.299,25	1.255.092.744,22	666.740.855,00
15	83.604.541,62	20.014.262,56	1.338.697.285,84	686.755.117,55
16	82.303.691,14	17.911.681,18	1.421.000.976,98	704.666.798,73
17	80.951.476,47	16.015.818,06	1.501.952.453,45	720.682.616,79
18	79.444.321,53	14.288.759,54	1.581.396.774,99	734.971.376,32
19	77.878.545,23	12.733.764,46	1.659.275.320,22	747.705.140,78
20	76.150.358,58	11.319.265,57	1.735.425.678,80	759.024.406,36

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Una vez planteado el flujo respectivo es posible determinar los indicadores financieros para posteriormente realizar un análisis de rentabilidad del proyecto en cuestión. Entonces en función a los conceptos mostrados previamente, obtenemos los siguientes resultados (Tabla 54):

**Tabla 54 Indicadores Financieros del Flujo de Caja Proyectado**

Indicadores	Valor
VPN	329.024.406,36
TIR	20,6 %
B / C	1,77
Payback	4 años y 6 meses

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### **8.2.7.1. Análisis de los Resultados**

Para los cálculos se utilizó una tasa de descuento de 10%.

#### **a) Valor Actual Neto (VAN)**

El valor obtenido es 329.024.406,36 \$us, por lo tanto, el proyecto es viable en función a este indicador. Debido a que el valor obtenido es mayor a 1, y esta es la condición básica para aseverar factibilidad.

#### **b) Tasa Interna de Retorno (TIR)**

El valor de la TIR es de 20,6% mayor a la tasa de descuento utilizada (10%), por ende, el retorno neto es 10,6%. Entonces el proyecto es viable por este indicador financiero, ya que la TIR es mayor a la Tasa de Descuento, el criterio de comparación indicado.

#### **c) Relación Costo – Beneficio (B / C)**

La Relación Costo – Beneficio es de 1,77; el criterio a aplicar indica que: si el índice es mayor a 1 el proyecto es viable. Como el valor obtenido cumple, el criterio el proyecto es viable aunado a que por cada dólar invertido se recupera 0,77 centavos de dólar, lo cual es muy beneficioso para los inversores.

#### **d) Período de Recuperación del Capital (Payback)**

El capital invertido se recuperará en 4 años y 6 meses aproximadamente, dentro de los 20 años escogidos para la proyección financiera. El criterio de evaluación indica que mientras menor el período, el proyecto es más atractivo por lo tanto el proyecto es viable por este indicador financiero, siendo la brecha máxima para la recuperación la mitad del tiempo utilizado para el análisis (10 años); es decir que lo invertido en la planta se recuperará en la cuarta parte tomando en cuenta el tiempo considerado.



## CAPÍTULO 9

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación, se presentan las conclusiones y recomendaciones del proyecto:

#### 9.1. CONCLUSIONES

- Según los históricos y las proyecciones realizadas con éstos, la demanda de diésel se incrementará y; lo contrario sucederá con lo producido por lo que el dinero gastado en la importación a los diversos países nombrados afectará la economía del país de manera más significativa cada año.
- La industrialización del gas natural es la medida más eficiente para generar productos de mayor valor agregado, y por ende aprovechar de mejor forma nuestros recursos naturales.
- La tecnología seleccionada fue la implementada por Lurgi & Air Liquide, MegaMethanol – Mega DME; dado que es la más robusta en función a plantas puestas en marcha de gran escala aunado a la experiencia previa de Air Liquide en unidades eficientes de Separación Criogénica.
- Los cálculos realizados en la Ingeniería del Proceso y la respectiva simulación tienen un margen de error muy pequeño, lo cual validaría la simulación para un escalamiento objetivo, en el caso de que se requiera un mayor o menor volumen.
- La planta por defecto fue diseñada para producir aproximadamente 4.300 TPD de DME, de las 6.100 TPD de metanol obtenidas previamente; usando como materia prima al gas natural 220 MMscfd lo cual implicaría un gasto estimado de 0,071 TCF de gas natural por año.
- El producto obtenido (DME) tiene una pureza de 99,695 %<sub>p-p</sub> lo cual indica que se tiene un producto de muy alta pureza.
- El lugar elegido para la ubicación del proyecto fue Santa Cruz, siendo más preciso próximo a la Planta Separadora de Rio Grande, debido a la posibilidad de optimizar todos elementos de la materia prima (gas natural); porque el proceso requiere el metano para realizar las reacciones respectivas.
- La demanda insatisfecha de diésel puede ser cubierta por la Planta propuesta teniendo en cuenta el factor dado el motor de inyección utilizado por el parque automotor en el país.
- La planta tendrá un coste cercano a los 430 MM\$us, los cuales se recuperarán en aproximadamente 4 años y 6 meses, desde la puesta en marcha, aunado a los

demás indicadores financieros se puede denotar que el proyecto es viable y rentable.

## 9.2. RECOMENDACIONES

A continuación, se presentarán, las siguientes recomendaciones:

- Durante el proyecto se tomó aspectos de la Ingeniería Básica y Conceptual, sin embargo, es prudente realizar la Ingeniería a Detalle de toda la planta propuesta para tener valores mucho más precisos.
- Realizar pruebas empíricas a motores de inyección a diésel con el DME.
- Realizar un análisis de la situación de los diversos mercados potenciales para una virtual exportación.
- Fomentar la exploración y la inversión extranjera para el descubrimiento de nuevos pozos gasíferos en Bolivia.



## BIBLIOGRAFÍA

- /1/** Aartun, I. (2002). Enthalpy - Entropy Char for Dry Air. Diagrama. Center for Applied Thermodynamic Studies, University of Idaho, Idaho.
- /2/** Abbas, S., Dupont, V., & Mahmud, T. (2017). Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in an adiabatic packed bed reactor. International Journey of Hydrogen Energy, 15.
- /3/** ACS Publications. (2012). Journal of Chemical & Engineering Data. ACS Publications.
- /4/** Agencia Nacional de Hidrocarburos. (2020). Histórico de Producción de Gas Natural en Bolivia. La Paz.
- /5/** AIGLP. (21 de Enero de 2021). <https://aiglp.org/>. Obtenido de <https://aiglp.org/https://aiglp.org/es/bolivia-en-el-2020-las-exportaciones-de-glp-cayeron-en-un-38/>
- /6/** Air Liquide . (2021). <https://www.engineering-airliquide.com/>. Obtenido de <https://www.engineering-airliquide.com/https://www.engineering-airliquide.com/es/gran-unidad-separacion-aire>
- /7/** Air Liquide & Lurgi. (2020). PETROCHEMICALS RELIABLE, TAILOR-MADE SOLUTIONS FOR HIGH-QUALITY PRODUCTS. Air Liquide - Engineering and Construction.
- /8/** Air Liquide. (2018). Air Liquide Technology Handbook March 2018. Air Liquide Engineering & Construction.
- /9/** Air Liquide. (2018). Manual de Tecnología. Air Liquide Engineering & Construction.
- /10/** Air Liquide. (2021). <https://www.engineering-airliquide.com/>. Obtenido de <https://www.engineering-airliquide.com/https://www.engineering-airliquide.com/es/lurgi-megamethanol>
- /11/** Akarmazyan, S. (2015). Simultaneous Production of Methanol and Dimethylether from Synthesis Gas. Patras: University of Patras.
- /12/** Álvarez Gantier, D. (2011). La Industrialización del Gas Natural como alternativa para el Aprovechamiento Sostenible de Recursos Hidrocarburíferos. Fundación IDEA Internacional.
- /13/** ANH. (2021). Histórico Consumo de Diésel por Departamentos.
- /14/** Banzer, C. (1996). Correlaciones PVT Numéricas. Instituto de Investigaciones Petroleras, Universidad del Zulia.
- /15/** Basile, A., & Dalena, F. (2018). Methanol Science and Engineering. Reino Unido: ELSEVIER.

- /16/** Behrens, W., & Hawranek, P. (1994). Manual de Preparación de Estudios de Viabilidad Industrial. Viena: Organización Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial.
- /17/** Biedermann, P., & Grube, T. (2003). Methanol as an Energy Carrier. Berlin: Energy Technology.
- /18/** Biedermann, P., & Grube, T. (2003). Methanol as an Energy Carrier. Berlin: Energy Technology.
- /19/** Bildea, C. S. (2015). Synthesis of DME. Kazajistán: Nazarbayev University.
- /20/** BNAMERICAS. (2021). <https://www.bnamericas.com/es/>. Obtenido de <https://www.bnamericas.com/es/noticias/brasil-apuesta-por-diesel-verde-en-transicion-energetica>
- /21/** BP. (2021). Statistical Review of World Energy 2021 .
- /22/** Business Wire. (7 de Abril de 2021). <https://www.businesswire.com/>. Obtenido de <https://www.businesswire.com/news/home/20210407005767/en/Global-LPG-Market-2021-to-2026---by-Technology-Application-and-Geography---ResearchAndMarkets.com>
- /23/** Cámara Boliviana de Electricidad. (2021). <https://cbe.com.bo>. Obtenido de <https://cbe.com.bo/noticia/rebajan-hasta-en-55-tarifas-de-luz-de-categoria-domiciliaria>
- /24/** Cengel, Y., & Boles, M. (2015). Termodinámica (8va ed.). Mexico: McGraw Hill Mexico.
- /25/** Chemicals, A. P. (2002). Patente n° US6458856 B1.
- /26/** Chemie, S. (2007). US Patente n° 4535071.
- /27/** Clariant. (2021). <https://www.clariant.com/>. Obtenido de <https://www.clariant.com/es/Solutions/Products/2019/02/14/13/39/MegaMax-800>
- /28/** D. A. Good, J. S. (1998). Lifetimes and global warming potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub> (E143a), CHF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub> (E134), CHF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> (E125). Journal of Geophysical Research - Atmospheres. Obtenido de <https://doi.org/10.1029/98JD01880>
- /29/** de Jong, K. (2009). Synthesis of Solid Catalysts. Utrecht: Wiley.

- /30/** Dirven , B. B., Pérez, R., Cáceres, R. J., Tito, A. T., Gómez , R. K., & Ticona, A. (2018). El desarrollo rural establecido en las áreas Vulnerables. Lima: Colección Racso.
- /31/** DME, J. (2007). DME Handbook. Japan: Ohmsha.
- /32/** ECHEMI. (10 de 10 de 2021). <https://www.echemi.com/>. Obtenido de [https://www.echemi.com/](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven1867-dimethylether.html)
- /33/** Energía Bolivia. (2021). <http://www.energiabolivia.com/>. Obtenido de [http://www.energiabolivia.com/](http://www.energiabolivia.com/index.php?option=com_content&view=article&id=1057:industrias-son-las-mas-beneficiadas-con-tarifa-electrica-subsencionada&catid=54&Itemid=172)
- /34/** Estadística, M. d.-I. (2021). Producción de Refinados de Petróleo 1990 - 2021.
- /35/** Flynn, T. (2004). Cryogenics Engineering. London: CRC Press.
- /36/** Fundación Jubileo. (2019). Estudio de las Importaciones de Combustibles 2019. Santa Cruz.
- /37/** Gandini, N. (4 de Enero de 2021). <https://econojournal.com.ar/>. Obtenido de [https://econojournal.com.ar/](https://econojournal.com.ar/2021/01/tres-claves-para-entender-las-modificaciones-en-el-contrato-de-importacion-de-gas-desde-bolivia/): <https://econojournal.com.ar/2021/01/tres-claves-para-entender-las-modificaciones-en-el-contrato-de-importacion-de-gas-desde-bolivia/>
- /38/** GmbH, A. L. (2010). US Patente nº 20120220804A1.
- /39/** GmbH, L. (2009). US Patente nº 8629191B2.
- /40/** Gobierno de Argentina. (1 de 10 de 2021). <https://www.argentina.gob.ar/>. Obtenido de [https://www.argentina.gob.ar/](https://www.argentina.gob.ar/transporte/cnrt/cupo-gasoil/consumo-gasoil-2019)
- /41/** Good, D., & Francisco, J. (2003). Atmospheric Chemistry of Alternative Fuels and Alternative Chlorofluorocarbons. Chemical Reviews, 4999-5024.
- /42/** Haldor Topsøe. (2017). Autothermal Reforming for efficient and versatile syngas production.
- /43/** Hidrocarburos, I. N.-M. (2021). Volumen de Ventas de Carburantes al Mercado Interno en Bolivia 2021 1er Trim.
- /44/** IBCE. (11 de Marzo de 2021). PRODUCCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE DIÉSEL EN BOLIVIA. Santa Cruz.

- /45/** IDA. (2021). <https://www.aboutdme.org/>. Obtenido de <https://www.aboutdme.org/>: <https://www.aboutdme.org/>
- /46/** IEA. (2021). Oil 2021 Analysis and Forecast to 2026.
- /47/** Ikkoku, C. (1992). Natural Gas Production Engineering. Florida: Krieger.
- /48/** INE. (2021). Parque Automotor por Tipo de Vehículo y Modelo 2010 - 2020.
- /49/** Instituto Politécnico Nacional de México. (2015). Catálisis Ácida. México D.F.
- /50/** Intelligence, M. (2020). <https://www.mordorintelligence.com/>. Obtenido de <https://www.mordorintelligence.com/>: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/methanol-market#>
- /51/** International Energy Agency . (2021). Global Energy Review 2021. Paris: IEA Publications.
- /52/** JFE Holdings Company. (2006). New Direct Synthesis Technology for DME and Its Application Technology. JFE Technical Report.
- /53/** Jiménez Gutiérrez, A. (2003). Diseño de Procesos en Ingeniería Química. Celaya: REVERTÉ.
- /54/** Jornal Nacional. (21 de 10 de 2021). <https://g1.globo.com/>. Obtenido de <https://g1.globo.com/>: <https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2021/10/21/apesar-do-preco-elevado-consumo-de-oleo-diesel-no-brasil-e-o-mais-alto-da-historia.ghtml>
- /55/** KOGAS. (2018). DME as an Alternative Fuel in Korea. Northeast Asia Petroleum Forum 2011. Chung Nam.
- /56/** Koretsky, M. (2003). Engineering and Chemical Thermodynamics. Wiley.
- /57/** Lurgi . (2005). Advanced technologies for natural gas monetisation. Bilbao: Lurgi - Air Liquide.
- /58/** Lurgi. (2005). Lurgi's MegaMethanol Process Atlas and Beyond. Houston.
- /59/** Lurgi. (2006). Lurgi MegaMethanol Technology – Delivering the building blocks for future. Frankfurt: Lurgi Oiel Gas Chemie GmbH.
- /60/** Lurgi. (2012). New Methanol Technologies Offer Alternatives to Dirty Fuels. Lurgi Oiel Gas Chemie GmbH, World Energy. Berlin: Lurgi Oiel Gas Chemie GmbH.
- /61/** Marcilla Gomis, A. (1998). Introducción a las Operaciones de Separación. Alicante: Espagrapic.
- /62/** Markets Insider. (21 de Septiembre de 2021). <https://markets.businessinsider.com/>. Obtenido de

- <https://markets.businessinsider.com/>:  
<https://markets.businessinsider.com/commodities/natural-gas-price>
- /63/** Markit, I. (2021). <https://ihsmarkit.com/>. Obtenido de <https://ihsmarkit.com/>:  
<https://ihsmarkit.com/products/methanol-chemical-economics-handbook.html>
- /64/** Mendez, L. M. (2016). PROCESS DESIGN AND CONTROL OF DME SYNTHESIS. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- /65/** Ministerio del Medio Ambiente y Agua. (2020). <http://www.aaps.gob.bo>. Obtenido de <http://www.aaps.gob.bo>:  
[http://www.aaps.gob.bo/index.php?option=com\\_content&view=article&id=25&Itemid=165](http://www.aaps.gob.bo/index.php?option=com_content&view=article&id=25&Itemid=165)
- /66/** Mitsubishi Gas Chemical Co. (2008). Chemicals from Natural Gas and MGC's Activity in that field.
- /67/** Offermanns, M. B.-H. (2014). Methanol The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future Asinger's Vision Today. London, New York: Springer.
- /68/** OSINERGMIN. (2020). REPORTE SEMESTRAL DE MONITOREO DEL MERCADO DE HIDROCARBUROS. Lim: OSINERGMIN.
- /69/** Peters, M., & Timmerhaus, K. (2002). Plant Design and Economics for Chemical Engineers (4ta ed.). Singapore: McGraw Hill.
- /70/** PETROPAR. (2021). <http://www.petropar.gov.py>. Obtenido de <http://www.petropar.gov.py>: <http://www.petropar.gov.py/14-sample-data-articles/191-matriz-de-calculo>
- /71/** Plaza, D. (2021). <https://www.motor.es/>. Obtenido de <https://www.motor.es/>:  
<https://www.motor.es/que-es/dieselgate>
- /72/** Poling, B., Prausnitz, J., & O'Connell, J. (2001). The Properties of Gases and Liquids (5ta ed.). New York: McGraw-Hill.
- /73/** Rostrup-Nielsen, J., & Christiansen, L. (2011). Concept in Syngas Manufacture. London: Imperial College.
- /74/** Ruituo Huai, Z. Y. (01 de 09 de 2019). sciencedirect. Obtenido de sciencedirect: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.096>
- /75/** Sandler, S. (2005). Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics. Delaware: John Wiley & Sons.
- /76/** Schuth, F., & Weitkamp, J. (s.f.). Handbook of Heterogeneous Catalyst. Wiley.

- /77/** SELA. (3 de Marzo de 2020). <http://www.sela.org/>. Obtenido de <http://www.sela.org/>: <http://www.sela.org/es/prensa/servicio-informativo/20200303/si/62666/bolivia>
- /78/** Singh, S. (2014). Steam reforming of methane and methanol in simulated macro & micro-scale membrane reactors. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.
- /79/** TEC. (Julio de 2021). Toyo Engineering Corporation. Obtenido de Toyo Engineering Corporation: <https://www.toyo-eng.com/jp/en/>
- /80/** Tovar, G. L. (1986). *El asentamiento y la segregación de los Blancos y Mestizos*. Bogotá: Cengage.
- /81/** Viceministerio de Comunicación Bolivia. (30 de Abril de 2021). <http://www.comunicacion.gob.bo/>. Obtenido de <http://www.comunicacion.gob.bo/>: <http://www.comunicacion.gob.bo/?q=20210530/32633>
- /82/** Volvo. (2012). Volvo Bio-DME Brochure. Obtenido de [https://www.etipbioenergy.eu/index.php?option=com\\_content&view=article&id=279](https://www.etipbioenergy.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=279)
- /83/** Westerfield, R., & Ross, S. (2018). *Finanzas Cooperativas*. McGraw Hill.
- /84/** Wikipedia. (2020). Wikipedia. Obtenido de Wikipedia: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642006000600021>
- /85/** Zhang, Z. X. (2019). *Journal of Energy Chemistry* 35. Beijing: Elsevier.

## ANEXOS

<b>Anexo A</b>	<b>Normativa Sobre Emisiones .....</b>	<b>151</b>
<b>Anexo B</b>	<b>Vida útil y efecto en el calentamiento global del DME y éteres fluorados .....</b>	<b>153</b>
<b>Anexo C</b>	<b>Proyecciones de Oferta y Demanda .....</b>	<b>154</b>
	C1. Metodología para Realizar Proyecciones.....	154
	C2. Proyección de Volumen de Venta Diésel en el Mercado Interno.....	156
	C3. Proyección de Porcentaje de Demanda Insatisfecha de Diésel 2010 – 2025...	156
	C4. Proyección de Volumen de Venta GLP en el Mercado Interno 2010 – 2025....	157
<b>Anexo D</b>	<b>Análisis – Unidad de Separación de Aire.....</b>	<b>159</b>
	D1. Doble Columna de Destilación.....	160
	D2. Intercambiador de Calor Principal.....	170
<b>Anexo E</b>	<b>Análisis – Unidad de Obtención de Gas de Síntesis.....</b>	<b>174</b>
	E1. Horno Calentador (Fire Heater) .....	174
	E2. Reformado Autotérmico (ATR).....	175
	E3. Optimización del Proceso de Obtención de Gas de Síntesis .....	196
<b>Anexo F</b>	<b>Análisis – Unidad de Producción de Metanol .....</b>	<b>200</b>
	F1. Sección de Síntesis de Metanol.....	201
	F2. Sistema de Reactores (LCC).....	211
	F3. Sección de Destilación .....	222
<b>Anexo G</b>	<b>Simulación de la Planta de DME.....</b>	<b>224</b>
	G1. Unidad de Separación de Aire .....	224
	G2. Unidad de Obtención de Gas de Síntesis .....	226
	G3. Unidad de Síntesis de Metanol .....	230
	G4. Comparación de Resultados.....	234
<b>Anexo H</b>	<b>Código Python .....</b>	<b>240</b>

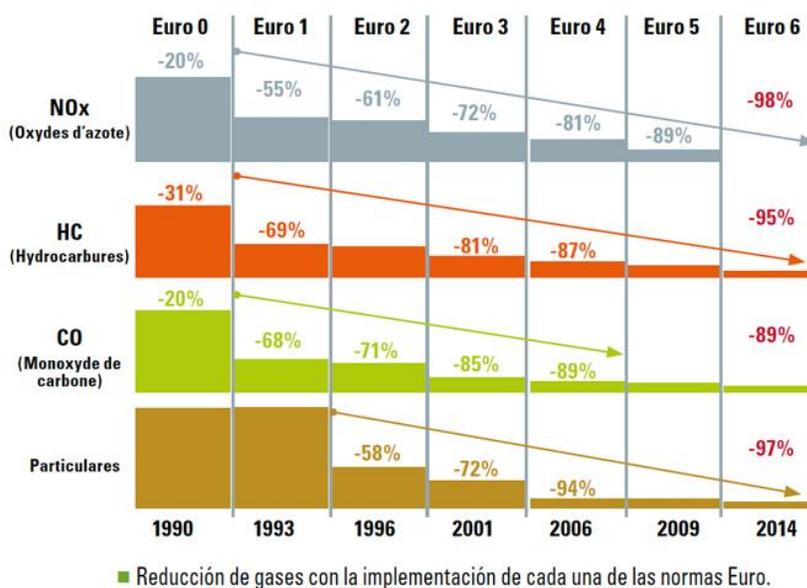
## Anexo A

### Normativa Sobre Emisiones

Debido a la preocupación por el avanzado crecimiento de emisiones contaminantes producidos por el parque automotor a finales de los años 80, la Unión Europea creó e implementó la norma Euro, con la cual los vehículos nuevos debían cumplir con las exigencias que limitaban los gases potencialmente peligrosos para la salud como los son el óxido de nitrógeno, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, entre otros, que son cada vez más severos. A partir del año 1992 entró en vigor la primera norma Euro 1 y fue así como cada 4 años a aproximadamente, han entrado en vigencia con nuevos requisitos y nuevos valores que deben cumplir los vehículos; de esta forma su evolución ha exigido ser más rigurosa en las normas Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5 y la más reciente Euro 6, la cual ya ha pasado por varias revisiones y actualmente está vigente la C y en el 2020 entrará en vigor la D en ciertos países del continente europeo, teniendo en cuenta las prohibiciones de vehículos propulsados por combustibles fósiles.

La constante evolución de la norma Euro, siempre ha buscado mejorar la calidad del aire pidiendo a los fabricantes implementar y acondicionar nuevas tecnologías que limpien cada vez más los gases de salida a toda clase de vehículos. En la siguiente figura se puede observar la evolución de la norma en función a los años:

**Figura 65 Evolución de las Normas Euro**



Fuente: (ECHEMI, 2021)

Es importante aclarar que las normas Euro aplican para los dos tipos de motores de combustión interna como los son de tecnología diésel y gasolina, los cuales cuentan con valores distintos, pero igual nivel de exigencia.

En Bolivia, sólo se tiene implementada la norma Euro 3, debido a que el parque automotor todavía es muy antiguo por lo que los motores utilizados se encuentran menos optimizados que los de vehículos más modernos.

Entre las medidas más destacadas que toma la norma Euro 5 se puede citar: la implementación obligatoria a los vehículos diésel de filtros de partículas (FAP), mientras que en los vehículos a gasolina se instaló la inyección electrónica directa. En la Euro 6 se introdujeron catalizadores SCR con AdBlue para el diésel y catalizadores integrados más filtros antipartículas FAP para gasolina.

## Anexo B

### Vida útil y efecto en el calentamiento global del DME y éteres fluorados

Se realizó un estudio del efecto de ciertos compuestos con características muy buenas para ser propelentes, para reemplazo de los utilizados clorofluorocarbonos; así como su efecto en la atmósfera y por ende en el calentamiento global. En este entendido se considerará como factor preponderante del estudio al GWP, el cual se define como la capacidad relativa de una molécula para afectar el cambio climático.

Los cálculos para el GWP integran también el tiempo total de vida de la molécula en la atmósfera, así como la fuerza radioactiva que es una expresión para evaluar el efecto acumulativo de las emisiones de un gas de efecto invernadero en clima. En función a las variables planteadas se tienen los siguientes resultados:

**Tabla 55**      **Tabla de Comparación GWP de Diferentes Hidrocarburos**

<b>Especie</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Tiempo de vida</b>	<b>GWP 20 años</b>	<b>GWP 100 años</b>	<b>GWP 500 años</b>
E125	$\text{CHF}_2\text{OCF}_3$	165,2	11.800	1.400	9.120
HFC -134	$\text{CHF}_2\text{CHF}_2$	10,6	2.900	1.000	310
HFC -143a	$\text{CH}_3\text{CF}_3$	48,3	5.000	3.800	1.400
E143a	$\text{CH}_3\text{OCF}_3$	5,7	2.200	656	202
DME	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	0,015	1,2	0,3	0,1

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (D. A. Good, 1998)

Los valores de los clorofluorocarbonos (HFC) comparados fueron proporcionados por el Panel Internacional por el Cambio Climático (IPCC). Como era esperado, los éteres y en especial el DME tiene un efecto prácticamente insignificante en la atmósfera, por lo cual se podría concluir que es el propelente más amigable con este fenómeno.

## Anexo C

### Proyecciones de Oferta y Demanda

#### C1. Metodología para Realizar Proyecciones

La forma más sencilla y también la más utilizada por programas estadísticos para realizar pronósticos en función al tiempo es la regresión lineal. Para realizar la regresión lineal se utiliza el método de mínimos cuadrados con un conjunto de valores obtenidos, mientras más valores se tenga será mejor.

A continuación, se presenta un ejemplo, para la demanda de gas natural en el país en función a los datos adquiridos en el Ministerio de Hidrocarburos.

**Tabla 56**      **Histórico de la Demanda de Gas Natural, 2015 – 2021**

n	Año	Demanda (MMm <sup>3</sup> )
1	2015	3.173,54
2	2016	3.298,15
3	2017	3.699,14
4	2018	3.745,77
5	2019	3.496,45
6	2020	3.005,65
7	2021	3.149,25

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Hidrocarburos, 2021)

En el caso del 2021, dado que se tienen los valores del primer semestre es muy sencillo completar el año por regla de tres simple, dando un valor acorde a la recuperación dada por la reactivación económica mundial y regional.

Con los valores obtenidos procedemos a realizar el ajuste por mínimos cuadrados, o en su defecto utilizar algún software matemático o estadístico el cual nos brinde la recta más acorde a los datos brindados. Obteniendo la siguiente ecuación, donde el eje de las ordenadas (x) es el año y el eje de las abscisas (y) es la demanda requerida:

$$y = Ax + B \rightarrow DEMANDA = -30,732(Año) + 65385$$

Con esta ecuación solo bastará reemplazar los años siguientes, la proyección se llevará a cabo hasta 2024. Cabe recalcar que también es posible realizar la proyección en función al número de datos en vez de los años, siendo el resultado el mismo.

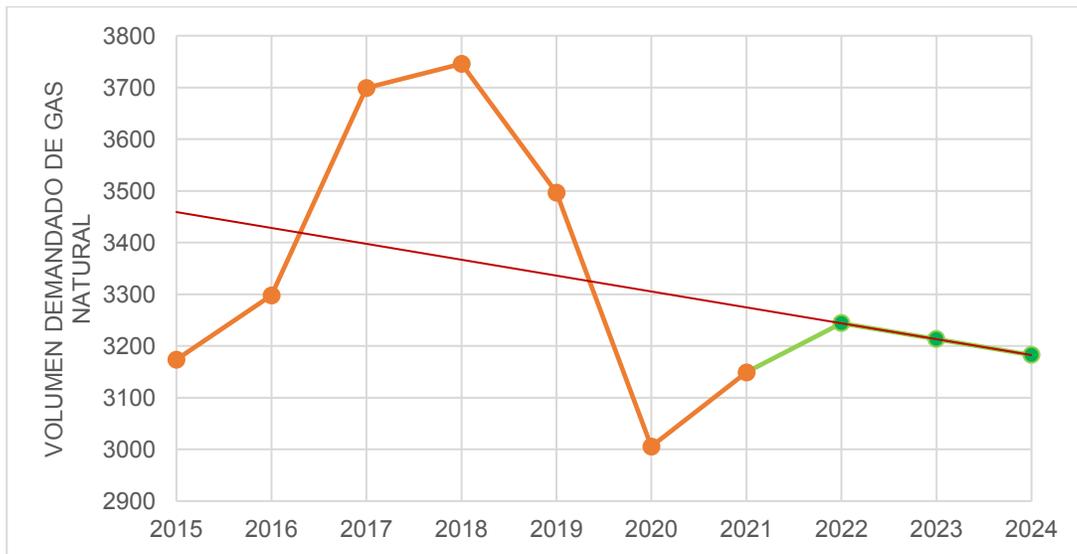
A continuación, en la Tabla 57 se muestra los datos a graficar con la proyección incluida:

**Tabla 57 Proyección de la Demanda de Gas Natural, 2015 – 2024**

n	Año	Demanda (MMm <sup>3</sup> )
1	2015	3.173,54
2	2016	3.298,15
3	2017	3.699,14
4	2018	3.745,77
5	2019	3.496,45
6	2020	3.005,65
7	2021	3.149,25
8	2022	3.243,93
9	2023	3.213,19
10	2024	3.182,46

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Hidrocarburos, 2021)

**Figura 66 Tendencia de la Proyección de la Demanda de Gas Natural, 2015 – 2024**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar en la Figura 66, la tendencia de la proyección es decreciente, por la pendiente negativa. Un resultado similar se brinda con la función “Pronóstico” de Microsoft Excel por lo que la proyección sería aceptable.

## C2. Proyección de Volumen de Venta Diésel en el Mercado Interno

Para el caso el volumen de venta de diésel en el mercado interno se realizará la proyección hasta el 2025, aplicando la metodología tenemos:

$$y = Ax + B \rightarrow VOLUMEN DE VENTA = 280,7165(\text{Año}) + 9127,4614$$

**Tabla 58** Proyección de Volumen de Venta Diésel en el Mercado Interno, 2010 – 2025

n	Año	Volumen (MMBbl)
1	2010	8.350,94
2	2011	9.109,21
3	2012	9.835,62
4	2014	10.669,65
5	2015	11.361,16
6	2016	11.274,92
7	2017	11.384,65
8	2018	12.047,13
9	2019	12.474,35
10	2020	12.850,99
11	2021	10.452,75
12	2022	11.614,06
13	2023	12.776,78
14	2024	13.057,49
15	2025	13.338,21

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Hidrocarburos, 2021)

## C3. Proyección de Porcentaje de Demanda Insatisfecha de Diésel 2010 – 2025

Para el caso de la demanda insatisfecha de diésel se realizará la proyección hasta el 2025, aplicando conceptos de porcentajes y la metodología planteada tenemos:

$$y = Ax + B \rightarrow \% DEMANDA = 1,0863(\text{Año}) - 2134,80$$

**Tabla 59 Proyección de Demanda Insatisfecha de Diésel, 2010 – 2025**

<b>n</b>	<b>Año</b>	<b>% Demanda Insatisfecha</b>
1	2010	51,68
2	2011	53,07
3	2012	53,32
4	2014	51,34
5	2015	50,30
6	2016	43,92
7	2017	48,87
8	2018	55,79
9	2019	58,52
10	2020	67,47
11	2021	57,39
12	2022	64,23
13	2023	61,67
14	2024	62,54
15	2025	63,36

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Hidrocarburos, 2021)

#### **C4. Proyección de Volumen de Venta GLP en el Mercado Interno 2010 – 2025**

Para el caso de la demanda insatisfecha de diésel se realizará la proyección hasta el 2025, aplicando conceptos de porcentajes y la metodología planteada tenemos:

$$y = Ax + B \rightarrow \text{VOLUMEN DE VENTA} = 92,5784 (\text{Año}) + 4282,7238$$

**Tabla 60 Proyección de Volumen de Venta GLP en el Mercado Interno, 2010 – 2025**

<b>n</b>	<b>Año</b>	<b>Volumen (MMBbl)</b>
1	2010	9.769
2	2011	10.207
3	2012	10.483
4	2014	10.803
5	2015	11.009
6	2016	11.287
7	2017	11.945
8	2018	12.374
9	2019	12.998
10	2020	13.020
11	2021	12.955
12	2022	13.648
13	2023	14.001
14	2024	14.354
15	2025	14.707

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Hidrocarburos, 2021)

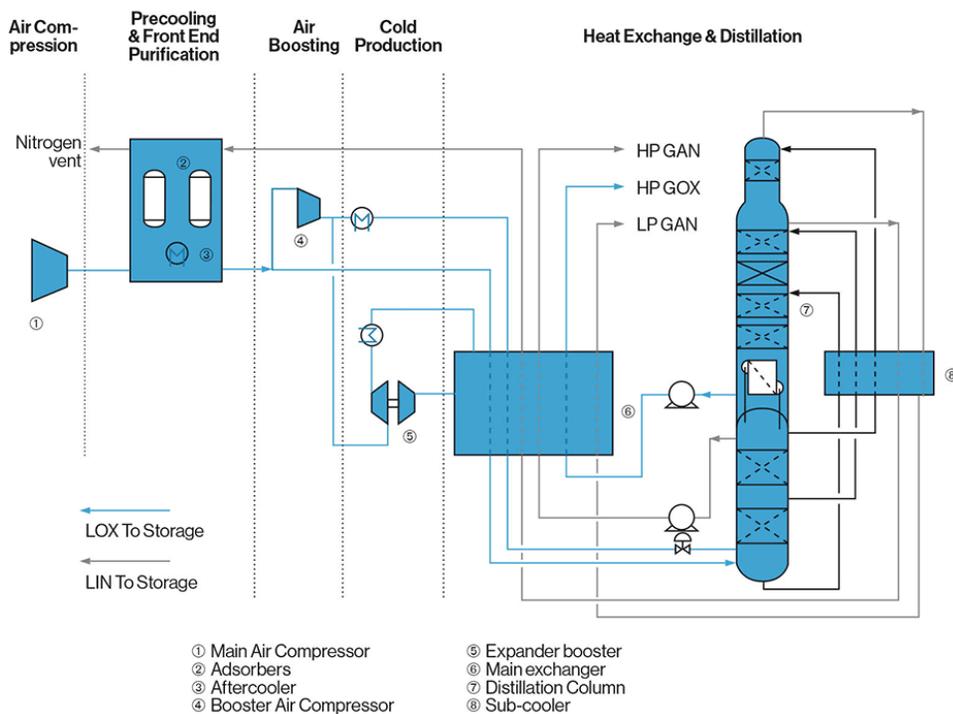
## Anexo D

### Análisis – Unidad de Separación de Aire

Esta unidad del proceso es muy importante debido a que su eficiencia está ligada a la obtención de un producto (gas de síntesis) con una relación estimada adecuada para el proceso posterior. Es por eso que se seleccionó la tecnología más madura y adecuada dado los flujos requeridos y pureza necesaria para la separación de los componentes del aire y en especial del oxígeno; debido a que es un reactivo importante para la obtención del gas de síntesis.

La Tecnología que se utilizará es la Destilación Criogénica de doble columna, cuyo esquema del proceso proporcionado por Air Liquide se observa en la siguiente figura:

**Figura 67 Diagrama de Unidad de Separación de Aire (ASU) – Air Liquide**



Fuente: (Air Liquide , 2021)

Como se sabe el aire es una mezcla de gases en variadas proporciones, los cuales a menudo se encuentran con impurezas como ser por ejemplo el agua o el polvo. Éstas fueron removidas antes de llegar a esta unidad debido a que se requiere que el aire se encuentre seco y libre de impurezas para que la destilación criogénica sea eficiente de acuerdo a los porcentajes de pureza esperados. Luego el aire es enfriado por condiciones del proceso para luego ser llevado a un turboexpansor, donde el aire es presurizado debidamente según estándares del proceso (Air Liquide, 2018).

A continuación, en la Tabla 61, se presenta un resumen de las diversas condiciones de los equipos que operan en flujo permanente en la Unidad de Separación de Aire; siendo obtenidas dichas variables mediante cálculos o especificaciones de la misma tecnología en cuestión.

**Tabla 61 Condiciones de Operación – Equipos en Flujo Permanente ASU**

Equipo	Entrada		Salida		Generales	
	P (kPa)	T (°C)	P (kPa)	T (°C)	Potencia o Calor (kW)	Rendimiento (%)
Compresor	101,33	30,00	490,16	214,31	54.500,18	94,24
Enfriador	500,00	214,31	500,00	35,00	- 52.550,00	95,52
Turboexpander	500,00	35,00	650,00	59,00	7.298,61	96,36

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### D1. Doble Columna de Destilación

El aire que viene de la turbina de expansión (Turboexpander) pasa por el Intercambiador de calor principal para que se enfríe hasta una temperatura cercana a la licuefacción del aire ( $-172\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), la cual es definida por la empresa propiamente. Posteriormente ingresa al equipo más importante de todo el proceso, la Doble Columna de Destilación. Esta consta de dos columnas; ambas trabajan a diferentes condiciones. La primera, en la cual ingresa el aire, trabaja a alta presión y la segunda a baja presión compartiendo la sección de condensador/evaporador la cual trabaja según la situación del ciclo y además permite la eficiencia energética, motivo importante por el cual esta tecnología es utilizada en procesos a gran escala (Air Liquide, 2018).

El objetivo del proceso es separar los principales componentes del aire mediante el uso de propiedades intrínsecas de éstos como ser la condensación debido a que lo que se busca es una licuefacción de los elementos que forman parte del aire para la obtención de corrientes más puras de cada elemento en cuestión (Tabla 62).

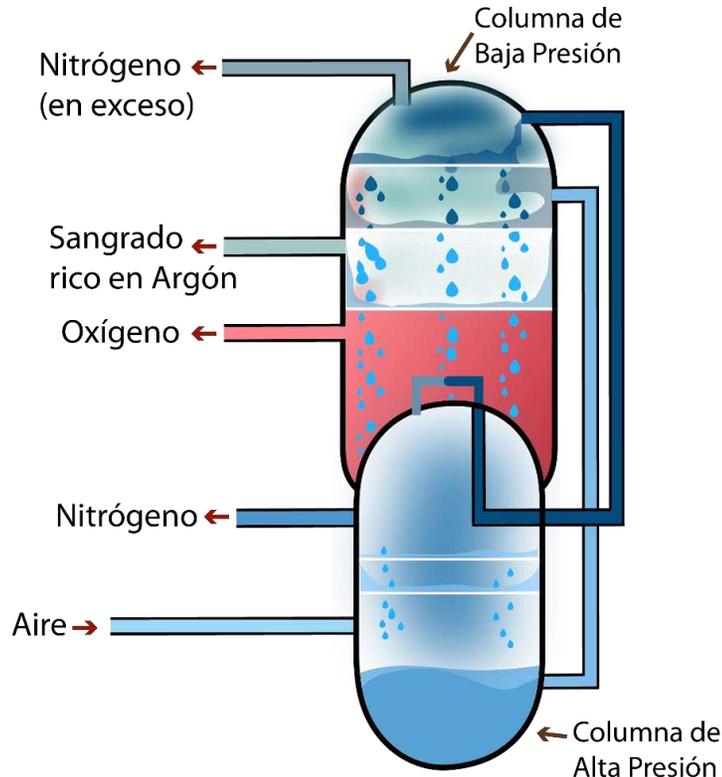
**Tabla 62 Punto de Ebullición Normal de Principales Componentes del Aire**

Componente	Punto de Ebullición Normal
O <sub>2</sub>	-183 °C (90 K)
N <sub>2</sub>	-196 °C (77 K)
Ar	-186 °C (87 K)

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se observa en la Figura 68, se tiene las siguientes corrientes de entrada, salida en el sistema y además los flujos dentro de la doble columna de destilación:

**Figura 68 Doble Columna de Destilación de Aire**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Air Liquide, 2018)

Para el diseño y el análisis de esta unidad, la subdividiremos en tres columnas de destilación las cuales operan en forma consecutiva, se denomina “en cascada”. Las dos primeras columnas serán la de Alta y Baja Presión respectivamente y la tercera se encargará de purificar el argón (Columna de Argón Bruto).

**a) Columna de Alta Presión**

Es la primera sección que forma parte de la Doble Columna, para el respectivo análisis se coinciden como una sola columna.

En la corriente de aire en la alimentación tenemos las siguientes características:

**Tabla 63 Condiciones de Entrada Corriente de Aire – Columna de Alta Presión**

Componente	Composición Molar	Flujo Másico $\left[\frac{kg}{h}\right]$	Flujo Molar $\left[\frac{kmol}{h}\right]$
O <sub>2</sub>	0,2094	1,051x10 <sup>6</sup>	36.291,44
N <sub>2</sub>	0,7812		
Ar	0,0094	600	- 165

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados y Obtenidos (Air Liquide, 2018)

Por condiciones de diseño de la columna tenemos que el producto de cabeza deberá tener un 99% de  $N_2$  en su composición además parte de éste retorna a la torre para generar el reflujo correspondiente y el producto de fondo deberá tener una composición estimada de  $O_2$  (35 - 40%) y  $N_2$  (60 - 70%); para tal fin consideraremos además que  $N_2$  presente en la corriente de fondo se encontrará a un 60% y  $Ar$  a un 0,1% en la corriente de cabeza (Air Liquide, 2018).

Las condiciones de operación de la columna son:

**Tabla 64 Condiciones de Operación – Columna de Alta Presión**

Tope		Fondo	
Presión (kPa)	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Temperatura (°C)
550	- 178	560	- 173

Fuente: (Air Liquide, 2018)

A continuación, el balance de materia respectivo, en función a los parámetros señalados previamente:

**Tabla 65 Balance de Materia – Columna de Alta Presión<sup>19</sup>**

Componente	Alimentación		Fondo		Tope	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kml}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
$O_2$	7.599,43	0,2094	7.447,67	0,3830	151,76	0,0090
$N_2$	28.350,87	0,7812	11.657,93	0,6000	16.692,94	0,9900
$Ar$	341,14	0,0094	324,28	0,0170	16,86	0,0010
<b>Total</b>	<b>36.291,44</b>	<b>1,0000</b>	<b>19.429,88</b>	<b>1,0000</b>	<b>16.861,56</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### ▪ Cálculo del Número de Etapas

Aplicamos el método McCabe – Thiele para lo cual consideraremos que el aire es una mezcla de dos componentes  $O_2$  y  $N_2$  tomando al  $Ar$  como no relevante significativamente a la hora de los resultados. Para comenzar se necesitan datos de los componentes puros para la realización del gráfico a través de la Ecuación de Antoine:

$$\log P_{vap}[mmHg] = A - \frac{B}{T[°C] + C} \quad (D.1)$$

<sup>19</sup> Flujo Molar Componente "i" ( $\dot{n}_i$ ), Fracción Molar Componente "i" ( $x_i$ )

**Tabla 66 Constantes de Antoine – Columna de Alta Presión**

Componente	T <sub>eb</sub> (°C)	A	B	C
O <sub>2</sub>	- 183	6,93983	370,757	273,2
N <sub>2</sub>	- 196	6,85606	308,305	273,2

Fuente: (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2001)

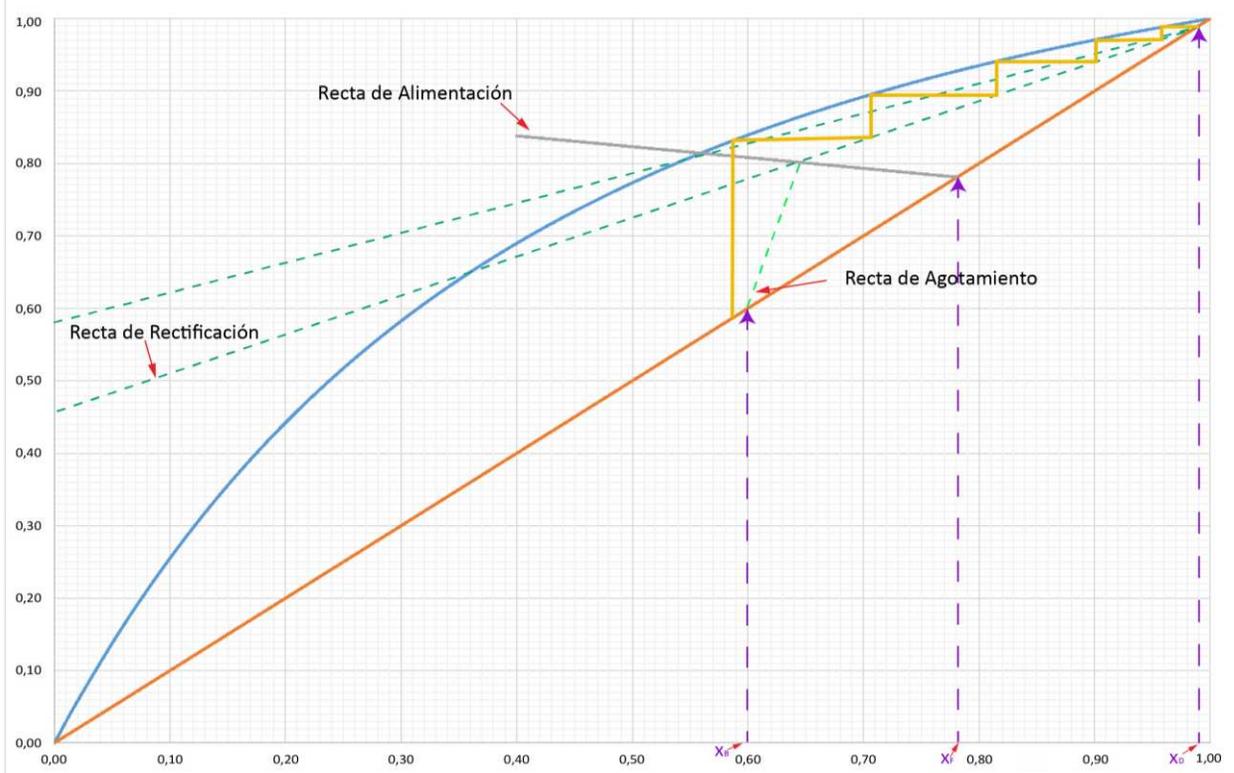
Una vez recolectadas las constantes, procedemos a construir el diagrama de equilibrio donde se podrá desarrollar el método de McCabe – Thiele.

En el caso de la alimentación según condiciones de diseño debe tenerse vapor saturado en un porcentaje entre el 85 al 90% (Air Liquide , 2021), motivo por el cual se considerará una fracción de vapor promedio de 87% en la corriente de alimentación. Aplicando, las definiciones para cada caso obtenemos las rectas características del método de McCabe – Thiele.

- ✓ **Recta de Alimentación** →  $y = -0,149x + 0,890$
- ✓ **Recta de Rectificación** →  $y = 0,532x + 0,463$
- ✓ **Recta de Agotamiento** →  $y = 7,296x - 3,778$

Ahora procedemos a graficar y aplicar el método McCabe – Thiele, Figura 69.

**Figura 69 Método McCabe – Thiele para Columna de Alta Presión (560 kPa)**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Del método aplicado podemos obtener los siguientes valores:

**Tabla 67 Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Alta Presión**

Reflujo Mínimo ( $R_{min}$ )	Reflujo ( $R$ )	$S_m$
0,710	1,135	5 etapas

**Fuente:** Elaboración con Base en Datos Calculados

Una vez obtenido el reflujo y reflujo mínimo procedemos a aplicar la Ecuación de Gilliland la cual nos permitirá hallar el número de etapas reales. Para tal objetivo determinamos en primera instancia el valor de la siguiente expresión:

$$\frac{R - R_m}{R + 1} = \frac{1,135 - 0,710}{1,135 + 1} = 0,1991 > 0,1250$$

Como la expresión obtenida tiene un valor mayor al de comparación establecido por Gilliland (Jiménez Gutiérrez, 2003) debemos utilizar la Ecuación:

$$\frac{S - S_m}{S + 1} = 0,6257 - 0,9868 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right) + 0,516 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^2 - 0,1738 \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^3 \quad (D.2)$$

$$S = 9,8763 \text{ etapas} \cong 10 \text{ etapas}$$

▪ **Cálculo de Altura de la Columna**

Para estimar la altura de la columna hacemos uso de la Ecuación de Heaven. (Jiménez Gutiérrez, 2003).

$$H_c = 0,61 \left( \frac{S}{\eta} \right) + 4,27 [m] \quad (D.3)$$

Donde  $\eta$  representa al rendimiento por plato, el cual por diseño asumiremos un valor de 0,6 (Flynn, 2004). Este valor sería el equivalente al 60% por etapa. Finalmente, reemplazamos los valores respectivos:

$$H_c = 0,61 \left( \frac{9,8763}{0,60} \right) + 4,27$$

$$H_c = 14,311 [m] \cong 15 [m]$$

**b) Columna de Baja Presión**

Es la segunda sección que forma parte de la Doble Columna, para su respectivo análisis tomaremos la columna como una sola, que se encuentra operando de manera independiente. Lógicamente, dicha suposición simplifica el análisis y mejora la compresión. La corriente que alimenta esta columna es aquella obtenida en el fondo de la columna previa, como se puede ver en la siguiente tabla:

**Tabla 68 Condiciones de Entrada – Columna de Baja Presión**

Componente	Composición Molar	Flujo Másico $\left[\frac{kg}{h}\right]$	Flujo Molar $\left[\frac{kmol}{h}\right]$
O <sub>2</sub>	0,3833	5,777x10 <sup>5</sup>	19.429,88
N <sub>2</sub>	0,6000	<b>Presión [kPa]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>
Ar	0,0167	560	- 173

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Por condiciones de diseño de la columna tenemos que el producto de cabeza deberá tener un 99,8% de N<sub>2</sub> en su composición. Por otra parte, tenemos una corriente adicional aparte de las de fondo y cabeza, un sangrado el cual deberá tener una recuperación de argón (Ar) del 99,5% de la corriente de alimentación; con una concentración que oscilaría entre el 10 al 15% de la misma corriente de alimentación y ésta irá a la Columna de Argón Bruto. Es decir que alimentará directamente a la próxima columna por lo que obtener valores entre los márgenes establecidos por el diseño es muy importante (Air Liquide, 2018). En el fondo, el porcentaje de O<sub>2</sub> por ende la pureza de la corriente será del 99,7% y un porcentaje en fondo de argón (Ar) del 0,1% y el restante de N<sub>2</sub>.

Las condiciones de operación de la columna son:

**Tabla 69 Condiciones de Operación – Columna de Baja Presión**

Tope		Fondo	
Presión (kPa)	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Temperatura (°C)
124	- 194	138	- 180

Fuente: (Air Liquide, 2018)

Ahora realizamos el balance de materia respectivo, en función a los parámetros señalados previamente:

**Tabla 70 Balance de Materia – Columna de Baja Presión**

Comp.	Alimentación		Fondo		Sangrado		Tope	
	$\dot{n}_i \left[\frac{kmol}{h}\right]$	$x_i$						
O <sub>2</sub>	7.447,67	0,3830	5.784,60	0,9970	1.642,21	0,8309	22,25	0,0019
N <sub>2</sub>	11.657,93	0,6000	16,84	0,0029	11,66	0,0059	11.628,04	0,9980
Ar	324,28	0,0170	0,57	0,0001	322,66	0,1632	1,05	0,0001
<b>Total</b>	<b>19.429,88</b>	<b>1,0000</b>	<b>5.802,01</b>	<b>1,0000</b>	<b>1.976,53</b>	<b>1,0000</b>	<b>11.651,34</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Verificamos la concentración de la corriente de sangrado, para verificar si se encuentra en lo establecido por el diseño:

$$\text{Concentración} = \frac{\dot{n}_{\text{sangrado}}}{\dot{n}_{\text{alimentación}}} * 100 \rightarrow \text{Concentración} = \frac{1976,53}{19429,88} * 100$$

$$\text{Concentración} = 10,17 \%$$

Evidentemente si se encuentra dentro del intervalo establecido.

#### ▪ Cálculo del Número de Etapas

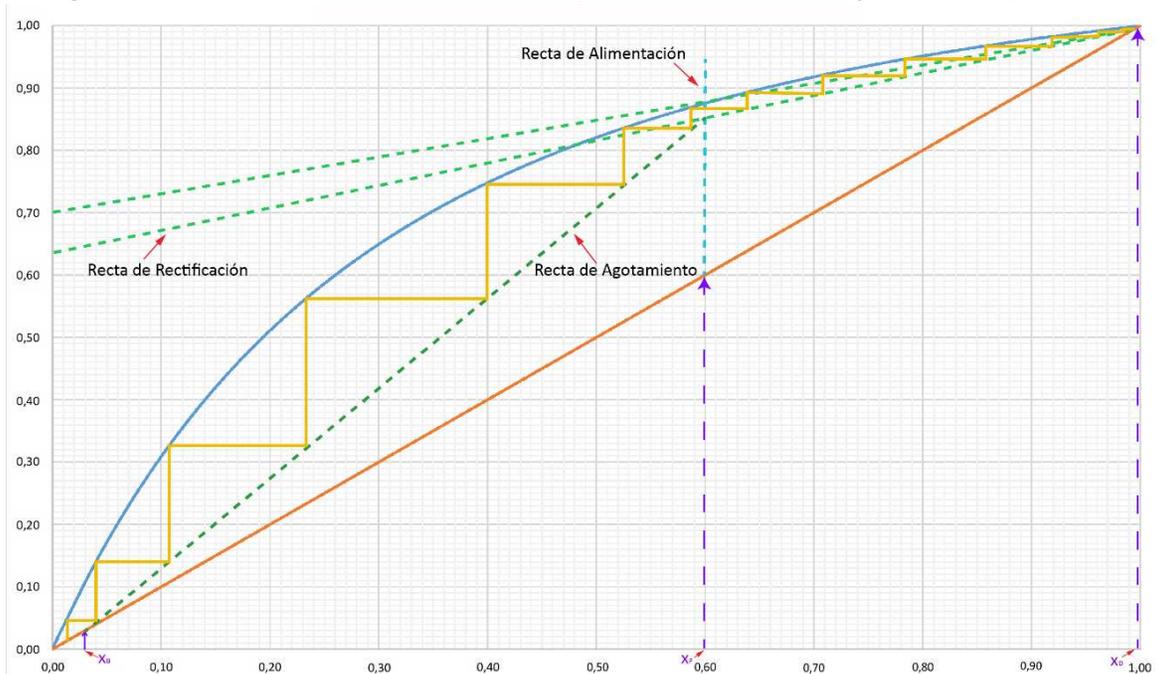
Consideraremos que el aire es una mezcla de dos componentes  $O_2$  y  $N_2$  tomando al  $Ar$  como no relevante significativamente a la hora de los resultados, tal y como se hizo para la anterior columna.

En el caso de la alimentación por la variación de las condiciones, especialmente de la presión, la corriente es un líquido saturado (Air Liquide , 2021), motivo por el cual la recta de alimentación será una línea perpendicular con pendiente infinita. Aplicando, las definiciones para cada caso obtenemos las rectas características del método de McCabe – Thiele.

- ✓ **Recta de Alimentación**  $\rightarrow x = 0,6$
- ✓ **Recta de Rectificación**  $\rightarrow y = 0,347x + 0,651$
- ✓ **Recta de Agotamiento**  $\rightarrow y = 1,426x$

Ahora procedemos a graficar y aplicar el método McCabe – Thiele (Figura 70).

**Figura 70 Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión (124 kPa)**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

De la figura mostrada, podemos extraer los siguientes resultados:

**Tabla 71 Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión**

Reflujo Mínimo ( $R_{min}$ )	Reflujo ( $R$ )	$S_m$
0,426	0,532	13 etapas

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Operando de la misma manera que con la anterior columna, es decir aplicando la Ecuación de Gilliland y las ecuaciones de Heaven, tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 72 Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión**

$S$	$H[m]$	$\eta[\%]$
29 etapas	28	74,81

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### c) Columna de Argón Bruto

Como se indicó previamente, el sangrado en el fondo de la Columna de Baja Presión será la alimentación para esta columna. Por lo tanto, la Tabla 73, menciona las condiciones de entrada:

**Tabla 73 Condiciones de Entrada – Columna de Argón Bruto**

Componente	Composición Molar	Flujo Másico $\left[\frac{kg}{h}\right]$
O <sub>2</sub>	0,8309	6,577x10 <sup>4</sup>
N <sub>2</sub>	0,0059	Flujo Molar $\left[\frac{kmol}{h}\right]$
Ar	0,1632	

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Por condiciones de diseño de la columna tenemos que el producto de cabeza deberá tener un contenido de O<sub>2</sub> despreciable, por lo que asumimos que todo el O<sub>2</sub> se recupera en la corriente de fondo y además ésta volverá a la Columna de Baja Presión para ser parte del producto final obtenido de O<sub>2</sub>.

Las condiciones de operación de la columna son:

**Tabla 74 Condiciones de Operación – Columna de Argón Bruto**

Tope		Fondo	
Presión (kPa)	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Temperatura (°C)
120	- 185	135	- 182

Fuente: (Air Liquide, 2018)

Ahora realizamos el balance de materia respectivo, en función a los parámetros señalados previamente:

**Tabla 75 Balance de Materia – Columna de Argón Bruto**

Componente	Alimentación		Fondo		Tope	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
O <sub>2</sub>	1.642,21	0,8309	1.642,21	0,9970	7,36	0,0224
N <sub>2</sub>	11,66	0,0059	4,30	0,0026	0,00	0,0000
Ar	322,66	0,1632	0,64	0,0004	322,01	0,9776
<b>Total</b>	<b>1.976,53</b>	<b>1,0000</b>	<b>1.647,15</b>	<b>1,0000</b>	<b>329,37</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

▪ **Cálculo del Número de Etapas**

Ahora procedemos a aplicar el método McCabe-Thiele para lo cual consideraremos que la corriente es una mezcla de dos componentes O<sub>2</sub> y Ar discriminando al N<sub>2</sub> por su composición. Para comenzar se necesitan datos de los componentes puros para la realización del gráfico a través de la Ecuación de Antoine y una modificada:

$$\log P_{vap}[mmHg] = -\frac{-52,23B}{T[^\circ C] + 273} + C \text{ (caso del argón)} \quad (D. 4)$$

**Tabla 76 Constantes de Antoine – Columna de Argón Bruto**

Componente	T <sub>eb</sub> (°C)	A	B	C
O <sub>2</sub>	- 183	6,93983	370,757	273,2
Ar	- 207,8	-	7,8145	7,5741

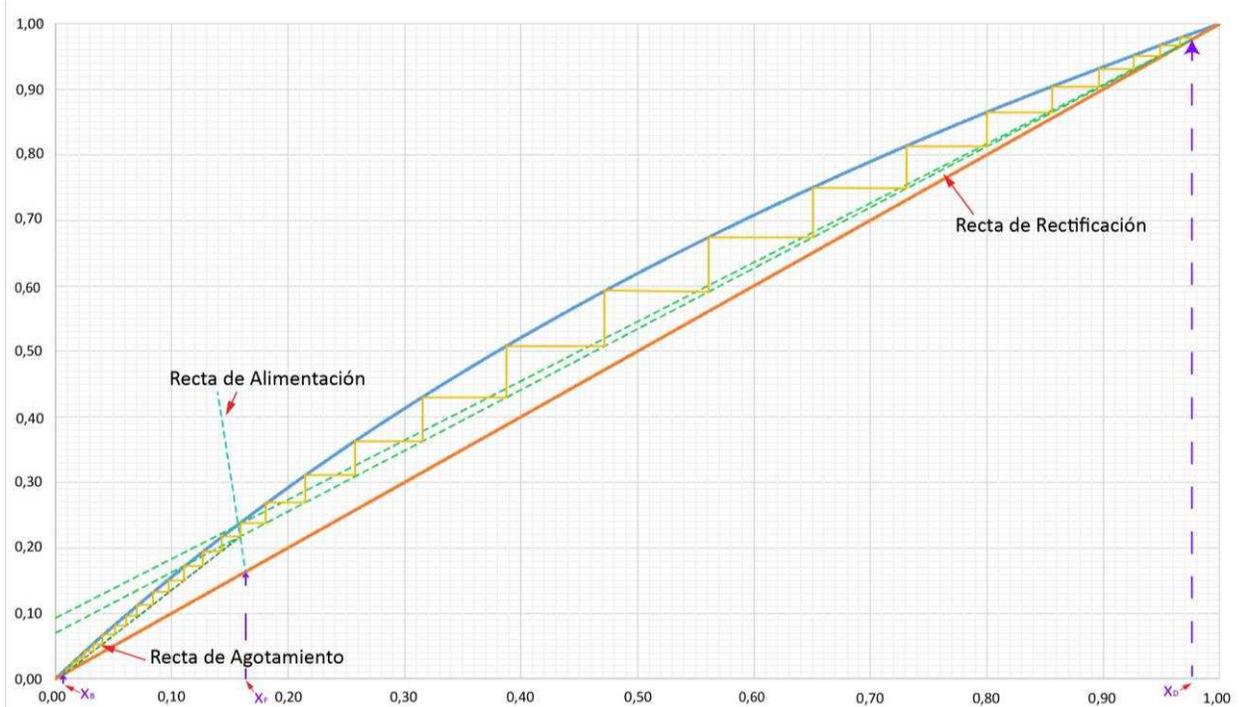
Fuente: (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2001)

En el caso de la alimentación según condiciones de diseño debe tenerse líquido saturado en un porcentaje superior al 90% (Air Liquide , 2021), es decir que casi toda la alimentación se encuentra es estado líquido. Por tal motivo se considerará que el porcentaje de líquido es de 90% en la corriente de alimentación. Aplicando, las definiciones para cada caso obtenemos las rectas características del método de McCabe – Thiele:

- ✓ **Recta de Alimentación** →  $y = -9x + 16,32$
- ✓ **Recta de Rectificación** →  $y = 0,98x + 0,02$
- ✓ **Recta de Agotamiento** →  $y = -0,111x + 1,770$

Ahora procedemos a graficar y aplicar el método McCabe – Thiele, el cual se muestra en la siguiente figura:

**Figura 71 Método McCabe – Thiele para Columna de Argón Bruto**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

De la figura mostrada, podemos obtener como resultados los siguientes valores:

**Tabla 77 Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Argón Bruto**

Reflujo Mínimo ( $R_{min}$ )	Reflujo ( $R$ )	$S_m$
1,66	2,49	30 etapas

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Operando de la misma manera que con las anteriores columnas, es decir aplicando la Ecuación de Gilliland y las ecuaciones de Heaven, tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 78 Resultados Método McCabe – Thiele para Columna de Baja Presión**

$S$	$H[m]$	$\eta[\%]$
53 etapas	42	85,00

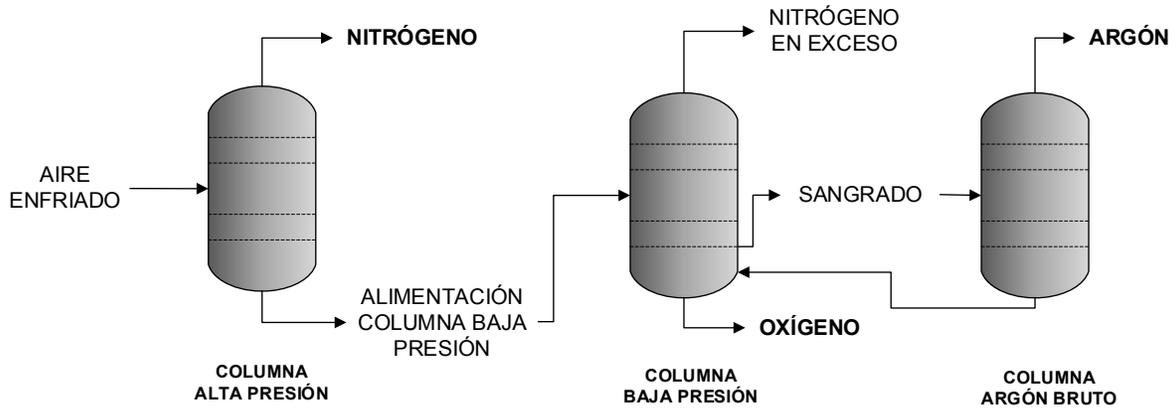
Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### d) Resultados Obtenidos

Según el análisis realizado, tomamos en cuenta a la unidad de Doble Columna de Destilación como un tren de fraccionamiento, donde cada columna posee condiciones

diferentes. Tal y como podemos ver en la siguiente figura, donde tenemos los productos en función al criterio propuesto:

**Figura 72 Esquema de Funcionamiento – Doble Columna de Destilación**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

La Tabla 79 sintetiza los resultados obtenidos en el dispositivo:

**Tabla 79 Corrientes Separadas – Doble Columna de Destilación**

Componente	Oxígeno		Nitrógeno		Argón	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
O <sub>2</sub>	7.426,82	0,9970	174,01	0,0061	7,36	0,0224
N <sub>2</sub>	21,13	0,0028	28.320,98	0,9933	0,00	0,0000
Ar	1,21	0,0002	17,91	0,0006	322,01	0,9776
<b>Total</b>	<b>7.449,16</b>	<b>1,0000</b>	<b>28.512,90</b>	<b>1,0000</b>	<b>329,37</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

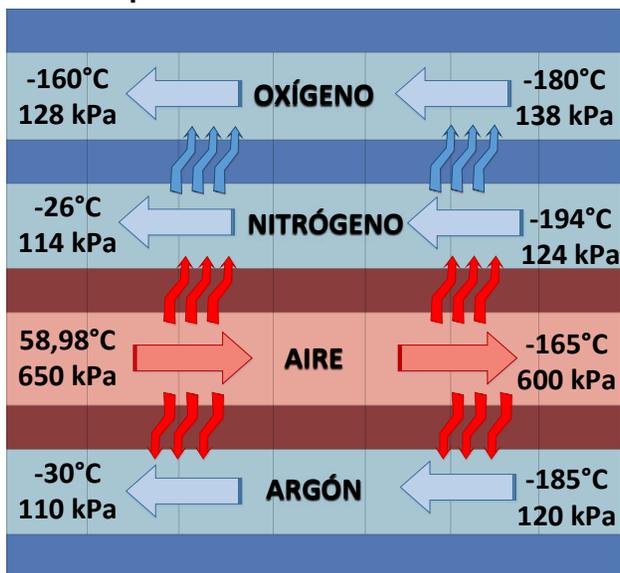
Como se puede observar, en el proceso de separación, se obtuvieron corrientes de los tres componentes principales del aire con purezas bastante altas (superiores al 97%).

## D2. Intercambiador de Calor Principal

Esta unidad se encarga principalmente de acondicionar las corrientes en curso para su posterior almacenamiento o al proceso correspondiente. Su diseño se basa en un intercambiador de calor para una unidad de licuefacción de gas, dado que brinda una mayor eficiencia y una mejor relación costo beneficio en relación a otros.

Para el diseño tenemos 4 corrientes: 3 corrientes frías (*Ar*, *N<sub>2</sub>*, *O<sub>2</sub>*) y una caliente (*Aire*) las cuales se encuentran a contracorriente, tal y como se puede observar en la Figura 73:

**Figura 73 Esquema del Intercambiador de Calor Principal**



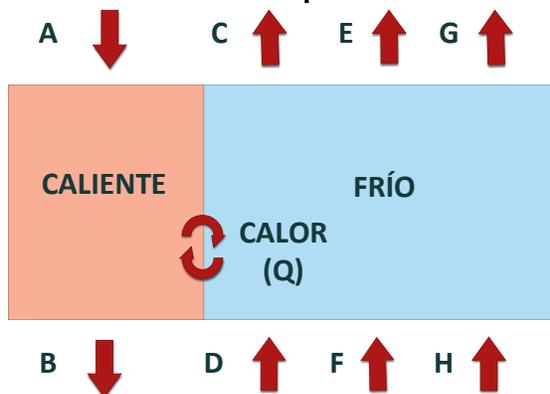
Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Por una cuestión de seguridad, en el diseño debe existir una caída mínima de presión ( $\Delta P$ ) en las corrientes frías de 10 [psia]; debido a que una caída mayor entre estas corrientes podría ocasionar explosiones por la expansión rápida de los fluidos en las corrientes. Además, una variación de temperatura ( $\Delta T$ ) de 20°C debido a que para procesos correspondientes a Petroquímica o Refinería se recomienda valores en un intervalo que va de 10 a 20 °C (Jiménez Gutiérrez, 2003). Ambos aspectos fueron ya considerados en la Figura 73.

### Balance de Energía

Primeramente, realizamos un diagrama para una mejor comprensión para el balance de energía:

**Figura 74 Diagrama para el Balance de Energía – Intercambiador de Calor Principal**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Previamente determinamos los flujos de cada elemento en función a los valores obtenidos:

$$\dot{n}_{Aire\ Limpio} = \dot{n}_A = \dot{n}_B = \dot{n}_1 = 36291,44 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

$$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_C = \dot{n}_D = \dot{n}_2 = 28512,90 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

$$\dot{n}_{Ar(CAr)} = \dot{n}_E = \dot{n}_F = \dot{n}_3 = 329,37 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

$$\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{O_2(LPC)} + \dot{n}_{O_2(CAr)} = \dot{n}_H = \dot{n}_4 = 7449,16 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Aplicando el principio de conservación de la energía:

$$|E_{ingreso}| = |E_{salida}|$$

$$\dot{Q}_{AB} = \dot{Q}_{DC} + \dot{Q}_{FE} + \dot{Q}_{HG} \quad (D. 5)$$

Sin embargo, también es posible expresar los calores en función a entalpías dado que cada corriente pasa por dos diferentes estados (Figura 74). Es por eso que teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas de cada elemento, el oxígeno pasa por un cambio de fase durante su paso por el Intercambiador de Calor Principal por lo que existe un calor latente ( $\lambda_{vap(O_2)} = 6816 \left[ \frac{kJ}{kmol} \right]$ ); además del calor sensible existente llegando a una nueva expresión:

$$\dot{n}_1 \Delta \bar{h}_{air} = \dot{n}_2 \Delta \bar{h}_{N_2} + \dot{n}_3 \Delta \bar{h}_{Ar} + \dot{n}_4 \Delta \bar{h}_{O_2} + \dot{n}_4 \lambda_{vap(O_2)} \quad (D. 6)$$

Los calores ocasionados por la variación de temperatura de las corrientes (sensibles) fueron también calculados mediante valores bibliográficos (Sandler, 2005), y sus valores se encuentran recolectados en la siguiente tabla:

**Tabla 80 Calores Sensibles de las Corrientes – Intercambiador de Calor Principal**

Componente	$\Delta \bar{h}_i \left[ \frac{kJ}{kmol} \right]$
Aire	- 6.444,23
O <sub>2</sub>	539,42
N <sub>2</sub>	4.848,82
Ar	3.230,52

Fuente: (Sandler, 2005)

Reemplazando los valores obtenidos tenemos:

$$-233.870.386 \left[ \frac{kJ}{h} \right] \neq 194.109.709 \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

Partiendo de la Ley Cero de la Termodinámica tenemos que para que exista un Equilibrio Térmico debe cumplirse:

$$\dot{Q}_{ganado} = -\dot{Q}_{cedido}$$

Dado que no se cumple este principio, podemos llegar a la conclusión de que existe una pérdida durante la transferencia de calor, la cual será:

$$\dot{Q}_{perdido} = 194.109.709 - 233.870.386 \rightarrow \dot{Q}_{perdido} = -39.760.677 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = -11,04 [MW]$$

Con el valor obtenido, obtenemos el rendimiento del equipo:

$$\eta = \frac{194.109.709}{|233.870.386|} * 100 \rightarrow \eta = 82,998 \cong 83 \%$$

Dicho valor indica que la transferencia de calor en el dispositivo es muy buena por lo cual se consigue el objetivo primordial, de optimizar el consumo de energía.

## Anexo E

### Análisis – Unidad de Obtención de Gas de Síntesis

Primeramente, obtenemos variables en función a los datos de cromatografía del gas natural previamente obtenidos (Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2020):

**Tabla 81 Composición de Gas Natural Boliviano**

Componente	Fórmula	$x_i$	$M_i \left[ \frac{lb}{lb\ mol} \right]$	$M_i x_i$	$T_c [R]$	$P_c [psia]$
Metano	CH <sub>4</sub>	0,8878	16,04	14,240	343,00	667,00
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0633	30,07	1,903	549,70	707,80
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0282	44,10	1,243	665,60	615,00
i-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0039	58,12	0,227	734,10	527,90
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0086	58,12	0,500	765,20	548,80
i-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0028	72,15	0,202	828,60	490,40
n-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0028	72,15	0,202	845,40	488,10
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,0024	86,18	0,207	911,50	439,50
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	0,0002	44,01	0,008	547,40	1069,5
<b>Total</b>		1,0000	$\bar{M}_{mezcla} \left[ \frac{lb}{lb\ mol} \right]$	18,732		

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados (Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2020)

Donde aplicando conceptos, tenemos que la corriente tiene una gravedad específica (GE) de 0,647 y °API de 87,24; dados los resultados podemos concluir que el hidrocarburo es **LIVIANO**, algo que se sabía con anterioridad debido a que en Bolivia es muy común encontrarlo; esta característica se tomó en cuenta para el diseño y selección de tecnología.

#### E1. Horno Calentador (Fire Heater)

Definidos estos valores podemos proceder con las condiciones de entrada y salida del fluido al horno; las cuales están sujetas a registros salida del gas natural tratado y condiciones de operación del reactor encargado de obtener el gas de síntesis.

**Tabla 82 Condiciones de Entrada y Salida – Horno Calentador**

Gas Natural Tratado (Inicio)		Gas Natural Precaentado (Final)	
Presión [kPa]	Temperatura [K]	Presión [kPa]	Temperatura [K]
500	303,15 (30°C)	3500	773,15 (500°C)
<b>Flujo Másico</b> $\left[ \frac{kg}{h} \right]$		2,061x10 <sup>5</sup>	

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Con los valores obtenidos es posible realizar un análisis termodinámico para determinar la cantidad de calor que se genera a raíz del incremento de temperatura entre un estado y otro. Dichos cálculos se realizaron siguiendo la metodología planteada por Ikoku (Ikoku, 1992), siendo sus resultados los siguientes:

**Tabla 83 Resultados Análisis Termodinámico – Horno Calentador**

$\Delta h_p \left[ \frac{J}{mol} \right]$	$\Delta h_T \left[ \frac{J}{mol} \right]$	Flujo de Calor (MW)
25.958,760	- 338,080	78,31

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

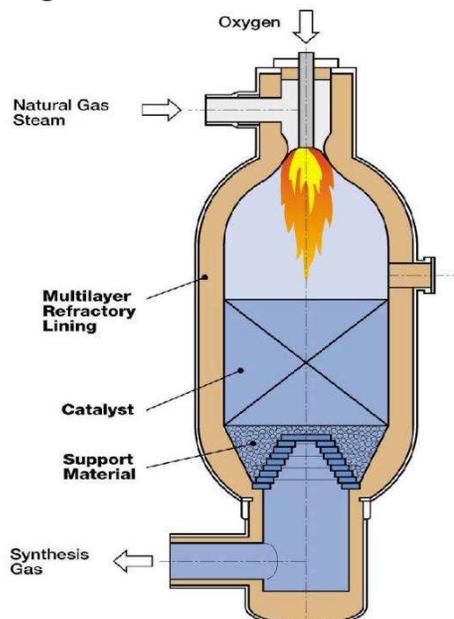
## E2. Reformado Autotérmico (ATR)

Para la obtención del Gas de Síntesis se utilizará el Reformado Autotérmico, el cual es una combinación entre dos procesos el de Oxidación Parcial (POx) y el de Reformado de Metano a vapor de agua (SMR); ambas reacciones se llevan a cabo en un solo reactor. Dicho proceso utilizará tecnología propia de Lurgi, empresa subsidiaria de Air Liquide, la misma seleccionada para la Unidad de Separación de Aire.

### a) Características Generales

El Reactor ATR, como se mencionó anteriormente, combina ligeramente dos procesos en éste; por lo cual entender su funcionamiento adecuado es un factor preponderante al momento de establecer un diseño (Figura 75).

**Figura 75 Reactor ATR**



Fuente: (Air Liquide, 2021)

Como se puede ver en la Figura 75, las corrientes de entrada o de alimentación son: oxígeno ( $O_2$ ), obtenido de la Unidad de Separación de Aire (ASU); en la parte de arriba, gas natural precalentado, proveniente del Horno Calentador, y vapor de agua también previamente calentado para su ingreso al reactor.

En primera instancia definiremos las cantidades requeridas tanto de oxígeno como de vapor de agua, en función al gas natural precalentado. Esto se puede realizar de manera muy sencilla por medio de intervalos de ciertas relaciones proporcionados por la empresa fabricante (Air Liquide – Lurgi) y en referencias especializadas; mostradas en la siguiente tabla:

**Tabla 84 Relaciones Molares para Diseño – Reactor ATR**

Relación Molar	
$O_2/C$	0,5 – 0,7
$S/C$	0,5 – 1,5

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

La primera relación se utiliza para determinar la cantidad de oxígeno gaseoso requerido para el Reactor ATR, tomaremos un valor próximo al límite superior debido a que será útil como un valor de referencia ideal.

El hidrocarburo en la alimentación será el gas natural precalentado cuyo valor es:

$$\dot{n}_{GN} = \frac{\dot{m}_{GN}}{M_{GN}} = \frac{2,061 \times 10^5 \left[ \frac{kg}{h} \right]}{18,73 \left[ \frac{kg}{kmol} \right]} \rightarrow \dot{n}_{GN} = 11003,74 \left[ \frac{kmol}{h} \right] \approx 1,1 \times 10^4 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Ahora obtenemos la cantidad de oxígeno requerida en el reactor:

$$\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{C_{feed}}} = 0,69 \rightarrow \dot{n}_{O_2} = 0,69 \left( 1,1 \times 10^4 \left[ \frac{kmol}{h} \right] \right) = 7599,43 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Por lo tanto, el flujo molar de aire requerido será:

$$x_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{Air Req}} \rightarrow \dot{n}_{Air Req} = \frac{7599,43 \left[ \frac{kmol}{h} \right]}{0,2094} = 36291,44 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

De la misma manera podemos obtener el flujo másico de aire requerido:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Air Req} &= \dot{n}_{Air Req} * M_{aire} = 36291,44 \left[ \frac{kmol}{h} \right] * 28,96 \left[ \frac{kg}{kmol} \right] \\ \dot{m}_{Air Req} &= 1,051 \times 10^6 \left[ \frac{kg}{h} \right] \end{aligned}$$

La segunda relación la utilizaremos para determinar la cantidad de vapor de agua que se

requiere para el Reactor ATR, tomaremos 0,6.

$$\frac{n_{steam}}{n_c} = 0,6 \rightarrow n_{steam} = 0,6 \left( 1,1 \times 10^4 \left[ \frac{kmol}{h} \right] \right) = 6602,24 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Una vez obtenidos los flujos molares de entrada tenemos más datos de diseño, los cuales serán utilizados y comparados según sea el caso:

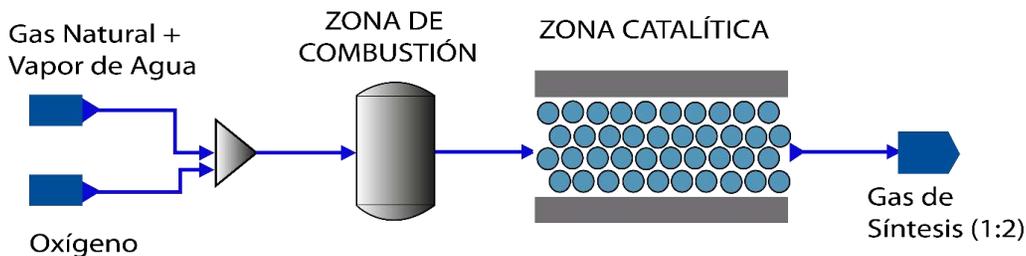
**Tabla 85 Datos de Diseño – Reactor ATR**

<b>Presión Operación [bar]</b>	30 – 70	<b>Caída de Presión [bar]</b>	5
<b>Temperatura Entrada [°C]</b>	500 – 700	<b>Temperatura Salida [°C]</b>	900 – 1100
<b>Relación <math>H_2/CO</math></b>	2,0 – 2,05	<b>Relación <math>S/C</math></b>	0,5 – 1,5
<b>Relación <math>CO/CO_2</math></b>	2,5 – 5,0	<b>Pérdida de <math>CH_4</math> (%)</b>	1,76
<b>Catalizador</b>	Heterogéneo	$SiO_2, \alpha - Al_2O_3, Ni$	

Fuente: (Air Liquide, 2018)

Para poder ahondar en el funcionamiento del reactor, se tiene el siguiente diagrama de operación (Figura 76), que como se puede observar está formado básicamente por dos zonas o secciones, dando como corriente resultante o final el gas de síntesis en proporciones  $CO:H_2$  de 1:2 respectivamente.

**Figura 76 Diagrama de Operación – Reactor ATR**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

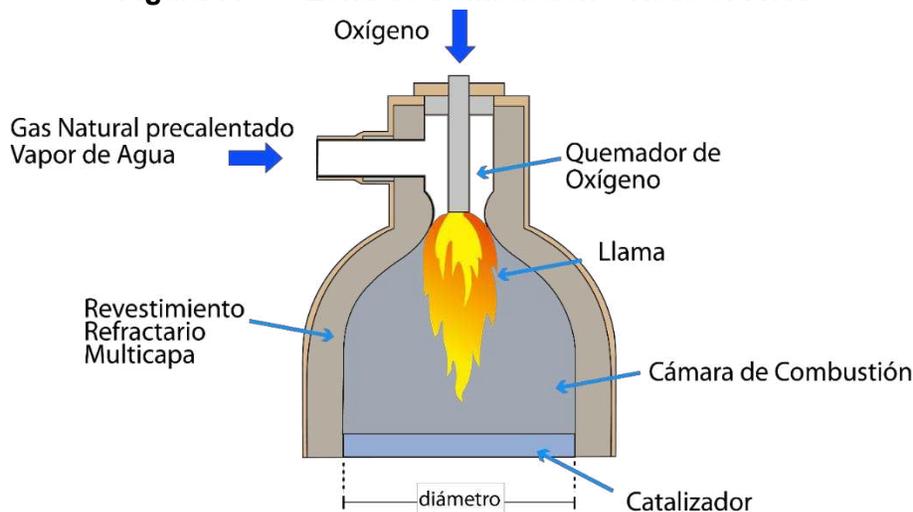
### b) Zona de Combustión

Es la primera zona a la que ingresan las diversas corrientes (oxígeno, gas natural precalentado y vapor de agua) al Reactor ATR.

La Zona de Combustión consta de un quemador de oxígeno diseñado específicamente para resistir altas temperaturas (para asegurar un largo tiempo de vida del equipo), y obtener las reacciones deseadas durante el proceso. En la parte baja de dicho quemador se encuentra la cámara de combustión, la cual minimiza la transferencia de calor de la llama al quemador, además ésta tendría en el fondo el mismo diámetro de largo que la próxima sección.

Lo anteriormente indicado, se puede observar en la Figura 77:

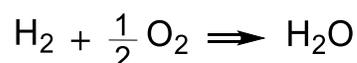
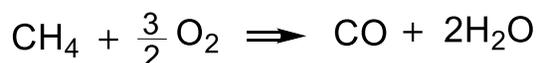
**Figura 77 Zona de Combustión – Reactor ATR**



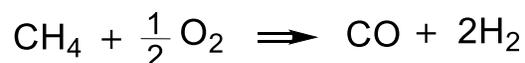
Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos (Lurgi, 2012)

El Reactor ATR está diseñado de tal forma que la cantidad requerida de oxígeno para el adecuado funcionamiento reaccione con la corriente de mezcla (gas natural precalentado y vapor de agua); siempre en una menor proporción que el metano parte del gas natural. Todo esto con el fin de favorecer una combustión parcial o llamada también sub – estequiométrica y no así una combustión que en condiciones normales sería completa o total.

Las reacciones fundamentales que se generan son las siguientes:



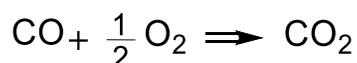
Aplicando la Ley de Hess a ambas reacciones, con el fin de simplificar el análisis de toda la zona con la obtención de una única reacción, tenemos:



Además de la reacción de combustión completa que ocurre en un porcentaje menor:



Finalmente, la siguiente reacción ocurre en el proceso, pero en una proporción muy pequeña debido a las condiciones de diseño y operación establecidas.

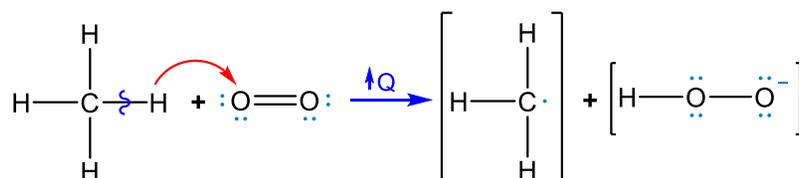


Pese a que la combustión parcial es un proceso complejo debido a que se tienen muchas

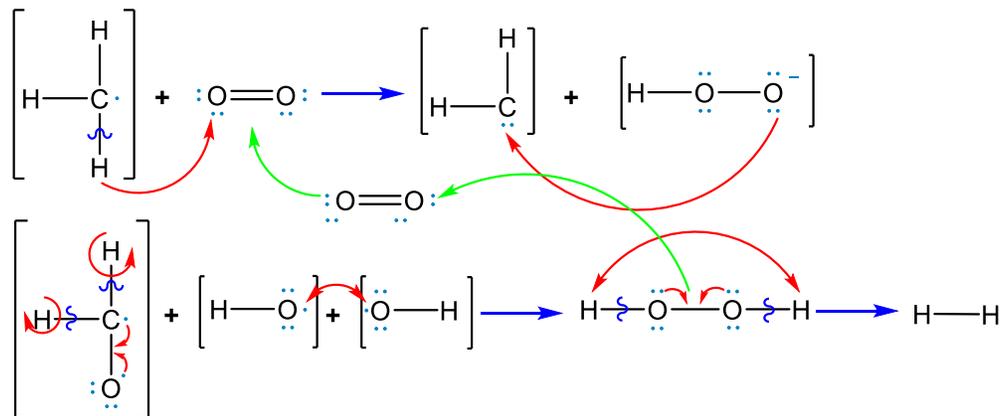
reacciones con radicales en lo concerniente al mecanismo, ésta única reacción es la más relevante tanto en función al producto obtenido como a su respectiva proporción. Es por eso que en la Figura 78, se puede encontrar un mecanismo sencillo de la reacción mencionada, la cual sigue los siguientes pasos:

- ❖ El calor suministrado por el Horno Calentador ocasiona la ruptura del enlace  $C - H$  perteneciente al metano y la posterior formación de un enlace del protón ( $H^+$ ) con uno de los átomos de oxígeno del agente oxidante.
- ❖ Se ocasiona otra ruptura en el enlace  $C - H$  del radical metilo, el protón ( $H^+$ ) saliente forma un enlace con una de las moléculas de oxígeno ( $O_2$ ), un átomo de oxígeno forma un enlace con un radical libre del metano.
- ❖ Para formar productos estables, el carbono de la molécula de metano forma un doble enlace con el átomo de oxígeno, lo cual ocasiona ruptura de los enlaces  $C - H$  por cuestiones de estabilidad en ambos átomos de hidrógeno; los cuales a su vez formarán hidrógeno gaseoso ( $H_2$ ). De los radicales de oxígeno formados en las diversas etapas se obtiene la misma molécula de oxígeno e hidrógeno gaseoso también.

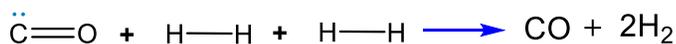
**Figura 78 Mecanismo de Reacción, Zona de Combustión – Reactor ATR**  
**INICIACIÓN**



**PROPAGACIÓN**



**TERMINACIÓN**



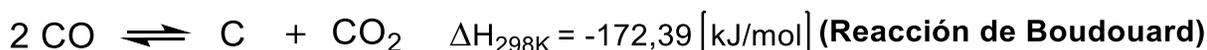
Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

▪ **Análisis Termodinámico**

Como se mencionó anteriormente el Reactor ATR está revestido interiormente por varias capas refractarias; generalmente tres, éstas se encuentran hechas a base de alúmina ( $Al_2O_3$ ) y tienen las siguientes características:

- ❖ La capa interna es de un material de alta densidad diseñado para soportar altas temperaturas.
- ❖ La capa media es también seleccionada para soportar altas temperaturas y como precaución en caso de que falle la capa interna.
- ❖ La capa externa es de baja temperatura con respecto a las temperaturas usadas en el proceso, siendo la máxima temperatura permisible entre 90 – 150°C.

Por otra parte, es de vital importancia; en especial en la Zona de Combustión, evitar que se produzcan reacciones de formación de carbono. Estas reacciones pueden dar como resultado la aparición de hollín, el cual disminuirá el rendimiento del reactor y acortará la vida útil del catalizador y los materiales en cuestión. A continuación, se muestran las reacciones de formación de carbono citadas:



Estas reacciones pueden ser prevenidas realizando una cuidadosa selección de las condiciones de operación y una disposición de mezcla adecuada de los flujos de entrada del proceso.

Con el fin de simplificar los cálculos, sólo se tomará en cuenta las dos corrientes consideradas principales para la Zona de Combustión, la corriente de gas natural precalentado mezclado con vapor de agua y la de oxígeno proveniente de la Unidad de Separación de Aire (ASU).

Si bien se calculó la cantidad de oxígeno requerida en función a los parámetros de diseño de Lurgi, se tomó dicho valor como un límite máximo por lo que el valor obtenido en el diseño de la Unidad de Separación de Aire podrá ser utilizado sin ningún problema dado que es ligeramente menor y se encuentra dentro de los límites de diseño.

$$n_{O_2(req)} > n_{O_2(calc)} \rightarrow 7599,43 \left[ \frac{kmol}{h} \right] > 7426,82 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

▪ **Balance de Materia**

En la reacción principal dada verificamos cual el reactivo limitante y cual el reactivo en exceso respectivamente, tomando los cálculos para 1 hora:

$$n_{CH_4(req)} = (7449,16)(0,9970)[kmol_{O_2}] * \frac{10^3[mol_{O_2}]}{1[kmol_{O_2}]} * \frac{1[mol_{CH_4}]}{0,5[mol_{O_2}]} = 14853,634 [kmol_{CH_4}]$$

$$n_{O_2(req)} = (1,76x10^4)(0,5548)[kmol_{CH_4}] * \frac{10^3[mol_{CH_4}]}{1[kmol_{CH_4}]} * \frac{0,5[mol_{O_2}]}{1[mol_{CH_4}]} = 4882,900 [kmol_{O_2}]$$

Comparando:

$$9.765,800 < 14.853,634 \rightarrow n_{CH_4} < n_{CH_4(req)}$$

$$7.426,817 > 4.882,900 \rightarrow n_{O_2} > n_{O_2(req)}$$

Dado que la cantidad de metano en la alimentación es menor a la requerida, este compuesto es el **reactivo limitante** y el oxígeno es el que se encuentra **en exceso**, no será necesario analizar estos parámetros para la otra reacción debido a que los valores de conversión asumidos brindan mucha más relevancia a la reacción que ya fue estudiada.

Analizando, el metano forma parte de ambas reacciones por lo que el 75% de éste se convertirá en los productos respectivos; y el porcentaje restante sería el residuo sin reaccionar de dicho compuesto.

$$0,75 = \frac{\dot{n}_{CH_4(entrada)} - \dot{n}_{CH_4(salida)}}{\dot{n}_{CH_4(entrada)}} \rightarrow \dot{n}_{CH_4(salida)} = \dot{n}_{CH_4(entrada)}(1 - 0,75)$$

$$\dot{n}_{CH_4(salida)} = \dot{n}_{CH_4(entrada)}(0,25) = \left(9765,8x10^3 \left[\frac{mol}{h}\right]\right) * 0,25$$

$$\dot{n}_{CH_4(salida)} = 2441450 \left[\frac{mol}{h}\right] = 2441,450 \left[\frac{kmol}{h}\right]$$

Como ya conocemos el flujo molar de metano en la salida, podemos plantear las ecuaciones propias del Método de Grado de Avance de las reacciones respectivas; sabiendo que el metano es parte de los reactivos de ambas reacciones, la suma de las variables estudiadas (grados de avance) será igual al total reaccionado:

$$\xi_1 + \xi_2 = \dot{n}_{CH_4(entrada)} * (\%Conv.Total)$$

$$\xi_1 + \xi_2 = \dot{n}_{CH_4(entrada)} * (\%Conv.1) + \dot{n}_{CH_4(entrada)} * (\%Conv.2)$$

$$\xi_1 + \xi_2 = (9765,8x10^3) * (0,50) + (9765,8x10^3) * (0,25)$$

Comparando tenemos:

$$\xi_1 = \left(9765,8x10^3 \left[\frac{mol}{h}\right]\right) * (0,50) \rightarrow \xi_1 = 4.882.900 \left[\frac{mol}{h}\right] = 4.882,900 \left[\frac{kmol}{h}\right]$$

$$\xi_2 = \left(9765,8x10^3 \left[\frac{mol}{h}\right]\right) * (0,25) \rightarrow \xi_2 = 2.441.450 \left[\frac{mol}{h}\right] = 2.441,450 \left[\frac{kmol}{h}\right]$$

Donde:

$$\xi_1 = \text{Grado de avance de la Reacción Principal [mol/h]}$$

$$\xi_2 = \text{Grado de avance de la Reacción combustión total [mol/h]}$$

Algo a tener en cuenta, es el signo de los grados de avance porque éste define si una reacción se da a un solo sentido (irreversible) o se encuentra ampliamente favorecida por éste o viceversa.

Planteamos las demás ecuaciones en función al análisis mostrado:

$$\dot{n}_i(\text{salida}) = \dot{n}_i(\text{entrada}) + \sum_0^N v_{i(N)} \xi_N \quad (\text{E.1})$$

Donde:

$$\xi_N = \text{Grado de avance de "N" Reacciones [mol/h]}$$

$$\dot{n}_i(\text{salida}), \dot{n}_i(\text{entrada}) = \text{Flujos molares del componente clave "i" [mol/h]}$$

$$v_i = \text{Coeficiente estequiométrico del componente clave "i" de "N" reacciones}$$

De la Ecuación (E.1), aplicamos la definición a cada reactivo que forma parte en la activa en las reacciones planteadas previamente.

#### ▪ Balance de Energía

Aplicando la primera ley de la termodinámica:

$$Q_{\text{ganado}} - W_{\text{producido}} = \Delta E_{\text{total}}$$

Como el caudal es constante el trabajo producido será nulo, por lo que quedaría la expresión dada:

$$Q_{\text{ganado}} = \Delta E_{\text{total}} \rightarrow Q_{\text{ganad}} = \Delta H_{\text{Total}} \rightarrow \dot{Q}_{\text{ganado}} = \Delta \dot{E}_{\text{total}} \rightarrow \dot{Q}_{\text{ganado}} = \Delta \dot{H}_{\text{Total}}$$

El valor de la entalpía total y por ende el flujo de calor generado por el proceso será:

$$\dot{Q}_{\text{ganado}} = \Delta \dot{H}_{\text{Total}} = \sum_0^N \xi_N \Delta \bar{H}_{\text{reacción}(N)} + \Delta \dot{H}_{\text{salida}} - \Delta \dot{H}_{\text{entrada}} \quad (\text{E.2})$$

$$\Delta \dot{H}_{\text{Total}} = \sum_0^N \xi_N \Delta \bar{H}_{\text{reacción}(N)} + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_i} \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i)} \text{salida} dT - \int_{T_{\text{ref}}}^{T_f} \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i)} \text{entrada} dT \quad (\text{E.3})$$

Hallando las entalpías buscadas tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 86 Resultados Balance de Energía, Zona de Combustión – Reactor ATR**

$\Delta \bar{H}_{\text{reacción}(1)} \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta \bar{H}_{\text{reacción}(2)} \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta \dot{H}_{\text{salida}} [\text{kW}]$	$\Delta \dot{H}_{\text{entrada}} [\text{kW}]$	$\dot{Q}_{\text{ganado}} [\text{kW}]$
- 36	- 802,6	447.697,463	142.301,021	- 287.740,272

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Debido a la naturaleza de las reacciones involucradas en la Zona de Combustión, era evidente que el sistema como tal iba al liberar calor, y no así ganarlo. Prueba fehaciente de ello es el signo negativo en la variable  $\dot{Q}_{\text{ganado}}$  en la Tabla 86. Por otra parte, con los

resultados obtenidos en ambos balances, es posible estimar la cantidad de materia y energía (en función de flujos) de cada componente; como se puede apreciar en la Tabla 87:

**Tabla 87 Flujos de Masa y Energía, Zona de Combustión – Reactor ATR**

Componente	Entrada		Salida	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{mol}{h} \right]$	$\bar{H}_i \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\dot{n}_i \left[ \frac{mol}{h} \right]$	$\bar{H}_i \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$
CH <sub>4</sub>	9.765.800,00	23,0959	2.441.450,00	76,0697
O <sub>2</sub>	7.426.816,99	15,0346	102.466,99	39,7075
CO	–	–	4.882.900,00	37,8692
H <sub>2</sub>	–	–	9.765.800,00	35,3851
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	696.300,00	38,5167	696.300,00	128,5629
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	310.200,00	55,5256	310.200,00	183,4295
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	94.600,00	72,7821	94.600,00	238,4347
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	42.900,00	72,9876	42.900,00	238,9718
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	61.600,00	89,8164	61.600,00	292,8199
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	26.400,00	107,1619	26.400,00	347,5928
CO <sub>2</sub>	2.200,00	21,3437	2.443.650,00	60,1295
N <sub>2</sub>	21.135,28	14,2425	21.135,28	37,4682
H <sub>2</sub> O	6.602.240,00	17,0102	11.485.140,00	46,7804

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### c) Zona Catalítica

La mezcla de gases productos del anterior proceso en la Zona de Combustión son hidrógeno (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), vapor de agua (H<sub>2</sub>O<sub>(gas)</sub>), una pequeña cantidad de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarburos no convertidos que formaban parte de la composición del gas natural que ingresó al reactor en el comienzo, siendo el más importante el metano (CH<sub>4</sub>).

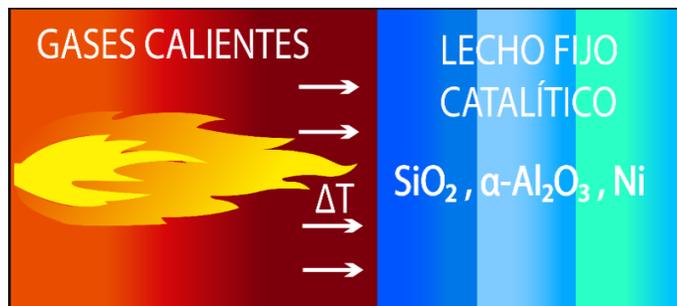
A su vez la Zona Catalítica está formada por una disposición fija de diversos catalizadores sólidos colocados sobre un soporte, dicha región es denominada comúnmente como lecho fijo catalítico. Cabe recalcar que la configuración del catalizador y de la zona en cuestión a utilizar es propia de la empresa dueña de la tecnología en cuestión, dado que otras empresas utilizan un lecho fluidizado el cual modifica de manera notable el esquema del reactor y los catalizadores.

### ▪ Análisis Termodinámico

El lecho catalítico está formado por tres capas principales (Figura 79) que actúan conjuntamente como un catalizador:

- ❖ La capa superior contiene dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) mejor conocida como sílice que tiene una alta resistencia la cual sirve como un escudo de calor, producido por la radiación ejercida por el quemador de oxígeno, para las capas inferiores.
- ❖ La capa media contiene fragmentos de  $\alpha$ -alúmina ( $\alpha - Al_2O_3$ )
- ❖ La capa inferior es un lecho que contiene níquel ( $Ni$ ) y el respectivo soporte para todos los lechos.

**Figura 79 Zona Catalítica – Reactor ATR**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Las reacciones SMR (Steam Methane Reforming) y WGS (Water-Gas Shift) también ocurren térmicamente en la Zona de Combustión, las altas temperaturas a las cuales son sometidas las diversas corrientes son los principales causantes. Sin embargo, la reacción SMR ocurre lejos del equilibrio y la reacción WGS; aunque no consigue obtener productos estables por esta situación consigue disminuir la temperatura por el carácter endotérmico de ésta como se verá en detalle más adelante.

### ▪ Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

Una reacción heterogénea consta de cuatro pasos principales para llevarse a cabo:

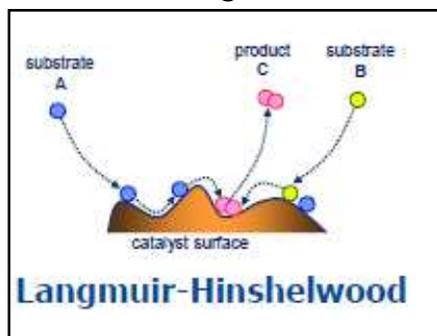
1. Difusión del gas en la superficie sólida (lecho catalítico).
2. Adsorción de los reactantes (gases a reaccionar) con la superficie sólida (quimisorción).
3. Reacciones en la superficie
4. Desorción y difusión de los productos obtenidos desde la superficie a la salida del reactor.

Resulta bastante complicado analizar el mecanismo durante una reacción heterogénea, por lo que se tienen modelos de comportamiento; siendo el mejor para el proceso estudiado el

de Langmuir-Hinshelwood (Schuth & Weitkamp). Debido a que de éste derivan muchos estudios específicos no sólo para las reacciones sino para el catalizador compuesto propuesto por la tecnología.

El mecanismo de la reacción SMR se puede representar siguiendo los principios del modelo de Langmuir-Hinshelwood, como se muestra en la siguiente figura:

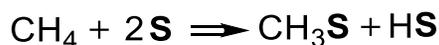
**Figura 80 Mecanismo Langmuir – Hinshelwood**



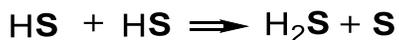
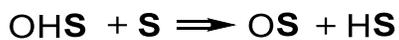
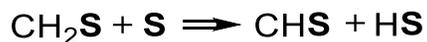
Fuente: (Schuth & Weitkamp)

Como resultado de esta aplicación, tenemos un conjunto de múltiples reacciones las cuales ocurren de forma consecuente o paralela según el caso con la superficie del Lecho Catalítico (**S**). Siendo éstas:

**Adsorción**



**Reacciones con el Lecho Catalítico**

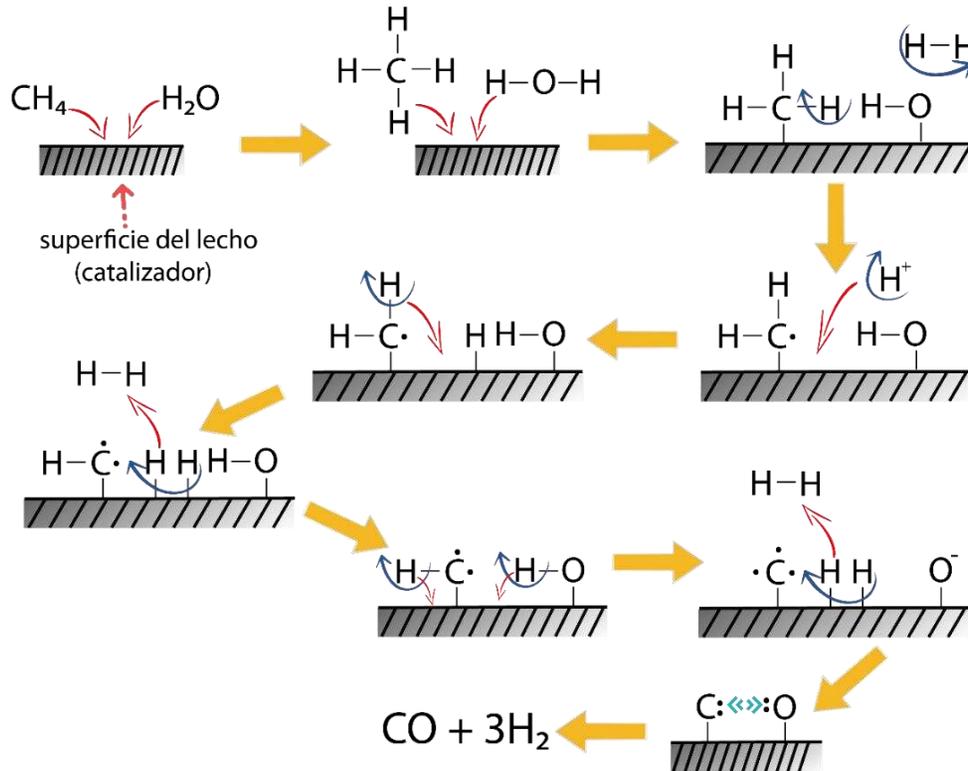


**Desorción**



A continuación, se tiene un bosquejo del mecanismo propuesto a través de las ecuaciones mostradas; donde se puede observar con mayor detenimiento el desarrollo de cada estructura:

**Figura 81 Mecanismo de Catálisis Heterogénea, Zona Catalítica – Reactor ATR**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Al ingresar la mezcla a la Zona Catalítica, se producen las siguientes reacciones:

**Reacción de Reformado de Metano con Vapor de Agua (SMR)**



**Reacción WGS (Water – Gas Shift)**



Ambas reacciones heterogéneas se llevan a cabo hasta alcanzar el equilibrio y además son ampliamente favorecidas por el lecho fijo catalítico, el cual está compuesto de  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}$  en diferentes proporciones.

La mezcla de gases (calientes) a la entrada de la sección catalítica está compuesta de hidrógeno, monóxido de carbono, vapor de agua, dióxido de carbono, nitrógeno e hidrocarburos no convertidos (entre ellos el metano). Al ingreso a esta zona, existe una disminución de temperatura debido a la acción termodinámica de ambas reacciones (una

alejada del equilibrio y la otra próxima a éste). Por esta razón consideramos una variación de temperatura  $\Delta T = 50^\circ C$  entre la Temperatura de salida de la Zona de Combustión y la temperatura de entrada que podemos obtener al Lecho Fijo Catalítico y por ende a la Zona Catalítica.

▪ **Balance de Materia**

Para comenzar el análisis, hacemos uso del valor dado por diseño de desplazamiento de metano o metano no convertido cuyo valor es 1,76% pero su concepto indica que es la cantidad de metano que ingresa al reactor que no reacciona, entonces en función a la definición tendríamos:

$$1,76 = \frac{\dot{n}_{CH_4(salida)}}{\dot{n}_{CH_4(entrada\ reactor\ ATR)}} * 100 \rightarrow \dot{n}_{CH_4(salida)} = \dot{n}_{CH_4(entrada\ reactor\ ATR)}(0,0176)$$

$$\dot{n}_{CH_4(salida)} = (9765,8 \times 10^3)(0,0176) \rightarrow \dot{n}_{CH_4(salida)} = 171878,02 \left[ \frac{mol}{h} \right] = 171,878 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Otro valor que tenemos es la relación  $H_2/CO$ , la cual es muy importante que sea precisa debido a que la obtención de metanol en la siguiente etapa del proceso depende de ésta:

$$\frac{\dot{n}_{H_2(salida)}}{\dot{n}_{CO(salida)}} = 2,05 \quad (E.4)$$

Planteamos las demás ecuaciones en función al desarrollo de la Ecuación (E.1):

$$\dot{n}_i(salida) = \dot{n}_i(entrada) + \nu_{i(1)}\xi_1 + \nu_{i(2)}\xi_2$$

Donde:

$$\xi_1 = \text{Grado de avance de la Reacción SMR [mol/h]}$$

$$\xi_2 = \text{Grado de avance de la Reacción WGS [mol/h]}$$

$$\dot{n}_i(salida), \dot{n}_i(entrada) = \text{Flujos molares del componente clave "i" [mol/h]}$$

$$\nu_i = \text{Coeficiente estequiométrico del componente clave "i" de ambas reacciones}$$

Para el  $CH_4$ :

$$\dot{n}_{CH_4(salida)} = \dot{n}_{CH_4(entrada)} + \nu_{CH_4(1)}\xi_1$$

$$\dot{n}_{CH_4(salida)} = 2441450 + (-1)\xi_1 \rightarrow 171878,02 = 2441450 - \xi_1$$

$$\xi_1 = 2.269.571,92 \left[ \frac{mol}{h} \right] = 2.269,571 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Para el  $H_2O$ :

$$\dot{n}_{H_2O(salida)} = \dot{n}_{H_2O(entrada)} + \nu_{H_2O(1)}\xi_1 + \nu_{H_2O(2)}\xi_2 = \dot{n}_{H_2O(entrada)} - \xi_1 - \xi_2$$

$$\dot{n}_{H_2O(salida)} = 11485140 - \xi_1 - \xi_2 \quad (E.5)$$

Para el  $CO$ :

$$\dot{n}_{CO(salida)} = \dot{n}_{CO(entrada)} + \nu_{CO(1)}\xi_1 + \nu_{CO(2)}\xi_2 = \dot{n}_{CO(entrada)} + (1)\xi_1 + (-1)\xi_2$$

$$\dot{n}_{CO(salida)} = 4882900 + \xi_1 - \xi_2 \quad (E.6)$$

Para el  $H_2$ :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2(salida)} &= \dot{n}_{H_2(entrada)} + \nu_{H_2(1)}\xi_1 + \nu_{H_2(2)}\xi_2 = \dot{n}_{H_2(entrada)} + (3)\xi_1 + (1)\xi_2 \\ \dot{n}_{H_2(salida)} &= 9765800 + 3\xi_1 + \xi_2 \end{aligned} \quad (E.7)$$

Para el  $CO_2$ :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CO_2(salida)} &= \dot{n}_{CO_2(entrada)} + \nu_{CO_2(2)}\xi_2 = \dot{n}_{CO_2(entrada)} + (1)\xi_2 \\ \dot{n}_{CO_2(salida)} &= 2443650 + \xi_2 \end{aligned} \quad (E.8)$$

Reemplazando las ecuaciones (E.7) y (E.6) en (E.4), tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{9765800 + 3\xi_1 + \xi_2}{4882900 + \xi_1 - \xi_2} = 2,05 \rightarrow \xi_2 &= \frac{244145 - (0,95)\xi_1}{3,05} = \frac{244145 - (0,95)(2269571,92)}{3,05} \\ \xi_2 &= -626.868,30 \left[ \frac{mol}{h} \right] = -626,868 \left[ \frac{kmol}{h} \right] \end{aligned}$$

Como son reacciones ampliamente influenciadas por el equilibrio, el signo negativo significa que la reacción es favorecida en sentido contrario al propuesto inicialmente.

Reemplazando los valores de  $\xi_1$  y  $\xi_2$  hallados en las ecuaciones planteadas, para obtener los flujos másicos de cada elemento reactivo presente en la zona en cuestión.

Se considera que los demás componentes son **inertes** es decir que no tienen una participación activa en la Zona Catalítica.

#### ▪ Balance de Energía

El valor de la entalpía total y por ende el flujo de calor generado por el proceso será igual a la Ecuación (E.3):

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{Total} = \sum_0^N \xi_N \Delta\bar{H}_{reacción(N)} + \int_{T_{ref}}^{T_i} \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i) salida} dT - \int_{T_{ref}}^{T_f} \sum_i^n \dot{n}_{(i)} c_{P(i) entrada} dT$$

Hallando las entalpías buscadas tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 88 Resultados Balance de Energía, Zona Catalítica – Reactor ATR**

$\Delta\bar{H}_{reacción(1)} \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\bar{H}_{reacción(2)} \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\dot{H}_{salida} [kW]$	$\Delta\dot{H}_{entrada} [kW]$	$\dot{Q}_{ganado} [kW]$
205,8	- 41,2	350.385,850	425.463,560	61.840,312

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

El valor total obtenido indica que el proceso requiere calor, entonces tomando como sistema termodinámico todo el Reactor ATR tenemos:

$$\dot{Q}_{producido reactor ATR} = \Delta\dot{H}_{Total(ZCat)} + \Delta\dot{H}_{Total(ZComb)} = 0$$

Es cero debido a que indica que existe **termoneutralidad** en el dispositivo por el cual el comportamiento sería quasi – adiabático (Lurgi, 2005).

$$\dot{Q}_{\text{producido reactor ATR}} = 61840,312 + (-287740,272) = 0 \\ -225.899,961 [kW] \neq 0$$

Como tomamos en cuenta sólo las reacciones más importantes del proceso, es evidente que no se podría demostrar el principio planteado. Sin embargo, del análisis se puede llegar a la conclusión que el calor generado por la Zona de Combustión y posteriormente transferido a la Zona Catalítica es suficiente para el correcto funcionamiento, reduciendo de manera considerable el requerimiento energético en caso de un reactor SMR convencional. Por otra parte, con los resultados obtenidos en ambos balances (materia y energía), es posible estimar los flujos tanto de materia como de energía, tal como se puede apreciar en la Tabla 89:

**Tabla 89 Flujos de Masa y Energía de Componentes, Zona Catalítica – Reactor ATR**

Componente	Entrada		Salida	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{mol}{h} \right]$	$\bar{H}_i \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\dot{n}_i \left[ \frac{mol}{h} \right]$	$\bar{H}_i \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$
CH <sub>4</sub>	2.441.450,00	71,7821	171.878,08	55,1989
O <sub>2</sub>	102.466,99	37,8853	102.466,99	30,6710
CO	4.882.900,00	36,1154	7.779.340,22	29,1961
H <sub>2</sub>	9.765.800,00	33,7824	15.947.647,46	27,4749
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	696.300,00	121,3320	696.300,00	93,3581
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	310.200,00	173, 2374	310.200,00	133,7883
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	94.600,00	225,2599	94.600,00	174,2142
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	42.900,00	225,8001	42.900,00	174,7875
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	61.600,00	276,7316	61.600,00	214,3010
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	26.400,00	328,5580	26.400,00	254,7211
CO <sub>2</sub>	2.443.650,00	57,2252	1.816.781,70	45,7568
N <sub>2</sub>	21.135,28	35,7265	21.135,28	28,8685
H <sub>2</sub> O	11.485.140,00	44,4699	9.843.436,38	35,4912

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### d) Equilibrio Químico

Cada una de las zonas planteadas tienen condiciones diferentes, por tal punto el equilibrio

y sus condiciones en ambos casos serán también distintas; siendo más relevante en la Zona Catalítica debido a que se realizan en ésta reacciones reversibles.

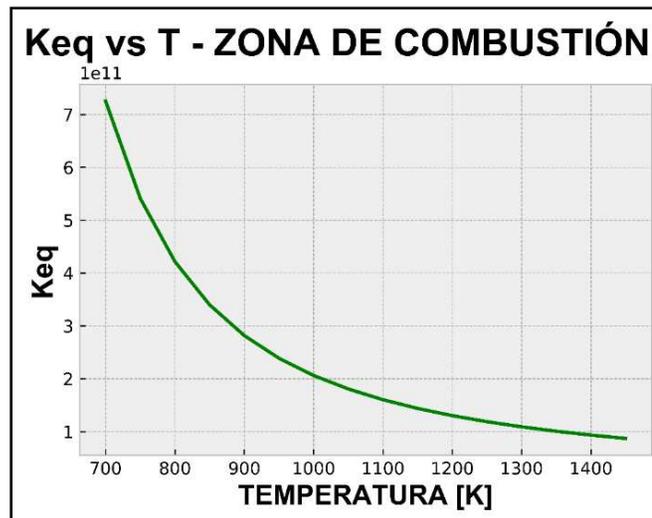
- **Zona de Combustión**

El valor de la entalpía es dependiente de la temperatura por lo cual a medida que la reacción avanza el valor de ésta cambia, por lo tanto; es posible encontrar una expresión función de la temperatura realizando un análisis exhaustivo. Esta variable es la constante de equilibrio (K), la cual para este caso puntual estaría representada por la siguiente ecuación:

$$K = -55,677 + \frac{5941,025}{T} + 6,461 \ln T - 3,607 \times 10^{-3} T + 8,546 \times 10^{-8} T^2 + 6,402 \times 10^{-11} T^3 \rightarrow f(T)$$

Para poder ver el comportamiento de la constante de equilibrio, graficamos la función polinomial obtenida en un intervalo relacionado con la operación en la Zona de Combustión, para facilitar y también optimizar el gráfico se realizará por medio de programación en lenguaje Python, con la IDE Spyder 3.0 (ver Anexo H) obteniendo la siguiente figura:

**Figura 82 Constante de Equilibrio vs Temperatura, Z. de Combustión – Reactor ATR**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar en la Figura 82, la curva sigue el comportamiento de una reacción exotérmica, cosa que ya se podía presumir por los valores de la entalpía de la reacción obtenidos previamente. Además, aplicando el principio de Le Chatelier determinamos que las condiciones de temperatura y calor en el transcurso de la Zona de Combustión, favorecen a la formación de los productos en sentido directo (reacción irreversible).

- **Zona Catalítica**

Como se pudo ver, según se realizaba los diversos análisis a la Zona Catalítica; la conversión de metano se encuentra ligada a la temperatura y puede ser controlada o

regulada con la relación entre la cantidad de carbono introducido con respecto a la de vapor de agua. Además, la conversión es ampliamente favorecida por altas temperaturas, bajas presiones y la relación citada.

Las reacciones SMR y WGS son rápidas más aún a altas temperaturas y la presencia de catalizadores en el lecho catalítico implican que la conversión se realizará muy próxima al equilibrio de conversión. También el hecho que sean reversibles añade aún más importancia a la estimación de las condiciones en las que se alcanzará un equilibrio.

Como se vio en el análisis de la anterior zona, la constante de equilibrio es una forma muy práctica para estimar el punto en el cual el sistema alcanza éste, siendo dependiente de la temperatura y además se puede relacionar de manera directa con las reacciones planteadas.

A continuación, se presenta los valores hallados de constantes de equilibrio para cada una de las reacciones obtenidas en bibliografía en la siguiente tabla de resultados:

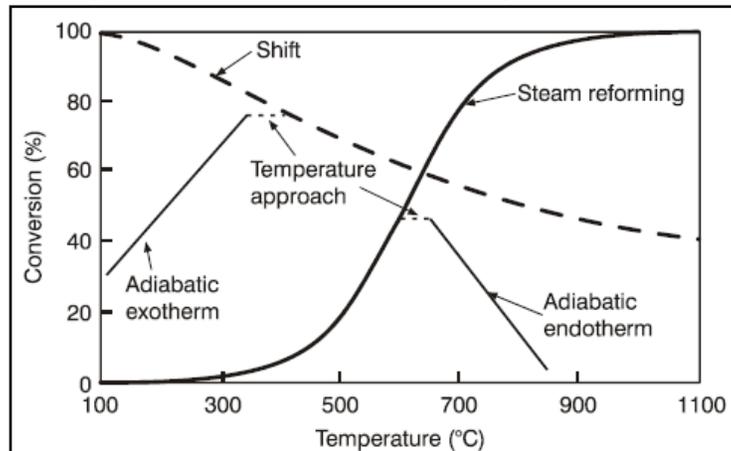
**Tabla 90 Constantes de Equilibrio, Zona Catalítica – Reactor ATR**

$K_{eq(SMR)}$	$K_{eq(WGS)}$
12.201,1364	0,3752

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Para ayudar a comprender el comportamiento de la reacción tenemos la Figura 83:

**Figura 83 Temperatura vs % de Conversión para Reacciones SMR y WGS**



Fuente: (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011)

Como se puede observar en la Figura 83, el porcentaje de conversión en la reacción SMR se incrementa con la temperatura debido al comportamiento altamente endotérmico, algo totalmente diferente sucede en la reacción WGS donde se trata de una reacción exotérmica. Es prudente introducir un nuevo concepto, para un análisis más preciso y una simulación

más certera, éste es el de la temperatura cercana (“Temperature Approach”) al equilibrio; la cual es la distancia horizontal entre la temperatura de salida y la temperatura de equilibrio de cada reacción, en este caso tenemos dos la reacción SMR y la WGS.

Podemos interpretar lo indicado de la siguiente manera:

$$\Delta T_{app(SMR)} = T_{salida} - T_{eq(SMR)} \quad (E.9)$$

$$\Delta T_{app(WGS)} = T_{eq(WGS)} - T_{salida} \quad (E.10)$$

Donde  $T_{eq}$  es la temperatura a la cual cada una de las reacciones alcanza el equilibrio, donde se presenta la misma conversión que en la salida del Reactor ATR. Además, en ambos casos la ruta de reacción se encuentra por debajo de dichas curvas.

Haciendo uso de las siguientes relaciones empíricas para ambas reacciones (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011), tenemos relaciones de  $K_{eq}$  para cada reacción.

Aplicamos el método de la bisectriz para que con los valores de  $K_{eq}$  obtenidos y este método iterativo estimar las temperaturas de equilibrio para cada reacción. Además, aplicando el concepto planteado hallar  $\Delta T_{app}$ . La siguiente tabla presenta los resultados:

**Tabla 91 Resultados Equilibrio Químico, Zona Catalítica – Reactor ATR**

Reacción	$T_{eq}$ [°C]	$\Delta T_{app}$ [°C]
SMR	1014,719	64,719
WGS (→)	1235,240	285,240
WGS (←)	1164,625	214,625

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

De los resultados presentados en la Tabla 91, podemos concluir que el equilibrio ocurre entre 950 y 1050°C, dato proporcionado por Lurgi, y verificado a través de dicho análisis.

#### e) Cinética Química en la Zona de Combustión

La Cinética Química de una reacción determinada se encuentra muy ligada a la concentración de los elementos presentes en la reacción por lo que obtener los valores de concentración posible es prioritario.

**Tabla 92 Concentración de Entrada, Zona de Combustión – Reactor ATR<sup>20</sup>**

Componente	Concentración Entrada [M]
CH <sub>4</sub>	0,2856
O <sub>2</sub>	0,2172

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

<sup>20</sup> Concentración Molar [M]

Cabe recalcar que, para dicho análisis tomaremos en cuenta sólo la reacción principal de la zona; debido que es la que se realiza en mayor porcentaje y es prioritaria en el funcionamiento del reactor.

Tenemos las condiciones de entrada o iniciales, además por lógica las concentraciones de entrada de los productos son cero debido a que no se formaron, partiendo del concepto de velocidad de reacción en forma diferencial tenemos:

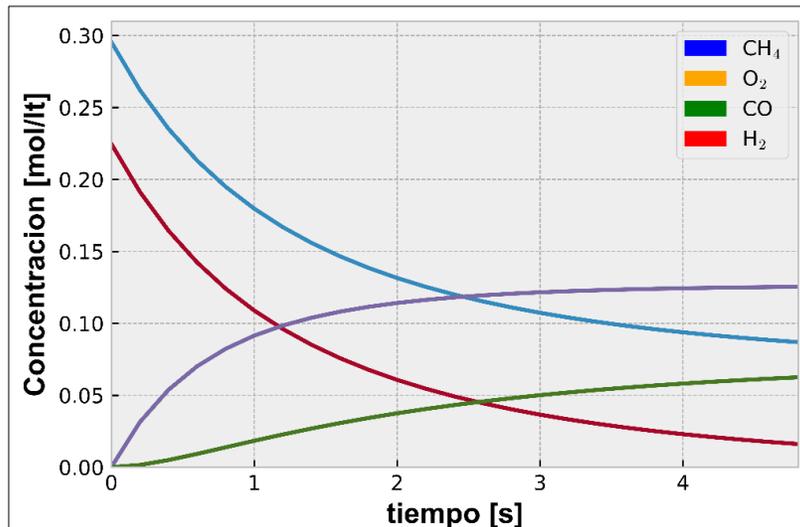
$$v_{reacción} = -V \left( \frac{1}{v_{CH_4}} \right) * \frac{dC_{CH_4}}{dt} = -V \left( \frac{1}{v_{O_2}} \right) * \frac{dC_{O_2}}{dt} = V \left( \frac{1}{v_{H_2}} \right) * \frac{dC_{H_2}}{dt} = V \left( \frac{1}{v_{CO}} \right) * \frac{dC_{CO}}{dt}$$

Como no podemos precisar el volumen nuevo generado por las reacciones y específicamente por la reacción de terminada asumiremos como una constante ( $k = V$ ), la cual variará la curva.

$$v_{reacción} = -k \frac{dC_{CH_4}}{dt} = -k * \frac{dC_{O_2}}{dt} = k * \frac{dC_{H_2}}{dt} = k \frac{dC_{CO}}{dt} \quad (E. 11)$$

Generalmente las reacciones de combustión del metano son muy rápidas, se dan en lapsos que van hasta los 48 ms, por lo cual asumiremos el tiempo máximo establecido debido a que carecemos de datos empíricos. Utilizando Python Spyder (código en Anexo H) para predecir el comportamiento de la cinética de la reacción mediante un gráfico (Figura 84).

**Figura 84 Concentración vs Tiempo, Zona de Combustión – Reactor ATR**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Para realizar este gráfico se utilizaron como datos:

- ❖ Las EDO's (Ecuaciones Diferenciales Ordinarias) planteadas
- ❖ Los valores iniciales obtenidos con anterioridad (concentraciones de entrada de los reactivos) y el tiempo asumido

La Figura 84 refleja el comportamiento tanto de los reactivos como de los productos durante la reacción. Las variables son: la concentración molar ( $M$ ) y el lapso de tiempo ( $s$ ) en el que sucede la reacción. Siendo cada punto tomado de cada curva equivalente a la velocidad de la reacción a un tiempo determinado y para un componente específico.

#### f) Cinética Química en la Zona Catalítica

Si bien las reacciones de reformado de metano a vapor (SMR) y WGS ocurren térmicamente en la zona de combustión, éstas se encuentran bajo condiciones no propicias para que lleguen a estabilizarse los productos.

Las reacciones que se producen en esta etapa son heterogéneas, debido a que para que se realicen efectivamente: los gases producidos en la anterior etapa deben interactuar con el lecho fijo catalítico (catálisis), el cual se encuentra en estado sólido, para que se formen los productos deseados y además eliminar definitivamente los precursores de hollín formados en la cámara de combustión.

##### ▪ Modelo Cinético

Como se indicó anteriormente, el catalizador (sus propiedades y características) es muy importante dado el tipo de proceso. Es por eso que con el objetivo de obtener modelos cinéticos predictivos y a su vez relaciones empíricas acordes, investigadores realizaron experimentos a pequeña escala de las reacciones con catalizadores y condiciones diversas; teniendo a la fecha muchos reportes favorables. (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011)

Para predecir la cinética en la reacción SMR, se utilizará el modelo de Singh (2014), derivado del modelo de Xu & Foment (2003) el cual a su vez está basado en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LHHW). Este modelo a diferencia de su predecesor maneja un mayor rango de aplicabilidad tanto en presiones como en temperaturas, además que para generar la actividad se utilizó un catalizador  $Ni/Al_2O_3$  muy similar al planteado en el diseño del Reactor ATR (Abbas, Dupont, & Mahmud, 2017).

Aplicando el modelo determinado se procederá a utilizar las condiciones de entrada y salida al Reactor ATR para realizar un análisis en función a los valores obtenidos:

**Tabla 93 Velocidades de Reacción, Zona Catalítica – Reactor ATR**

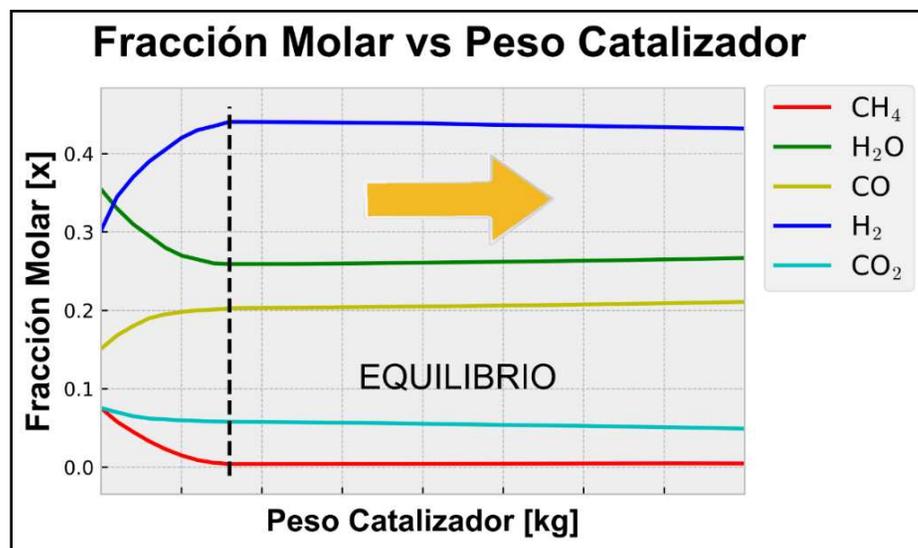
Presión [bar]	$r_{SMR} \left[ \frac{kmol}{kg_{cat} h} \right]$	$r_{WGS} \left[ \frac{kmol}{kg_{cat} h} \right]$
35	44,495	3,856
30	3,0510	11,837

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

En la Tabla 93, se muestra el comportamiento de la velocidad de la reacción con respecto a variaciones de presión, la reacción SMR es favorecida por las condiciones de reacción debido a que 35 es la presión de operación del Reactor ATR. Al contrario, la presión perjudica el avance de la reacción WGS; siendo muy poco el producto que forma debido a la lentitud en la que sucede en su paso por el lecho catalítico.

Ahora con ayuda de ecuaciones diferenciales planteadas para cada elemento participe en reacciones en la Zona, usando conceptos propios de los reactores de lecho fijo (ver Anexo H). Es posible predecir el comportamiento de cada compuesto durante su paso por la zona (Figura 85).

**Figura 85 Fracción Molar vs Peso del Catalizador, Zona Catalítica – Reactor ATR**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Spyder 3.0

En la Figura 85, es posible ver cuando se lleva a cabo el equilibrio dado que como se mencionó la composición permanece constante (ver Anexo H).

Como la reacción SMR es la más importante para propósito de la obtención del Gas de síntesis, obtenemos la conversión en función al reactivo limitante (metano):

$$X_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4(entrada)} - \dot{n}_{CH_4(salida)}}{\dot{n}_{CH_4(entrada)}} = \frac{2441450 - 171878,08}{2441450} \rightarrow X_{CH_4} = 0,9296$$

#### ▪ Catalizador

Como se mencionó previamente, el catalizador es compuesto y está formado por 3 compuestos esenciales, donde el níquel (Ni) es el soporte metálico y los otros compuestos son los sólidos ácidos (SiO<sub>2</sub>, α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este carácter ácido es muy favorable para una buena conversión y además es dado por un exceso de cargas positivas o negativas en la estructura del óxido en cuestión.

Generalmente en un reactor de lecho fijo la forma de sus catalizadores es esférica o cilíndrica, en este caso asumiremos que son cilíndricos.

En la Tabla 94, se dan características principales del catalizador:

**Tabla 94 Características Catalizador, Zona Catalítica – Reactor ATR**

<b>Forma</b>	Cilíndrica	<b>Volumen Poroso</b> $\left[\frac{cm^3}{g}\right]$	0,1 – 1
<b>Diámetro</b> [cm]	0,3 – 0,7	<b>Área Total</b> $\left[\frac{m^2}{g}\right]$	2 – 3
<b>Conversión</b> [%]	90 – 95	<b>Tiempo de Vida Estimado</b>	3 años

Fuente: (Schuth & Weitkamp)

El tamaño y forma del catalizador es optimizado por la empresa dueña del proceso todo esto con el fin de tener suficiente actividad y una baja caída de presión para lograr un diseño compacto del reactor además de evitar una sinterización excesiva y soportar altas temperaturas.

Con el valor de la conversión obtenido, ahora podemos estimar el peso del catalizador el cual sabemos que por condiciones de diseño debe ser como mínimo 100 kg:

$$W_{cat} = \dot{n}_{CH_4(0)} \int_0^X \frac{dX}{-r_{CH_4}}$$

$$W_{cat} = \frac{\dot{n}_{CH_4(0)}}{-r_{CH_4}} \int_0^{0,9296} dX = \frac{2441450}{-(-3,0510)} (0,9296 - 0) \rightarrow W_{cat} = 743,878 [kg_f]$$

El peso del catalizador se encuentra dentro de lo aceptable.

Posteriormente, es necesario bajar la temperatura del producto obtenido del Reactor ATR para tal fin se utilizar un enfriador. Éste tiene el objetivo de eliminar el exceso de agua presente manteniendo la presión (proceso isobárico) y llevando el fluido de entrada a los 35°C. En la siguiente tabla se pueden ver los valores más relevantes obtenidos para dicho dispositivo:

**Tabla 95 Condiciones de Operación – Enfriador para el Gas de Síntesis**

<b>Presión (bar)</b>	<b>Temperatura de Entrada (°C)</b>	<b>Temperatura de Salida (°C)</b>	<b>Calor Liberado (MW)</b>
35,000	950,000	35,000	- 348,746

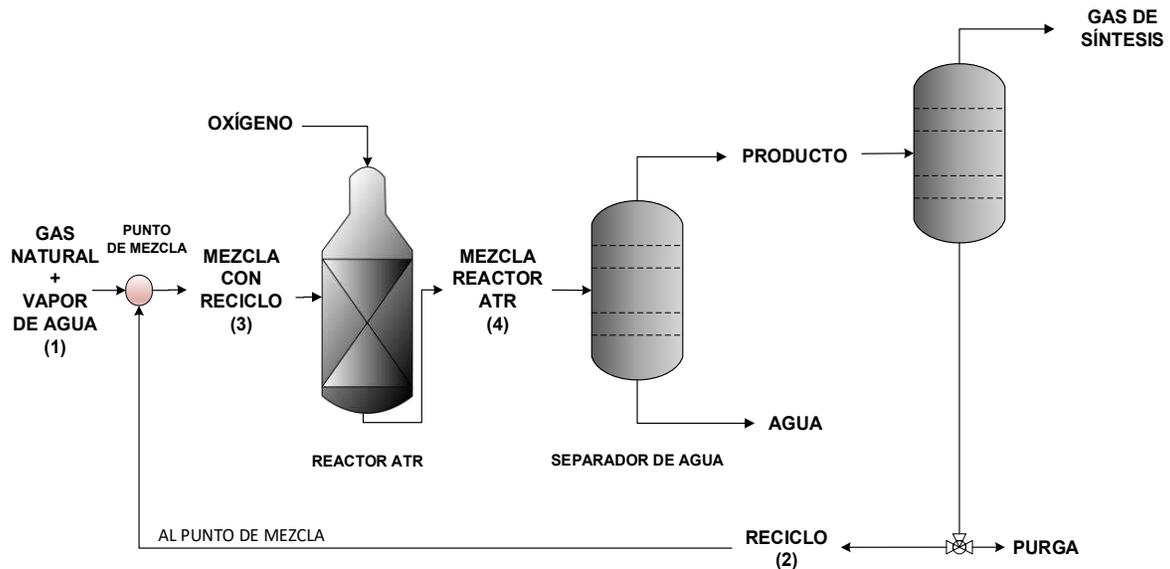
Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### E3. Optimización del Proceso de Obtención de Gas de Síntesis

Con el fin de poder optimizar el proceso, y por ende la calidad del producto principal obtenido, se añadirá un equipo y dos corrientes. El equipo propiamente será una torre de

tamices moleculares la cual nos ayudará a obtener el gas de síntesis lo más puro posible (con un porcentaje en dicha corriente de  $CO_2$  de 4%) para la siguiente etapa de la planta. Por otra parte, las corrientes son dos: una de **purga**, la cual permitirá utilizar o desechar los inertes involucrados en el proceso, y otra de **reciclo** que permitirá mejorar el porcentaje de conversión de los reactantes en productos. Debido a que dicha corriente se mezclará con la corriente de alimentación formada por el gas natural y el vapor de agua; incrementando la eficiencia del proceso. Dicho diagrama se puede ver en la siguiente figura:

**Figura 86 Optimización del Proceso de Obtención de Gas Síntesis**



**Fuente:** Elaboración con Base en Datos Calculados

Primeramente, consideramos las siguientes ecuaciones para el separador de agua con el propósito de eliminar prácticamente todo el contenido de agua presente:

$$\dot{n}_{H_2O}(FONDO Sep.Agua) = \dot{n}_{H_2O}(salida reactor ATR) * (0,995) \quad (E. 17)$$

$$\dot{n}_{H_2O}(CIMA Sep.Agua) = \dot{n}_{H_2O}(salida reactor ATR) * (0,005) \quad (E. 18)$$

Por las condiciones planteadas, en el fondo el resto será dióxido de carbono es decir un 5% en dicha corriente y el restante en la corriente de cabeza. Cabe recalcar que, para facilitar el cálculo y la separación prolija de componentes, el modelo de separador es ideal.

Para analizar la recirculación tomamos un punto donde se encontrarán la corriente de entrada en un inicio y la de reciclo proveniente de la torre, en dicho punto se dará las siguientes relaciones:

$$\dot{n}_{Mezcla\ c/reciclo} = \dot{n}_{Gas\ Natural+ Vapor\ de\ agua} + \dot{n}_{reciclo} \quad (E. 19)$$

El mismo criterio se aplican para todos los componentes que son parte de la corriente de reciclo en este caso:  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ . En fin, para poder ajustar el reciclo a todo el proceso es

necesario usar métodos iterativos con los cuales se puede conseguir los siguientes resultados:

**Tabla 96 Balance de Materia con Recirculación, Parte 1**

Comp.	Mezcla Entrada $\left[\frac{kmol}{h}\right]$		Reactor ATR $\left[\frac{kmol}{h}\right]$			
	Inicio	Reciclo	Z. Combustión		Z. Catalítica	
			Entrada	Salida	Entrada	Salida
CH <sub>4</sub>	9.765,80	174,957	9.940,76	2.485,19	2.485,18	174,96
O <sub>2</sub>	7.426,82	103,900	7.530,72	75,15	75,14	103,90
H <sub>2</sub> O	6.602,24	100,004	6.702,24	11.672,62	11.672,61	10.000,49
CO <sub>2</sub>	2,20	–	2,20	2.487,39	2.487,38	1.816,78
CO	–	–	–	4.970,38	4.970,37	7.918,71
H <sub>2</sub>	–	–	–	9.940,76	9.940,76	16.233,35
N <sub>2</sub>	21,14	–	21,14	21,14	21,14	21,14
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	696,30	–	696,30	696,30	696,30	696,30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	310,20	–	310,20	310,20	310,20	310,20
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	94,60	–	94,60	94,60	94,60	94,60
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	42,90	–	42,90	42,90	42,90	42,90
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	61,60	–	61,60	61,60	61,60	61,60
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	26,40	–	26,40	26,40	26,40	26,40
<b>Total</b>	<b>25.050,19</b>	<b>378,862</b>	<b>25.429,05</b>	<b>32.884,62</b>	<b>32.884,62</b>	<b>37.501,33</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

**Tabla 97 Balance de Materia con Recirculación, Parte 2**

Comp.	Separador Agua $\left[\frac{kmol}{h}\right]$			Gas de Síntesis $\left[\frac{kmol}{h}\right]$	Purga $\left[\frac{kmol}{h}\right]$
	Alimentación	Cima	Fondo		
CH <sub>4</sub>	174,96	174,96	–	–	–
O <sub>2</sub>	103,90	103,90	–	–	–
H <sub>2</sub> O	10.000,49	50,00	9.950,49	–	–
CO <sub>2</sub>	1.816,78	1.807,70	9,08	1.012,31	795,387
CO	7.918,71	7.918,71	–	7.918,71	–
H <sub>2</sub>	16.233,35	16.233,35	–	16.233,35	–
N <sub>2</sub>	21,14	21,14	–	–	21,14
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	696,30	696,30	–	–	696,30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	310,20	310,20	–	–	310,20
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	94,60	94,60	–	–	94,60
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	42,90	42,90	–	–	42,90
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	61,60	61,60	–	–	61,60
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	26,40	26,40	–	–	26,40
<b>Total</b>	<b>37.501,33</b>	<b>27.541,76</b>	<b>9.959,57</b>	<b>25.164,37</b>	<b>2.048,52</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

## Anexo F

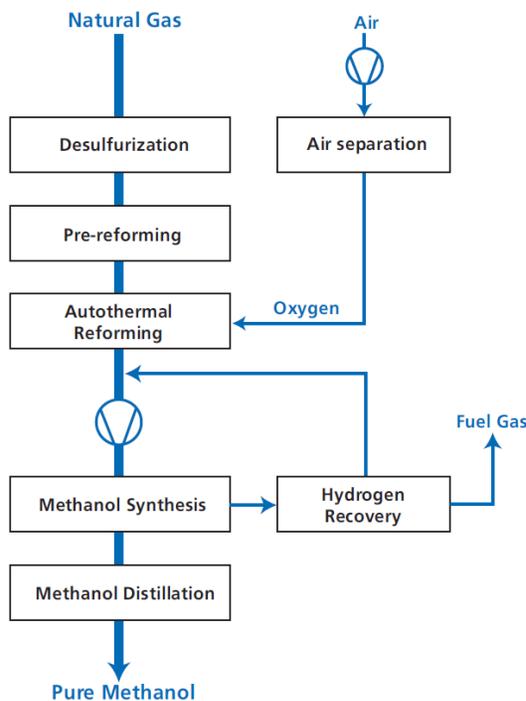
### Análisis – Unidad de Producción de Metanol

Para el proceso de obtención de metanol en grado AA (pureza mayor al 99,8%) propuesto por Lurgi y Air Liquide, el cual es denominado MegaMethanol o en estos últimos años debido a la aplicación a gran escala GigaMethanol. Una de las primeras plantas en hacer uso de la tecnología de Lurgi a gran escala es la de Atlas en Trinidad y Tobago, que conjuntamente con los datos recolectados en las plantas pilotos planteadas brindan parámetros para realizar el respectivo diseño deseado.

En primera instancia la corriente de alimentación debe cumplir con la relación  $H_2/CO$  entre 2 a 2,05 y un porcentaje de  $CO_2$  de 4% el cual es ideal para proceso.

Con respecto a condiciones de las corrientes en este caso es muy importante el reciclo dado que no se utiliza para la optimización de éste; sino como parte fundamental del mismo debido al bajo porcentaje de conversión al paso (a la salida del reactor la primera vez). Por lo cual resulta imprescindible utilizar una variable la relación de recirculación.

**Figura 87 Diagrama de Bloques – Proceso Lurgi MegaMethanol**



Fuente: (Lurgi, 2006)

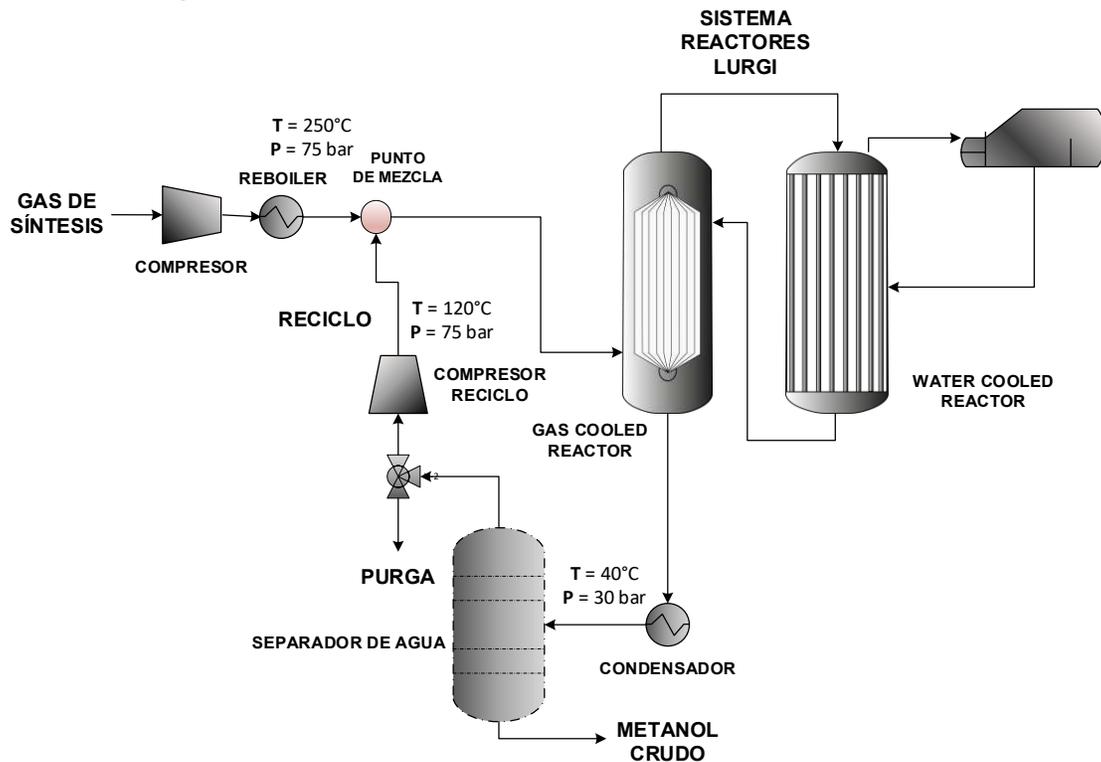
Como se puede observar en el diagrama de bloques (Figura 87), la Unidad de Producción de metanol se puede dividir en dos secciones:

- ❖ **Síntesis de metanol:** En esta sección se produce la reacción de la corriente de alimentación en un sistema de reactores, la correspondiente recirculación y purga. Y lo más importante una corriente que tiene un contenido alto de metanol y el resto de agua y otros componentes el cual se denomina **Metanol Crudo**.
- ❖ **Destilación de metanol:** En esta sección el metanol crudo pasa por un sistema de columnas de destilación con diferentes condiciones; con el fin de obtener un producto purificado bajo los estándares planteados anteriormente.

### F1. Sección de Síntesis de Metanol

En la Figura 88 se puede observar la sección de Síntesis de Metanol la cual se desglosará equipo por equipo para su análisis:

**Figura 88 Esquema de la Sección de Síntesis de Metanol**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

En un inicio, es necesario el acondicionamiento de la corriente de alimentación (gas de síntesis), luego la corriente pasa por el Sistema de Reactores; para finalizar con la obtención de un producto llevado directo a su respectiva purificación. Cabe recalcar que en la configuración de la sección se encuentra también la correspondiente recirculación.

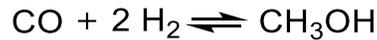
La corriente producto servirá de alimentación para la otra sección, ésta se denominada Metanol Crudo, la cual contiene metanol aunado a impurezas que no son necesarias ni

requeridas para procesos de transformación posteriores como ser Fischer-Tropsch (para la obtención de combustibles sintéticos), MTP (Methanol to Propilene) (para la obtención de polipropileno), MTO (Methanol to Olefines) (para la obtención de poliolefinas) y el uso en esta situación, derivado del proceso Lurgi MegaMethanol de Lurgi y Air Liquide, MegaDME.

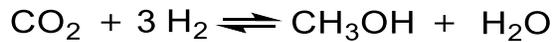
**a) Análisis de Grados de Libertad**

Tomaremos en cuenta las siguientes reacciones para realizar los cálculos:

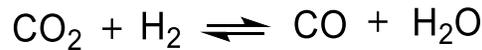
**Reacción de Hidrogenación de monóxido de carbono (Reacción Principal)**



**Reacción de Hidrogenación de dióxido de carbono**

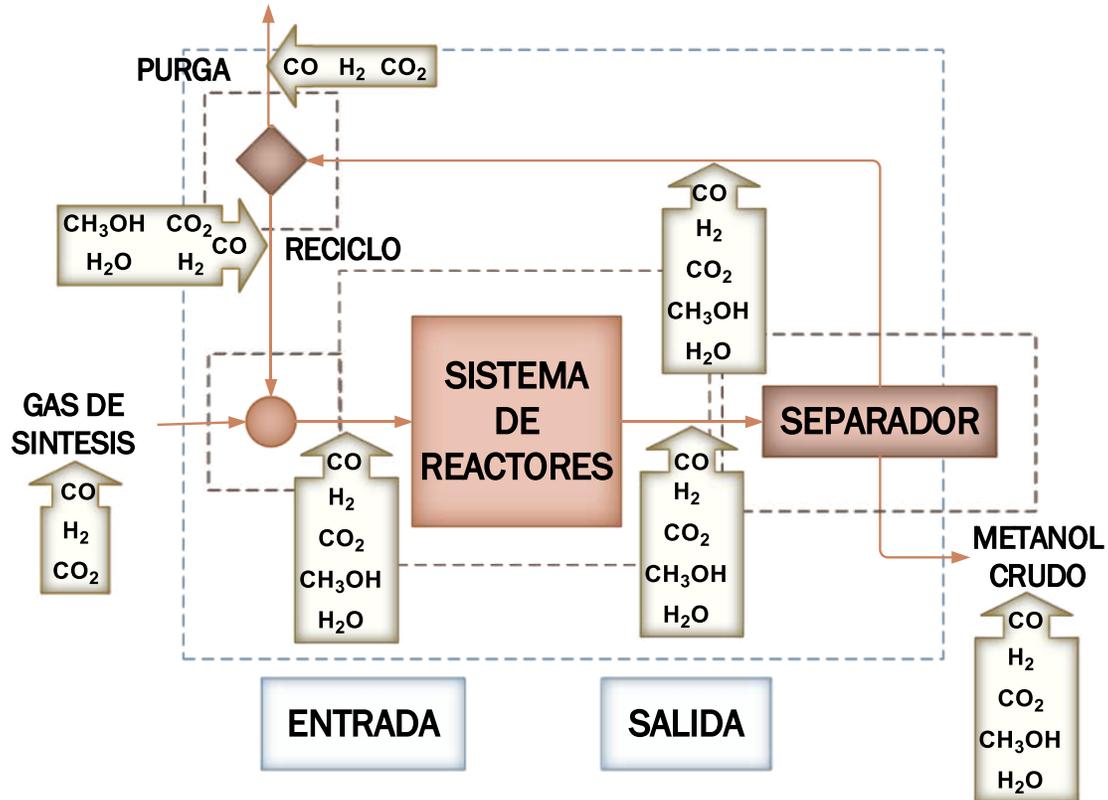


**Reacción RWGS (Reverse Water – Gas Shift)**



Aunque estas tres reacciones se llevan a cabo de manera primordial, la reacción RWGS y la reacción de Hidrogenación de dióxido de carbono son dependientes entre sí.

**Figura 89 Diagrama de Bloques, Balance de Materia – Sección Síntesis de Metanol**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Planteamos un diagrama de bloques (Figura 89), en función a los dispositivos que no operan en flujo permanente (flujo volumétrico y másico constante) por lo cual serían aquellos que no son volúmenes de control, como:

- ❖ Punto de mezcla
- ❖ Sistema de Reactores
- ❖ Separador
- ❖ Bifurcador

Procedemos a realizar un análisis de grados de libertad para determinar si el diagrama de bloques planteados tiene solución aparente, en este caso realizaremos el análisis para cada elemento del diagrama, también de manera global y de manera total del proceso planteado. Los análisis de Grados de libertad de todo el proceso se pueden resumir en la siguiente tabla:

**Tabla 98 Análisis de Grados de Libertad – Sección Síntesis de Metanol**

<b>Criterios</b>	<b>Punto de Mezcla</b>	<b>Sistema Reactores</b>	<b>Separador</b>	<b>Bifurcador</b>	<b>Global</b>	<b>Total Proceso</b>
Variables desconocidas	6	8	9	6	6	29
Reacción química independiente	0	2	0	0	0	2
Balances de especies moleculares independientes	5	5	5	3	5	18
Ecuaciones relacionadas con variables desconocidas	1	4	3	3	0	11
Grados de Libertad	0	1	1	0	1	2

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar el proceso tiene un grado de libertad de 2, por lo cual tendría soluciones infinitas; sin embargo, tanto en el Sistema de Reactores como en el Separador usaremos métodos algorítmicos en función a criterios propios para eliminar ambos grados y generar un sistema consistente.

- **Balance de Materia Global**

Como se mencionó anteriormente, el reflujo toma mucha importancia en este proceso, por

lo cual es prudente introducir la variable **R** (relación de reflujo) la cual es equivalente a la razón entre la corriente de reflujo con respecto a la alimentación antes de la mezcla la cual recibe el nombre de alimentación fresca, por condiciones de diseño recibe un valor que oscila entre 2:

$$R = \frac{\dot{n}_{\text{Reflujo}}}{\dot{n}_{\text{Alimentación fresca}}} \rightarrow R < 2; R > 2 \quad (\text{F.1})$$

### Sistema de Reactores

Para empezar a resolver el balance de materia, analizaremos en primera instancia el sistema de reactores el cual asumiremos como un solo reactor.

Para el análisis respectivo tomaremos las reacciones de hidrogenación tanto del  $CO$  como del  $CO_2$ , siendo la primera; la principal del proceso y por ende la que se realizará con un mayor porcentaje de conversión.

Tenemos las siguientes variables para el primer análisis:

$\xi_1 = \text{Grado de avance de la Reacción Hidrogenación } CO \text{ [mol/h]}$

$\xi_2 = \text{Grado de avance de la Reacción Hidrogenación } CO_2 \text{ [mol/h]}$

$\dot{n}_i(\text{salida}), \dot{n}_i(\text{entrada}) = \text{Flujos molares del componente "i" [mol/h]}$

$\nu_i = \text{Coeficiente estequiométrico del componente "i" de reacciones}$

Para el **CO**:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CO(\text{salida})} &= \dot{n}_{CO(\text{entrada})} + \nu_{CO}\xi_1 \\ \dot{n}_{CO(\text{salida})} &= \dot{n}_{CO(\text{entrada})} + (-1)\xi_1 \rightarrow \dot{n}_{CO(\text{salida})} = \dot{n}_{CO(\text{entrada})} - \xi_1 \end{aligned} \quad (\text{F. 2})$$

Para el **H<sub>2</sub>**:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2(\text{salida})} &= \dot{n}_{H_2(\text{entrada})} + \nu_{H_2(1)}\xi_1 + \nu_{H_2(2)}\xi_2 = \dot{n}_{H_2(\text{entrada})} - (2)\xi_1 - (3)\xi_2 \\ \dot{n}_{H_2(\text{salida})} &= \dot{n}_{H_2(\text{entrada})} - 2\xi_1 - 3\xi_2 \end{aligned} \quad (\text{F. 3})$$

Para el **CO<sub>2</sub>**:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CO_2(\text{salida})} &= \dot{n}_{CO_2(\text{entrada})} + \nu_{CO_2}\xi_2 = \dot{n}_{CO_2(\text{entrada})} + (-1)\xi_2 \\ \dot{n}_{CO_2(\text{salida})} &= \dot{n}_{CO_2(\text{entrada})} - \xi_2 \end{aligned} \quad (\text{F. 4})$$

Para el **CH<sub>3</sub>OH**:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CH_3OH(\text{salida})} &= \dot{n}_{CH_3OH(\text{entrada})} + \nu_{CH_3OH(1)}\xi_1 + \nu_{CH_3OH(2)}\xi_2 \\ \dot{n}_{CH_3OH(\text{salida})} &= \dot{n}_{CH_3OH(\text{entrada})} + \xi_1 + \xi_2 \end{aligned} \quad (\text{F. 5})$$

Para el **H<sub>2</sub>O**:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2O(\text{salida})} &= \dot{n}_{H_2O(\text{entrada})} + \nu_{H_2O(2)}\xi_2 = \dot{n}_{H_2O(\text{entrada})} + (1)\xi_2 \\ \dot{n}_{H_2O(\text{salida})} &= \dot{n}_{H_2O(\text{entrada})} + \xi_2 \end{aligned} \quad (\text{F. 6})$$

Como ambas reacciones son reversibles, encontrar el equilibrio forma parte crucial del análisis, para lo cual se obtendrán relaciones para las composiciones de cada elemento en fase vapor. Cabe recalcar que debido a las temperaturas con las cuales se están operando (250°C) y a la naturaleza del proceso, tendremos la presencia de líquido en partes del esquema planteado; por lo cual se utilizará la nomenclatura convencional para el uso de dos fases.

Para el **CO**:

$$Y_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO(salida)}}{\dot{n}_{SALIDA}} = \frac{\dot{n}_{CO(entrada)} - \xi_1}{\dot{n}_{ENTRADA} + \xi_1 \left( \sum \Delta v_{i(1)} \right) + \xi_2 \left( \sum \Delta v_{i(2)} \right)}$$

Las expresiones  $\left( \sum \Delta v_{i(1)} \right), \left( \sum \Delta v_{i(2)} \right)$  representan la variación del número de moles en ambas reacciones estudiadas, y pueden ser expresadas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \sum \Delta v_{i(1)} &= \sum v_{productos(1)} - \sum v_{reactivos(1)} = \left( v_{CH_3OH(1)} \right) - \left( v_{CO} + v_{H_2(1)} \right) = 1 - (1 + 2) \\ \sum \Delta v_{i(1)} &= -2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum \Delta v_{i(2)} &= \sum v_{productos(2)} - \sum v_{reactivos(2)} = \left( v_{CH_3OH(2)} + v_{H_2O(2)} \right) - \left( v_{CO_2} + v_{H_2(2)} \right) \\ \sum \Delta v_{i(2)} &= (1 + 1) - (1 + 3) \rightarrow \sum \Delta v_{i(2)} = -2 \end{aligned}$$

Una vez obtenidos los valores podemos obtener la expresión algebraica requerida para el elemento:

$$Y_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO(salida)}}{\dot{n}_{SALIDA}} = \frac{\dot{n}_{CO(entrada)} - \xi_1}{\dot{n}_{ENTRADA} - 2(\xi_1 + \xi_2)} \quad (F. 7)$$

Para el **H<sub>2</sub>**:

$$Y_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2(salida)}}{\dot{n}_{SALIDA}} = \frac{\dot{n}_{H_2(entrada)} - 2\xi_1 - 3\xi_2}{\dot{n}_{ENTRADA} - 2(\xi_1 + \xi_2)} \quad (F. 8)$$

Para el **CO<sub>2</sub>**:

$$Y_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2(salida)}}{\dot{n}_{SALIDA}} = \frac{\dot{n}_{CO_2(entrada)} - \xi_2}{\dot{n}_{ENTRADA} - 2(\xi_1 + \xi_2)} \quad (F. 9)$$

Para el **CH<sub>3</sub>OH**:

$$Y_{CH_3OH} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(salida)}}{\dot{n}_{SALIDA}} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(entrada)} + \xi_1 + \xi_2}{\dot{n}_{ENTRADA} - 2(\xi_1 + \xi_2)} \quad (F. 10)$$

Para el **H<sub>2</sub>O**:

$$Y_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{H_2O(salida)}}{\dot{n}_{SALIDA}} = \frac{\dot{n}_{H_2O(entrada)} + \xi_2}{\dot{n}_{ENTRADA} - 2(\xi_1 + \xi_2)} \quad (F. 11)$$

Como se tienen muchos más datos para estos procesos se puede considerar condiciones más reales por lo cual no solamente consideraremos el efecto de la temperatura lo cual es lo habitual, sino que también estará incluido el efecto de la presión por medio de los coeficientes de fugacidad propios de cada elemento (Tabla 99):

**Tabla 99** Tabla de Fugacidad de Componentes Reactantes, Síntesis de Metanol

Componente	Coef. de Fugacidad ( $\phi$ ) @ 75 bar
CO	1,0300
CO <sub>2</sub>	0,9653
CH <sub>3</sub> OH	0,6986
H <sub>2</sub>	1,0220
H <sub>2</sub> O	0,4695

Fuente: (Koretsky, 2003)

Ahora planteamos la constante de equilibrio con respecto a la fugacidad para cada reacción:

$$K_{\phi(1)} = \frac{\phi_{CH_3OH}}{(\phi_{CO}) * (\phi_{H_2})^2} \rightarrow K_{\phi(1)} = 0,649152 ; K_{\phi(2)} = \frac{(\phi_{CH_3OH}) * (\phi_{H_2O})}{(\phi_{CO_2}) * (\phi_{H_2})^3} \rightarrow K_{\phi(2)} = 0,317944$$

También hallamos la constante de equilibrio en función a las composiciones molares a la salida para ambas reacciones:

$$K_{Y(1)} = \frac{Y_{CH_3OH}}{(Y_{CO}) * (Y_{H_2})^2} ; K_{Y(2)} = \frac{(Y_{CH_3OH}) * (Y_{H_2O})}{(Y_{CO_2}) * (Y_{H_2})^3}$$

Se obtuvo las constantes de equilibrio para cada reacción a la temperatura indicada mediante a correlaciones empíricas (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011), siendo los resultados obtenidos:

**Tabla 100** Constantes de Equilibrio – Principales Reacciones de Síntesis de Metanol

Reacción	$K_{eq}$
Hidrogenación de Monóxido de Carbono	1,6455x10 <sup>-3</sup>
Reverse Water-Gas Shift	6,1357x10 <sup>-6</sup>

Fuente: (Koretsky, 2003)

Analizando, es posible relacionar todos los valores obtenidos, haciendo uso de la siguiente relación para cada reacción:

$$K_{T(1)} = K_{\phi(1)}K_{Y(1)}(P_{op})^{\Sigma\Delta v_{i(1)}} = (0,649152) \left( \frac{Y_{CH_3OH}}{(Y_{CO}) * (Y_{H_2})^2} \right) (75)^{-2} = 1,6455 \times 10^{-3}$$

$$14,25827 = \frac{Y_{CH_3OH}}{(Y_{CO}) * (Y_{H_2})^2} \quad (F. 12)$$

$$K_{T(2)} = K_{\phi(2)}K_{Y(2)}(P_{op})^{\Sigma\Delta v_{i(2)}} = (0,317944) \left( \frac{(Y_{CH_3OH}) * (Y_{H_2O})}{(Y_{CO_2}) * (Y_{H_2})^3} \right) (75)^{-2} = 6,1357 \times 10^{-6}$$

$$0,10857 = \frac{(Y_{CH_3OH}) * (Y_{H_2O})}{(Y_{CO_2}) * (Y_{H_2})^3} \quad (F. 13)$$

Operando las ecuaciones obtenidas tenemos:

$$0,00761 = \frac{(Y_{CO}) * (Y_{H_2O})}{(Y_{CO_2}) * (Y_{H_2})} = \frac{(\dot{n}_{CO(entrada)} - \xi_1) * (\dot{n}_{H_2O(entrada)} + \xi_2)}{(\dot{n}_{CO_2(entrada)} - \xi_2) * (\dot{n}_{H_2(entrada)} - 2\xi_1 - 3\xi_2)} \quad (F. 14)$$

Como en el equilibrio, las composiciones son constantes es lógico decir que la constante  $K_Y$  para cada reacción será equivalente a su respectivo cociente de reacción  $Q_R$ , por lo que esta asunción será clave para hallar los avances de reacción respectivos.

Es necesario que los valores buscados  $\xi_1$  y  $\xi_2$  tengan restricciones, así como límites. En una primera instancia es predecible asumir que ambos valores deben ser mayores a 0 debido a que un valor nulo implicaría que la reacción no se llevó a cabo en ninguna proporción.

Los límites se definirán para la reacción principal la cual es la primera, para definir el intervalo se tomará el flujo de  $CO$  en la alimentación fresca; el cual se intuye que limita el contenido de  $CH_3OH$  entonces se tiene los valores de la Tabla 101:

**Tabla 101 Valores de Frontera – Grado de Avance de la Reacción Principal**

$\xi_{1(MAX)} \left[ \frac{mol}{h} \right]$	$\xi_{1(MIN)} \left[ \frac{mol}{h} \right]$
7.918.709,510	6.334.967,608

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

### Separador Bifásico

Antes de ingresar la corriente de alimentación se ajusta tanto la temperatura como la presión a valores de 40°C y 30 bar. Todo esto con el fin de tener una mezcla de líquido vapor saturado, y poder obtener por separación flash isotérmica, dos corrientes una de vapor y la otra de líquido, de manera más eficiente.

Para tal fin se utilizará el método planteado por **Rachford-Rise**, el cual es iterativo y usa principios como la Ley de Antoine, motivo por el cual se estimará el comportamiento de la

mezcla de alimentación sometida a dicha separación.

### Bifurcación

La corriente de vapor obtenida es nuevamente acondicionada para posteriormente separar entre el 2% al 4% de dicha corriente. Analizando la corriente de purga y los componentes que se tienen, el contenido de  $CH_3OH$  como de  $H_2O$  será nulo, por lo que tendríamos:

$$\frac{\dot{n}_{Purga}}{\dot{n}_{VAPOR-Sep}} * 100 = 2 - 4 \% \quad (F. 15)$$

$$\dot{n}_{Purga} = \dot{n}_{CO(Purga)} + \dot{n}_{CO_2(Purga)} + \dot{n}_{H_2(Purga)} \quad (F. 16)$$

### b) Resultados Finales

Según las ecuaciones planteadas en función a los límites y condiciones, tenemos los siguientes resultados según los diversos equipos del diagrama:

#### ▪ Sistema de Reactores

**Tabla 102 Resultados Balance de Materia, Sistema de Reactores – Sección Síntesis de Metanol**

Componente	Entrada		Salida	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	1,238	2,057x10 <sup>-5</sup>	184,966	0,0042
CO <sub>2</sub>	14.358,308	0,2385	14.174,947	0,3190
CO	19.743,494	0,3280	12.045,002	0,2711
H <sub>2</sub>	25.699,921	0,4269	9.768,249	0,2198
CH <sub>3</sub> OH	392,733	0,0065	8.258,823	0,1859
<b>Total</b>	<b>60.195,694</b>	<b>1,0000</b>	<b>44.431,987</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

En este punto, definiremos la conversión por paso de  $CO$  y del  $CO_2$ :

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO(entrada)} - \dot{n}_{CO(salida)}}{\dot{n}_{CO(entrada)}} * 100 = \frac{(19743,494 - 12045,002)}{19743,494} * 100$$

$$X_{CO} = 38,99\%$$

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2(entrada)} - \dot{n}_{CO_2(salida)}}{\dot{n}_{CO_2(entrada)}} * 100 = \frac{(14358,308 - 14174,947)}{14358,308} * 100$$

$$X_{CO_2} = 1,27\%$$

Como se puede observar la conversión del  $CO_2$  es muy pequeña con respecto a la del  $CO$ ,

esto es correcto debido a que la primera reacción ingresa en equilibrio bajo la temperatura de operación. Sin embargo, la segunda reacción requiere temperaturas más altas para conseguir un equilibrio pleno por lo cual se puede explicar el valor bajo.

▪ Punto Mezcla

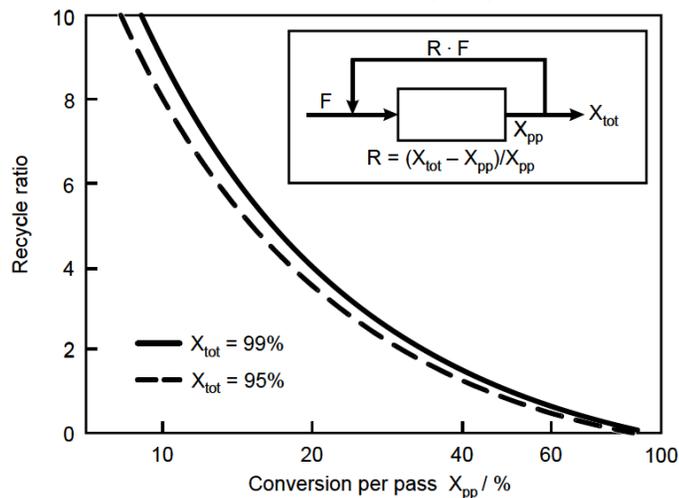
**Tabla 103 Resultados Balance de Materia, Alimentación – Sección Síntesis de Metanol**

Comp.	Alimentación Fresca		Reciclo		Mezcla de Entrada S. de Reactores	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	–	–	1,238	3,535x10 <sup>-5</sup>	1,238	2,057x10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	1.012,311	0,0402	13.345,997	0,3810	14.358,308	0,2385
CO	7.918,709	0,3147	11.824,785	0,3375	19.743,494	0,3280
H <sub>2</sub>	16.233,354	0,6451	9.466,566	0,2702	25.699,921	0,4269
CH <sub>3</sub> OH	–	–	392,733	0,0112	392,733	0,0065
<b>Total</b>	<b>25.164,374</b>	<b>1,0000</b>	<b>35.031,319</b>	<b>1,0000</b>	<b>60.195,694</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Además, podemos estimar el porcentaje de conversión (Figura 90):

**Figura 90 Relación de Reciclo vs Conversión por paso, Reacción Principal**



Fuente: (Bierdermann & Grube, 2003)

Como se puede observar no se tiene el valor de la relación de reciclo; sin embargo, es posible obtenerla y compararla dentro de los parámetros establecidos:

$$R = \frac{\dot{n}_{Reflujo}}{\dot{n}_{Alimentación\ fresca}} = \frac{35031,319}{25164,374} \rightarrow R = 1,3921 < 2$$

Efectivamente se encuentra dentro de los parámetros, ahora procedemos a estimar la conversión por paso. Es menester, decir que la conversión estará por el rango del 40%; siendo un valor muy bueno debido a que es complicado obtener conversiones más altas; esto quiere decir que mientras el valor de  $R$  crezca la conversión se reducirá significativamente y viceversa.

- **Separador Bifásico**

**Tabla 104 Resultados Balance de Materia, Separador Bifásico – Síntesis de Metanol**

Comp.	Alimentación		Vapor a Reciclo / Purga		Metanol Crudo	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	184,966	0,0042	1,238	3,046x10 <sup>-5</sup>	183,728	0,0213
CO <sub>2</sub>	14.174,947	0,3190	13.938,954	0,3891	235,993	0,0274
CO	12.045,002	0,2711	11.829,458	0,3302	215,544	0,0250
H <sub>2</sub>	9.768,249	0,2198	9.662,363	0,2697	105,886	0,0123
CH <sub>3</sub> OH	8.258,823	0,1859	392,733	0,0110	7.866,090	0,9139
<b>Total</b>	<b>44.431,987</b>	<b>1,0000</b>	<b>35.824,746</b>	<b>1,0000</b>	<b>8.607,241</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

- **Bifurcación**

**Tabla 105 Resultados Balance de Materia, Bifurcación – Síntesis de Metanol**

Comp.	Vapor a Reciclo / Purga		Purga		Reciclo	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	1,238	3,046x10 <sup>-5</sup>	–	–	1,238	3,535x10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	13.938,954	0,3891	592,957	0,7473	13.345,997	0,3810
CO	11.829,458	0,3302	4,673	0,0059	11.824,785	0,3375
H <sub>2</sub>	9.662,363	0,2697	195,797	0,2468	9.466,566	0,2702
CH <sub>3</sub> OH	392,733	0,0110	–	–	392,733	0,0112
<b>Total</b>	<b>35.824,746</b>	<b>1,0000</b>	<b>793,426</b>	<b>1,0000</b>	<b>35.031,319</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

En primera instancia podemos observar que la corriente de reciclo es la misma que la del inicio del problema, por lo cual se puede concluir que todo el proceso y por ende el balance es correcto. Ahora, verificamos el porcentaje purgado de la corriente de vapor salida del separador

$$\%_{Purgado} = \frac{\dot{n}_{Purga}}{\dot{n}_{VAPOR-Sep}} * 100 = \frac{793,426}{35824,746} * 100 \rightarrow \%_{Purgado} = 2,2147 \%$$

Como se puede verificar el valor se encuentra dentro de los márgenes de operación.

### c) Condiciones de Operación – Equipos en Flujo Permanente

Basado en el diagrama planteado en la Figura 88, tenemos las siguientes condiciones para los equipos que operan en flujo permanente (Tabla 106); siendo obtenidas dichas variables mediante cálculos o especificaciones de la misma tecnología en cuestión.

**Tabla 106 Condiciones de Operación, Equipos en Flujo Permanente – Síntesis de Metanol**

Equipo	Entrada		Salida		Generales	
	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	Potencia o Calor (kW)	Rendimiento (%)
Compresor para Gas de Síntesis	30,00	35,00	75,00	113,66	21.675,72	85,00
Calentador para Gas de Síntesis	75,00	113,66	75,00	250,00	28.390,00	95,52
Enfriador Producto Sistema LCC	75,00	235,00	30,00	40,00	- 90.801,00	90,70
Compresor para Reciclo	30,00	40,00	75,00	120,00	26.066,87	85,00

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

## F2. Sistema de Reactores (LCC)

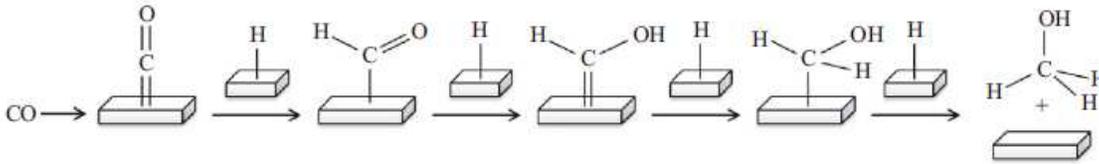
### a) Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

Como sucedió en el caso del Reactor ATR, según el catalizador y la reacción llevada a cabo el mecanismo será diferente. En este caso según los catalizadores más comunes los cuales son los basados en cobre (*Cu*) y zinc (*Zn*); tenemos dos mecanismos principales en los cuales se da la adsorción de los componentes del gas de síntesis.

- ❖ El primer mecanismo, el cual denominaremos A, en el cual suceden cuatro hidrogenaciones consecutivas (Figura 91).
- ❖ En el mecanismo B tanto el *CO* y un grupo hidróxilo reaccionan con la superficie. En una primera etapa, el *CO* es atraído por la superficie para formar un formiato intermedio. Luego sucede una hidrogenación para deshidratarse y proceder

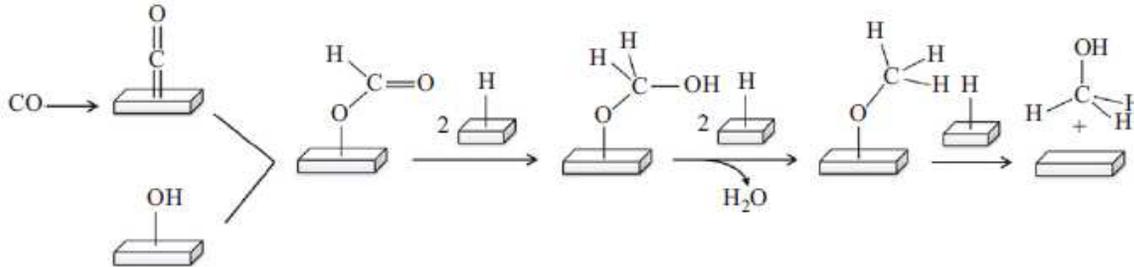
consecutivamente con otra hidrogenación formando un metóxido como producto intermedio (Figura 92).

**Figura 91 Mecanismo de Reacción A – LCC**



Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

**Figura 92 Mecanismo de Reacción B – LCC**



Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

En los dos mecanismos propuestos son diferentes entre sí, no sólo por los productos intermedios formados sino por la forma en la que se adhieren a la superficie del catalizador; en el mecanismo A se adhiere el átomo de carbono y en el mecanismo B se adhiere el átomo de oxígeno.

También existen subproductos orgánicos formados en mucha menor proporción (menor a 5000 ppm), los cuales son mostrados en la siguiente tabla:

**Tabla 107 Subproductos formados Síntesis de Metanol**

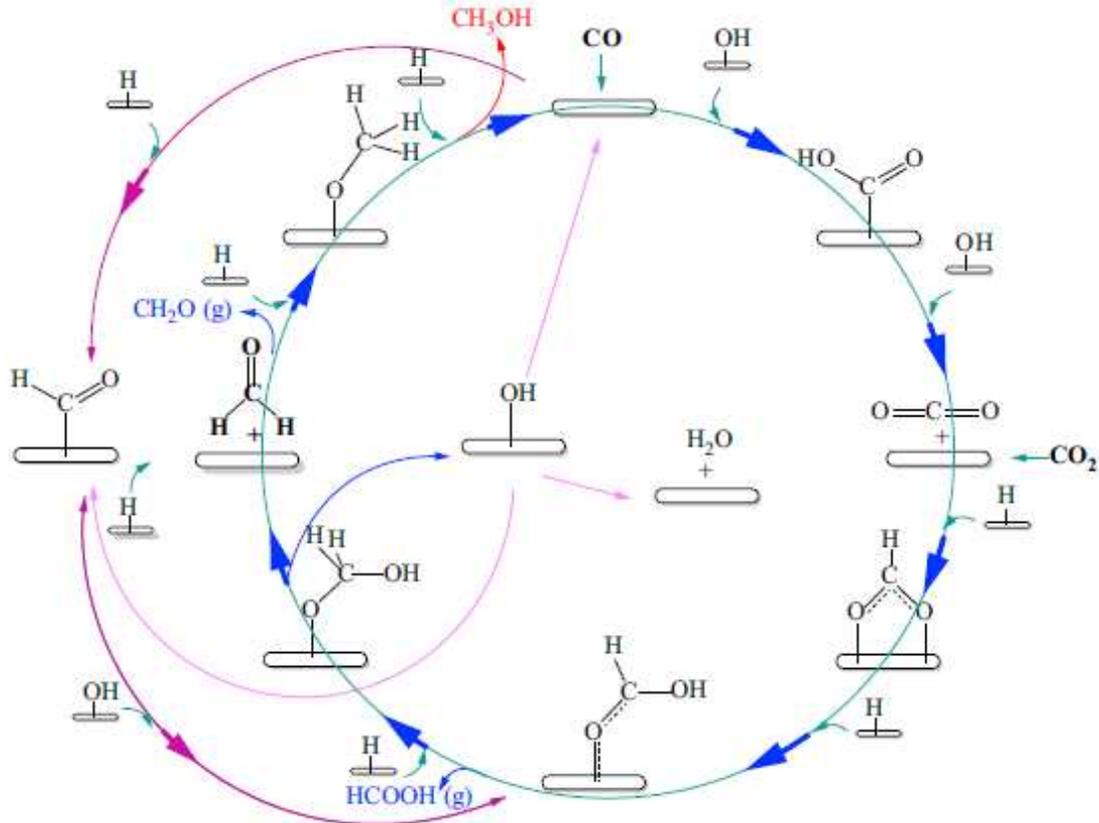
Producto	Reacción
Alcoholes de cadena larga	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
Formaldehído y Ésteres	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3$
	$(\text{CH}_2\text{O})_{\text{ad}} + (\text{RCHO})_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOR}$
Aldehídos	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$
Cetonas	$2 \text{RCH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{COCHRCH}_3 + \text{O}_{\text{ads}}$
DME	$2 \text{CO} + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

Como vimos anteriormente con el cálculo de la selectividad prácticamente todo el contenido de óxidos de carbono involucrados en la reacción se convirtió en producto crudo requerido. Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 107, también existen subproductos orgánicos formados debido a las características del diseño del sistema LCC por las reacciones laterales principalmente.

Los alcoholes formados pueden concatenar a la formación de aldehídos o cetonas, en el caso del metanol puede formar formaldehído; el cual posteriormente forma ésteres. El catalizador utilizado por el proceso está formado por  $Cu/ZnO$  en un soporte de alúmina ( $Al_2O_3$ ); dicho reactor pertenece a la familia de los catalizadores en base de cobre utilizados para la síntesis de metanol.

**Figura 93** Modelo de Mecanismo, Síntesis de Metanol en Catalizadores Basados Cu



Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

Sin embargo, para facilitar los cálculos no se considera dichas reacciones como relevantes; cabe recalcar que éstas ocurren principalmente en los lados laterales de ambos reactores. Es así que, para definir un mecanismo más sencillo en función al comportamiento del catalizador (Figura 93).

### b) Balance de Materia

De los resultados obtenidos durante el planteamiento del balance de materia de la sección del proceso. Se puede concluir que existe una reducción en el flujo molar que ingresa al LCC con respecto al que sale. Cabe recalcar que las reacciones analizadas son exotérmicas y son por ende favorecidas a condiciones de bajas temperaturas y altas presiones.

En el primer reactor existe conversión mayor que en el segundo, es por eso que consideramos una conversión parcial en dicho del 32% de CO y del 1% de CO<sub>2</sub> respectivamente. Para lo cual simplemente bastará reemplazar la definición de conversión, dado que el análisis de las reacciones involucradas ya se realizó en el balance de materia global del proceso:

$$X_{CO(R1)} = \frac{\dot{n}_{CO(entrada)} - \dot{n}_{CO(salida)}}{\dot{n}_{CO(entrada)}} \rightarrow \dot{n}_{CO(salida)} = \dot{n}_{CO(entrada)}(1 - 0,32)$$

$$\dot{n}_{CO(salida)} = (19743,494)(1 - 0,32) \rightarrow \dot{n}_{CO(salida)} = 13425,576 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

Con estos valores y las ecuaciones planteadas previamente podemos obtener los siguientes resultados:

**Tabla 108 Balance de Materia, Reactor 1 – Conversor Combinado de Lurgi (LCC)**

Comp.	Lurgi Steam Raising Reactor (Reactor 1)			
	Entrada		Salida	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	1,238	2,0574x10 <sup>-5</sup>	145,109	0,0031
CO <sub>2</sub>	14.358,308	0,2385	14.214,725	0,3001
CO	19.743,494	0,3280	13.425,576	0,2840
H <sub>2</sub>	25.699,921	0,4269	12.645,971	0,2675
CH <sub>3</sub> OH	392,733	0,0065	6.841,311	0,1447
<b>Total</b>	<b>60.195,694</b>	<b>1,0000</b>	<b>47.272,692</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Además, como valores de avance de cada reacción respectiva tenemos:

$$\xi_{1(R1)} = 6317,918 \left[ \frac{kmol}{h} \right]; \xi_{2(R1)} = 143,583 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

La corriente de salida del reactor 1 ingresa al reactor 2, por lo que tanto se tienen los valores

anexos de dicha corriente, como también se conocen los valores de la salida se puede determinar la conversión de los óxidos de carbono:

$$X_{CO(R2)} = \frac{\dot{n}_{CO(entrada)} - \dot{n}_{CO(salida)}}{\dot{n}_{CO(entrada)}} = \frac{(13425,576 - 12045,002) \left[ \frac{kmol}{h} \right]}{13425,576 \left[ \frac{kmol}{h} \right]} * 100$$

$$X_{CO(R2)} = 10,283 \%$$

$$X_{CO_2(R2)} = \frac{\dot{n}_{CO_2(entrada)} - \dot{n}_{CO_2(salida)}}{\dot{n}_{CO_2(entrada)}} = \frac{(14214,725 - 14174,947) \left[ \frac{kmol}{h} \right]}{14214,725 \left[ \frac{kmol}{h} \right]} * 100$$

$$X_{CO_2(R2)} = 0,280 \%$$

De la misma manera podemos obtener los valores de avance de cada reacción respectiva:

$$\xi_{1(R2)} = 1.380,574 \left[ \frac{kmol}{h} \right]; \xi_{2(R2)} = 39,778 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$$

**Tabla 109 Balance de Materia, Reactor 2 – Conversor Combinado Lurgi (LCC)**

Comp.	Lurgi Gas Cooled Reactor (Reactor 2)			
	Entrada		Salida	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	145,109	0,0031	184,966	0,0042
CO <sub>2</sub>	14.214,725	0,3001	14.174,947	0,3190
CO	13.425,576	0,2840	12.045,002	0,2711
H <sub>2</sub>	12.645,971	0,2675	9.768,249	0,2198
CH <sub>3</sub> OH	6.841,311	0,1447	8.258,823	0,1859
<b>Total</b>	<b>47.272,692</b>	<b>1,0000</b>	<b>44.431,987</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Ahora hallamos la selectividad en el sistema determinado de los elementos limitantes de las reacciones estudiadas (óxidos de carbono):

$$S_{LCC} = \frac{(\dot{n}_{CH_3OH(salida)} - \dot{n}_{CH_3OH(ent)})}{(\dot{n}_{CO_2(ent)} - \dot{n}_{CO_2(salida)}) + (\dot{n}_{CO(ent)} - \dot{n}_{CO(salida)})} * 100$$

$$S_{LCC} = \frac{(8258,823 - 392,733)}{(14358,307 - 14174,946) + (19743,494 - 12045,001)} * 100$$

$$S_{LCC} = 99,80 \%$$

Esta magnitud claramente representa el porcentaje que reacciona de la cantidad que ingresa de cada reactivo limitante correspondiente a las respectivas reacciones. Finalmente podemos obtener el rendimiento del sistema de reactores, el cual nos servirá para análisis comparativos posteriormente:

$$\eta_{LCC} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH(salida)}}{\dot{n}_{H_2(salida)}} * 100 \rightarrow \eta_{LCC} = \frac{8258,823}{9768,249} * 100$$

$$\eta_{LCC} = 84,55\%$$

El proceso Lurgi MegaMethanol estima un rendimiento del reactor de alrededor de 80%, por lo cual el valor obtenido en base a los resultados es mayor al estipulado.

### c) Balance de Energía

Hallando, en primera instancia, las entalpías de reacción para cada caso (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011), tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 110 Entalpía y Energía Libre Estándar de Principales Reacciones – LCC**

Reacción	$\Delta\bar{H}^\circ \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\bar{G}^\circ \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$
Hidrogenación de CO	- 90,2	- 24,8
Hidrogenación de CO <sub>2</sub>	- 49,0	3,8

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

#### ▪ Reactor 2

La corriente de mezcla analizada previamente ingresa al sistema por el reactor 2, donde es sometida a un intercambio de calor donde incrementa su temperatura hasta una temperatura mayor a 200 °C. Como el reactor 1 opera a condiciones prácticamente isotérmicas, dadas las condiciones de diseño), la corriente de salida de éste tendrá una temperatura de 250°C (temperatura de operación). En base a la patente de Lurgi **US8629191B2** en la cual se dan detalles de la tecnología LCC, es decir del Sistema de Reactores, tomaremos que la corriente de mezcla entrante tiene una temperatura de salida de 210°C y que la corriente del producto sale del sistema a una temperatura aproximada de 235°C. Además, en el balance respectivo al reactor 2; añadiremos una variable representada por el calor absorbido por el gas de síntesis que ingresa inicialmente para precalentarse. De la Ecuación (7.6), añadiendo dicho calor tenemos:

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{T(R2)} = \sum_0^N \xi_N \Delta\bar{H}_{reacción(N)} + \Delta\dot{H}_{salida} - \Delta\dot{H}_{entrada} + \dot{Q}_{cedido\ a\ SG}$$

$$\Delta\dot{H}_{T(R2)} = \xi_{1(R2)} \Delta\bar{H}_{reac1} + \xi_{2(R2)} \Delta\bar{H}_{reac2} + \Delta\dot{H}_{salida(R2)} - \Delta\dot{H}_{entrada(R2)} + \dot{Q}_{cedido\ SG} \quad (F. 17)$$

Realizando los cálculos respectivos, tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 111 Balance de Energía, Reactor 2 – LCC**

$\Delta\dot{H}_{entrada(R2)} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	$\Delta\dot{H}_{salida(R2)} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	$\dot{Q}_{cedido\ a\ SG} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	$\dot{Q}_{cedido} [kW]$
387.850.859,1	350.076.533,5	78.954.712,0	23.693,5

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Analizando los resultados, efectivamente tiene lógica que el calor sea cedido o liberado debido a que, al existir un decremento en la temperatura, sucede una transferencia de calor.

▪ **Reactor 1**

Por características de diseño existe una corriente refrigerante para controlar el calor liberado por las reacciones y por ende mantener la temperatura, con el fin principalmente de disminuir los subproductos y evitar la sinterización del catalizador. Por esta razón se tomará en cuenta en el balance de energía, una entalpía adicional ocasionada por el paso de dicho fluido por el reactor 1.

$$\dot{Q}_{ganado} = \Delta\dot{H}_{T(R1)} = \sum_0^N \xi_N \Delta\bar{H}_{reacción(N)} + \Delta\dot{H}_{salida} - \Delta\dot{H}_{entrada} + \dot{Q}_{cedido\ Ref}$$

$$\Delta\dot{H}_{T(R1)} = \xi_{1(R1)} \Delta\bar{H}_{reac1} + \xi_{2(R1)} \Delta\bar{H}_{reac2} + \Delta\dot{H}_{salida(R1)} - \Delta\dot{H}_{entrada(R1)} + \dot{Q}_{cedido\ Ref} \quad (F. 18)$$

Realizando los cálculos respectivos tenemos los siguientes resultados:

**Tabla 112 Balance de Energía, Reactor 2 – LCC**

$\Delta\dot{H}_{salida(R1)} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	$\Delta\dot{H}_{entrada(R1)} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	$\dot{Q}_{cedido} [kW]$
356.857.584,5	387.850.859,1	33.772,504
$\dot{n}_{H_2O(vapor)} \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$P_{H_2O(vapor)} [bar]$	$\dot{Q}_{cedido\ Ref} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$
9.950,487	4,000	486.324.052,1

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Analizando los resultados, efectivamente tiene lógica que el calor sea cedido o liberado debido a que, al existir un decremento en la temperatura, sucede una transferencia de calor.

En este caso tenemos valores obtenidos para el agua, corriente que se utiliza para refrigerar y controlar la reacción siendo de vital importancia la presión de ésta, logrando transferir el 80% del calor de reacción al refrigerante en cuestión.

Finalmente, el flujo de calor de todo el sistema será:

$$\Delta\dot{H}_{T(sistema)} = \Delta\dot{H}_{T(R1)} + \Delta\dot{H}_{T(R2)} = (-121581013 - 85296553,46) \left[ \frac{kJ}{h} \right]$$

$$\Delta\dot{H}_{T(sistema)} = -206.877.566,5 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = -57,466 [MW]$$

#### d) Cinética Química

Las reacciones que ocurren durante el respectivo proceso se realizan en la fase gaseosa y bajo un catalizador altamente selectivo, que se encuentra suspendido por un fluido. Es decir, que el reactor es de lecho fluidizado; motivo por el cual al haber dos fases presentes las reacciones que se producen son heterogéneas, por lo cual predecir el comportamiento de éstas y el mecanismo respectivo es de mucha importancia.

##### ▪ Modelo Cinético

Tomaremos valores empíricos utilizados en el diseño del Sistema LCC:

**Tabla 113 Dimensiones de los Reactores WCR y GCR – LCC**

Variable	Reactor 1 (WCR)	Reactor 2 (GCR)
Diámetro del reactor [m]	4,50	5,50
Diámetro interior del tubo [cm]	4,03	2,12
Diámetro exterior del tubo [cm]	4,45	2,54
Longitud del reactor [m]	8,40	10,50
Número de tubos	5.955	3.026
Fracción hueca o vacía del lecho ( $\varepsilon$ )	0,39	0,39

Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

Con el objetivo de obtener modelos cinéticos predictivos y a su vez relaciones empíricas acordes, investigadores realizaron experimentos a pequeña escala de las reacciones con catalizadores y condiciones diversas; teniendo a la fecha muchos reportes favorables.

Actualmente se tienen varios modelos planteados, debido a que se fueron desarrollando nuevas tecnologías e insumos cada año por lo cual cada vez los estudios empíricos fueron más específicos; en función a rangos de las variables de estado operativas, al catalizador usado o para una determinada tecnología de obtención. Cada uno de estos modelos se encuentran bajo los principales mecanismos en reacciones heterogéneas.

El modelo cinético que se seleccionó es el planteado por Graaf (1988) para procesos de síntesis de metanol en bajas presiones. Sin embargo, para un catalizador de  $Cu/ZnO$  en un soporte de alúmina ( $Al_2O_3$ ) (el catalizador utilizado en el sistema) se realizaron ciertas modificaciones al modelo inicial mediante pruebas experimentales. Siendo los valores y ecuaciones a aplicar desarrollados convenientemente (Basile & Dalena, 2018).

Para obtener las velocidades de cada elemento presente de manera activa en la reacción

de la mezcla que ingresa al sistema, analizamos las tres reacciones para obtener valores más precisos de la cinética (tal y como sugiere el modelo planteado). Dando como resultado las siguientes ecuaciones:

$$r_{CO} = \frac{d\dot{n}_{CO}}{dW_{cat}} = -r_{CO \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS} \quad (F. 19)$$

$$r_{H_2} = \frac{d\dot{n}_{H_2}}{dW_{cat}} = -(2r_{CO \rightarrow CH_3OH} + 3r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS}) \quad (F. 20)$$

$$r_{CO_2} = \frac{d\dot{n}_{CO_2}}{dW_{cat}} = -(r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS}) \quad (F. 21)$$

$$r_{H_2O} = \frac{d\dot{n}_{H_2O}}{dW_{cat}} = r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS} \quad (F. 22)$$

$$r_{CH_3OH} = \frac{d\dot{n}_{CH_3OH}}{dW_{cat}} = r_{CO \rightarrow CH_3OH} + r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} \quad (F. 23)$$

Además, se tienen las siguientes especificaciones del catalizador utilizado, obtenidas del mismo experimento:

**Tabla 114 Especificaciones del Catalizador – LCC**

Variable	Reactor 1 (WCR)	Reactor 2 (GCR)
Densidad del catalizador $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	1200	1200
Diámetro del catalizador [cm]	0,574	0,574

Fuente: (Basile & Dalena, 2018)

Con los valores recolectados del reactor (Tabla 114) podemos calcular más parámetros de análisis aparte del gráfico característico. Ahora hallamos el peso del catalizador ( $W_{cat}$ ) para ambos reactores, teniendo en cuenta que existen fracciones que se encuentran vacías por lo que el factor  $\varepsilon$  por lo que será necesario realizar una corrección para tener un valor más preciso, con la siguiente ecuación:

$$W_{cat} = V_{Reactor} * \rho_{cat}(1 - \varepsilon) \quad (F. 24)$$

Para obtener el volumen se utilizará un concepto básico considerando que el reactor en cuestión tiene una forma cilíndrica es posible hallar el volumen con los datos recolectados, resumiendo se tienen los siguientes resultados:

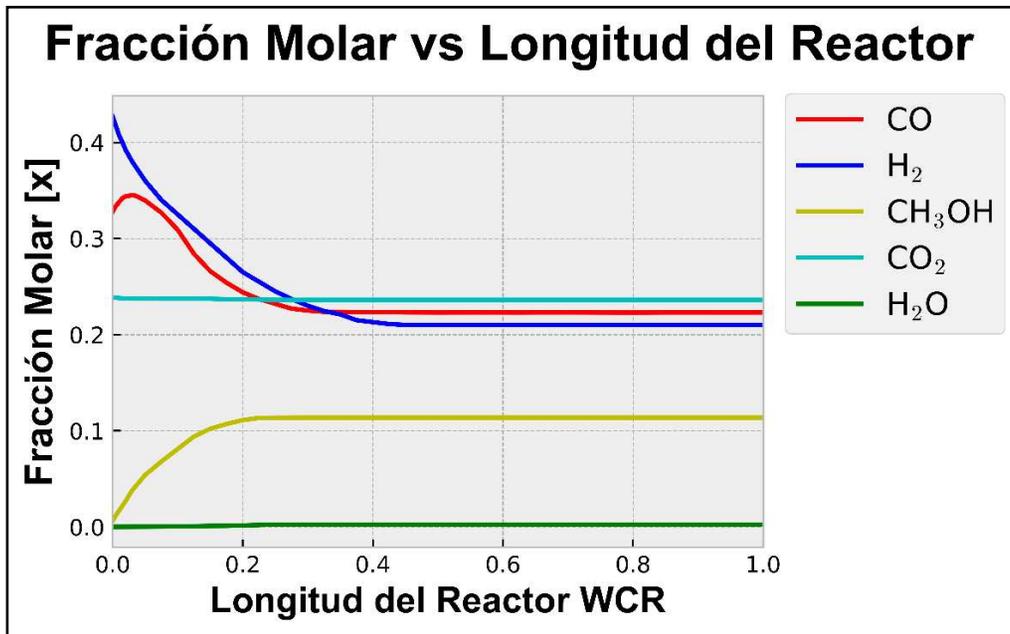
**Tabla 115 Peso del Catalizador – LCC**

Reactor	$V_{Reactor} [m^3]$	$W_{cat} [kg_{cat}]$
WCR (Reactor 1)	133,576	97.790
GCR (Reactor 2)	249,462	18.260

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

A continuación, según las ecuaciones diferenciales planteadas, es posible predecir el comportamiento de cada elemento durante su paso por el Reactor WCR (longitud).

**Figura 94 Fracción Molar vs Longitud del Reactor WCR – Sistema LCC**

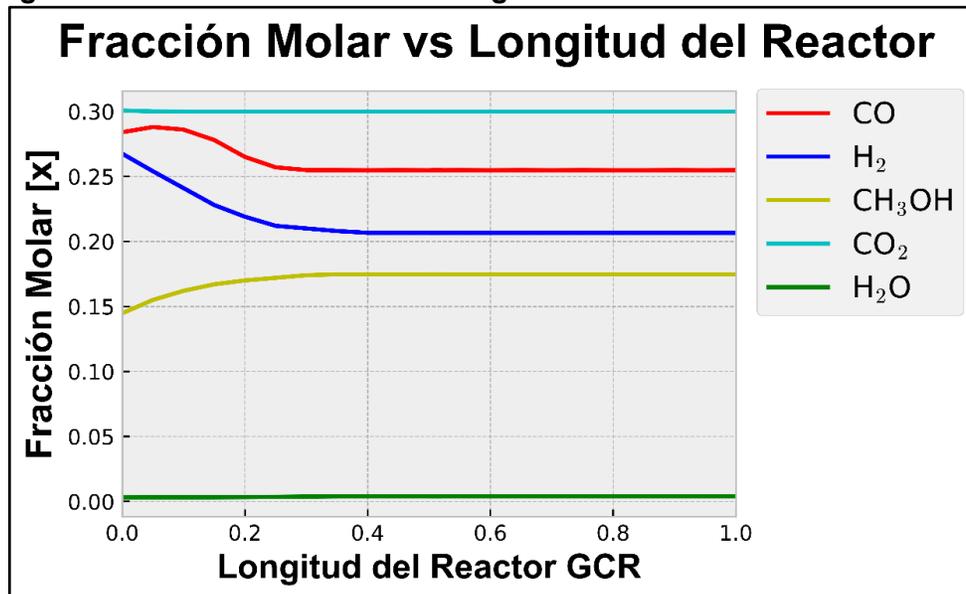


Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Para que sea apreciable el cambio, la longitud se representó en porcentaje tanto por uno. Sin embargo, se sabe que el sistema alcanza el equilibrio pasado los 2 metros de longitud lo cual se puede apreciar en la Figura 94 (ver Anexo H).

De la misma manera para el Reactor GCR:

**Figura 95 Fracción Molar vs Longitud del Reactor GCR – Sistema LCC**



Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Como se puede observar en la Figura 95, el equilibrio se consigue cuando la corriente de alimentación se encuentra cerca del 25% del largo del reactor (ver Anexo H).

Al tener más valores empíricos y de diseño, es posible obtener más variables de análisis, las cuales se encuentran relacionada al rendimiento del reactor y a su respectiva permanencia en éste. Las variables halladas son:

- ❖ Rendimiento Espacio – Tiempo (STY)
- ❖ Velocidad Espacial del Gas (GHSV)
- ❖ Velocidad Espacial en función del Peso del Catalizador (WHSV)

Al hallar estas variables para cada uno de los reactores es posible observar de forma más detallada lo que sucede con éstos durante el transcurso de las diversas reacciones, como se puede observar en la siguiente tabla (Rostrup-Nielsen & Christiansen, 2011):

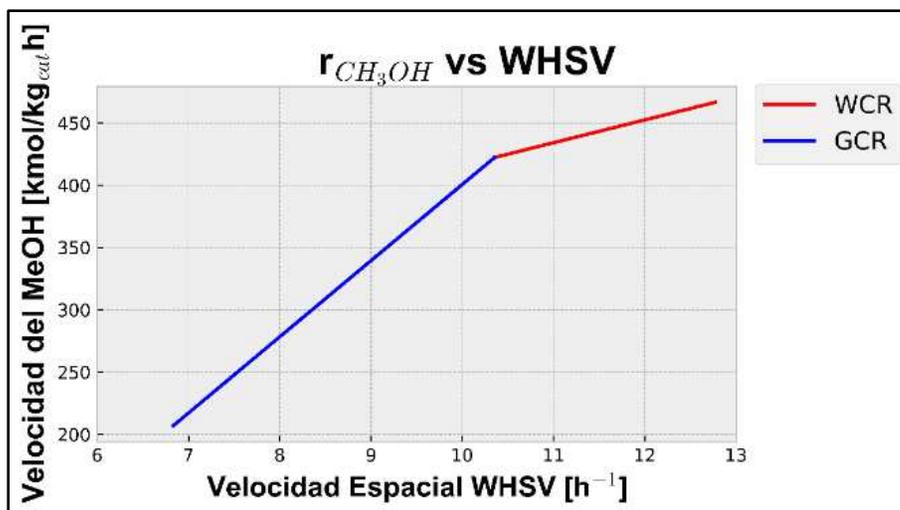
**Tabla 116 Resultados Variables Cinéticas de los Reactores – Sistema LCC**

Reactor	$r_{CH_3OH} \left[ \frac{kmol}{kg_{cat} h} \right]$	$STY \left[ \frac{kg_{CH_3OH}}{lt_{cat} h} \right]$	$GHSV [h^{-1}]$	$WHSV [h^{-1}]$
WCR (Reactor 1)	422,278	1,641	241,182	12,768
GCR (Reactor 2)	206,937	1,061	109,825	6,835

**Fuente:** Elaboración con Base en Datos Calculados

En función a los valores obtenidos en ambos reactores es posible determinar el comportamiento de las variables durante su paso por el Sistema de Reactores LCC, (ver Anexo H), tal y como se puede observar en la Figura 96:

**Figura 96 Velocidad del Metanol vs Velocidad Espacial WHSV – Sistema LCC**



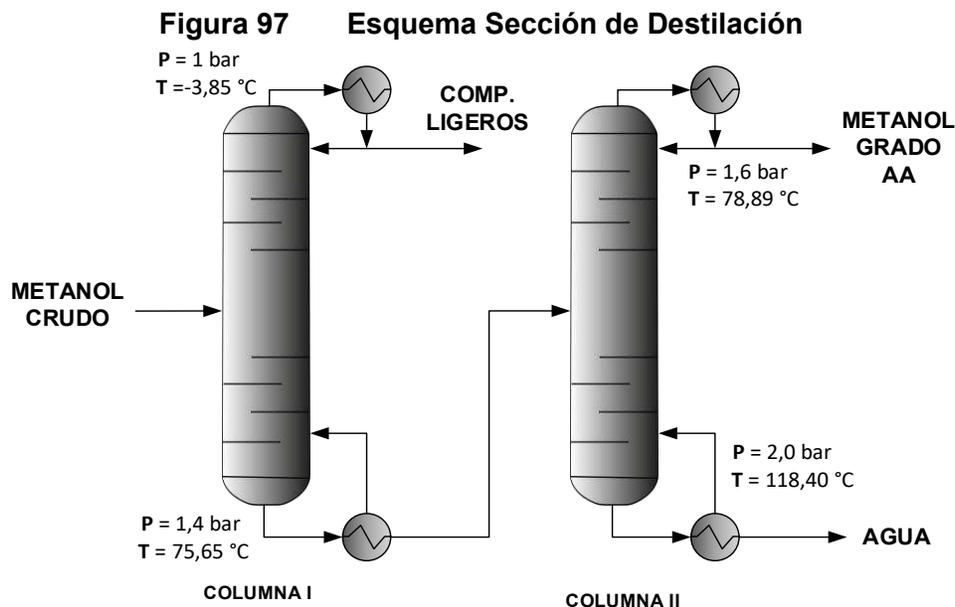
**Fuente:** Elaboración con Base en Datos Calculados, Spyder 3.0

En función a los valores obtenidos de rendimiento (con la variable STY) se encuentra dentro

de los márgenes de diseño de la tecnología debido a que indica que el valor debe oscilar entre 1 y 1,8  $\left[\frac{kg_{CH_3OH}}{lt_{cat} h}\right]$ , siendo este valor el máximo (Air Liquide, 2018).

### F3. Sección de Destilación

La corriente de Metanol Crudo obtenida posteriormente pasa a un sistema de columnas de Destilación el cual se encarga de purificar dicha corriente para obtener como producto Metanol de Grado AA (denominado de alta pureza o de grado industrial). Generalmente se utiliza dos o tres columnas colocadas en serie, en este caso serán dos. Una la cual se encargará de eliminar productos ligeros, y en la restante los productos pesados en estado líquido (Figura 97).



**Fuente:** Elaboración con Base en Datos Calculados

Por parámetros de diseño generales, se dan las siguientes condiciones:

- ❖ En la Columna I, la corriente de Fondo debe tener un porcentaje de  $CO_2$  del 0,5%
- ❖ En la Columna II, dado la característica del producto a obtener, el porcentaje de  $CH_3OH$  debe ser de 99.8%
- ❖ En la Columna II, la corriente de Destilado debe tener un contenido de  $H_2O$  de aproximadamente entre el 0,10 al 0,15%

#### a) Balance de Materia

Ahora procedemos a realizar el balance de materia para cada columna, asumiendo que elementos presentes en la alimentación se separan por completo.

Para la **Columna I:**

**Tabla 117 Resultados Balance de Materia, Columna I – Sección de Destilación**

Comp.	Alimentación		Fondo		Tope	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	183,738	0,0213	183,738	0,0228	–	–
CO <sub>2</sub>	235,993	0,0274	3,933	0,0005	232,060	0,4077
CO	215,544	0,0251	–	–	215,544	0,3787
H <sub>2</sub>	105,886	0,0123	–	–	105,886	0,1860
CH <sub>3</sub> OH	7.866,090	0,9139	7.850,358	0,9767	15,732	0,0276
<b>Total</b>	<b>8.607,241</b>	<b>1,0000</b>	<b>8.038,018</b>	<b>1,0000</b>	<b>569,222</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Para la **Columna II**:

**Tabla 118 Resultados Balance de Materia, Columna II – Sección de Destilación**

Comp.	Alimentación		Fondo		Tope	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
H <sub>2</sub> O	183,738	0,0228	171,930	0,9950	11,797	0,0015
CO <sub>2</sub>	3,933	0,0005	–	–	3,933	0,0005
CO	–	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–
CH <sub>3</sub> OH	7.850,358	0,9767	0,860	0,0050	7.849,494	0,9980
<b>Total</b>	<b>8.038,018</b>	<b>1,0000</b>	<b>172,794</b>	<b>1,0000</b>	<b>7.865,220</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

Tenemos los siguientes resultados de cada columna, bajo las condiciones estipuladas en el diseño y aplicando el método FEG (Fenske-Underwood-Gilliland):

**Tabla 119 Tabla Resumen – Sección de Destilación**

Equipo	$S[etapas]$	$H[m]$	$D[m]$
Columna I	10	11,0	2,4
Columna II	17	15,0	4,2

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados

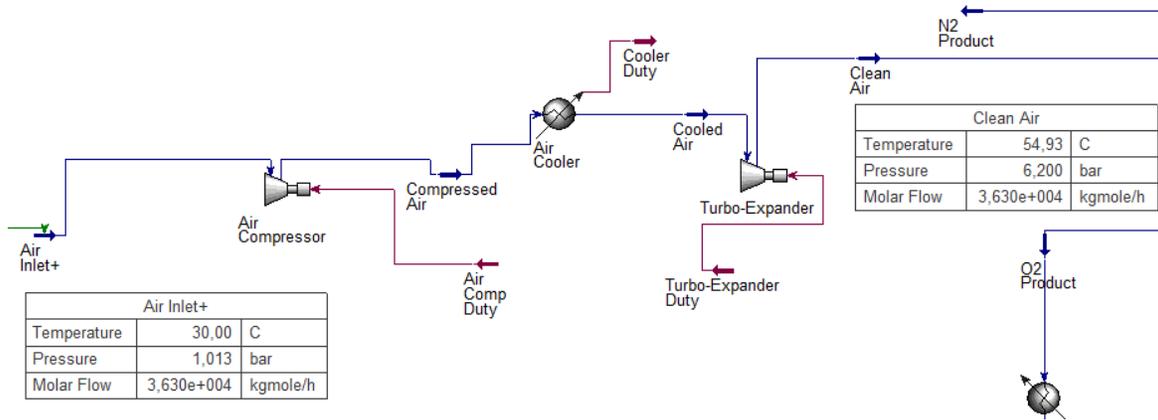
## Anexo G

### Simulación de la Planta de DME

#### G1.Unidad de Separación de Aire

Una de las ventajas que posee HYSYS es que nos permite utilizar funciones lógicas que serán de mucha ayuda para realizar cálculos en el diagrama planteado. La función utilizada de inicio es la "SET", la cual permite relacionar una variable mediante operaciones; dicha función permitirá relacionar el flujo de vapor de agua y de aire con el de gas natural (Figura 98).

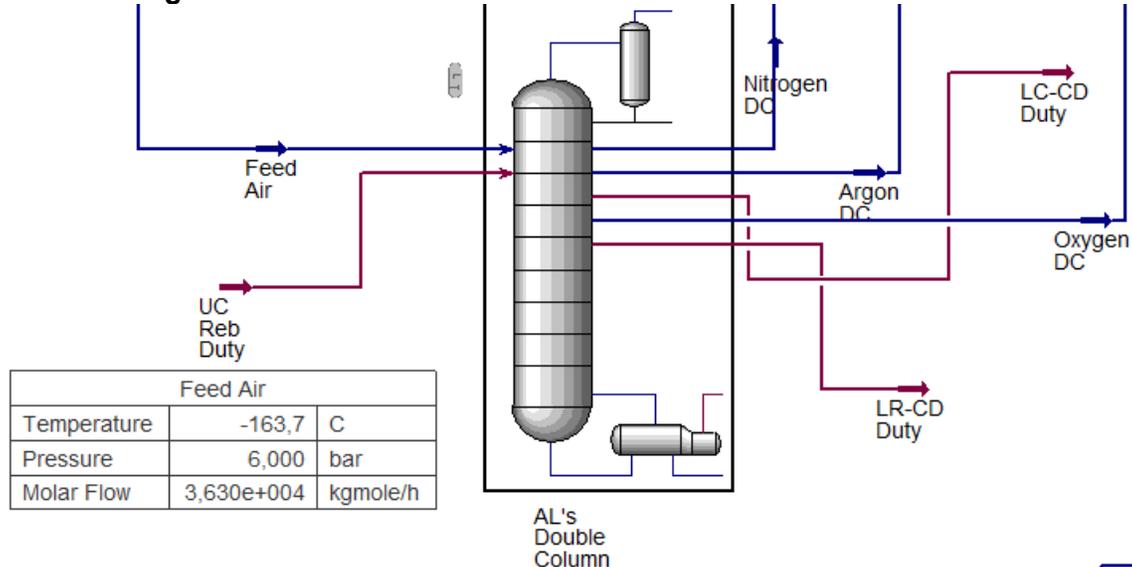
**Figura 98 Simulación Purificación del Aire – ASU**



Fuente: Aspen HYSYS v11

Dado que, como se vio en el análisis realizado previamente en base a las condiciones de diseño (ver Anexo D), el flujo de gas natural se encuentra ligado a las otras dos variables; brindando la posibilidad de escalar de manera muy sencilla el proceso (Figura 98).

**Figura 99 Simulación Columna Doble de Destilación – ASU**

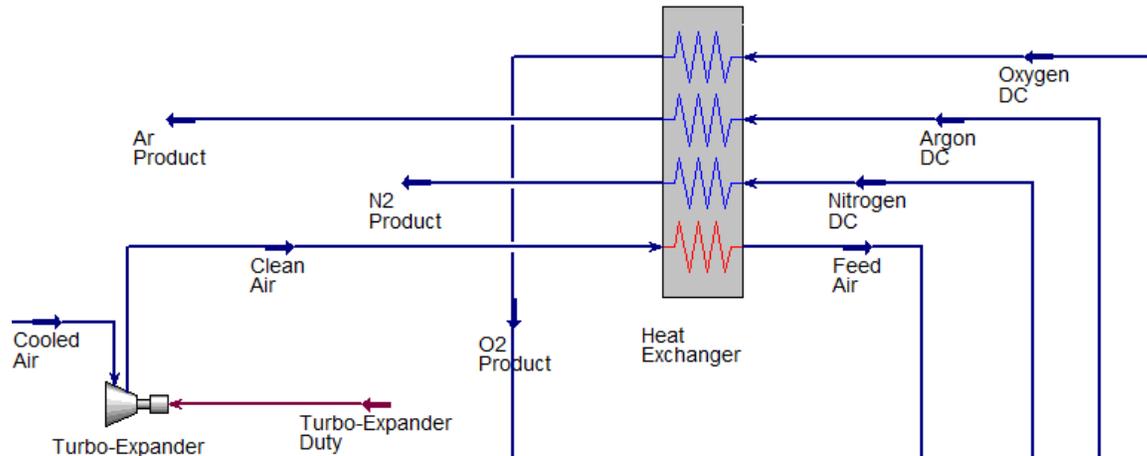


Fuente: Aspen HYSYS v11

Como se puede ver en la Figura 98, el aire es purificado y presurizado para posteriormente ingresar a un intercambiador de calor donde es enfriado hasta llegar a condiciones criogénicas. La corriente obtenida ingresa a la Columna Doble de Destilación donde se procede a la separación dando como resultado tres corrientes de materia y tres de energía (Figura 99).

Las tres corrientes de materia se dirigen a un intercambiador de calor (Figura 100).

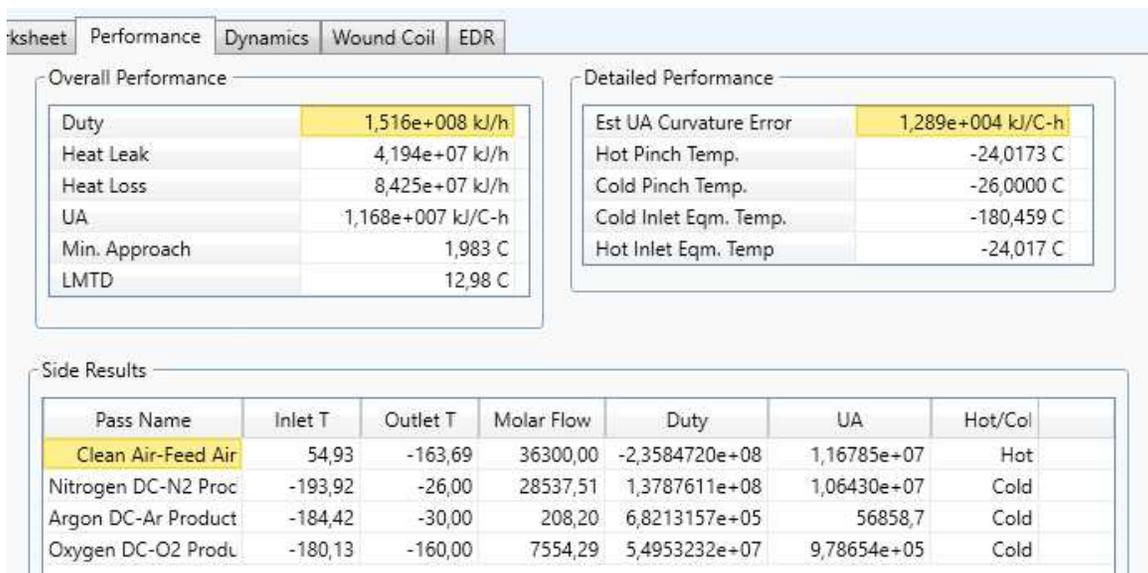
**Figura 100 Simulación Intercambiador de Calor Principal – ASU**



Fuente: Aspen HYSYS v11

En éste se produce un intercambio, de las corrientes con la del aire tratado previamente. Además el simulador permite darnos valores precisos del flujo de energía y de diseño del intercambiador de calor, como se puede ver en la siguiente figura:

**Figura 101 Resultados de Simulación – Intercambiador de Calor Principal**



Fuente: Aspen HYSYS v11

Una vez que dichas corrientes pasan por el intercambiador, cambian sus condiciones de temperatura y son distribuidas como productos; siendo la más importante el oxígeno que será utilizada para la Reformación Autotérmica (ATR). A continuación, se muestran los resultados de cada corriente producto:

**Tabla 120 Resultados Productos Simulación – Unidad de Separación de Aire**

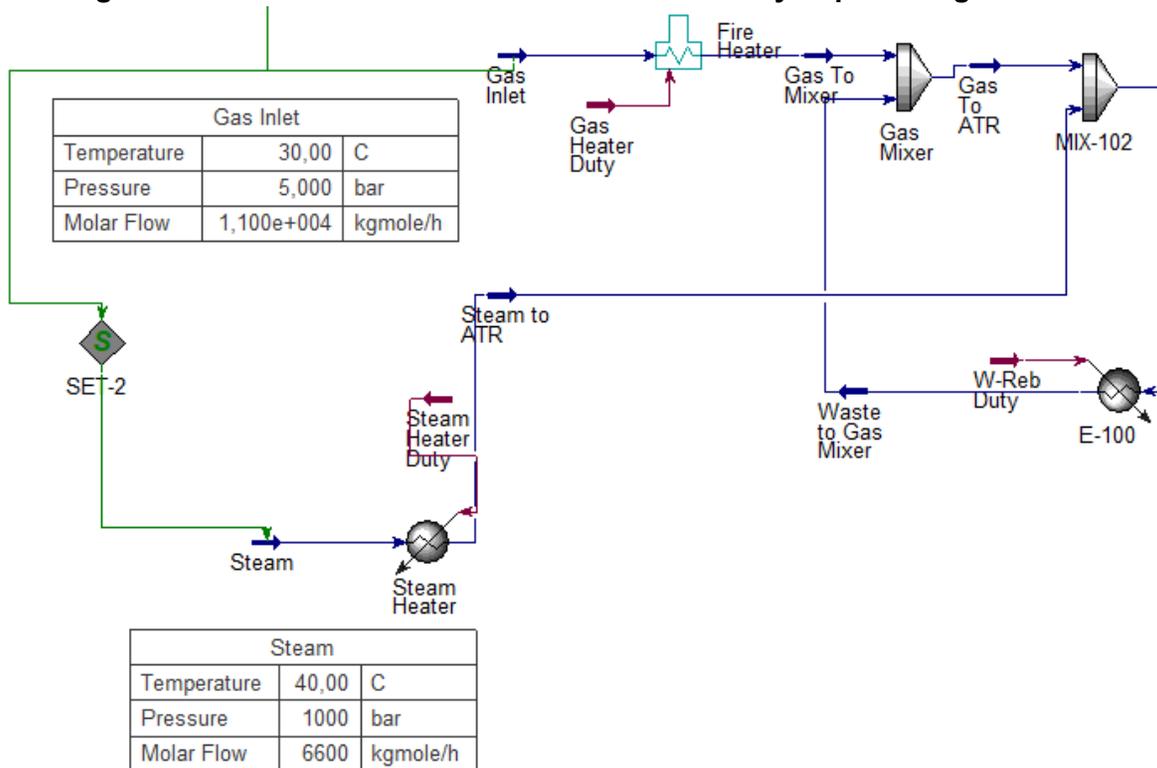
Componente	Oxígeno		Nitrógeno		Argón	
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
O <sub>2</sub>	7.512,74	0,9945	86,61	0,0030	2,87	0,0138
N <sub>2</sub>	0,00	0,0000	28.357,37	0,9937	0,19	0,0009
Ar	41,55	0,0055	94,53	0,0033	205,14	0,9853
<b>Total</b>	<b>7.554,29</b>	<b>1,0000</b>	<b>28.537,51</b>	<b>1,0000</b>	<b>208,20</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Obtenidos, Aspen HYSYS v11

## G2.Unidad de Obtención de Gas de Síntesis

El gas natural es introducido en función a los datos de cromatografía utilizados para el análisis, bajo las condiciones determinadas. Como se puede observar en la Figura 102:

**Figura 102 Simulación Mezclado de Gas Natural y Vapor de Agua – ASU**



Fuente: Aspen HYSYS v11

En una primera instancia, se mezclan el gas natural y la corriente de recirculación del gas que no reacciona; posteriormente se mezcla el gas natural con la corriente de vapor de agua previamente calentada.

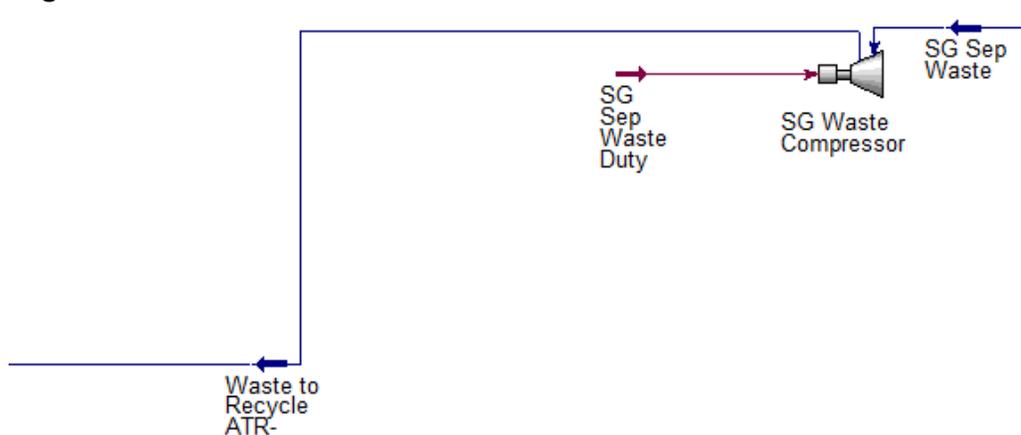
El gas natural es precalentado antes de mezclarse con el agua, el mezclador se encarga de mezclar flujos. Por otra parte, cabe recalcar que el paquete termodinámico utilizado en todo el proceso será el de Peng – Robinson debido a que es el más adecuado para operar hidrocarburos y productos derivados de estos.

El flujo de vapor de agua, se encuentra relacionada de manera directa mediante la función “SET”, la cual si es requerido modificar la cantidad de gas natural el simulador adecuará la cantidad requerida de agua en la alimentación. Algo similar sucede con la corriente de aire, debido a que también se utilizó función; todo esto con el fin de poder escalar la planta si fuese necesario o requerido.

La corriente de mezcla ingresa al Reactor ATR; para su simulación, tal y como se realizó en el análisis, se divide en dos secciones. La combinación de dos reactores brindaría un funcionamiento equivalente del reactor propuesto, para el primer reactor se considera la conversión como lo primordial. En el segundo, lo más importante es el equilibrio por lo que se selecciona un reactor de equilibrio o de tipo Gibbs para un resultado satisfactorio. Cabe recalcar que las consideraciones asumidas en cada reactor se encuentran basadas en características propias de cada zona y principalmente de las reacciones que ocurren en éstas (Figura 104).

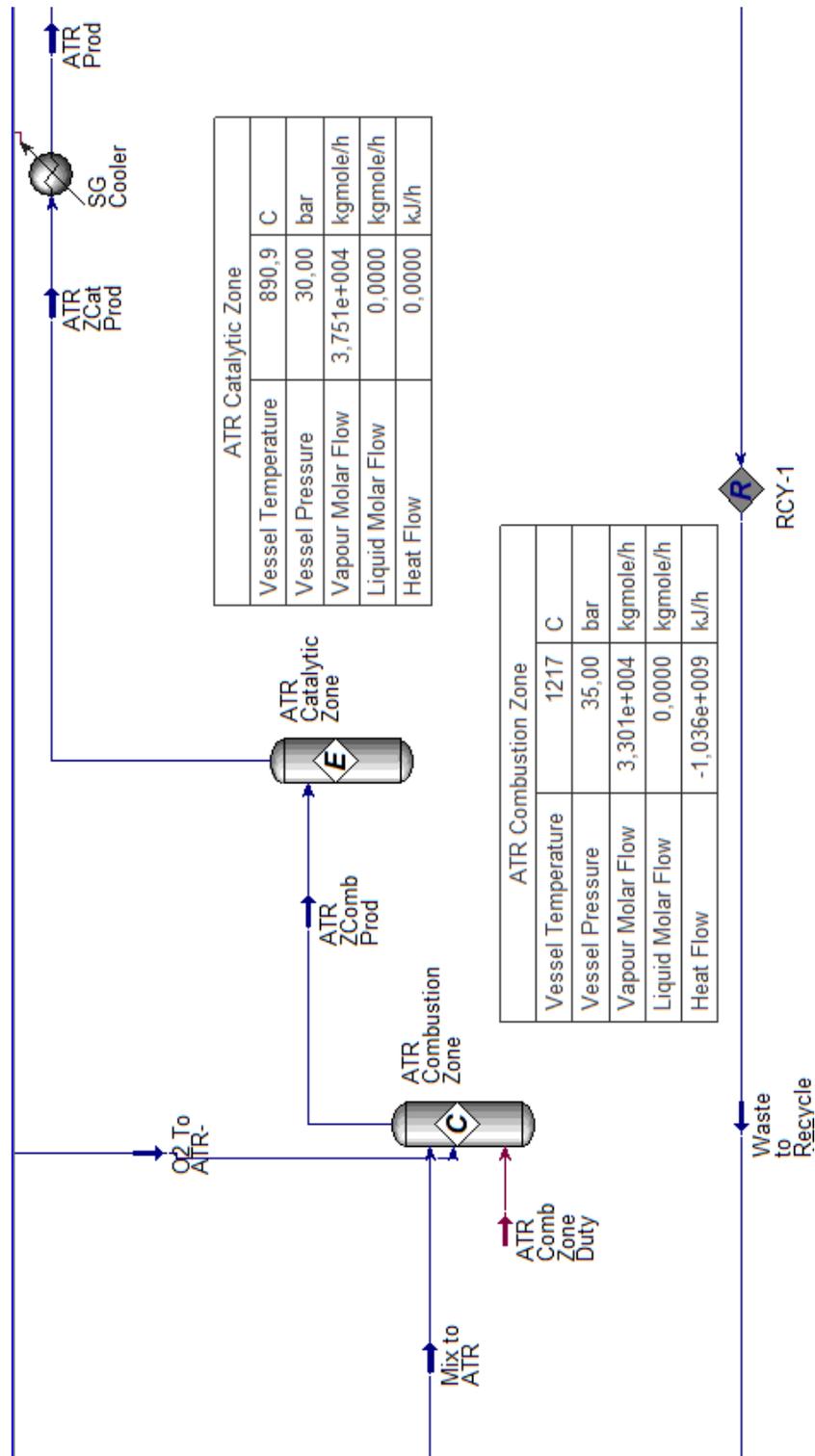
La corriente separada es dividida en dos, una que será la purga y otra nuevamente va al mezclador utilizando la función lógica “RECYCLE”, tal y como se puede observar en la Figura 103.

**Figura 103 Simulación Recirculación – Unidad Obtención de Gas de Síntesis**



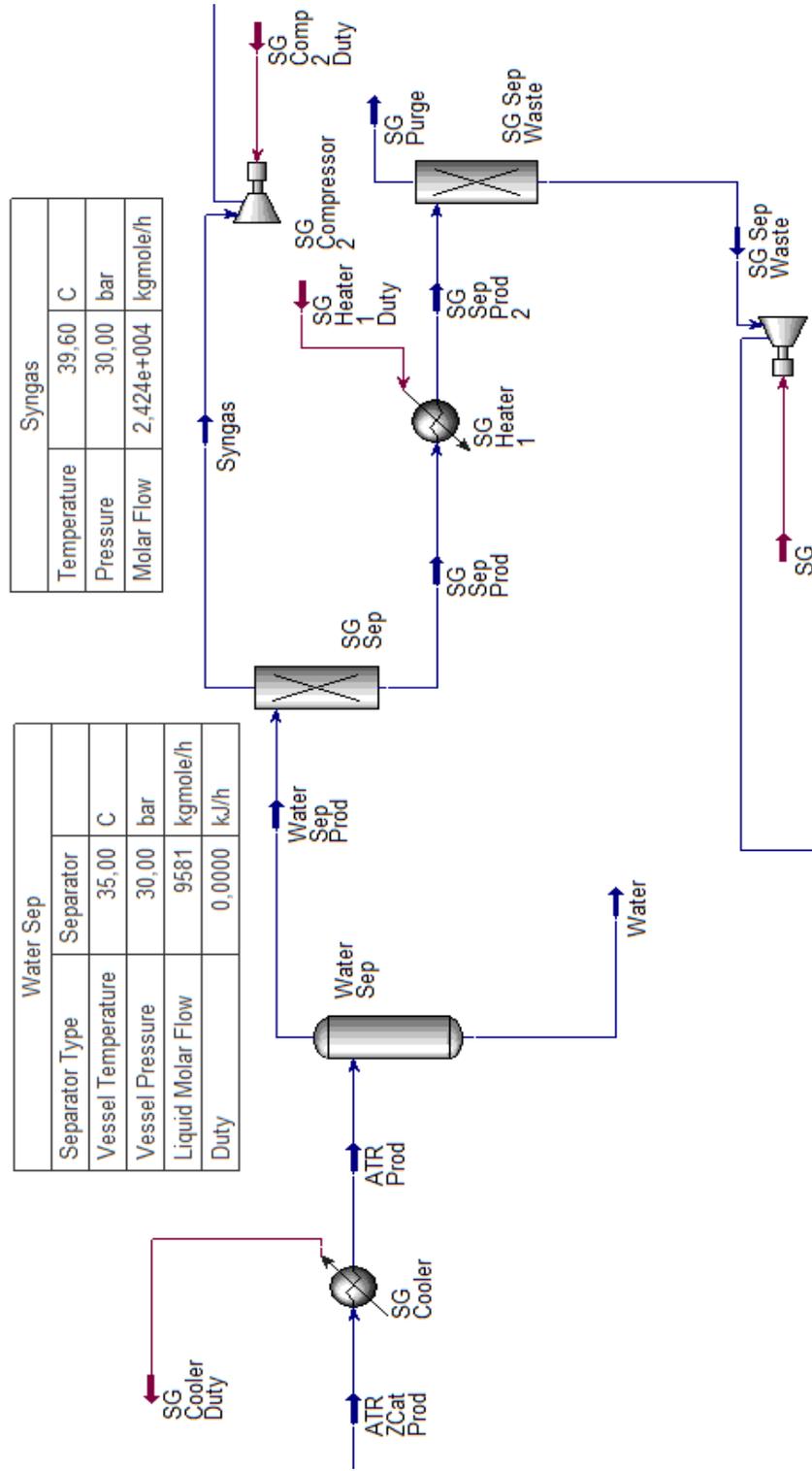
Fuente: Aspen HYSYS v11

Figura 104 Simulación Reactor ATR – Unidad Obtención de Gas de Síntesis



Fuente: Aspen HYSYS v11

Figura 105 Simulación Separación y Purga de Corrientes – Unidad Obtención de Gas de Síntesis



Fuente: Aspen HYSYS v11

El producto del Reactor ATR se enfría y se dirige a un separador encargado de eliminar el contenido de agua y luego a una columna de adsorción para purificar la corriente para que se tenga solo gas de síntesis en su mayoría (Figura 105).

### G3. Unidad de Síntesis de Metanol

El gas de síntesis obtenido en la unidad previa, tiene la siguiente composición:

**Tabla 121 Resultados Gas de Síntesis – Unidad de Obtención de Gas de Síntesis**

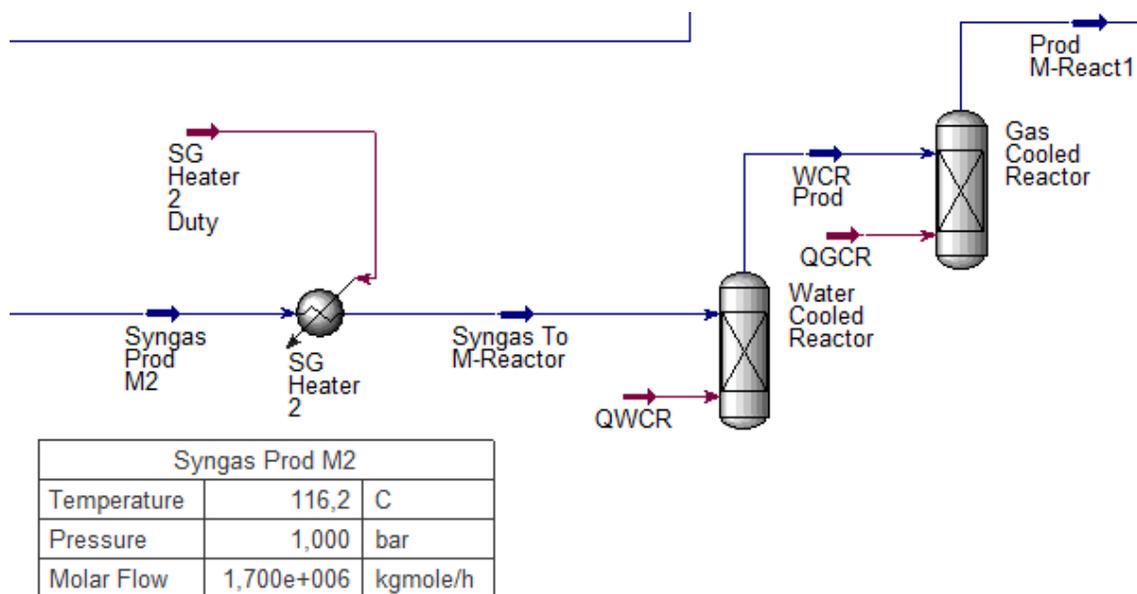
Comp.	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$
CO <sub>2</sub>	1.026,550	0,0424
CO	7.419,175	0,3086
H <sub>2</sub>	15.732,673	0,6491
<b>Total</b>	<b>24.238,398</b>	<b>1,0000</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

La corriente “Syngas” es acondicionada para la siguiente unidad, donde se requiere una mayor presión. Posteriormente se mezcla con la corriente de recirculación del proceso, como se puede ver en la Figura 107.

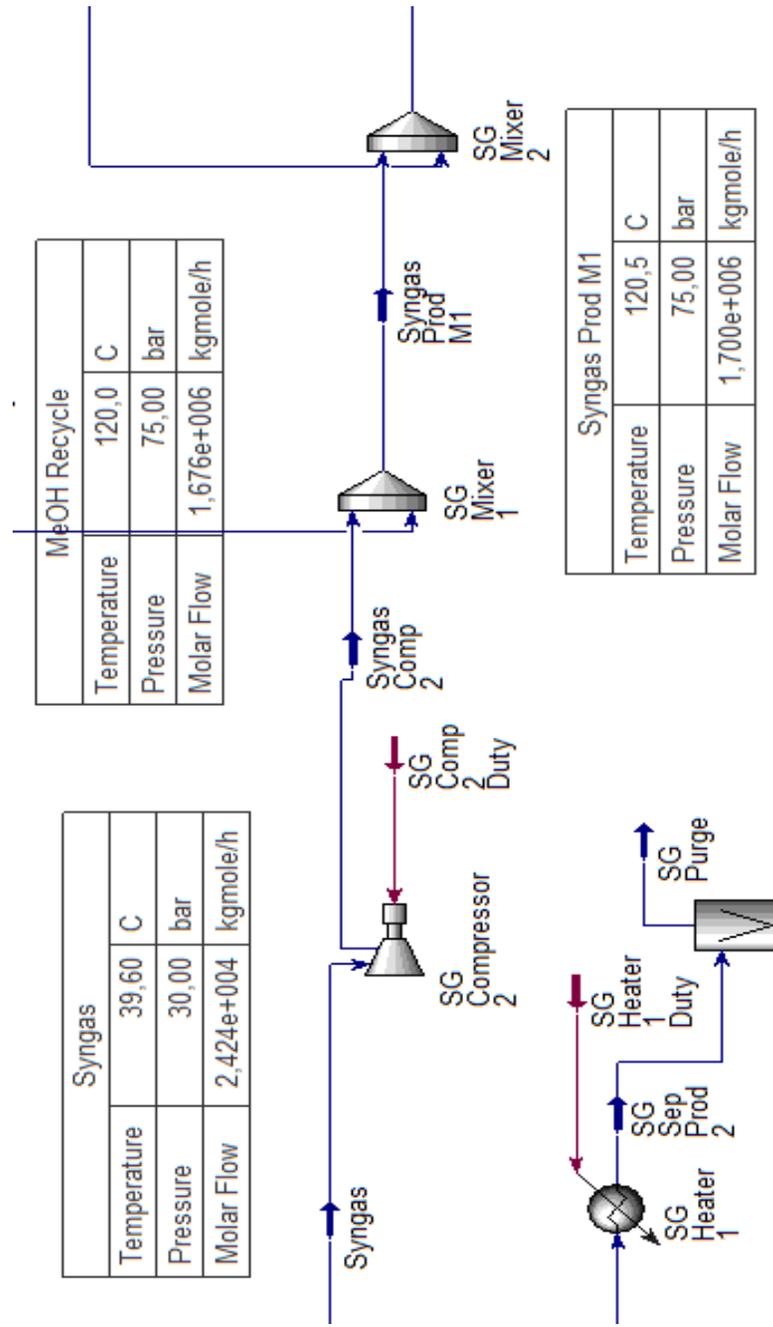
La corriente resultante de las dos unidades de mezclado ingresa al Sistema de Reactores (LCC); dicho sistema está representado por dos reactores de Gibbs colocados en serie, donde cada una de las corrientes de energía se encargan de quitar el calor de la reacción; cumpliendo con el objetivo de los refrigerantes propios de cada uno de éstos, como se ve en la siguiente figura:

**Figura 106 Simulación Sistema de Reactores (LCC) – Unidad Síntesis de Metanol**



Fuente: Aspen HYSYS v11

Figura 107 Simulación Mezcla de Corrientes de Al. – Unidad Síntesis de Metanol



Fuente: Aspen HYSYS v11



La corriente saliente del reactor GCR necesita enfriarse; por lo tanto, de la misma forma que en el análisis planteado previamente (ver Anexo F2), pasará por un enfriador. Luego la corriente enfriada pasa a un separador bifásico la cual dadas las condiciones es posible diseñarla ya sea en función a los cortes buscados, o de la fracción vaporizada presente (la variable que se obtiene en el método Rachford-Rise, brindando valores muy similares en ambos casos (Figura 108).

Se tienen dos corrientes resultantes, la de vapor irá a un separador de tipo “SPLITTER”, el cual es de mucha utilidad en este caso dado que tenemos un porcentaje de diseño de separación; por lo cual nos permite definir los cortes correspondientes de cada elemento de la corriente, todo lo descrito en este punto se encuentra representado por la Figura 108. Del separador se obtienen dos corrientes una que irá a la purga y recirculación (“Prod to P/R”) y la otra a la Sección de Destilación, siendo los resultados obtenidos los siguientes (Figura 109):

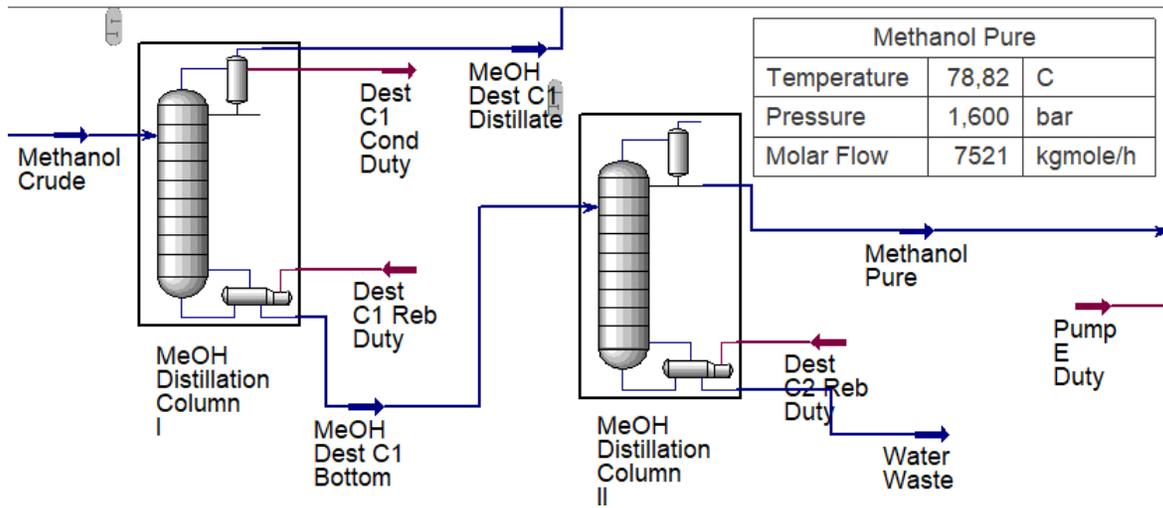
**Figura 109 Resultados de Simulación – Separador Bifásico Metanol**

	Prod M-React2	Methanol Crude	Prod to P/R
Methane	0,3477	0,0068	0,3494
H2O	0,0007	0,1086	0,0002
CO	0,0207	0,0001	0,0209
Hydrogen	0,6120	0,0019	0,6151
CO2	0,0026	0,0004	0,0026
Oxygen	0,0000	0,0000	0,0000
Ethane	0,0001	0,0000	0,0001
Propane	0,0000	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000	0,0000
n-Pentane	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butane	0,0000	0,0000	0,0000
i-Pentane	0,0000	0,0000	0,0000
n-Hexane	0,0000	0,0000	0,0000
n-Heptane	0,0000	0,0000	0,0000
Argon	0,0000	0,0000	0,0000
Methanol	0,0162	0,8822	0,0118
diM-Ether	0,0000	0,0000	0,0000

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

La corriente de Metanol Crudo obtenida pasa a un sistema de columnas de destilación, donde operan a alta y baja presión respectivamente. Para la determinación de sus propiedades de diseño se utilizó Aspen PLUS, como se puede observar en la Figura 110, el principal producto a obtener es la corriente de Metanol Puro.

**Figura 110 Simulación Columnas de Destilación – Separador Bifásico Metanol**



Fuente: Aspen HYSYS v11

#### G4. Comparación de Resultados

##### a) Unidad de Separación de Aire

##### Doble Columna de Destilación

Como se puede observar en la Tabla 122, el porcentaje de variación entre uno y otro método es muy pequeño, menos del 2%. Verificando de esta forma el análisis considerado y las respectivas consideraciones en el trayecto.

Además, la pureza de la corriente es mayor en el análisis debido a que la simulación utiliza métodos numéricos y derivadas parciales; por lo que sus cálculos son más apegados a la realidad principalmente en el funcionamiento de la Doble Columna de Destilación. Dado que es el equipo principal de la unidad porque separa las corrientes producto utilizadas del aire.

**Tabla 122 Tabla Comparativa Corriente de Oxígeno – Doble Columna de Destilación**

Componente	Simulación		Análisis		% de variación
	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	$\dot{n}_i \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$x_i$	
O <sub>2</sub>	7.512,74	0,9945	7.426,82	0,9970	1,144
N <sub>2</sub>	0,00	0,0000	21,13	0,0028	–
Ar	41,55	0,0055	1,21	0,0002	–
<b>Total</b>	<b>7.554,29</b>	<b>1,0000</b>	<b>7.449,16</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,392</b>

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

### Intercambiador de Calor Principal

Uno de los factores más importantes en un intercambiador de calor es la cantidad de calor perdido en el intercambio de las diferentes corrientes tanto calientes como frías. El simulador como tal nos brinda dos valores, uno aplicado al calor perdido en función a las corrientes propiamente; el otro es referente al calor perdido en todo el dispositivo. En este caso tomaremos el primer valor, debido a que planteamos el análisis en función a la termodinámica propia de los compuestos de las corrientes correspondientes, tal y como se puede ver en la siguiente tabla:

**Tabla 123 Tabla Comparativa Calor Perdido – Intercambiador de Calor Principal**

Variable	Simulación	Análisis	% de variación
$Q_{perdido} \left[ \frac{kJ}{h} \right]$	3,976x10 <sup>7</sup>	4,194x10 <sup>7</sup>	5,196

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

La variación entre ambos valores es de menos del 6%, lo cual es un porcentaje bastante bajo. Sin embargo, si se toma el segundo valor (Figura 101) el porcentaje es mayor debido a que se consideran más variables en el estudio.

### b) Unidad de Obtención de Gas de Síntesis

#### Reactor ATR

Como el reformado autotérmico es un proceso compuesto, al igual que en análisis previo, se consideró dos reactores diferentes para representar cada una de las zonas por las cuales está conformado.

Para la Zona de Combustión, se utilizó un “CONVERSIÓN REACTOR” también denominado como “Reactor Estequiométrico” debido a que las reacciones implicadas eran de naturaleza irreversible, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 124 Tabla Comparativa, Zona de Combustión – Reactor ATR**

Estudio	Balance de Materia		Calor Ganado [kW]
	$\xi_1 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$\xi_2 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	
Simulación	5.009,00	2.504,00	- 335.168,000
Análisis	4.882,90	2.441,45	- 287.740,272
<b>% de variación</b>	2,517	2,498	14,150

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Existe una mayor energía liberada debido a que el simulador como tal considera aspectos concernientes a la combustión que por la complejidad que implica no se tomaron en cuenta. Sin embargo, la variación sigue siendo baja (Tabla 124).

Para la Zona Catalítica, se vio que era probable utilizar tanto el modelo “EQUILIBRIUM REACTOR” como “GIBBS REACTOR”, debido a que ambos consideran fundamental el equilibrio para su correcto funcionamiento. La siguiente tabla compara los resultados obtenidos:

**Tabla 125 Tabla Comparativa, Zona Catalítica – Reactor ATR**

Estudio	Balance de Materia				Calor Ganado [kW]
	$\xi_1 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$K_{eq(SMR)}$	$\xi_2 \left[ \frac{kmol}{h} \right]$	$K_{eq(WGS)}$	
Simulación	2.254,00	8.887,164	- 217,10	0,526	108.884,000
Análisis	2.269,57	12.201,136	- 626,87	0,375	61.840,312
<b>% de variación</b>	0,69	37,289	34,63	28,707	43,21

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como se puede ver en la Tabla 125, existe una marcada diferencia en el grado de avance de la reacción WGS esto se debe a que las condiciones de diseño pueden ser en algunos casos valores de frontera (máximos y mínimos). Sin embargo, el sentido es el mismo por lo que se verifica la fiabilidad del análisis.

En función a las constantes de equilibrio también existe una diferencia notoria lo cual indica principalmente que los componentes del reactor alcanzan el equilibrio en diferentes condiciones. Utilizando métodos numéricos con el valor de la constante de equilibrio, es posible obtener la temperatura a la cual el sistema alcanza el equilibrio para ambas reacciones; siendo 995,776 y 939,646°C para la reacción SMR y WGS respectivamente. Como se vio en el análisis de equilibrio de la zona en cuestión (ver Anexo E2), el equilibrio se alcanzaba cerca a los 1015°C tomando un factor cercano a los 50°C en lo que se lleva a cabo el enfriamiento, teniendo en ambos casos valores muy próximos. Sin embargo, en la reacción WGS el equilibrio asumido es mucho más preciso debido a que ambas temperaturas se encuentran muy próximas entre sí.

Dados los flujos de energía podemos concluir que se libera y se cede calor en cada una de las zonas; lo cual es fácilmente verificable con el signo obtenido, aplicando el mismo principio es posible verificar la termoneutralidad del reactor:

**Tabla 126 Tabla Comparativa, Termoneutralidad – Reactor ATR**

<b>Estudio</b>	$Q_{Total(ZComb)}[kW]$	$Q_{Total(ZCat)}[kW]$	$Q_{perdido}[kW]$
Simulación	- 335.168,000	108.884,000	- 226.284,000
Análisis	- 287.740,272	61.840,312	- 225.899,960

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como se puede ver en la Tabla 126, la variación entre los valores obtenidos es muy pequeña, llegando a ser menor al 0,5%.

### c) Unidad de Síntesis de Metanol

Como se indicó anteriormente, en esta unidad la recirculación es muy importante debido a que sin ésta el porcentaje de conversión de gas de síntesis a metanol sería sumamente bajo, es por eso que se tiene la siguiente tabla:

**Tabla 127 Tabla Comparativa, Relación de Recirculación – Síntesis de Metanol**

<b>Estudio</b>	<b>R</b>
Simulación	6,9142
Análisis	1,3921

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como se puede observar en la Tabla 127, el valor de *R* en la simulación es mayor, esto se debe principalmente al hecho que la función “RECYCLE”, itera el proceso para encontrar equivalencias.

### Sistema de Reactores (LCC)

Al ser un sistema mucho más complejo, no solo por la configuración de los dispositivos sino por las reacciones asumidas; se considerará un reactor del tipo “GIBBS REACTOR” para su correspondiente aplicación aunado a un “PLUG REACTOR” para coadyuvar en la cinética con el uso de Aspen PLUS también.

Este modelo específico obtiene los datos mediante un proceso denominado “Minimización de la Energía Libre de Gibbs”, dado que todos los sistemas químicos tienden, de manera natural, ir a estados con un valor mínimo de energía libre de Gibbs, ya que menor energía libre significa una menor probabilidad de impulsar una reacción, por lo tanto, el sistema será más estable. Es por esta razón que, al tratar de alcanzar un estado de energía mínima, el sistema químico se acerca al equilibrio.

**Tabla 128 Tabla Comparativa, Relación de Recirculación – Síntesis de Metanol**

Estudio	$S_{LCC}$ [%]	$\eta_{LCC}$ [%]
Simulación	100,00	46,98
Análisis	99,80	84,55

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Como se puede observar en la Tabla 128, los porcentajes de la selectividad ( $S$ ) de los óxidos de carbono en función al metanol producido es elevado siendo, como se esperaba, un proceso altamente selectivo. Sin embargo, en el caso de la eficiencia al ser un reactor de Gibbs el utilizado queda mermado su rendimiento por la inclusión de reacciones indeseadas que generaron en la corriente de producto la presencia de metano, tal y como se ve en la Figura 104.

**Tabla 129 Formación de metanol en la Síntesis de Metanol**

Reactivo	Reacción
Monóxido de Carbono	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Obteniendo del Sistema de Reactores, un flujo de metano calculado por el simulador de aproximadamente:

$$\dot{m}_{\text{CH}_4} = 585.988,68 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$$

Dicha cantidad retornará para mezclarse con la corriente de alimentación al Reactor ATR, como se ve en la Figura 107. Por lo cual la unidad se encuentra optimizada, obteniendo la mayor cantidad de producto (gas de síntesis) posible en el Reactor ATR en sus diferentes zonas.

### Columna de Destilación I

En el caso de la primera columna, se utilizaron para su diseño y posterior simulación, una “DISTILLATION COLUMN” en Aspen HYSYS y una “SHORTCUT COLUMN” en Aspen PLUS, observándose la comparación de los resultados en la Tabla 130.

**Tabla 130 Tabla Comparativa, Columna de Destilación I – Síntesis de Metanol**

Estudio	$S_m$ [etapas]	$S$ [etapas]	$N_R$ [etapa]	$T_{COND}$ [°C]	$T_{REB}$ [°C]
Simulación	3	12	4	8,46	77,77
Análisis	4	10	4	3,85	75,65

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

Para los valores que se miden en platos o etapas se redondea a valores enteros porque es la forma más lógica de representarlos. Viendo una variación leve con respecto a los obtenidos en el análisis, validando las consideraciones realizadas.

### **Columna de Destilación II**

Tal y como se indicó en la columna previa, haremos uso de las herramientas indicadas, teniendo los resultados mostrados en la Tabla 131.

**Tabla 131 Tabla Comparativa, Columna de Destilación II – Síntesis de Metanol**

<b>Estudio</b>	$S_m$ [etapas]	$S$ [etapas]	$N_R$ [etapa]	$T_{COND}$ [°C]	$T_{REB}$ [°C]
Simulación	11	16	4	78,95	120,1
Análisis	10	17	5	78,89	118,4

Fuente: Elaboración con Base en Datos Calculados, Aspen HYSYS v11

## Anexo H

### Código PYTHON

Para la realización de cada uno de los gráficos se utilizó el lenguaje de programación **PYTHON**, en función al **IDE Spyder v3.0** para la codificación. Para la maquetación de todo como tal se hizo uso de **JUPYTER Notebook**. Cuya utilidad para presentar reportes de ciencias e ingeniería es notable en la actualidad.

### Gráfico de Equilibrio Químico en la Zona de Combustión - Reactor ATR

De los cálculos realizados pudimos obtener una relación de la **CONSTANTE DE EQUILIBRIO** para dicha sección del reactor ATR, siendo ésta:

$$K_{eq} = e^{6,40227 \times 10^{-11} t^3 + 8,5455 \times 10^{-8} t^2 - 3,6069 \times 10^{-3} t + \frac{5941,02474}{t} + 6,4051 \log(t) - 20,6760}$$

Posteriormente definimos el intervalo para el cual será evaluado el gráfico, en este caso como la reacción será llevada a cabo a 1200°C (1473,15 K); se tomará el siguiente intervalo de temperatura:

$$t = \text{Temperatura} = 700 - 1500 K$$

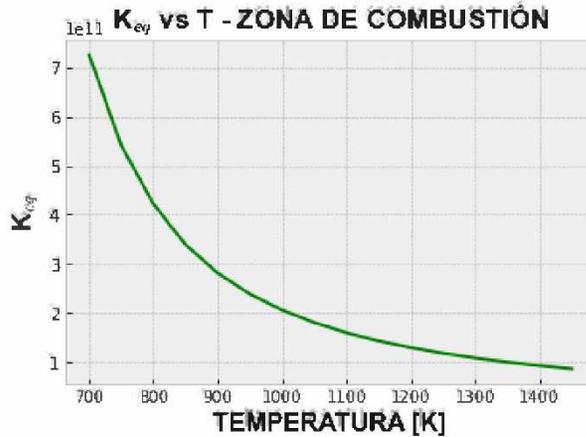
De donde se tiene el siguiente código:

```
In [1]: import matplotlib.pyplot as plt
import math
import cmath
import scipy.integrate as integrate
import numpy as np
from matplotlib.pyplot import figure
from matplotlib.pyplot import rc
t = np.arange(700,1500,50)
def k(t):
    return math.exp((6.40227e-11*t**3)+(8.5455e-8*t**2)-(3.6069e-3*t)+(5941.02474/t)+(6
k2 = np.vectorize(k)
plt.style.use('bmh')
plt.title("K_{eq}$ vs T - ZONA DE COMBUSTIÓN", fontsize= "17", fontname="Arial", fontwe
plt.ylabel("K_{eq}$", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("TEMPERATURA [K]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt=773
p1k= k2(773)
plt.plot(t,k2(t),"g")
from IPython.core.display import HTML
HTML("""
<style>
.output_png {
display: table-cell;
text-align: center;
vertical-align: middle;
}

```

```
</style>
"""
```

Out[1]:



## Gráfico de Cinética Química en la Zona de Combustión - Reactor ATR

Con los datos obtenidos con el Balance de Materia es posible obtener los valores de frontera de concentración para los principales reactivos en la Zona de Combustión, los cuales son el **METANO** y el **OXÍGENO**. Las condiciones de entrada y salida serán:

$$\text{Entrada} \implies C_{CH_4} = 0,2856[M]; C_{O_2} = 0,2172[M]$$

$$\text{Salida} \implies C_{CH_4} = 0[M]; C_{O_2} = 0[M]$$

Posteriormente definimos el intervalo de tiempo para el cual será evaluado el gráfico, en este caso tomaremos un valor que irá desde 0 llegando a 4,8 seg dado a que la reacción es sumamente rápida.

Finalmente utilizando el concepto planteado de cinética tenemos:

$$v_{reacción} = k \frac{dC_i}{dt}$$

El valor de  $k$ , representa a una constante determinada la cual será diferente según el reactivo asumido; entonces se tiene el siguiente código:

```
In [2]: import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
import matplotlib.patches as mpatches
import matplotlib.pyplot as plt
import math

def rxn(Z,t):
    k1 = 2.8
```

localhost:8888/nbconvert/html/Reporte\_Tesis.ipynb?download=false

2/13

```

k2 = 1.5

r1 = k1 * Z[0]*Z[1]
r2 = k2 * Z[1]*Z[2]

dAdt = -r1 - r2
dBdt = -r1 - r2
dCdt = r1 - r2
dDdt = 1.5*r2
return [dAdt, dBdt, dCdt, dDdt]

t = np.arange(0, 4.81,0.2)
Z0 = [0.2955,0.2247,0,0]
Conc = odeint(rxn,Z0,t)

cA = Conc[:,0]
cB = Conc[:,1]
cC = Conc[:,2]
cD = Conc[:,3]

ax = plt.axes()
ax.set_xlim([0,4.81])
ax.set_ylim([0,0.31])

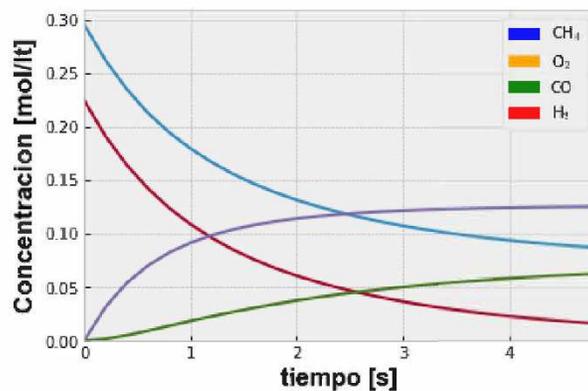
met = mpatches.Patch(color='blue', label='CH$_4$')
ox = mpatches.Patch(color='orange', label='O$_2$')
monox = mpatches.Patch(color='green', label='CO')
hid = mpatches.Patch(color='red', label='H$_2$')

plt.style.use('bmh')
plt.plot(t, cA, label=r'')
plt.plot(t, cB)
plt.plot(t, cC)
plt.plot(t, cD)

plt.ylabel("Concentracion [mol/lit]", fontsize="17", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("tiempo [s]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.legend(handles=[met,ox,monox,hyd])

```

Out[2]: <matplotlib.legend.Legend at 0x207f1cc7340>



Como se observa, en la figura la reacción efectivamente se da de manera violenta, alcanzando el equilibrio aparente pasando el tiempo determinado

## Gráfico de Cinética Química en la Zona Catalítica - Reactor ATR

Dadas las características de la zona analizada, es posible asumir que se trata de un reactor de **LECHO FIJO CATALÍTICO**; dado que cumple con el funcionamiento del mismo.

En función a las expresiones cinéticas halladas para cada elemento en la corriente de alimentación tenemos las siguientes Ecuaciones Diferenciales Ordinarias:

$$r_{CH_4} = \frac{dn_{metano}}{dW_{cat}} = -r_{SMR}$$
$$r_{H_2O} = \frac{dn_{agua}}{dW_{cat}} = -(r_{SMR} + r_{WGS})$$
$$r_{CO} = \frac{dn_{monoxido}}{dW_{cat}} = r_{SMR} - r_{WGS}$$
$$r_{H_2} = \frac{dn_{hidrogeno}}{dW_{cat}} = 3r_{SMR} + r_{WGS}$$
$$r_{CO_2} = \frac{dn_{dioxido}}{dW_{cat}} = r_{WGS}$$

Cabe recalcar que la variable  $W_{cat}$  está muy relacionada con la distancia recorrida debido a que es la cantidad de catalizador necesario en el transcurso del lecho por lo cual también es posible representar en función a la distancia o longitud del reactor. En este caso tomaremos un valor de **750 kg<sub>f</sub>** para  $W_{cat}$  como valor máximo siendo 0 el valor mínimo, debido a que todavía no habría ingresado al lecho.

Finalmente tenemos el siguiente código:

```
In [3]: import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as mpatches
import numpy as np
workbook1="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\ATR\Code Python\zcatcinetica.x
workbook2="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\ATR\Code Python\ejeleq.xlsx"

df= pd.read_excel(workbook1)
deq= pd.read_excel(workbook2)

x = df[["long m"]]
y1 = df[["Xch4"]]
y2 = df[["Xh2o"]]
y3 = df[["Xco"]]
y4 = df[["Xh2"]]
y5 = df[["Xco2"]]

t = deq[["t"]]
leq = deq[["leq"]]

ax = plt.axes()
ax.set_xlim(0,20)
```

localhost:8888/nbconvert/html/Reporte\_Tesis.ipynb?download=false

4/13

```

ax.set_xticklabels([])

met = mpatches.Patch(color='r', label='CH$_4$')
water = mpatches.Patch(color='g', label='H$_2$O')
monox = mpatches.Patch(color='y', label='CO')
hid= mpatches.Patch(color='b', label='H$_2$')
diox = mpatches.Patch(color='c', label='CO$_2$')

plt.style.use('bmh')
plt.title("Fracción Molar vs Peso Catalizador ", fontsize= "17",fontname="Arial", fontw
plt.ylabel("Fracción Molar [x]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("Peso Catalizador [kg]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.tight_layout()

plt.plot(x,y1,"r", label='CH$_4$')
plt.plot(x,y2,"g", label='H$_2$O')
plt.plot(x,y3,"y", label='CO')
plt.plot(x,y4,"b", label='H$_2$')
plt.plot(x,y5,"c", label='CO$_2$')
plt.plot(t, leq,'--', color='black')

plt.text(8.0, 0.10, "EQUILIBRIO", fontsize=18, fontname="Arial")
plt.legend(bbox_to_anchor=(1.01, 1.04),fontsize=14, loc='upper left')

```

Out[3]: <matplotlib.legend.Legend at 0x19d1215a970>



## Gráfico de Cinética Química en el Reactor GCR - Sistema de Reactores LCC

En la Unidad de Producción de Metanol, se tiene un Sistema de Reactores formado por dos reactores conectados de tipo "Quench", en este caso el Reactor GCR (Gas Cooled Reactor) es enfriado por el mismo gas que ingresa al sistema.

Dado que el reactor analizado es de **LECHO FIJO**, sabiendo la cinética podemos plantear las siguientes ecuaciones:

$$r_{CO} = \frac{dn_{monoxido}}{dW_{cat}} = r_{CO \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS}$$

$$r_{H_2} = \frac{dn_{hidrogeno}}{dW_{cat}} = -(2r_{CO \rightarrow CH_3OH} + 3r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS})$$

$$r_{CO_2} = \frac{dn_{dioxido}}{dW_{cat}} = -(r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS})$$

$$r_{H_2O} = \frac{dn_{agua}}{dW_{cat}} = r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS}$$

$$r_{CH_3OH} = \frac{dn_{metanol}}{dW_{cat}} = r_{CO \rightarrow CH_3OH} + r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH}$$

Como se indicó previamente es posible relacionar la variable  $W_{cat}$  con la distancia recorrida. Es usual expresar la distancia en **TANTO POR UNO** por lo que los límites serán establecidos irán de **0 a 1**. El valor 0 representa la entrada al reactor y el 1 la salida; cuando el flujo ya recorrió toda la longitud del reactor en cuestión.

Finalmente tenemos el siguiente código:

In [13]:

```
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as mpatches
import numpy as np
workbook1="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\MeOH\Code Python\meohcineticaG

df= pd.read_excel(workbook1)

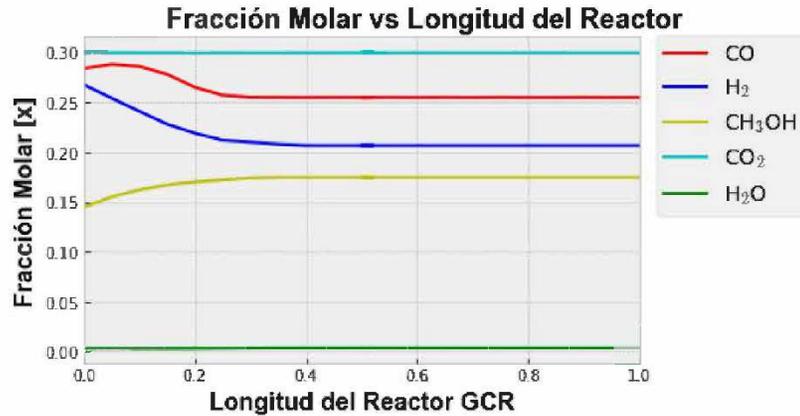
x = df[["long f"]]
y1 = df[["Yco"]]
y2 = df[["Yh2"]]
y3 = df[["Ych3oh"]]
y4 = df[["Yco2"]]
y5 = df[["Yh2o"]]

ax = plt.axes()
ax.set_xlim(0,1)

monox = mpatches.Patch(color='r', label='CO')
hid = mpatches.Patch(color='b', label='H$_2$')
meoh = mpatches.Patch(color='y', label='CH$_3$OH')
diox = mpatches.Patch(color='c', label='CO$_2$')
water = mpatches.Patch(color='g', label='H$_2$O')

plt.style.use('bmh')
plt.title("Fracción Molar vs Longitud del Reactor ", fontsize= "18",fontname="Arial", f
plt.ylabel("Fracción Molar [x]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("Longitud del Reactor GCR", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bol
plt.tight_layout()
plt.plot(x,y1,"r", label='CO')
plt.plot(x,y2,"b", label='H$_2$')
plt.plot(x,y3,"y", label='CH$_3$OH')
plt.plot(x,y4,"c", label='CO$_2$')
plt.plot(x,y5,"g", label='H$_2$O')
plt.legend(bbox_to_anchor=(1.01, 1.04),fontsize=14, loc='upper left')
```

Out[13]: <matplotlib.legend.Legend at 0x19d10e14850>



## Gráfico de Cinética Química en el Reactor WCR - Sistema de Reactores LCC

En la Unidad de Producción de Metanol, se tiene un Sistema de Reactores formado por dos reactores conectados de tipo "Quench", en este caso el Reactor WCR (Water Cooled Reactor) es enfriado por una corriente de agua que ingresa al reactor para controlar las reacciones que suceden dentro.

Dado que el reactor analizado es de **LECHO FIJO**, sabiendo la cinética podemos plantear las siguientes ecuaciones:

$$r_{CO} = \frac{dn_{monoxido}}{dW_{cat}} = r_{CO \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS}$$
$$r_{H_2} = \frac{dn_{hidrogeno}}{dW_{cat}} = -(2r_{CO \rightarrow CH_3OH} + 3r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS})$$
$$r_{CO_2} = \frac{dn_{dioxido}}{dW_{cat}} = -(r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS})$$
$$r_{H_2O} = \frac{dn_{agua}}{dW_{cat}} = r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH} + r_{RWGS}$$
$$r_{CH_3OH} = \frac{dn_{metanol}}{dW_{cat}} = r_{CO \rightarrow CH_3OH} + r_{CO_2 \rightarrow CH_3OH}$$

Como se indicó previamente es posible relacionar la variable  $W_{cat}$  con la distancia recorrida. Es usual expresar la distancia en **TANTO POR UNO** por lo que los límites serán establecidos irán de **0 a 1**. El valor 0 representa la entrada al reactor y el 1 la salida; cuando el flujo ya recorrió toda la longitud del reactor en cuestión, como se tienen los diámetros es evidente que existirá variación dadas las diferentes dimensiones de ambos reactores del sistema.

Finalmente tenemos el siguiente código:

localhost:8888/nbconvert/html/Reporte Tesis.ipynb?download=false

7/13

```

In [5]: import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as mpatches
import numpy as np
workbook1="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\MeOH\Code Python\meohcinetical

df= pd.read_excel(workbook1)

x = df[["long f"]]
y1 = df[["Yco"]]
y2 = df[["Yh2"]]
y3 = df[["Ych3oh"]]
y4 = df[["Yco2"]]
y5 = df[["Yh2o"]]

ax = plt.axes()
ax.set_xlim(0,1)

monox = mpatches.Patch(color='r', label='CO')
hid = mpatches.Patch(color='b', label='H$_2$')
meoh = mpatches.Patch(color='y', label='CH$_3$OH')
diox = mpatches.Patch(color='c', label='CO$_2$')
water = mpatches.Patch(color='g', label='H$_2$O')

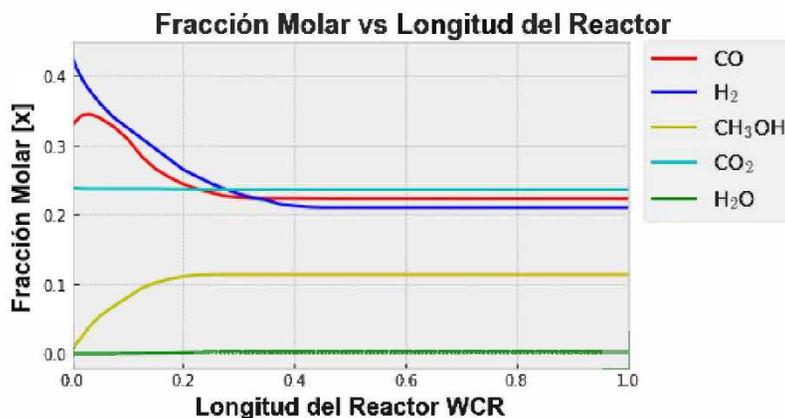
plt.style.use('bmh')
plt.title("Fracción Molar vs Longitud del Reactor ", fontsize= "18",fontname="Arial", f
plt.ylabel("Fracción Molar [x]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("Longitud del Reactor WCR", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bol

plt.tight_layout()

plt.plot(x,y1,"r", label='CO')
plt.plot(x,y2,"b", label='H$_2$')
plt.plot(x,y3,"y", label='CH$_3$OH')
plt.plot(x,y4,"c", label='CO$_2$')
plt.plot(x,y5,"g", label='H$_2$O')
plt.legend(bbox_to_anchor=(1.01, 1.04),fontsize=14, loc='upper left')

```

Out[5]: <matplotlib.legend.Legend at 0x19d1215a940>



## Gráfico de Velocidad de Reacción de Metanol vs WHSV - Sistema de Reactores LCC

Dado que se tiene un Sistema de Reactores, es posible ver el comportamiento del Metanol con respecto a la variable WHSV (Velocidad Espacial en función al Peso del Catalizador). Con las expresiones para la cinética en la reacción planteadas para los gráficos previos, es posible plantear el siguiente código:

```
In [15]: import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as mpatches
import numpy as np
workbook1="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\MeOH\Code Python\meohcinecas

df= pd.read_excel(workbook1)

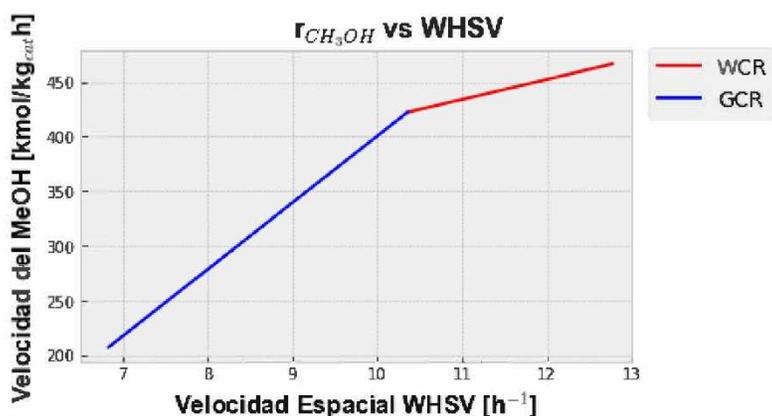
x = df[["SV"]]
y1 = df[["rch3oh"]]
y2 = df[["rch3oh1"]]

ax = plt.axes()
ax.set_xlim(6.5,13)

plt.style.use('bmh')
plt.title(" r$_{CH_3OH}$ vs WHSV ", fontsize= "18",fontname="Arial", fontweight="bold",
plt.ylabel("Velocidad del MeOH [kmol/kg$_{cat}$h]", fontsize="16", fontname="Arial", fo
plt.xlabel("Velocidad Espacial WHSV [h$^{-1}$]", fontsize="16", fontname="Arial", fontw
plt.tight_layout()

plt.plot(x,y1,"r", label='WCR')
plt.plot(x,y2,"b", label='GCR')
plt.legend(bbox_to_anchor=(1.01, 1.04),fontsize=14, loc='upper left')
```

Out[15]: <matplotlib.legend.Legend at 0x19d132309d0>



Como podemos observar, la velocidad del metanol es directamente proporcional a la variable WHSV en el reactor. Por lógica, el Reactor WCR es más grande que el GCR por lo que se espera una mayor conversión del mismo.

## Gráfico de Equilibrio Químico en el Reactor DME

De los cálculos realizados pudimos obtener una relación de la **CONSTANTE DE EQUILIBRIO** para dicha sección del reactor ATR, siendo ésta:

$$K_{eq} = e^{-1,2664t^3 - 2,1969t^2 + 5,1895t + \frac{8977,513}{t} - 7,986366 \ln(t) + 23,7868}$$

Posteriormente definimos el intervalo para el cual será evaluado el gráfico, en este caso como la reacción por motivos principalmente de sinterización no puede sobrepasar los 400°C (673,15 K); se tomará el siguiente intervalo de temperatura:

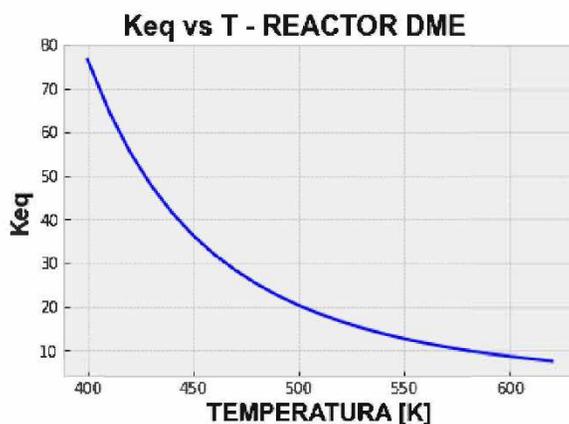
$$t = \text{Temperatura} = 400 - 630K$$

Siendo los valores más idóneos para ver un comportamiento de la reacción debido a que se escogió 330°C como valor de la Temperatura de reacción.

Finalmente, se tiene el siguiente código:

```
In [12]: import matplotlib.pyplot as plt
import math
import cmath
import scipy.integrate as integrate
import numpy as np
from matplotlib.pyplot import figure
from matplotlib.pyplot import rc
t = np.arange(400,630,10)
def k(t):
    return math.exp((8.695637e-1*(math.log1p(t)))+(3.13819e+3/t)+(-9.077292)+(1.328249e
k2 = np.vectorize(k)
plt.title("Keq vs T - REACTOR DME", fontsize= "18",fontname="Arial", fontweight="bold",
plt.ylabel("Keq", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("TEMPERATURA [K]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
ax.set_xlim(400,590)
plt.style.use('bmh')
plt.plot(t,k2(t),"b")
```

```
Out[12]: [<matplotlib.lines.Line2D at 0x19d13603bb0>]
```



## Gráfico de Cinética Química - Reactor DME

En la Unidad de Producción de DME, se tiene un Reactor de tipo "Quench", de **LECHO FIJO**, sabiendo la cinética podemos plantear las siguientes ecuaciones:

$$r_{CH_3OH} = \frac{dn_{metanol}}{dW_{cat}} = -2r_{CH_3OH \rightarrow DME}$$

$$r_{DME} = \frac{dn_{DME}}{dW_{cat}} = r_{CH_3OH \rightarrow DME}$$

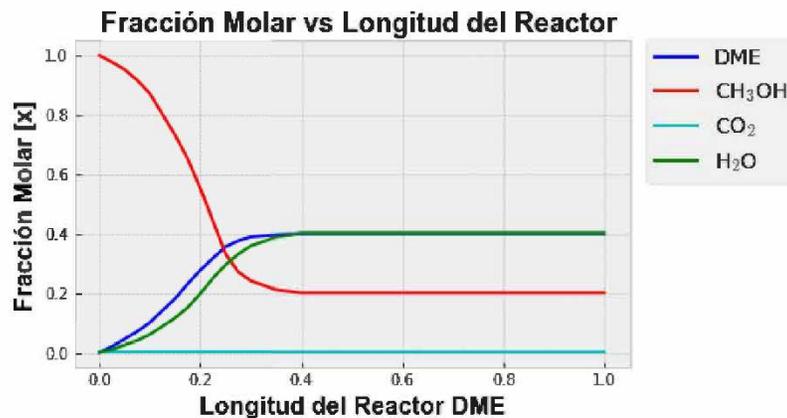
$$r_{H_2O} = \frac{dn_{agua}}{dW_{cat}} = r_{CH_3OH \rightarrow DME}$$

Como se indicó previamente es posible relacionar la variable  $W_{cat}$  con la distancia recorrida. Es usual expresar la distancia en **TANTO POR UNO** por lo que los límites serán establecidos irán de **0 a 1**. El valor 0 representa la entrada al reactor y el 1 la salida.

Finalmente tenemos el siguiente código:

```
In [18]: import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as mpatches
import numpy as np
workbook1="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\DME\Code Python\dmeCinetica.xls"
df= pd.read_excel(workbook1)
x = df[["long f"]]
y2 = df[["Ych3oh"]]
y3 = df[["Ydme"]]
y4 = df[["Yh2o"]]
y5 = df[["Yco2"]]
ax.set_xlim(0,1)
dme = mpatches.Patch(color='b', label='DME')
meoh = mpatches.Patch(color='r', label='CH$_3$OH')
diox = mpatches.Patch(color='c', label='CO$_2$')
water = mpatches.Patch(color='g', label='H$_2$O')
plt.style.use('bmh')
plt.title("Fracción Molar vs Longitud del Reactor ", fontsize="18",fontname="Arial", f
plt.ylabel("Fracción Molar [x]", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bold")
plt.xlabel("Longitud del Reactor DME", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bol
plt.tight_layout()
plt.plot(x,y3,"b", label='DME')
plt.plot(x,y2,"r", label='CH$_3$OH')
plt.plot(x,y5,"c", label='CO$_2$')
plt.plot(x,y4,"g", label='H$_2$O')
plt.legend(bbox_to_anchor=(1.01, 1.04),fontsize=14, loc='upper left')
```

```
Out[18]: <matplotlib.legend.Legend at 0x19d148a8f10>
```



## Gráfico Relaciones entre Velocidades de Productos y Reactivos - Reactor DME

Con las expresiones de la cinética en el Reactor DME, es posible determinar el momento en el cual, la reacción principal alcanza el equilibrio en función a la distancia recorrida en el reactor. El código para tal caso es:

In [30]:

```
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as mpatches
import numpy as np
from matplotlib.pyplot import contour, show

workbook1="D:\MANOLO\Proyecto de Grado\Testing'nd Coding\DME\Code Python\dmevelocidades
df= pd.read_excel(workbook1)

x = df[["long f"]]
y1 = df[["rch3oh"]]
y2 = df[["rprod"]]

ax = plt.axes()
ax.set_xlim(0,1)

dme = mpatches.Patch(color='r', label='DME')
meoh = mpatches.Patch(color='b', label='CH3OH')

plt.style.use('bmh')
plt.title("Velocidad de la reacción vs Longitud del Reactor ", fontsize= "18",fontname=
plt.ylabel("Velocidad de la reacción [kmol/kgcath]", fontsize="16", fontname="Arial")
plt.xlabel("Longitud del Reactor DME", fontsize="16", fontname="Arial", fontweight="bol
plt.tight_layout()

plt.plot(x,y1,"b", label='CH3OH')
plt.plot(x,y2,"r", label='DME, H2O')
plt.legend(bbox_to_anchor=(1.01, 1.04),fontsize=14, loc='upper left')
```

Out[30]: <matplotlib.legend.Legend at 0x19d15d5b1f0>

