

**“Obtención de METANO a partir de GAS DE SÍNTESIS”**

**PROBLEMA.** Elaborar el diseño preliminar de una planta para la producción de una sustancia de interés industrial.

## OBJETIVOS

Aplicar de una forma mas real los conocimientos adquiridos en el curso de diseño de reactores y en las asignaturas relacionadas.

Comprender a través del proyecto la estructura básica de un diseño preliminar de un reactor químico y los aparatos que apoyan su funcionamiento.

Sintetizar un diagrama de flujo apropiado para un proceso que incluye reacción química.

Asimilar las técnicas mínimas para elaborar planos que permitan al constructor elaborar el aparato acorde a los parámetros de diseño requeridas.

## 1. INFORMACIÓN GENERAL:

### 1.1 Producción mundial

La siguiente tabla muestra un relación de compañías en el mundo que producen metano:

No.	Compañía	Nombre de la Países
1	Advanced Specialty Gases Inc	USA
2	Air Liquide Brasil S.A	Brasil
3	Air Liquide Canada Inc	Canadá
4	Air Liquide Hellas S.A.G.I.	Grecia
5	Air Products & Chemicals	Alemania
6	Air Products and Chemicals, Inc.	U.S.A.
7	Air Products Asia, Inc.	Hong Kong
8	Air Products S.A.	Bélgica
9	BOC Gases Europe Gases Europe	Reino Unido
10	Chimco	Bulgaria
11	Chinese Petroleum Corporation	Taiwan
12	Deutsche Shell Chemie GmbH	Alemania
13	Gujarat State Fertilisers Co. Ltd.	India
14	L'Air Liquids Belge S.A.	Bélgica
15	L'Oxhydrique Internationale SA	Bélgica
16	Linde Gas Pty. Ltd.	Australia
17	Linde Gas U.K. Ltd	Gran Bretaña
18	Merck Eurolab Ltd.	Reino Unido
19	Moskovsky Gas Processing Plant	Rusia
20	Nanjing Chemical Industrial Group	China
21	Nihon Tennen Gas Kogyo Co. Ltd.	Japón
22	Nippoh Chemical Co. Ltd.	Japón
23	Phillips Petroleum International, Ltd.	Japón
24	Rivoira SpA Speciality Gases	Italia
25	Sasolchem	Sudafrica
26	SIO Srl	Italia
27	Societa Petrolifera Italiana SpA	Italia
28	SON - Soc Ossigeno Napoli SpA	Italia
29	The Southwest Research Institute of Chemical Industry	China
30	Tokyo Gas Chemicals Co. Ltd	Japón

Colombia no sintetiza metano ya que posee grandes reservas en su subsuelo.

## **1.2 Utilización o aplicabilidad del producto**

La utilización que se le da al metano más frecuentemente es como combustible, ya que disminuye el precio de costos en la producción industrial, a comparación del coque y de otros combustibles.

El metano ha sido usado como fuente de materia prima para la producción de acetileno; además para la producción de muchos productos halogenados. Alrededor del 10% de 270000 ton de cloro metilo que es producido anualmente en Estados Unidos es derivado a partir del metano. Coproductos, como cloro metileno, cloroformo y carbón tetraclorado, también son producidos. La mayoría de carbón tetraclorado es usado como materia prima para la preparación de carbonos fluorados para aerosoles y como extintores. El metano además reacciona con amoníaco para producir hidrógeno cianídrico el cual es una materia prima para la producción comercial de acrilonitrilo y metil metacrilato. También, algunos carbonos disulfídicos son producidos a partir de metano mediante una reacción con sulfuro.

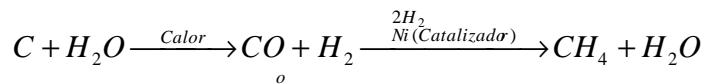
Igualmente es utilizado en la obtención de negro de humo e hidrógeno por la pirólisis del metano, este negro de humo se utiliza como aditivo en la producción de llantas, preparación de tinta de imprenta, etc.

Sirve también para producir metanol y ácido metanoico, al oxidarse en el aire en presencia de catalizadores; para producir ácido cianhídrico mediante la pirólisis de una mezcla de metano y amoníaco en presencia de oxígeno.

## 1.3 Métodos de Síntesis y cual es el más usado

### 1.3.1 A partir de Carbón

Las materias primas para la síntesis del metano son CO y el hidrógeno los cuales se obtienen por conversión del carbón, en un proceso denominado gasificación del carbón. Muchas plantas gasificadoras usan el proceso de Lurgi, de origen Alemán, o modificaciones de esta técnica la cual consiste en tratar al carbón con vapor de agua a altas temperaturas, produciéndose así el gas de síntesis (CO + H<sub>2</sub>). Esta mezcla es pobre como combustible, además de que el monóxido de carbono es muy tóxico. Por esta razón el gas de síntesis se trata con hidrógeno adicional, para producir metano.

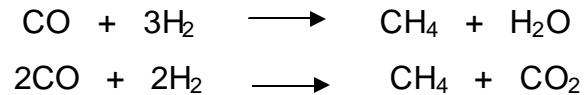


Ya que las reservas de carbono también son limitadas se están investigando y desarrollando otras fuentes de hidrocarburos, que incluyen aceites de esquitos en los EEUU de Norte América; arenas alquitranosas en Alberta (Canadá) y fuentes biológicas, tales como desperdicios de agricultura y plantas del género Euphorbia (Con alto contenido de hidrocarburos en la savia) .

### 1.3.2 Metanación

Desde 1902, cuando Sabatier descubrió que el monóxido de carbono podía ser hidrogenizado y formar metano, la reacción de metanación ha sido el sujeto de intensas investigaciones. Además, como las reservas de gas empiezan a agotarse, se ha puesto más empeño en el desarrollo de esta reacción para la producción del gas natural a partir de fracciones de carbón, petróleo crudo o biomasa.

El proceso está compuesto por la oxidación parcial de la materia prima para producir el gas de síntesis el cual contiene monóxido de carbono e hidrógeno. Después de efectuarse la remoción de gases ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) y adicionarse agua para lograr una relación molar de H<sub>2</sub> a CO necesaria, el metano se produce mediante las siguientes reacciones:

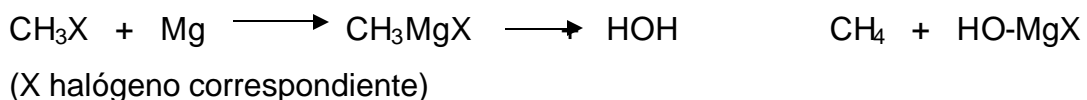


La reacción de metanación es llevada a cabo con el uso de un catalizador y de condiciones de operación de 230-450 °C, 0.1-10 Mpa (1-100 atm), y unas velocidades espaciales de 500-25000 h<sup>-1</sup>. Aunque muchos catalizadores son buenos para lograr una buena conversión de gas de síntesis a metano, un catalizador basado en níquel es el más usado frecuentemente para aplicaciones industriales. La metanación es extremadamente exotérmica ( $\Delta H_{500\text{K}} = -214.6 \text{ KJ}$  o  $-51.3 \text{ Kcal}$ ), y el calor debe ser removido para disminuir la pérdida de actividad del catalizador debido a la descomposición del níquel o a un taponamiento del reactor por la formación de carburo de níquel. El equipo utilizado es un reactor adiabático de lecho fijo.

### ***1.3.3 Por reducción de halogenuros de alquilo en presencia de H<sub>2</sub>:***

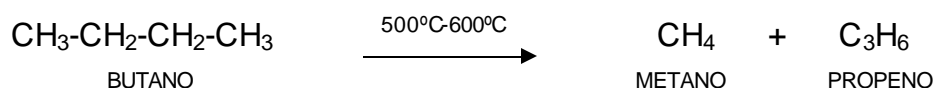
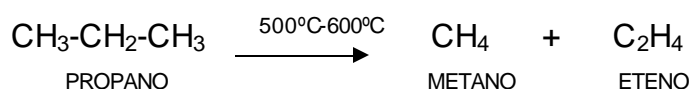


#### ***1.3.3.1 Por reducción de halogenuros de alquilo por hidrólisis de reactivos de Grignard:***



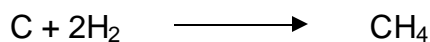
### 1.3.4 Por pirólisis:

En este tipo de reacción la cadena carbonada de los hidrocarburos tratados, siempre sufre cambios en su estructura; esto ocurre cuando los alcanos se someten a altas temperaturas (500-700°C); se rompen los enlaces C-C y C-H, originándose moléculas de pesos moleculares menores a los de las moléculas originales; éste es el proceso seguido en el craking del petróleo. Este método también se utiliza para obtener olefinas e hidrógeno.

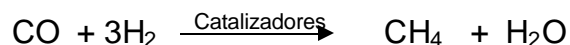


### 1.3.5 Síntesis a partir de la hulla:

Es muy importante especialmente en los sitios donde es muy escaso el petróleo. Hay dos procesos muy conocidos, el de Bergius y el de Fisher-Tropsch. El primero se basa en la reducción de la hulla por medio del hidrógeno, en condiciones de presión y temperatura bastante elevadas:



El segundo método, el de Fischer-Tropsch, efectúa una reducción del CO (monóxido de carbono), por medio del hidrógeno, a una temperatura que oscila entre los 200 y 300°C, y a una presión ordinaria utilizando catalizadores.



#### **1.4 Origen y accesibilidad a la materia prima**

El metano es un producto final de la putrefacción anaeróbica (*sin aire*) de las plantas, es decir, de la descomposición de ciertas moléculas muy complejas. Como tal, es el principal constituyente del gas natural rico en hidrocarburos, en proporciones aproximadas de un 78 a 88% en metano, de 13 a 15% de etano, 3% de propano, 1% de butano y solamente un 0.5% de pentano, hexano, heptano y octano; también este gas contiene 2.5% de nitrógeno.

Es el peligroso grisú de las minas de carbón y pueden verse aflorar burbujeando en las ciénegas como gas de los pantanos.

Si se quiere metano muy puro, puede separarse por destilación fraccionada de los otros constituyentes del gas natural; la mayor parte se consume como combustible sin purificar.

De acuerdo con una teoría, los orígenes de la vida se remontan a una tierra primitiva, rodeada por una atmósfera de metano, agua, amoníaco e hidrógeno. La energía -radiación del sol, descargas de relámpagos rompió estas moléculas simples en fragmentos reactivos, que se combinaron para formar moléculas más grandes y finalmente dieron origen a los enormemente complejos compuestos orgánicos que conforman los organismos vivos.

En 1953, en la Universidad de Chicago, el ganador del Premio Nobel, Harold C. Urey, y su colaborador, el estudiante Stanley Miller, encontraron pruebas de que esto pudo haber sucedido. Demostraron que una descarga eléctrica convierte una mezcla de metano, agua, amoníaco e hidrógeno en un gran número de compuestos orgánicos, incluso aminoácidos, que son los principios a partir de los cuales se forman las proteínas, la sustancia de la vida.

El metano generado en la descomposición final de un organismo que alguna vez estuvo vivo, bien puede ser la sustancia a partir de la cual en última instancia se haya derivado ese organismo.



El metano también puede obtenerse a partir de la destilación del petróleo el cual se obtiene en forma gaseosa y destila a temperatura ambiente. EL petróleo se conoce como aceite mineral y es el producto de la descomposición de materia orgánica que por muchos milenios se viene originando y almacenándose, ya sea en cavidades terrestres o en el mar, y siempre lo acompaña el gas natural. El petróleo que se extrae de los pozos, llamado crudo, industrialmente carece de interés comercial, y por esta razón se somete a la destilación fraccionada, con el objeto de separar los productos que son útiles industrialmente, operación que se conoce como la refinación del petróleo. A través de la destilación se separan los hidrocarburos en forma ascendente de acuerdo con su peso molecular, aprovechando la ventaja de que sus puntos de ebullición no están muy cercanos entre sí.

La principal fuente comercial de metano es el gas natural el cual es encontrado en muchas áreas del mundo en depósitos porosos, estos están asociados tanto con gasolina cruda como en depósitos de gas en los cuales no está presente la gasolina. Estos gases son básicamente materia prima para la industria de química orgánica como también una fuente de energía.

En algunos países, actualmente se está produciendo metano a partir de los desechos de los animales de fincas utilizando un reactor anaeróbico donde ocurre una digestión anaeróbica, esto se logra gracias a unas bacterias que contienen estos desechos.

#### **1.4.1 Materias Primas**

##### **MONÓXIDO CARBÓN**

El CO es el contaminante del aire más abundante y ampliamente distribuido, de los que se encuentran en la capa inferior de la atmósfera. Es incoloro, inodoro e insípido y no es apreciablemente soluble en agua.

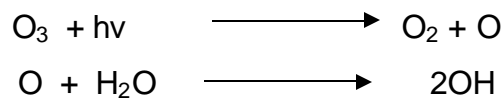
El origen principal del CO atmosférico es la oxidación del CH<sub>4</sub> y, puesto que todo el metano de la atmósfera se produce por descomposición anaerobia de la materia orgánica, cabe afirmar que estos procesos constituyen una fuente natural de CO.

La formación de gas transcurre prácticamente en dos etapas:

Oxidación de CH<sub>4</sub> a formaldehído por radicales hidróxilos, (OH) , vía metilo (CH<sub>3</sub>) metoperóxido (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) y metoxilo (CH<sub>3</sub>O)

Fotólisis del formaldehído.

Puesto que la oxidación del metano se inicia por radicales hidróxilo, para que se produzca la reacción se necesita una fuente de OH, especie que se forma en la descomposición fotoquímica del ozono y posterior reacción del oxígeno atómico con el vapor de agua.



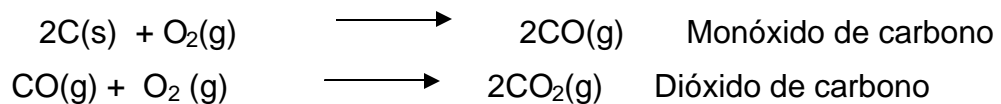
La importancia de la reacción inicial en la oxidación del CH<sub>4</sub> explica que esta fuente se considere a menudo como de naturaleza fotoquímica.

Los océanos constituyen la segunda gran fuente de CO atmosférico. Ya que las aguas superficiales están en contacto con la atmósfera, debería esperarse que contuviera en disolución CO absorbido por ella. Sin embargo, la cantidad de CO realmente disuelto que se halla en los océanos es de 10 a 40 veces superior a la esperada en base a esta absorción. Se cree que las algas y otras fuentes biológicas aportan cantidades sustanciales de CO a las aguas superficiales. Este CO se libera luego a la atmósfera.

La formación de CO antropogénico es generalmente el resultado de algunos de los siguientes procesos:

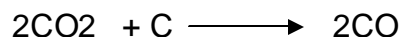
Combustión incompleta del carbono, de compuestos que los contengan. Este proceso tiene lugar cuando el oxígeno disponible es inferior a la cantidad necesaria para una combustión completa, de la que se desprende CO<sub>2</sub>.

De forma simplificada, la combustión del carbono en los carburantes sigue los siguientes pasos:



La primera reacción es diez veces más rápida que la segunda, de manera que el CO es un producto intermedio en la reacción total de combustión. Pero es un producto final si hay déficit de oxígeno e incluso con suficiente oxígeno si el carburante y el aire están poco mezclados.

Reacción a elevada temperatura entre el CO<sub>2</sub> y materiales que contienen carbono. La reacción implicada en este proceso es:



Esta reacción tiene lugar con rapidez a las elevadas temperaturas comunes en muchos mecanismos industriales, como los altos hornos. El CO desprendido de esta forma es beneficioso y necesario en ciertas aplicaciones, como en los altos hornos, donde actúa como agente reductor en la producción de hierro a partir de minerales de óxido de hierro. No obstante, puede escapar cierta cantidad de CO a la atmósfera y actuar como contaminante.

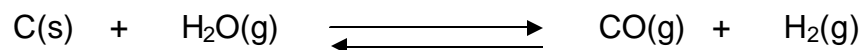
Disociación del CO<sub>2</sub> a temperaturas altas. En condiciones apropiadas, una reacción en que se disponga del suficiente oxígeno como para completar la combustión, aun puede comportarse como fuente de CO. Ello se debe a la elevada temperatura de disociación del CO<sub>2</sub> en CO y O.

El CO<sub>2</sub> y el CO se encuentran en equilibrio a elevadas temperaturas, según la ecuación:



Temperaturas superiores favorecen la producción de CO y O. Por ejemplo, el 1% de disociación del CO<sub>2</sub> en CO y O se da a 1745 °C y el 5% a 1940 °C..

El monóxido de carbono se prepara industrialmente a partir del gas de agua, para lo cual se pasa vapor de agua sobre coque calentado a temperaturas entre 600 y 1000 °C:



## **HIDRÓGENO**

Es el elemento más abundante y liviano. Su número atómico es 1 y su peso molecular de 1.0078. Es el producto de muchas reacciones, pero está presente en pequeños niveles en la atmósfera terrestre (0.1 ppm).

Es una molécula muy estable debido a su alto poder (436 KJ/mol o 104 kcal/mol). No es particularmente reactivo bajo condiciones normales pero a elevadas temperaturas y con la adición de un catalizador, este se encarga de hacer marchar muchas reacciones. El hidrógeno forma compuestos con casi todos los

elementos, siempre por medio de una reacción directa, esto se debe a la electronegatividad intermedia de su átomo.

El hidrógeno es un componente industrial muy importante. Es usado en la reducción de óxidos de metales y en otras operaciones que involucran metales y en soldadura.

## ***1.5 Tipos de Reactores que se utilizan***

### **1.5.1 REACTOR LECHO EMPACADO**

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho catalizador está constituido por un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalíticas se emplean en procesos comerciales para la oxidación de amoníaco y para la oxidación del acetaldehídico a ácido acético.

Debido a la necesidad de eliminar o añadir calor, no es posible usar un solo tubo de gran diámetro empacado con el catalizador. En su lugar, el reactor deberá construirse con cierto número de tubos engarzados en un solo cuerpo. El intercambio energético con los alrededores se obtiene circulando, algunas veces hirviendo un fluido en el espacio que hay entre los tubos. Si el efecto calorífico es considerable, los tubos de catalizador deben de ser pequeños (de hasta 2 plg de diámetro) para evitar temperaturas excesivas en la mezcla reaccionante. El problema de la decisión del diámetro del tubo y, por tanto, cuántos tubos son

necesarios para una producción dada, constituye un obstáculo importante en el diseño de estos reactores.

Una desventaja de este método de enfriamiento es que la rapidez de transferencia de calor al fluido que rodea a los tubos es constante a lo largo de todo el tubo, pero, casi siempre, la mayor parte de la reacción tiene lugar cerca de la entrada del tubo. Por ejemplo, en una reacción exotérmica, la velocidad será relativamente grande a la entrada del reactor debido a las altas concentraciones de reactantes en dicha zona. Y será un poco mayor a medida que la mezcla reaccionante se desplace a una corta distancia dentro del tubo, debido a que el calor liberado por la alta velocidad de reacción, es mayor que el que puede ser transferido al fluido refrigerante. Por tanto la temperatura de la mezcla reaccionante aumentará, dando por resultado un incremento en la velocidad de reacción. Esto continuará a medida que la mezcla se mueve hacia arriba del tubo, hasta que la desaparición de los reactantes tenga un efecto mayor sobre la velocidad, que aquel que representa la temperatura. Siguiendo por el tubo, la velocidad disminuirá. La cantidad menor de calor obtenido puede ahora eliminarse a través de la pared, dando como resultado que la temperatura disminuya. Esta situación conduce a un máximo en la curva de temperatura en función de la longitud del reactor.

Se pueden utilizar otros medios para refrigerar el sistema además de hacer circular fluido refrigerante alrededor de los tubos. Por ejemplo dividir el reactor en partes, con intercambiadores de calor entre cada una de ellas, es una operación de uso común. Otra posibilidad que se ha utilizado satisfactoriamente en reacciones con calores de reacción moderado, como la deshidrogenación del buteno, consiste en agregar una cantidad de un componente inerte (vapor) a la mezcla reaccionante.

El método particular que se utilice para enfriar (o calentar) el reactor de lecho fijo, depende de cierto número de factores: costo de construcción, costo de operación, mantenimiento, y características especiales de la reacción, tales como la magnitud del calor de reacción,  $\Delta H$ . Por ejemplo el calor de oxidación en la oxidación de naftaleno es tan alto, que el empleo de tubos enfriados exteriormente es el único

medio de prevenir las temperaturas excesivas en el equipo de lecho fijo. En la oxidación del dióxido de azufre, el calor de reacción es mucho menor y permite el empleo de depósitos de lechos catalizadores mucho menos caros y de gran diámetro, que trabajan adiabáticamente y se colocan en serie, con intercambiadores de calor externos para eliminar el calor desprendido. En la deshidrogenación del buteno, el calor de la reacción es también bajo, y no es necesario emplear tubos de catalizador de diámetro pequeño. Aquí es posible utilizar intercambiadores de calor externos (la reacción es endotérmica y debe suministrarse calor para mantener la temperatura) y es satisfactorio el empleo de unidades de reacción adiabáticas con intercambiadores de calor intercalados. En este caso se consiguen algunas ventajas adicionales añadiendo un material inerte caliente (vapor de agua) para proporcionar la energía. El efecto amortiguador de las moléculas de agua reduce la polimerización del butadieno. Así mismo, el vapor reduce la presión parcial de los hidrocarburos y se logra mejorar el rendimiento en el equilibrio de esta reacción.

Todos los equipos mencionados para el intercambio de energía tiene como objetivo evitar las temperaturas excesivas o mantener un nivel de temperatura adecuado; es decir, son intentos que se encaminan a lograr una operación isotérmica del reactor. La necesidad de obtener una operación isotérmica se deduce de muchas razones. Una de ellas se ilustra por ejemplo en la oxidación del naftaleno. En este sistema es necesario el control de la temperatura para evitar la oxidación completa, es decir, la producción de dióxido de carbono y agua en lugar de anhídrido naftálico. Esta es una situación común en reacciones de oxidación parcial. La oxidación de etileno por medio de aire, es otro ejemplo de esta situación. Otra razón frecuente para evitar las temperaturas excesivas es prevenir la disminución de la actividad del catalizador. Los cambios en la estructura del catalizador sólido a medida que se aumenta la temperatura, pueden reducir la actividad del catalizador y acortar su vida útil. Por ejemplo, el catalizador de óxido de hierro de la reacción de síntesis de amoníaco, muestra una disminución de

actividad más rápida cuando la unidad de síntesis se opera por encima del intervalo normal de temperatura de 400 a 500 °C.

La razón para limitar la temperatura en la oxidación de azufre se basa en dos factores: una temperatura excesiva disminuye la actividad del catalizador, además, los rendimientos en el equilibrio se ven adversamente afectados con el aumento de la temperatura. Este último punto es de gran importancia para explicar la necesidad de controlar el nivel de temperatura en la deshidrogenación del buteno. Hay otros factores, como las propiedades físicas del equipo, que pueden requerir la limitación del nivel de temperatura. Por ejemplo, en reactores operados a muy alta temperatura, particularmente bajo presión, puede ser necesario enfriar el tubo del reactor para evitar el acortamiento de la vida del propio tubo.

## ***1.6 Si el proceso es catalítico evaluar los criterios de selección y manejo del catalizador.***

### ***1.6.1 Selección del catalizador***

El catalizador empleado en la metanación es activado con hidrógeno, el cual reduce el óxido de níquel a níquel metálico. El oxígeno que se encuentra dentro del reactor se purga con una corriente de nitrógeno o gas de proceso y se calienta entonces a una velocidad de 20 a 50 °C/h hasta una temperatura de 200 °C. El calentamiento inicial se realiza con un gas inerte como nitrógeno o con gas natural, pero el gas de proceso se emplea con frecuencia. Cuando se utiliza el gas de proceso no hay ningún problema de que se forme el carbonilo de níquel. Este se produce a temperaturas por encima de los 200 °C. El contenido total de óxidos de carbono (CO + CO<sub>2</sub>) debe ser inferior al 1%. La metanación comenzará tan pronto como el catalizador se reduzca y la temperatura se incrementará 6°C por cada 0.1% de CO<sub>2</sub> y 7.4 °C por cada 0.1 % de CO convertido a metano. Es mejor incrementar la temperatura del gas de entrada en unos 25 °C / h hasta 350 °C para evitar sobre calentamientos en el catalizador. La máxima temperatura de operación del catalizador de metanación es de 425 °C pero no se produce ningún



daño por exposiciones a temperaturas mayores (a unos 600 °C) por cortos periodos. El mejor camino para enfriar el catalizador es incrementar la velocidad de flujo ya que el contenido de óxidos de carbono es menor del 1%. Algunas veces es útil incrementar la temperatura del catalizador a 400°C al final de la reducción para asegurar que se alcance la máxima actividad. Si no es posible incrementar la temperatura por un precalentamiento de la corriente de entrada entonces se puede incrementar la concentración de óxidos de carbono para que el calor adicional de la reacción de metanación eleve la temperatura del lecho catalítico.

## ***Tipos de catalizadores***

Referencia	Tipo	Usos	Características	Seguridad
Catalizador activado de níquel jni-a 100	Catalizador activado de níquel. Embebido en distearilamina, presentado en gránulos.	Puede ser usado en la hidrogenación de: olefinas, acetilenos, nitrilos y nitro componentes.	Forma sólida, no profórico	Por debajo del punto de ablandamiento de la amina (~60 °C) JNI-A100 no es pirofórico
Catalizador activado de níquel jni-1000	Catalizador activado de níquel, catalizador metálico tipo esponja. En suspensión acuosa.	Puede ser usado en la hidrogenación de: olefinas, acetilenos, nitrilos, nitrocompuestos, aromáticos, aldehídos y cetonas.	Polvo gris a negro, pirofórico	JNI-1000 es potencialmente pirofórico, cuando es secado en presencia de aire se enciende y puede ser fuente de combustión de materiales flamables expuestos.
Catalizador activado de níquel jni-1200	Catalizador activado de níquel, catalizador metálico tipo esponja promovido con molibdeno. En suspensión acuosa	Polvo gris a negro, pirofórico	Puede ser usado en la hidrogenación de: nitrilos a aminas, aldehídos a alcoholes, deshidrogenación de alcoholes a cetonas , entre otros usos	

### ***Algunos criterios de selección***

Algunos de los criterios que se deben tener en cuenta a la hora de escoger el catalizador es la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, ya que puede ser muy serio en el caso de reactores de lecho fijo. En la mayoría de los casos, el catalizador es muy valioso para ser desechado. Si la actividad del catalizador disminuye con el tiempo pueden hacerse necesarias regeneraciones muy frecuentes. Aun en esos casos en los cuales el costo sea tan bajo que no se requiera regeneración, el procedimiento de parar y arrancar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa. Si esto se hace necesaria a intervalos frecuentes, todo el proceso puede resultar antieconómico. El límite económico exacto del tiempo requerido entre paros depende de los procesos en particular, pero, en general, si la actividad no puede mantenerse por un periodo de varios meses, el costo de paros y arranques probablemente será prohibitivo. Por supuesto, la regeneración "in situ" es una forma de solventar esta dificultad, esto requiere uno o más reactores adicionales si se quiere una operación continua, aumentándose el costo inicial de la instalación. Los sistemas de reactores de lecho fijo de más éxito son aquellos en donde la actividad del catalizador se mantiene por mucho tiempo sin regeneración. El reactor de lecho fijo requiere un equipo auxiliar y es particularmente apropiado para unidades comerciales pequeñas.

Para prolongar el tiempo entre regeneraciones y paros, el tubo del reactor debe fabricarse de mayor longitud que la requerida. Por ejemplo, supongamos que es necesaria una longitud de 3 pies para aproximarse a la conversión del equilibrio con un catalizador nuevo de alta actividad. El reactor puede construirse con tubos de 10 pies de largo. Inicialmente, la conversión deseada se obtendrá en los primeros 3 pies. A medida que la actividad del catalizador descienda, la sección del lecho en la cual la reacción se efectúa casi completamente, se desplazará hacia arriba en el tubo, hasta que finalmente se llegue a desactivar la longitud

total. Esta técnica puede emplearse solamente con ciertos tipos de reacciones y ha tenido mucho éxito en la síntesis de amoníaco.

### **Diagrama de Flujo Utilizado**

Anexo 1

#### **Exigencias en cuanto a la calidad del producto obtenido**

El metano utilizado como combustible en calderas no presenta un nivel significativo de exigencia en cuanto a la calidad del producto, generalmente este se emplea en un 95% y el 5 % restante de monóxido de carbono e hidrógeno .

Como combustible para los hogares (hornos, calentadores ,estufas a gas) los niveles de CO e H<sub>2</sub>, no deben superar las concentraciones de toxicidad, ya que resultan perjudiciales para la salud.

#### **1.9. Seguridad Industrial.**

<b>FACTORES DE SEGURIDAD INDUSTRIAL</b>	<b>DE</b>	<b>MONÓXIDO DE CARBONO</b>	<b>HIDRÓGENO</b>	<b>METANO</b>	<b>AGUA</b>
<b>Temperatura inflamación (K)</b>	<b>de</b>	327.15	323.15	-	-
<b>Temperatura autoignición (K):</b>	<b>de</b>	878.15	858.15	868.15	No disponible
<b>% de Volatilidad:</b>		-	-	-	-
<b>Límites inflamabilidad explosividad (% vol)</b>	<b>de o</b>	12.5 - 74	4 – 75.6	5 – 15.0	No disponible
<b>LD50</b>		No disponible	No disponible	No disponible	No disponible

## **1.9.1 HOJAS DE SEGURIDAD DE REACTIVOS Y PRODUCTOS**

### **MONÓXIDO DE CARBONO**

**Nombre oficial: Monóxido de Carbono**

Nombre comercial: Monóxido de Carbono

Estado físico: Gas

Color: Incoloro

Olor: Inodoro

Apariencia: 1. Naturaleza del Riesgo:

Altamente tóxico, presenta 300 veces más afinidad que el oxígeno para combinarse con la hemoglobina de los glóbulos rojos.

Puede producir anoxia, producto del CO a bajas concentraciones. 4000 vpm o más pueden ser fatales, sobre 1000 vpm y expuesto por más de una hora puede causar la pérdida del conocimiento, fallas respiratorias e incluso la muerte.

Concentraciones de 0.04% pueden resultar en dolor de cabeza y malestares dentro de las primeras dos horas, concentraciones de 0.4% en aire pueden ser fatales en menos de una hora.

Gas inflamable, es corrosivo en materiales comunes en altas presiones.

#### **Elementos de Protección Personal:**

Protección a los ojos: Gafas o lentes de seguridad

Protección a la piel: Guantes

Protección general: Uso de equipo de respiración autónomo en caso de rescate de personas.

**Medidas de Primeros Auxilios:** En caso de Inhalación, requerir asistencia médica inmediata, la cual será mandatoria en todos los casos de sobreexposición. El CO es tóxico y asfixiante y podría provocar la pérdida del conocimiento y

muerte por anoxia, sacar inmediatamente a la víctima a un área no contaminada. Si la respiración se hace débil o se detiene, aplicar respiración artificial con administración simultánea de oxígeno.

**Medio y medidas para combatir el fuego:** Los cilindros que estén expuestos a fuego deben ser enfriados con agua mediante chorro directo a una distancia segura.

Informar a bomberos del riesgo potencial de explosión de los recipientes y su acción voladora que pueden presentar.

Si es posible retire los cilindros del lugar del fuego.

Los cilindros pueden explotar al ser calentados por el fuego.

**Medios para controlar derrames o fugas:** En caso de fuga desalojar a todo el personal desde el área afectada, use equipo de protección adecuado.

Los cilindros pueden ser removidos cuando están almacenados con otros gases comprimidos y sustancia peligrosas altamente inflamables o donde la protección de edificios es difícil y la expansión del fuego puede provocar pérdidas mayores de vidas y propiedad.

El rescate de personas debe ser con equipos de respiración autónomo.

**Información complementaria:** Deben ser almacenados en áreas diseñadas especialmente para este propósito, es decir áreas ventiladas y Alejadas de cualquier riesgo de fuego o explosión.

Los cilindros vacíos deben ser tratados de igual forma que uno lleno.

Los cilindros de CO se deben almacenar a una distancia mínima de 6mts. de gases comburentes / oxidantes (oxígeno, etc.) Los cilindros deben ser almacenados en forma vertical y asegurados para prevenir caídas y golpes.

Área de almacenamiento debe estar señalizada con letreros de NO FUMAR O ENCENDER FUEGO.

No permita que los cilindros almacenados superen los 54° C.

No transportar los cilindros en espacios confinados como porta-maletas de autos, van, station wagon, una fuga puede resultar en fuego, explosión, asfixia, los cilindros no deben ser arrastrados en el suelo.

Use válvulas de chequeo o trampa en la línea de descarga para prevenir retrocesos peligrosos dentro del sistema.

En equipos de alta presión se deben usar líneas de cobre para reducir la corrosión, solo aceros al cromo altamente aleados son los adecuados.

Deben realizarse ensayos periódicos para el monitoreo de la corrosión.

Todos los cilindros ya sean llenos o vacíos deben poseer una protección de válvulas.

## *HIDROGENO*

### ***Nombre oficial: Hidrogeno***

Formula química: H<sub>2</sub>

### **Identificación de los Peligros:**

No mezclar con gases oxidantes tales como oxígeno, flúor, cloro, etc.

Extremadamente inflamable.

### *Primeros Auxilios*

Las quemaduras de primer grado (sólo enrojecido, como quemadura de sol), o de segundo grado (ampolla) que sean ocasionadas por la exposición al fuego y se encuentran localizadas en una porción de alguna extremidad u otra pequeña área del cuerpo, pueden ser sumergidas en agua fría de 10 a 20 min. para aliviar el dolor. No sumergir el cuerpo entero en un baño de agua fría. Todas las quemaduras, excepto las de menor grado y que se localicen en un área pequeña deberán ser tratadas por un médico. Las áreas quemadas deben ser cubiertas con el material más limpio disponible, como una sábana limpia, previo al traslado del

lesionado. No utilice ungüentos para quemaduras o materiales grasos, a menos que sólo sean quemaduras de primer grado en áreas pequeñas.

***Inhalación:*** Puede causar asfixia. Los síntomas de asfixia pueden incluir la pérdida de conciencia o movilidad. La víctima puede no haberse dado cuenta de que se asfixia. Retirar a la víctima a una zona no contaminada llevando colocado un equipo de respiración autónomo de presión positiva. Mantener a la víctima caliente y en reposo. Llamar al médico. Aplicarle la respiración artificial, si es preciso.

Contacto con la piel y los ojos: Sin efectos para la piel y los ojos.

***Ingestión:*** La ingestión no está considerada como vía potencial de exposición  
Equipo de protección especial para la actuación en incendios: En espacios confinados se recomienda utilizar equipo de respiración autónomo de presión positiva.

#### *Medidas a tomar en caso de escape*

Precauciones personales: Evacuar el área afectada. Utilizar equipos de respiración autónoma cuando se entre en una zona contaminada, a menos que se compruebe que la atmósfera es respirable.

Asegurar la adecuada ventilación en el área.

Medidas a tomar en el área afectada: Intentar detener el escape.

Métodos de limpieza: Ventilar el área afectada.

#### *Medidas contra incendios*

Riesgos específicos: La exposición al fuego de los recipientes puede causar su rotura o explosión.

Productos peligrosos de la combustión: Ninguno.



Medios de extinción adecuados: Se pueden utilizar todos los agentes extintores conocidos.

Medios específicos de actuación: Si es posible detener la fuga del producto. Sacar los recipientes al exterior o enfriarlos con agua.

No extinguir la fuga de gas ardiendo si no es absolutamente necesario. Se puede producir la reignición espontánea explosiva.

Extinguir los otros fuegos.

#### *Manipulación y almacenamiento*

Asegurarse que la instalación está adecuadamente conectada a tierra. Mantener lejos de fuentes de ignición, incluso descarga estática.

Separar los gases oxidantes y otros materiales oxidantes durante el almacenamiento.

Mantener el recipientes por debajo de 50° C, en un lugar bien ventilado.

#### *Controles de exposición y equipo de protección personal*

Valores límites de exposición: No establecidos.

Protección personal: No fumar cuando se manipule el producto. Asegurar una ventilación adecuada.

## *METANO*

### ***Nombre oficial: Metano***

Nombre comercial: Metano

Estado físico: Gas

Color: Incoloro

Olor: Inodoro

Apariencia: 1. Naturaleza del Riesgo:

El aire comprimido acelera la combustión.

Gas comprimido hasta 300 bar.

El aire seco no es corrosivo, por lo que cualquier metal común es aceptado para el uso de equipos que estén diseñados para procesos de presión.

***Elementos de Protección Personal:***

Protección a los ojos: Gafas o lentes de seguridad

Protección a la piel: Guantes

Protección general: Uso de equipo de respiración autónomo en caso de rescate de personas.

***Medidas de Primeros Auxilios:***

El aire es intrínsecamente no tóxico.

En general, desalojar el área, llamar a bomberos. Una rápida acción para cerrar la válvula debería reducir la intensidad del fuego.

Los cilindros que estén expuestos a fuego deben ser enfriados con agua mediante chorro directo a una distancia segura.

Informar a bomberos del riesgo potencial de explosión de los recipientes y su acción voladora que pueden presentar.

Si es posible retire los cilindros del lugar del fuego.

Se debe evitar exponer los recipientes que contengan aire al fuego y filtraciones.

Los cilindros pueden explotar al ser calentados por el fuego.

***Medios para controlar derrames o fugas:***

En caso de fugas aplicar una solución para detección de estas en los sitios sospechosos, tales como líneas de gases y equipamientos. El burbujeo es indicio de una fuga.

Mover los recipientes a un espacio abierto.

Deben ser almacenados en áreas diseñadas especialmente para este propósito, es decir áreas ventiladas y alejadas de cualquier riesgo de luego o Explosión.

Los cilindros vacíos deben ser tratados de igual forma que uno lleno. Todos los cilindros ya sean llenos o vacíos deben poseer una protección de válvulas.

Los cilindros de aire se deben Almacenar a una distancia mínima de 6 mts. de gases combustibles, aceites y / o grasas Área de almacenamiento debe estar Señalizada con letreros de NO FUMAR O ENCENDER FUEGO.

Los cilindros deben ser almacenados en Forma vertical y asegurados para Prevenir caídas y golpes.

## **AGUA**

### ***Nombre Oficial: Agua***

Peso molecular: 18.02 g/mol

Fórmula molecular: H<sub>2</sub>O

Estado físico: líquido

Color: incoloro

Olor: inodoro

### ***Identificación de peligros***

Producto no peligroso según la Directiva 67/548/CEE.

### ***Primeros auxilios***

Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados: no ensayado

Riesgos especiales: Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Procedimientos de recogida/limpieza: Eliminar por el sumidero.

### ***Manipulación y almacenamiento***

- Manipulación: Sin otras exigencias.

- Almacenamiento:

Bien cerrado.

En lugar bien ventilado.

De +15°C a +25°C.

Sólo accesible a expertos.

Los datos son válidos para el envase completo.

### ***Controles de exposición/protección personal***

- Protección personal:

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.

Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos.

-Protección respiratoria: innecesario necesaria en presencia de vapores/aerosoles.

- Protección de los ojos: precisa

- Protección de las manos: innecesario Uso recomendado

- Medidas de higiene particulares: innecesario

Sustituir la ropa contaminada. Lavar manos al término del trabajo.

### ***Estabilidad y reactividad***

Condiciones a evitar : ninguno/a

- Materias a evitar: Los reaccionantes con agua habituales.

- Productos de descomposición peligrosos: ninguno/a

- Información complementaria : ninguno/a

### ***Información toxicológica***

Toxicidad aguda

No deben esperarse efectos tóxicos si la manipulación es adecuada.

Informaciones ecológicas : innecesario

### ***Consideraciones relativas a la eliminación***

- Producto:

En la Unión Europea no están regulados, por el momento, los criterios homogéneos para la eliminación de residuos químicos. Aquellos productos químicos, que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tienen en general, el carácter de residuos especiales. Su eliminación en los países comunitarios se encuentra regulada por leyes y disposiciones locales. Le rogamos contacte con aquella entidad adecuada en cada caso (Administración Pública, o bien Empresa especializada en la eliminación de residuos), para informarse sobre su caso particular.

- Envases:

Su eliminación debe realizarse de acuerdo con las disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. Los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como material reciclable.

### ***Información relativa al transporte***

No sometido a las normas de transporte.

Los datos suministrados en ésta ficha de seguridad se basan a nuestro actual conocimiento. Describen tan sólo las medidas de seguridad en el manejo de éste producto y no representan una garantía sobre las propiedades descritas del mismo.

#### ***1.10 Propiedades fisicoquímicas de la mezcla reaccionantes***

Las propiedades tales como la viscosidad, conductividad térmica, fueron determinadas a partir de las correlaciones de Chung las cuales incluyen la corrección por presión la densidad fue determinadas a partir de la ecuación cúbica de estado de Peng Robinson. La capacidad calorífica fue determinada bajo

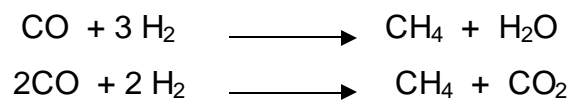
condiciones de no idealidad, el cp en exceso fue obtenido a partir de la derivación de la ecuación de estado de Peng-Robinson, como lo cita el artículo “Multicomponent Fugacity Coeficients and Residual Propirties from Pressure-Explicity Equations of State”, Chemical Engineering Science, Vol 46, No. 8, pp. 2019-2029,1991.

<b>SUSTANCIA</b>	<b>MONÓXIDO DE CARBONO</b>	<b>HIDRÓGENO</b>	<b>METANO</b>	<b>AGUA</b>	<b>MEZCLA REACCIONANTE</b>
<b>Masa Molecular g/mol</b>	28.01	2.016	16.043	18.095	5.4741
<b>Temperatura de Fusión (K)</b>	68.1	14	90.7	273.2	
<b>Temperatura de Ebullición (K)</b>	81.7	20.4	11.16	373.2	
<b>Temperatura Crítica (K)</b>	132.9	33.2	130.4	647.3	54.8493
<b>Presión Crítica (bar)</b>	35	13	46	221.2	
<b>Volumen Crítico (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	93.2	65.1	99.2	57.1	71.6536
<b>Factor de Compresibilidad</b>	0.285	0.306	0.288	0.235	
<b>Factor Acéntrico</b>	0.066	0.1218	0.011	0.344	-0.1370
<b>Momento Dipolar</b>	0.1	0	0	1.8	
<b>Viscosidad (Cp)</b>	0.0247	0.1103	0.0168	0.0168	0.0159
<b>Conductividad Térmica (W/MK)</b>	0.0379	0.2068	0.0416	0.0435	0.1113
<b>Calor específico J/mol</b>	29.827	0	27.805	35.390	7.4569
<b>Densidad mol/cm<sup>3</sup>)</b>	1.5504e-4	1.5525e-4	1.5526e-4	1.5703e-4	2.3988e-004

## 2. INFORMACIÓN ESPECÍFICA

Las reacciones que ocurren en la síntesis de metano a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  son las siguientes:

Hidrogenación de Monóxido de Carbono:



Las cuales se llevarán a cabo en un reactor de lecho empacado (PBR), cuyo catalizador sólido está conformado por partículas esféricas de níquel soportado sobre alúmina el cual es selectivo hacia la primera reacción suscrita anteriormente, aunque el producto deseado es metano y por ambas reacciones se obtiene, será más eficiente la primera ya que resulta más económico y fácil separar el vapor de agua generado en lugar del  $\text{CO}_2$ .

### **Cinética Química:**

La única expresión cinética encontrada para la síntesis de metano fue la encontrada en el libro "Ingeniería de las reacciones químicas, Scott Fogler, tercera edición" esta solo fue posible hallarla para la reacción principal y con el inconveniente de que no presenta la constante específica de velocidad de reacción como una función de la temperatura, y tampoco contamos con datos experimentales para determinarla. Para la reacción secundaria no se encontró la expresión cinética.

$$g_{CH_4}' = \frac{1.83 \times 10^{-2} \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{CO}}{1 + 1.5 \cdot P_{H_2}} \quad \text{en gmol CH}_4/(\text{gcatlizador} \cdot \text{min}) \quad (1)$$

La cual depende de las presiones parciales de los reactivos, y se representan de acuerdo a la siguiente forma

$$P_{CO} = F_{CO_0} \cdot (\Theta_{H_2} - 1 \cdot X) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right) \cdot \left(\frac{Z_0 \cdot R \cdot T}{v_0 \cdot (1 + e_i \cdot X)}\right) \quad \text{En bares} \quad (2)$$

$$P_{H_2} = F_{CO_0} \cdot (\Theta_{H_2} - 3 \cdot X) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right) \cdot \left(\frac{Z_0 \cdot R \cdot T}{v_0 \cdot (1 + e_i \cdot X)}\right) \quad \text{En bares} \quad (3)$$

teniendo en cuenta la desviación de la idealidad ocasionada por el efecto de la alta presión a la cual transcurre la reacción (20 bares), la cual se incluye en la factor de compresibilidad Z, donde el volumen fue determinado a partir de la ecuación cúbica de estado de Peng Robinson, ecuación ()

En donde:

R = 83.14, en bar\*cm<sup>3</sup>/(gmol\*K)

Po = Presión inicial, en bar

To = Temperatura inicial, en K

F<sub>T0</sub> = Flujo de Alimentación a la Entrada, en mol/h

F<sub>CO0</sub> = Flujo de Alimentación de CO, en gmol/h

F<sub>H20</sub> = Flujo de Alimentación de H<sub>2</sub>, en gmol/h

e<sub>i</sub> = Cambio en el número de moles para la conversión entre el número total de moles alimentados al reactor.

Zo = Factor de compresibilidad inicial.

Vo = Flujo Volumétrico.

$$F_{CO_0} = y_{CO} \cdot F_{T_0}$$



$$F_{H_{20}} = y_{H_2} \cdot F_{T_0}$$

$$\Theta_{H_2} = \frac{y_{H_2}}{y_{CO}}$$

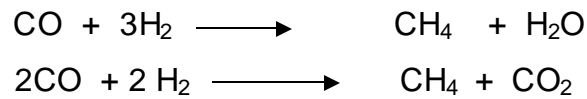
$$e_i = y_{CO} \cdot \mathbf{d}$$

$$Z_o = \left( \frac{P_o \cdot V_o}{R \cdot T_o} \right)$$

$$V_o = \left( \frac{Z_o \cdot R \cdot T_o \cdot F_{T_o}}{P_o} \right)$$

## 2.2 Análisis Termodinámico para la síntesis de metano

En el análisis termodinámico se tuvo en cuenta el rango de temperatura que se cita en la literatura bajo el cual se lleva a cabo la reacción, este es entre 500 y 600 K y para la reacción principal y secundaria



Cuya solución se basó en las siguientes ecuaciones y correlaciones:

Propiedades de cada uno de los compuestos

### Calculo de las Capacidades Caloríficas

Las constantes de la capacidad caloríficas para la ecuación de la forma:

$$C_p = \text{CPVAP A} + (\text{CPVAP B}) \times T + (\text{CPVAP C}) \times T^2 + (\text{CPVAP D}) \times T^3$$

COMPUESTO	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	DELH <sup>o</sup> <sub>f</sub>	DELG <sup>o</sup> <sub>f</sub>
Monóxido de carbono	3.087E1	-1.285E-2	2.789E-5	-1.272E-8	-1.106E5	-1.374E5
Hidrógeno	-	-	-	-	-	-
Metano	1.925E1	5.213E-2	1.197E-5	-1.132E-8	-7.490E4	-5.087E4
Agua	3.224E1	1.924E-3	1.055E-5	-3.596E-9	-2.420E5	-2.288E5

Donde:

$C_p$  : Joule / mol.K

$\Delta H_f^\circ$  y  $\Delta G_f^\circ$  : Joule / mol

Ecuaciones y constantes tomadas del libro de Propiedades de Gases y Líquidos de Robert C. Reid en las pags. 657, 668 y 671.

### Calor de Reacción en función de la temperatura

$$\Delta H_{rxn}(T) = \Delta H_{rxn}^\circ + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{rxn}(T) = \Delta H_{rxn}^\circ + \Delta a(T - T_R) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_R^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_R^4)$$

$$\Delta H_{rxn}(T) = J + \Delta a.T + \frac{\Delta b}{2}.T^2 + \frac{\Delta c}{3}.T^3 + \frac{\Delta d}{4}.T^4$$

$$\text{Donde : } J = \Delta H_{rxn}^\circ - (\Delta a.T_R + \frac{\Delta b}{2}.T_R^2 + \frac{\Delta c}{3}.T_R^3 + \frac{\Delta d}{4}.T_R^4)$$

$$T_R = 298.15 \text{ K}$$

$$\Delta a = \Delta \Delta_i a_i$$

$$\Delta b = \Delta \Delta_i b_i$$

$$\Delta c = \Delta \Delta_i c_i$$

$$\Delta d = \Delta \Delta_i d_i$$

$\Delta_j$  : Coeficientes estequiométricos

## 2.2.2 Energía libre de Gibbs de formación en función de la temperatura

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_{rxn}(T)}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta G(T)}{RT} = -\int_{T_R}^T \frac{\Delta H_{rxn}(T)}{RT^2} + \frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT_R}$$

$$\frac{\Delta G(T)}{T} = \frac{J}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) - \Delta a \cdot \ln\left(\frac{T}{T_R}\right) - \frac{\Delta b}{2} \cdot (T - T_R) - \frac{\Delta c}{6} \cdot (T^2 - T_R^2) - \frac{\Delta d}{12} \cdot (T^3 - T_R^3) + \frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{T_R}$$

$$\frac{\Delta G(T)}{RT} = \frac{J}{RT} - \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln(T) - \frac{\Delta b}{2R} \cdot T - \frac{\Delta c}{6R} \cdot (T^2) - \frac{\Delta d}{12} \cdot T^3 + I$$

$$\text{Donde : } I = -\frac{J}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln(T) + \frac{\Delta b}{2R} \cdot T + \frac{\Delta c}{6R} \cdot (T^2) + \frac{\Delta d}{12} \cdot T^3 + \frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT_R}$$

## Constante de equilibrio en función de la temperatura

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G(T)}{RT_R} = -\frac{J}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln(T) + \frac{\Delta b}{2R} \cdot T + \frac{\Delta c}{6R} \cdot T^2 - \frac{\Delta d}{12} \cdot T^3 - I$$

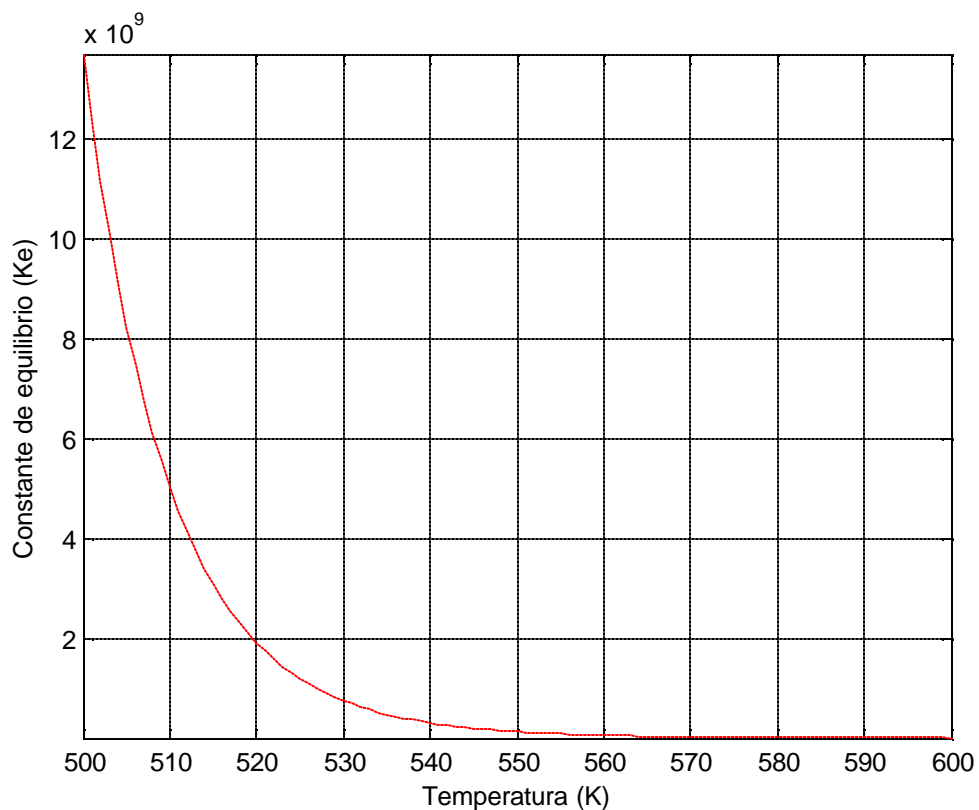
## Entropía como una función de la temperatura

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

Las graficas que se muestran a continuación se obtuvieron por solución numérica al resolver las ecuaciones planteadas en el análisis termodinámico mediante un programa desarrollado en Matlab el cual se encuentra consignado en los anexos.

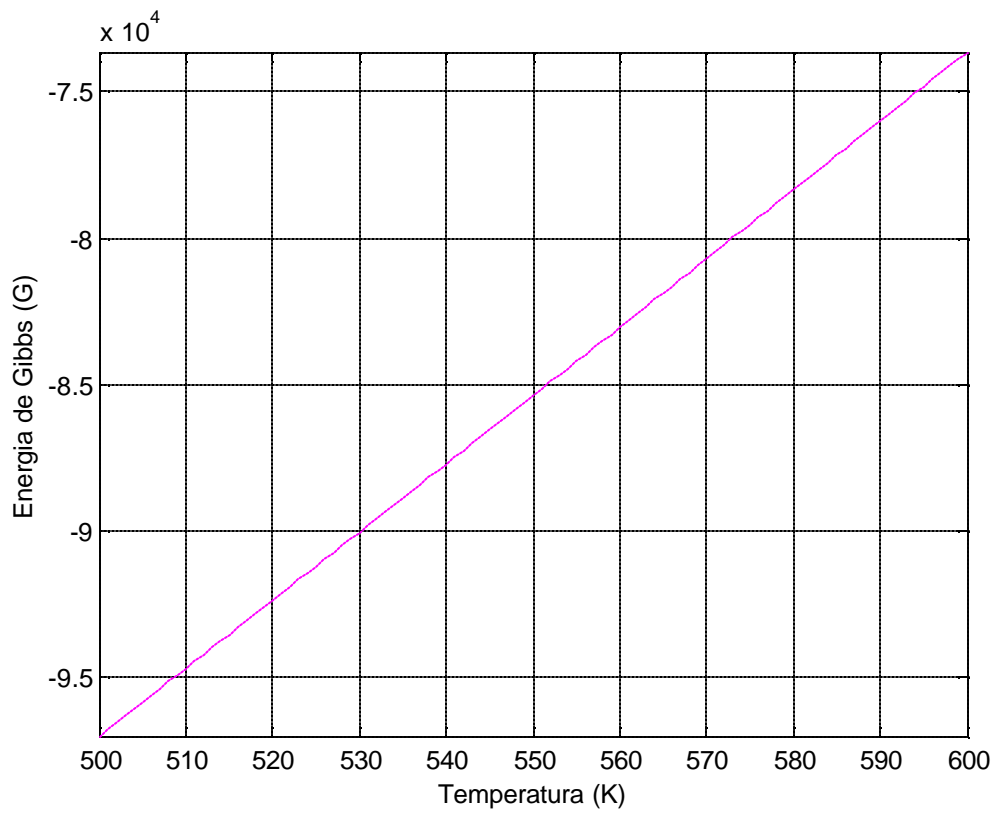
Anexo 2

## CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA



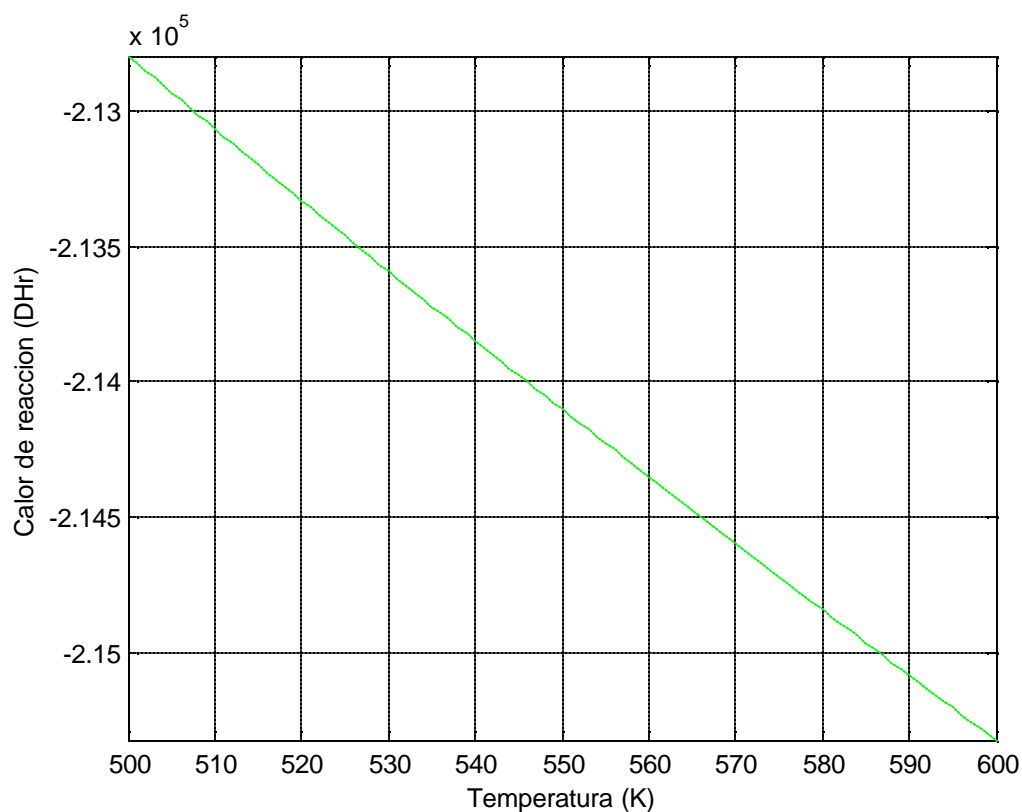
Dado que la reacción es exotérmica como se puede observar en la gráfica esta se favorece aun mas a bajas temperaturas, dado que el orden de magnitud es bastante alto ( $10^9$ ), para este rango la constante de equilibrio no es una limitante termodinámica; por lo cual la temperatura a elegir sería 500 K , además que económicamente es más rentable ya que a menor temperatura menor costo.

## Energía de Gibbs vs Temperatura



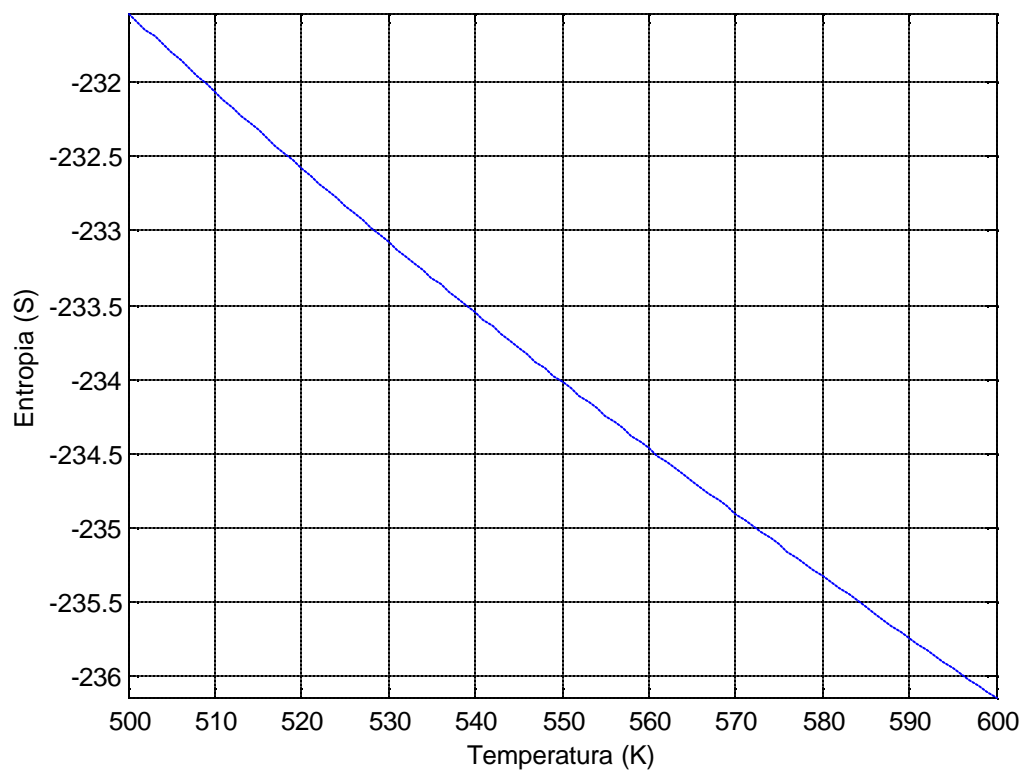
Dado que la magnitud de la energía de Gibbs es negativa demuestra que el proceso es factible.

### Calor de reacción vs Temperatura



Se observa que este presenta un comportamiento lineal frente a la temperatura, Este comportamiento mostraría que menor temperatura es menor la cantidad de calor que hay que eliminar por lo cual sería más favorable nuevamente llevar la reacción a bajas temperaturas desde el punto de vista de transferencia de calor.

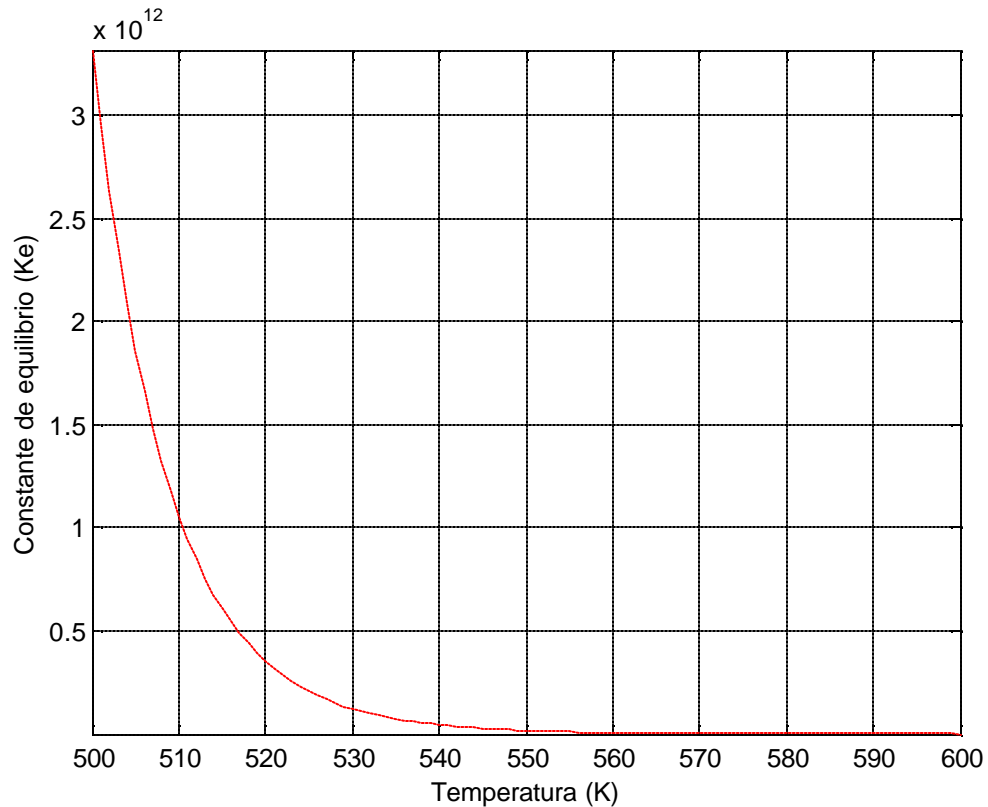
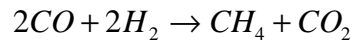
## Entropía Vs T



Dada que la magnitud de la entropía es muy negativa, esto mostraría que existe un grado de desorden de los reactivos mayor que el de los productos por lo cual la reacción se ve favorecida en este sentido como lo muestra la constante de equilibrio.

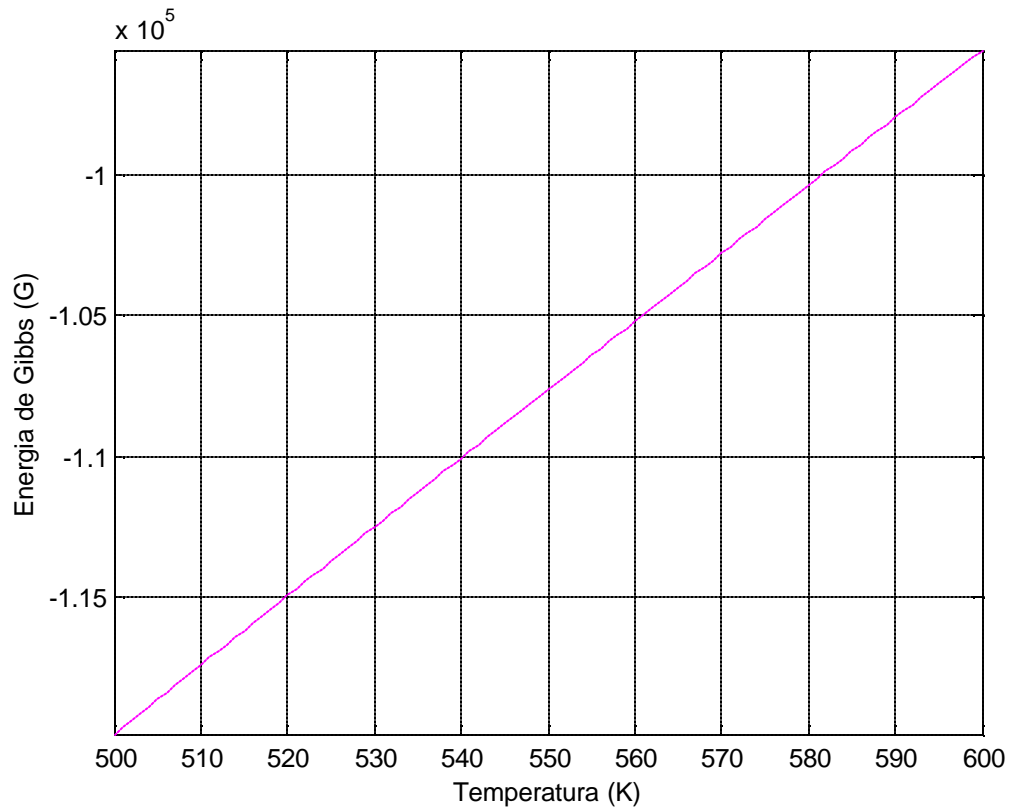


## Análisis termodinámico para la reacción secundaria en la síntesis de metano



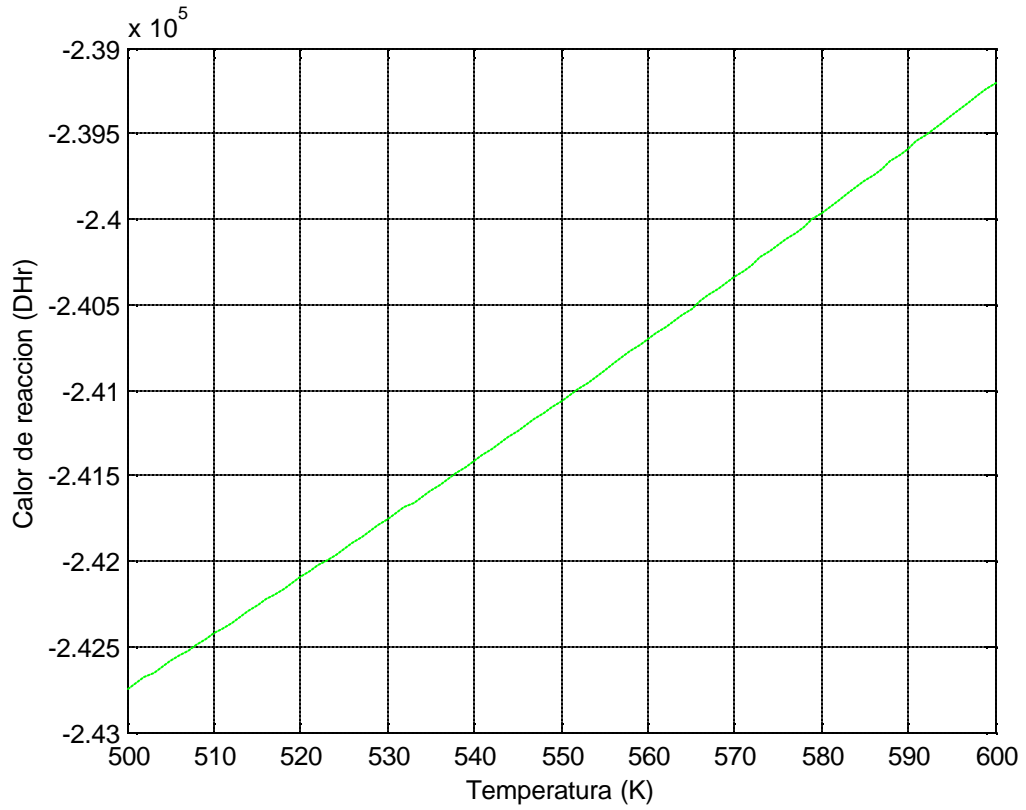
La reacción secundaria igualmente que la principal se favorece a bajas temperatura y el valor de su constante de equilibrio en 500K presenta un valor mayor comparado con el de la reacción principal. Sin embargo dado que ambas reacciones las cuales ocurren en paralelo, entregan el mismo producto deseado no es una limitante el hecho de que este valor sea superior al de la reacción principal

## Energía de Gibbs vs T



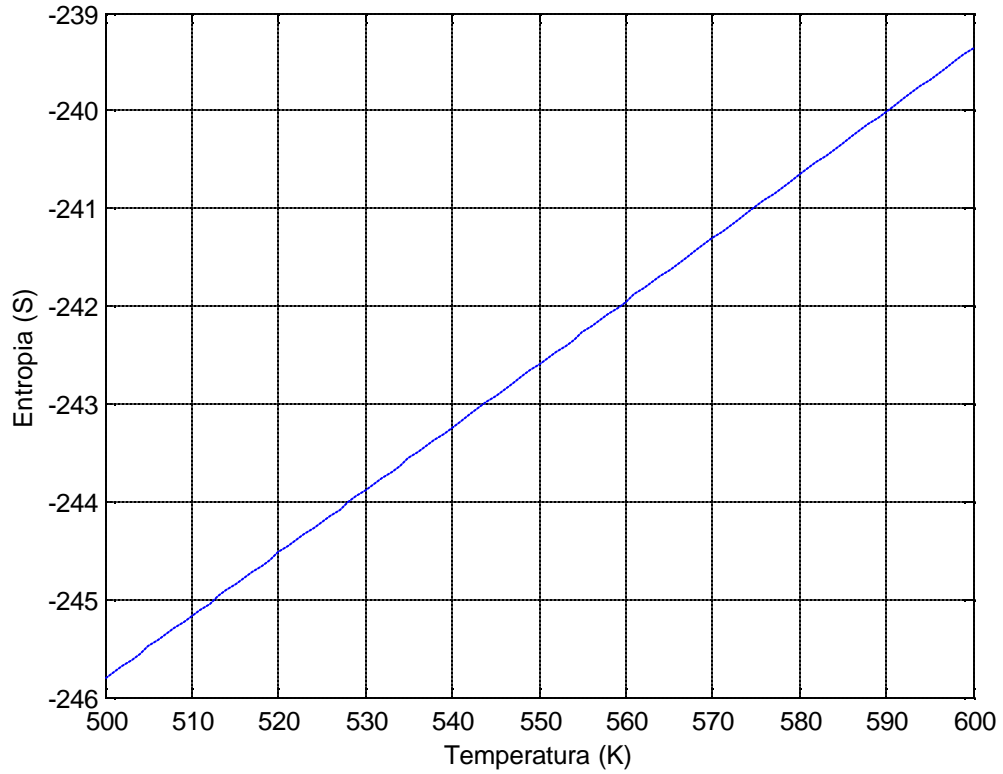
La reacción es viable dada la magnitud de la Energía de Gibbs, y su valor supera en 10 veces el valor dado para la reacción principal, nos cabe preguntar ¿Es esta en realidad la reacción secundaria o es la principal dado que su energía libre de Gibbs y su constante de equilibrio son superiores a los de la que se considera como la reacción principal? Inferimos entonces que quien el papel primordial es el catalizador el cual favorece o promueve el mecanismo por el cual se da la reacción considerada como principal.

### Calor de reacción vs T



Su comportamiento es completamente adverso al de la reacción principal, a una menor temperatura la cantidad de calor desprendido es mayor que a una alta temperatura.

## Entropía Vs T



Magnitud de la entropía negativa, reacción factible, alta probabilidad de choque a menor temperatura, nuevamente presenta un mayor favorecimiento termodinámico respecto a la reacción principal.

### **2.3 Condiciones óptimas de proceso**

En base a los resultados del análisis termodinámico se modelará un reactor no isotérmico tubular de lecho empacado pseudo homogéneo y sin dispersión radial . Dado los altos desprendimientos de calor debido a que las reacciones son altamente exotérmicas no es posible emplear un reactor con el catalizador empacado en su diámetro total, por lo cual se emplearan varios tubos con un diámetro no superior a dos pulgadas con el fin de asegurar una optima transferencia de calor y así evitar la desactivación del catalizador.

La temperatura de entrada de los reactivos es de 500 K y una presión de 20 bares la temperatura máxima de salida es de 700 K. Para la síntesis de metano se requiere una relación de alimentación molar de 3:1 H<sub>2</sub>:CO respectivamente. Dado que la variación de la temperatura es bastante alta (Entre 100 y 200K) y se trabaja a una elevada presión , Se modelaran las propiedades como una función de la temperatura, composición y presión , la cual puede ser calculada punto a punto por medio de la relación directa que posee frente al grado de avance.

### **2.4 Separación del producto**

De acuerdo a las reacciones observadas las cuales se llevan a cabo en fase gaseosa se obtienen los subproductos dióxido de carbono mas vapor de agua, estos pueden ser separados por absorción (Dióxido de carbono) y por condensación ( vapor de agua) .

Dado que solo fue posible encontrar la expresión de la velocidad de reacción para la primera reacción, el unico subproducto fue vapor de agua para el cual se diseño un condensador en base a la teoria de condesadores capítulo 12 “Transferencia de calor, Donald Kern”

Este calculo se presenta en el anexo 5

Parámetro	Valor
Nt	108
Diámetro interno de coraza	0.38735 m
Numero de pasos por coraza	1
Espaciado de los deflectores	0.07747 m
Arreglo de los tubos	Cuadrado
Espaciado entre centros de tubos	0.0254 m
Diámetro externo de tubos	0.01905 m
Diámetro interno de tubos	0.015748 m
Fluido de servicio	Agua
Temperatura promedio del fluido de servicio	310 K
Longitud de los tubos	2.4384 m
BWG	16
Numero de pasos por tubo	6

variables de salida de interes

Variabes	Medida
Rd	$(\text{Pie}^2 \cdot \text{F} \cdot \text{h})/\text{Btu}$
% De adición de área	27.8747
Caida de presión por coraza	0.2474 psi
Caida de presión por tubos	10.7060 psi

## **CALCULOS**

### **3. CRITERIOS**

#### **3.1 Productividad:**

Dado a que no fue posible encontrar la producción mundial de metano o Colombiana, y no llegamos a preguntar al profesor para llegar a un común acuerdo, tomamos la decisión de producir (en el momento de diseñar el reactor) 208 toneladas/año.

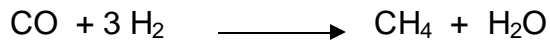
#### ***Condiciones de operación, analizar el efecto de la presión y de la temperatura en la constante de equilibrio***

Del análisis termodinámico la temperatura optima de trabajo es de 500 K, ya que para este valor de temperatura el sistema presenta, la máxima constante de equilibrio, la máxima energía de Gibbs del sistema con magnitud negativa, y el máximo grado de desorden de las moléculas de reactivos.

#### **3.3 Parámetros de conversión, selectividad y rendimiento necesarios**

Dado a que el producto obtenido por ambas reacciones es metano, la selectividad no se ve afectada por la presencia de la reacción secundaria, el único fin de emplear el catalizador selectivo hacia la primera reacción, a parte de acelerar la velocidad de reacción, es evitar la formación de dióxido de carbono como coproducto, ya que como lo mencionamos anteriormente este representa una mayor dificultad en la separación y un mayor costo.

Sin embargo no fue posible diseñar el reactor teniendo en cuenta la segunda reacción ya que no contamos con la expresión cinética para esta, por lo cual nos vimos en la obligación de diseñar el reactor solo en función de la reacción:



La conversión alcanzada es cercana al 95 %.

### ***Conveniencia de un reactor isotérmico o no isotérmico.***

Dado que termodinámicamente la reacción se ve favorecida a bajas temperaturas, se podría inferir que sería conveniente el empleo de un reactor isotérmico, además de ello, se evitaría la desactivación del catalizador por fenómenos tales como la descomposición o la cristalización, así mismo el evitar múltiples estados estables (lo cual ocurre por el efecto de la temperatura); la velocidad de reacción no será afectada negativamente por el incremento de la temperatura negativamente (y que la metanación es un proceso exotérmico) idealmente este sería el mejor modelo para el diseño del reactor. Sin embargo la alta exotermicidad de la reacción

$$\Delta H_r = -212000 \text{ J/mol}$$

Es casi imposible llevar la reacción a condiciones isotérmicas, ya que esto implicaría una alta área de transferencia de calor, así como de una enorme cantidad de fluido de enfriamiento, lo cual no es económicamente rentable, por lo cual es más conveniente el diseño de un reactor no isotérmico.

Sin embargo para la realización de los cálculos en el diseño del reactor no fue posible realizarlo a condiciones no isotérmicas, puesto que la expresión cinética de velocidad de reacción encontrada (ecuación (1)), no presenta una dependencia de la constante específica de velocidad respecto a la temperatura, por tanto tomamos la decisión de diseñar el reactor isotérmicamente.



### **3.5 . Selección del tipo de reactor o sistema de reactores en función del tipo de reacción, cinética, productividad, y efectividad requerida**

De acuerdo a la cinética encontrada y debido a que la reacción es catalítica heterogénea el reactor que consideramos es el mas apropiado es un REACTOR DE LECHO EMPACADO (PBR) multi tubular, el cual se comporta de manera semejante a un intercambiador de calor por lo tanto los cálculos para el reactor se realizaran con base en la teoría de los intercambiadores de calor.

## **4. DESARROLLO DE LOS CÁLCULOS**

### **4.1 Balance molar y másico general**

Las especificaciones de los balances de materia se tomaron del ejemplo 4.7 de l libro de “Balances de Materia y Energia” Reklaitis 1989.

Debido a la crisis energética esperada a largo plazo, actualmente se invierte un esfuerzo considerable en el desarrollo de procesos para mejorar fuentes de energía de baja calidad hasta combustibles de alta calidad. El diagrama de flujo ejemplifica un proceso de ese tipo. En dicho proceso se gasifica carbón con alto contenido de azúfre (un combustible que no podría usarse de otra forma debido a la contaminación ambiental) , para producir gas natural sintético limpio.

Al reactor se cargan carbón pulverizado y vapor de agua (0.8 lb de agua / libra de carbón), en donde la alta temperatura y presión producen una mezcla compleja de gases incluye el 10% de metano ( en base molar). El calor para la reacción se obtiene de algo de carbón alimentado, con oxígeno que se introduce directamente al reactor .El crudo producido se enfría, se trata para eliminar las cenizas arrastradas en el mismo, y se envía a otro reactor de conversión. En esta unidad la proporción molar de CO a H<sub>2</sub> es ( 1 a 0.56) se incrementa a través de la conversión del 62.5 % del CO. El gas convertido, que contiene aún 10% de CH<sub>4</sub> se procesa para eliminar los gases ácidos H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Finalmente, el gas residual que

contiene 49.2 % de hidrógeno en base libre de agua se envía a un reactor catalítico que produce metano adicional.

El gas producto final en base libre de agua contiene 5 % de hidrógeno, 0.1% de CO y el resto de CH<sub>4</sub> (en base molar).

Si se cuenta con un carbón cuyo análisis en base másica de 66% de carbono, 3% de hidrógeno, 3% de azufre, 18% de cenizas y 10% de agua.

Calcule todos los flujos y composiciones del proceso en base a una alimentación de 10000 (Ton / día) de carbón y suponiendo que 25% del carbón alimentado aparece finalmente en el producto.

Relaciones

$$R_1 \rightarrow \frac{F_{H_2O}^1}{F_c^2} = 0.8$$

$$R_2 \rightarrow \frac{N_{H_2}^8}{N_{CO}^8} = 0.56$$

$$R_2 \rightarrow N_{CO}^9 = 0.375 N_{CO}^8$$

$$R_4 \rightarrow \frac{X_{H_2}^{10}}{1 - X_{H_2}^{10}} = 0.492$$

$$R_5 \rightarrow 0.66 * 0.25 = 0.001 * N_{CO}^7 + 0.90 * N_{CH_4}^7 + X_{CO_2}^7 * N_{CO_2}^7$$



Estrategia de Solución (balance de materia)

1) Con base en una alimentación de carbón de 10000 ton/año se resuelve y se conocen los flujos de la corriente Uno, cinco, seis y siete se agotan las relaciones 1 y 5.

2) Se Actualizan grados de libertad:

$$\text{Gasificador: } 2-4(F^1, N_{H_2O}^2, N_{O_2}^3, F^4) + 1(R_1) + 1(\text{Balance de cenizas}) = 0$$

3) Se Resuelve el gasificador y se conocen los flujos de la corriente ocho, y de la relación 3 se conoce  $N_{CO}^9$  se agotan  $R_2, R_3$ .

4) Se Actualizan grados de libertad:

$$\text{Convertidor: } 4-6(N_{CO}^8, N_{H_2O}^8, N_{H_2}^8, N_{H_2S}^8, N_{CO}^8, N_{CO_2}^8) + 2(R_1, R_2) = 0$$

5) Se Resuelve el convertidor y se conoce los flujos de la corriente nueve

6) Finalmente se resuelve en el eliminador de gas ácido y se comprueba en el metanador.

Nota: La solución a los balances de materia se realizaron en matlab por el método de eliminación Gaussiana.

Anexo 3

Balances globales

	$N^3O_2$	$N^5H_2S$	$N^5CO_2$	$N^6H_2O$	$N^7$	
H	0	2	0	2	$0.1+4*x_c$	1300
O	-2	0	2	1	$0.001+2*(0.949+x_c)$	500
C	0	0	1	0	0.95	550
S	0	1	0	0	0	9.375
	0	0	0	0	1	144.74

Cuya solución es

$N^3O_2$	341.8270
$N^5H_2S$	9.3750
$N^5CO_2$	412.4970
$N^6H_2O$	358.5933
$N^7$	144.7400

De donde  $X_c = 0.9494$

De la comprobación del balance de masa se tiene

Masa de entrada - Masa de salida = 1.1250

Balances en el Gasificador

	$N^8CO_2$	$N^8CO$	$N^8H_2$	$N^8H_2S$	$N^8H_2O$	$N^8CH_4$	
H	0	0	2	2	2	4	1300
O	2	1	0	0	1	0	500
C	1	1	0	0	0	1	550
S	0	0	0	1	0	0	9.375
	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.9	0
	0	-0.56	1	0	0	0	0

Cuya solución es

$N^8CO_2$	349.4777
$N^8CO$	100.5223
$N^8H_2$	56.2925
$N^8H_2S$	9.3750
$N^8H_2O$	384.3325
$N^8CH_4$	100.0000

De la comprobación del balance de masa se tiene

Masa de entrada - Masa de salida = -0.0550

Balances en el convertidor

	N <sup>o</sup> CO <sub>2</sub>	N <sup>o</sup> CO	N <sup>o</sup> H <sub>2</sub>	N <sup>o</sup> H <sub>2</sub> S	N <sup>o</sup> H <sub>2</sub> O	N <sup>o</sup> CH <sub>4</sub>	
H	0	0	2	2	2	4	1300
O	2	1	0	0	1	0	1183.6549
C	1	1	0	0	0	1	550
s	0	0	0	0	0	0	9.375
	0	1	0	1	0	0	37.7334
	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.9	0

De los balances en el convertidor se obtuvo:

N <sup>o</sup> CO <sub>2</sub>	412.3041
N <sup>o</sup> CO	37.6959
N <sup>o</sup> H <sub>2</sub>	119.1189
N <sup>o</sup> H <sub>2</sub> S	9.3750
N <sup>o</sup> H <sub>2</sub> O	321.5061
N <sup>o</sup> CH <sub>4</sub>	100.0000

De la comprobación del balance de masa se tiene

Masa de entrada - Masa de salida = -0.0377

Balances en el Eliminador Gas Ácido

	$N^{10}CH_4$	$N^{10}CO$	$N^{10}H_2O$	$N^{10}H_2$	
CH <sub>4</sub>	1	0	0	0	100.000
CO	0	1	0	0	37.6959
H <sub>2</sub> O	0	0	1	0	321.5061
H <sub>2</sub>	0	0	0	1	119.1189

Cuya solución es

$N^{10}CH_4$	100.0000
$N^{10}CO$	37.6959
$N^{10}H_2O$	321.5061
$N^{10}H_2$	119.1189

De la comprobación del balance de masa se tiene

Masa de entrada - Masa de salida = -1.6288

**4.2 Ecuaciones de diseño en función del tipo de reactor o de reactores utilizados**

**4.3 Ecuación cinética. Si es necesario obtenerla a partir de datos experimentales reportados en alguna fuente bibliográfica**

A continuación se presentan las ecuaciones analíticas para el desarrollo de los cálculos de la simulación del reactor. La solución que se dio a estas se anexa en el anexo 4. Estas se resolvieron empleando el lenguaje de programación de matlab.

**TABLA ESTEQUIOMÉTRICA**

Especie	Tasa de Alimentación ( mol / tiempo)	Cambio dentro del reactor ( mol / tiempo)	Tasa de efluente del reactor ( mol / tiempo)
A: CO	$F_{A_o}$	$- F_{A_o} \cdot X$	$F_A = \frac{F_{A_o} \cdot (1 - X)}{v_o \cdot (1 - 2X)} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \cdot \left(\frac{Z_o}{Z}\right)$
B: H <sub>2</sub>	$F_{B_o} = \Theta_B \cdot F_{A_o}$	$- 3 \cdot F_{A_o} \cdot X$	$F_B = \frac{F_{A_o} \cdot (\Theta_B - 3X)}{v_o \cdot (1 - 2X)} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \cdot \left(\frac{Z_o}{Z}\right)$
C: CH <sub>4</sub>	$F_{B_o} = \Theta_C \cdot F_{A_o}$	$F_{A_o} \cdot X$	$F_C = \frac{F_{A_o} \cdot (\Theta_C + X)}{v_o \cdot (1 - 2X)} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \cdot \left(\frac{Z_o}{Z}\right)$
D: H <sub>2</sub> O	$F_{D_o} = \Theta_D \cdot F_{A_o}$	$F_{A_o} \cdot X$	$F_D = \frac{F_{A_o} \cdot (\Theta_D + X)}{v_o \cdot (1 - 2X)} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \cdot \left(\frac{Z_o}{Z}\right)$
TOTAL	$F_{T_o}$	$- 2 \cdot F_{A_o} \cdot X$	$F_T = F_{T_o} - \frac{2 \cdot F_{A_o} \cdot X}{v_o \cdot (1 - 2X)} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \cdot \left(\frac{Z_o}{Z}\right)$



$$\Theta_B = \frac{y_{Bo}}{y_{Ao}} = \frac{0.2062}{0.0652}$$

$$\Theta_C = \frac{y_{Co}}{y_{Ao}} = \frac{0.1729}{0.0652}$$

$$\Theta_D = \frac{y_{Do}}{y_{Ao}} = \frac{0.5559}{0.0652}$$

### **Ecuación de diseño para un reactor de lecho empacado**

**ENTRA – SALE + REACCIONA = ACUMULA**

Ecuación del balance de masa

$$F_{Ao} \frac{dX}{dW} = -r_A \quad \text{Ecuación 2.17 (Sott Fogler)}$$

de donde  $r_A$  es igual a:

$$r_{CH_4} = \frac{1.83 \times 10^{-2} \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{CO}}{1 + 1.5 \cdot P_{H_2}} \quad \text{en gmol CH}_4\text{/(gcatlizador*min)}$$

Ecuación del balance de energía

$$\frac{dT}{dW} = \frac{((4 * U_a) / (r_b * D))(T_a - T) + (-\Delta H_{rxn}(T))(-r_A)}{F_T(C_{P_M})} \quad \text{Ecuación 8-10.12 (Scott Fogler)}$$

Ecuación de cantidad de movimiento

$$a = \frac{2 * b}{A_c * r_c * (1 - f) * P_o} \quad \text{Ecuación 4-29 (Scott Fogler)}$$

$$b_o = \frac{G * (1 - f)}{r_o * g_c * D_p * f^3} \left[ \frac{150 * (1 - f) * m}{D_p} + 1.75 * G \right] \quad \text{Ecuación 4-25 (Scott Fogler)}$$

$$\frac{dP}{dW} = - \left( \frac{a}{2} * \frac{T}{T_o} * \frac{P_o}{P/P_o} \right) * (1 + e * X) \quad \% \text{ Ecuación 4.30 (Scott Fogler)}$$

**Correlaciones empleadas para determinar las propiedades del fluido**

**METODO DE CHUNG ET AL Tomado del libro "Propierties of liquids and gases" Reid**

**Viscosidad de la mezcla Cap 9**

$$h_m = h^* \times \frac{36.344 \times (M_m \times T_{cm})^{1/2}}{V_{cm}^{2/3}} \quad (9-6.16)$$

Donde:

$h_m$  = Viscosidad,  $\mu\text{P}$ . Ecuación 9-6.17

$M_m$  = Peso molecular de la mezcla, g/gmol. Ecuación 9-5.28

$T_{cm}$  = Temperatura critica de la mezcla, K. Ecuación 9-5.43

$V_{cm}$  = Volumen critico de la mezcla,  $\text{cm}^3/\text{gmol}$ . Ecuación 9-5.44

$$- M_m = \left[ \frac{\sum_i \sum_j y_i \times y_j \times (\epsilon_{ij}/k) \times \mathbf{s}_{ij}^2 \times M_{ij}^{1/2}}{(\epsilon/k)_m \times \mathbf{s}_m^2} \right]^2 \quad (9-5.28)$$

La cual necesita del calculo de los siguientes parámetros de acuerdo con las reglas de combinado :

$$\frac{\epsilon_{ii}}{k} = \frac{\epsilon_i}{k} = \frac{T_{ci}}{1.2593} \quad (9-5.34)$$

$$\frac{\epsilon_{ij}}{k} = \mathbf{z}_{ij} \times \left( \frac{\epsilon_i}{k} \times \frac{\epsilon_j}{k} \right)^{1/2} \quad (9-5.35)$$

$$\mathbf{s}_{ii} = \mathbf{s}_i = 0.809 \times V_{ci}^{1/3} \quad (9-5.32)$$

$$\mathbf{s}_{ij} = \mathbf{x}_{ij} \times (\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j)^{1/2} \quad (9-5.33)$$

$$M_{ij} = \frac{2 \times M_i \times M_j}{M_i + M_j} \quad (9-5.40)$$

$$\left( \frac{\epsilon}{k} \right)_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i \times y_j \times (\epsilon_{ij}/k) \times \mathbf{s}_{ij}^3}{\mathbf{s}_m^3} \quad (9-5.27)$$

$$\mathbf{s}_m^3 = \sum_i \sum_j y_i \times y_j \times \mathbf{s}_{ij}^3 \quad (9-5.25)$$

$$V_{cm} = (\mathbf{s}_m / 0.809)^3 \quad (9-5.43)$$

$$T_{cm} = 1.2593 \times \left( \frac{\epsilon}{k} \right)_m \quad (9-5.44)$$

$$\mathbf{h}^* = \frac{(T_m^*)^{1/2}}{\Omega_{vm}} \times \{ F_{cm} \times [(G_2)^{-1} + E_6 \times y] \} + \mathbf{h}^{**} \quad (9-6.17)$$

La anterior ecuación a partir de los siguientes parámetros:

$$T_m^* = \frac{T}{(\epsilon/k)_m} \quad (9-5.26)$$

$$F_{cm} = 1 - 0.275 \times \mathbf{w}_m + 0.059035 \times \mathbf{m}_m^4 + \mathbf{k}_m \quad (9-5.41)$$

$$\mathbf{w}_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i \times y_j \times \mathbf{w}_{ij} \times \mathbf{s}_{ij}^3}{\mathbf{s}_m^3} \quad (9-5.29)$$

$$\mathbf{m}_m^4 = \mathbf{s}_m^3 \times \sum_i \sum_j \left( \frac{y_i \times y_j \times \mathbf{m}_i^2 \times \mathbf{m}_j^2}{\mathbf{s}_{ij}^3} \right) \quad (9-5.30)$$

$$\mathbf{k}_m = \sum_i \sum_j y_i \times y_j \times \mathbf{k}_{ij} \quad (9-5.31)$$

$$\mathbf{w}_{ii} = \mathbf{w}_i \quad (9-5.36)$$

$$\mathbf{w}_{ij} = \frac{\mathbf{w}_i + \mathbf{w}_j}{2} \quad (9-5.37)$$

$$\mathbf{k}_{ii} = \mathbf{k}_i \quad (9-5.38)$$

$$\mathbf{k}_{ij} = (\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j)^{1/2} \quad (9-5.39)$$

$\mathbf{x}_{ij}$  y  $\mathbf{z}_{ij}$  son parámetros binarios de interacción que son normalmente iguales a la unidad. El término  $F_{cm}$  de la ecuación (9-5.24) esta definida como:

Donde  $\mathbf{m}_m$  esta dada por:

$$\mathbf{m}_m = \frac{131.3 \times \mathbf{m}_m}{(V_{cm} \times T_{cm})^{1/2}} \quad (9-5.42)$$

$$y_m = \frac{\mathbf{r}_m \times V_{cm}}{6} \quad (9-6.18)$$

$$G_1 = \frac{1 - 0,5 \times y_m}{(1 - y_m)^3} \quad (9-6.19)$$

$$G_2 = \frac{E_1 \times \{[1 - \exp(-E_4 \times y_m)]/y_m\} + E_2 \times G_1 \exp(E_5 \times y_m) + E_3 \times G_1}{E_1 \times E_4 + E_2 + E_3} \quad (9-6.20)$$

$$\Omega_{vm} = [A \times (T_m^*)^{-B}] + C \times [\exp(-D \times T_m^*)] + E \times [\exp(-F \times T_m^*)] \quad (9-4.3)$$

$$A = 1.16145$$

$$B = 0.14874$$

$$C = 0.52487$$

$$D = 0.77320$$

$$E = 2.16178$$

$$F = 2.43787$$

$$h^{**} = E_7 \times y^2 \times G_2 \times \exp[E_8 + E_9 \times (T_m^*)^{-2}] \quad (9-6.21)$$

$$E_i = a_i + b_i \times w_m + c_i \times m_{rm}^4 + d_i \times k_m$$

**Tabla 9-5 Chung et al. Coeficientes para el calculo de E<sub>i</sub>**

i	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	c <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>
1	6.324	50.412	-51.680	1189.0
2	1.210 × 10 <sup>-3</sup>	-1.154 × 10 <sup>-3</sup>	-6.257 × 10 <sup>-3</sup>	0.03728
3	5.283	254.209	-168.48	3898.0
4	6.623	38.096	-8.464	31.42
5	19.745	7.630	-14.354	31.53
6	-1.900	-12.537	4.985	-18.15
7	24.275	3.450	-11.297	69.35
8	0.7279	1.117	0.01235	-4.117
9	-0.2382	0.0677	-0.8163	4.025
10	0.06863	0.3479	0.5926	-0.727

**Calculo para la Conductividad Térmica de la Mezcla a Alta Presión Cap 10**

$$I = \frac{31.2 \times h_m^o \times \Psi}{M_m} \times (G_2^{-1} + B_6 \times y_m) + q \times B_7 \times y_m^2 \times T_m^{1/2} \times G_2 \quad (10-5.5)$$

$$q = 3.586 \times 10^{-3} \times (T_{cm} / M_m)^{1/2} / V_{cm}^{2/3}$$

$$G_1 = \frac{1 - 0.5 \times y_m}{(1 - y_m)^3}$$

(10-5.7)

$$G_2 = \frac{(B_1/y_m) \times [1 - \exp(-B_4 \times y_m)] + B_2 \times G_1 \exp(B_5 \times y_m) + B_3 \times G_1}{B_1 \times B_4 + B_2 + B_3} \quad (10-5.8)$$

$$B_i = a_i + b_i \times w_m + c_i \times m_m^4 + d_i \times k_m$$

**Tabla 10-4 Chung et al. Coeficientes para el calculo de B<sub>i</sub>**

<b>i</b>	<b>a<sub>i</sub></b>	<b>b<sub>i</sub></b>	<b>c<sub>i</sub></b>	<b>d<sub>i</sub></b>
1	2.4166 E+0	7.4824 E-1	-9.1858 E-1	1.2172 E+2
2	-5.0924 E- 1	-1.5094 E+0	-4.9991 E+1	6.9983 E+1
3	6.6107 E+0	5.6207 E+0	6.4760 E+1	2.7039 E+1
4	1.4543 E+1	-8.9139 E+0	-5.6379 E+0	7.4344 E+1
5	7.9274 E-1	8.2019 E-1	-6.9369 E-1	6.3173 E+0
6	-5.8634 E+0	1.2801 E+1	9.5893 E+0	6.5529 E+1
7	9.1089 E+1	1.2811 E+2	5.4217 E+1	5.2381 E+2

$$h_m^o = \frac{26.69 \times F_{cm} \times (M_m \times T)^{1/2}}{s_m^2 \times \Omega_{vm}} \quad (9-5.24)$$



## ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO. PENG-ROBINSON

$$P = \frac{R \times T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + (u \times b \times V) + (w \times b^2)}$$

( 3-6.1 )

$$Z^3 - (1 + B^* - u \times B^*) \times Z^2 + (A^* + w \times B^{*2} - u \times B^* - u \times B^{*2}) \times Z - A^* \times B^* - w \times B^{*2} - w \times B^{*3} = 0 \quad ( 3-6.2 )$$

Donde:

$$A^* = \frac{a \times P}{R^2 \times T^2}$$

$$B^* = \frac{b \times P}{R \times T}$$

Según Peng-Robison las cuatro constantes se describen así:

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$a = \frac{0.45724 \times R^2 \times T_c^2}{P_c} \times [1 + fw \times (1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$fw = 0.37464 + 1.54226 \times w - 0.26992 \times w^2$$

$$b = \frac{0.07780 \times R \times T_c}{P_c}$$

#### 4.4 Calculo de las variables de salida de acuerdo al tipo de reactor

##### Composiciones de salida

Sustancia	Composición molar
Metano	0.2650
Agua	0.7005
Hidrógeno	0.0289
monóxido de carbono	0.0057

En base libre de agua se tiene

Sustancia	Composición molar
Metano	0.8845
Hidrógeno	0.0965
monóxido de carbono	0.0190

##### Propiedades del fluido

Propiedades		Unidad
Viscosidad	0.1836	Kg/m*s
Densidad	7.33	Kg/m <sup>3</sup>
Capacidad calorífica	37.3936	J/gmol*K

#### 4.5 Sobredimensionamiento de variables de salida no mayor a un 25 %

Para un masa de catalizador de 5 Kg por tubo se tiene que ocupa en un tubo de diámetro 0.040894m :

$$z = \frac{W}{(1-f) * A_c * r_c}$$

$$f = 0.4$$

$$A_c = 1.3134e-3 \text{ m}^2$$

$$r_c = 600 \text{ Kg/m}^3$$

$$z = 10.5744 \text{ m}$$

El catalizador ocupará un longitud de 10.5744 m en un tubo de diámetro 0.04089 m, para un sobredimensionamiento del 25% se tiene que la longitud de los tubos será

$$z = 10.5744 * 1.25$$

$$z = 13.2181 \text{ en m}$$

#### **4.6 Balance de Energía**

Los balances de energía se resolvieron bajo el supuesto de las temperaturas de entrada y de salida de las unidades que conforman el proceso ya que no se contó con esta información, pero esta es modificable para cualquier valor de temperatura. Se colocaron según como sigue:

Para el calculo de la cantidad de energía se realiza así:

$$Q = H_{Entrada} - H_{Salida} - \Delta H_{Rxn}$$

Unidades	Temperatura de Entrada (K)	Temperatura de Salida (K)	Cantidad de Energía (J/mol)
Convertidor	800	850	2.1381e+005
Eliminador Gas - Ácido	500	500	-1.4265e+007
Metanador	500	700	-1.7664e+005

#### **4.7 Parámetros de diseño para la transferencia de calor según el reactor**

Reactor isotérmico

El reactor se diseñara en base a la teoría de intercambiadores de calor de coraza y tubo, la transferencia de calor, las especificaciones para este fueron tomada del libro "Transferencia de calor" , Donald Kern

Parámetro	
Nt	488
Diámetro interno de coraza	0.6858 m
Numero de pasos por coraza	1
Espaciado de los deflectores	0.1372 m
Arreglo de los tubos	Triangular
Espaciado entre centros de tubos	0.0508 m
Diámetro externo de tubos	0.04826 m
Cédula	40
Fluido de servicio	Agua
Temperatura promedio del fluido de servicio	400 K

#### 4.8 Caída de Presión, cálculos

Masa Cat (Kg)	Presión (Bar)	Masa Cat (Kg)	Presión (Bar)
0	20	2,6	18,0533
0,1	19,9221	2,7	17,98
0,2	19,8444	2,8	17,9065
0,3	19,7671	2,9	17,833
0,4	19,6902	3	17,7592
0,5	19,6135	3,1	17,6856
0,6	19,5371	3,2	17,6117
0,7	19,461	3,3	17,5376
0,8	19,3852	3,4	17,4632
0,9	19,3097	3,5	17,3886
1	19,2344	3,6	17,3137
1,1	19,1594	3,7	17,2385
1,2	19,0846	3,8	17,1629
1,3	19,0101	3,9	17,0871
1,4	18,9357	4	17,0108
1,5	18,8616	4,1	16,9341
1,6	18,7876	4,2	16,857
1,7	18,7138	4,3	16,7795
1,8	18,6401	4,4	16,7015
1,9	18,5666	4,5	16,623
2	18,4931	4,6	16,5439
2,1	18,4198	4,7	16,4643
2,2	18,3464	4,8	16,3842
2,3	18,2732	4,9	16,3034
2,4	18,1999	5	16,222

2,5	18,1266		
-----	---------	--	--

Perfil de Conversión vs masa de catalizador

Masa Cat (Kg)	Conversión	Masa Cat (Kg)	Conversión
0	0	2,6	0,7185
0,1	0,0401	2,7	0,7338
0,2	0,0792	2,8	0,7484
0,3	0,1173	2,9	0,7622
0,4	0,1543	3	0,7754
0,5	0,1903	3,1	0,7878
0,6	0,2253	3,2	0,7997
0,7	0,2592	3,3	0,8108
0,8	0,2921	3,4	0,8214
0,9	0,3239	3,5	0,8314
1	0,3548	3,6	0,8408
1,1	0,3847	3,7	0,8497
1,2	0,4135	3,8	0,8581
1,3	0,4414	3,9	0,866
1,4	0,4682	4	0,8734
1,5	0,4941	4,1	0,8804
1,6	0,5191	4,2	0,887
1,7	0,543	4,3	0,8932
1,8	0,5661	4,4	0,8991
1,9	0,5882	4,5	0,9046
2	0,6094	4,6	0,9097
2,1	0,6297	4,7	0,9146
2,2	0,6491	4,8	0,9191



2,3	0,6677	4,9	0,9234
2,4	0,6854	5	0,9274
2,5	0,7023		

## **5. Prediseño mecánico**

### ***Especificaciones del reactor***

Reactor de lecho empacado multitubular . 488 tubos distribuidos en arreglo triangular, cuyo espaciado entre centros de tubos (Pt) de es de 0.0508 m. Los tubos, son de acero al carbón, de cedula 40 con un diámetro externo (De) de 0.04826 m y un diámetro interno (Di) de 0.040894 m ; son de tamaño nominal de 2 ½ “(IPS); tienen una longitud de 13.2181

Los tubos estan contenido en una coraza de Diámetro interno 0.6858 m, y un espesor de 0.0254 m de acero al carbón. Se escogió este material para ser trabajado pues es el que se recomendaba en la literatura para este caso y para la presión a trabajar.