

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE  
METANO COMO MATERIA PRIMA PARA LA  
FABRICACION DE AMONIACO

**M O N O G R A F I A**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA EL PASANTE

FRANCISCO JAVIER HERNANDEZ BELTRAN

MEXICO, D. F.

1980



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## **CAPITULO I**

### **OBTENCION DE HIDROGENO**

1.1.- Gas de coque.	4
1.2.- Gas de agua.	4
1.3.- Oxidación parcial.	4
1.4.- Reformación de naftas.	5
1.5.- Reformación de gas natural.	7
<b>Bibliografía.</b>	<b>12</b>

## **CAPITULO II**

### **DESULFURACION**

2.1.- Objeto de la desulfuración.	13
2.2.- Métodos de desulfuración.	13
2.3.- Carbón activado.-	
2.3.1.- Características	15
2.3.2.- Operación y regeneración.	16
2.4.- Oxido de zinc.-	
2.4.1.- Características.	18
2.4.2.- Operación y capacidad adsorbente.	20
<b>Bibliografía.</b>	<b>22</b>

**CAPITULO III**  
**REFORMACION**

<b>3.1.-Reformación de gas natural.-</b>	
3.1.1.- Proceso.	24
3.1.2.- Termodinámica.	25
3.1.3.- Cinética y equilibrio.	30
3.1.4.- Reformadores tubulares.	33
3.1.5.- Reformación secundaria.	35
3.1.6.- Formación de coque.	35
<b>3.2.- Catalizador de reformación.-</b>	
3.2.1.- Los catalizadores a base de níquel.	39
3.2.2.- Propiedades y características.	42
1.- Contenido de níquel y área metálica.	43
2.- Tamaño de partícula catalítica.	43
3.- Estabilizadores y soportes.	44
4.- Resistencia mecánica.	45
3.2.3.- Intoxicamiento y desactivación.	46
3.2.4.- Reformación primaria.	48
3.2.5.- Reformación secundaria.	49
<b>Bibliografía.</b>	<b>51</b>

## CAPITULO IV

### ELIMINACION DE OXIDOS DE CARBONO

4.1.- Objeto.	53
4.2.- Conversión de monóxido de carbono.	54
4.2.1.- Catalizadores.	57
1.- Catalizador de conversión a alta temperatura.	58
2.- Catalizador de conversión a baja temperatura.	60
4.3.- Absorción de dióxido de carbono.	61
4.3.1.- Resumen del proceso Girdel.	62
4.4.- Metanación.-	
4.4.1.- Objeto.	64
4.4.2.- Consideraciones termodinámicas.	64
4.4.3.- Proceso y catalizador.	66
 Bibliografía.	 69

### CONCLUSIONES

70

## I N T R O D U C C I O N

La reformación de metano es un proceso catalítico continuo que ha sido utilizado, desde hace ya algunas décadas, para la producción del llamado "gas de síntesis" (mezcla de monóxido de carbono e Hidrógeno en cualquier proporción). A partir de éste se pueden generar mezclas gaseosas que contengan Hidrógeno en diversas proporciones que servirán como materia prima de diversos productos, destacando en un primer plano el amoniaco.

Como se sabe, el amoniaco es un producto de gran importancia en nuestra economía por ser básico en la producción de fertilizantes, factor imprescindible en la agricultura moderna. Si a esto se agrega que el Hidrógeno que lo forma puede obtenerse a partir de metano, componente mayoritario del gas natural, el cual es fuente disponible y económica en nuestro país, se entiende el porqué de la tendencia ascendente de su producción; prueba de ello es que de 1960 a la fecha la producción de amoniaco ha aumentado + 15 veces, situación que ha llevado a México a muy altos niveles de autosuficiencia y a figurar mundialmente.

La producción de Hidrógeno a partir de metano, para utilizarlo posteriormente en la síntesis de amoniaco abarca en sí varios procesos, cuyo estudio es materia -- del presente trabajo que trata de recopilar la mayor y más actualizada información posible con la finalidad de facilitar la comprensión del diseño y operación de cada uno de ellos y allanar el camino a estudios o investigaciones posteriores.

En primera instancia se mencionan brevemente diversas metodologías para la obtención de Hidrógeno, - estableciéndose la comparación con la reformación de metano, resaltando la privilegiada posición de nuestro país. - Posteriormente se describe el proceso de la desulfuración de metano como etapa primaria en la producción del gas de síntesis. Se continúa con la descripción del proceso de reformación de metano, el cual se lleva a cabo en dos etapas, finalizando con la discusión de los procesos de purificación de la mezcla gaseosa obtenida y de su adecuamiento para la síntesis de amoníaco.

---

## C A P I T U L O I

### OBTENCION DE HIDROGENO

El Hidrógeno requerido para la síntesis de amoniaco se genera dentro de las mismas plantas de amoniaco mediante metodologías que se aplican de acuerdo a factores tales como la disponibilidad de la materia prima, la cantidad de Hidrógeno a producir, la pureza con la que éste se obtenga, su costo y continuidad de producción. (1)

Los métodos de obtención industrial de Hidrógeno que normalmente se aplican son los siguientes:

- 1) gas de coque;
- 2) gas de agua;
- 3) oxidación parcial;
- 4) reformación de naftas;
- 5) reformación de gas natural.

En México, las plantas productoras de amoniaco obtienen el Hidrógeno a partir del gas natural (4) por el método de reformación con vapor de agua (steam-reforming), dado que es el que mayores ventajas ha presentado y satisface plenamente el requerimiento principal de obtener los gases de reacción a bajo costo y con la proporción y pureza adecuadas.

### 1.1.- Gas de coque.-

Los gases que se obtienen de un proceso de coquización pueden ser aprovechados para producir Hidrógeno. El procedimiento de obtención de éste es por licuación y destilación fraccionada del gas (proceso Claude o Linde) - que previamente es purificado y secado<sup>(5,6)</sup>.

En forma general se ha demostrado la pobre economía de este método en nuestro país y que no se cuenta con plantas de coquización de tamaño adecuado<sup>(7)</sup>.

### 1.2.- Gas de agua.-

Después de la segunda Guerra Mundial, aproximadamente el 90% del amoniaco sintético del mundo era producido a partir del Hidrógeno obtenido por el gas de agua<sup>(6)</sup>. Este método emplea carbón y vapor de agua como materia prima y consta de dos etapas: la primera consiste en la generación del gas de agua mediante la reacción entre el vapor de agua y el carbón incandescente a temperaturas entre 1000-1100 °C; en la segunda se realiza la conversión del monóxido a dióxido de carbono<sup>(8)</sup>:



Al final, el Hidrógeno es obtenido junto con dióxido de carbono, el cual, después de ser eliminado, permite la obtención de Hidrógeno bastante puro que puede ser utilizado para el proceso de síntesis de amoniaco.

### 1.3.- Oxidación parcial.-

Este método emplea como materia prima gas na

tural e hidrocarburos líquidos y se basa en la reacción de combustión de éstos en presencia de cantidades controladas de oxígeno. Esta reacción es exotérmica y por tanto no requiere consumo de calor, lo que sería una ventaja en el ahorro de energía; sin embargo, su principal desventaja es la de requerir una planta de oxígeno cuya operación es muy costosa<sup>(8)</sup>.

Del gas obtenido, conocido como gas de síntesis, el monóxido de carbono se hace reaccionar con vapor de agua dentro de un convertidor generándose de esta forma dióxido de carbono y más Hidrógeno,<sup>(6,8,9)</sup>:



El flujo de proceso es precalentado y llevado a un reactor refractario donde reacciona con el oxígeno que a su vez también ha sido precalentado. Durante el proceso se debe tener cuidado de mantener la relación oxígeno-carbono entre 1.0-1.2<sup>(8)</sup> con el fin de controlar la temperatura (no mayor de 1500°C) y con ésto evitar la carbonización de la carga.

Como operación última, el gas debe ser purificado con el fin de eliminar los óxidos de carbono generados durante el proceso. El diagrama de éste se muestra en la figura 1.1.<sup>(10)</sup>

#### 1.4.- Reformación de naftas.-

Este es un proceso catalítico continuo en el cual la carga, después de ser purificada, es vaporizada y posteriormente mezclada con vapor de agua sobrecalentado y llevada al reformador (se emplean naftas en el intervalo de temperatura de ebullición de la gasolina y con un máximo de 35% de aromáticos)<sup>(10)</sup>. Aquí, la temperatura de operación se encuentra en el intervalo de 700-1200°C y la pro-

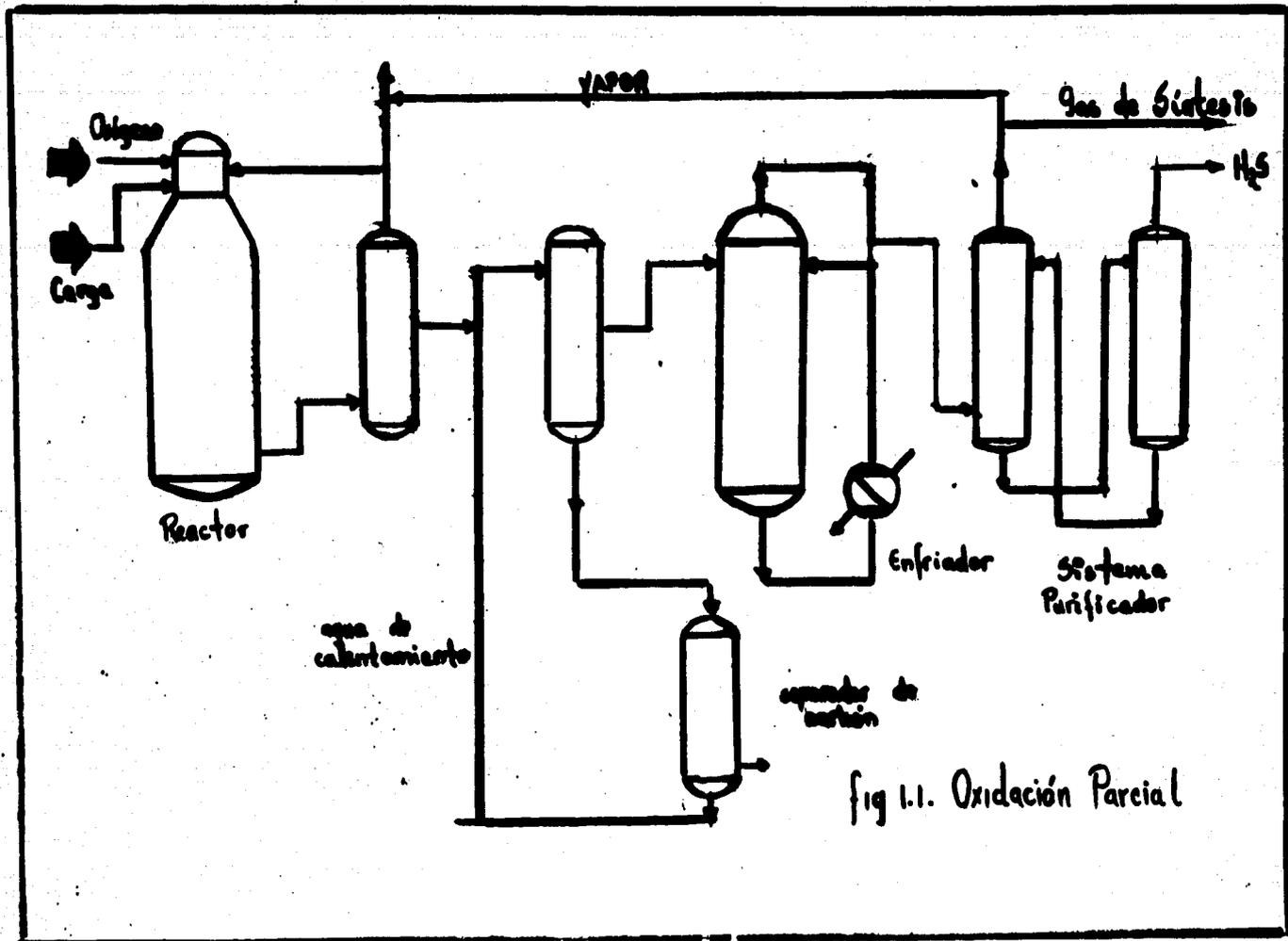


fig 1.1. Oxidación Parcial

si3n entre la atmosf3rica y 20 atm<sup>(10)</sup>.

El principal problema que se presenta en este proceso es la formaci3n de carb3n dentro de los tubos - del reformador resultando en un continuo aumento de caida de presi3n en 3l debido al bloqueo del flujo. Sin embargo, las investigaciones y desarrollos en materia de catalizadores de reformaci3n han ayudado a reducir en gran parte este problema<sup>(4)</sup>.

El diagrama general de proceso se muestra en la figura I.2<sup>(10)</sup>.

### 1.5.- Reformaci3n de gas natural.-

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos cuyo constituyente principal es metano. Adem3s contiene parafinas con peque1as proporciones de naftenos y ocasionalmente arom3ticos<sup>(3)</sup>. Tambi3n es acompa1ado de gases 3cidos tales como sulfuro de hidr3geno y di3xido de carbono en cantidades variables.

Para poder emplear el gas natural como materia prima necesita ser tratado y purificado. Para 3sto se cuenta con las plantas de endulzamiento y las plantas criog3nicas. Las primeras tratan el gas con el fin de eliminar los gases 3cidos. Normalmente el contenido de sulfuro de hidr3geno en un gas "tratado" debe ser no mayor a 15 ppm para efectos del proceso<sup>(12)</sup>.

Las criog3nicas separan el metano de los otros hidrocarburos obteniendo un gas con un contenido del primero de 92% aproximadamente a la vez que recuperan los segundos. Estas plantas, entonces, obtendr3n del gas natural el gas que se emplear3 en la obtenci3n de hidr3geno en las plantas de amoniaco y estar3 constituido casi exclusivamente por metano con contenidos promedio de sulfuro de hidr3geno de 15 ppm.

La reformaci3n del metano, previa desulfuraci3n

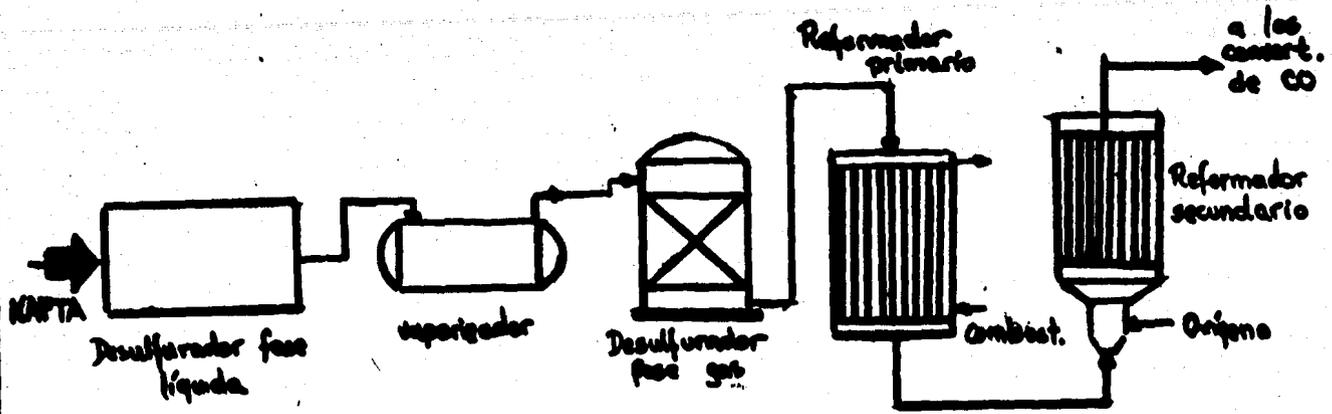


fig 1.2 Reformación de Nafta

ción del mismo (véase sección 2.1), se lleva a cabo en dos etapas, la primera, de baja temperatura o primaria y la segunda de alta temperatura o secundaria. En la primaria el gas se hace reaccionar con vapor de agua dentro de un reactor tubular (reformador). Normalmente la temperatura debe ser controlada y mantenida entre 700-850°C.

Los gases provenientes del primer reformador son introducidos al reformador secundario donde, mediante la inyección de aire, se eleva la temperatura hasta 950-1050°C lo que provoca que el resto del metano reaccione completamente y se aumenta la producción de Hidrógeno. A su vez, el nitrógeno requerido para la síntesis de amoníaco posterior, es introducido en esta etapa junto con el oxígeno del aire, de tal forma que al final del proceso la relación Hidrógeno-nitrógeno sea 3:1. En los dos reformadores se emplea catalizador de níquel con distintas características para cada una de las dos etapas.

La siguiente etapa de operación del proceso es la eliminación de los óxidos de carbono producidos durante la reformación. Esto se lleva a cabo de la siguiente forma:

1.- Conversión de monóxido de carbono; la operación se efectúa en dos convertidores, el primero operando a una temperatura entre 350-450°C empleando catalizador de hierro y el segundo, operando entre 250-300°C empleando catalizador de zinc-cobre. Mediante estas dos etapas de conversión se disminuye el contenido de monóxido de carbono de la mezcla gaseosa, produciéndose más Hidrógeno y aumentando la concentración de dióxido de carbono.

2.- Eliminación de dióxido de carbono; se lleva a cabo por absorción con soluciones de mono o dietanolamina.

3.- Metanación; los óxidos de carbono residuales son eliminados por hidrogenación empleándose en la operación un catalizador a base de níquel.

El diagrama del proceso se muestra en la figura I.3(2,3,10).

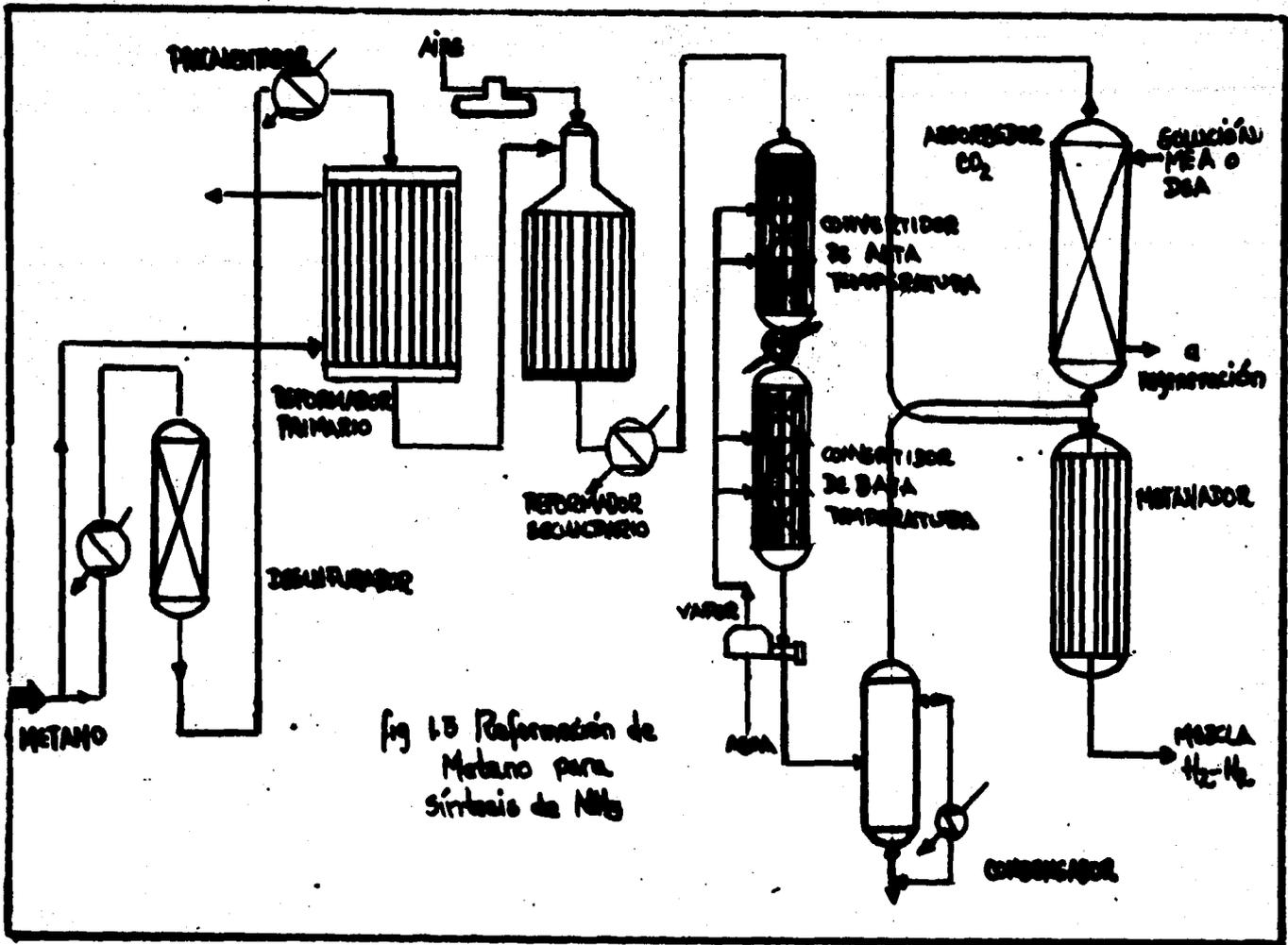


fig 1B Reformación de Metano para síntesis de NH<sub>3</sub>

En México el Hidrógeno requerido para la operación de las plantas de síntesis de amoniaco es generado a partir de gas natural y esto se debe sencillamente a que resulta más barato producirlo de esta forma que de cualquier otra, dada la gran disponibilidad que hay de este hidrocarburo y la relativa facilidad de explotación del mismo.

El proceso de obtención de Hidrógeno, descrito anteriormente en forma general, es el tema central de este trabajo y será estudiado con más detalle en los capítulos siguientes.

---

B I B L I O G R A F I A

- 1) Catalytic Processes and Proven Catalysts.- Charles L. Thomas, Academic Press Inc., New York, 1970.
- 2) The Chemistry of Petrochemicals.- Astle Malvin J., Reinhold Publishing Corp., 1956.
- 3) The Petrochemical Industry: Markets and Economics.- A. Hahn, Ed. McGraw-Hill, New York, 1970.
- 4) Catalysts Handbook.- Springer-Verlag, Imperial Chemical Industries, New York Inc., 1970.
- 5) Estudio Sobre la Obtención Industrial de Amoniaco Sintético.- Tesis Profesional, Carlos Duhne, Escuela Nacional de Ciencias Químicas, Mexico, 1944.
- 6) Inorganic Process Industries.- Kenneth A. Kobe, Macmillan Company, New York, 1948.
- 7) Investigación Personal.- Instituto Mexicano -- del Petróleo, Subdirección de Investigación Básica de Procesos.
- 8) Industrial Chemicals.- W.L. Faith, D.B. Keyes R.L. Clark, Ed. Wiley 3a. ed., 1965.
- 9) Synthesis Gas by Partial Oxidation.- Eastman -- duBois, Industrial and Engineering Chemistry, Julio 1956.
- 10) Petroleum Processing Handbook.- W.F. Blend, -- R.L. Davidson, McGraw-Hill Book Company, 1967.

## CAPITULO II

### DESULFURACION

#### 2.1.- Objeto de la desulfuración.-

En el contexto del proceso de obtención de Hidrógeno por medio de la reformación catalítica del gas natural, la etapa de desulfuración tiene un papel primordial ya que la concentración de azufre en el gas es relativamente alta y bajo estas condiciones es imposible la operación de los catalizadores de reformación ya que este elemento los envenena y deactiva ocasionando una grave pérdida económica, de tiempo y de producción.

En realidad todos los catalizadores empleados en este proceso requieren que el contenido de azufre en el gas no exceda de 1 ppm (preferiblemente 0.5 ppm)<sup>(1)</sup>.

Las variables principales que se consideran para el diseño y operación del proceso de desulfuración pueden resumirse en: composición y flujo del gas, concentración y tipo de compuestos de azufre en el mismo, presión y temperatura.<sup>(1)</sup>

#### 2.2.- Métodos de desulfuración.-

Los métodos de desulfuración para gas natural que se emplean en la obtención de Hidrógeno mediante -

la reformación con vapor de agua emplean adsorbentes capaces de retener el azufre. Entre los más empleados se encuentran el carbón activado y el óxido de zinc<sup>(1,2,7,8)</sup>. Más adelante trataremos en forma particular a cada uno de estos "catalizadores adsorbentes" ya que son los que normalmente se usan en las plantas productoras de amoniaco en México<sup>(3)</sup>.

Es necesario establecer que independientemente del método o tipo de "catalizador adsorbente" empleado, la etapa de desulfuración debe combinar economía, eficiencia y adaptación al proceso. Cabe hacer notar que es lo que se considera una desulfuración a escala de endulzamiento y una desulfuración pre-tratamiento para la producción de Hidrógeno. En la primera el gas natural con concentraciones de azufre muy elevadas, normalmente mayores a 600 ppm, es tratado como medida preventiva, ya que la presencia de estos compuestos es peligrosa e inconveniente para el manejo, transporte y consumo del gas por su alta toxicidad.

Generalmente los procesos de endulzamiento emplean soluciones de sales alcalinas para la eliminación del azufre del gas natural. Algunos utilizan soluciones de sosa o de potasa o de hidróxido de amonio. El proceso "Espenhahn" emplea una solución de carbonato de sodio o de potasio; el "Phosphate", solución al 40% de fosfato tripotásico; el "Phenolate", solución concentrada de fenolatos de sodio y potasio. El proceso "Girbotol" emplea diversas soluciones de alcanolaminas (sección 4.4). Un resumen de éstos y de algunos más se muestra en la tabla II.1<sup>(4,6)</sup>.

La concentración de azufre en el gas natural, tratado por estos métodos, es muy elevada (15 ppm) en relación con la especificación que en este sentido existe para el proceso de obtención de Hidrógeno para síntesis de amoniaco (1.0-0.5 ppm) y por tanto su posterior tratamiento con "catalizadores adsorbentes" es necesario. Las inves-

tigaciones y trabajos experimentales que en esta materia se han realizado han tendido a desarrollar los adsorbentes más efectivos que puedan emplearse en un amplio intervalo de condiciones de operación y han abarcado no solamente la desulfuración de gas natural sino también la de hidrocarburos líquidos, particularmente naftas<sup>(1)</sup>.

PROCESO	REACCION	REGENERACION
SOSA	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	-
CAL	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O}$	-
OXIDO FERROSO	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$	aeración
SEABORD	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaHS}$	inyección de aire
THYLOX	$\text{Na}_4\text{AS}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_4\text{AS}_2\text{S}_6\text{O}$ $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_4\text{AS}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{S}_2$	inyección de aire
GIRBOTOL	$2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_2\text{S}$	calentamiento con vapor
PHOSPHATE	$\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{KHS} + \text{K}_2\text{HPD}_4$	calentamiento con vapor
PHENOLATE	$\text{NaOC}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	calentamiento con vapor

tabla II.1<sup>(4,6)</sup> Procesos de desulfuración.

### 2.3.- Carbón activado.-

#### 2.3.1.- Características.-

El carbón activado que se emplea como "catalizador adsorbente" en la etapa de desulfuración debe poseer propiedades fisicoquímicas especiales; es necesario que posea una resistencia mecánica suficiente para soportar la abrasión a la que se verá sometido durante el uso continuo<sup>(9,10)</sup>, una densidad adecuada de tal forma que no ocupe mucho volumen, además de un gran poder de adsorción

y retención de sulfuro de hidrógeno<sup>(11)</sup>.

La capacidad adsorbente de sulfuro de hidrógeno en los carbones activados por los métodos convencionales no es la suficiente para poder ser empleados como "catalizadores adsorbentes", por lo tanto es necesario aumentar la mediante la adición de otros compuestos (óxidos metálicos tales como ZnO, CuO); esto es, hay necesidad de optimizar la formulación de un carbón activado que además de aumentar su capacidad adsorbente proporciona las características texturales y físicas que permitirán su empleo.

La formulación óptima del carbón dependerá entonces de una combinación de factores técnico-económicos tendiendo a lograr un adsorbente de gran resistencia, durabilidad y efectividad, apto para emplearse en un intervalo amplio de operación y con un bajo costo de manufactura.

### 2.3.2.- Operación y regeneración.-

Durante su operación, el carbón activado es sometido a un flujo considerable de gas y eventualmente a muy altas concentraciones de azufre. Su tiempo de operación será estimado de acuerdo con el diseño mismo del adsorbedor, la cantidad y tipo de azufre a eliminar del gas y la concentración permisible de éste en el gas tratado<sup>(1)</sup>. Consecuentemente, a medida que el tiempo de operación transcurre, el carbón irá perdiendo su capacidad adsorbente, no solo debido a la saturación, sino también al desgaste causado por la erosión del gas y a la sinterización que provoca el agua que se forma en la reacción del óxido metálico y el sulfuro de hidrógeno ( $MO + H_2S \rightarrow MS + H_2O$ )<sup>(12,13)</sup>. Sin embargo, una vez que el ciclo adsorbente del carbón activado se ha completado es posible volverlo a utilizar mediante un proceso de regeneración que aunque le restituya la mayor parte de su actividad original, ésta no será la misma y al cabo de un cierto número de generaciones su -

empleo ya no será posible y habrá la necesidad de sustituirlo con catalizador nuevo.

En los sistemas de desulfuración que emplean este tipo de "catalizadores adsorbentes" se utilizan adsorbedores en forma de columna en los que el catalizador es empacado en una o varias camas; para el arranque de los adsorbedores hay la necesidad de purgar el aire que contengan, empleándose para este fin gases inertes. Generalmente la operación se efectúa a temperaturas entre 15-50°C y presiones de 1-40 atm.<sup>(7)</sup> La concentración de azufre en el gas a la salida del adsorbedor es menor de 1 ppm para gases que contengan hasta 50 ppm de azufre.

Normalmente al emplear este tipo de sistemas se usan dos secciones desulfuradoras, una para operar mientras la otra se encuentre en periodo de regeneración, asegurándose con ello una operación continua de la etapa de desulfuración.<sup>(12,13)</sup>

La misión de la regeneración es la reactivación del carbón activado y esto se logra eliminando de él el azufre adsorbido durante el ciclo de operación<sup>(12)</sup> para lo cual se inyecta vapor de agua sobrecalentado a 200-260°C a presión atmosférica. La cantidad total y flujo de vapor dependen de la cantidad total de carbón a regenerar y del diseño del adsorbedor. El flujo de vapor debe ser lo suficientemente alto para calentar el carbón a una temperatura mínima de 200°C. Usualmente esta operación requiere de 190 a 400 Kg<sub>vapor</sub> / (hr m<sup>3</sup><sub>carbón</sub>)<sup>(12)</sup>.

Completada la regeneración, el vapor es ventado a la atmósfera, empleando para ello gases inertes o bien el mismo gas de proceso desulfurado, que además, si así se requiere, enfriará el adsorbente y establecerá la presión dentro de la columna para reiniciar la operación.

## 2.4.- Óxido de zinc.-

### 2.4.1.- Características.-

El óxido de zinc es uno de los "catalizadores adsorbentes" más efectivos dado que no solamente posee una alta capacidad adsorbente de sulfuro de hidrógeno, sino que también es capaz de adsorber compuestos orgánicos de azufre que pudieran llegarse a presentar<sup>(1)</sup> lo que es una seguridad y garantía para la efectividad de la unidad desulfuradora.

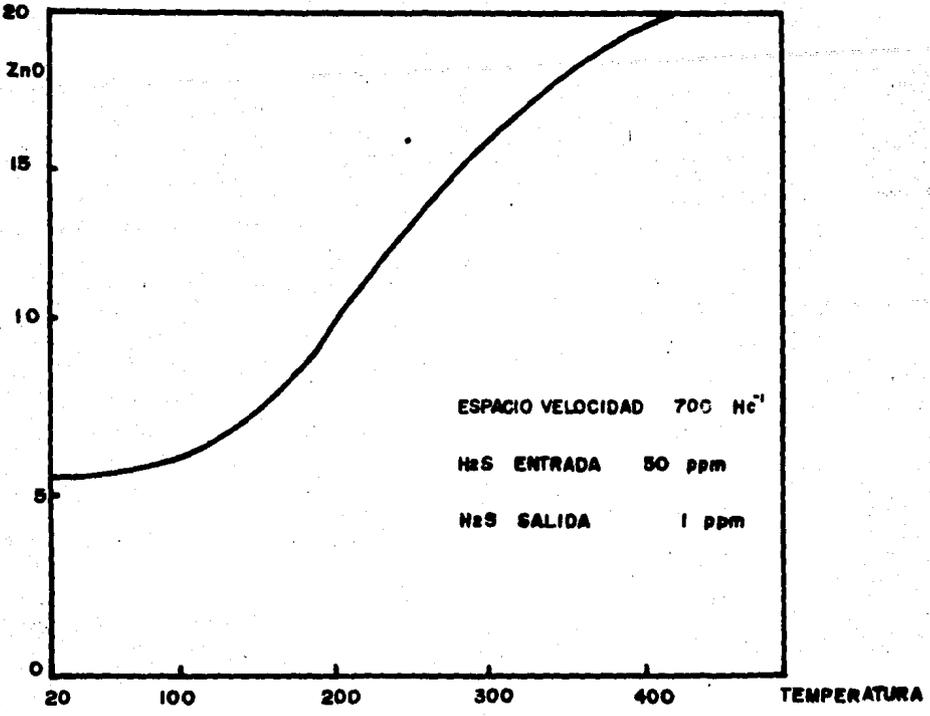
Para su utilización a escala industrial como "catalizador adsorbente" el óxido de zinc debe presentar las siguientes características:

- 1) gran poder de retención de sulfuro de hidrógeno,-- que depende de su área específica y volumen de poro;
- 2) cantidad de óxido de zinc presente por unidad de volumen de catalizador;
- 3) densidad, que dará la cantidad de "catalizador adsorbente por unidad de volumen de adsorbedor;
- 4) resistencia mecánica a la atrición y fracture que dependerá del tipo de aglutinante usado en su preparación;
- 5) tamaño y forma de la partícula que permita optimizar las condiciones de flujo en el adsorbedor.

Los adsorbedores en las plantas de obtención de Hidrógeno para síntesis de amoniaco utilizan una gran cantidad de óxido de zinc debido al gran volumen de gas a tratar y a la concentración de azufre en el mismo. Consecuentemente el óxido de zinc en los adsorbedores debe estar en forma de partículas relativamente grandes (esferas o tabletas) que permitan operarlos sin problemas de caídas de presión excesivas.

Para la eficiente utilización de las partículas de óxido de zinc, éstas deberán poseer grandes volúmenes y rádios de poro que permitan la utilización de toda su área específica.

% PESO  
AZUFRE EN  
CATALIZADOR ZnO



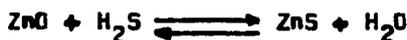
CAPACIDAD ABSORBENTE ZnO.

Todo lo anterior dependerá de las condiciones de operación del adsorbedor, es decir, del flujo de gas, de la concentración de azufre en el mismo, de la presión y de la temperatura.

El "catalizador adsorbente" de óxido de zinc eliminará sulfuro de hidrógeno, alquilmertaptanos, disulfuros, tioésteres y sulfuro de carbonilo de corrientes de gases que los contengan hasta en 200 ppm<sup>(4)</sup>.

#### 2.4.2.- Operación y capacidad adsorbente.-

El óxido de zinc elimina el sulfuro de hidrógeno del gas por medio de la reacción:



; la tabla II.2<sup>(1)</sup> da los valores de las constantes de equilibrio para esta reacción.

Temp(°C)	$K_p \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}$	Temp(°C)	$K_p \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}$
200	$2.081 \times 10^8$	360	$1.569 \times 10^6$
220	$9.494 \times 10^7$	380	$1.008 \times 10^6$
240	$4.605 \times 10^7$	400	$6.648 \times 10^5$
260	$2.359 \times 10^7$	420	$4.491 \times 10^5$
280	$1.268 \times 10^7$	440	$3.101 \times 10^5$
300	$7.121 \times 10^6$	460	$2.185 \times 10^5$
320	$4.157 \times 10^6$	480	$1.568 \times 10^5$
340	$2.514 \times 10^6$	500	$1.145 \times 10^5$

tabla II.2<sup>(1)</sup> Constantes de equilibrio para  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$

Como se puede observar, la formación de sulfuro de zinc es favorecida a temperaturas altas. En la práctica la temperatura no es mayor de 400°C y el espacio velo

idad de operación está determinado por el flujo requerido de gas y el tiempo de operación.

El comportamiento del óxido de zinc en el sistema puede ser estimado determinando el porcentaje de azufre que el catalizador ha retenido<sup>(12)</sup>. Por ésto la eficiencia de desulfuración normalmente se expresa en términos de catalizador gastado. Operando, por ejemplo, a 370°C y espacio velocidad de 400 hr<sup>-1</sup> se logra alcanzar un porcentaje de adsorción de azufre en el rango de 22-24% peso/peso azufre, equivalente a 24.4-26.7 Kg azufre/100 Kg catalizador, antes de que el catalizador se sature y la concentración de azufre en el gas de salida comience a aumentar.

El contenido de azufre en el catalizador disminuye al disminuir la temperatura o al aumentar el espacio velocidad. La variación con la temperatura se muestra en la figura II.1<sup>(12)</sup>.

Normalmente la temperatura de operación para este sistema se encuentra entre 300-400°C y la presión entre la atmosférica y 50 atm. El espacio velocidad puede variar de 500 a 2000 hr<sup>-1</sup> (7).

El óxido de zinc, más que un catalizador es un reactivo y es necesario reemplazarlo cuando se ha saturado.

---

## B I B L I O G R A F I A

1) Catalysts Handbook.- Springer-Verlag, Imperial Chemical Industries, New York Inc., 1970.

2) Investigación Personal.- Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Ingeniería Básica de Procesos.

3) Investigación Personal.- Instituto Mexicano -- del Petróleo, Subdirección de Petroquímica Básica.

4) Petroleum Processing Handbook.- W.F. Bland, -- R.L. Davidson, McGraw-Hill Book Company, 1967.

5) Recuperación de Azufre del Acido Sulfhídrico - de la Planta Girbotol en la Refinería "18 de Marzo".- Tesis Profesional, Roberto M. Gamboa, Facultad de Química, UNAM, México 1955.

6) Estudio sobre el Sulfuro de Carbonilo en la Ob-  
tención de Azufre del Gas Natural.- Tesis Profesional, José Barrios T., Facultad de Química, UNAM, México, 1954.

7) Catalytic Processes and Proven Catalysts.- Charles L. Thomas, Academic Press Inc., New York, 1970.

8) Natural Gas Purification with Molecular Sieves.- W.P. Cummiag, C.W. Chi, W.R. Grace, 27th Canadian Chemi-- cal Engineering Conference, Design of Processing Plants Symposium, Calgary Alberta, 23-26 Oct.1977.

9) Industrial Carbon.- C.L. Mantell, Ed. D. Van -- Nostrand Co. Inc., 2a. ed., USA, 1947.

10) Active Carbon.- J.W. Hassler, Ed. Chemical Pub-  
lishing Company, USA, 1951.

11) Active Carbon.- R.S. Joyce, Encyclopedia of --  
Chemical Processing and Design, J.J. McKetta ed., Ed. Mar--  
cel Dekker Inc., 1978.

12) Información de Catálogo.- Katalco Corporation,  
Chicago Illinois, USA.

13) Información de Catálogo.- Girdler Chemical Inc  
Louisville Kentucky, USA.

## CAPITULO III

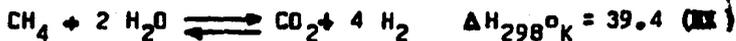
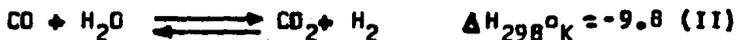
### REFORMACION

#### 3.1.- Reformación de gas natural.-

##### 3.1.1.- Proceso.-

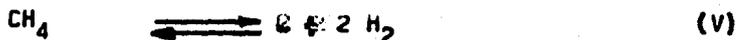
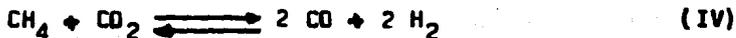
Aunque el Hidrógeno puede ser obtenido por distintos métodos (capítulo I) los de más utilización a escala industrial son el de reformación y el de oxidación parcial de hidrocarburos gaseosos y líquidos.

La reacción del metano (constituyente principal del gas natural) con vapor de agua en presencia de un catalizador para producir Hidrógeno es el proceso conocido como reformación de metano e involucra las siguientes reacciones principales<sup>(1,2,3)</sup>,



(los valores de H en Kcal/mol)

; y como secundarias:



La reformación del metano se lleva a cabo en dos etapas (4,9);

1) Primera etapa o reformación primaria.- La mezcla de metano y vapor de agua es alimentada a un reactor donde el catalizador está empacado en tubos dispuestos paralelamente que son calentados externamente por fuego directo -- (pudiéndose emplear el mismo metano como combustible) a temperaturas de 750-850°C; (5)

2) Segunda etapa o reformación secundaria.- A la mezcla proveniente del reformador primario se le inyecta aire en forma controlada y es alimentada a un reactor similar al anterior; la inyección de aire provoca la combustión del metano con la consecuente elevación de temperatura. El reactor es operado de tal forma que los gases de salida se encuentran a una temperatura entre 950-1050°C lo que implica el empleo de catalizadores más estables a la temperatura que los utilizados en la reformación primaria. Mediante la adición de aire en esta etapa se permite la obtención de un gas a la salida con menos del 0.2% de metano y a su vez se introduce el nitrógeno requerido para la obtención del gas de síntesis para amoníaco.

### 3.1.2.- Termodinámica.-

Para determinar la composición al equilibrio del gas producido en la reformación primaria solo se requieren de las reacciones (I) y (II) y de los valores de presión, temperatura y relación vapor de agua-metano a los que se opere (6).

En el reformador primario se pueden establecer dos condiciones límite de operación;

1) Baja presión, alta temperatura y alta concentración de vapor de agua, originando que todo el metano fuera reformado;

2) Alta presión, baja temperatura y baja concentración de vapor de agua, originando que el metano tendiera a no ser reformado

reformado.

La variación de estos parámetros es de principal importancia en la adaptación de este proceso a la -- producción de gases de concentración variada en Hidrógeno y óxidos de carbono <sup>(5)</sup>.

Las concentraciones al equilibrio del CO, - CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en función de la presión, temperatura y relación de vapor se dan en las gráficas III.1 a III.3 <sup>(5)</sup>. --- Wellman y Ketell <sup>(7)</sup> han estudiado, también, la interrelación de estas variables.

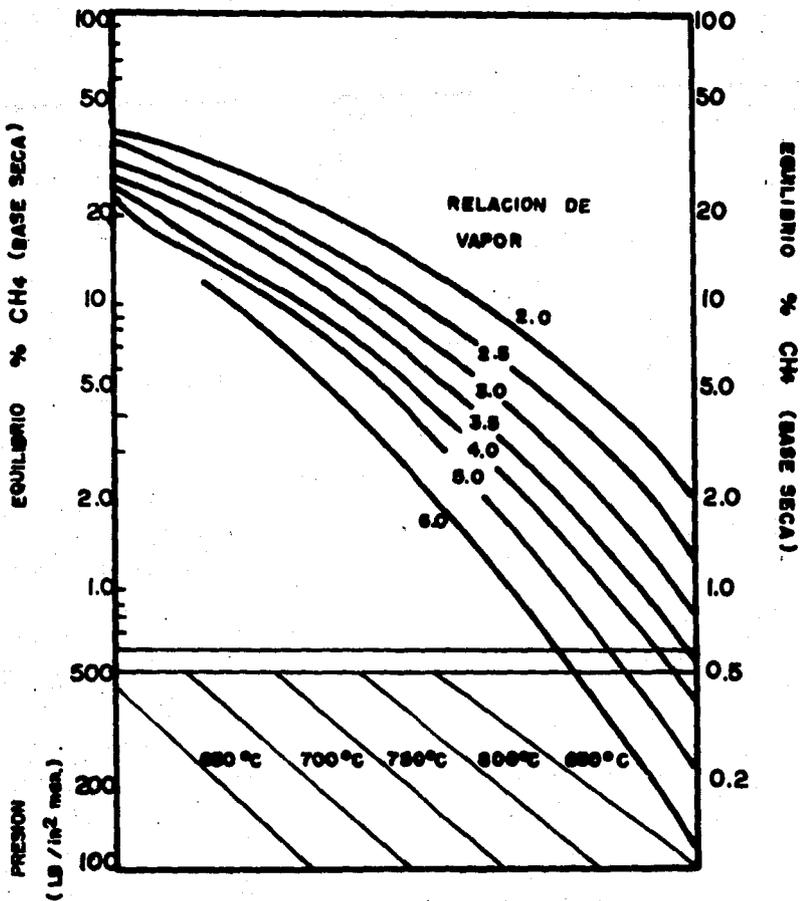
Del análisis de estas variables de operación se pueden concluir:

a) La conversión de metano es favorecida a temperaturas altas, pero éstas deben definirse en función del reactor, catalizador y costos de generación y compresión de vapor de agua;

b) Aumentando la presión parcial de vapor de agua se favorece la conversión de metano por lo que es normal que el proceso opere con relaciones de vapor en un intervalo - de 2:1 a 6:1 <sup>(9,16)</sup>. Además, operando en esta forma se tiene la ventaja de reducir y evitar hasta cierto punto la -- formación de coque sobre el catalizador (sección 3.1.5). - Sin embargo, el exceso de vapor de agua es costoso dado que deberá ser calentado y comprimido hasta los valores de temperatura y presión de operación respectivos por lo que la relación vapor de agua-metano será una variable de operación limitante que también dependerá de las propiedades del catalizador.

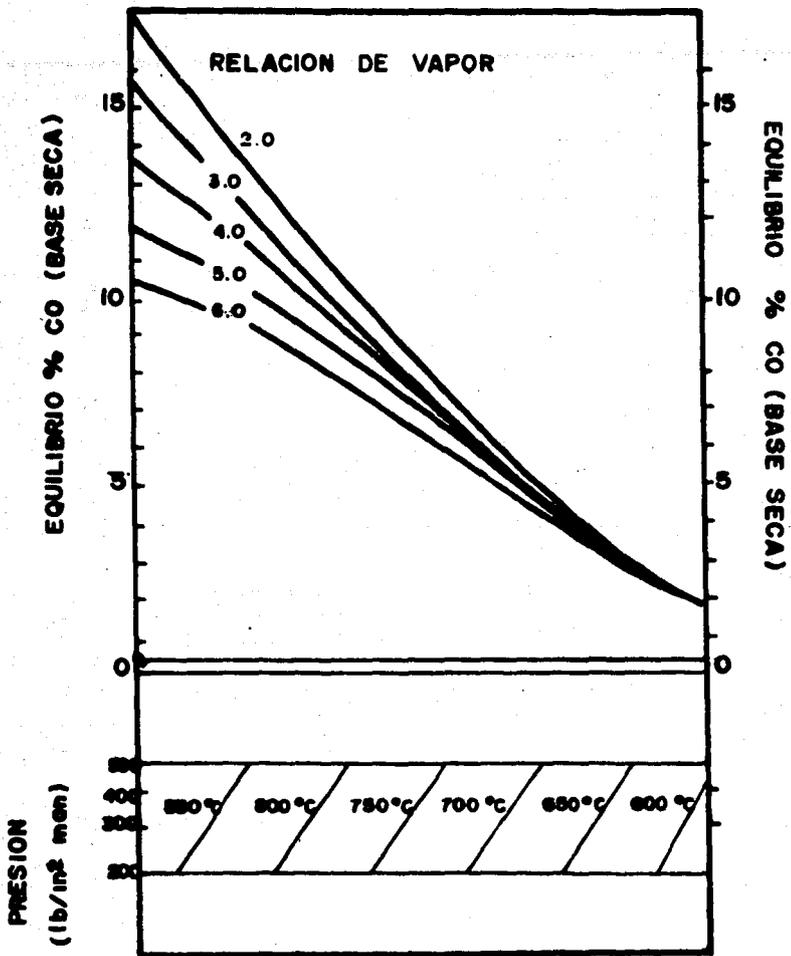
c) Una baja presión favorece la conversión de metano, pero debido a que el proceso en el resto de sus etapas requiere de alta presión y ya que esta variable no es determinante ni crítica, la operación normalmente se efectúa a presiones de 25-40 atm <sup>(5)</sup>.

La razón de que la reformación se lleve a - cabo en dos etapas se basa en consideraciones económicas,



CONCENTRACION AL EQUILIBRIO CH<sub>4</sub>





**CONCENTRACION AL EQUILIBRIO DEL CO.**

que se apoyan en la termodinámica de las reacciones que intervienen en el proceso. Si la reformación se operara en una sola etapa, para lograr el contenido final de metano menor o por lo menos igual al 0.2%, se requeriría de una operación a muy alta temperatura, baja presión y alta relación de vapor. De esta forma el equilibrio de la reacción (I)  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ , se desplazaría a la derecha, mientras que la reacción (II),  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , por ser exotérmica se desplazaría hacia la izquierda, causando entonces que en el gas de salida la concentración de monóxido de carbono sea significativa. Las desventajas de operar a estas condiciones se reflejan en la necesidad de emplear grandes cantidades de vapor de agua, en el favorecimiento de la desintegración térmica del metano con la consiguiente deposición excesiva de coque sobre el catalizador y el empleo de un catalizador muy especial que combine actividad con una gran estabilidad térmica. Además, las altas concentraciones de monóxido de carbono en el gas de salida harían que la operación del convertidor de CO fuera muy cara y compleja.

Por otra parte, operando varias etapas de reformación, iniciando a bajas temperaturas y aumentándolas gradualmente en cada paso hasta lograr la conversión total del metano se lograría disminuir considerablemente el contenido de monóxido de carbono en el gas de salida y eventualmente eliminar su conversión. Sin embargo, el consumo de vapor de agua, la inversión y los costos operacionales y de mantenimiento que acarrearía un sistema de este tipo serían muy elevados y lo harían antieconómico.

### 3.1.3.- Cinética y equilibrio.-

De la reacción (I) se puede deducir la constante de equilibrio:

$$K_{(I)} = \frac{\bar{p}_{(\text{CO})} \bar{p}_{(\text{H}_2)}^3}{\bar{p}_{(\text{CH}_4)} \bar{p}_{(\text{H}_2\text{O})}}$$

donde  $\bar{p}$  presión parcial

; expresándola en términos de fracción mol, dado que  $p_i = x_i P_T$ :

$$K_{(I)} = \frac{x_{(CO)}^3 x_{(H_2)}^3}{x_{(CH_4)} x_{(H_2O)}} P_T^2$$

; de la misma forma para la reacción (II):

$$K_{(II)} = \frac{\bar{p}_{(CO_2)} \bar{p}_{(H_2)}}{P_{(CO)} P_{(H_2O)}} = \frac{x_{(CO_2)} x_{(H_2)}}{x_{(CO)} x_{(H_2O)}}$$

La reacción de reformación puede transcribirse de la siguiente forma según el balance de materia<sup>(10)</sup>:



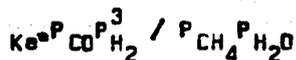
; por equilibrio con respecto a la reacción (II) se pueden derivar dos ecuaciones<sup>(5)</sup>:

$$K_{(I)} = \frac{a(3a+4b)^3}{(1-a-b)(x-a-2b)(x+2a+2b+1)^2} P_T^2 \quad (\text{tabla 3.1})^{(5)}$$

$$K_{(II)} = \frac{b(3a+4b)}{a(x-a-2b)} \quad (\text{tabla 3.2})^{(5)}$$

La reacción de obtención de Hidrógeno se efectúa simultáneamente con otras reacciones químicas y provoca efectos de transferencia de masa y calor. La interacción de estos efectos pueden complicar enormemente los cálculos y estimaciones de la cinética de estas reacciones.

La reacción catalítica entre el metano y el vapor de agua ha sido estudiada por numerosos investigadores. Askers y Camp<sup>(11)</sup>, por ejemplo, investigaron la reacción de reformación sobre un catalizador de níquel y concluyeron que los óxidos de carbono eran los productos primarios de reacción y que la reacción de conversión del monóxido de carbono no se efectuaba o era muy lenta. Ellos correlacionaron con una reacción de primer orden, la cual, sin embargo, no puede predecir la formación de productos. Además, sugirieron que la quimisorción del metano o la descomposición de éste a radicales  $CH_2$  e Hidrógeno era el paso controlante de la reacción y calcularon para ésta una energía de activación de 9 Kcal/mol. La expresión a la que



T (°C)	$K_e$	T (°C)	$K_e$
200	$4.614 \times 10^{-12}$	770	$7.917 \times 10^1$
250	$8.397 \times 10^{-10}$	780	$1.015 \times 10^2$
300	$6.378 \times 10^{-8}$	790	$1.294 \times 10^2$
350	$2.483 \times 10^{-6}$	800	$1.644 \times 10^2$
400	$5.732 \times 10^{-5}$	810	$2.097 \times 10^2$
500	$9.442 \times 10^{-3}$	820	$2.617 \times 10^2$
550	$7.741 \times 10^{-2}$	830	$3.282 \times 10^2$
600	$5.029 \times 10^{-1}$	840	$4.100 \times 10^2$
610	$7.135 \times 10^{-1}$	850	$5.101 \times 10^2$
620	1.005	860	$6.323 \times 10^2$
630	1.404	870	$7.809 \times 10^2$
640	1.949	880	$9.609 \times 10^2$
650	2.686	890	$1.178 \times 10^3$
670	5.003	900	$1.440 \times 10^3$
680	6.763	910	$1.753 \times 10^3$
690	9.087	920	$2.128 \times 10^3$
700	$1.214 \times 10^1$	930	$2.575 \times 10^3$
710	$1.612 \times 10^1$	940	$3.107 \times 10^3$
720	$2.129 \times 10^1$	950	$3.736 \times 10^3$
730	$2.797 \times 10^1$	960	$4.480 \times 10^3$
740	$3.656 \times 10^1$	970	$5.356 \times 10^3$
750	$4.753 \times 10^1$	980	$6.385 \times 10^3$
760	$6.149 \times 10^1$	990	$7.590 \times 10^3$

Tabla III<sup>(5)</sup> Constantes de equilibrio para la reacción de reformación.

llegaron es:

$$r = k \bar{p}_{\text{CH}_4}$$

; Bodrov, Apel'baum y Timkin<sup>(12)</sup> llegaron a una expresión similar y dedujeron, trabajando en intervalos de temperatura entre 700-800°C y 800-900°C, energías de activación de - 24 y 18.3 Kcal/mol respectivamente.

La consideración más común de la secuencia de reacciones en la reformación de metano es la reacción (I) seguida de la reacción (II). Esto indicaría que solamente el monóxido de carbono es el producto primario de reacción. Sin embargo, según las investigaciones realizadas por Gerhard y Moe<sup>(13)</sup> todo indica que la reacción de conversión de monóxido de carbono no se encuentra al equilibrio.

Bodrov y colaboradores publicaron un trabajo referente a la reformación del metano en el cual, empleando un catalizador de níquel soportado en alfa-alúmina, encontraron que en la región de 400-600°C la reacción de reformación se inhibe por la presencia de Hidrógeno. En este intervalo sus datos se correlacionan por la expresión:

$$r = k \bar{p}_{(\text{CH}_4)} / \bar{p}_{(\text{H}_2)}$$

; a temperaturas mayores de 700°C la velocidad de reacción no parece ser afectada por la presencia de Hidrógeno.

### 3.1.4.- Reformadores tubulares.-

Como se mencionó en la sección 3.1.1, con el fin de suministrar el calor necesario para la reacción de reformación, el catalizador es empacado dentro de los tubos de un horno-reformador los cuales son calentados externamente.

Normalmente un reformador para metano contiene quemadores radiantes colocados en hilera a lo largo y en

ambos lados de la cámara de combustión. Este arreglo asegura que el calor sea uniforme a todo lo largo del tubo y - que se ajuste un perfil axial constante de temperatura dentro de la cama catalítica. Los tubos en los que el catalizador se empaqueta actúan, entonces, como secciones convexas a manera de cambiador de calor. Los gases de combustión empleados para calentar los tubos también pueden ser usados para generar y sobrecalentar el vapor de agua requerido en el proceso, o bien, para precalentar el metano, el cual normalmente debe entrar a los tubos del reformador a una temperatura entre 400-550°C.

Un reformador normalmente contiene de 40 a - 300 tubos, fabricados usualmente con acero de fundición de aleación cromo-níquel. El diámetro interior de éstos varía de 9 a 16 cm y la longitud de calentamiento está entre 6 y 12 metros<sup>(14)</sup>.

El material con que están fabricados los tubos es bastante costoso y por tanto su mantenimiento es de suma importancia. El corto tiempo de operación de los tubos de un reformador es consecuencia de los sobrecalentamientos que sufre, una vez que el valor de tensión máxima permisible es una función de la temperatura máxima de pared que se alcance en el mismo<sup>(15)</sup>. Como consecuencia, un pequeño aumento en este parámetro puede dar como resultado una vida útil del tubo más corta a la esperada.

Las variables principales que afectan directamente la temperatura de pared del tubo son:

- a) contenido de metano en el gas de salida: si el contenido de metano disminuye originará un aumento en la temperatura de pared;
- b) flujo de alimentación: un aumento de flujo, operando a una temperatura de salida constante, reflejará un aumento en la temperatura de pared;
- c) relación vapor de agua-metano: puede haber dos variantes, si la relación vapor-metano aumenta y el contenido de metano en el gas de salida no varía la temperatura de pared de tubo disminuirá; o bien, si la relación vapor-metano aumenta

sin que varíe la temperatura de salida la temperatura de pared de tubo aumentará;

d) temperatura de entrada: a una temperatura de salida constante un aumento en la temperatura de entrada disminuirá la temperatura de pared de tubo;

e) concentración de azufre en el flujo de proceso: si el contenido de azufre aumenta reflejará un considerable aumento en la temperatura de pared de tubo.

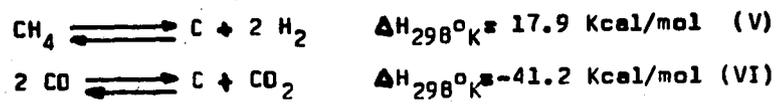
### 3.1.5.- Reformación secundaria.-

Para la producción de gas de síntesis para amoniaco el contenido requerido de nitrógeno en él es introducido en el aire inyectado en el reformador secundario, en donde parte del metano que no reaccionó en el reformador primario es quemado por la reacción con el oxígeno, liberando calor y aumentando la temperatura de la mezcla gaseosa proveniente de la primera etapa hasta 950-1100°C.

El equilibrio final de los componentes de la mezcla está influenciado por la presión de operación, las relaciones vapor-metano y oxígeno-metano y la temperatura final. La relación oxígeno-metano determinará el contenido final de nitrógeno en la mezcla, teniendo presente que para la síntesis de amoniaco la relación final de nitrógeno-Hidrógeno deberá ser de 1:3 (gráfica III.4)<sup>(5)</sup>.

### 3.1.6.- Formación de coque.-

El depósito de carbón sobre el catalizador de reformación puede tener lugar al través de dos reacciones principales:



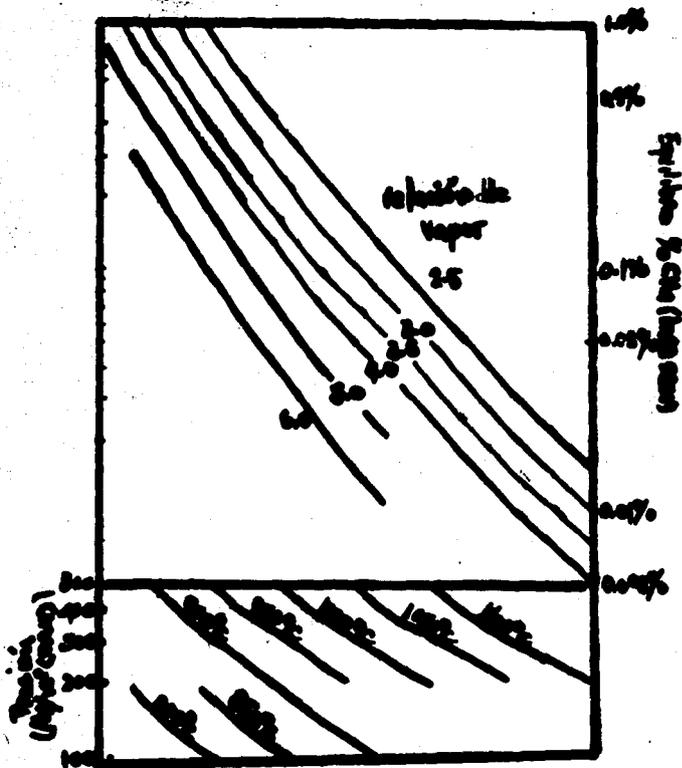
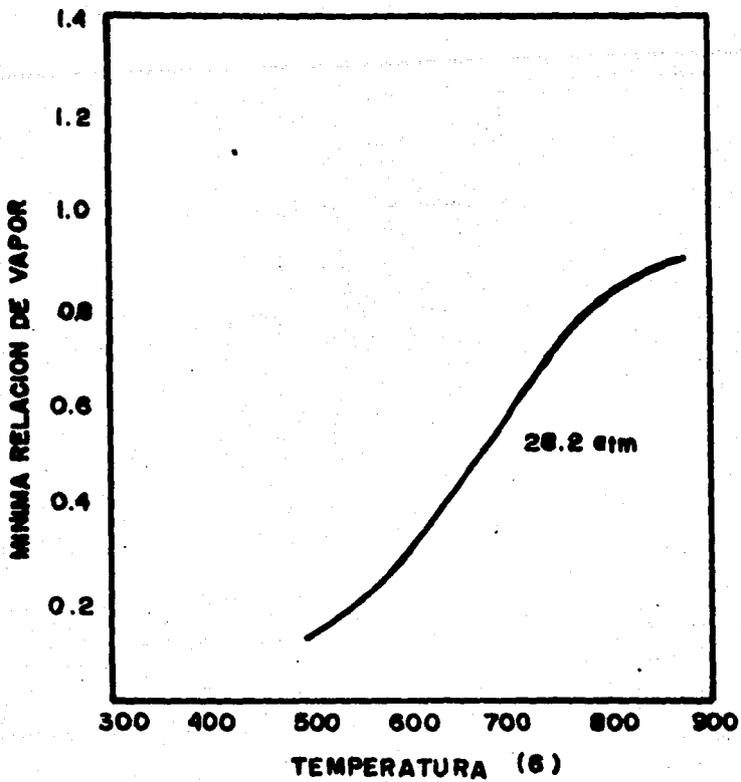
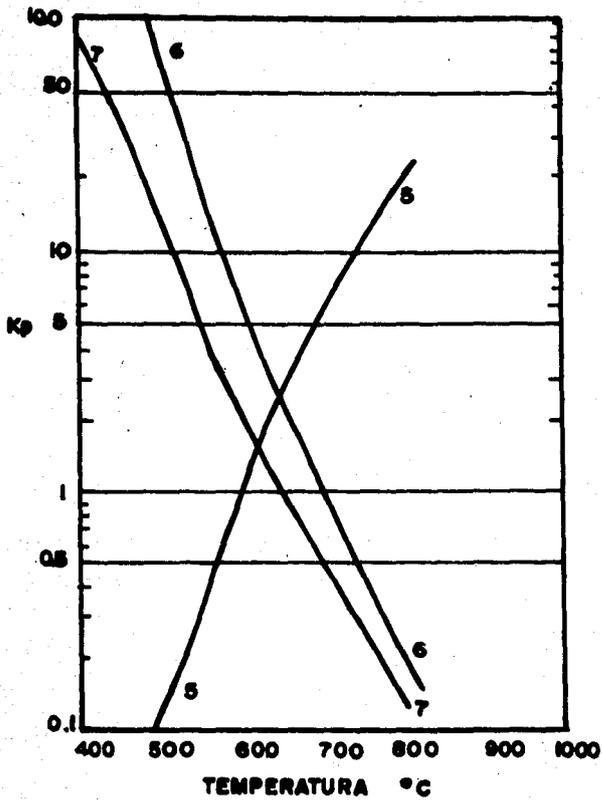


Fig 3.4 Reformación  
 Secundaria - Relación  $O_2/C = 0.22$



RELACIONES MINIMAS DE VAPOR (CH<sub>4</sub>)



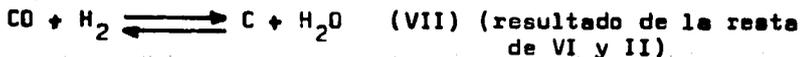
(5) 
$$K_p = \frac{\bar{P}_{H_2}}{\bar{P}_{CH_4}}$$

(6) 
$$K_p = \frac{\bar{P}_{CO_2}}{\bar{P}_{CO}^2}$$

(7) 
$$K_p = \frac{\bar{P}_{H_2O}}{\bar{P}_{CO} \bar{P}_{H_2}}$$

CTS · DE EQUILIBRIO PARA LAS REACCIONES DE FORMACION DE CARBONO

; y eventualmente:



En los reformadores el coque producido por estas reacciones es minimizado si se opera con una relación mínima de vapor de agua-metano<sup>(3)</sup>. La correlación entre la relación vapor-metano y temperatura para una determinada presión se da en la gráfica III.5<sup>(5)</sup>. La gráfica III.6<sup>(5)</sup> da las constantes de equilibrio para las reacciones V, VI, y VII.

El depósito y acumulación de coque en el catalizador origina serios problemas debido al bloqueo de su superficie activa y al aumento en las limitaciones difusionales; consecuentemente sobreviene el sobrecalentamiento de los tubos y de la cama catalítica y el aumento de la caída de presión al través del reformador.

### 3.2.- Catalizador de reformación.-

#### 3.2.1.- Los catalizadores a base de níquel.-

Destacados investigadores del siglo pasado y principios del actual<sup>(3)</sup>, Marchand (1842), Mond y Langer (1889) y Sabatier y Senderens (1902), fueron los pioneros en la investigación de la actividad catalítica de los metales del grupo VIII de la tabla periódica para la reacción de reformación de hidrocarburos. Actualmente el níquel aparece en la mayoría de las formulaciones de los catalizadores comerciales ya que ha demostrado las mejores características para ser empleado en este proceso; gran estabilidad a las condiciones nominales de operación y costo comparativamente bajo.

Como alternativa al níquel podrían emplearse el cobalto o el hierro, pero éstos son menos activos y poco estables; los metales nobles, platino, paladio, iridio, etc. son más activos pero su costo es considerablemente mayor impidiendo su aplicación industrial<sup>(5)</sup>.

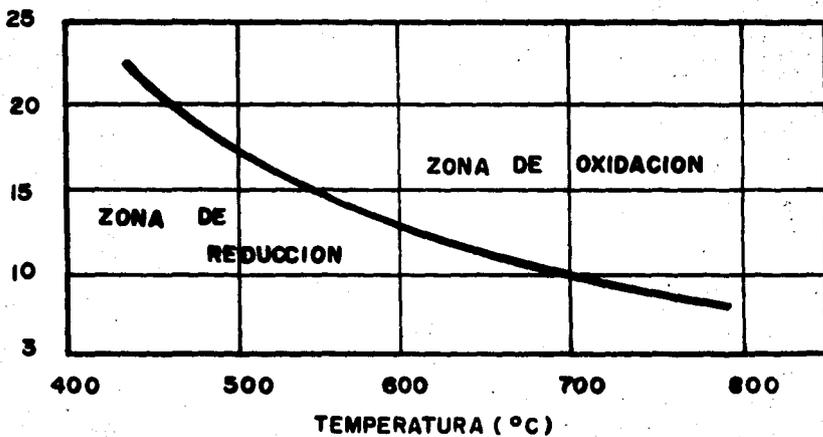
En los catalizadores a base de níquel éste se encuentra bajo la forma de óxido y su activación (reducción a níquel metálico) se efectúa inmediatamente antes del inicio de la operación normal<sup>(16,17,18,19)</sup>. La activación "in situ" es necesaria para prevenir la reoxidación del níquel con el aire y su envenenamiento por quimisorción de otros gases<sup>(19,20)</sup>. Esta característica no es particular del catalizador de reformación sino que también lo es de los catalizadores que se emplean en conversión de monóxido de carbono, metanación y síntesis de amoníaco. El procedimiento de activación requiere de un control especial<sup>(16,17)</sup>.

En la mayoría de los casos el catalizador contiene trazas de sulfatos que también deben ser eliminados y esto se logra aprovechando las condiciones de operación durante la activación.<sup>(16,17)</sup>

La operación de reducción y activación del catalizador comprende el calentamiento de la cama catalítica por circulación de un inerte caliente y seco hasta que la temperatura sea la suficiente para evitar condensación de vapor de agua. En este punto se inyecta vapor de agua y el calentamiento se continúa hasta alcanzar la temperatura de operación<sup>(16,17,18)</sup>. Al mismo tiempo se introduce lentamente Hidrógeno hasta lograr una relación con el vapor de agua de 1:7. Esto se muestra en la figura IV.7<sup>(5)</sup>.

El óxido de níquel es reducido con una baja proporción de Hidrógeno a temperaturas bajas, pero la reducción generalmente se continúa hasta la temperatura de operación con el objeto de asegurar que el nivel de azufre en el catalizador sea mínimo. El vapor de agua ayuda a la eliminación de azufre a la vez que controla la temperatura.

Al terminar la activación el metano es introducido a bajo flujo y en una proporción aproximada de dos veces la relación de vapor de operación normal. Este flujo se aumenta lentamente hasta que la concentración de metano a la salida del reformador indique que el catalizador ha sido activado y opera normalmente.<sup>(18,19)</sup>



### 3.2.2.- Propiedades y características.-

Para que el catalizador de reformación dé una adecuada operación es necesario que conserve su eficiencia durante el mayor tiempo posible, es decir, que exhiba una alta actividad catalítica, estable a las condiciones de operación y capaz de conservarse así durante un largo período de tiempo. Debe ser activo con el objeto de lograr la máxima conversión posible de los reactantes para alcanzar los mayores rendimientos de producción. Debe ser estable para conservar su actividad y evitar problemas mecánicos dentro del reactor<sup>(3)</sup>. En suma, el catalizador debe mostrar una alta actividad con una gran estabilidad, de tal forma que se permita operar el reformador en forma continua, de modo económico y con alta eficiencia de producción.

La combinación de actividad y estabilidad se logrará optimizar en función de la formulación del catalizador, la cual está integrada básicamente por tres componentes:

- .- la o las especies catalíticas; constituida(s) por metal(es) (normalmente níquel) como fase activa;
- .- el estabilizador; que impide la sinterización del metal;
- .- el soporte o portador; que permite preparar la fase activa con grandes áreas metálicas y determina la resistencia mecánica del catalizador.

Las propiedades del catalizador en relación con sus constituyentes pueden ser agrupadas de la siguiente manera:

actividad, que depende del área metálica, del contenido de níquel (relacionados con el tamaño de cristal metálico) y del tamaño de partícula catalítica;

estabilidad, que depende de su resistencia mecánica y del estabilizador empleado.

### 3.2.2.1.- Contenido de níquel y área metálica.-

De los catalizadores empleados para el proceso de reformación los más utilizados son aquellos que contienen níquel como fase activa. La actividad del catalizador será función del contenido de níquel y del área metálica que presente el mismo<sup>(3)</sup>; mayor concentración y mayor área metálica se traducen en mayor actividad.

Para una determinada concentración de níquel el área metálica es inversamente proporcional al tamaño de cristal y éste a su vez es función de las condiciones a las cuales se lleve a cabo la reducción del catalizador<sup>(5)</sup>. Para mantener la actividad catalítica es necesario preservar hasta donde sea posible el área metálica. Esta es una de las funciones de los estabilizadores y materiales de soporte del catalizador.

El valor del área de superficie de níquel en un catalizador de reformación, una vez que ha sido reducido, es de aproximadamente  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$  y corresponde a un tamaño de cristal de 1 micrón<sup>(5)</sup>.

### 3.2.2.2.- Tamaño de partícula catalítica.-

El tamaño del catalizador tiene una notable influencia en la actividad que pueda alcanzar; esta influencia se debe a los fenómenos de transferencia de calor y de difusión de los reactantes en el catalizador. La mayor eficiencia en la transferencia de calor y en la difusión externa de los reactantes se obtiene con tamaños de partícula catalítica lo más pequeños posible. Este tamaño está limitado por el valor permisible de caída de presión en el reformador<sup>(17)</sup>.

Debido a los grandes volúmenes de gas a reformar, el catalizador se emplea en forma de anillos Rasching, que, por su forma, aumentan el área de contacto y por

su tamaño, minimizan la caída de presión en el reformador<sup>(17)</sup>.

### 3.2.2.3.- Estabilizadores y soportes.-

Las condiciones de operación a las que el catalizador de reformación se ve sometido son muy severas. Las temperaturas, aún para la reformación primaria, son en 200 o 300°C mayores que las temperaturas a las cuales operan la mayoría de los catalizadores de otros procesos<sup>(5)</sup> (300-500°C). Además, el catalizador está expuesto a grandes flujos de gas y a altas concentraciones de vapor de agua e Hidrógeno.

Las propiedades estructurales del catalizador deben ser optimizadas básicamente para evitar la disminución de su área metálica (y por ende su actividad) por el crecimiento de los cristales metálicos. El metal sufre una sinterización muy rápida, particularmente a tamaños de cristal muy pequeños (menos de 500 Å)<sup>(3)</sup> y valores de temperatura de la mitad de su temperatura de fusión, que, para el caso del níquel es de 726°C. Por esta razón los catalizadores en los cuales la fase activa es un metal de bajo punto de fusión contienen también componentes estabilizadores que actúan como espaciadores de los cristales e impiden su tendencia a sinterizarse<sup>(5)</sup>. El aluminio, el cromo y el magnesio son los elementos empleados comúnmente<sup>(18)</sup>. Además de las especies catalítica y estabilizadora, la formulación del catalizador también incluye especies inertes que dan la forma y resistencia a la partícula catalítica, es decir, que constituyen el soporte del mismo. Para esto, normalmente se emplean compuestos cerámicos y ocasionalmente cementos hidráulicos<sup>(20)</sup>.

Unas excelentes propiedades físicas pueden obtenerse usando un soporte simple de alúmina o magnesia calcinados a temperaturas muy elevadas (1500°C)<sup>(20)</sup> en forma de terrones, pastillas o anillos.

La naturaleza del soporte puede afectar la actividad y selectividad del catalizador. Este efecto probablemente se debe a que el soporte puede tener influencia sobre la estructura de los átomos del agente catalítico dispersado<sup>(5)</sup>. Además de esta influencia sobre la actividad -- hay que considerar la estabilidad que posean los componentes del soporte a las condiciones a las que se va a operar. Por ejemplo, los primeros catalizadores de reformación que operaban a presión atmosférica empleaban mucho la sílice<sup>(3)</sup> que se introducía al catalizador como kaolín o arcilla, es decir, como silicoaluminatos. Actuaba como aglutinante y facilitaba la compactación y cohesión del sólido durante la fabricación del catalizador. Sin embargo, a las -- presiones tan altas a las que operan los procesos actuales, la poca estabilidad de la sílice al vapor de agua origina -- que el catalizador se vaya pulverizando lentamente depositándose en las tuberías y equipo. Por ésto, actualmente los soportes se integran principalmente con alúmina o magnesita y aquellos que llegan a contener sílice lo hacen en forma -- combinada con álcalis u otros materiales como los ya mencionados.

#### 3.2.2.4.- Resistencia mecánica.-

La resistencia mecánica de un catalizador depende de los materiales que integran el soporte y del método seguido en su fabricación. Los primeros tienen influencia sobre la densidad del catalizador y ésta sobre el volumen y la distribución de poro. El método para la conformación de la partícula catalítica deberá comprender la tecnología adecuada para obtener partículas uniformes y regulares que posean estabilidad y resistencia.

Las características de resistencia mecánica del catalizador deben ser tales que soporten la abrasión, impacto y los cambios de temperatura.

### 3.2.3.- Envenenamiento y desactivación.-

La desactivación de los catalizadores a base de níquel, de modo general, puede ser originada por la deposición de coque sobre él (sección 3.1.6) o por la sinterización de la fase activa debido a la temperatura elevada que provoca el crecimiento de los cristales metálicos con la --consecuente disminución de su área metálica<sup>(17)</sup>; en este último caso la desactivación es permanente a diferencia de la causada por la deposición de coque en la que mediante tratamiento con aire y vapor de agua se logra reestablecer la actividad inicial del catalizador.<sup>(5)</sup>

Los catalizadores de níquel también pueden perder su actividad por envenenamiento de la fase activa --originado por la presencia de impurezas en el gas de proceso tales como compuestos de azufre, arsénico, plomo, fósforo y cloro.

El azufre presente en el gas natural se encuentra normalmente en la forma de sulfuro de hidrógeno y eventualmente como compuestos orgánicos. Si la operación de la sección desulfuradora es deficiente el sulfuro de hidrógeno aparecerá en cantidades mayores a las toleradas por el catalizador y éste se envenenará rápidamente.<sup>(3)</sup>

Los catalizadores de reformación son bastante activos y sensibles al azufre y solo muestran una actividad alta cuando la concentración de éste es muy baja (menor a 1 ppm)<sup>(5)</sup>. El envenenamiento del catalizador debe asociarse con una reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el níquel activo. Las investigaciones realizadas en este sentido (3,16) demuestran que la formación de disulfuro de níquel ( $Ni_3S_2$ ) no es posible, dado que se ha comprobado que el envenenamiento se verifica con concentraciones muy bajas de sulfuro de hidrógeno y que para la formación de este compuesto se requiere una relación sulfuro de hidrógeno-Hidrógeno mayor de la unidad, caso prácticamente imposible bajo las condiciones de operación normal del reformador, donde la concentración de Hidrógeno es muy alta. Todo sugiere que

el mecanismo de envenenamiento sea vía una quimisorción reversible del sulfuro de hidrógeno en el níquel mediante la reacción  $H_2S + Ni \rightleftharpoons NiSH_2$ .

Muchos de los catalizadores de reformación contienen algo de azufre (aprox. 0.03%) que es introducido inevitablemente durante su fabricación junto con los otros materiales<sup>(16)</sup>. Consecuentemente el azufre presente es indeleable y para eliminarlo se aprovechan las condiciones a las que se opera durante la etapa de activación del catalizador. La desulfuración de éste se lleva a cabo durante el calentamiento en el arranque y no es necesario que sea completada antes de que el flujo de gas de proceso sea introducido, dado que la eliminación del resto del azufre podrá continuarse durante la operación normal.

La presencia de arsénico en el gas tiene efectos similares a los causados por el azufre, pero a diferencia de éste, su envenenamiento es irreversible y paulatinamente se acumulará en el catalizador hasta que la actividad del mismo se pierda y se haga necesaria su inmediata sustitución<sup>(5)</sup>.

Los cloruros y otros halógenos tienen un efecto similar al del azufre. Como con éste, su efecto es reversible y el comportamiento del catalizador se restablece cuando se controla minuciosamente la concentración de estos compuestos en el gas.<sup>(5)</sup>

La actividad del níquel también puede verse disminuida debido a la presencia de algunos metales. El cobre, el plomo, la plata y el vanadio, por ejemplo, deberán eliminarse del gas de proceso ya que como el arsénico se acumulan en el catalizador y lo desactivan en forma permanente. El cadmio, que se incluye algunas veces en pequeñas cantidades en el catalizador de reformación, no tiene ningún efecto.

### 3.2.4.- Reformación primaria.-

La actividad del catalizador puede ser expresada en muchas formas, como por ejemplo, el porcentaje de conversión de metano o la concentración de éste en el gas a la salida del reformador y más frecuentemente se relaciona con el aproximamiento al equilibrio de la reacción de reformación. Esto es, a la temperatura de salida del gas del reformador el contenido de metano en él será mayor al teórico y equivalente a la concentración al equilibrio a una temperatura menor que la temperatura de salida. La diferencia entre estas dos temperaturas se define como el aproximamiento al equilibrio<sup>(5)</sup> y está relacionado directamente con los valores de espacio velocidad, relación de vapor, temperatura y presión a que se opere el reformador y por supuesto, entre menos sea esa diferencia la operación será más eficiente y más alta la actividad catalítica<sup>(5)</sup>. Para minimizar esta  $\Delta T$ , las condiciones de operación deben ser definidas cuidadosamente; bajo las condiciones normales, temperatura mayor de 800°C y presión superior a 30 atm, los catalizadores de reformación primaria dan una  $\Delta T$  entre 10-15°C<sup>(5)</sup>.

Un típico catalizador de reformación primaria presenta las siguientes especificaciones<sup>(16)</sup>: particularmente en forma de anillos Rasching, con contenido de níquel entre 15-27% (130-270 Kg<sub>Ni</sub>/m<sup>3</sup><sub>cat.</sub>), bajo contenido de álcalis y sílice (normalmente menor a 0.2%) y un valor de densidad compacta entre 800-1440 Kg/m<sup>3</sup> dependiendo de los materiales que integren el soporte que usualmente son alfa-álumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de calcio (CaO) y óxido de titanio -- (TiO<sub>2</sub>) o una combinación de éstos. Los más resistentes son los soportados en alfa-álumina mientras que los más activos son los que combinan ésta con óxidos de calcio<sup>(18)</sup>. La unión cerámica que se logra en el soporte es adecuada para resistir condiciones de operación muy severas. Algunas de sus especificaciones se muestran en la tabla IV.1<sup>(17)</sup>.

Las condiciones de operación generales para

La reformación primaria son las siguientes: temperatura --- 850-1000°C, presión 3-40 atm, relación de vapor 2-6 y espacio velocidad 1500-8000 hr<sup>-1</sup> (16).

SOPORTE:	CALCIO/ALUMINATO/TITANATO	
COMPOSICION:	Ni	17-27
(% peso)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45-55
	CaO	7.0-7.5
	TiO <sub>2</sub>	10.0-12.5
DENSIDAD COMPACTA (Kg/m <sup>3</sup> ):		720-880
Kg <sub>Ni</sub> /m <sup>3</sup> <sub>cat.</sub> :		167-220

Tabla IV.1<sup>(17)</sup> Especificaciones catalizador de reformación primaria.

### 3.2.5.- Reformación secundaria.-

En el reformador secundario las condiciones e las que el catalizador está sometido son aún más severas que en la reformación primaria. El gas proveniente del primer reformador a una temperatura entre 750-900°C, compuesto por Hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, agua y metano en concentraciones mayores al 10%, es re-equilibrado a una temperatura superior a los 1000°C con el objeto de reducir el contenido de metano hasta aproximadamente un 2%<sup>(5)</sup>. El aumento de temperature se obtiene por inyección de aire, el cual es mezclado con el gas en una zona próxima a la cama catalítica. Esta es la zona más caliente del reformador y consecuentemente la más crítica. La temperature aquí puede sobrepasar los 1200°C dependiendo de la relación o flujo de inyección de aire. Por ésto, el catalizador de reformación secundaria deberá ser capaz de soportar temperatures entre 1200-1300°C<sup>(3,5)</sup>.

Algunas veces y por medida de seguridad, en esta zona de sobrecalentamiento se emplea un tipo de catalizador más refractario al que normalmente se emplea en el resto del reformador. Además, el reactor se protege con una capa de material altamente refractario, alfa-álumina por ejemplo.

El punto crítico en el reformador se encuentra en el inyector de aire; si éste está mal diseñado o mal dispuesto, aparte de un sobrecalentamiento excesivo, ocasionaría una muy pobre conversión de metano<sup>(5)</sup>.

El catalizador de reformación secundaria se basa en soportes de alto contenido de alfa-álumina ya que su principal requerimiento es el de resistencia mecánica y térmica. Su formulación debe asegurar la preservación del área metálica evitando la sinterización de los cristales de níquel.

Formulaciones típicas de este catalizador -- son las siguientes: 3-5% de níquel, 95-97% de alfa-álumina, óxido de calcio y sílice menor al 0.1% para el tipo altamente refractario que se emplea en la zona de sobrecalentamiento y de 14-17% de níquel, 70-75% de alfa-álumina, 7.0-7.5% de óxido de calcio y sílice menor al 0.2% para el catalizador en el resto del reformador<sup>(16,17,18)</sup>.

---

B I B L I O G R A F I A

- 1) Kinetics of the Methane-Steam Reaction.- D.W. - Allen, E.R. Gerhard y M.R. Likins, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 14, no. 3, Julio, 1975.
- 2) Reformado del Metano.- Tesis Profesional, Carlos Butrón Silva, Facultad de Química, UNAM, 1960.
- 3) Steam Reforming Catalysts.- J.R. Rostrup-Nielsen. The Research Laboratory of Haldor Topsøe, Dinamarca, 1975.
- 4) Optimize Hydrogen production by Model.- S.S. Grøver, The M.W. Kellogg Co., Hydrocarbon Processing, Abril, 1970.
- 5) Catalyst Handbook.- Imperial Chemical Industries Springer-Verlag, New York Inc., 1970.
- 6) Simulate Methane Reformer Reactions.- M.H. Hyman Hydrocarbon Processing, vol. 47, no. 7, 1968.
- 7) Wellman P., Katell S.- Hydrocarbon Processing -- and Petroleum Refiner, vol. 42, no. 6, 1963.
- 8) Oil Gas Journal, vol. 63, no. 30, 1965.
- 9) Petroleum Processing Handbook.- W.F. Bland, R.L. Davidson, McGraw-Hill Book Company, 1967.
- 10) A Course in Process Design.- Thomas K. Sherwood, The Massachusetts Institute of Technology, 3a. Ed., Marzo 1966.
- 11) Askers W.W., Camp D.P., AIChE Journal, vol. 1, - no. 471, 1955.
- 12) Bodrov I.M., Apel'baum L.O., Timkin M.I., Kinetic Catal., vol. 8, no. 821, 1967.- Kinetic Catal., vol. 9, - no. 1065, 1968.

13) Gerhard E.R., Moe J.M., "Chemical reaction and heat transfer rates in the steam-methane reaction".- AICHE - Symposium No. 56, Sn. Francisco, Cal., Mayo, 1965.

14) Información Técnica de Diseño.- Imperial Chemical Industries, 1970.

15) Defining Reformer Performance.- J.F. Lombard, - R.A. Culberson, Catalysts and Chemicals Inc., American Institute of Chemical Engineers; Ammonia Plants and Related Facilities, Safety Symposium, Agosto, 1972.

16) Catalytic Process and Proven Catalysts.- Charles L. Thomas, Academic Press Inc., New York, 1970.

17) Información de catálogo.- Katalco Corporation, 180 N. Michigan Ave., Chicago, Illinois 60601, USA, 1977.

18) Información de catálogo.- Catalysts and Chemicals Inc., Louisville, Kentucky, 40201, USA, 1976.

19) Información de catálogo.- Girdler Chemical Inc., 4900 Crittenden Drive, Louisville, Kentucky, 40201, USA, 1976.

20) Ingeniería de la cinética química.- J.M. Smith, 2a. ed. en español, CECSA, 1977.

## C A P I T U L O   I V

### ELIMINACION DE OXIDOS DE CARBONO

#### 4.1.- Objeto.-

El gas que sale del proceso de reformación no puede ser empleado en la síntesis de amoníaco ya que no cumple con las especificaciones requeridas para ello. Este gas es una mezcla compuesta por Hidrógeno, nitrógeno y óxidos de carbono principalmente. Estos últimos son desactivantes del catalizador de síntesis de amoníaco y la relación Hidrógeno-nitrógeno no es la adecuada para el mismo proceso. Debido a esto, es necesaria la eliminación de los óxidos de carbono y el ajuste de la relación Hidrógeno-nitrógeno que se logran mediante la operación de dos etapas de conversión de monóxido de carbono ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) continuandose con una etapa de absorción de dióxido de carbono y finalizando con una etapa de metanación de los óxidos de carbono residuales ( $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )<sup>(1)</sup>.

Las dos etapas de conversión de monóxido de carbono son catalíticas y se operan, la primera, a una temperatura entre 315-485°C (conversión de alta temperatura)<sup>(1)</sup> y la segunda entre 200-250°C (conversión de baja temperatura)<sup>(1)</sup>. Al final de estas etapas el contenido de monóxido de carbono en el gas disminuye en forma significativa (normalmente de 10-15% de concentración original a 0.2-0.5% de concentración final)<sup>(1,5)</sup>, dependiendo de la concentración original y de las condiciones de operación en los convertidores. La dis

minución de monóxido de carbono en el gas se refleja en el aumento de concentración de dióxido de carbono e Hidrógeno.

La siguiente etapa de operación es la de eliminación del dióxido de carbono producido en las etapas anteriores, por absorción con soluciones de alcanolaminas, -- normalmente mono y dietanolamina.

Las etapas anteriormente mencionadas no eliminan completamente los óxidos de carbono por lo que es necesario operar la etapa de metanación que por hidrogenación catalítica los convierte en metano, compuesto inerte para el catalizador de síntesis de amoníaco <sup>(1)</sup>.

#### 4.2.- Conversión de monóxido de carbono.-

El monóxido de carbono y el vapor de agua en presencia de un catalizador adecuado reaccionan produciendo dióxido de carbono e Hidrógeno:



Esta reacción es exotérmica y reversible. El equilibrio es independiente de la presión y la tabla de -- constantes de equilibrio (tabla V.1) <sup>(1)</sup> muestra como la concentración de monóxido de carbono aumenta con la temperatura, favoreciéndose altas conversiones a bajas temperaturas.

El proceso se opera en cámaras de reacción -- adiabáticas y dado que la reacción es exotérmica hay un aumento de temperatura en el reactor. Sin embargo, las altas temperaturas hacen que el equilibrio de la reacción (I) se desplace a la izquierda, por lo que el proceso se lleva a -- cabo en dos o tres etapas con enfriamiento entre ellas.

Para la primera etapa o conversión a alta -- temperatura, el gas proveniente del segundo reformador es -- enfriado hasta una temperatura menor a la temperatura normal de operación del convertidor, a la vez que se le adicio na vapor de agua. El catalizador empleado está compuesto de

$$K_e = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

T (°C)	$K_e$	T (°C)	$K_e$
200	$2.279 \times 10^2$	600	2.527
220	$1.509 \times 10^2$	620	2.259
240	$1.034 \times 10^2$	640	2.031
260	$7.293 \times 10^1$	660	1.835
280	$5.285 \times 10^1$	680	1.666
300	$3.922 \times 10^1$	700	1.519
320	$2.973 \times 10^1$	720	1.391
340	$2.298 \times 10^1$	740	1.279
360	$1.807 \times 10^1$	760	1.180
380	$1.444 \times 10^1$	780	1.092
400	$1.170 \times 10^1$	800	1.015
420	9.610	820	$9.457 \times 10^{-1}$
440	7.986	840	$8.837 \times 10^{-1}$
460	6.710	860	$8.282 \times 10^{-1}$
480	5.695	880	$7.781 \times 10^{-1}$
500	4.878	900	$7.328 \times 10^{-1}$
520	4.215	920	$6.918 \times 10^{-1}$
540	3.670	940	$6.546 \times 10^{-1}$
560	3.220	960	$6.206 \times 10^{-1}$
580	2.843	980	$5.896 \times 10^{-1}$

Tabla 4.1<sup>(5)</sup> Constantes de equilibrio para la conversión de monóxido de carbono.

Óxido férrico y óxido crómico básicamente y normalmente se opera a una temperatura entre 315-485°C, espacio velocidad entre 300-4000 hr<sup>-1</sup> y relación de vapor de agua-monóxido de carbono de 2:1 a 4:1. Bajo estas condiciones la conversión de monóxido de carbono que se logra es de 90-95%<sup>(5)</sup>.

Al igual que en la reformación, la relación de vapor es una variable crítica<sup>(1)</sup>. Si no hay la cantidad suficiente de vapor de agua en el convertidor, el óxido férrico del catalizador puede reducirse a fierro metálico y - éste provocar la formación y depósito de coque con la consiguiente pérdida de actividad.

Después de la conversión a alta temperatura, el gas es enfriado hasta 175-350°C<sup>(1)</sup>, favoreciéndose la -- conversión del monóxido de carbono en la segunda etapa o -- conversión a baja temperatura. En esta etapa se emplea un catalizador más activo, compuesto básicamente por óxido de zinc y óxido de cobre, normalmente en una relación zinc/cobre de 0.5-1.0/3.0-1.0. La operación de esta etapa es idéntica a la primera y solamente la temperatura es la que varía. Normalmente, en esta etapa hay una eficiencia de conversión mínima de 95% con lo que la concentración de monóxido de carbono en el gas se abate hasta valores de 0.5%<sup>(2,3,4)</sup>.

Como ya se mencionó, la reacción de conversión de monóxido de carbono es favorecida si se lleva a cabo a bajas temperaturas. Sin embargo, la velocidad de conversión aumenta conforme lo hace la temperatura y tiende a disminuir cuando la composición del gas se encuentra cerca del equilibrio. La conversión del 1% de monóxido de carbono eleva la temperatura en cerca de 10°C<sup>(1)</sup>. Esto origina que a lo largo de los convertidores haya un aumento progresivo de temperatura que origina que la velocidad de conversión - llegue a un valor máximo y posteriormente decrezca hasta que cerca de la salida del reactor esté limitada por la reacción al equilibrio.

Los requerimientos del proceso pueden ser satisfechos si el catalizador es dividido en más de una cama

catalítica conectadas en serie y con enfriamiento entre ellas<sup>(2)</sup>. Este enfriamiento puede lograrse por medio de cambiadores de calor o por adición de vapor. Este último procedimiento tiene la ventaja de aumentar la concentración de vapor de agua reduciendo la concentración al equilibrio del monóxido de carbono en las camas siguientes.

#### 4.2.1.- Catalizadores.-

En términos generales, el óxido férrico es la base para un buen catalizador de conversión de monóxido de carbono y tiene además las ventajas de ser barato, estable y capaz de soportar grandes cantidades de impurezas sin envenenarse<sup>(1)</sup>, sin embargo, su principal desventaja es que para lograr una actividad suficiente para su empleo se requieren temperaturas relativamente altas, normalmente mayores de 350°C. Consecuentemente, el grado de conversión que se obtiene este catalizador se ve limitado y es inadecuado para continuar con la siguiente etapa de purificación del gas.

La actividad del cobre metálico es muy superior a la del óxido férrico y tiene su aplicación a temperaturas menores de 200°C. Sin embargo, también tiene un costo mucho mayor y es más susceptible al envenenamiento y desactivación. Su operación está restringida a un rango muy pequeño de temperatura; Por esta razón, así como por su costo, la conversión a baja temperatura está limitada por el aumento de temperatura fuera del límite del catalizador y su operación es precedida por la del convertidor a alta temperatura.

#### 4.2.1.1.- Catalizador de conversión a alta temperatura.-

Los requerimientos principales del catalizador empleado a alta temperatura se basan en sus propiedades físicas<sup>(3)</sup>, dejando la actividad en un segundo término aunque sin restarle importancia. Esto se debe a que la vida útil del catalizador está determinada por la magnitud de la caída de presión en el convertidor antes que por la pérdida de actividad.

La base del catalizador de conversión a alta temperatura es el óxido férrico al que se le adiciona óxido crómico, que le otorga estabilidad al catalizador, inhibiendo el crecimiento de los cristales de hierro durante la operación.

Antes de su uso, el catalizador es reducido<sup>(1)</sup>

Las condiciones de reducción, que normalmente se efectúa con el mismo gas de proceso, deben ser tales que se reduzca parte del óxido férrico a óxido ferroso sin que haya la posibilidad de una reducción posterior a hierro metálico. Por esto, la reducción se inicia a una temperatura de 150°C que progresivamente es aumentada y operando con relaciones de vapor de agua-Hidrógeno de 1:9 a 400°C y de 1.7:8.3 a 550°C<sup>(1)</sup>. Las reacciones involucradas en la reducción son:



El equilibrio de la reducción con monóxido de carbono favorece la reacción de conversión aún cuando el contenido de dióxido de carbono sea mayor. La relación de monóxido-dióxido de carbono normalmente se encuentra, a la entrada del convertidor, próxima al límite termodinámico para la reducción del óxido férrico a hierro metálico. El vapor de agua en el gas asegura no solo que no se verifique esta reacción, sino que promueve la reacción de conversión y re-

duce la relación de los óxidos de carbono hasta el valor en que el catalizador debe ser reducido.

Durante la operación normal el catalizador - sufre un desgaste y consecuentemente con el tiempo aumenta la caída de presión en el convertidor. La velocidad de aumento de ésta está determinada por la resistencia mecánica a la erosión de las partículas catalíticas.

La densidad compacta del catalizador debe ser lo suficientemente pequeña (menor de 1.1 Kg/l) con el fin de minimizar las limitaciones difusionales. Por otra parte, el tamaño de partícula catalítica deberá ser lo más pequeño posible para alcanzar la mayor relación catalizador - carga y a la vez lo suficientemente grande para que la caída de presión no sea excesiva<sup>(1,4)</sup>.

El factor más importante para determinar las condiciones de operación del convertidor es el incremento - de la caída de presión, la que generalmente es consecuencia de la fragmentación del catalizador. Dado que los convertidores son reactores tubulares, la caída de presión aumenta a medida que la longitud de tubo empacado es mayor. La operación óptima sería con un convertidor de relación diámetro - altura de cama lo mayor posible, sin embargo, el costo de este tipo de equipo es muy alto. El diseño del convertidor debe equiparar estas dos funciones, costo y relación de diámetro - altura de cama con el fin de lograr economía y caídas de presión adecuadas al proceso.

El catalizador de conversión a alta temperatura no es muy sensible a la contaminación por compuestos - de azufre, tolera concentraciones hasta de 200 ppm, sin embargo, como se describe más adelante, el catalizador de conversión a baja temperatura sí lo es y no solo al azufre sino también a otros elementos y compuestos. Por tanto, la presencia de azufre en el gas debe ser evitada colocando una cama desulfuradora de seguridad a la entrada del convertidor a baja temperatura.

#### 4. 2.1.2.- Catalizador de conversión a baja temperatura.-

La gran actividad de los catalizadores a base de cobre los hacen un material excelente para emplearse a bajas temperaturas en la etapa de conversión de monóxido de carbono donde las restricciones debidas al equilibrio -- son despreciables. Sin embargo, calentados a las temperaturas a las cuales la velocidad de reacción es la adecuada -- sufren la desventaja de perder su área metálica como producto de la sinterización de la especie catalítica, cosa que se puede evitar mediante la adición de especies estabilizadores, óxido de zinc por ejemplo<sup>(2)</sup>.

En la preparación de catalizadores a base de cobre se tiende a lograr una gran área metálica en un soporte de alta área específica y gran porosidad. Dado que la -- operación se realice a temperaturas relativamente bajas no es necesario que posea una gran estabilidad térmica.

Una composición típica de un catalizador de conversión a baja temperatura contiene 30% de óxido de cobre, 45% de óxido de zinc y 13% de alúmina. El área superficial es de 60 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poro de 0.4 cm<sup>3</sup>/g. La -- temperatura de operación oscila entre 200-250°C<sup>(5)</sup>.

El catalizador se activa por reducción<sup>(1)</sup> -- del óxido de cobre a cobre metálico mediante calentamiento lento en una atmósfera de baja concentración de Hidrógeno -- en un inerte. Las condiciones de operación durante la reducción deben ser controladas cuidadosamente con el fin de lograr la máxima actividad del catalizador. La sinterización con la consecuente pérdida de actividad ocurre rápidamente a temperaturas mayores de 280°C por lo que se considera que 250°C es la temperatura máxima que se puede alcanzar en la cama catalítica.

El catalizador de conversión a baja temperatura es muy susceptible al azufre y a los halógenos, por lo que es importante evitar la presencia de éstos en el gas.

#### 4.3.- Absorción de dióxido de carbono.-

Después de la operación de los convertidores de monóxido de carbono el contenido de éste en el gas se le gra disminuir hasta en un 95% de su contenido original. Sin embargo, la concentración de dióxido de carbono hasta este momento todavía es significativa<sup>(1)</sup> (15%), por lo que su -- eliminación mediante la etapa de metanación es antieconómica y es necesario emplear algún otro sistema que cumpla con este requerimiento. Hasta ahora, el sistema seleccionado -- consiste en el empleo de diversos procesos de absorción de dióxido de carbono empleando soluciones alcalinas, aprovechando las propiedades ácidas y la gran solubilidad en agua de este compuesto.

Actualmente se emplean tres tipos principales de procesos<sup>(6,10)</sup>:

1) Mediante disolventes, que utilizan diferentes tipos de sistemas de solventes orgánicos. A mencionar: Sulfinol, que emplea una mezcla de sulfonalo (tetrahidrotiofeno 1,1dióxido), una alcanolamina y agua; Rectisol, que emplea metanol a una temperatura cercana a los 0°C; Purisol, que utiliza N-metil 2 pirrolidinone como solvente; Fluor, que emplea el carbonato de propileno.

2) Mediante soluciones alcalinas, de carbonatos, fosfatos, sosa etc., tal como los procesos Sosa, Cal, Seaboard, - Carbonato, Thylox, etc. mencionados en el capítulo II (sección 2.2).

3) Mediante soluciones de alcanolaminas, Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Diisopropanolamina (DIPA) y Trietanolamina (TEA), mencionando el proceso Girbotol como el más importante.

La diferencia entre los tres grupos la establece el tipo de gas a purificar. Los dos primeros se emplean en gases con muy altos contenidos de dióxido de carbono, a diferencia de los procesos que utilizan soluciones de alcanolaminas que se emplean también con gases con bajo contenido del mismo y cuya eliminación debe ser total o casi com

pleta. Además, los costos de operación más bajos de los procesos que emplean alcanolaminas los hacen idóneos para aplicarse dentro del proceso de obtención de Hidrógeno por reformación de metano.

Las soluciones de MEA y DEA son usadas normalmente en el proceso Girbotol (7,8,9) que opera con alta capacidad, velocidad de absorción y facilidad de regeneración. Comparativamente la MEA tiene una mayor velocidad de absorción que la DEA (7,600 vs. 1,500 l/g<sub>mol</sub> seg), es decir, es más reactiva, además de que su costo es menor. Lo que favorece el empleo de la DEA es su mayor estabilidad y resistencia a la degradación.

Empleando una solución de MEA hay dos tipos de sistemas:

- 1) Solución 15-20%, con poder de eliminación de 26,500 l<sub>CO<sub>2</sub></sub>/1 solución
- 2) Solución 30-40%, con poder de eliminación de 53,000 l<sub>CO<sub>2</sub></sub>/1 solución.

Generalmente este segundo sistema se prefiere al primero debido a que presenta mayores ventajas operacionales y económicas.

Empleando una solución de DEA existen tres tipos de sistemas:

- 1) Solución 20-25%, que elimina de 15,300-22,700 l<sub>CO<sub>2</sub></sub>/1 sol
- 2) Solución 25-27%, que elimina de 37,800-40,900 l<sub>CO<sub>2</sub></sub>/1 sol
- 3) Solución 25-30%, que elimina de 41,600-46,900 l<sub>CO<sub>2</sub></sub>/1 sol

#### 4.3.1.- Resumen del proceso Girbotol (7,8,9) .-

La operación del proceso Girbotol está basada en la propiedad de las aminas alifáticas de formar compuestos solubles en agua con el dióxido de carbono a tempe-

ratura ambiente y que a temperaturas mayores se descomponen rápidamente liberando el gas y regenerando la amina. El proceso opera en forma continua absorbiendo el dióxido de carbono de la corriente gaseosa proveniente de los convertidores de monóxido de carbono, previamente enfriada a temperatura ambiente. La desorción se lleva a cabo por calentamiento a ebullición de la solución absorbadora. Debido a que -- las aminas son bases solubles en agua, un gran volumen de dióxido de carbono puede ser eliminado por volumen de solución de amina empleada (sección 4.4) siendo por este motivo un sistema altamente eficiente.

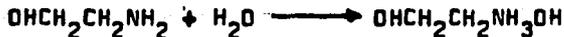
El gas que va a ser tratado sube por una torre absorbadora provista de platos de burbujeo o empacada con anillos Rasching. La solución de amina a temperatura ambiente entra en el absorbador por la parte superior y el gas purificado sale por la parte alta del mismo. La solución saturada de amina pasa a través de cambiadores de calor calentándose a 90-95°C y entra por la parte superior de un reactivador que también consiste en una torre con platos de burbujeo o empacada, que se encuentra conectada en su base a dos recalentadores tubulares. La solución de amina que baja por la torre es calentada a 110-115°C por medio de vapor que sube de la solución en ebullición en el recalentador a 140°C desprendiéndose en esta forma el dióxido de carbono -- que es arrastrado por el vapor. El dióxido de carbono sale del reactivador junto con vapor de agua a 110-115°C y pasa a través de un condensador de reflujo donde se enfría con agua y se condensa el vapor. El condensado regresa al reactivador y la solución de amina sale de la base del mismo y entra en un cambiador de calor en contracorriente en relación con la solución de amina saturada y fría. De los cambiadores de calor, la solución de amina pasa por enfriadores y finalmente entra de nuevo a la torre de absorción.

El gas purificado contiene un máximo de 0.2%

de dióxido de carbono.

Las reacciones que se llevan a cabo en esta son las siguientes:

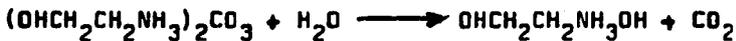
1) solución acuosa de amina:



2) absorción:



3) desorción:



#### 4.4.- Metanación.-

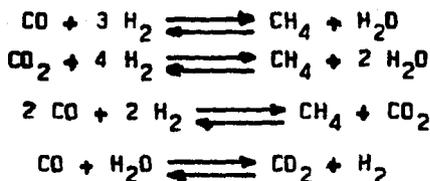
##### 4.4.1.- Objeto.-

Previamente a la síntesis de amoníaco, el monóxido y el dióxido de carbono residuales deben eliminados del gas de síntesis o bien convertidos a especies inertes, ya que los compuestos oxigenados envenenan el catalizador empleado en la síntesis de amoníaco. Las etapas de conversión de monóxido de carbono y absorción de dióxido de carbono, a pesar de ser eficientes no purifican el gas plenamente y siempre hay remanentes de estos compuestos en concentraciones muy superiores al límite requerido. La metanación es el paso final en la purificación del gas de síntesis en la que se convierten pequeñas concentraciones de óxidos de carbono en metano por medio de hidrogenación catalítica en presencia de vapor de agua.

##### 4.4.2.- Consideraciones termodinámicas.-

La primera consideración en el diseño del me

tanador es la concentración de óxidos de carbono a la salida del mismo. En general, el nivel de concentración de estos gases no debe ser mayor de 5 ppm<sup>(1)</sup>. Las especies reaccionantes, Hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, participan en las siguientes reacciones:



; las reacciones principales que ocurren durante la metanación son las dos primeras y ambas son exotérmicas. Las constantes de equilibrio para estas reacciones están definidas por las relaciones:

$$K_{p_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}; \quad K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4}$$

Los valores para estas constantes pueden ser obtenidos de los recíprocos de la tabla 4.1 (para la primera reacción) y directamente de la tabla 5.2 (para la segunda reacción).

A una temperatura de salida de 325°C la constante de equilibrio para la metanación del monóxido de carbono es de  $2.19 \times 10^6 \text{ atm}^{-2}$  y para el dióxido de carbono de  $7.95 \times 10^4 \text{ atm}^{-2}$  (1).

El típico gas de entrada al metanador está compuesto por: 0.5% CO, 0.2% CO<sub>2</sub>, 1.0% H<sub>2</sub>O, 73.3% H<sub>2</sub>, 1.0% CH<sub>4</sub> y 24.0% N<sub>2</sub>. La temperatura de entrada de los gases al reactor es de aproximadamente 300°C<sup>(1)</sup>. Puesto que la conversión de los óxidos de carbono a metano es siempre completa<sup>(1)</sup>, el gas de salida contiene alrededor de 1.7% CH<sub>4</sub>, 2.0% H<sub>2</sub>O, 70.0% H<sub>2</sub> y 27.3% de N<sub>2</sub>.

A presión atmosférica las concentraciones de equilibrio de los óxidos de carbono son:  $p_{\text{CO}} = 3.96 \times 10^{-10} \text{ atm}$

y  $P_{\text{CO}_2} = 2.88 \times 10^{-10}$  atm. Esto quiere decir que la concentración de monóxido de carbono es de  $3.96 \times 10^{-4}$  ppm y la de dióxido de carbono de  $2.88 \times 10^{-4}$  ppm. A presiones altas la concentración al equilibrio decrece. Por esto, es imposible limitar el funcionamiento de un catalizador de metanación en condiciones cercanas al equilibrio. La metanación es una reacción de primer orden y la caída de concentración de los reactantes es el factor que limita la velocidad de reacción.

#### 4.5.3.- Proceso y catalizador.-

Hay varios tipos de catalizadores adecuados a la reacción de metanación; el más común es aquel formado en base a níquel<sup>(5)</sup>. La operación del metanador normalmente se lleva a cabo a temperaturas entre 230-450°C para gases secos y de 260-450°C para gases hasta con 3-5% de agua. El espacio velocidad de operación se encuentra en el intervalo de 1500-5000 hr<sup>-1</sup> a presión atmosférica. Con presiones de 20-30 atm el espacio velocidad aumenta de tres a cinco veces con respecto al empleado a presión atmosférica y para 200-300 atm es hasta diez o quince veces mayor<sup>(5)</sup>.

Las reacciones que se verifican son exotérmicas y por tanto hay un aumento progresivo de temperatura a lo largo de la cama catalítica, por lo que el catalizador debe estar diseñado para soportar temperaturas hasta de 700°C. En gases que contengan más de 2% de monóxido de carbono el control de temperatura en el reactor se lleva a cabo por recirculación del gas previamente enfriado.

Los catalizadores de metanación son óxidos de níquel soportados en alúmina, caolín o cementos de aluminato de calcio, o una combinación de ellos. Algunas formulaciones contienen magnesia o cromia como agentes estabilizadores. Como los catalizadores de las etapas anteriores, el catalizador para metanación es activado por reducción del -

óxido metálico.

Los requerimientos para un buen catalizador de metanación a base de níquel son:

- 1) el catalizador debe ser activado a una temperatura no mayor que la temperatura de operación del reactor;
- 2) deberá poseer una gran actividad, la cual está asociada a una gran área metálica;
- 3) deberá tener estabilidad, que se obtendrá optimizando su resistencia mecánica y su resistencia a la sinterización.

El contenido de níquel del catalizador es un factor determinante en su actividad. Los óxidos empleados - como soportes, como por ejemplo la magnesia, pueden reaccionar con el óxido de níquel para formar soluciones sólidas - difíciles de reducir. Estos factores, junto con las propiedades físicas del material afectan la selección de las formulaciones del catalizador.

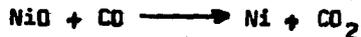
En la preparación de los catalizadores de níquel usados para metanación, el níquel puede ser dispersado en el soporte de varias formas, con diferentes grados de --mezclado<sup>(1)</sup>,

1) por impregnación de un soporte preformado con una solución soluble de níquel. Esta técnica requiere de impregnaciones múltiples con las consiguientes calcinaciones y generalmente resulta un catalizador con un muy bajo volumen de poro.

2) por coprecipitación de un compuesto de níquel junto con los otros materiales, tales como aluminio o magnesio en forma de hidróxidos o carbonatos. Estos materiales son secados, descompuestos y posteriormente peletizados o extruidos para producir el catalizador final.

La etapa de activación del catalizador, debido a limitaciones de diseño en la mayoría de las plantas, - requiere de una temperatura de 300-400°C y como antes se --apuntó se lleva a cabo por reducción del óxido de níquel. -

Esta reducción puede ocurrir através de dos reacciones:



Ninguna de estas dos reacciones es elevada-- mente exotérmica y el proceso de reducción no causa eleva-- ción de temperatura mayor en el lecho catalítico<sup>(1)</sup>. Sin -- embargo, una vez que se ha formado algo de níquel metálico la metanación se inicia, provocando un aumento de temperatu-- ra. Por este razón el gas usado en la reducción debe conte-- ner la menor cantidad posible de óxidos de carbono, no más de 1.0% en total<sup>(5)</sup>.

Para proteger tanto al equipo como al catali-- zador es conveniente verificar continuamente la concentra-- ción de óxidos de carbono y vigilar que no aumenten durante la reducción<sup>(1,5)</sup>.

La desactivación del catalizador es causada por envenenamiento y sinterización; la primera originada -- por la presencia de impurezas en el gas, introducidas en la etapa de absorción de dióxido de carbono y la segunda causada por un mal control de temperatura en el metanador.

---

B I B L I O G R A F I A

- 1) Catalyst Handbook.- Imperial Chemical Industries Springer-Verlag, New York Inc., 1970.
- 2) Información de catálogo.- Katalco Corporation, - 180 N. Michigan Ave., Chicago, Illinois 60601, USA.
- 3) Información de catálogo- Catalysts and Chemicals Inc., Louisville Kentucky, 40201, USA.
- 4) Información de catálogo.- Girdler Chemical Inc., 4900 Cattenden Drive, Louisville, Kentucky, 40201, USA.
- 5) Catalytic Processes and Proven Catalysts.- Charles L. Thomas, Academic Press Inc., 1970.
- 6) Absorption in gas-liquid dispersions.- F.H. Valentín, Ed. F.N. Sapon, LTD London, 1967.
- 7) Applied Organic Chemistry.- E. Kilner, D.M. Samuel, McDonald and Evans LTD, London, 1960.
- 8) Recuperación de azufre del ácido sulfhídrico de la planta Girbotol en la refinería "18 de marzo".- Tesis Profesional, Roberto Gamboa M., Facultad de Química, UNAM, 1955.
- 9) Estudio sobre el sulfuro de carbonilo en la obtención de azufre del gas natural.- Tesis Profesional, José Barríos Torrero, Facultad de Química, UNAM, México 1954.
- 10) Encyclopedia of Chemical Technology.- Kirk-Othmer, 3a. ed., vol. 4, A. Wiley- Interscience publication, 1978.

## CONCLUSIONES

.- La reformación de metano estableció la alternativa que México necesitaba para lograr su autosuficiencia en materia de amoníaco.

.- Para llevar a cabo la síntesis de amoníaco el requerimiento principal es obtener la mezcla Hidrógeno/nitrógeno a bajo costo y con la pureza y relación adecuadas.

.- La etapa de desulfuración es de importancia primaria para la eficiente operación de las etapas restantes del proceso y la prevención del envenenamiento de los catalizadores usados; por su gran capacidad adsorbente y su alta resistencia el óxido de zinc es el catalizador adsorbente más adecuado para emplearse en esta etapa.

.- La obtención de Hidrógeno a partir de metano es un proceso que implica altas temperaturas y relaciones adecuadas vapor/metano. Los catalizadores empleados en las etapas de reformación deben ser muy resistentes, empleándose normalmente catalizadores a base de níquel depositado en alúmina con propiedades refractarias.

.- La etapa de conversión del monóxido de carbono está restringida a un cierto intervalo de temperatura, dado que la velocidad de reacción aumenta con ésta a la vez que la conversión disminuye. Los catalizadores a base de cromo promovido con óxido férrico y de cobre/zinc en alúmina -- son los más idóneos para la etapa mencionada ya que aseguran la satisfacción de estos dos requerimientos.

.- La eliminación del dióxido de carbono mediante absorción con soluciones de alcanolaminas es un proceso que asegure la operación continua de todo el sistema teniendo las ventajas de la regenerabilidad de la solución ab-

sorbedora, de la alta capacidad de absorción de dióxido de carbono y la no contaminación del gas tratado.

.- La etapa de metanación asegura la pureza de la mezcla Hidrógeno/nitrógeno para la síntesis de amoníaco. Es un proceso de operación sencilla que implica una mínima parte de la planta y un catalizador relativamente barato.

---