

247



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO DEL PROCESO PARA
PRODUCIR HIDRÓGENO DE ALTA PUREZA POR REFOR-
MACIÓN CATALÍTICA DEL GAS NATURAL.

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a

JORGE ARRIAGA PEREZ



1987



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 está 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.

CONTENIDO

I.-	1.0	Introducción: Finalidad del Trabajo	1
II.-	2.0	Generalidades.....	3
	2.0.1	Antecedentes históricos del hidrógeno.....	3
	2.0.2	Antecedentes industriales del hidrógeno.....	3
	2.1	Propiedades físicas del hidrógeno.....	4
	2.1.1	Coefficiente de actividad.....	4
	2.1.2	Densidad.....	5
	2.1.3	Índice de refracción.....	5
	2.1.4	Espectro de absorción infrarrojo.....	5
	2.1.5	Fórmulas molecular y gráfica.....	6
	2.1.6	Longitudes de unión.....	6
	2.1.7	Radio de unión.....	7
	2.1.8	Configuración electrónica.....	7
	2.1.9	Susceptibilidad magnética.....	7
	2.1.10	Momento dipolo	8
	2.1.11	Momento de inercia.....	8
	2.1.12	Asignación de frecuencia.....	8
	2.1.13	Punto de ebullición, calor de vaporización y constante de Trouton.....	8
	2.1.14	Constantes críticas.....	8
	2.1.15	Punto de fusión, punto de congelación y punto triple.....	8
	2.1.16	Capacidad calorífica.....	8
	2.1.17	Calor de fusión.....	8
	2.1.18	Calor estándar de ionización.....	9
	2.1.19	Calor de disociación.....	9

2.1.20	Potencial estandar de electrodo.....	9
2.1.21	Energía de unión.....	9
2.1.22	Volumen molar.....	9
2.1.23	Entropía absoluta.....	9
2.1.24	Energía de Ionización.....	9
2.1.25	Electronegatividad.....	9
2.1.26	Ecuaciones de estado.....	9
2.2	Propiedades químicas del hidrógeno.....	10
2.2.1	Propiedades básicas.....	10
2.2.2	Tipo de molécula.....	11
2.2.3	Reacción con oxígeno.....	11
2.2.4	Reacción con fluor.....	11
2.2.5	Hidrógeno como agente reductor.....	11
2.2.6	Reacción con metales.....	11
2.2.7	Reacción de adición.....	11
2.2.8	Estados de oxidación.....	12
2.2.9	Isótopos.....	13
2.3	Aplicaciones del hidrógeno.....	13
2.3.1	Síntesis del amoniaco.....	14
2.3.2	Procesamiento del petróleo.....	14
2.3.3	Hidrógenación o endurecimiento de grasas.....	15
2.3.4	Síntesis del metanol.....	16
III.- 3.0	Procesos de obtención industrial.....	17
3.1	Descripción de los procesos.....	17
3.1.1	Reformación con vapor.....	17
3.1.2	Oxidación parcial o reformación con oxígeno.....	18

	3.1.3	Hidrógeno del gas de agua y vapor.....	19
	3.1.4	Hidrógeno por electrólisis del agua.....	20
	3.1.5	Hidrógeno por reacción de vapor de agua y fierro..	21
	3.2	Comparación económica de los procesos.....	22
IV.-	4.0	Proceso de reformación catalítica.....	28
	4.1.1	Desulfurización del gas natural.....	28
	4.1.2	Reformación catalítica de gas natural y vapor de <u>a</u> gua.....	30
	4.1.3	Conversión de cambio de CO a alta temperatura.....	31
	4.1.4	Depuración por adsorción selectiva.....	33
	4.1.5	Generación de vapor.....	34
	4.2	Catalizadores.....	35
	4.2.1	Catalizador de desulfurización.....	35
	4.2.2	Catalizador de reformación.....	38
	4.2.3	Catalizador de conversión de alta temperatura.....	40
	4.2.4	Adsorbente, alúmina activada.....	44
	4.2.5	Adsorbente, carbón activado.....	47
	4.2.6	Adsorbente, malla molecular.....	49
		Diagrama de flujo	
		Gráfica 1 a 13	
V.-	5.0	Balances de materia y energía.....	51
	5.1	Balance de materia.....	51
	5.1.1	Desarrollo del sistema de variables de reacción...	52
	5.1.2	Desarrollo numérico para el balance de materia....	68
		Gráfica 14 a 16	
	5.1.3	Balance de materia en el reformador y el converti-	

	5.1.3	dor.....	74
	5.1.4	Material requerido para la producción deseada.....	82
	5.2	Balance de energía.....	85
	5.2.1	Calor de reacción en el reactor reformador.....	85
	5.2.2	Calor a apagar en gases del reformador.....	89
	5.2.3	Calor de reacción en el convertidor.....	89
	5.2.4	Calor necesario para la producción deseada.....	92
VI.-	6.0	Diseño del equipo principal.....	93
	6.1	Diseño del reactor de reformación.....	94
VII.-	7.0	Consideraciones económicas.....	100
	7.1	Costo del proyecto de inversión.....	100
	7.1.1	Costo de equipos.....	100
	7.1.2	Estimación del costo del proyecto.....	103
VIII.-	8.0	Conclusiones.....	113
IX.-	9.0	Bibliografía.....	114

C A P I T U L O I

1.0 Introducción.- Finalidad del trabajo.

El hidrógeno uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y que por sus características está unido a la gran mayoría de compuestos existentes en la tierra, incluyendo el cuerpo humano, es cada vez más utilizado para conformar nuevos compuestos o usado para dar estabilidad a otros; en la industria, grandes cantidades de hidrógeno son consumidas en la manufactura de amoníaco, metanol, combustibles líquidos, compuestos oxigenados, aceites vegetales hidrogenados y una amplia variedad de compuestos orgánicos. Además las cantidades de hidrógeno que están siendo consumidas en el procesamiento del petróleo se incrementan año con año y en el futuro cantidades adicionales podrán ser demandadas para la hidrogenación de carbón para producir combustibles y productos químicos.

El crecimiento de otras industrias, como la industria de catalizadores va aparejada al crecimiento del consumo del hidrógeno, pues el gran volumen de reacciones para la fabricación de hidrógeno y para la utilización del mismo se está fincando en base a reacciones catalíticas, reacciones como hidrogenaciones catalíticas de materiales tales como madera, hule, vitaminas, proteínas, esteroides, elastómeros, fibras de algodón y de nylon, etc.

En el desarrollo y operación de los procesos que involucran reducción por medio de hidrogenación, el problema para el suministro de hidrógeno es importante. En la fase del desarrollo de algún problema en pequeña escala, se puede disponer fácilmente de hidrógeno contenido en cilindros que es usualmente de suficiente pureza, así que, en esta etapa de desarrollo no se presentan problemas con el suministro de hidrógeno.

Pero tan pronto como empieza una operación de procesamiento a nivel industrial y comercial, no únicamente el problema de la producción de hidrógeno comienza, sino que además, se presentan los problemas de purificación, manejo, almacenamiento y compresión, los cuales deben de ser solucionados, seleccionando los métodos o sistemas mas apropiados de acuerdo a las necesidades que se tengan en el proceso en el cual se va a utilizar el hidrógeno.

Por tanto al adentrarnos en un proceso que va a consumir hidrógeno, la selección adecuada tanto técnica como comercial de un método o sistema de producción de hidrógeno es esencial, pues implica el conocimiento íntimo de las características tanto físicas como químicas del hidrógeno y el conocimiento del proceso por medio del cual se obtendrá para utilizarlo a las condiciones requeridas para el consumo del mismo; además, una buena selección repercutirá en una inversión adecuada y un costo de fabricación que haga al proceso atractivo y rentable.

Así pues, el objetivo de este trabajo es efectuar un estudio Técnico-Económico del hidrógeno y sus procesos de obtención industrial y desarrollar un estudio particular en el proceso de obtención de hidrógeno - por medio de la reformación catalítica de gas natural y vapor de agua, - con la finalidad de asentar un procedimiento de trabajo al desarrollar - un anteproyecto,

Ref. 2,10,11,13,21.

C A P I T U L O I I

2.0 Generalidades

2.0.1 Antecedentes Históricos del Hidrógeno.

El hidrógeno aunque descubierto por el alquimista y médico suizo Theophrastus Bombastus Von Hohenheim mejor conocido como Paracelso (1493-1541), se le confundió con otros gases combustibles, hasta que en 1766 el físico y químico inglés Henry Cavendish (1731-1810) estableció por primera vez su naturaleza independiente y mas tarde en 1781 demostró que al arder el hidrógeno daba vapor de agua al condensarse ésta en forma de líquido, relacionando este hecho con la prueba del físico y químico frances Antoine L. Lavoisier (1743-1794) que demostró que el oxígeno era la substancia activa del aire (1771), condujo a la conclusión de que el agua era un compuesto de hidrógeno (del griego; hidro-agua y geno - productor) y oxígeno y no una sustancia simple.

El hidrógeno libre se encuentra mezclado con distintas proporciones de otros gases, en las emanaciones volcánicas en hendiduras existentes en ciertas capas de los depósitos salinos y en algunos meteoritos. El aire lo contiene en una proporción infinitesimal. En el espectro solar las rayas de hidrógeno son muy marcadas, también en los espectros de la mayor parte de las estrellas.

En combinación, constituye aproximadamente el 11% en peso del agua, es un constituyente esencial de todos los ácidos. En combinación con el carbón esta contenido en el gas natural, el petróleo y en los cuerpos animal y vegetal.

2.0.2 Antecedentes Industriales del Hidrógeno.

Las bases de la industria de la hidrogenación catalitica actual son debidas al químico frances Paul Sabatier (1854-1941) quien en el año de 1897 ilustró el efecto catalítico del níquel en reacción de hidrogenación en fase vapor.

Las aplicaciones técnicas más tempranas de la hidrogenación fueron en la reducción de las uniones dobles entre dos átomos de carbono con el propósito de convertir las grasas líquidas en grasas sólidas, o como es frecuentemente llamada, hidrogenación de grasas. Esta industria es en la actualidad muy grande.

Posteriores trabajos y descubrimientos fueron alcanzados con el transcurso de los años, que hicieron posible la comercialización de la hidrogenación, como el trabajo del químico alemán Fritz Haber (1868-1934) "Über die Synthese des Ammoniaks" (Sobre la síntesis del amoníaco; 1922) el trabajo del también químico alemán Friedrich Bergius (1884-1949) en la hidrogenación de carbono y aceites pesados para la obtención de gasolinas, y el trabajo de Franz Fischer y Hans Tropsch quienes en 1923 fueron los primeros que sintetizaron los hidrocarburos líquidos sobre un catalizador de hierro.

A partir de estos trabajos y descubrimientos la industria de la hidrogenación catalítica ha ido en constante crecimiento y aparejada a esta, la industria de la fabricación de hidrógeno ha evolucionado rápidamente incluyendo los procedimientos de purificación, de compresión y almacenaje que se han desarrollado a tal grado que actualmente se puede obtener el volumen necesario de hidrógeno con las cualidades específicas para un proceso determinado y a bajo costo.

2.1 Propiedades Físicas del Hidrógeno.

2.1.1 Coeficiente de actividad: H_2 A $100^\circ C$ $\gamma = \frac{f}{P}$

Presión P (atm)	Fugacidad f(atm)	Coef.de Actividad γ
0	0	1.00
25	25.3	1.01
50	51.5	1.03
100	105	1.05
200	222	1.11
300	351	1.17
400	492	1.23
500	650	1.30

2.1.2 Densidad del Hidrógeno.

Gas: $\rho = 0.0899$ g/litro @ 0°C y 1 atm.

$\rho_R = 0.0692$

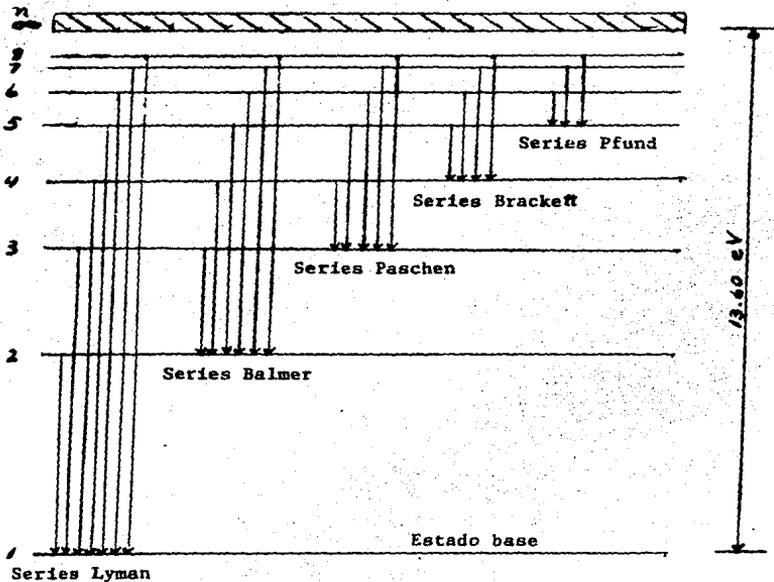
Líquido: 0.07 g/ml @ - 253°C

2.1.3. Índice de refracción molar del hidrógeno.

$n_m = 1.1$ (Para luz de sodio - D)

2.1.4 Espectro de Absorción Infrarojo del hidrógeno atómico.

Serie	n_1	n_2	Región Espectral
Lyman	1	2,3,4,...	Ultravioleta
Balmer	2	3,4,5...	Visible
Paschen	3	4,5,6...	Infrarojo
Brackett	4	5,6,7...	Infrarojo
Pfund	5	6,7...	Infrarojo



2.1.5. Fórmula molecular y fórmula gráfica del hidrógeno.

Fórmula molecular



Fórmula gráfica



2.1.6 Longitudes de unión del hidrógeno

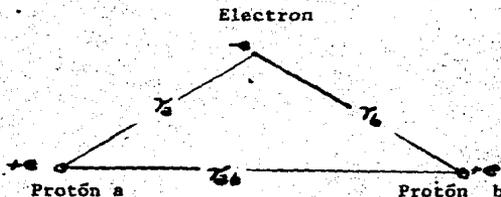
2.1.6.1 Ion molécula de hidrógeno

Fórmula molecular



Estado base: $E' = -2.791 \text{ eV}$

Distancia: $r_0 = 1.058 \text{ \AA}$



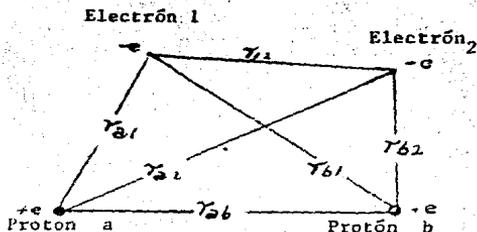
2.1.6.2 Molécula de hidrógeno

Fórmula molecular



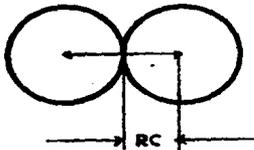
Estado base: $E' = -4.745 \text{ eV}$

Distancia: $r_0 = 4.745 \text{ e.V}$



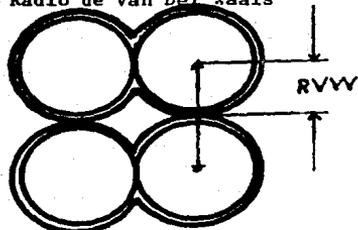
2.1.7 Radios de Unión del hidrógeno.

a) Radio Covalente



$$RC = 0.37 \text{ \AA}$$

b) Radio de Van Der Waals

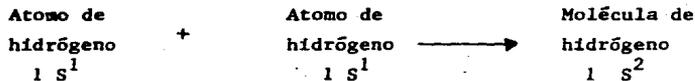
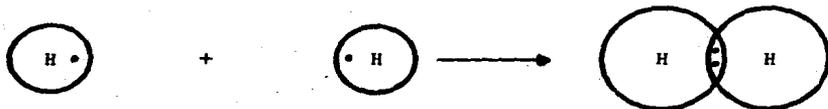


$$RVW = 1.2 \text{ \AA}$$

2.1.8 Configuración Electrónica del Hidrógeno.

Carga atómica	Nivel de Energía	Carga nuclear
1	1 s ¹	2

2 átomos por unión s-s (unión covalente) forman una molécula.



Peso atómico (base C ¹²) :	1.00782
Peso Molecular :	2.016 g/mol.

2.1.9.- Susceptibilidad magnética molar del hidrógeno.

$$H_2 (g) \quad @ \quad 25^\circ C ; \quad - 4.0 \times 10^{-6} \text{ CC} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.1.10.- Momento Dipolo del hidrógeno



$$\mu = 0$$

2.1.11.- Momento de inercia del hidrógeno



$$I = 0.460 \times 10^{-40} \text{ g-cm}^2$$

2.1.12.- Asignación de frecuencia del hidrógeno

$$\text{Frecuencia de vibración } H_2 (g) \nu_0 = 131.8 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

2.1.13.- Punto de ebullición: $T_b = 20.4 \text{ }^\circ\text{K}$

$$\text{Calor de Vaporización: } \Delta H_v = 216 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{Constante de Trouton } K = 10.5 \text{ cal/mol. }^\circ\text{K}$$

$$K = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

2.1.14.- Constantes críticas.

$$T_c = 33.2 \text{ }^\circ\text{K}, \quad P_c = 12.8 \text{ atm.}, \quad \rho_c = 0.0310 \text{ g/cc.}$$

2.1.15.- Punto de Fusión $T_m = 14.1 \text{ }^\circ\text{K}$

$$\text{Punto de congelación } T_F = 14.0 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\text{Punto triple } T_T = 13.9 \text{ }^\circ\text{K}$$

2.1.16.- Capacidad calorífica.

$$C_p = 6.83 \text{ cal/grado-mol.}, \quad C_v = 4.84 \text{ cal/grado-mol.}$$

$$C_p \begin{cases} 2500 \text{ }^\circ\text{K} \\ 300 \text{ }^\circ\text{K} \end{cases} = a + bT \quad \begin{matrix} a = 6.62 \\ b = 0.81 \end{matrix}$$

$$K = \frac{C_p}{C_v} = 1.41$$

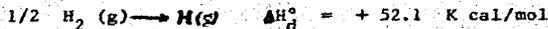
2.1.17.- Calor de fusión.

$$\Delta H_M = +0.028 \text{ K cal/mol.}$$

2.1.18.- Calor estandar de Ionización

$$\Delta H_I^\circ = 0 \text{ K cal/g-ion.}$$

2.1.19.- Calor de disociación



2.1.20.- Potencial estandar de electrodo

Electrodo	Reacción en el electrodo	Potencial E°
H_2/H^+	$\text{H}_2 (\text{g, atm.}) = 2\text{H}^+ + 2e^-$	$+ 0.0000 \text{ volts.}$

2.1.21.- Energía de unión.

Unión	$\text{H} - \text{H} @ 0^\circ\text{K}$	103.2 K cal/mol.
	$\text{H} - \text{H} @ 298^\circ\text{K}$	104.2 K cal/mol.

2.1.22.- Volumen molar del hidrógeno:

Estado	Volumen Molar
Gas	22.428 litros CNTP
Líquido	26.15 cc

2.1.23.- Entropía absoluta @ 25°C

$$S_{\text{H}_2}^\circ = 31.21 \text{ eu/mol.}$$

2.1.24.- Energía de Ionización (Estado base)

Estado ionizado	Energía
$\text{H}^+ + e^-$	+ 313 K cal/mol.

2.1.25.- Electronegatividad del hidrógeno.

$$E_N = 2.1$$

2.1.26.- Ecuaciones de estado para el Hidrógeno

2.1.26.1 Constantes para la ecuación de estado de Van Der Waals.

$$\text{Ecuación de Estado: } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\text{Constantes: } a = 0.244 \frac{\text{atm lt}^2}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0.0266 \text{ lt/mol}$$

2.1.26.2.- Coeficientes para la ecuación de estado de Kamerlingh Onnes.

Ecuación de estado: $PV_m = A + BP + CP^2 + DP^3 + EP^4$.

Temp. °C	A	B x 10 ²	C x 10 ⁵	D x 10 ⁸	E x 10 ¹¹
- 50	18.312	1.2027	1.164	- 1.741	1.022
0	22.414	1.3638	0.7851	- 1.206	0.7354
500	63.447	1.7974	0.1003	- 0.1619	0.1050

(P en atm, V_m en lt/mol)

2.1.26.3.- Constantes para la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman.

Ecuación de estado: $V_m = \frac{RT}{P} + \frac{B_0}{RT} + \frac{C_0 P}{(RT)^2} + \frac{D_0 P^2}{(RT)^3}$

$$B_0 = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$C_0 = - RTB_0 + A_0 a - \frac{RcB_0}{T^2}$$

$$D_0 = \frac{RB_0bc}{T^2}$$

Constantes:

A ₀	a	B ₀	b	c
0.1975	-0.00506	0.02096	-0.04359	0.050 x 10 ⁴

2.2.- Propiedades Químicas del hidrógeno.

2.2.1	Estado (Temp. ambiente):	Gas
	Color	: Incoloro
	Olor	: Inodoro
	Sabor	: Sin sabor

2.2.2.- Molécula diatómica H_2
Molécula no polar.

2.2.3.- Reacciona con O_2 formando agua



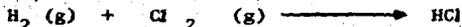
Las mezclas de H_2 y O_2 son explosivas y especialmente violentas en proporción 2:1 (Límite explosivo 4.15 - 75.0 % en volumen)

2.2.4.- Reacciona con F_2 formando HF



La reacción es explosiva aún a temperaturas de hidrógeno líquido.

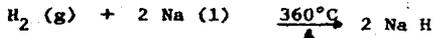
Reacciona con Cl también en forma violenta para formar HCl



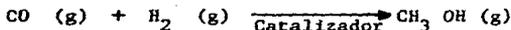
2.2.5.- El hidrógeno como agente reductor desplaza a otras sustancias en una reacción :



2.2.6.- Con metales la reacción de H_2 no es muy violenta y frecuentemente requiere elevadas temperaturas



2.2.7.- El hidrógeno reacciona con algunos compuestos adicionándose simplemente en la otra molécula como en la formación de alcohol metílico.



A estas reacciones en donde se adiciona el hidrógeno se les conoce como reacciones de hidrogenación.

2.2.8.- En sus compuestos el hidrógeno es encontrado en tres estados de oxidación: + 1 , - 1 , 0

2.2.8.1.- Estado de oxidación + 1: Este es el estado de oxidación más importante del hidrógeno además éste incluye la mayoría de los compuestos de hidrógeno, la unión en todos estos compuestos es covalente. En este estado el hidrógeno se combina con elementos mas electronegativos que el. Estos compuestos pueden ser formados por unión directa de los elementos. Las reacciones son frecuentemente lentas y se requerirán grandes cantidades de energía de activación.

2.2.8.2.- Estado de oxidación - 1 : Cuando el hidrógeno es combinado con un átomo menos electronegativo que el mismo, el compuesto formado es un hidruro, los hidruros pueden ser predominantemente iónicos, como con los elementos del grupo I y II, ó covalente como con los elementos ligeros del grupo III.

El ion hidruro es inestable en solución acuosa y es oxidado a H_2 . Por ejemplo el hidruro de calcio CaH_2 , reacciona en agua:



Los hidruros covalentes tales como el Silano SiH_4 ; y Arsino AsH_3 son generalmente líquidos volátiles o gases.

2.2.8.3.- Estado de oxidación 0.- El hidrógeno reacciona con algunos metales tales como Uranio, Cobre, Paladio, para formar sustancias frágiles que son conductoras de la electricidad y tienen comportamiento metálico típico. En algunos casos el número de átomos de H es fijo como en el hidruro de Uranio, UH_3 y en otros el número de átomos de H es variable como en el hidruro de Paladio PdH_n y puede ser menor de un átomo. Se cree que en estos hidruros metálicos, el hidrógeno está disuelto como hidrógeno elemental, consecuentemente el hidrógeno es asignado como estado de oxidación cero.

La disolución de hidrógeno en metales es importante, porque los metales en los cuales se disuelve el hidrógeno son catalizadores para reacciones de hidrogenación.

2.2.9.- Isótopos del hidrógeno.

El hidrógeno natural consiste de tres isótopos.

Protio	${}_1\text{H}^1$	δ	H	un protón
Deuterio	${}_1\text{H}^2$	δ	D	un protón y un neutrón
Tritio	${}_1\text{H}^3$	δ	T	un protón y dos neutrones

2.2.9.1.- Propiedades de los Isótopos .

Propiedad	Protio	Deuterio	Tritio
Masa del átomo (H) a.m.u.	1.0079	2.0142	*
Punto de congelación (H ₂)°K	14.0	18.7	
Punto de ebullición (H ₂)°K	20.4	23.5	
Punto de congelación (H ₂ O)°K	0	3.8	
Punto de ebullición (H ₂ O)°K	100	101.4	
Densidad @ 20°C (H ₂ O) g/ml	0.998	1.106	

* Muy inestable y escaso en la naturaleza.

2.3.- Aplicaciones del hidrógeno.

Los procesos de "Hidrogenación" como contraste con el término general de "Reducción" se refieren específicamente a la reacción química de una substancia con hidrógeno molecular en la presencia de un catalizador. Los procesos incluyen reacciones en las cuales el hidrógeno simplemente se agrega a una molécula (hidrogenación), reacciones en las cuales las moléculas son partidas por hidrógeno (hidrogenólisis o hidrogenación des -

tructiva) y también reacciones tales como isomerización y ciclización.

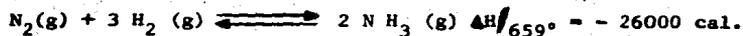
Como ejemplos de métodos importantes de reducción diferentes de la hidrogenación catalítica están:

- a) Reducción por metales en solución ácida o básica.
- b) Reducción por metales alcalinos en solución alcohólica.
- c) Reducción por electrólisis.
- d) Reducción por metales alcalinos e hidrazina.
- e) Reducción por metales hidrúridos complejos
- f) Reducción por transferencia de hidrógeno.

En el laboratorio las reacciones de hidrogenación catalítica son ampliamente usadas para síntesis química, como base de muchos procedimientos analíticos y como una herramienta de desarrollo en la identificación y determinación de la estructura de compuestos orgánicos como ya se dijo en el primer capítulo, son muy variadas las aplicaciones que tiene el hidrógeno utilizado como una materia prima industrial, pero de las más importantes tenemos:

2.3.1.- Síntesis del amoníaco: La mayoría del amoníaco utilizado en el mundo, es producido por síntesis, método por el cual el hidrógeno se agrega al nitrógeno sobre un catalizador a base fierro a temperatura y presión elevadas.

La reacción de nitrógeno con hidrógeno para formar amoníaco es altamente exotérmica.



Las presiones de operación están entre 200 y 1000 atmósferas.

2.3.2.- Procesamiento del petróleo: La hidrogenación moderada está siendo usada extensamente en el procesamiento del petróleo especialmente en la terminación de productos de naftas, - - - - - 14

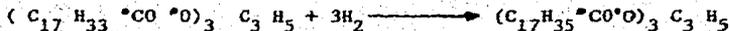
queroseno, combustible líquido, aceite de calentamiento y aceites lubricantes destilados. Estos tratamientos moderados de hidrógeno sirven principalmente para reemplazar otros métodos menos eficientes de remoción de compuestos de azufre, mejorando color y olor y aumentando la estabilidad de almacenamiento de los productos.

2.3.3.- Hidrogenación o endurecimiento de grasas: Los propósitos de la hidrogenación de aceites vegetales y animales son:

a) Producir una grasa dura o una grasa de mejor consistencia que la original.

b) Remover ciertas impurezas que no pueden ser removidas por ningún otro medio.

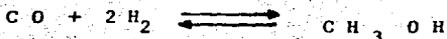
Esto hace al aceite útil para propósitos para los cuales de otra manera no podría ser utilizado. El proceso es esencialmente la conversión de gliceridos de ácidos grasos no saturados en gliceridos de ácidos saturados; así, en el caso de oleínas, la adición de seis átomos de hidrógeno, o únicamente 0.68% en peso de hidrógeno convierte a estas en estearinas:



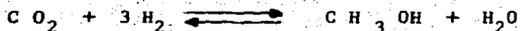
La reacción es llevada a cabo a temperaturas de 100 a 250°C y presiones usualmente menores de 200 psi con níquel como catalizador. El procesamiento de aceites comestibles es usualmente llevado a cabo con considerable cuidado y a bajas temperaturas para minimizar reacciones laterales indeseables.

Cuando los aceites son completamente hidrogenados, resultan sólidos cuando los aceites se hidrogenan parcialmente, se obtienen grasas de varias consistencias o de varios puntos de fusión.

2.3.4.- Síntesis del metanol.- El monóxido de carbón puede ser hidrogenado para producir alcoholes o hidrocarburos, dependiendo del catalizador usado y de las condiciones de la reacción. La síntesis de metanol con monóxido de carbón e hidrógeno es una reacción reversible y ha sido objeto de varias investigaciones. Las condiciones óptimas de esta reacción son 300°C y 3500 psig.



El bióxido de carbón y el hidrógeno dan una mezcla de metanol-agua bajo las mismas condiciones que con el monóxido de carbón e hidrógeno:



Los catalizadores usualmente consisten de mezclas de metal y óxido metálico usándose normalmente el cromato de zinc, cobre con óxidos de zinc, cromo, manganezo y aluminio. Con el catalizador adecuado y la exclusión de azufre y fierro, puede producirse metanol de 99% o más de pureza. Como una alternativa el metanol puede resultar como parte de la síntesis de otro alcohol de valor mas alto donde la exclusión de fierro en el proceso no es altamente necesaria.

Enumerar todas las aplicaciones de el hidrógeno, nos llevaría a un estudio especial de las mismas, por eso aquí, se han enunciado las que son probablemente mas importantes.

Ref. 3, 8, 10, 12, 18, 20, 22, 23, 24, 27.

C A P I T U L O I I I

3.0.- Procesos de obtención industrial de hidrógeno: Industrialmente el hidrógeno puede ser obtenido por medio de diferentes procesos, la selección de el proceso dependerá de factores tales como la pureza de hidrógeno requerida, la facilidad de suministro de materia prima, las condiciones para operación requeridas y sobre todo el costo de una planta y el costo de producción de la misma.

El hidrógeno se puede obtener de los hidrocarburos por (1) descomposición térmica, (2) reformación con vapor, (3) oxidación parcial y (4) como un subproducto de la reformación catalítica. También se puede obtener a partir del gas de agua, por electrólisis de agua, por reacción de vapor y fierro, de metanol y vapor, por disociación de amoníaco, y algunos otros procesos menos importantes.

3.1.- Descripción de los procesos:

A continuación se describirán a grandes rasgos algunos de los procesos de producción de hidrógeno.

3.1.1.- Reformación con vapor.- Este método es de los mejores disponibles para producir hidrógeno de los hidrocarburos como gas natural, gas agotado de refinerías o de productos gaseosos resultantes de las hidrogenaciones. Estos gases están compuestos principalmente de metano el cual reacciona con vapor para dar hidrógeno en presencia de catalizadores de níquel o a base de óxido de aluminio.



También pueden utilizarse otros hidrocarburos tales como aceite combustible, queroseno, propano y butano y la reacción general es:



Esta reacción es altamente endotérmica y por tanto el catalizador es contenido en tubos que están fabricados de aleaciones de acero con altos contenidos de cromo y níquel capaces de soportar altas temperaturas. La reacción se lleva a cabo entre 800 y 1000°C a presión moderada.

Para producir más hidrógeno por este método se agrega más vapor a la mezcla de la primer reacción y una reacción catalítica de monóxido de carbono y agua forma más hidrógeno y dióxido de carbono, esta reacción se efectúa sobre un catalizador de hierro promovido sobre cromo entre 300 y 400°C, esta reacción es exotérmica.

Los gases de salida de esta segunda reacción tienen un contenido aproximado de 79% de hidrógeno, 20% de dióxido de carbono y 1% de hidrocarburos y otros gases. Estos gases se enfrían y se purifican por diferentes métodos.

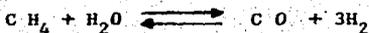
3.1.2.- Oxidación parcial o reformación con oxígeno.- Este proceso opera por una reacción no catalítica en la flama de oxígeno con gas natural o aceite combustible para producir mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono.

Se utiliza un quemador especialmente diseñado que permite que la mezcla se efectue en la zona de reacción y el reactor es diseñado con corozas cilíndricas para presión, de acero al carbón recubierto con capas sucesivas de refractarios especiales, construidas para soportar presiones de 200 a 300 psig y temperaturas sobre 1100°C. Un volumen aproximado de 250 a 270 ft³ de oxígeno puro es requerido por cada 1000 ft³ de hidrógeno.

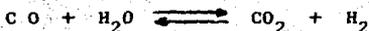
La reacción parece proceder en dos etapas, en la primera etapa ocurre un consumo rápido de oxígeno y solamente una parte del hidrocarburo (como metano) es convertido produciendo grandes cantidades de agua y dióxido de carbono.

En la segunda etapa, la cuál es la velocidad controlante, el hidrocarburo restante sufre la reacción con agua y dióxido de carbono. La reacción total es altamente exotérmica, además algo del calor de reacción liberado en la primera etapa es absorbido por la reacción de reformación endotérmica. El monóxido de carbono producido en la reacción de reformación produce mas hidrógeno al pasar la corriente de gases por un convertidor con catalizador de hierro promovido sobre cromo, en donde el monóxido de carbono reacciona con agua para dar dióxido de carbono e hidrógeno.

Reacciones de reformación:



Reacción de conversión:



Posterior a esta segunda reacción de formación de hidrógeno la corriente de gases se enfría, y se depura el hidrógeno por alguno de los métodos existentes.

3.1.3.- Hidrógeno del gas de agua y vapor.- El proceso de obtención catalítica de hidrógeno a partir de gas de agua y vapor es llamado proceso Bosch. El gas de agua se hace fácilmente en generadores de gas de agua de materias primas muy baratas por ejemplo carbón vegetal o coque, vapor y aire.

Un análisis promedio del gas de agua es:

hidrógeno	49.2 %
monóxido de carbono	41.3 %
dióxido de carbono	4.2 %
oxígeno	0.2 %
metano	0.8 %
nitrógeno	4.3 %

El monóxido de carbono en el gas se hace reaccionar con vapor en presencia de un catalizador de óxido de fierro obteniéndose hidrógeno adicional junto con dióxido de carbono.



El resultado de esta reacción es que el gas de agua es convertido esencialmente en un gas compuesto de dióxido de carbono e hidrógeno. El dióxido de carbono es fácilmente removido por contacto con agua en un "Scrubber" bajo presión o por absorbentes tales como trietanolamina, dejando un gas compuesto esencialmente de hidrógeno. Si es necesario esta corriente de hidrógeno es purificada posteriormente para remover las pequeñas cantidades de los otros gases. Por ejemplo las pequeñas cantidades de monóxido de carbono son removidas por contacto con soluciones amoniacales de sales de cobre.

El proceso catalítico de gas de agua es usualmente llevado a cabo a aproximadamente 450 a 500°C y generalmente a presión atmosférica. La reacción es exotérmica, así que, una vez que ésta empezó, es por sí misma mantenida. Para esta reacción hay muchos catalizadores que pueden ser utilizados, estos consisten generalmente de óxidos de fierro promovidos sobre óxido de cromo, óxido de cobalto y alumina.

La reacción es reversible así que si la temperatura es muy alta la conversión no es completa. Puede ser formada una conversión mas alta usando un exceso de vapor lo que es usual en la práctica. El vapor es fácilmente condensado y removido de los gases cuando estos son enfriados.

3.1.4.- Hidrógeno por electrólisis del agua.- El factor que determina principalmente el uso de la electrólisis del agua para producir hidrógeno es el bajo costo de la corriente eléctrica. La pureza del hidrógeno obtenido por este método es una ventaja. Este método de producción de hidrógeno es además el más adecuado disponible para plantas pequeñas en donde las operaciones no son bastante grandes para justificar métodos ca

alíticos de producción de gran escala. Además, tales plantas usan el hidrógeno generalmente para varias síntesis o en la preparación de productos químicos. Aún cuando el costo de la producción de hidrógeno por electrólisis es mayor que por otros métodos, es un método convenientemente trabajable para plantas que trabajan en pequeña escala.

En las celdas electrolíticas son comúnmente usadas las soluciones de hidróxido de potasio o sodio; las soluciones deberán ser circuladas a través de las celdas para evitar concentración de metales en el cátodo y dilución en el ánodo.

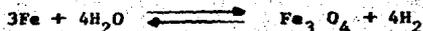
En las unidades modernas se pueden obtener altas eficiencias de corriente entre 96 y 100 %. A eficiencias de corriente de 100% la producción de 1000 ft³ de hidrógeno y 500 ft³ de oxígeno, requieren 7.8 Kw-H_R de corriente directa; el voltaje mínimo requerido es de 1.7 volts/celda, el voltaje teórico es de 1.23 volts/celda. Los voltajes normales de operación son de 2 a 2.3 volts/celda y así a 100% de eficiencia las cantidades consumidas de corriente son entre 130 a 145 Kw-H_R por cada 1000 ft³ de hidrógeno.

El hidrógeno es también un subproducto electrolítico de la fabricación por electrólisis de cloro, hidróxido de sodio, cloratos y percloratos.

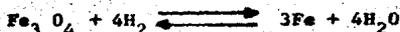
3.1.5.- Hidrógeno por reacción de vapor de agua y fierro.- Este método ha sido usado por algún tiempo y es adaptado a operaciones chicas o de tamaño moderado y esta gradualmente siendo sustituido por otros métodos de producción de hidrógeno. Las operaciones de endurecimiento o hidrogenación de aceites vegetales la han usado extensamente.

La reacción es intermitente por lo cual se debe de trabajar en batches, ya que al pasar vapor de agua sobre fierro para producir hidrógeno el fierro se oxida y hay que regenerarlo pasándole una corriente de gas de agua sobre de él.

La reacción principal para la producción de hidrógeno por este método es:



Y para la regeneración del óxido de hierro con gas de agua las reacciones son:



Aunque las instalaciones para la producción de hidrógeno por este método son muy simples, se están sustituyendo por otros métodos que trabajan en forma continua.

3.2.- Comparación Económica de los Procesos:

Cuando se requiere una materia prima como es el caso del hidrógeno se busca una fuente de suministro que cumpla las condiciones requeridas para un proceso; dentro de los requerimientos se encuentran la calidad de la materia prima, la cantidad indispensable o en exceso para cumplir las necesidades que se tengan de esa materia prima y en el caso de los gases y vapores se consideran las condiciones a las cuales serán suministradas (presión, temperatura, humedad, etc).

Se deben considerar además las facilidades existentes para el suministro, o las instalaciones que podrían ser requeridas para tal efecto, siempre y cuando las fuentes de suministro estén cercanas o medianamente cercanas al punto de consumo.

En el caso de que no existan las facilidades requeridas de suministro de la materia prima, se deberá evaluar la construcción de una planta productora de la materia prima. Si las facilidades existieran se requeriría efectuar una comparación entre el costo de inversión para una planta nueva y su costo de producción contra el costo de instalación de las fa-

condiciones para tener la materia prima y el costo de compra de la misma.

En el caso del hidrógeno siendo un gas sumamente riesgoso y que puede presentar problemas de manejo las instalaciones que se requerirían, si la fuente de suministro estuviera adecuada serían:

- 1.- Sistema de compresión
- 2.- Sistema de depuración
- 3.- Sistema de almacenamiento
- 4.- Sistema de conducción
- 5.- Sistema de regulación de presión
- 6.- Sistema de análisis
- 7.- Sistema de protección.

Para el caso en que no hubiera una fuente de suministro adecuada, la instalación de una planta productora de hidrógeno sería la solución adecuada y el costo de esta sería fijado por los siguientes parámetros:

- 1.- Localización
- 2.- Proximidad a combustible y corriente eléctrica baratas
- 3.- Tamaño de la planta
- 4.- Existencia de servicios suficientes (agua, vapor, aire, etc)
- 5.- Pureza del hidrógeno requerido
- 6.- Presión a la cuál se empleará
- 7.- Tipo de proceso por el cual el hidrógeno se producirá

Quando se efectuó una evaluación completa en ambos casos, ya sea que exista o no la fuente de suministro adecuada, entonces se decidirá la opción técnica-económica mas aceptable; para el caso de no existir fuente de suministro adecuada y se requiera la construcción de una planta productora de hidrógeno, se realizará un estudio a fondo de cada tipo de proceso productor de hidrógeno y se seleccionará el mas adecuado para el sitio de consumo.

A continuación se incluye una tabla que involucra el costo de inversión para la construcción de plantas productoras de hidrógeno de diferentes capacidades para cuatro de los procesos productores de hidrógeno a saber:

- 1.- Reformación con vapor
- 2.- Oxidación parcial o reformación con oxígeno
- 3.- Hidrógeno por electrólisis del agua
- 4.- Hidrógeno por reacción de vapor de agua y fierro.

Dentro del costo de inversión para la construcción de las plantas se consideran cuatro parámetros que son los que normalmente fijan el costo de la inversión y que son:

- A.- Costo de la ingeniería básica o costo de la investigación realizada para obtener el proceso de producción. En el caso de la compra del proceso o del uso de la tecnología se podría llamar regalías del desarrollo realizado.
- B.- Costo de la ingeniería de detalle, la cual consistiría en la ingeniería básica y que incluirá el diseño completo en todas las áreas de la ingeniería.
- C.- Costo de la construcción, el cual incluirá el costo de todos los equipos y materiales requeridos para dejar la planta disponible para operar.
- D.- Costos adyacentes, fijados por impuestos, permisos, seguros, etc. que permitirán que se opere la planta sin objeciones y sin riesgos y que permitan que se inicie y finalice la construcción.

A continuación se tabulan los costos de inversión para los diferentes procesos de producción de hidrógeno.

Tabla 3.1

COSTO DE INVERSION PARA PLANTAS PRODUCTORAS DE HIDROGENO

Capacidad de la planta NCMH	Costo de inversión, millones de pesos Procesos de producción de hidrógeno			
	1	2	3	4
110	330	-	284	302
560	907	-	850	898
1120	1134	1229	1418	1418
5600	3685	3969	-	4914
11190	6142	6615	-	-
16780	8316	8316	-	-

NOTA: Los costos especificados en la tabla son para las capacidades indicadas y todos los procesos entregaran el gas a las mismas condiciones.

En la tabla se puede observar que para capacidades bajas (primero y segundo nivel) la inversión para una planta electrolítica es la mas baja pero conforme se incrementa la capacidad de la planta, la inversión es mayor.

Para definir la interrogante de que proceso se debe utilizar se debe analizar el costo de producción el cual será otro punto de medición.

El costo de producción involucra los factores de carga a este como son:

- 1.- Costo de materia prima
- 2.- Costo de mano de obra (incluida supervisión)

- 3.- Costo de servicios (Electricidad, gas, vapor, agua, etc.)
- 4.- Costo de mantenimiento (Refacciones y mano de obra indirecta)
- 5.- Costo de laboratorio
- 6.- Costo de catalizadores
- 7.- Costo de regalías
- 8.- Costo de depreciación
- 9.- Costo de impuestos y seguros
- 10.- Costo de dirección (Overhead)

A continuación se tabulan los costos de producción para los mismos procesos.

Tabla 3.2

Capacidad de la planta NCMH	Costo de producción, pesos / NCM			
	Proceso de producción de hidrógeno			
	1	2	3	4
110	110	-	138	110
560	68	-	93	83
1120	57	53	87	73
5600	32	28	-	58
11190	28	23	-	-
16780	26	21	-	-

En la tabla se observa que el costo de producción para una planta electrolítica de producción de hidrógeno en capacidades bajas (primero y segundo nivel) es mucho mas alto; en las mismas capacidades el proceso de producción de hidrógeno por reformación de gas natural y vapor es mas económico.

Bajo la base de inversión y costo de producción se efectúa la evaluación para obtener el punto de equilibrio para escoger el proceso mas adecuado para el lugar en donde se vaya a instalar la planta.

Si en el lugar de instalación hay corriente eléctrica barata y suficiente se podría escoger el proceso de producción de hidrógeno por electrólisis del agua, pero si hay gas natural barato y suficiente se podría escoger el proceso de producción de hidrógeno por reformación con vapor para plantas de baja capacidad. Para plantas de alta capacidad, la inversión y el costo de producción de los procesos 3 y 4 es mas alto que los procesos 1 y 2 que utilizan gas natural y por tanto estos últimos son los que se deberán seleccionar.

Ref. 1,3,10,12,20,21.

C A P I T U L O I V

4.0 .- Proceso de reformación catalítica.

En este capítulo se describirá con detalle el proceso de "Reformación catalítica de gas natural y vapor " de una planta que obtiene 500 NCMH de hidrógeno como producto de alta pureza, se incluyen las condiciones de operación en cada una de las etapas que intervienen en el proceso, además se hablará de los catalizadores específicos para este proceso y sus condiciones de operación y de los equipos que intervienen en las etapas. Las etapas del proceso de producción de hidrógeno de alta pureza por reformación catalítica de gas natural y vapor son:

- Desulfurización del gas natural.
- Reformación catalítica de gas natural y vapor
- Conversión de cambio de CO a alta temperatura
- Depuración por adsorción selectiva
- Generación de vapor.

A continuación se dará la descripción de cada una de las etapas de acuerdo al diagrama de flujo del proceso.

4.1.- Descripción del proceso.

En la descripción del proceso se dan condiciones de operación para una corriente de 500 NCMH de hidrógeno producto de alta pureza a partir de gas natural (metano) y vapor de agua.

La planta opera con gas natural, el cual se divide en tres corrientes:

- Para gas de reacción o proceso
- Para gas combustible al horno reformador
- Para encendido del piloto del horno reformador.

La corriente principal ó sea la corriente de gas de proceso, es pasada por el filtro (F-01) para eliminar sólidos suspendidos que pudiesen ser acarreados, esta corriente llegará con las siguientes condiciones de operación:

Presión 4.0 Kg/cm²
Temperatura 26.5°C

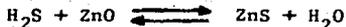
Las composiciones del gas natural son variables dependiendo del sitio de donde este provenga, aquí consideraremos al gas natural como metano, también dependiendo de su procedencia es el tipo de impurezas que este contiene; el gas mexicano contiene bajas impurezas y las mas comunes son H₂S y mercaptanos. Consideramos que el gas contiene azufre como H₂S en una cantidad de 35 ppmv.

Después de filtrado, el gas natural es comprimido para elevar su presión hasta 18.2 kg/cm² en el compresor de la planta (C-02 o C-03) y parte del gas es recirculado y enfriado en el enfriador (H-03).

4.1.1.- Desulfurización del gas natural.-

El gas natural comprimido es calentado hasta 398°C en el cambiador de calor gas-gas (H-10) en el cual se aprovecha el calor de la corriente de gas a la salida del reactor de conversión de alta temperatura (R-09).

La desulfurización se lleva a cabo en uno de los dos desulfurizadores (D-05 ó D-06) llenos con catalizador de óxido de zinc, los cuales eliminan el azufre de la corriente de gas natural formando sulfuro de zinc de acuerdo a la reacción:



El sulfuro de zinc permanece en la fase sólida y el agua se evapora y sale con la corriente de gas natural.

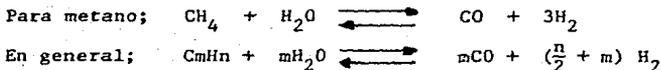
La cantidad de azufre permitida por cada cama de óxido de zinc es aproximadamente de 18% en peso de la cantidad de catalizador por cama y su tiempo de vida esperado es de aproximadamente un año cuando la cantidad de azufre en el gas es de 35 ppmv. por cada 100 moles de gas alimentado. La cantidad de azufre en el gas natural de salida de la desulfurización deberá ser menor de 0.2 ppm en peso.

El objetivo esencial de la desulfurización o endulzamiento del gas natural en este proceso es el limitar o eliminar el paso de azufre hacia el catalizador de reformación ya que este catalizador es muy sensible al envenenamiento y por ende desactivación con el azufre.

4.1.2.- Reformación catalítica de gas natural y vapor de agua.-

El gas natural desulfurizado es mezclado con una cantidad controlada de vapor de agua seco y sobrecalentado y la mezcla es introducida a los tubos catalíticos de un horno vertical cilíndrico (R-07) que está en una alta temperatura, aproximadamente 843°C. La mezcla entra por abajo de los tubos los cuales están llenos con catalizador de reformación a base de níquel, sobre el cual se efectúa la reacción de reformación entre el gas natural y el vapor de agua; formándose hidrógeno y óxidos de carbono. El horno de reformación es el equipo principal y corazón de la planta de producción de hidrógeno.

La reacción de reformación es representada por las siguientes ecuaciones:



En adición a la reacción de reformación, se efectúa una reacción parcial entre el gas de reacción y el agua:



La reacción de reformación, la cual es altamente endotérmica, se debe efectuar bajo condiciones de combustión cuidadosamente controladas.

Un quemador localizado en el centro del piso del reformador encendido con flama hacia arriba provee el calor necesario para que la reacción se lleve a cabo dentro de los tubos catalíticos.

El reformador está constituido por un grupo de tubos localizados en la parte interna del horno, arreglados en círculo cerca de la pared de refractario del horno cilíndrico. La mezcla de gas-vapor, entra por abajo a un cabezal anular en el cual se distribuye a cada uno de los tubos y el efluente de gas de reacción sale de los tubos por arriba a otro cabezal anular, colector de los gases con una temperatura de 843°C y una presión de 15.8 kg/cm².

El efluente de gases quemados del combustible fluyen fuera del horno reformador por la parte alta, dentro de un cañón de hoguera. Antes de ser descargados a la atmósfera en este cañón de hoguera se aprovecha el calor de los gases quemados para producir el vapor requerido como reactante en la reacción de reformación en los generadores de vapor (H21 y H22).

4.1.3.- Conversión de cambio de CO a alta temperatura.

La corriente de gases de proceso, producto de la reacción de reformación es enfriada a aproximadamente 357°C por contacto directo con condensados de vapor de agua con un procedimiento de apagado efectuado en la línea en el tanque (A-08) espreando condensado de vapor de agua sobre la corriente de gases.

La corriente de gases ya apagada, fluye a un reactor (R-09) lleno con catalizador de óxido de fierro promovido sobre cromo. En este reactor el CO de la corriente de gases se convierte a CO₂ al reaccionar con el condensado evaporado formando mas hidrógeno de acuerdo a la reacción:



Aproximadamente el 80% del CO que viene en la corriente de gases del reformador reacciona y se convierte a CO₂.

La reacción de conversión es altamente exotérmica y el calor liberado por esta reacción ocasiona que la temperatura de la corriente de gases de salida del convertidor se eleve hasta 422°C.

El apagamiento de los gases efluentes del reformador debe ser controlado cuidadosamente para evitar daños sobre el catalizador, el cual se puede reducir hasta formar hierro metálico el cual cataliza reacciones indeseables. Se deben evitar incrementos en la temperatura de la reacción de conversión para mantener el por ciento óptimo de conversión de CO a CO₂.

Los gases efluentes del reactor de conversión se enfrían de aproximadamente 422°C hasta 38°C por el paso de la corriente de gases a través de tres cambiadores de calor colocados en serie con respecto al flujo de la corriente.

El primer cambiador de calor (H-10) aprovecha parte del calor de la corriente de gases del convertidor para calentar la corriente de gas natural de alimentación a los desulfurizadores hasta 398°C.

El segundo cambiador de calor (H-11) aprovecha otra parte del calor de la corriente de gases del convertidor para precalentar el agua de alimentación al tanque de balance de alimentación al generador de vapor y eleva su temperatura hasta 200°C.

La corriente de gases del convertidor enfriada en los dos primeros cambiadores de calor es enfriada hasta 38°C en el cambiador de calor (H-12) por medio de agua de enfriamiento, en éste la mayor parte del vapor de agua que viene en la corriente de gases y que es el vapor de agua de exceso de las reacciones de reformación y conversión, es condensado y este condensado es removido en el tanque separador (A-13) colocado en l---

-nea en la corriente de gases.

El condensado separado en el tanque separador (A-13), es utilizado para apagar la corriente de gases efluente del reformador, bombeado por medio de la bomba (P-24 ó P-25) a la boquilla de espreado colocada en el interior del tanque de apagado (A-08) antes del reactor de conversión.

4.1.4 .- Depuración por adsorción selectiva.

La corriente de gases enfriados conteniendo aproximadamente 70% de hidrógeno y el resto formado de CO, CO₂, agua e hidrocarburo no reaccionado, es purificada en las torres de depuración selectiva (D-14, D-15 y D-16), las cuales contienen adsorbentes específicos para cada impureza, adsorbiendo esta impureza y dejando pasar el resto de la corriente. Cada torre depuradora esta compuesta de tres diferentes adsorbentes los cuales selectivamente depuran la corriente de hidrógeno; los adsorbentes selectivos en cada una de las torres depuradoras son:

- 1.- Alúmina activada; Esta adsorbe el agua de la corriente de gases, eliminando la humedad y secando el gas y evitando el paso de agua a los otros dos adsorbentes.
- 2.- Carbón activado; Este adsorbente adsorbe hidrocarburos no reaccionados y CO de la corriente de gases.
- 3.- Malla molecular de 5Å; Este es un adsorbente selectivo para el CO₂, dejando pasar el hidrógeno de gran pureza que sale como producto.

El procedimiento utilizado en el sistema de purificación de hidrógeno por adsorción selectiva de impurezas, es un procedimiento de adsorción a alta presión y desorción a baja presión, esto es, las impurezas son seleccionadas y adsorbidas de la corriente de gases alimentada a una presión de 14.4 kg/cm²; a esta presión son adsorbidas todas las impurezas de la corriente permitiendo el paso únicamente al hidrógeno y los adsorbentes son regenerados a baja presión entre 1.0 kg/cm² y 2.0 kg/cm² con

gas hidrógeno purificado con una corriente medida dependiendo de la capacidad de adsorción de los adsorbentes.

La cantidad de gas de regeneración requerido para regenerar un adsorbedor es proporcional al gas de proceso alimentado al adsorbedor durante su tiempo de corrida en línea con la corriente de gas a purificar.

Cuando uno de los adsorbedores esta en línea con la corriente de gas a purificar, los otros dos adsorbedores están en regeneración. Los adsorbedores tienen un sistema de cambios regidos por tiempo, flujo y presiones los cuales controlan la entrada de cada uno de ellos a purificación y regeneración.

El gas hidrógeno usado en la regeneración y contaminado con las impurezas durante la desorción de los adsorbedores es colectado en el tanque colector de gas agotado (A-23) y de este es enviado al quemador del horno reformador (R-07) para ser usado como combustible de bajo poder calorífico, gran parte del combustible del horno reformador es suministrado por este gas agotado de regeneración.

4.1.5.- Generación de vapor.-

El agua necesaria para la reacción de reformación es suministrada como vapor sobrecalentado producido en el generador de dos pasos colocado en el cañón de la hoguera del horno reformador.

El sistema de generación de vapor trabaja con agua de alta calidad, como condensados de vapor de otros procesos o agua desmineralizada, ésta se alimenta al deaerador (A-17) el cual trabaja con vapor. El deaerador elimina O_2 y CO_2 del agua evitando que estos gases pasen a la parte generadora de vapor provocando corrosión.

Del deaerador el agua es bombeada por medio de la bomba (B-18 ó B-19) hacia el tanque alimentador del generador (A-20) pasando primeramente por el cambiador de calor (H-11) en donde el agua se precalienta has-

ta 200°C aprovechando parte del calor de la corriente de gases de salida del convertidor. El tanque alimentador del generador (A-20) se mantiene bajo control de nivel.

Del tanque alimentador el agua fluye por circulación natural al generador de vapor saturado (H-21) y de éste, el vapor regresa al tanque alimentador saliendo por la parte superior a un separador vapor-líquido y pasa al sobre calentador de vapor (H-22) en donde el vapor se sobrecalienta hasta 399°C de temperatura y 19.8 Kg/cm² de presión. El vapor sobrecalentado fluye fuera del sobrecalentador y es enviado hacia la entrada de los tubos catalíticos con flujo controlado para mezclarse con la corriente de gas natural que proviene de la desulfurización. La mezcla de gas natural y vapor de agua entra al reformador catalítico.

Para la generación y sobrecalentamiento del vapor de agua para el proceso, se aprovecha el calor de convección del efluente de gases quemados del combustible del horno reformador.

4.2 .- Catalizadores.

Los catalizadores y adsorbentes usados en cada una de las etapas de la planta de producción de hidrógeno de alta pureza son:

Catalizador de desulfurización
Catalizador de reformación
Catalizador de conversión de alta temperatura
Adsorbente, alumina activada
Adsorbente, carbón activado
Adsorbente, malla molecular 5Å

A continuación se darán las descripciones esenciales de cada uno de ellos.

4.2.1.- Catalizador de desulfurización.

El óxido de zinc es un catalizador altamente efectivo para remover sulfuro de hidrógeno (H_2S) y algunos compuestos orgánicos de azufre de hidrocarburos y otras corrientes de gases.

Es usado extensamente para purificar gas natural, gases ligeros de petróleo y corrientes de naftas antes de unidades de reformación de vapor de agua hidrocarburos y de unidades gasificadoras.

El contenido de azufre de gas a la salida de una cama de catalizador de óxido de zinc es normalmente menor de 0.2 ppm hasta que el óxido de zinc se satura con azufre y ocurre un decaimiento. El porcentaje en peso de azufre adsorbido por una cama de óxido de zinc antes de que ocurra el decaimiento depende de varios factores que son:

1.- Espacio-velocidad de diseño:

El catalizador de óxido de zinc normalmente se diseña para espacio velocidades de operación entre $200 h_R^{-1}$ y $2000 h_R^{-1}$ como puede ser apreciado en la gráfica No. 1

2.- Temperatura de operación:

La capacidad del óxido de zinc varía considerablemente con la temperatura y las mas altas capacidades figuran reportadas entre los $371^\circ C$ y $426^\circ C$, que puede ser observado en las gráficas No. 2,3.

3.- Tipo y cantidad de compuestos de azufre en la corriente de gas natural, por ejemplo:

Componente	Alimentación Kg.mol/Hr	Producto Kg.mol/Hr.
CH_4	7.552	7.552
C_2H_6	0.580	0.580
C_3H_8	0.081	0.081
C_4H_{10}	0.081	0.081

Azufre (H₂S y RSH) 41 ppm 0.2 ppm max

Temperatura 398°C

Presión 18 kg/cm²

El ejemplo anterior da una clara idea de la capacidad del óxido de zinc y para una cama de catalizador de 7ft³ el tiempo de vida mas probable es:

8 ppm de azufre en la alimentación	12 meses
20 ppm de azufre en la alimentación	4.8 meses
44 ppm de azufre en la alimentación	2.2 meses

El comportamiento de cualquier óxido de zinc es medido primariamente por su capacidad de adsorción de azufre y tal capacidad es una función directa de las propiedades físicas y químicas del material. La capacidad de adsorción de azufre de un óxido de zinc depende del área superficial del adsorbente y de su densidad. El método para formar alta área superficial se obtiene con precipitaciones especiales de óxido de zinc, lo que le confiere además alta densidad de masa.

La remoción de azufre con óxido de zinc es una reacción química en la cual los compuestos de azufre son convertidos a H₂S y reaccionados con el óxido de zinc para formar ZnS conforme a la siguiente reacción:



El catalizador, después de agotada su capacidad de adsorción, debe ser desechado por no ser costeable su regeneración.

Las condiciones de proceso y los parámetros normales de operación para el óxido de zinc en la mayoría de sus aplicaciones son:

Rango de temperaturas de operación 204°C - 426°C

Presión	No es crítica
Pureza normal del efluente	0.1 ppm de azufre
Diseño para aplicaciones en gas seco	18% en peso
Compuestos de azufre removidos	RSH, H ₂ S
Venenos del catalizador	No se conocen

4.2.2.- Catalizador de reformación.

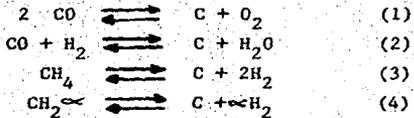
El catalizador utilizado para las reacciones de reformación de vapor -hidrocarburos es un catalizador de níquel soportado en aluminatos de calcio, alumina refractaria y otros. Normalmente el níquel viene como óxido de níquel (NiO) el cual se tiene que reducir en planta a níquel metálico con temperaturas en la salida de los tubos catalíticos que lo contienen arriba de los 850°C.

A través de los años se han desarrollado varios procesos de reformación llegando al reformador tubular que es el preferido para reformación. Cada configuración de horno reformador presenta su propio requerimiento catalítico peculiar. Es por esto que el catalizador de níquel de reformación está soportado en diferentes materiales, cada uno adecuado para un proceso de reformación diferente o mejor dicho cada uno para un tipo de reformador.

El catalizador de níquel puede sufrir envenenamiento por azufre, cloro y arsénico, los cuales pueden venir tanto en el gas natural, en el cual es común el azufre y el cloro, como en el agua. El envenenamiento tanto con azufre como con cloro es reversible, aunque más difícil con este último con el cual en casos muy severos habrá que cambiar de catalizador. Si el catalizador ha sufrido envenenamiento con arsénico, hay que cambiar catalizador.

Si se presentan incidentes en la planta tales como fallas de corriente eléctrica, mal funcionamiento de instrumentos y fallas de equipo, se puede llevar al proceso sobre las condiciones de operación, bajo las cuales puede haber formación de carbón.

Las siguientes reacciones pueden ser posibles:



La formación de carbón puede ocurrir en dos formas; bajo ciertas condiciones en la mezcla de CO, CO₂, H₂, CH₄, y H₂O el carbón libre es termodinámicamente posible y el carbón será formado de acuerdo a las dos primeras reacciones anteriores, este carbón es usualmente referido como carbón termodinámico; el carbón puede también ser formado como un resultado del termo Cracking de hidrocarburos como se observa en las dos últimas reacciones anteriores.

La formación de carbón termodinámico hará necesario el cambio de catalizador, pues en la formación de este carbón se tapan los poros del catalizador causando una caída física del mismo.

El carbón del termocracking no cae necesariamente en los poros y por tanto puede ser arrastrado en la operación de regeneración con vapor (sin hidrocarburos) del catalizador.

Para evitar formaciones de carbón también debe de ser controlada la relación de vapor a hidrocarburos, la relación termodinámica mínima es de 0.8:1; del mínimo de 0.8:1 hasta el máximo de 8.0:1 es el rango en el cual se deben trabajar los catalizadores en los reformadores. La variación entre 0.8 y 8.0 va de acuerdo a la calidad de hidrocarburos a reaccionar con el vapor de agua, siendo la relación de 0.8:1 para la reformación de metano.

Relación mínima s/c 0.8:1 (Moles de vapor por átomo de carbón)
 Relación máxima s/c 8.0:1 (Moles de vapor por átomo de carbón)

En la gráfica No. 4 podemos ver las concentraciones de metano en el equilibrio para varias relaciones vapor-carbón a diferentes temperaturas.

La actividad del catalizador cae en los primeros meses de uso, pero posteriormente se mantiene, teniendo el catalizador una vida variable entre dos y cinco años, dependiendo de los movimientos en la operación (pa^uros, arranques, etc.).

La actividad mostrada varios meses después del arranque inicial del catalizador es generalmente mas baja que la actividad inicial; en la gráfica No. 5 podemos observar el cambio relativo en actividad del catalizador contra el tiempo para dos catalizadores. Dos características tienen un significativo efecto en la actividad del catalizador y estas son (a) Estabilidad de las cargas, o sea, que el calcio presente como componente del catalizador no tenga interacción con el CO y el CO₂ presentes en el proceso y (b) tamaño de partícula, este factor tiene un efecto considerable en la actividad mostrada bajo todas las condiciones de operación, la razón es atribuida a las características de transferencia de calor obtenidas y a la superficie geométrica incrementada catalítica la cual incrementa significativamente la velocidad de difusión del gas a los sitios catalíticos, esto último, puede ser observado en la gráfica No. 6 en la cual se compara el tamaño de tres catalizadores en tubos reformadores de varios tamaños y su actividad relativa.

4.2.3.- Catalizador de conversión de alta temperatura.

El catalizador de conversión de alta temperatura es un coprecipitado de óxidos de hierro y cromo los cuales tienen la siguiente composición:

Fe_2O_3	85% mínimo
Cr_2O_3	7.5 - 10%

Las formulaciones de este catalizador contienen aluminatos, óxido de níquel, óxido de cobalto, etc.

Los catalizadores de conversión de CO a alta temperatura son usados para promover la reacción de CO con vapor para producir hidrógeno y dióxido de carbono de acuerdo a la reacción.



Pequeñas cantidades de CO y otras corrientes gaseosas son convertidas a CO₂ e hidrógeno como un medio de purificación y grandes cantidades de CO son convertidas a hidrógeno como un medio de producción con estos catalizadores. También son utilizados en la producción de gases de síntesis en donde se requiere ajustar la proporción de monóxido de carbono e hidrógeno, para revertir la reacción de formación de dióxido de carbono e hidrógeno en donde se requiere producir monóxido de carbono.

Estos catalizadores son usados después de generadores de gas de agua, reformadores de vapor-hidrocarburos, generadores de atmósfera controlada y procesos parciales de oxidación.

El catalizador de conversión de monóxido de carbono ha sido utilizado extensamente en los últimos 40 años para la producción de hidrógeno y gas de síntesis en las industrias química, metalúrgica y del petróleo.

La vida de servicio del catalizador de conversión de alta temperatura depende de varios factores característicos del catalizador que son: (1) actividad del catalizador, (2) tamaño del catalizador y (3) fuerza del catalizador, como también del modo de operación, el cual se puede resumir como (4) comportamiento del catalizador.

(1) Actividad del catalizador.-

El catalizador de conversión de alta temperatura sufre una declinación gradual en actividad con el tiempo de trabajo. - - - - -

en algún punto en tiempo cuando el comportamiento iguala o excede los niveles de comportamiento de diseño, será necesario reemplazarlo. Dependiendo de la conservación del diseño, el catalizador de alta temperatura se espera tenga una vida de operación de dos a cinco años o más. En general, los catalizadores de conversión muestran idéntica actividad inicial característica y el factor que determina su vida activa es que la actividad de clina con el tiempo de trabajo.

2.- Tamaño del catalizador.-

La aparente actividad del catalizador de conversión de alta temperatura es también afectada por el tamaño de partícula de catalizador u tilizada. Cuando el tamaño de partícula decrece la actividad aparente por unidad de volumen de catalizador se incrementa.

3.- Fuerza del catalizador.-

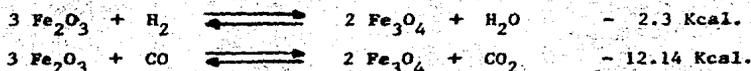
Otro factor determinante en la vida del catalizador de conversión es la fuerza del catalizador por sí misma. En muchos convertidores el catalizador se ensucia y estropea con depósitos sólidos, resultando en un incremento de la caída de presión y algunas veces se incrementan las fugas de CO debido al desarrollo de una pobre distribución de gas en el reactor. Tales canalizaciones pueden frecuentemente requerir el reemplazo del catalizador.

(4) Comportamiento del catalizador.-

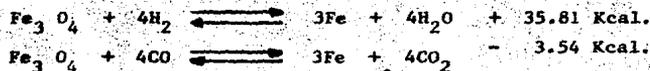
Las condiciones del proceso determinan el comportamiento del catalizador de conversión. La selección de variables son importantes en el establecimiento del diseño óptimo y las condiciones de operación de un convertidor. En la gráfica No. 7 se encuentra relacionada la eficiencia de conversión a la temperatura de conversión, en la gráfica No. 8 se relaciona la eficiencia de conversión a la presión de conversión, en la gráfi

ca No. 9 se relaciona el porcentaje de conversión de CO al efecto de la relación vapor/gas de alimentación al convertidor y en la gráfica No. 10 se muestra la influencia de la composición del gas en la conversión del CO.

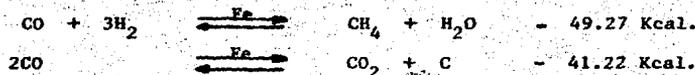
El catalizador esta normalmente en estado oxidado y deberá reducirse en planta para obtener su máxima actividad; la reducción se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones:



Durante la reducción del catalizador de conversión de alta temperatura en planta, deberá haber vapor de agua presente para evitar una sobre reducción que provocaría que se llegará hasta fierro metálico que se formaría de acuerdo a las siguientes reacciones:



El fierro metálico es indeseable pues cataliza reacciones indeseables como:



Para plantas basadas en reformación de vapor, el diseño óptimo está en los siguientes rangos:

Relación de vapor de entrada	0.6	-	0.7
Temperatura de entrada	360	-	390°C
Temperatura de salida	421	-	449°C
Contenido de CO a la salida	2.5	-	3.5%

Presión de entrada	0	-	300 psig
Espacio velocidad de gas húmedo	5000	-	6000 Hrs ⁻¹
Vida esperada	3	-	5 años

Ocasionalmente el catalizador de conversión de alta temperatura es envenenado, especialmente por halógeno o azufre, pero frecuentemente el deterioro en comportamiento es debido al acarreo de sólidos, principalmente sílica y alcalis.

4.2.4.- Adsorbente, alúmina activada.-

Las alúminas activadas son compuestos de óxido de aluminio Al_2O_3 que han sido usados por muchos años para el secado de una gran variedad de gases y líquidos. Estas aluminas deben de ser compuestos de muy alta pureza química y de estructuras que provean un mejoramiento de sus propiedades físicas, tales como, gran área superficial de adsorción, máxima fuerza mecánica y estabilidad térmica. Su grado de actividad debe de ser bastante bueno aún en medios contaminantes tales como gases y líquidos orgánicos o cuando hay acarreamiento de contaminantes, tales como monoetanol amina (MEA).

En el secado de muchos gases industriales, los contaminantes de los desecantes pueden causar la ocurrencia de reacciones indeseables, es por eso, que las aluminas activadas deben de ser hidratos muy puros de alúmina, donde las impurezas tales como fierro, sílica y cloruros deben de ser extremadamente bajas. El alto grado de pureza de las aluminas activadas permite que permanezcan incontaminadas sobre un gran periodo de tiempo. Además deberán poseer las propiedades de alta capacidad de adsorción y fuerza física.

La alúmina activada encuentra amplia aplicación como desecante en las industrias química, del petróleo, petroquímica, de los hules sintéticos, del gas natural y el gas licuado del petróleo. En el campo de la

química orgánica es usada para secar etileno, propileno, butileno, acetileno y muchos otros compuestos químicos. Entre los gases inorgánicos secados con alumina activada se encuentran el aire, el amoníaco, el nitrógeno, el oxígeno, el dióxido de carbono y el hidrógeno. También es usada para la remoción de varios contaminantes en líquidos y gases, tales como, trazas de fluoruros, cloruros, H_2S , alcoholes y éteres. Usos crecientes de la alumina activada son tratamiento de corrientes de alquilatos para remover fluoruros, y como un catalizador del proceso Claus. Otras aplicaciones incluyen respiradores, aire acondicionado, empaque e instrumentación y es también un efectivo catalizador de acarreo para una amplia variedad de procesos químicos.

Adsorción estática.- En aplicaciones estáticas de secado (empaques químicos, comida, instrumentos, etc.) la primordial consideración de un desecante, es su capacidad de adsorción en el equilibrio estático para humedad, a las varias humedades a ser encontradas.

La capacidad de adsorción en el equilibrio estático es la máxima adsorción de humedad alcanzable bajo condiciones estáticas a una temperatura y humedad relativa particulares. Las aluminas activadas poseen una alta capacidad de adsorción en el equilibrio sobre un amplio rango de humedades y temperaturas.

Adsorción dinámica.- Las aplicaciones de la adsorción dinámica, en las cuales una corriente de gas es secada por el paso de ésta a través de una cama de desecante sólido, son ampliamente usadas. En estas operaciones de secado la capacidad útil de la cama desecante es de mayor importancia, esta capacidad útil es definida como el porcentaje en peso de agua adsorbida por el desecante, antes de que el contenido de humedad del gas efluente principie a incrementarse, este es llamado comunmente el punto de ruptura o punto de fuerza de la cama.

La diferencia entre la capacidad en el equilibrio y la capacidad útil depende de la habilidad del desecante a remover rápidamente humedad de la corriente de gas bajo un conjunto dado de condiciones. Cuando una corriente de un gas pasa a través de una cama desecante, la humedad es removida del gas a una velocidad dependiente de las características del desecante, la velocidad de flujo del gas, de la temperatura, de la presión, del contenido de humedad del gas, etc., esto es, una longitud definida de cama es requerida para que la deshidratación sea sustancialmente completa, esta longitud de cama o banda de adsorción es descrita como la zona de transferencia de masa, esta zona se mueve a través de la cama durante el ciclo de adsorción en la dirección del flujo, así cuando esta zona alcanza la salida final de la cama, ocurre el punto de fuga y la sequedad del gas de salida decrece rápidamente, en este punto la porción de zona de transferencia de masa de la cama ha adsorbido un porcentaje relativamente bajo de su capacidad, además el desecante en el resto de la cama se aproxima a su capacidad en el equilibrio.

El proceso de adsorción libera calor, por tanto, la capacidad de ad sorción del desecante puede ser afectada adversamente por su temperatura la temperatura de la cama de adsorbente es la temperatura controlante en el proceso de adsorción. Si el calor liberado por la adsorción no es removido, la banda donde la adsorción esta ocurriendo, llegará a ser una zona caliente y la capacidad de adsorción podrá ser seriamente disminuída. Cuando el gas o vapor que esta siendo secado tiene una alta capacidad calorífica, una remoción adecuada de calor puede ocurrir sin usar otros implementos de enfriamiento, las operaciones isotérmicas resultan el uso más eficiente de los desecantes, las condiciones de operación iso térmica son cerradamente alcanzadas en la práctica en muchas unidades de secado de gas operandolas a altas presiones, esto es debido a la alta capacidad calorífica por unidad de volumen de los gases a alta presión, los cuales están disponibles para llevarse el calor de adsorción. También para gases saturados, el bajo contenido de humedad absoluta de los gases saturados a alta presión resulta en un muy bajo calor * - - - - -

de adsorción bruto por libra de gas procesado lo cual reduce el incremento de temperatura en el desecante.

Capacidad de adsorción.- El efecto de la profundidad de la cama en la adsorción de la humedad de un gas fluyendo a una velocidad determinada puede ser visto en la gráfica No. 11, para diferentes condiciones de presión y humedad del gas.

El efecto de las condiciones de adsorción adiabática es evidente en la curva de 85% de la saturación a presión atmosférica comparada con la operación isotérmica a la presión de 35 kg/cm².

La gráfica No. 12 nos muestra el efecto de la velocidad de flujo del gas en la adsorción de humedad para una cama de alumina de una profundidad de 75 centímetros, la capacidad de adsorción, decrece muy ligeramente a altas velocidades de flujo.

4.2.5 .- Adsorbente, carbón activado.

El carbón activado utilizado en fase vapor, está hecho de carbón bituminoso de gran dureza y posee gran área superficial, fina estructura de poro, alta densidad, gran actividad volumétrica y facilidad de reactivación. Este tipo de carbón contiene algunos materiales o cargas que le dan una muy buena dureza, la cual, es necesaria para darle un gran tiempo de vida y su activación se alcanza al pasarle vapor a muy alta temperatura bajo condiciones cuidadosamente controladas.

Este tipo de carbón es utilizado ampliamente cubriendo el campo de adsorción de vapores, típico de los cuales es el sistema de recuperación de alcoholes, hidrocarburos clorados, esterés, cetonas, eterés, hidrocarburos y aromáticos. Como soporte de catalizadores es usado universalmente en el proceso de acetileno para la producción de cloruro de vinil y monómeros de acetato de vinil.

Es también usado como un catalizador directo en la producción de fosgeno y otras reacciones similares.

En adsorbedores de cama fija se utiliza para adsorber hidrocarburos de corrientes de gases, como en la recuperación de cortes de C_3 y C_4 de gas natural, similarmente sulfuros orgánicos y altos hidrocarburos son desorbidos de metano e hidrógeno para procesos de conversión catalítica.

Otras aplicaciones incluyen la purificación de dióxido de carbono para uso en bebidas y hielo seco, para remover cloro, compuestos orgánicos clorados y aromáticos de cloruro de hidrógeno anhidro, para la purificación de acetileno, hidrógeno, aire comprimido, etc.

La esterilización de aire para fermentación aeróbica puede ser alcanzada con camas profundas de carbón activado, además es usado para sistemas de aire acondicionado y para abatir la polución del aire en donde el aire exhausto de las plantas contiene olores y sabores desagradables. A causa de su alto poder de adsorción y de su alta actividad volumétrica el carbón para fase vapor es usado militarmente para máscaras de gases e industrialmente para respiradores.

Propiedades Físicas:

Area total superficial	M^2/g	1050-1150
Densidad aparente	g/cc	0.48
Volumen de poros	cc/g	0.7
Espacios vacios	%	43
Cp a $100^\circ C$	$cal/g^\circ C$	0.25
Humedad máxima	%	2

4.2.6.- Adsorbente, malla molecular 5 Å .-

Las mallas moleculares son aluminosilicatos cristalinos de metales alcalinotérreos con una interconexión tridimensional tejiendo una estructura de sílica y alumina tetrahedra. Hay estructuras básicas de mallas moleculares representadas por la forma sodio, otras producidas por la sustitución del catión calcio por el catión sodio, el catión calcio siendo divalente reemplazará dos cationes sodio abriendo la estructura a aperturas de aproximadamente 5 angstroms.

Este tipo de malla molecular es usada para la separación de n-parafinas de corrientes mezcladas de hidrocarburos y para remover H_2S , CO_2 y mercaptanos de gas natural y para purificación de corrientes de gas hidrógeno. Estas mallas adsorben moléculas con diámetros efectivos de menos de 5 angstroms y rechazan moléculas mas grandes.

La gráfica No. 13 nos muestra la capacidad de adsorción de CO_2 de la malla molecular 5 Å a diferentes temperaturas.

Las mallas moleculares pueden llegar a contaminarse por algún paso masivo de agua, la cual, bloqueará los poros del adsorbente reduciendo la efectividad de la adsorción. Si la contaminación con agua no es muy severa se podrá seguir operándolas a capacidad reducida. Después de una contaminación con agua, se pueden regenerar por medio de calor pero no se supone práctico.

En sistemas cíclicos típicos el adsorbato es removido de la malla molecular por dos medios; uno es realizado por un cambio de presión (adsorción a alta presión y desorción a baja presión) y una corriente de gas de purgado de purga la cual acarrea las impurezas al exterior del sistema y otro que se efectúa por calentamiento y purgado con un gas de acarreo de

de impurezas, en esta segunda forma, suficiente calor debe de estar disponible para elevar la temperatura del adsorbente, el adsorbato y el recipiente, usualmente se usan temperaturas de regeneración entre 204°C y 315°C.

El tiempo de vida de las mallas moleculares es superior a los 10 años, pero se pueden presentar fallas eventuales que pueden provocar la desactivación.

Propiedades físicas:

Tamaño nominal del poro	5 Angstroms
Tipo de estructura cristalina	Cúbica simple
Contenido de humedad	< 1.5% w t
Densidad	0.70 g/cc
Capacidad de agua en el equilibrio	21.7% peso
Calor de adsorción	1.0 kcal/g H ₂ O
Cp	0.23 cal/g°C

Ref. 1,3,4,5,6,7,9,12,14,15,16,17,20,25,26,27.

DIAGRAMA DE FLUJO

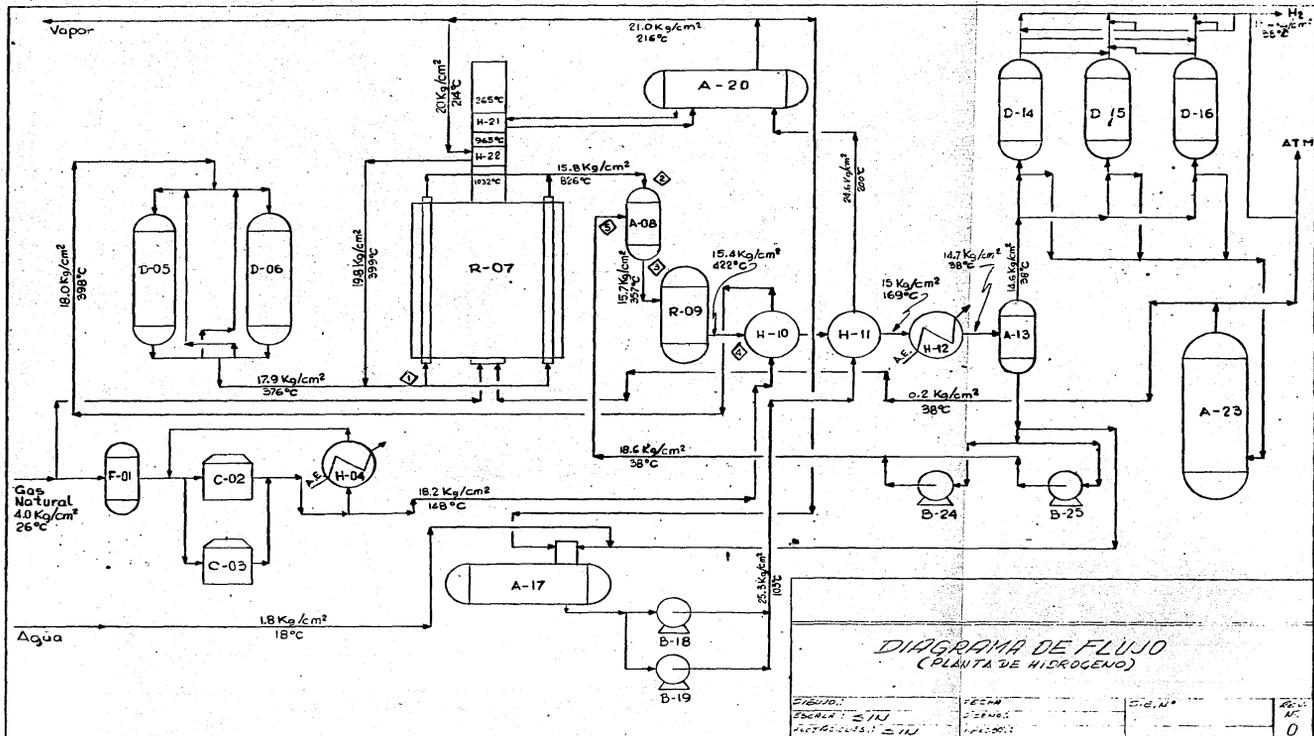
NOMENCLATURA para el diagrama de flujo de la planta para producir hidrógeno de alta pureza por reformación catalítica de vapor y gas natural.

- ◇ Número de la corriente
- F Filtro
- C Compresor
- H Cambiador de calor
- R Reactor
- D Recipientes empacados para adsorción
- B Bombas
- A Recipientes a presión
- R - 07 Reformador de tubos

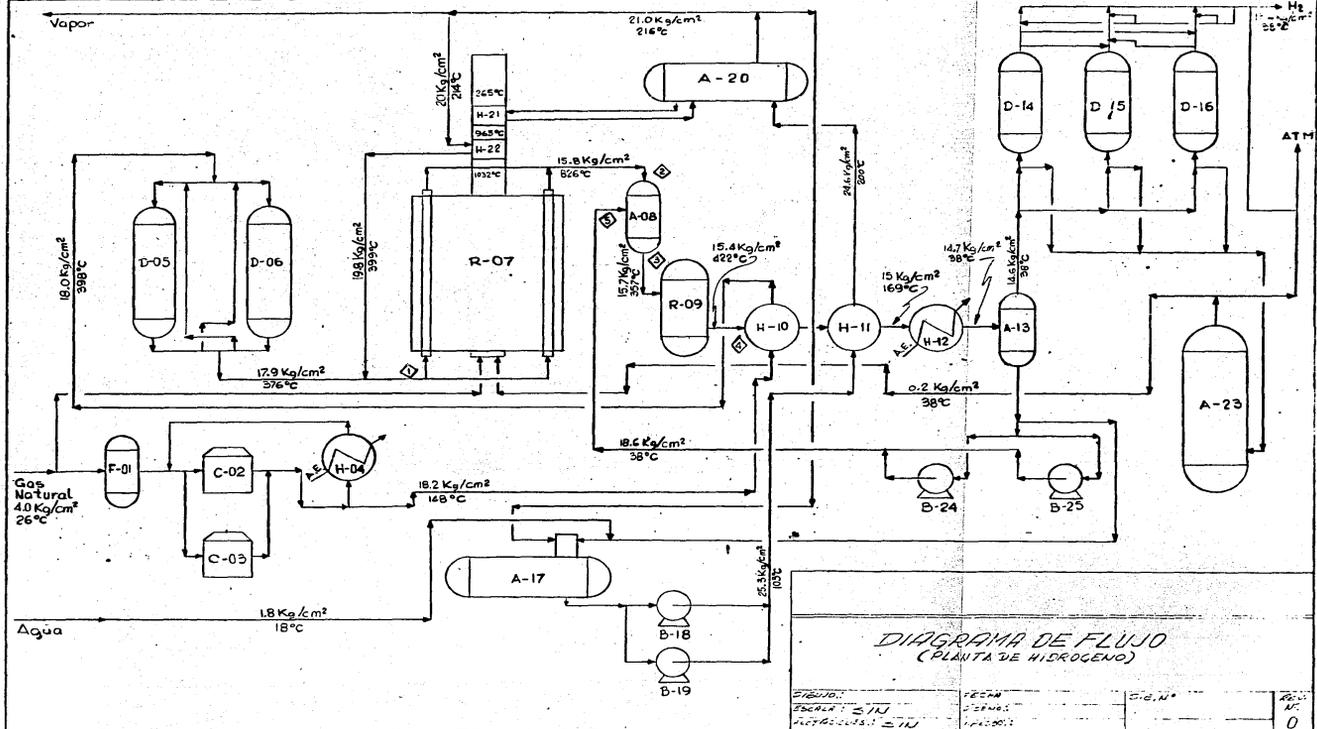
Unidades

Presiones Kg/cm²

Temperaturas °C



Vapor



Gas Natural
4.0 Kg/cm²
26°C

Agua

H₂
35.2

ATM

**DIAGRAMA DE FLUJO
(PLANTA DE HIDROGENO)**

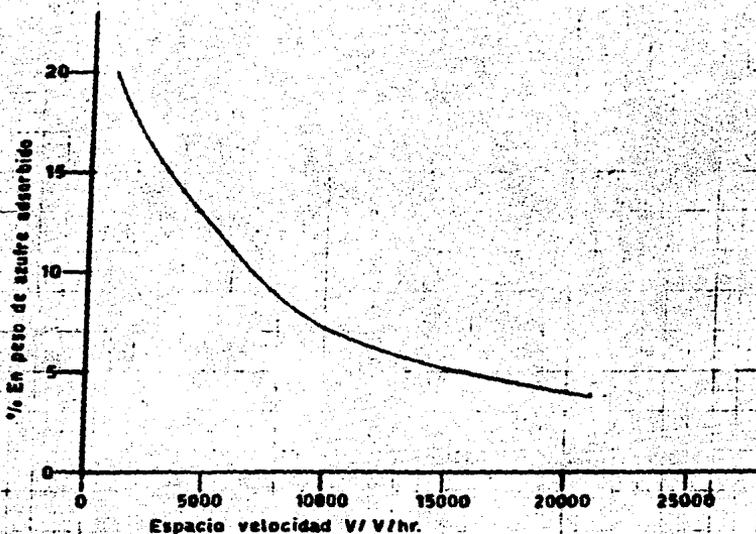
ESTADO: _____ **FECHA:** _____ **DISEÑO:** _____

ESCALA: 5/10 **CONSTRUCCION:** _____ **REVISOR:** _____

PROYECTO: _____ **NO.:** _____

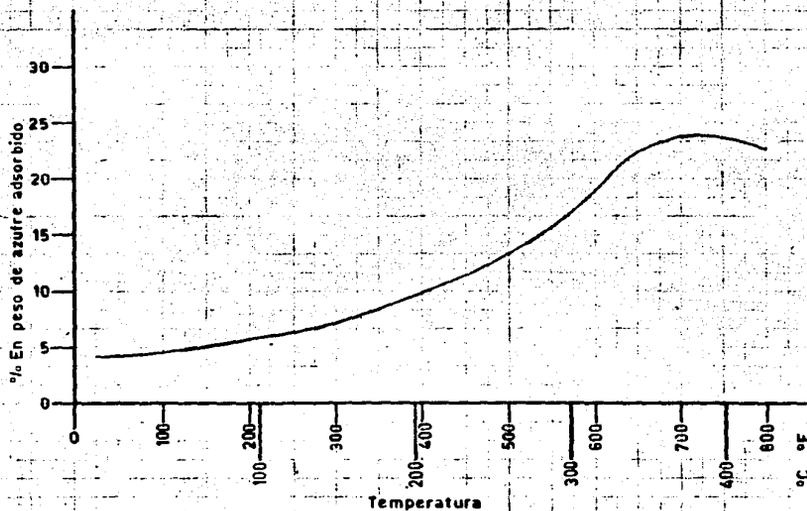
0

Capacidad en % en peso de azufre como
funcion de el espacio velocidad (@ 426°C)



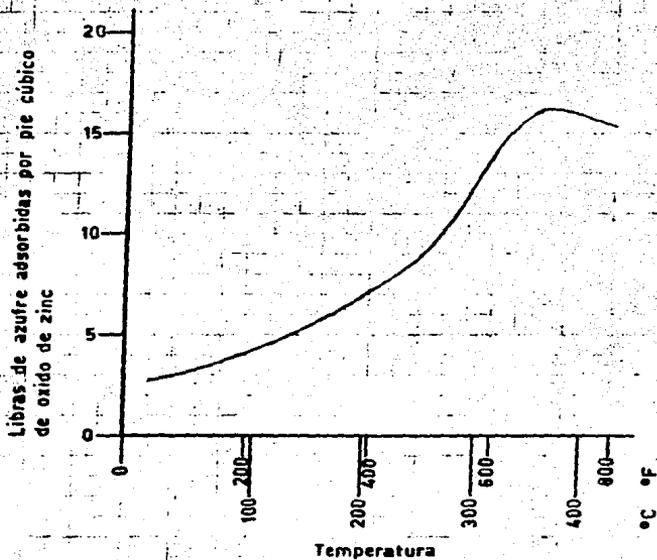
GRAFICA Nº 1

Efecto de la temperatura en el % en peso de azufre adsorbido por el oxido de zinc (E.V. 900hr y 1atm.)



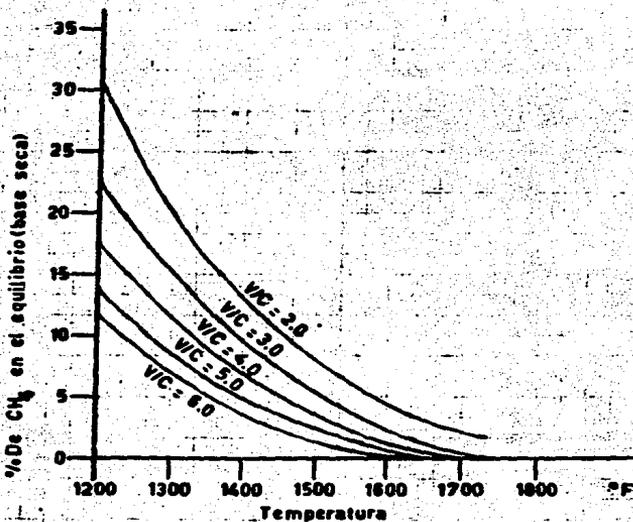
GRAFICA N°2

Capacidad de azufre del óxido de zinc vs. temperatura (E.V. 900hr¹y 1atm.)



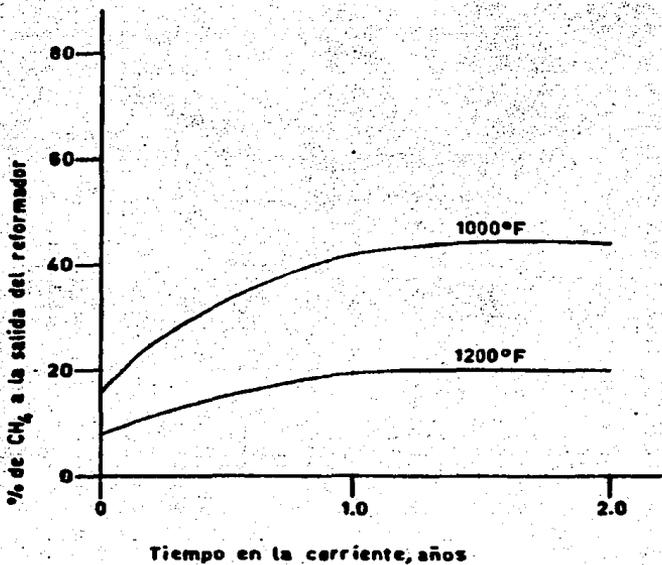
GRAFICA N°3

Metano en equilibrio vs. temperatura
a 200 psig. y varias relaciones vapor/carbón



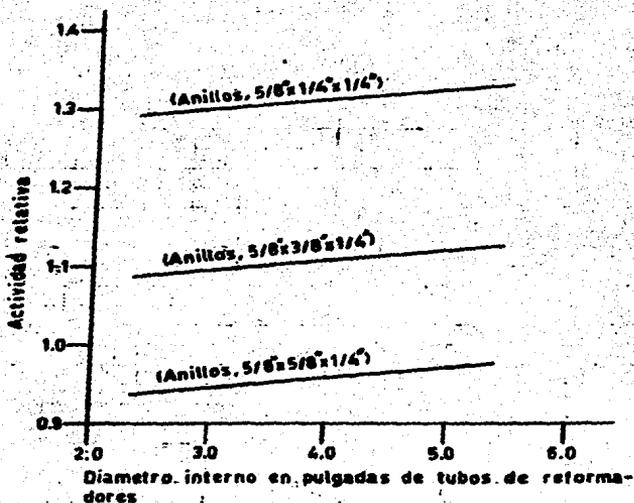
GRAFICA Nº4

Velocidad de actividad vs tiempo en la corriente



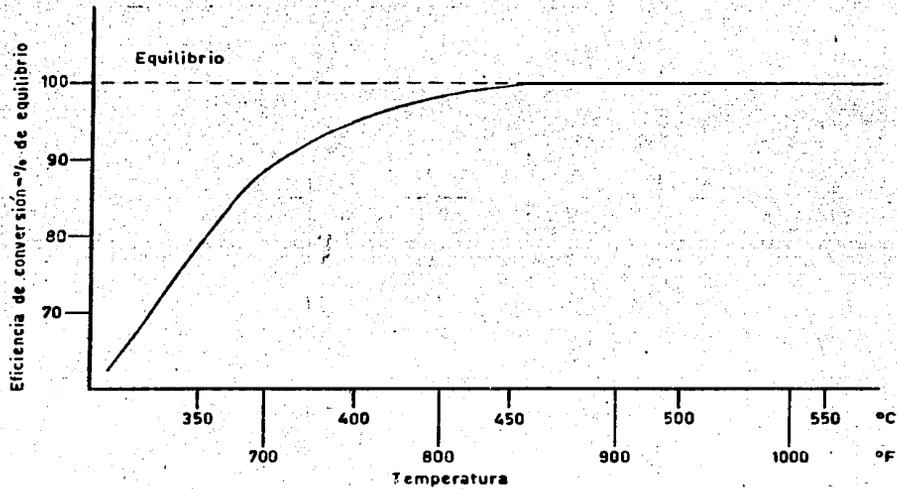
GRAFICA N°5

Efecto del tamaño de partícula en la actividad de reformación para varios tamaños de tubos



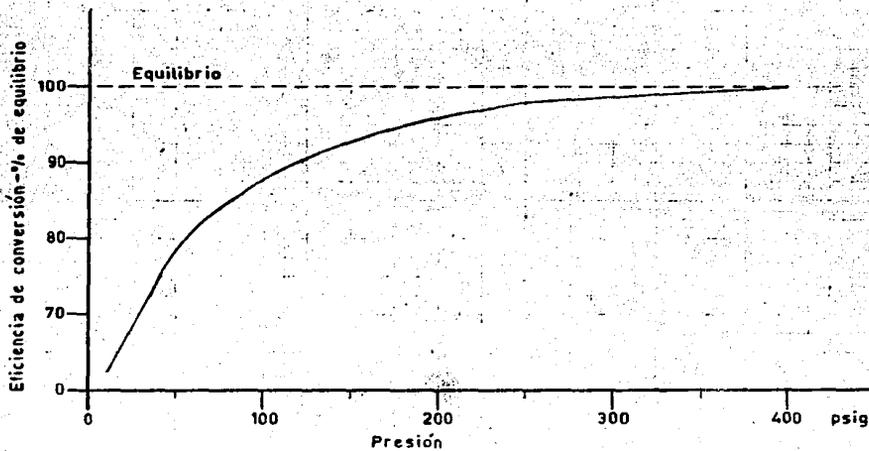
GRAFICA N°6

Efecto de la temperatura en la eficiencia de conversión



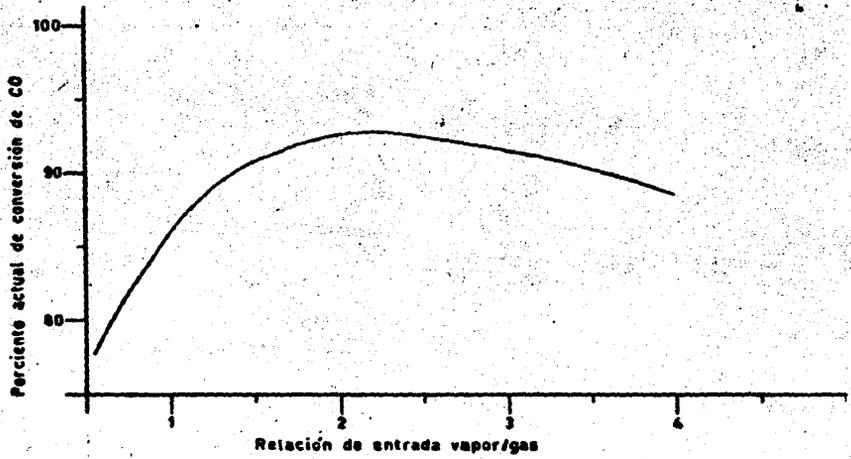
GRAFICA N°7

Efecto de la presión en la eficiencia de conversión



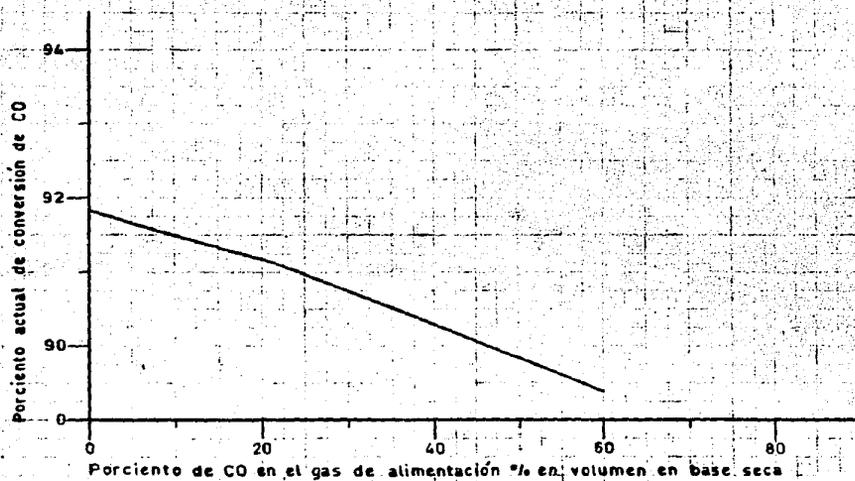
GRAFICA N°8

Efecto de la relación de entrada vapor/gas sobre el porcentaje actual de conversión



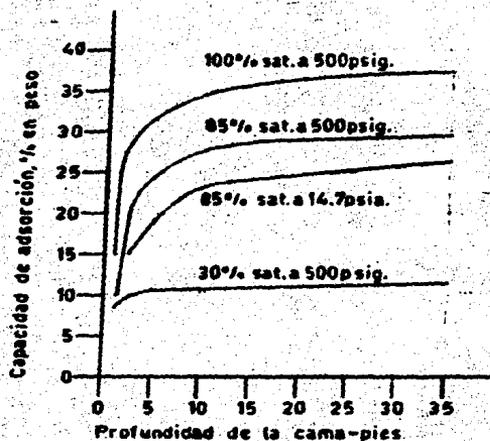
GRAFICA Nº9

Efecto de la concentración de CO en la entrada sobre el porcentaje actual de conversión



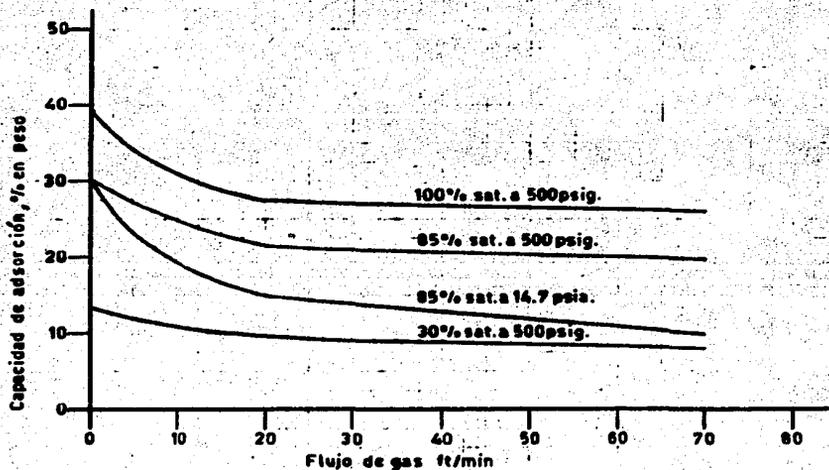
GRAFICA N°10

Efecto de la profundidad de la cama en la adsorción (N_2 a $90^\circ F$ y 20 ft/min)



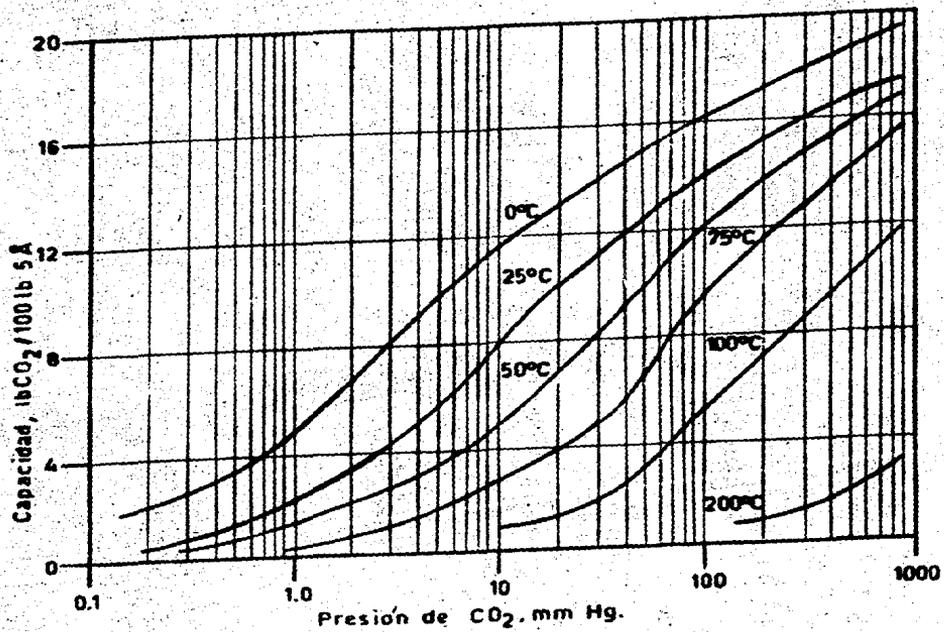
GRAFICA N°11

Efecto de la velocidad de flujo de gas en la adsorción
(N₂ a 90°C 2.5 ft.de cama)



GRAFICA Nº 12

Isotermas, malla molecular 5 Å-CO₂



GRAFICA Nº13

C A P I T U L O V

5.0.- Balances de materia y energía.

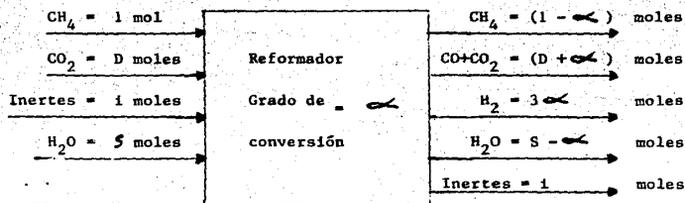
En este capítulo se desarrollan los balances de materia y energía para los equipos principales del proceso de obtención de hidrógeno por reformación catalítica de metano; llamándose equipos principales al reformador catalítico y al convertidor de alta temperatura, los cuales son los reactores en los cuales se efectúan las reacciones de obtención de hidrógeno.

5.1.- Balance de materia en el reformador catalítico por reformación de vapor de agua y metano.

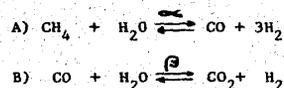
En el balance de materia para el reformador, se utiliza un sistema de variables de reacción arreglándolas de tal forma que se puedan obtener directamente las condiciones de operación y las composiciones del efluente. A continuación se desarrolla el sistema de variables basado en el efluente, tomando como base 1 mol de metano alimentado, D moles de bióxido de carbono alimentadas, S moles de vapor e 1 moles de inertes. Posteriormente se desarrolla el cálculo numérico para terminar el balance de materia de la reformación.

5.1.1 Desarrollo del sistema de variables de reacción para el balance de materia en la reformación de metano y vapor.

Diagrama de bloque de la reformación



Reacciones consideradas en el reformador



1^a La reacción A se efectúa en un por ciento de conversión α .

2^a Se supone una adición de CO_2 en la cantidad D moles de tal forma que la reacción B está en equilibrio (No hay formación de CO_2 , no hay transformación de CO a CO_2 , solamente hay formación de CO por la reacción A).

Balance de Materiales

	<u>Entrada</u>	<u>Conversión</u> α	<u>Salida</u>
Metano	$\text{CH}_4 = 1 \text{ mol}$		Metano $\text{CH}_4 = 1 - \alpha \text{ moles}$
Bióxido de carbono	$\text{CO}_2 = D \text{ moles}$		Bióxido de Carbono $\text{CO}_2 = D \text{ moles}$
Inertes	$I = 1 \text{ moles}$		Inertes $I = 1 \text{ moles}$
Agua	$\text{H}_2\text{O} = S \text{ moles}$		Monóxido de Carbono $\text{CO} = \alpha \text{ moles}$
			Hidrógeno $3\text{H}_2 = 3 \alpha \text{ moles}$
			Agua $\text{H}_2\text{O} = S - \alpha \text{ moles}$

En la salida, el total de Moles es N

$$\begin{aligned}
 N &= 1 - \alpha + D + 1 + S - \alpha + \alpha + 3\alpha \\
 N &= D + S + 1 + 1 - \alpha + \alpha + 3\alpha - \alpha + 3 - 3 \\
 N &= 3 + D + S + 1 - 2 + 2\alpha \\
 N &= 3 + D + S + 1 - 2(1 - \alpha) && \dots 1 \\
 G &= 3 + D + S - 2(1 - \alpha) && \dots 1a. \\
 N &= 1 + G
 \end{aligned}$$

Agrupando términos en la salida

$$NX_{CH_4} + NX_{CO_2} + NX_{CO} = 1 - \cancel{\alpha} + D + \cancel{\alpha} = 1 + D$$

$$NX_1 = 1$$

$$NX_{H_2} = 3 \cancel{\alpha}$$

$$NX_{H_2O} = 5 - \cancel{\alpha}$$

$$X_{CH_4} = \frac{1 - \cancel{\alpha}}{N} \quad \dots 2$$

El equilibrio en fase gaseosa para las reacciones A y B lo podemos escribir como:

Para la reacción A:

$$K_{p,1} = \frac{[X_{CO}] [X_{H_2}]^3 p^2}{[X_{CH_4}] [X_{H_2O}]}$$

De la reacción B

$$\frac{1}{K_{p,2}} = Z_2 = \frac{[X_{H_2O}] [X_{CO}]}{[X_{CO_2}] [X_{H_2}]}$$

Para la reacción B:

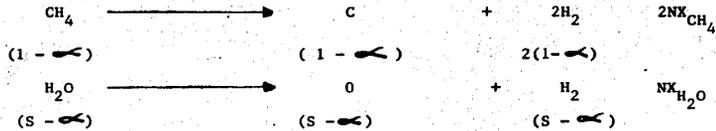
$$K_{p,2} = \frac{[X_{CO_2}] [X_{H_2}]}{[X_{CO}] [X_{H_2O}]} \quad X_{H_2O} = \frac{X_{H_2}}{X_{CO}} z_2 X_{CO_2} \dots 3$$

Llamando R a la relación entre hidrógeno y monóxido de carbono en los gases de salida, tendremos:

$$R = \frac{X_{H_2}}{X_{CO}} \dots 4$$

Balaceando elementos:

Hidrógeno:



Sustituyendo en 5, tenemos:

$$\frac{2 + S}{N} = 2 X_{CH_4} + RZ_2 X_{CO} + RX_{CO} \dots 6$$

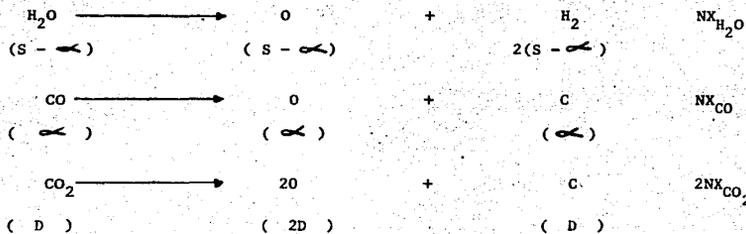
Carbón:



$$NX_{CH_4} + NX_{CO} + NX_{CO_2} = (1 - \alpha) + \alpha + D = D + 1 - \alpha + \alpha = D + 1$$

$$\frac{D + 1}{N} = X_{CH_4} + X_{CO} + X_{CO_2} \dots 7$$

Oxígeno:



$$\text{NX}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{NX}_{\text{CO}} + 2\text{NX}_{\text{CO}_2} = (\text{S} - \cancel{\text{O}}) + \cancel{\text{O}} + 2\text{D} = 2\text{D} + \text{S} - \cancel{\text{O}} + \cancel{\text{O}} = 2\text{D} + \text{S}$$

$$\text{X}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{X}_{\text{CO}} + 2\text{X}_{\text{CO}_2} = \frac{2\text{D} + \text{S}}{\text{N}} \quad \dots 8$$

De 3a, $\text{X}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{RZ}_2 \text{X}_{\text{CO}_2}$

Sustituyendo en 8:

$$\frac{2\text{D} + \text{S}}{\text{N}} = \text{RZ}_2 \text{X}_{\text{CO}_2} + \text{X}_{\text{CO}} + 2\text{X}_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{2\text{D} + \text{S}}{\text{N}} = (2 + \text{RZ}_2) \text{X}_{\text{CO}_2} + \text{X}_{\text{CO}} \quad \dots 9$$

Inertes:

1. \longrightarrow 1

Total de Gas:

$$\sum x = \frac{G}{N} = x_{CH_4} + x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CO} + x_{H_2} \quad \dots 10$$

De 3a. y 4 y sustituyendo en 10:

$$\frac{G}{N} = x_{CH_4} + x_{CO_2} + RZ_2 x_{CO_2} + x_{CO} + RX_{CO} \quad \dots 11$$

De 7:

$$x_{CH_4} = \frac{D+1}{N} - x_{CO} - x_{CO_2} \quad \dots 7'$$

Sustituyendo en 11

$$\frac{G}{N} = \frac{D+1}{N} - x_{CO} - x_{CO_2} + x_{CO_2} + RZ_2 x_{CO_2} + x_{CO} + RX_{CO}$$

$$\frac{G}{N} = \frac{D+1}{N} + RZ_2 x_{CO_2} + RX_{CO} \quad \dots 12$$

De 9

$$X_{CO} = \frac{2D+S}{N} - (2 + RZ_2) X_{CO_2} \quad \dots 9'$$

Sustituyendo en 12 y resolviendo para X_{CO_2} :

$$\frac{G}{N} = \frac{D+1}{N} + RZ_2 X_{CO_2} + R \left[\frac{2D+S}{N} - (2 + RZ_2) X_{CO_2} \right]$$

$$D+1-G+R(2D+S) = NR(2+RZ_2) X_{CO_2} - NRZ_2 X_{CO_2}$$

$$D+1-G+R(2D+S) = 2NRX_{CO_2} + NZ_2R^2 X_{CO_2} - NZ_2RX_{CO_2}$$

$$D+1-G+R(2D+S) = X_{CO_2} NR(Z_2R - Z_2 + 2)$$

$$X_{CO_2} = \frac{R(2D+S) + D+1-G}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} \quad \dots 13$$

Sustituyendo 9' en 7'

$$X_{CH_4} = \frac{D+1}{N} - X_{CO_2} - \left[\frac{2D+S}{N} - (2 + RZ_2) X_{CO_2} \right]$$

$$X_{CH_4} = \frac{D + 1 - 2D - S}{N} + (1 + RZ_2) X_{CO_2} \quad \dots 14$$

Sustituyendo 13 en 14 y resolviendo para X_{CH_4}

$$X_{CH_4} = \frac{D + 1 - 2D - S}{N} + (1 + RZ_2) \left[\frac{R(2D + S) + D + 1 - G}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} \right]$$

$$X_{CH_4} = \frac{(D + 1 - 2D - S) [R(Z_2 - Z_2 + 2)]}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} + \frac{(1 + RZ_2) [R(2D + S) + D + 1 - G]}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)}$$

Resolviendo:

$$D + 1 - 2D - S$$

$$\frac{Z_2R^2 - Z_2R + 2R}{Z_2R^2 - Z_2R + 2R}$$

X

$$- Z_2R^2D + Z_2R^2 - Z_2R^2S + Z_2RD - Z_2R + Z_2RS - 2RD + 2R - 2RS$$

$$2RD + RS + D + 1 - G$$

$$\frac{1 + Z_2R}{1 + Z_2R}$$

Y

$$2RD + RS + D + 1 - G + 2Z_2R^2D + Z_2R^2S + Z_2RD + Z_2R - Z_2RG$$

$$X + Y = Z$$

Z

$$\begin{aligned} D + Z_2 R^2 D + 1 + 2R + Z_2 R^2 + 2RD &= (D + 1) (1 + 2R + Z_2 R^2) \\ + 2Z_2 RD + Z_2 RS - RS - 2RD &= R (2D + S) (Z_2 - 1) \\ - Z_2 RG - G &= -G (Z_2 R + 1) \\ X_{CH_4} &= \frac{(D + 1) (1 + 2R + Z_2 R^2) + R (2D + S) (Z_2 - 1) - G(Z_2 R + 1)}{NR (Z_2 R - Z_2 + 2)} \dots 15 \end{aligned}$$

Sustituyendo 13 en 9' y resolviendo para X_{CO}

$$\begin{aligned} X_{CO} &= \frac{2D + S}{N} - (2 + RZ_2) \left[\frac{R (2D + S) + D + 1 - G}{NR (Z_2 R - Z_2 + 2)} \right] \\ X_{CO} &= \frac{(2D + S) [R (Z_2 R - Z_2 + 2)]}{NR (Z_2 R - Z_2 + 2)} - \frac{(2 + RZ_2) [R (2D + S) + D + 1 - G]}{NR (Z_2 R - Z_2 + 2)} \end{aligned}$$

Resolviendo:

$$\frac{Z_2 R^2 - Z_2 R + 2R}{2D + S}$$

$$\begin{aligned} \underline{X} & \quad 2Z_2R^2D - 2Z_2RD + 4RD + Z_2R^2S - Z_2RS + 2RS \\ & \quad \frac{2RD + RS + D + 1 - G}{2 + RZ_2} \\ \underline{Y} & \quad 4RD + 2RS + 2D + 2 - 2G + 2Z_2R^2D + Z_2R^2S + Z_2RD + Z_2R - Z_2RG \\ X - Y = Z & \\ \underline{Z} & \quad 2G - 2D - 2 = 2(G - D - 1) \\ & \quad Z_2RG - 3Z_2RD - Z_2RS - Z_2R = RZ_2(G - 3D - S - 1) \end{aligned}$$

$$X_{CO} = \frac{2(G - D - 1) + RZ_2(G - 3D - S - 1)}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} \quad \dots 16$$

Sustituyendo 4 y 13 en 3 y resolviendo para X_{H_2O}

$$X_{H_2O} = RZ_2 \left[\frac{R(2D + S) + D + 1 - G}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} \right]$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Z_2 (R (2D + S) + D + 1 - G)}{N (Z_2 R - Z_2 + 2)} \quad \dots 17$$

Resolviendo 15 para Z_2

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{(D + 1) (1 + 2R + Z_2 R^2) + R(2D + S) (Z_2 - 1) - G(Z_2 R + 1)}{Z_2^2 R^2 N - Z_2 R N + 2 R N}$$

Resolviendo:

$$1 + 2R + Z_2 R^2$$

$$\underline{D + 1}$$

X

$$D + 2RD + Z_2 R^2 D + 1 + 2R + Z_2 R^2$$

$$2RD + RS$$

$$\underline{Z_2 - 1}$$

Y

$$2Z_2 RD + Z_2 RS - 2RD - RS$$

$$Z_2 R + 1$$

$$\underline{G}$$

Z

$$Z_2RG + G$$

$$X + Y - Z = W$$

W

$$D + Z_2R^2D + 1 + 2R + Z_2R^2 + 2 \cdot Z_2RD + Z_2RS - RS - Z_2RG - G$$

$$Z_2R^2NX_{CH_4} - Z_2RNX_{CH_4} + 2NRX_{CH_4} = D + Z_2R^2D + 1 + 2R + Z_2R^2 + 2Z_2RD + Z_2RS - RS - Z_2RG - G$$

$$Z_2(R^2NX_{CH_4} - RNX_{CH_4} - R^2D - R^2 - 2RD - RS + RG) = 2R - RS - 2RNX_{CH_4} + D - G + 1$$

$$Z_2(R(RNX_{CH_4} - RD - R - NX_{CH_4} - 2D - S + G)) = 2R - RS - 2RNX_{CH_4} + D - G + 1$$

Sustituyendo 2

$$Z_2 \left(R(RN \frac{1 - \cancel{X}}{N} - RD - R - N \frac{1 - \cancel{X}}{N} - 2D - S + G) \right) = 2R - RS - 2RN \frac{1 - \cancel{X}}{N} + D - G + 1$$

$$Z_2(R(R(1 - \cancel{X} - D - 1) - 1 + \cancel{X} - 2D - S + G)) = 2R - RS - 2R + 2R \cancel{X} + D - G + 1$$

Sustituyendo 1 - a

$$Z_2(R(R(-\cancel{X} - D) - 1 + \cancel{X} - 2D - S + 3 + D + S - 2 + 2 \cancel{X})) = -RS + 2R \cancel{X} + D - 3 - D - S + 2 - 2 \cancel{X} + 1$$

$$Z_2 (R(R(-\text{C} - D) + 3 \text{C} - D)) = -RS - S + 2R\text{C} - 2 \text{C}$$

Multiplicando ambos miembros por -1, tenemos:

$$Z_2 (R(R(\text{C} + D) - 3 \text{C} + D)) = RS + S - 2R\text{C} + 2 \text{C}$$

Despejando Z_2 :

$$Z_2 = \frac{S(R+1) - 2(R-1)\text{C}}{R[R(\text{C} + D) - 3\text{C} + D]} \quad \dots 18$$

Con las ecuaciones del equilibrio en fase gaseosa para las reacciones A y B, resolviendo para $\frac{K_{p,1}}{p}$ tenemos:

$\frac{K_{p,1}}{p}$

$$\frac{K_{p,1}}{K_{p,2}} =$$

$$\frac{[X_{\text{CO}}] [X_{\text{H}_2}]^3 p^2}{[X_{\text{CH}_4}] [X_{\text{H}_2\text{O}}]}$$

$$\frac{[X_{\text{CO}_2}] [X_{\text{H}_2}]}{[X_{\text{CO}}] [X_{\text{H}_2\text{O}}]}$$

$$\frac{K_{p,1}}{K_{p,2}} \frac{([X_{CO}] [X_{H_2}]^3 p^2)}{([X_{CH_4}] [X_{H_2O}])} \frac{([X_{CO}] [X_{H_2O}])}{([X_{CO_2}] [X_{H_2}])} = \frac{[X_{CO}]^2 [X_{H_2}]^2 p^2}{[X_{CH_4}] [X_{CO_2}]} \quad \dots 19$$

$$\text{De 4} \quad X_{H_2} = RX_{CO}$$

$$\text{De 2} \quad X_{CH_4} = \frac{1 - \alpha}{N}$$

Sustituyendo en 19

$$\frac{K_{p,1}}{p^2 K_{p,2}} = \frac{[X_{CO}]^2 [RX_{CO}]^2}{\frac{[1 - \alpha] [X_{CO_2}]}{N}} = \frac{NR^2 [X_{CO}]^4}{[1 - \alpha] [X_{CO_2}]} \quad \dots 20$$

Sustituyendo 13 y 16 en 20 y resolviendo

$$\frac{K_{p,1}}{p^2 K_{p,2}} = \frac{NR^2 \left(\frac{2(G - D - 1) + RZ_2 (G - 3D - S - 1)}{NR (Z_2 R - Z_2 + 2)} \right)^4}{(1 - \alpha) \left\{ \frac{R (2D + S) + D + 1 - G}{NR (Z_2 R - Z_2 + 2)} \right\}}$$

$$\frac{K_{p,1}}{P^2 K_{p,2}} = \frac{NR^2 \frac{[2(G - D - 1) + RZ_2(G - 3D - S - 1)]^4}{[NR(Z_2R - Z_2 + 2)]^3}}{(1 - \alpha) [R(2D + S) + D + 1 - G]}$$

$$\frac{K_{p,1}}{P^2 K_{p,2}} = \left[\frac{NR^2}{N^3 R^3 (Z_2R - Z_2 + 2)^3} \right] \left[\frac{1}{1 - \alpha} \right] \left[\frac{[2(G - D - 1) + RZ_2(G - 3D - S - 1)]^4}{R(2D + S) + D + 1 - G} \right]$$

$$\frac{K_{p,1}}{P^2 K_{p,2}} = \left[\frac{1}{N^2 R (Z_2R - Z_2 + 2)^3} \right] \left[\frac{1}{1 - \alpha} \right] \left[\frac{[2(G - D - 1) + RZ_2(G - 3D - S - 1)]^4}{R(2D + S) + D + 1 - G} \right] \dots 21$$

5.1.2.- Desarrollo numérico para el balance de materia de la reformación

Del anterior desarrollo, las ecuaciones 18 y 21 definen el equilibrio de la reformación y hay cuatro grados de libertad que deben ser escogidos para solucionar numéricamente el balance.

Escogiendo las siguientes variables:

$$i = 0$$

$$\alpha = 0.851$$

$$D = 0$$

$$S = 3.1$$

$$R = 5.5$$

Para reformación de metano-vapor de agua las anteriores variables son normales para los catalizadores usados.

Resolviendo las ecuaciones desarrolladas en el inciso anterior, tenemos:

$$1a. N = 1 + G = 3 + D + S + 1 - 2(1 - \phi) = 3 + 0 + 3.1 + 0 - 2(1 - 0.851) = 5.802$$

$$2. X_{CH_4} = \frac{1 - \phi}{N} = \frac{1 - 0.851}{5.802} = 0.02584$$

$$18. Z_2 = \frac{S(R + 1) - 2(R - 1)\phi}{R[R(\phi + D) - 3\phi + D]} = \frac{3.1(5.5 + 1) - 2(5.5 - 1)0.851}{5.5[5.5(0.851 + 0) - 3(0.851) + 0]} = 1.067$$

Con el valor Z_2 vamos a la gráfica No. 14 que es una gráfica de correlación y encontramos el valor de la temperatura de salida de los gases del reformador: $T = 1518^\circ F$

$$13. X_{CO_2} = \frac{R(2D + S) + D + 1 - G}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} = \frac{5.5(2(0) + 3.1) + 0 + 1 - 5.802}{5.802(5.5)[1.067(5.5) - 1.067 + 2]} = 0.05643$$

$$16. X_{CO} = \frac{2(G - D - 1) + RZ_2(G - 3D - S - 1)}{NR(Z_2R - Z_2 + 2)} = \frac{2(5.802 - 0 - 1) + (5.5)(1.067)(5.802 - 3(0) - 3.1 - 1)}{(5.802)(5.5)[(1.067)(5.5) - 1.067 + 2]}$$

$$X_{CO} = 0.09026$$

$$3. X_{H_2O} = RZ_2X_{CO_2} = (5.5)(1.067)(0.05643) = 0.33115$$

$$4. \cdot X_{H_2} = R X_{CO} = (5.5)(0.09026) = 0.49643$$

De la ecuación 10:

$$\sum X = \frac{G}{N} = X_{CH_4} + X_{CO_2} + X_{H_2O} + X_{CO} + X_{H_2}$$

$$\sum X = 0.02568 + 0.05643 + 0.33115 + 0.09026 + 0.49643 = 0.99995$$

Por la ecuación 21:

$$\frac{K_{p,1}}{p^2 K_{p,2}} \left[\frac{1}{(5.802)^2 (5.5) ((1.067)(5.5) - 1.067 + 2)} \right] \left[\frac{1}{1 - 0.851} \right] \left[\frac{2(5.802 - 0 - 1) + 5.5(1.067)(5.802 - 3(0) - 3.1 - 2)^4}{5.5(2(0) + 3.1) + 0 + 1 - 5.802} \right]$$

$$\frac{K_{p,1}}{p^2 K_{p,2}} = 1.385$$

En la gráfica No. 15 y con la temperatura obtenida con Z_2 . leemos la presión de salida de la corriente de gases que es: $P = 236$ psia.

La gráfica No. 15 es una correlación de la cinética de la reacción de reformación obtenida de los datos de las constantes de equilibrio como una función de la temperatura y la presión.

Temp °F	Kp,1	Kp,2	Kp,1/Kp,2
1000	4.899×10^{-2}	3.75	1.306×10^{-2}
1200	2.682	1.97	1.361
1400	6.335×10	1.20	5.279×10
1600	8.178×10^2	0.819	9.985×10^2
1800	6.748×10^3	0.604	1.117×10^4
2000	3.967×10^4	0.471	8.422×10^4

La gráfica No. 15 es obtenida de las siguientes relaciones para las constantes de equilibrio para las reacciones en el reformador:

$$\text{Log } K_{p,1} = - \frac{21\,185}{(^\circ\text{F}+460)} + 13.1927$$

$$\text{Log } K_{p,2} = \frac{3236}{(^\circ\text{F}+460)} - 1.6485$$

Durante la reformación de gas natural con vapor puede haber formación de carbón de acuerdo a la reacción de Boudouard:



En condiciones normales a nivel industrial es usualmente despreciable la formación de carbón, pero esta formación se puede determinar con el uso de la relación para la reacción de Boudouard

$$K_B = P X_{\text{CO}}^2 / X_{\text{CO}_2}$$

Para un equilibrio que puede existir entre el CO, el CO₂ y el grafito.

Si no hay deposición o formación de carbón sobre el catalizador del reformador:

$$K_B > P X_{\text{CO}}^2 / X_{\text{CO}_2}$$

La gráfica No. 16 nos da los valores de K_B a diferentes temperaturas para nuestro caso:

$$P = \frac{236}{14.7} = 16 \quad X_{\text{CO}} = 0.09026 \quad X_{\text{CO}_2} = 0.05643$$

$$K_B = (16) (0.09026)^2 / 0.05643$$

$$K_B = 2.3$$

De la gráfica No. 16 el valor de K_B obtenido a la temperatura de 1518°F es de $K_B = 110$, por tanto $K_B > P x_{CO}^2 / x_{CO_2}$ y no hay formación de carbón.

Al principio del desarrollo numérico se indicó que hay cuatro grados de libertad para solucionar el balance, estos grados de libertad pueden ser la presión, la temperatura o cualquiera de las variables S, \leftarrow , D ó R. En nuestro caso escogimos los valores de vapor (S), avance de la reacción (\leftarrow), bióxido de carbón (D) y relación de hidrógeno a monóxido de carbón (R) e indicamos los inertes (i) ya que estos no intervienen en las reacciones y se conservan.

Se indicó además que esas variables eran normales para la reacción de reformación pero las variables D y S deberán ser escogidas con valores mayores a los mínimos; esto es debido a que la relación de hidrógeno a carbón H/C deberá existir en la alimentación si es que se desea alcanzar la relación $R = H_2/CO$, en los gases del efluente. Cuando esencialmente todo el metano es convertido, las cantidades mínimas estequiométricas de CO_2 y vapor requeridas en la alimentación están dadas como sigue:

$$D \text{ min.} = \frac{3-R}{1+R} < D \text{ actual}$$

$$S \text{ min.} = 1 - D \text{ act.} < S \text{ actual}$$

Probando con las variables escogidas tenemos;

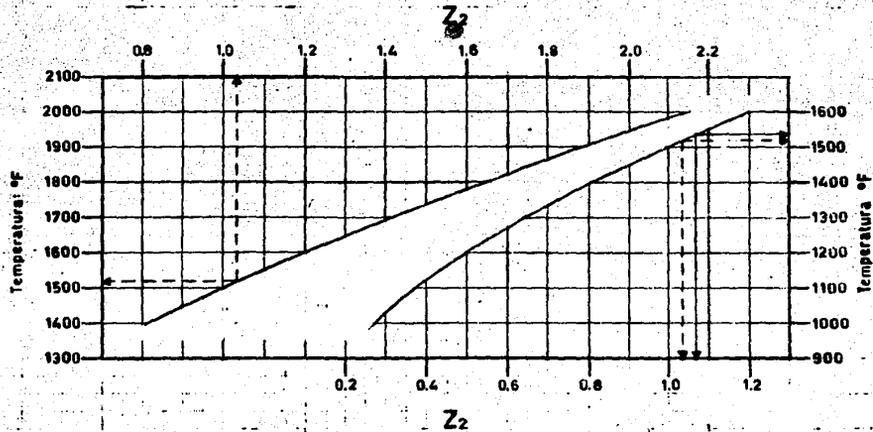
$$D \text{ actual} = 0 \quad S \text{ actual} = 3.1 \quad R = 5.5$$

$$D \text{ min} = \frac{3 - 5.5}{1 + 5.5} = -0.384 \text{ por tanto } D \text{ min} < D \text{ actual}$$

$$S \text{ min} = 1 - 0 = 1 \text{ por tanto } S \text{ min} < S \text{ actual}$$

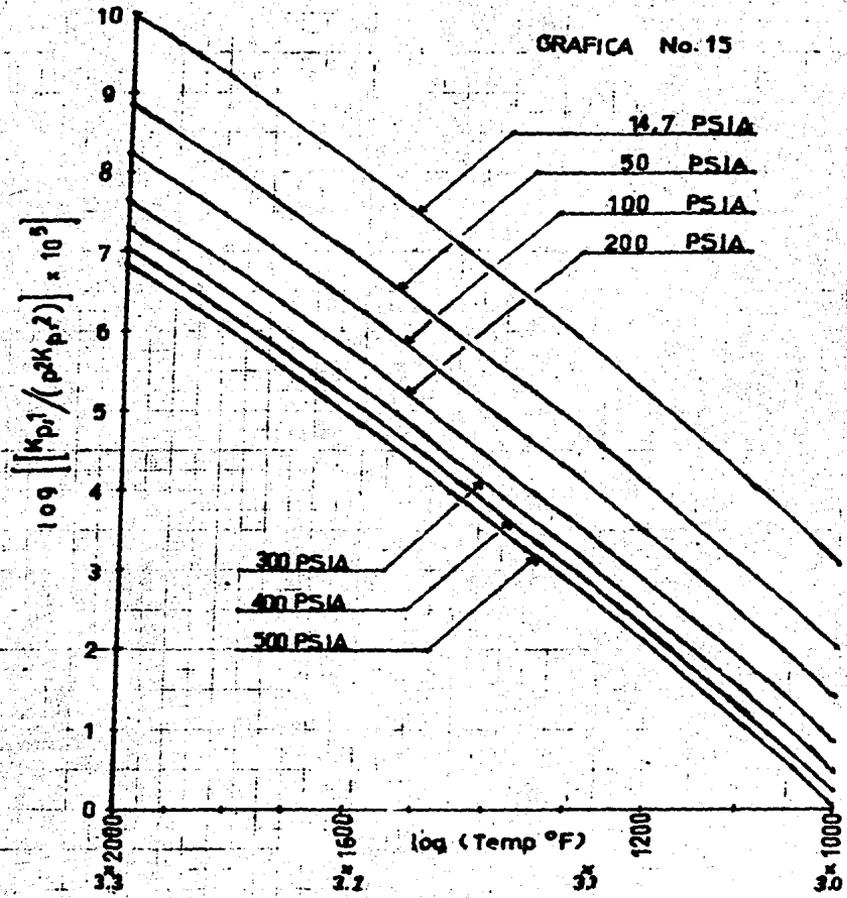
Esta prueba nos indica que las variables escogidas están correctas.

Factor de correlación de $Z_2 = \frac{1}{Kp_2}$ a la temperatura

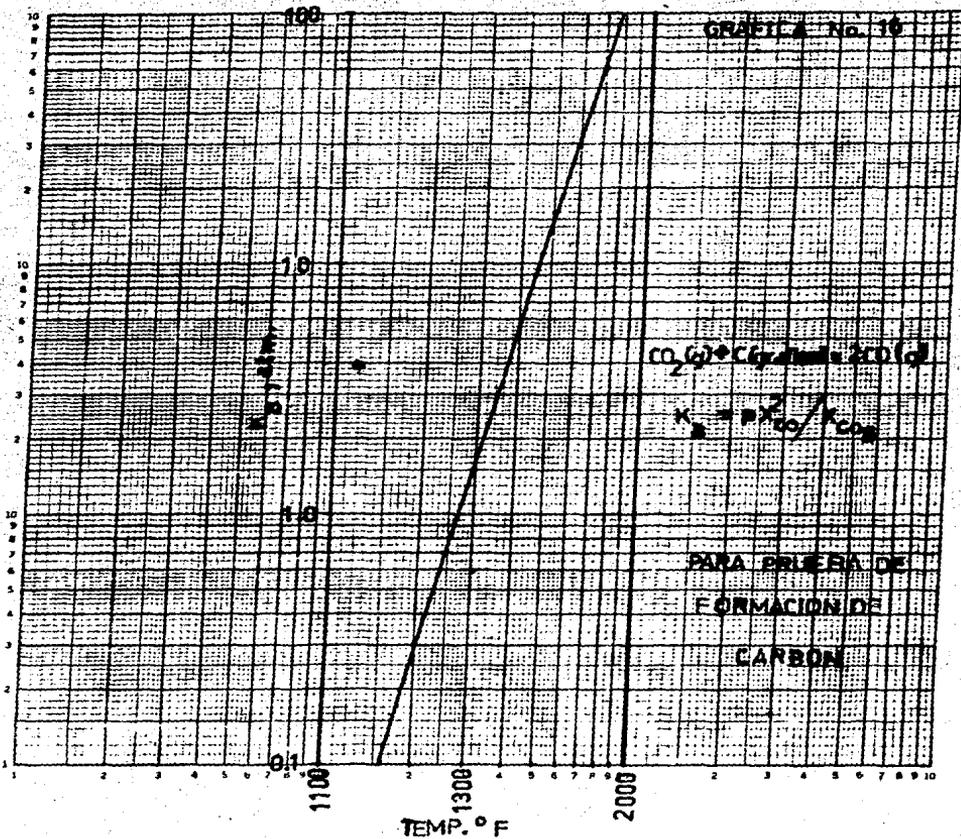


GRAFICA N°14

GRAFICA No. 15



CINETICA DE LA REACCION DE REFORMACION



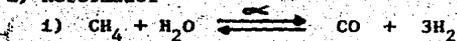
Con el uso de las ecuaciones 1a., 2, 3, 4, 10, 13, 16, 18 y 21 y de las gráficas 14, 15 y 16, la solución de balances en reformadores es sencilla y fácil de llevar a cabo.

5.1.3 .- Balance de materia en el reformador y el convertidor.

De los datos del balance en el reformador y tomando como base 1 Kg-mol de CH_4 en la alimentación tendremos:

1.- Reacciones:

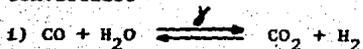
a) Reformador



$$iii) \text{Grado de conversión } \alpha = 0.851$$

$$\beta = 0.372$$

b) Convertidor



$$ii) \text{Grado de conversión } \gamma = 0.816$$

2.- Balance Unitario: Base, 1.0 Kg.mol de CH_4

a) Alimentación al reformador (corriente No.1)

η	CH_4	<u>Kg - mol</u>	<u>% mol</u>	<u>PM</u>	<u>Peso - Kg</u>
		1.0	24.391	16	16
η	H_2O	<u>3.1</u>	<u>75.609</u>	<u>18</u>	<u>55.8</u>
		4.1	100.0		71.8

b) Efluente del reformador (corriente No.2)

	<u>Kg - mol</u>	<u>% mol</u>	<u>PM</u>	<u>Peso Kg</u>
η CH ₄	0.1305	2.584	16	2.088
η H ₂ O	1.6829	33.115	18	30.292
η H ₂	2.5228	49.643	2	5.045
η CO	0.4587	9.026	28	12.843
η CO ₂	<u>0.2867</u>	<u>5.643</u>	44	<u>12.614</u>
Total	5.082	100.0		62.882

C) Agua al apagador A - 08 (corriente No. 5)

Calor proveniente de la corriente No. 2

$$Q_{C-2} = \dot{m} \bar{C}_p \Delta T = \dot{m} \bar{C}_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\bar{C}_p = \sum X_i C_{pi}$$

Para cada componente tenemos:

$$(X \text{ Cp})_{\text{CH}_4} = 0.02584 (4.75 + 1.2 \times 10^{-2} T + 0.303 \times 10^{-5} T^2)$$

$$(X \text{ Cp})_{\text{H}_2\text{O}} = 0.33115 (7.7 + 0.0459 \times 10^{-2} T + 0.2521 \times 10^{-5} T^2)$$

$$(X \text{ Cp})_{\text{H}_2} = 0.49643 (6.952 - 0.04576 \times 10^{-2} T + 0.09563 \times 10^{-5} T^2)$$

$$(X \text{ Cp})_{\text{CO}} = 0.09026 (6.726 + 0.04001 \times 10^{-2} T + 0.1283 \times 10^{-5} T^2)$$

$$(X \text{ Cp})_{\text{CO}_2} = 0.05643 (5.316 + 1.4285 \times 10^{-2} T - 0.8962 \times 10^{-5} T^2)$$

Para la mezcla de componentes

$$\bar{C}_p = \sum X_i C_{p_i} = 7.03083 + 0.1077 \times 10^{-2} T + 0.09978 \times 10^{-5} T^2$$

Las temperaturas de entrada y salida de la corriente No. 2 son:

Entrada = 826 °C

Salida = 357 °C

El calor a eliminar en el equipo apagador de la reacción será:

$$Q_{C-2} = 5.082 \left[7.03083 (630 - 1099) + \frac{0.1077 \times 10^{-2}}{2} (630^2 - 1099^2) + \frac{0.09978 \times 10^{-5}}{3} (630^3 - 1099^3) \right]$$

$$Q_{C-2} = -20706 \text{ K-cal}$$

La cantidad de agua a utilizar en el equipo apagador está a una temperatura de 38°C y se alimenta al equipo apagador a una temperatura de 207°C y a una presión de 18.6 kg/cm².

De aquí: $T_1 = 38^\circ\text{C}$ $T_2 = 207^\circ\text{C}$ $T_3 = 357^\circ\text{C}$

$$Q \quad c - 5 = m \left[\int_{T_1}^{T_2} C_{pd}T + \int_{T_2}^{T_3} C_{pd}T + \lambda_v \right]$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{pd}T = 7.7 (480 - 311) + \frac{0.0459 \times 10^{-2}}{2} (480^2 - 311^2) + \frac{0.2521 \times 10^{-5}}{3} (480^3 - 311^3)$$

$$\int_{311}^{480} C_{pd}T = 1399.5 \quad \text{K-cal/kg-mol}$$

$$\int_{T_2}^{T_3} C_{pd}T = 7.7 (630 - 480) + \frac{0.0459 \times 10^{-2}}{2} (630^2 - 480^2) + \frac{0.2521 \times 10^{-5}}{3} (630^3 - 480^3)$$

$$\int_{480}^{630} C_{pd}T = 1310.3 \quad \text{K-cal/Kg-mol}$$

$$\lambda_v \left| \begin{array}{l} 480^\circ\text{K} \\ 18.6 \text{ Kg/cm}^2 \end{array} \right. = 13491 \text{ K-cal/Kg - mol}$$

De aquí:

$$Q_{C-5} = - m [1399.5 + 1310.3 + 13491]$$

$$= - m (16200.8) \text{ Kcal/ kg-mol}$$

$$\text{Si } Q_{C-2} = - 20706 \quad \text{y } Q_{C-2} = Q_{C-5}$$

De aquí:

$$- 20706 = - m (16200.8)$$

Y por tanto:

$$m = \frac{- 20706}{- 16200.8} = 1.28 \text{ Kg mol}$$

d) Efluente del equipo apagador A-08 (corriente No. 3)

	<u>Kg - mol</u>	<u>X - mol</u>	<u>FM</u>	<u>Peso Kg</u>
η CH ₄	0.1305	2.051	16	2.088
η H ₂ O [(C-2) + (C-5)]	2.9629	46.574	18	53.332
η H ₂	2.5228	39.656	2	5.045
η CO	0.4587	7.210	28	12.843
η CO ₂	<u>0.2867</u>	<u>4.506</u>	44	<u>12.614</u>
Total	6.3616	100.0		85.922

e) Efluente del convertidor (corriente No. 4)

Para H₂O:

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{H}_2\text{O C-4}} &= \eta_{\text{H}_2\text{O C-3}} - \eta_{\text{CO C-3}} \\
 &= 2.9629 - (0.816)(0.4587) \\
 &= 2.5886 \text{ Kg - mol}
 \end{aligned}$$

Para H_2 :

$$\begin{aligned}n_{H_2} \text{ C-4} &= n_{H_2} \text{ C-3} + \gamma n_{CO} \text{ C-3} \\ &= 2.5228 + (0.816) (0.4587) \\ &= 2.8970 \text{ Kg-mol}\end{aligned}$$

Para CO:

$$\begin{aligned}n_{CO} \text{ C-4} &= n_{CO} \text{ C-3} - \gamma n_{CO} \text{ C-3} \\ &= 0.4587 - (0.816) (0.4587) \\ &= 0.0844 \text{ Kg - mol}\end{aligned}$$

Para CO_2 :

$$\begin{aligned}n_{CO_2} \text{ C-4} &= n_{CO_2} \text{ C-3} + \gamma n_{CO} \text{ C-3} \\ &= 0.2867 + (0.816) (0.4587) \\ &= 0.6609 \text{ Kg - mol}\end{aligned}$$

Por lo tanto el efluente de la corriente No. 4 es:

	<u>KG mol</u>	<u>% mol</u>	<u>PM</u>	<u>Peso Kg</u>
n CH ₄	0.1305	2.051	16	2.088
n H ₂ O	2.5886	40.691	18	46.594
n H ₂	2.8970	45.538	2	5.794
n CO	0.0844	1.326	28	2.363
n CO ₂	0.6609	10.388	44	29.079
Total	<u>6.3616</u>	<u>100.0</u>		<u>85.918</u>

5.1.4 Material requerido para la producción deseada:

Producción final	=	500	M ³
Producción para depuración	=	380	M ³
Producción total	=	880	M ³

1.- Hidrógeno requerido 880 M³ por hora medidos a 1 atm. de presión y 0°C.

$$d = \frac{P \cdot PM}{RT} = \frac{1 \times 2.016}{0.082 \times 273} = 0.0893 \text{ g/lt} = 0.0893 \text{ Kg/ M}^3$$

De aquí:

$$M_{H_2} = V \cdot d = 880 \times 0.0893 = 78.62 \text{ Kg/Hr.}$$

Por tanto:

$$W_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{PM_{H_2}} = \frac{78.62}{2.016} = 38.998 \text{ Kg mol / Hr.}$$

2.- Relación estequiométrica para el material requerido:

Aplicando la siguiente relación:

$$W \text{ Mat. req.} = W \text{ unitario} \times \text{Relación estequiométrica}$$

$$W x = W u \times R.E.$$

$$R.E. = \frac{W_{H_2}}{M_{H_2 C-4}} = \frac{38.998}{2.8970} = 13.461 \text{ hr}^{-1}$$

a) En la corriente No. 1

	<u>Kg-mol/Hr</u>	<u>PM</u>	<u>Kg/Hr</u>
$W_{CH_4} = 1 \times 13.461$	13.461	16	215.37
$W_{H_2O} = 3.1 \times 13.461$	41.729	18	751.12
Total	55.190		966.49

b) En la corriente No. 2.

			<u>Kg.mol/Hr</u>	<u>PM</u>	<u>Kg/Hr</u>		
W	CH_4	=	0.1305×13.461	=	1.7566	16	28.10
W	H_2O	=	1.6829×13.461	=	22.6535	18	407.76
W	H_2	=	2.5228×13.461	=	33.95.94	2	67.91
W	CO	=	0.4587×13.461	=	6.1745	28	172.88
W	CO_2	=	0.2867×13.461	=	<u>3.8592</u>	44	<u>169.80</u>
	Total				68.4032		846.45

c) En la corriente No. 5:

			<u>Kg mol/Hr</u>	<u>PM</u>	<u>Kg/Hr</u>		
W	H_2O	=	1.28×13.461	=	17.2300	18	310.14

d) En la corriente No. 3:

			<u>Kg mol</u>	<u>PM</u>	<u>Kg/Hr</u>		
W	CH_4	=	0.1305×13.461	=	1.7566	16	28.10
W	H_2O	=	2.9629×13.461	=	39.8835	18	717.90
W	H_2	=	2.5228×13.461	=	33.9594	2	67.91
W	CO	=	0.4587×13.461	=	6.1745	28	172.88
W	CO_2	=	0.2867×13.461	=	<u>3.8592</u>	44	<u>169.80</u>
	Total				85.6332		1156.59

e) En la corriente No. 4:

		<u>Kg mol</u>	<u>PM</u>	<u>Kg/Hr</u>
CH_4	= 0.1305 x 13.461	= 1.7566	16	28.10
H_2O	= 2.5886 x 13.461	= 34.8451	18	627.21
H_2	= 2.8970 x 13.461	= 38.9965	2	77.99
CO	= 0.0844 x 13.461	= 1.1361	28	31.81
CO_2	= 0.6609 x 13.461	= 8.8963	44	391.44
Total		85.6306		1156.55

5.2.- Balance de energía.

Se indica el balance de energía para el sistema de reformador, apagador y convertidor o sea para reactores principales.

5.2.1.- Calor de reacción en el reactor reformador.

Calor de reacción determinado por:

$$\Delta H_R = \Delta H_f \Big|_{298^\circ\text{K}} + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT$$

a) Calor de formación

$$\Delta H_f \Big|_{298^\circ\text{K}} = \sum \eta_P \Delta H_{f_P} - \sum \eta_R \Delta H_{f_R}$$

1) Para los productos:

$$\sum n_p \Delta H_{f_p} = n_{H_2} \Delta H_{f_{H_2}} + n_{CO} \Delta H_{f_{CO}} + n_{CO_2} \Delta H_{f_{CO_2}}$$

$$\sum n_p \Delta H_{f_p} = (2.5228)(0) + (0.4585)(-26415.7) + (0.2867)(-94051.8)$$

$$\sum n_p \Delta H_{f_p} = -39076.2 \text{ Kcal}$$

ii) Para los reactivos

$$\sum n_R \Delta H_{f_R} = n_{CH_4} \Delta H_{f_{CH_4}} + n_{H_2O} \Delta H_{f_{H_2O}}$$

$$\sum n_R \Delta H_{f_R} = (0.8695)(-17865.0) + (1.4171)(-57797.9)$$

$$\sum n_R \Delta H_{f_R} = -97439.0 \text{ Kcal}$$

Por lo tanto:

$$\Delta H_{f/298^\circ K} = -39076.2 - (-97439.0) = 58362.8 \text{ Kcal.}$$

b) Dependencia de la temperatura.

$$\Delta \bar{C}_p = \sum (\eta_i C_{pi})_p - \sum (\eta_i C_{pi})_R$$

de aquí:

$$\Delta \bar{C}_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

Para:

$$\begin{aligned}\Delta a &= \sum (\eta a)_p - \sum (\eta a)_R \\ &= (2.5228) (6.952) + (0.4587) (6.726) + (0.2867) (5.316) \\ &\quad - ((0.8695) (4.75) + (1.4171) (7.7)) = 7.1060\end{aligned}$$

Para:

$$\Delta b_T = \sum (\eta b)_p T - \sum (\eta b)_R T$$

de aquí:

$$\begin{aligned}\Delta b \times 10^{-2} &= (2.5228) (-0.04576) + (0.4587) (0.04001) + (0.2867) (1.4285) \\ &\quad - ((0.8695) (1.2) + (1.4171) (0.459)) = - 1.3813\end{aligned}$$

Para:

$$\Delta c_T^2 = \sum (\eta c)_p T^2 - \sum (\eta c)_R T^2$$

de aquí:

$$\begin{aligned}\Delta c \times 10^{-5} &= (2.5228) (0.09563) + (0.4587) (0.1283) + (0.2867) (-0.8962) \\ &\quad - ((0.8695) (0.303) + (1.4171) (0.2521)) = - 0.5775\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\Delta \bar{C}_p = 7.106 - 1.3813 \times 10^{-2} T - 0.5775 \times 10^{-5} T^2$$

Integrando entre $T_R = 25^\circ\text{C}$ y $T = 826^\circ\text{C}$

$$\int_{T_R}^T \Delta C_p dT = 7.1060 \int_{298}^{1099} dt - 1.3813 \times 10^{-2} \int_{298}^{1099} T dT - 0.5775 \times 10^{-5} \int_{298}^{1099} T^2 dT$$

Desarrollando y sustituyendo:

$$\int_{T_R}^T \Delta C_p dT = 7.1060 (1099 - 298) - \frac{1.3813 \times 10^{-2}}{2} (1099^2 - 298^2) - \frac{0.5775 \times 10^{-5}}{3} (1099^3 - 298^3)$$

$$= - 4540.69 \text{ Kcal}$$

c) El calor de reacción para el reformador es:

$$\Delta H_R \Big|_{1099^\circ\text{K}} = 58362.8 - 4540.7 = 53822.1 \text{ Kcal.}$$

Aquí se observa que la reacción que se lleva a cabo en el reformador es endotérmica.

5.2.2.- Calor a apagar en gases del reformador.

El calor de apagamiento para el equipo A - 08 es el que se calculó en el inciso "C" del punto "2" de la sección : 5.1.3 y es:

$$Q_{C-2} - Q_{C-5} = 20706 \text{ Kcal}$$

5.2.3.- Calor de reacción en el reactor convertidor.

Calor de reacción determinado por:

$$\Delta H_R = \Delta H_f \Big|_{298^\circ K} + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT$$

a) Calor de formación.

$$\Delta H_f \Big|_{298^\circ K} = \sum \eta_P \Delta H_{f_P} - \sum \eta_R \Delta H_{f_R}$$

1) Para los productos

$$\sum \eta_P \Delta H_{f_P} = \eta_{H_2} \Delta H_{f_{H_2}} + \eta_{CO_2} \Delta H_{f_{CO_2}}$$

$$\sum \eta_P \Delta H_{f_P} = (0.3742) (0) + (0.3742) (-94051.8)$$

$$\sum \eta_P \Delta H_{f_P} = - 35 194.1 \text{ Kcal}$$

ii) Para los reactivos:

$$\sum \eta_R \Delta H_{fR} - \eta_{CO} \Delta H_{fCO} + \eta_{H_2O} \Delta H_{fH_2O}$$

$$\sum \eta_R \Delta H_{fR} = (0.3742)(-26415.7) + (0.3742)(-57797.9)$$

$$\sum \eta_R \Delta H_{fR} = -31512.6 \text{ Kcal}$$

Por lo tanto:

$$\Delta H_f \Big|_{298^\circ K} = -35194.1 + 31512.6 = -3681.5 \text{ Kcal.}$$

b) Dependencia de la temperatura:

$$\Delta \bar{c}_p = \sum (\eta_i c_{pi})_p - \sum (\eta_i c_{pi})_R$$

De aquí:

$$\Delta \bar{c}_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

para:

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum (\eta a)_p - \sum (\eta a)_R \\ &= (0.3742)(6.952) + (0.3742)(5.316) \\ &\quad - ((0.3742)(6.726) + (0.3742)(7.7)) = -0.807 \end{aligned}$$

Para:

$$\Delta b_T = \sum (\eta b)_P T - \sum (\eta b)_R T$$

De aquí:

$$\begin{aligned} \Delta b \times 10^{-2} &= (0.3742) (-0.04576) + (0.3742) (1.4285) \\ &- ((0.3742)(0.04001) + (0.3742) (0.459)) = 0.330 \end{aligned}$$

Para:

$$\begin{aligned} \Delta c_T^2 &= \sum (\eta c)_P T^2 - \sum (\eta c)_R T^2 \\ &= (0.3742) (0.09563) + (0.3742) (-0.8962) - ((0.3742) (0.1283) + (0.3742) (0.2521)) = -0.441 \end{aligned}$$

Por lo tanto;

$$\Delta \bar{c}_P = -0.807 + 0.330 \times 10^{-2} T - 0.441 \times 10^{-5} T^2$$

Integrando entre $T_R = 25^\circ\text{C}$ y $T = 422^\circ\text{C}$

$$\int_{T_R}^T \Delta \bar{c}_P dT = -0.807 \int_{298}^{695} dT + 0.330 \times 10^{-2} \int_{298}^{695} T dT - 0.441 \times 10^{-5} \int_{298}^{695} T^2 dT$$

Desarrollando y sustituyendo:

$$\int_{T_R}^T \bar{C}_p dT = -0.807 (695 - 298) + \frac{0.330 \times 10^{-2}}{2} (695^2 - 298^2) - \frac{0.441 \times 10^{-3}}{3} (695^3 - 298^3)$$

$$= -124.49 \text{ Kcal}$$

c) El calor de reacción para el convertidor es:

$$\Delta H_R \Big|_{695^\circ\text{K}} = -3681.5 - 124.5 = -3806 \text{ Kcal}$$

Aquí se ve que la reacción que se lleva a cabo en el convertidor es exotérmica.

5.2.4.- Calor necesario para la producción deseada

Utilizando la relación estequiométrica obtenida en el punto 2 de la sección 5.1.3 tenemos:

1.- Calor en el reformador:

$$\Delta H_R \Big|_{1099^\circ\text{K}} \times \text{R.E.} = 53822.1 \times 13.461 = 724499.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{Hr}}$$

2.- Calor en el apagador:

$$Q_C - 5 \times \text{R.E.} = 20706 \times 13.461 = 278723.4 \frac{\text{Kcal}}{\text{Hr}}$$

3.- Calor en el convertidor:

$$\Delta H_R \Big|_{695^\circ\text{K}} \times \text{R.E.} = -3806 \times 13.461 = -51232.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Hr}}$$

Ref. 1, 3, 12, 19, 20, 22, 25, 26, 27.

C A P I T U L O VI

6.0 .- Diseño del equipo principal.-

Dentro de las plantas químicas siempre hay equipos principales que proveen las transformaciones necesarias para la producción de un producto como es el caso de las plantas de producción de hidrógeno a gran escala. En las plantas de producción de hidrógeno por reformación catalítica de gas natural y vapor, el equipo principal lo constituye el reactor de reformación catalítica del tipo multitubular de flujo continuo, el cual realiza la reacción del gas natural con el vapor de agua para producir el hidrógeno.

Los equipos que efectúan las transformaciones químicas son llamados normalmente reactores y los hay de muy variados tipos y formas dependiendo de la reacción o reacciones que se vayan a llevar a efecto para producir uno o varios productos.

En la mayoría de los casos los reactores tienen tres funciones principales:

- 1.- Provee tiempo de residencia para que la reacción pueda ser llevada a cabo.
- 2.- Transfiere calor hacia el sistema o del sistema hacia sus alrededores.
- 3.- Agita o mezcla las fases de los reactivos a reaccionar.

Los reactores pueden además ser catalíticos o no. Un reactor catalítico es aquel que utiliza un material específico para aumentar o reducir la velocidad de un cambio químico.

Los reactores se diseñan tomando en consideración algunos factores que se escogen dependiendo de la naturaleza de la reacción a efectuarse y de las necesidades del proceso.

A continuación se enumeran algunos factores que se toman en consideración para el diseño de un reactor.

- a) Tipo de fases involucradas
- b) Temperatura de operación
- c) Presión de operación
- d) Tiempo de residencia o espacio-velocidad
- e) Corrosividad
- f) Transferencia de calor para el control de la temperatura.
- g) Agitación para homogeneizar las fases involucradas o para el control de la temperatura.
- h) Tipo de operación, ya sea continua o a batches.
- i) Producción requerida.

En el diseño de un reactor la economía de la construcción está ligada al tipo de reactor a construirse y esta se afecta también por las presiones y las temperaturas involucradas en la operación.

Para la reacción de reformación catalítica el tipo multitubular es el reactor más adecuado y la presión media y la alta temperatura de operación para transferencia de calor para la reacción endotérmica son factores esenciales que se involucran en el diseño.

6.1.- Diseño del reactor de reformación:

En la alimentación del reactor tenemos:

	F_E - Kg mol/Hr	P_E - Kg/cm ²	T_E - °C
CH ₄	13.461	17.9	376
H ₂ O	41.729	19.8	399
Total	55.190		

Por medio de la ecuación de los gases:

$$PV = nRT \text{ donde } V = \frac{nRT}{P}$$

Utilizando el valor de $R = 0.082 \frac{\text{lt-atm}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}$ Tenemos:

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{(13.461) (1000) (0.082) (649)}{(17.3)} = 41408.5 \text{ lt/Hr}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(41.729) (1000) (0.082) (672)}{(19.1)} = 120389.2 \text{ lt/Hr}$$

$$V_{\text{Total}} = 41408.5 + 120389.2 = 161797.7 \text{ lt/Hr}$$

Con la ecuación del tiempo de residencia y la relación de este al valor del espacio - velocidad.

$$\Theta_R = \frac{1}{SV} = \frac{C_{A_0} V_R}{F_{A_0}}$$

En donde:

Θ_R = Tiempo de residencia (Seg)

SV = Espacio - Velocidad (hr⁻¹)

V_R = Volumen del reactor (5 catalizador) (lt)

C_{A_0} = Concentración del reactivo (moles/lt)
limitante

F_{A_0} = Alimentación al reactor, (moles/hr)
moles del reactivo limitante que entran por unidad de tiempo.

Calculamos el volumen total que tendrá el reactor (o catalizador),

V_R

Con recomendaciones para el catalizador de níquel el cual es utilizado para la reacción de reformación, los valores de espacio - velocidad para los reactivos están entre 200 hr^{-1} y 300 hr^{-1} , tomando el valor mas bajo tenemos:

$$C_{A_0} = \frac{13.461 \text{ Kg mol/hr}}{161797.7 \text{ lt/hr}} = 8.32 \times 10^{-5} \text{ Kg mol/lt}$$

$$F_{A_0} = 13.461 \text{ Kg mol/hr}$$

$$SV = 200 \text{ hr}^{-1}$$

Por tanto:

$$V_R = \frac{F_{A_0}}{(SV) (C_{A_0})}$$

$$V_R = \frac{13.461}{(200) (8.32 \times 10^{-5})} = 808.9 \text{ lt}$$

Las recomendaciones de velocidad de gases a través de camas empacadas con catalizadores en reactores tubulares están entre 1.0 ft/seg y 1.5 ft/seg , esto proporciona un tiempo de residencia bueno para que las reacciones se lleven a cabo, además de que la caída de presión no se eleva mucho y la transferencia de masa hacia y del catalizador se efectúa oportunamente.

$$V_{\text{Min}} = 1.0 \text{ ft/seg} = 30.48 \text{ cm/seg.}$$

$$V_{\text{Max}} = 1.5 \text{ ft/seg} = 45.72 \text{ cm/seg.}$$

Para reactores tubulares para reformación catalítica de gas natural y vapor de agua se recomienda el uso de tubos para reformación entre 2 pulgadas y 6 pulgadas de diámetro interno dependiendo de la producción a obtener de hidrógeno.

<u>Diámetro</u>	<u>Area</u>
2 in	0.00202 M ²
4 in	0.00810 M ²
6 in	0.01824 M ²

En nuestro caso y con el uso de la ecuación

$$SV = \frac{Gv}{(L_{CAT})(A_R)}$$

En donde:

SV = Espacio - Velocidad (hr⁻¹)

Gv = Gasto volumétrico (M³/hr)

L_{CAT} = Longitud del reactor o (M)
tubo lleno con catalizador

A_R = Area del reactor o (M²)
área transversal del tubo

La cual relaciona las dimensiones del reactor al tiempo de residencia y a la carga al reactor, obtenemos la longitud de reactor (o carga de catalizador) de acuerdo a:

$$L_{CAT} = \frac{Gv}{(SV)(A_R)}$$

Aplicando la ecuación en cada diámetro de tubería tenemos:

<u>D</u>	<u>A_R</u>	<u>Gv</u>	<u>SV</u>	<u>L_{CAT}</u>
<u>in</u>	<u>M²</u>	<u>M³/hr</u>	<u>hr⁻¹</u>	<u>M</u>
2	0.00202	161.7977	200	400.48
4	0.00810	161.7977	200	99.87
6	0.01824	161.7977	200	44.35

Los tubos para reformación catalítica hechos en México son de una longitud de 8 metros y considerando que se utilizarían 0.25 metros en cada extremo para fijar los soportes del catalizador, la longitud real del tubo sería de 7.5 metros, con esto calculamos el número de tubos requeridos en cada caso:

$$N_T = \frac{L_{CAT}}{L_{RT}}$$

D in	L_{Cat} M	L_{RT} M	N_T	N_{RT}
2	400.48	7.5	53.39	54
4	99.87	7.5	13.31	14
6	44.35	7.5	5.91	6

Con el número real de tubos calculamos el flujo de gas por cada tubo y la velocidad del gas para ver cual está dentro de la velocidad recomendada.

D in	N_{RT}	G_{VT} M ³ /hr.	A_R M ²	v Cm/seg
2	54	2.996	0.00202	41.2
4	14	11.556	0.00810	39.6
6	6	26.966	0.01824	41.0

Vemos que cualquiera de los diámetros de tubo para reformación maneja el flujo dentro de las velocidades recomendadas; para asegurar cual de los diámetros de tubo será el que se vaya a usar, checamos el volumen del reactor en cada caso:

D in	A_R M ³	L^3_{CAT} M	V_R lt	
2	0.00202	405	818.1	
4	0.00810	105	850.5	98
6	0.01824	45	820.8	

Donde:

$$L_{CAT}^t = N_{RT} \times L_{RT}$$

Aquí observamos que los diámetros de 2 pulgadas y de 6 pulgadas son los mas cercanos al volumen del reactor calculado anteriormente, pero el costo de los 54 tubos y su instalación, soportería, mantenimiento y operación sería mayor que el costo de los 6 tubos.

De todo lo anterior deducimos que un horno reformador con 6 tubos de 6 pulgadas de diámetro con un volumen de reactor de $V_R = 820.8$ lt y operando con un espacio - velocidad de $SV = 200 \text{ hr}^{-1}$ y a una velocidad de gases de $\mathcal{V} = 41.0 \text{ cm/seg} = 1.34 \text{ ft/seg}$ es el equipo mas adecuado para la producción de hidrógeno especificada en el balance de materiales.

Ref. 1,3,6,12,17,20,21,22,25,26.

C A P I T U L O VII

7.0.- Consideraciones Económicas:

Esta parte del trabajo toma en consideración la evaluación del costo de un proyecto de inversión para la instalación de una "planta productora de hidrógeno por medio de reformación catalítica de gas natural y vapor" que producirá 500 NCMH del gas.

Se considera además que existe la infraestructura necesaria de soporte como: Terreno, servicios, operación y dirección y que el gas que se producirá se consumirá en el mismo lugar.

7.1.- Costo del proyecto de inversión.

Se considerará el costo de equipos, tuberías, instrumentos, estructuras, instalaciones eléctricas, mecánicas y civiles como un paquete a límites de batería.

7.1.1.- Costo de equipos.

El número de equipos se considera de acuerdo al diagrama de flujo localizado en el capítulo IV de este trabajo y el costo se considera como un estimado a \pm 30% del costo real de los mismos.*

Descripción y Costo de Equipos

<u>Nomeclatura</u>	<u>Descripción</u>	<u>Costo M\$</u>
F - 01	Filtro para gas natural elemento de 316 SS caja de 6" ϕ en acero al carbon para presión de operación de 5.0 Kg/cm ²	3079.1

<u>Nomeclatura</u>	<u>Descripción</u>	<u>Costo M\$</u>
C - 02/03	Compresores para gas natural operando por pistón, para 250 Kg/Hr a 19 Kg/cm ² de presión de operación.	21751.4
H - 04	Enfriador de gas natural de doble tubo, en acero al carbón para presión de operación de 20Kg/cm ²	2723.2
D - 05/06	Reactores endulzadores de 24"Ø en acero al carbón para presión de operación de 18 Kg/cm ² y temperatura de operación de 376 °C.	18351.4
R - 07	Horno reactor reformador vertical de acero al carbón para temperatura de operación de 1200°C, recubierto interno con tabique refractario, con quemador inferior para gas natural e hidrógeno agotado y soportería y seis tubos de aleación especial para la temperatura indicada y presión de operación de 18 Kg/cm ² con dos calderas de tubos H - 21 y H - 22 y distribuidor de calor a las mismas y con chimenea para los gases de salida del horno.	103832.2
A - 08	Recipiente para apagamiento de los gases del reformador de 14"Ø en aleación especial de acero para presión de operación de 16 Kg/cm ² y temperatura de operación de 830°C.	4164.7

<u>Nomenclatura</u>	<u>Descripción</u>	<u>Costo.M\$</u>
R - 09	Reactor de conversión de acero al carbón de 24" ϕ para presión de operación de 16 Kg/cm ² y temperatura de operación de 425°C	8875.7
H - 10	Enfriador de gases del convertidor, de doble tubo de acero inoxidable para presión de operación de 16 Kg/cm ² .	5019.7
H - 11	Enfriador de gases del convertidor, de doble tubo de acero inoxidable para presión de operación de 30 Kg/cm ² .	5364.1
H - 12	Condensador de vapor de agua de coraza y tubos aleteados de acero inoxidable para presión de operación de 16 Kg/cm ²	6231.7
A - 13	Separador de condensado y gases provenientes del condensador de 18" ϕ de acero inoxidable para presión de operación de 15 Kg/cm ² .	6073.0
D -14/15/16	Torres de depuración del producto de 24" ϕ en acero al carbón para presión de operación de 15 Kg/cm ² y temperatura de 40°C.	22977.1
A - 17	Deaerador de agua de alimentación al tanque de calderas de acero al carbón de 24" ϕ para presión de operación de 0.5 Kg/cm ² y temperatura de operación de 110°C	3305.2

<u>Nomenclatura</u>	<u>Descripción</u>	<u>Costo MS</u>
B - 18/19	Bombas de alimentación de agua al tanque de calderas para 1200 Kg/Hr y presión de operación de 35 Kg/cm ² , con inductor por manejo a alta temperatura de 110°C de acero inoxidable.	14851.4
A - 20	Tanque de calderas de 30" ϕ en acero al carbón para presión de operación de 21 Kg/cm ² y temperatura de operación de 220°C.	8675.7
A - 23	Tanque receptor de gases agotados de los depuradores, de 40" ϕ en acero al carbón para presión de operación de 2 Kg/cm ² .	7975.7
B - 24/25	Bombas de alimentación de agua al recipiente de apagamiento para 320 Kg/Hr y presión de operación de 1.5 Kg/cm ² de acero inoxidable.	8599.4
Total Equipos		251850.7

7.1.2.- Estimación del costo del proyecto:

La estimación del costo del proyecto se efectuará de tres formas, en todas utilizando el costo de equipos obtenido anteriormente.

La primera estimación es una estimación gruesa que estará en un valor A \pm 40% del costo total del proyecto y se obtiene utilizando el método de LANG, el cual utiliza los siguientes factores:

	<u>Factor</u>
A) Para planta de proceso de sólidos	3.10
b) Para planta de proceso de sólidos-fluidos	3.63
c) Para planta de proceso de fluidos	4.74.

Estos factores han sido obtenidos con el estudio sistemático de muchos proyectos de inversión y recopilados y analizados estadísticamente, el valor del costo del proyecto se obtiene con:

Costo de Inversión = Factor x Costo total del equipo

Para nuestro caso tendremos:

factor = 4.07 (ajustado por suponer que existen los servicios y el lugar)

Costo del equipo = 251850.7

$4.07 \times 251850.7 = 1025032.3 \text{ M\$}$

La segunda estimación se efectúa por el método de CHILTON el cual basa su estimación también en factores, pero subdividiendo la factorización en diferentes patrones obtenidos por medios estadísticos, para los diferentes costos directos y costos indirectos del costo total de inversión en un proyecto.

Además el método de CHILTON da un acercamiento más racional al costo real del proyecto dependiendo de la información con que se cuente, pues toma en cuenta la cantidad y la calidad de la información.

El método de CHILTON divide los costos directos en:

- 1.- Costo del equipo estimado
- 2.- Costo del equipo instalado
- 3.- Tubería de proceso
- 4.- Instrumentación
- 5.- Edificios y estructuras
- 6.- Auxiliares (Instalaciones en áreas de servicios)
- 7.- Líneas exteriores (Interconexiones en áreas de servicios)

y divide los costos indirectos en:

- 9.- Ingeniería de detalle y construcción
- 10.- Contingencias
- 11.- Factor de tamaño

Además en cada uno de los diferentes aspectos de costo directo y costo indirecto, relaciona a estos, los factores de tamaño, longitud, complejidad, tipo y magnitud dando factores específicos que en cada caso pueden ser seleccionados de acuerdo a la complejidad del proceso en proyecto.

Para nuestro caso el método de CHILTON observamos primeramente la información que está a nuestra disposición que es:

- 1) Base general del diseño
- 2) Diagrama de flujo
- 3) Balance de materiales
- 4) Balance de calor y energía
- 5) Lista de equipo
- 6) Se requiere alta instrumentación

Con esta información y el costo de los equipos, se obtendrá un costo real del proyecto el cual tendrá una variación de $\pm 30\%$; el desarrollo por el método de CHILTON para nuestro caso es el siguiente:

1.-	<u>Costo del equipo estimado</u>		251850.7
	<u>Factor</u>		
	1.15		
2.-	<u>Costo del equipo instalado</u>		289628.3
3.-	<u>Tubería de proceso</u>	Utilizando 30%	
	<u>Planta tipo</u>	<u>% de 2</u>	
	Fluido	30 - 60	86888.4
4.-	<u>Instrumentación</u>	Utilizando 15%	
	Cantidad de controles		
	<u>automáticos</u>	<u>% de 2</u>	
	extensa	10 - 15	43444.2
5.-	<u>Edificios y Estructuras</u>		
	<u>Planta tipo</u>	<u>% de 2</u>	Utilizando 20%
	exterior	5 - 20	57925.6
6.-	<u>Auxiliares (inst. areas de servicios)</u>		
	<u>Magnitud</u>	<u>% de 2</u>	Utilizando 5%
	adiciones	0 - 5	14481.4
	menores		
7.-	<u>Líneas exteriores (Interc. areas de servicios)</u>		
	<u>Longitud promedio</u>	<u>% de 2</u>	Utilizando 5%
	Corta	0 - 5	14481.4
8.-	<u>Suma de los conceptos 2,3,4,5,6 y 7</u>		506849.3
9.-	<u>Ingeniería y Construcción</u>		
	<u>Complejidad</u>	<u>% de 8</u>	Utilizando 45%
	Difícil	35-50	228082.2

10.-	<u>Contingencias</u>		
	<u>Proceso tipo</u>	<u>% de 8</u>	Utilizando 10%
	Firme	10-20	50684.9
11.-	<u>Factor de tamaño</u>		
	<u>Tamaño</u>	<u>% de 8</u>	Utilizando 8%
	pequeño	5-15	40547.9
12.-	<u>Suma de los conceptos 8,9,10 y 11</u>		826164.3
	<u>Base de los datos</u>	<u>Multiplicar concepto</u>	
	<u>de costo de equipo</u>	<u>12 por</u>	
	corriente	1.0	
13.-	<u>Costo total de la planta</u>		826164.3

La tercera estimación se efectúa con índices proporcionados por el grupo IMESA (Ingenieros Mexicanos Especializados S.A.) los cuales proporcionaron la información adecuada para un proyecto de este tipo basada en su experiencia al realizar proyectos en nuestro país.

Los índices para un estimado de costo en el grupo IMESA son obtenidos a partir de:

- 1'- Información para el estimado
 - a) Recepción de Ingeniería básica
Revisión en cada disciplina de la ingeniería básica.
 - b) Elaboración de hojas de datos de equipo e instrumentos, arreglos de equipo y tuberías preliminares.
 - c) Obtención de cotizaciones de equipos e instrumentos en base a hojas de datos.
 - d) Determinación de volúmenes de obra civil, mecánica y eléctrica preliminares con arreglos de equipo y tuberías.

e) Análisis de precios considerando costos de materiales y de mano de obra para combinarse con volúmenes de obra del inciso (d) y obtener los costos de las disciplinas civil, mecánica y eléctrica.

e) Obtención del estimado de costo del proyecto teniendo la información siguiente:

Costo total de equipo e instrumentos

Cálculo de H - H requeridos

Volúmenes de obra.

2.- Cada inciso del estimado es en base a:

- 1) Costo de equipo.- De acuerdo a hojas de especificación y cotización del fabricante.
- 2) Costo de equipo instalado.- Incluye fletes, maniobras de carga y descarga de equipos, montaje, alineación, nivelación, interconexión eléctrica, mecánica y neumática, pruebas de presión, pruebas en vacío y supervisión de arranque.
- 3) Tubería de proceso.- Incluye suministro e instalación de tubería del material requerido, incluye válvulas, conexiones, empaques, tornillería, soportería, pintura y aislamiento térmico.
- 4) Instrumentación.- Incluye suministro de instalación de instrumentos locales y en panel de control, tubing, conexiones rápidas, interconexión neumática, interconexión eléctrica y materiales misceláneos, pruebas neumáticas, pruebas de continuidad eléctrica y supervisión de arranque.
- 5) Edificios y Estructuras.- Incluye terracerías, cimentaciones, estructura metálica demolición y materiales misceláneos.
- 6.) Auxiliare (Instalaciones en áreas de servicios).- Incluyen suministro e instalación de materiales eléctricos para caso (1) y (4)
- 7) Líneas exteriores (Interconexiones en áreas de servicios).- Incluye suministro e instalación de materiales de interconexión de equipos a los servicios existentes (vapor, agua, aire, eléctrico, etc.)

- 8) Ingeniería de detalle y construcción-servicios de suministro de ing. de detalle, procuración y dirección de construcción.
- 9 y 10) Contingencias y factor de tamaño.- Desviaciones a especificaciones de equipo e imprevistos del proyecto.
- 11) Costo pronosticado con \pm 30%.

Los índices que el grupo IMESA utiliza en un proyecto de este tipo son los siguientes:

	<u>Índice</u>
2) Costo de equipo instalado	+ 15%
3) Tubería de proceso	26%
4) Instrumentación	15%
5) Edificios y estructuras	17%
6) Auxiliares	19%
7) Líneas exteriores	5%
9) Ing. y construcción	35%
10) Contingencias	12%
11) Factor de tamaño	0%

Tabulando los tres casos y comparando en valor para nuestro caso tenemos:

Tabla 7.1

Estimado de Costo

INCISO	METODO DE LANG		METODO DE CHILTON		GRUPO IMESA	
	Indice	M \$	Indice	M \$	Indice	M \$
1) Costo de equipo	-	251850.7	-	251850.7	-	251850.7
2) Costo de equipo instalado	-	-	+ 15%	289628.3	+ 15%	289628.3
3) Tubería de proceso	-	-	30%	86888.4	26%	75303.3
4) Instrumentación	-	-	15%	43444.2	15%	43444.2
5) Edificios y estructuras	-	-	20%	57925.6	17%	49236.8
6) Auxiliares	-	-	5%	14481.4	19%	55029.3
7) Líneas exteriores	-	-	5%	14481.4	5%	14481.4
8) Suma 2, 3, 4, 5, 6 y 7	-	-	-	506849.3	-	527123.3
9) Ingeniería y construcción	-	-	45%	228082.2	35%	184493.1
10) Contringencias	-	-	10%	50684.9	12%	63254.7
11) Factor tamaño	-	-	8%	40547.9	0%	0.0
12) Suma 8, 9, 10 y 11	-	-	-	826164.3	-	774871.1
13) Costo total	4.07	1025032.3	3.28	826164.3	3.07	774871.1

- Observaciones: 1) Índice ajustado en método de Lang se aplica sobre el valor del inciso 1
- 2) Índices en método de CHILTON y grupo IMESA de incisos 3,4,5,6 y 7, son aplicados sobre el valor del inciso 2.
- 3) Índices en método de CHILTON y grupo IMESA de incisos 9,10 y 11, son aplicados sobre el valor del inciso 8.

De la tabla 3.1 del capítulo III, tomamos el costo de inversión para una planta de 560 NCMH:

Capacidad = 560 NCMH
 C = Costo = 907 MM\$

Con la ecuación de escalamiento que utiliza un factor exponencial y se aplica a la relación de capacidades de plantas de acuerdo a la ecuación:

$$C_n = C (R)^x$$

En donde:

- C_n = Nuevo costo de inversión
- C = Costo de inversión de una planta construida
- R = Relación de capacidades de la planta nueva a la planta construida.
- x = Factor exponencial que ha sido obtenido del estudio de muchas plantas construidas y que varía de acuerdo a cada proceso

Para nuestro caso en que se estima una planta de 500 NCMH y con un factor exponencial de $x = 0.87$ tenemos:

$$C_n = 907 \left(\frac{500}{560} \right)^{0.87} = 821.8$$

Este valor comparado con el valor obtenido por el método de CHILTON es bastante cerrado con una diferencia de solamente 4.3 MM\$ que equivale a 0.5% del total obtenido por el método de CHILTON y a una diferencia de 5.7 % con respecto a los índices del Grupo IMESA, tomando en consideración que el costo de 907 MM\$ fue obtenido para plantas en los Estados Unidos, en donde, la mano de obra y los materiales son mas caros.

Ref. 2,10,11,13,20,21.

C A P I T U L O V I I I

8.0 .- Conclusiones:

El objetivo buscado al comienzo de este trabajo se satisface al dejar asentado un procedimiento completo cuando se busca producir algún producto químico. Se efectúa inicialmente un conocimiento completo del producto en este caso particular el hidrógeno tanto en su historia, sus cualidades físicas, sus cualidades químicas y sus usos.

Se adentra uno en los métodos mas modernos de producción industrial y se efectúa un análisis del costo tanto de inversión como de fabricación del producto en varios de los métodos de producción. Se obtiene el conocimiento íntimo de uno de estos métodos de producción, conociendo inclusive las condiciones de operación y los materiales catalíticos por medio de los cuales se produce el hidrógeno.

Se desarrolla un método para obtener balances sencillos de materiales con el cual se determinan las condiciones de operación del equipo principal de este tipo de plantas (reformador catalítico de vapor y gas natural) y se efectúa el cálculo numérico del balance de materiales y del balance de energía en los equipos principales.

Se efectúa el cálculo numérico para determinar el tamaño del equipo principal (reactor reformador) y se desarrolla una comparación de métodos utilizados normalmente al desarrollar un proyecto de inversión, observando la diferencia que puede existir entre ellos.

Con la metodología usada en este trabajo, en México se pueden construir plantas que posean tecnología Nacional y que siendo evaluadas detenidamente podrían cristalizarse en plantas en producción.

Espero que este trabajo sirva de guía a quienes desean que nuestro país crezca industrialmente y que sea de ayuda a los forjadores del futuro de México.

9.0 Bibliografia

- 1.- Aker, W.W and Camp, D.P
Kinetics of Methane - Steam Reaction
AICHE
1955, Vol. 1 Pg. 471 - 475
- 2.- Basset, L.C. and Natarajan, R.S.
Hydrogen - Buy it or Make it?
Chemical Engineering Process
March 1980, Pg. 93 - 97
- 3.- Brötz, Walter
Fundamental of Chemical Reaction Engineering (0654)
Addison - Wesley Publishing Company Inc.
International Division
1965
- 4.- Calgon
Activated Carbon Division
Type BPL
Granular Carbon
- 5.- Catalyst and Chemicals Inc.
High Temperature Carbon Monoxide
Conversion Catalyst C - 12
- 6.- Catalyst and Chemicals Inc.
Steam Hydrocarbon Reforming Catalyst C - 11
- 7.- Catalyst and Chemicals Inc.
Zinc Oxide for Desulfurization of Hydrocarbon and Synthesis gas
Streams C - 7 - 2

- 8.- Chemical Bond Approach Project
Chemical Systems
W.D. Mc Graw Hill Book Company
1964
- 9.- Davison Chemical
Davison 5 A
Molecular Sieves
- 10.- Groggins, P.H.
Unit Processes in Organic Synthesis
Fifth Edition I.S.E.
Mc Graw Hill Book Company Inc.
1968
- 11.- Gould, G.D. and Peterson, N.J.
Want to Know the Cost of
Making Hydrogen ?
Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner
September 1961, Vol. 40 N.9 Pg. 163 - 166
- 12.- Himmelblau, D.M
Principios y Cálculos Básicos de
la Ingeniería Química.
Cía. Editorial Continental S.A.
Mayo 1966
- 13.- James, R.L.
Hydrogen - Its Market and Uses
Petroleum Refiner
June 1955, Vol. 34 N. 6
- 14.- Kaiser Chemicals
Activated Aluminas
A - 201

- 15.- Katalco
CO Conversion Catalyst
15 - 4
- 16.- Katalco
Desulfurization Catalyst
32 - 4
- 17.- Katalco
Primary Reforming Catalyst
22 - 6 , 22 - 6 HA and 23 - 1
- 18.- Maron, S.H. and Prutton C.F.
Principles of Physical Chemistry
Fourth Edition
Collier Mac Millan Student Edition
1966
- 19.- Morse, P.L.
Quicker Methane Reforming Design
(Mass Balance)
Hydrocarbon Processing
January 1973, Pg. 113 - 116
- 20.- Perry, W.H.
Chemical Engineers Handbook
Fifth Edition
Mc Graw Hill Company
1973
- 21.- Peters, M.S. and Timmerhaus, K.D.
Plant Design and Economics for Chemical Engineers
Second Edition I.S.E.
Mc Graw Hill Company
1968

- 22.- Sears, F.W.
Introducción a la Termodinámica,
Teoría Cinética de los Gases y Mecánica Estadística
Editorial Reverté S.A.
1959
- 23.- Sienko, M. J. and Plane, R.A.
Chemistry
Second Edition I.S.E.
Mc Graw Hill Book Company
1965
- 24.- Smith and Kendal, J.
Química General
Editora Nacional , S. de R. L.
1960
- 25.- Smith, J. M.
Chemical Engineering Kinetics.
Third Edition
Mc Graw Hill Book Company
1981
- 26.- Walas, S.M.
Reaction Kinetics for Chemical Engineers
I.S.E.
Mc Graw Hill Company
1959
- 27.- Wellman, P. and Katell, S.
How P and T Affect
Steam - Methane Reforming
Hydrocarbon Processing
June 1963, Vol. 42 N. 6