

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**METIL MERCAPTANO**

**ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA PARA SU  
FABRICACION**



**Guillermo Carbajal Torres**

**INGENIERIA QUIMICA**

**1 9 7 7**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

LAB. Tesis 1977  
ABR. M - 75  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC. \_\_\_\_\_  
S. \_\_\_\_\_



PRESIDENTE: PROF. ADALBERTO TIRADO ARROYAVE

VOCAL: PROF. EDUARDO ROJO Y DE REGIL

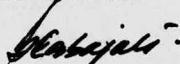
SECRETARIO: PROF. JORGE MARTINEZ MONTES

1er. SUPLENTE: PROF. FRANCISCO BARNES DE CASTRO

2do. SUPLENTE: PROF. MARIO RAMIREZ Y OTERO

Sitio donde se desarrolló el tema: diversas bibliotecas.

Sustentante



Guillermo Carbajal Torres

Asesor del Tema



C. Prof. I.Q. Jorge Martínez Montes

A MIS PADRES

SR. GUILLERMO CARBAJAL E.

y

SRA. MARIA P. DE CARBAJAL

CON EL MAYOR CARIÑO Y  
AGRADECIMIENTO.

A MI ESPOSA NELLY Y A MIS HIJOS GUILLERMO  
Y MARIA ELENA.

EXPRESO A MI FAMILIA Y A MIS AMIGOS MI  
AFECTO Y PROFUNDA GRATITUD POR SU APOYO  
DURANTE MIS ESTUDIOS.

AGRADEZCO SINCERAMENTE SU COLABORACION  
PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO AL  
SR. ING. JORGE MARTINEZ MONTES, ASESOR  
DEL TEMA, A LOS PROFESORES Y AL PERSONAL  
DE LA FACULTAD DE QUIMICA.

## INDICE

	Pag.
I ANTECEDENTES.	1
II ESTIMACION DE LA DEMANDA DE METIL Y ALQUIL MERCAPTANOS	5
Base para la capacidad de diseño.	12
III SELECCION DEL PROCESO.	15
Reacciones para la obtención de metil mercaptano.	15
Síntesis de mercaptanos a partir de alcoholes.	22
Datos termodinámicos.	25
Catalizador.	31
Obtención de etil, propil y butil mercaptanos.	37
Condiciones de operación.	38
Diagrama de flujo.	39
Eliminación de compuestos de azufre de los residuos.	42
Características de los productos y los reactivos.	43
Precauciones para el manejo de ácido sulfhídrico.	48
Balance de materiales.	50
Estimación del equipo requerido.	55
IV EVALUACION ECONOMICA.	88
Costo del equipo.	89
Costo de producción.	91
Inversión total.	93
Estimaciones de la rentabilidad del proyecto.	95
V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	99
VI BIBLIOGRAFIA.	102

## I. ANTECEDENTES.

Esta tesis trata de ciertos aspectos económicos y técnicos relacionados con la fabricación de metil mercaptano.

La finalidad es conocer el proceso industrial para su obtención así como obtener una estimación de los costos y el beneficio económico derivado de su fabricación.

Prácticamente la totalidad del metil mercaptano producido se utilizaría para la producción de metionina.

La metionina, uno de los aminoácidos esenciales se fabrica en México con metil mercaptano importado. La planta de metionina inició sus operaciones en 1975 y su producción se emplea en la elaboración de alimentos balanceados para aves y ganado porcino. Con la incorporación de metionina se logra un crecimiento más rápido.

En los alimentos es posible encontrar comúnmente 18 aminoácidos útiles para el organismo humano ó animal. 10 de ellos pueden ser fabricados por el organismo a partir de carbohidratos, grasas o proteínas, los ocho restantes deben ser ingeridos con los alimentos. Estos ocho són: valina, lisina, treonina, leucina, isoleucina, triptofán, fenilalanina y metionina. Son conocidos como aminoácidos esenciales debido a que es necesario ingerirlos preparados en los alimentos.

Es conocido que en los países poco desarrollados hay un consumo relativamente menor de alimentos ricos en proteínas como leche, huevos y carne. En cambio el consumo de vegetales es relativamente alto. Los alimentos vegetales contienen en promedio una concentración muy baja de proteínas y especialmente son deficientes en proteínas formadas con aminoácidos esenciales.

El déficit de proteínas de calidad nutritiva alta es principalmente crítico para los niños. Durante la etapa de crecimiento se requieren mayor cantidad de aminoácidos esenciales para la formación de tejidos. Los aminoácidos están considerados como el alfabeto necesario para la formación de proteínas.

La deficiencia mundial de alimentos está creando una demanda mayor de lisina, metionina y otros aminoácidos esenciales, para complementar y mejorar las proteínas de los aceites de semillas, los cereales y otros alimentos vegetales que constituyen una parte importante de la dieta de la gente en los países en desarrollo.

Se prevé que paralelamente al desarrollo de otras fuentes no convencionales de alimentos como algas, bacterias, hongos y levaduras, se incrementará el uso de aminoácidos para mejorar la calidad nutritiva de las fuentes tradicionales de alimentos.

Se está experimentando tanto con derivados de la metionina como con compuestos que hagan atractivos los

alimentos enriquecidos con metionina. Es decir, hay tendencia a incrementar el uso directo de este compuesto agregándolo a alimentos vegetales para consumo humano. En la actualidad se emplea exclusivamente en la avicultura y la ganadería.

En la mayor parte de los países industriales existen fábricas de lisina y de metionina. De estos dos la metionina se produce en cantidad mayor y a un precio más bajo. La lisina se obtiene por medio de un proceso de fermentación y la metionina es sintetizada químicamente a partir de metil mercaptano, acroleína, ácido cianhídrico y amoníaco.(Ref: 1).

En este anteproyecto se estima el consumo futuro de metil mercaptano para la elaboración de metionina y por otra parte se considera también el consumo probable de metil mercaptano para otros usos como fabricación de pesticidas, plásticos y como odorante para gas natural.

Debido a que el método de obtención, el equipo y algunas de las materias primas empleadas para la fabricación de etil, propil y butil mercaptanos son muy similares a las usadas en la síntesis de metil mercaptano, se considera también la fabricación de estos compuestos usando el mismo equipo.

La tecnología para la obtención de los mercaptanos mencionados se conoce desde 1910 y desde entonces se ha avanzado notablemente en su optimización.

En el capítulo de selección del proceso se estudian los métodos de fabricación, dedicándole más atención al proceso de obtención de metil mercaptano a partir de metanol y ácido sulfhídrico. Este proceso, usando el catalizador adecuado, tiene la ventaja de producir una cantidad muy reducida de subproductos, 0.5 % mol de sulfuro de dimetilo y 0.4 % mol de eter dimetilico. Ambos tienen demanda como solventes y el sulfuro de dimetilo se emplea además como materia prima para la fabricación de sulfóxido de dimetilo, empleado también como solvente. No se dispone de datos suficientes para estimar la demanda de estos compuestos, pero en caso de ser demasiado baja, existe la posibilidad de recircularlos para obtener metil mercaptano con buen rendimiento.

En el capítulo de evaluación del proyecto se hace una estimación de la rentabilidad, con base en datos obtenidos a partir del costo estimado del equipo y del costo de producción.

## II. ESTIMACION DE LA DEMANDA.

El metil mercaptano producido se empleará para la -- elaboración de metionina, por lo cual, para estimar la demanda de mercaptano conviene partir del consumo de metionina.

La metionina se comenzó a producir en México en 1975, en la planta de Alimentos Balanceados Mexicanos, que cuenta con capacidad para 2,500 ton/año. Esta empresa consume, en 1977, 1,000 ton/año de metil mercaptano -- importado y planea aumentar la producción de metionina -- ampliando la planta existente, y construir una planta -- para la elaboración de metil mercaptano.

Para conocer el consumo de metionina en años anteriores, que servirá como base para la estimación, se buscaron los datos de importación, los cuales se presentan -- en la Tabla II-1, junto con las cantidades importadas -- de etil, propil y butil mercaptanos. La última columna -- de la tabla se refiere a material usado como reactivo -- en diversos procesos excluyendo la elaboración de metio -- nina.

Tabla II-1. Importación de metionina, metil, etil, propil y butil mercaptanos. Toneladas.

Año	Metionina	M e r c a p t a n o s			
		Metil	Etil	Propil	Butil
1965	100	2	0	0	13
1966	167	0	30	0	33
1967	144	46	32	3	60
1968	170	33	0	7	17
1969	406	0	0	5	39
1970	644	0	56	10	40
1971	804	0	1	5	88
1972	604	6	65	5	51
1973	1,375	14	76	35	34
1974	1,926	1	1	5	172
1975	1,453	115	1	5	19
1976	156	9	3	5	26

Fuente: (Ref 2, bibliografía).

Con el consumo de metionina se calculan las cantidades de metil mercaptano necesarias para su elaboración. En la reacción se requiere una mol de mercaptano por mol de metionina. Considerando un rendimiento de 97 %, se obtiene un factor de conversión de 0.3324, Kg de metil mercaptano por Kg de metionina.

Con el factor de conversión anterior se calcularon - las cantidades de metil mercaptano necesario para elabo- rar la metionina importada. Las cantidades resultantes- se presentan en la tabla II-2.

Como primera aproximación para conocer la tendencia- del consumo de metil mercaptano, se calcularon las me-- dias móviles de cada 3 años. Estos resultados se presen- tan también en la tabla II-2.

Los valores de la última columna de la tabla II-2 se obtuvieron considerando que la demanda crece siguiendo- una tasa de crecimiento constante. Esta tasa se calculó a partir del consumo estimado de metil mercaptano en el primer y el último año. (segunda columna de la misma ta- bla);

$$641 = 33(b)^9$$

Despejando se obtiene  $b = 1.39$  ; Tasa de incremento ;  
0.39

Los datos de la tabla II-2 se graficaron en la figu- ra II-1. Allí se observa que el consumo tiende a seguir una curva de tipo exponencial como la presentada en los renglones anteriores para una tasa de incremento relati- vo constante.

Se utilizaron unicamente los datos de importación de 1965 a 1974. A partir de 1975 el comportamiento de la - importación fué alterado al comenzar a funcionar la - - planta productora de metionina en Veracruz.

Tabla II-2. Tendencia del consumo de metil mercaptano -  
 empleado en la elaboración de metionina; Toneladas.

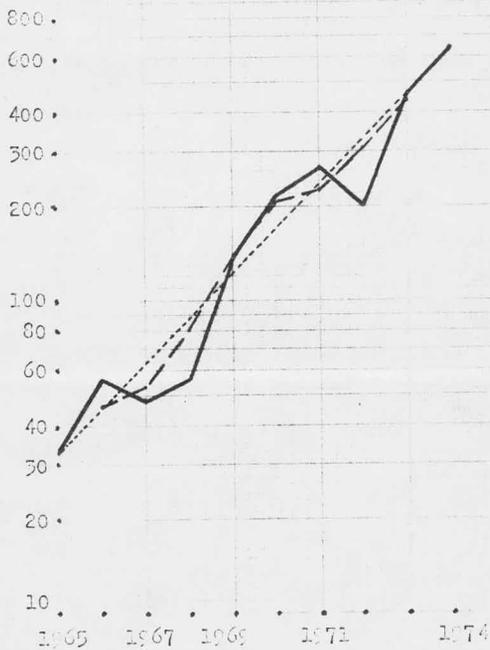
Año	Metil Mercaptano para metionina.	Media movil de c/3 años	Ajuste con tasa de incremento constante = 0.39
1965	33	- -	33
1966	56	46	46
1967	48	53	64
1968	56	80	89
1969	135	135	123
1970	214	205	171
1971	267	227	238
1972	201	308	331
1973	457	433	460
1974	641	- -	639

La ecuación general para una curva exponencial --  
 del tipo mencionado tiene la forma  $y = ab^t$ .

Para conocer el valor de los parámetros "a" y "b" -  
 se recurre a la estadística, en la cual se calculan por  
 medio del método de mínimos cuadrados; Se aplican loga-  
 ritmos en la ecuación general y se impone la restricción  
 de que la suma de los cuadrados de las desviaciones --  
 $(x_i - y_i)$  sea un mínimo. ( $x_i$  son los valores observados  
 o datos reales y " $y_i$ " son los valores calculados por me-  
 dio de la ecuación obtenida).

Figura 11-1. Demanda de Metil mercaptano para metionina.

Monedadas.



— Demanda con base en costos de importación.  
 - - - Media móvil de 5 años de la demanda.  
 . . . Demanda con tasa de incremento de 0.30

Efectuando las operaciones indicadas se obtienen las ecuaciones:

$$\Sigma(\log x_i) - nA - B\Sigma(t_i) = 0$$

$$\Sigma(t_i \log x_i) - A\Sigma(t_i) - B\Sigma(t_i^2) = 0$$

Resolviendo simultaneamente el sistema anterior se obtienen los valores de "A" y "B" y posteriormente los de "a" y "b" con:

a = antilog de A

b = antilog de B

En la tabla siguiente se presenta un resumen de los cálculos para determinar la ecuación exponencial que describa el consumo de metil mercaptano para metionina.

Año	$t_i$	$x_i$	log de $x_i$	$t_i$ log de $x_i$	$t_i^2$
1965	1	33	1.51851	1.51851	1
1966	2	56	1.74818	3.49636	4
1967	3	48	1.68124	5.04372	9
1968	4	56	1.74818	6.99272	16
1969	5	135	2.13033	10.65165	25
1970	6	214	2.33041	13.98246	36
1971	7	267	2.42651	16.98557	49
1972	8	201	2.30319	19.42552	64
1973	9	457	2.65991	23.93919	81
1974	10	641	2.80685	28.06850	100

De la tabla anterior obtenemos:

$$n = 10, \quad \sum(t_i) = 55, \quad \sum(t_i^2) = 385$$
$$\sum(\log x_i) = 21.35331, \quad \sum(t_i \log x_i) = 129.10420$$

$$a = 22.8, \quad b = 1.38$$

Ecuación resultante:  $y = 22.8 (1.38)^t$

La tasa de incremento calculada por el método de --- mínimos cuadrados, 38 %, está muy cercana a la tasa de 39 % obtenida con los datos reales del primer y el últi años (tabla II-2).

Usando también el método de mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación que describe el consumo de metil mercaptano para usos diferentes al de obtención de metionina mas el consumo de etil, propil y butil mercaptanos. Estos cuatro compuestos se incluyeron en un solo valor denominado "alquil mercaptanos".

La ecuación correspondiente a estos cuatro compuestos es:  $y = 29.6 (1.2)^t$

En la tabla II-3 se presentan los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones exponenciales calculadas con el método de mínimos cuadrados.

En la figura II-2 se graficaron los valores de la tabla II-3 correspondientes a la demanda de metil mercaptano para metionina.

Tabla II-3. Proyección del consumo de metil mercaptano-  
para metionina y de alquil mercaptanos, Toneladas.

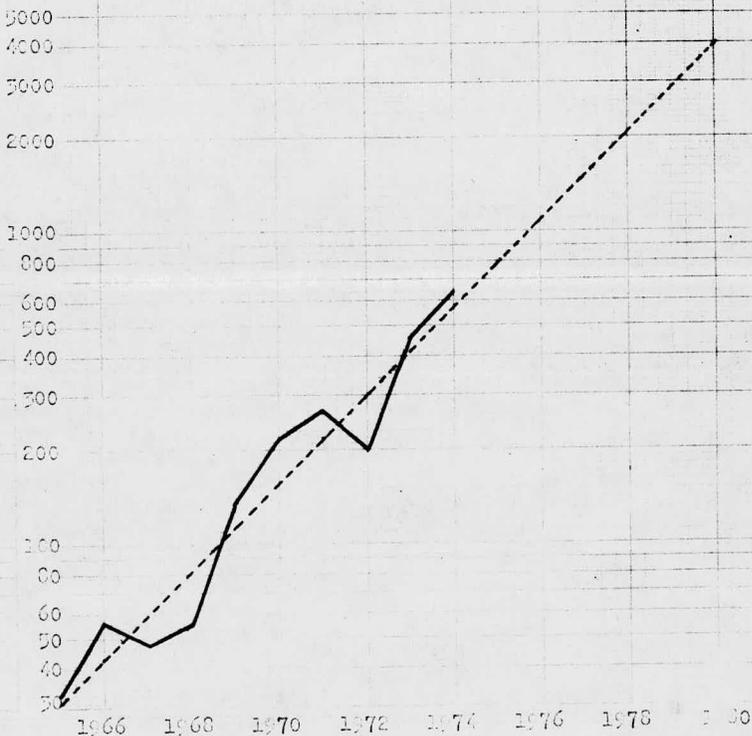
Año	Metil mercaptano para metionina.	Alquil mercaptanos.
1965	31	36
1966	43	43
1967	60	51
1968	83	61
1969	114	74
1970	157	88
1971	217	106
1972	300	127
1973	414	153
1974	571	183
1975	788	220
1976	1,088	264
1977	1,501	317
1978	2,071	380
1979	2,858	456
1980	3,945	547
1981	5,444	657

BASE PARA LA CAPACIDAD DE DISEÑO.

Se usará la cantidad de 5,000 ton/año como base, con  
lo que se cubriría la demanda proyectada hasta 1980.

Fig. II-2. Proyección de la demanda de metil mercaptano para metionina.

D toneladas



— Demanda con base en datos de importación.

- - - Demanda ajustada y proyección.



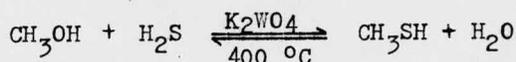
El precio del metil mercaptano se conservó relativamente constante de 1965 a 1975. las variaciones principales se debieron a las cantidades importadas. En 1976 el precio promedio del metil mercaptano importado fué de \$26.00 MN por kilogramo, Este precio se tomará como base para el análisis económico.

Respecto al mercado de las materias primas, el metanol se produce en Puebla y el ácido sulfhídrico es un subproducto de las plantas de procesamiento de gas extraído en la costa del Golfo de México. El catalizador, por ser 90 % alúmina es también relativamente fácil de conseguir. Los costos de estos materiales se presentarán al estimar el costo de producción.

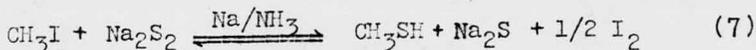
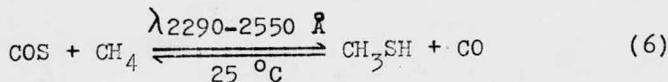
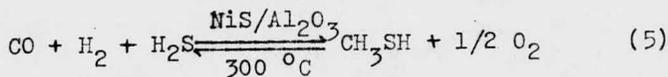
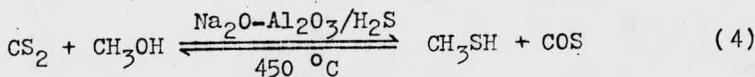
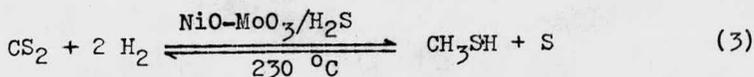
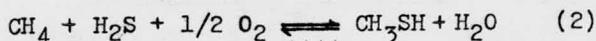
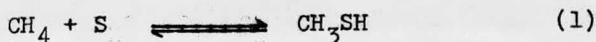
### III. SELECCION DEL PROCESO.

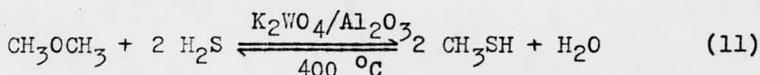
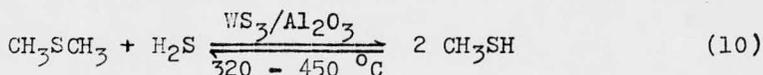
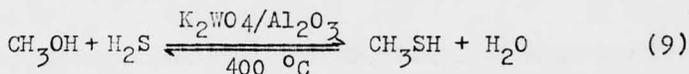
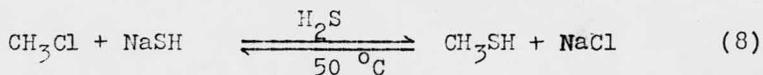
#### REACCIONES PARA LA OBTENCION DE METIL MERCAPTANO.

De los procesos conocidos para la obtención de metil mercaptano, la síntesis a partir de metanol y ácido sulfhídrico tiene aplicación industrial predominante.



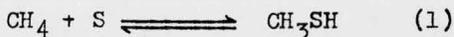
En la lista siguiente se incluyen las reacciones conocidas a escala de laboratorio y/o industrial.





Como característica general se observa que el subproducto mas frecuentemente obtenido es el sulfuro de dimetilo.

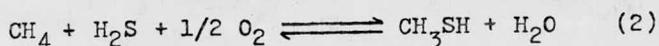
Las características específicas de las reacciones anteriores son:



La reacción directa de metano con azufre se desvía del comportamiento que usualmente siguen las reacciones de hidrocarburos en su reacción con azufre. La desviación principal consiste en que además del mercaptano, se obtienen cantidades apreciables de subproductos, debido a la escisión molecular de una especie  $\text{CH}_3\text{SH}$  rica en energía. La composición típica de productos de la reacción (1) es: (Ref. Elemental Sulfur. Interscience Publishing Co).

Compuesto	% mol
CH <sub>3</sub> SH	63
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	12
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6
H <sub>2</sub>	7
CS <sub>2</sub>	6

Esta especie de metil mercaptano contiene, en el momento de formarse, 90 Kcal/mol de energía en exceso, la cual es exactamente la necesaria para la escisión CH<sub>3</sub>S- H, y sobrada para la escisión CH<sub>3</sub>- SH. Al efectuarse estos rompimientos se obtienen los radicales correspondientes, que por combinación producen los subproductos mencionados.



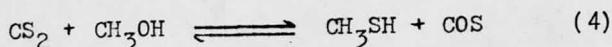
En una de las experiencias efectuadas con esta síntesis, se usaron 100 l/Hr de H<sub>2</sub>S (g), 100 l/Hr de CH<sub>4</sub> (g), y 20 l/Hr de oxígeno, Alimentando esta mezcla a un quemador especial con flama invertida. Los gases obtenidos contenían 15 % de metil mercaptano. (Ref. Chemical Abstracts Vol. 63: P9814c).



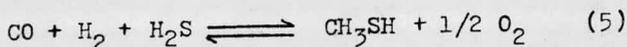
En esta reacción, el catalizador formado por NiO (3%),

MoO (15 %), P (1.5 %) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80.5 %). se sulfhidra pasándole una corriente de ácido sulfhídrico e hidrógeno. (U.S. Patent 3,880,933, 29 de Abril de 1975).

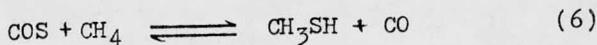
En un reactor de laboratorio con 80 ml de catalizador, a 180 psig y 230 °C, se alimentaron 1.1 mol/Hr de hidrógeno, 0.4 mol/Hr de CS<sub>2</sub> y 4.0 mol/Hr de H<sub>2</sub>S, obteniéndose una conversión de 53.9 % mol de CS<sub>2</sub>.



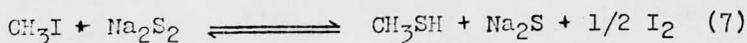
Para esta reacción es posible el uso de catalizador de K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ref. Chem. Abs. 78,3680t) ó catalizador de Na<sub>2</sub>O/Pumice (Chem. Abs. 52,12893i), ó el uso de alúmina unicamente (Chem. Abs. 73,12070b).



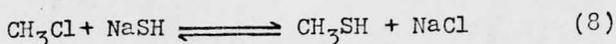
El rendimiento de esta reacción es aún mas bajo que el de las anteriores. En una prueba se obtuvo 17.7 % mol de metil mercaptano por mol de CO, efectuando la reacción durante 3 Hr a 300 °C y 1700 psig. (Chem. Abs. 58:11219h).



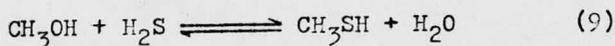
Esta reacción se efectua radiando la mezcla de reacción con luz de 2290 - 2550 Å, a baja temperatura, durante varias horas.



La reacción anterior se efectúa agregando, con agitación el yoduro de metilo a una solución de bisulfuro de sodio en amoniaco líquido. Terminada la adición se agita 30 min. mas y se aísla el metil mercaptano. (Ref. Chem. Abs. 59:3762).



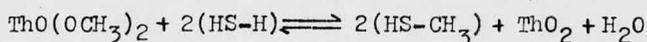
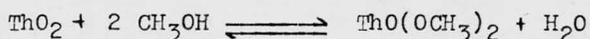
Esta reacción se ha efectuado a escala de planta piloto con resultados satisfactorios. En un reactor tubular de 4.7 mm de diámetro, a 70 °C y 12 atmósferas de presión manométrica, se obtuvo una conversión de cloruro de metilo a metil mercaptano de 83 % mol, con selectividad de 98 % mol. El tiempo de contacto fué de 11 minutos. Los subproductos principales fueron sulfuro y disulfuro de metilo. Usando exceso de ácido sulfhídrico se reduce la formación de subproductos a menos del 4 % en peso, del total de compuestos de azufre. No hay formación de metanol, indicando esto que no hay hidrólisis o reacción de ion hidróxido con cloruro de metilo.



La obtención de mercaptanos por eliminación de agua entre un alcohol y ácido sulfhídrico ha sido investigada

con intensidad y es el método comercial definitivamente predominante.

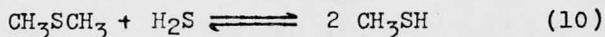
La reacción entre metanol y un óxido deshidratante como la tioria, produce un éster inestable, que al estar en contacto con un ácido más energético tenderá a regenerar el óxido por desplazamiento:



El proceso anterior se efectúa pasando una mezcla de vapores de metanol y de ácido sulfhídrico sobre tioria a 300 - 380 °C. (Ref. Catalysis Then and Now. Emmet, Sabatier & Reid, Franklin Publishing Co. 1965).

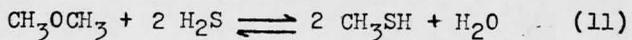
Este mismo método puede emplearse para la obtención de otros mercaptanos y especialmente los correspondientes a alcoholes alifáticos primarios.

En pruebas efectuadas por H. O. Folkins se obtuvo 92.7 % mol de conversión con 98 % de selectividad. (Ref. I&EC Process Design and Development. Vol. I, Num. 4, oct. 1962).



Para la reacción anterior se han encontrado efectivos los catalizadores tipo deshidratante, así como también el ácido fosfórico a 210 - 240 °C. (Chem. Abs. 52, P14651e)

Se efectua también esta reacción usando  $WS_3$  sobre alúmina activada (5%). Se obtiene 82 % mol de rendimiento de metil mercaptano (Chem. Abs. 81,104743h).

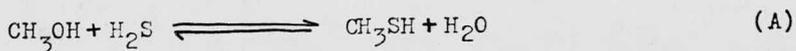


La conversión de eter dimetilico en metil mercaptano se efectua con el mismo catalizador y en las mismas condiciones que la conversión de metanol. Se obtiene 70 % de conversión con 98 % de selectividad.

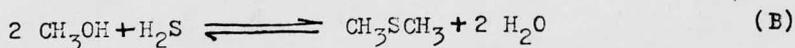
Para la producción de metil mercaptano en escala industrial, el proceso mas conveniente es el de  $CH_3OH-H_2S$ , tanto por los rendimientos obtenibles como por las condiciones de operación y la disponibilidad de las materias primas.

## SINTESIS DE MERCAPTANOS A PARTIR DE ALCOHOLES.

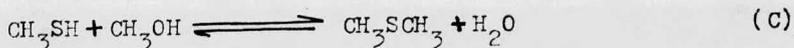
La obtención de Metil Mercaptano por este método, - se basa en la reacción



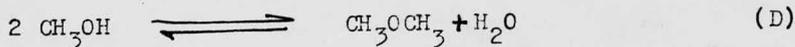
El subproducto mas importante, el Sulfuro de Dimetilo, se obtiene según la ecuación siguiente:



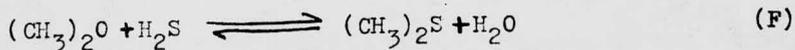
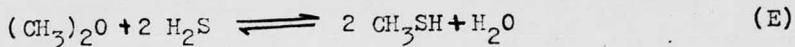
El metil mercaptano formado puede reaccionar con -- metanol para dar sulfuro de dimetilo:



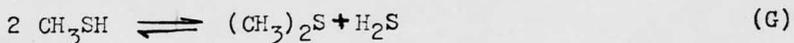
Simultaneamente, dos moléculas de metanol pueden -- reaccionar entre sí, para dar Eter Dimetilico:



El eter dimetilico formado reacciona rapidamente pa ra dar metil mercaptano y sulfuro de dimetilo:



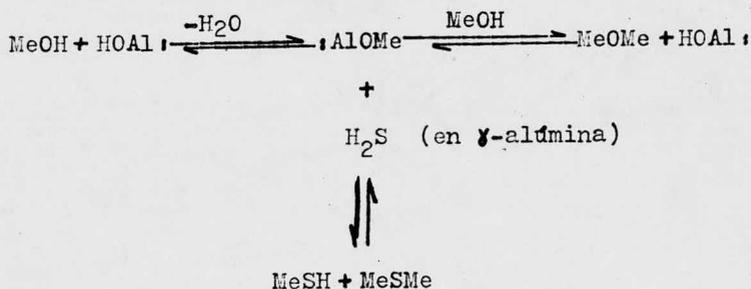
El equilibrio entre el metil mercaptano y el sulfuro de dimetilo formados en el sistema se expresa mediante la expresión siguiente:



Debido a que, en las condiciones en que se efectúa la obtención de metil mercaptano no son muy drásticas, de 300 a 600 °C y de 0 a 30 atmósferas, no se consideran las reacciones de descomposición de metanol.

De las reacciones mencionadas, las de mayor importancia comercial son las reacciones (A) y (B), que conducen a la obtención de metil mercaptano y sulfuro de dimetilo. El eter dimetilico se obtiene en cantidades muy reducidas y por recirculación en el proceso se convierte fácilmente en mercaptano y sulfuro.

El mecanismo de la reacción de metanol con ácido sulfhídrico sobre  $\gamma$ -alúmina es (Chem. Abs. 65, 5355 c)



Pasos determinantes de la reacción:

- 1) Rapidez de la adsorción-química del metanol.
- 2) Velocidad de la reacción en la superficie del catalizador entre el AlOMe formado y el  $\text{H}_2\text{S}$  que se adsorbe en la superficie.

Cuando la formación de eter dimetilico es elevada, el principal paso determinante es el (2). Cuando la formación de eter es reducida, el paso determinante es el (1).

DATOS TERMODINAMICOS

Las concentraciones de los productos de las reacciones involucradas, cuando se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, las obtenemos por medio de los valores de la constante de equilibrio, "K", que a su vez calculamos de los valores de energía libre estandard de formación, " $\Delta G_f^\circ$ ", reportados en la literatura. (Selected Values of Thermodynamical Properties. Am Petr. Inst. - Vol. VI).

Temp. °K	$\Delta G_f^\circ$ Kcal/mol				
	H <sub>2</sub> O(g)	CH <sub>3</sub> SH(g)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(g)	H <sub>2</sub> S (g)	CH <sub>3</sub> OH(g)
298.16	-54.635	-11.91	-7.88	-17.5	-39.5
400	-53.518	- 8.73	-2.08	-16.2	-35.8
500	-52.360	- 5.43	3.86	-15.5	-32.0
600	-51.154	- 2.02	9.95	-14.5	-28.5
700	-49.913	1.48	16.17	-13.3	-24.5
800	-48.643	5.03	22.42	-12.2	-20.0
900	-47.3	8.5	28.6	-11.1	-17.0
1000	-46.030	12.23	35.10	-10.0	-14.0

Tabla III-1 Energía libre estandard de los compuestos indicados. Fuente: Am Petr. Inst.

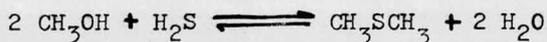
Con los valores de la tabla III-1 se obtienen los cambios de energía libre en las reacciones principales del proceso.

Cálculo del cambio de energía libre para la reacción:



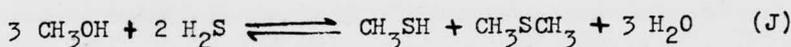
Temp. °K	MeOH $\Delta G_f^\circ$	H <sub>2</sub> S $\Delta G_f^{20}$	MeSH $\Delta G_f^\circ$	H <sub>2</sub> O $\Delta G_f^{20}$	$\Delta G_r^\circ$ Kcal/mol
298	-39.5	-17.5	-11.9	-54.6	- 9.5
400	-35.8	-16.2	- 8.7	-53.5	-10.2
500	-32.0	-15.5	- 5.4	-52.4	-10.3
600	-28.5	-14.5	- 2.0	-51.2	-10.2
700	-24.5	-13.3	1.5	-49.9	-10.6
800	-20.0	-12.2	5.0	-48.6	-11.4
900	-17.0	-11.1	8.5	-47.3	-10.7
1000	-14.0	-10.0	12.2	-46.0	- 9.8

Cambio de energía libre estandard para la reacción:



Temp. °K	2 MeOH $2\Delta G_f^\circ$	H <sub>2</sub> S $\Delta G_f^{20}$	Me <sub>2</sub> S $\Delta G_f^\circ$	2 H <sub>2</sub> O $2\Delta G_f^{20}$	$\Delta G_r^\circ$ Kcal/mol
298	-79.0	-17.5	- 7.9	-109.2	-20.6
400	-71.6	-16.2	- 2.1	-107.0	-21.3
500	-64.2	-15.5	3.9	-104.8	-21.4
600	-57.0	-14.5	10.0	-102.4	-20.9
700	-49.0	-13.3	16.2	- 99.8	-21.3
800	-40.0	-12.2	22.4	- 97.2	-22.6
900	-34.0	-11.1	28.6	- 94.6	-20.9
1000	-28.0	-10.0	35.1	- 92.0	-18.9

Debido a que la formación de metil mercaptano y de sulfuro de dimetilo es simultanea, conviene considerar la reacción global:



Los valores de la constante de equilibrio termodinámico para la ecuación anterior pueden también ser calculados a través del cambio de energía libre, pero resulta más conveniente calcular los valores de la constante de equilibrio como el producto de las constantes de las dos primeras reacciones.

El valor de la constante de equilibrio termodinámico se calcula con la ecuación  $K = e^{-\Delta G/RT}$ , donde "R", la constante universal de los gases tiene el valor de: 1.9872 para el sistema de unidades que estamos usando.

Los valores de la constante de equilibrio para estas tres reacciones -formación de MeSH, de Me<sub>2</sub>S, y reacción global con formación de ambos compuestos- son:

Tabla III-2 . Ctes. de equilibrio para las reacs. A, B, J

Temp °K	Formación de MeSH K <sub>A</sub>	Formación de Me <sub>2</sub> S K <sub>B</sub>	Formación de MeSH + Me <sub>2</sub> S K <sub>J</sub>
298	$9.28 \times 10^6$	$1.29 \times 10^{15}$	$1.19 \times 10^{22}$
400	$0.37 \times 10^6$	$4.35 \times 10^{15}$	$1.63 \times 10^{17}$
500	31805	$2.26 \times 10^9$	$7.20 \times 10^{13}$
600	5196	$4.10 \times 10^7$	$2.13 \times 10^{11}$
700	2041	$4.47 \times 10^6$	$9.13 \times 10^9$
800	1302	$1.49 \times 10^6$	$1.94 \times 10^9$
900	397	119023	$4.72 \times 10^7$
1000	139	13519	1874560

Para relacionar la composición de la mezcla en equilibrio con la constante calculada, usaremos la ecuación:

$$K = \frac{\left[ \frac{n_R^r n_S^s \dots}{n_M^m n_N^n \dots} \right]}{\left[ \frac{\pi}{n_M n_N n_R n_S \dots} \right]}^{(r+s+t \dots) - (m+n \dots)} \times K_v$$

y fijaremos las condiciones iniciales siguientes:

Presión del sistema, 1 atmósfera. ( $\pi$ )

Concentración de los reactantes, 33.33 % mol de metanol

66.66 % mol de H<sub>2</sub>S

El balance se hará para 1 mol de reactantes.

Cálculos:

x = moles de metanol convertidas a metil mercaptano

y = moles de metanol convertidas a sulfuro de dimetilo

Se considerará  $K_v = 1$  (coeficientes de fugacidad = 1)

Moles de MeSH	,	x
Moles de He <sub>2</sub> S	,	0.5 y
Moles de H <sub>2</sub> O	,	x + y
Moles de MeOH	,	0.3333 - x - y
Moles de H <sub>2</sub> S	,	0.6666 - x - 0.5 y
Total	,	1.0000

$$(r+s+t) - (m+n) = (1+1+3) - (3+2) = 0$$

Para las dos reacciones principales, (A) y (B), la composición en el equilibrio puede calcularse por medio de las ecuaciones de  $K_A$  y  $K_B$  :

$$K_A = \frac{(x)(x+y)}{(0.3333 - x - y)(0.6666 - x - 0.5y)}$$

$$K_B = \frac{(0.5y)(x+y)^2}{(0.3333 - x - y)^2(0.6666 - x - 0.5y)}$$

Usando los valores de  $K_A$  y  $K_B$  de la tabla III-2 y resolviendo simultaneamente las ecuaciones anteriores, obtenemos las composiciones de la mezcla en equilibrio de la tabla siguiente. (valores en mol).

Temp. °K	MeSH	Me <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	MeOH	H <sub>2</sub> S
298	0.073	0.130	0.333	0	0.464
400	0.119	0.107	0.333	0	0.441
500	0.139	0.097	0.333	0	0.431
600	0.157	0.088	0.333	0	0.422
700	0.172	0.080	0.332	0.001	0.415
800	0.184	0.074	0.332	0.001	0.409
900	0.190	0.070	0.330	0.003	0.407
1000	0.200	0.065	0.330	0.003	0.402

Tabla III-3 Composición de la mezcla a diferentes temperaturas.

Con los datos de la tabla anterior obtenemos la con  
versión y el rendimiento de equilibrio;

Temp. °K	Conversión MeOH, % mol	Rendimiento MeSH, % mol.
298	100.0	22
400	100.0	36
500	100.0	42
600	100.0	47
700	99.7	52
800	99.7	55
900	99.1	57
1000	99.1	60

Tabla III-4 Conversión de metanol y rendi-  
miento de metil mercaptano.

La conversión de metanol es practicamente de 100 %, lo cual estaba indicado de antemano por los valores al  
tos de las constantes de equilibrio de la tabla III-2.

El aumento de la temperatura evita la conversión de metil mercaptano en sulfuro de dimetilo, lo cual se ve  
rifica por medio del cálculo de las constantes de equi-  
librio para la reacción (G):  $2 \text{ MeSH} \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ .  
Para esta reacción, como parte del sistema en equili-

brio: 
$$K_G = \frac{(0.5y)(0.666 - x - 0.5y)}{x^2}$$

El valor de  $K_G$  disminuye de 14.9 a 298 °K hasta 0.7 a 1,000 °K.

#### CATALIZADOR.

Los resultados presentados en las tablas de composiciones de equilibrio (tablas III-2 a III-4), muestran que la formación de metil mercaptano a partir de metanol es favorable en un rango amplio de temperaturas.

Sin embargo, aún cuando el incremento en la relación  $H_2S/CH_3OH$  y el aumento de temperatura favorecen un rendimiento mayor de mercaptano, termodinámicamente continúa siendo posible la formación de sulfuro de dimetilo.

Existe la posibilidad de recircular el sulfuro de dimetilo formado, agregando exceso de ácido sulfhídrico para obtener mayor conversión, pero aún con una relación mol de  $H_2S/CH_3OH = 5$ , la conversión de equilibrio a 427 °C es de 29 %. En la práctica resulta incostrable usar demasiado exceso de reactivo, porque esto hace aumentar desproporcionadamente los costos de recuperación y purificación.

En cuanto a la formación de eter dimetilico, si la velocidad de formación de metil mercaptano a partir de eter dimetilico es mayor que la velocidad de formación de eter a partir de metanol, no habrá acumulación de eter dimetilico.

Por lo anterior, es evidente la necesidad de emplear un catalizador para acelerar selectivamente la velocidad de formación de metil mercaptano, obteniendo la menor cantidad posible de sulfuro de dimetilo y de eter dimetilico.

En general los catalizadores mas adecuados para la obtención selectiva de metil mercaptano están compuestos por óxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y sales de metales alcalinos formadas por ácidos de metales del grupo VI. El soporte adecuado es alúmina activada con area superficial de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En el artículo ROLE OF THE CATALYST IN THE REACTION OF ALCOHOLS AND HYDROGEN SULFIDE de Hillis O. Folkins y Elmer L. Miller, (American Petroleum Institute's Division of Refining, Vol 42 (III), 1962), se publica un estudio muy completo, realizado con el fin de seleccionar el mejor catalizador para este proceso.

Primeramente se estudió el efecto del metal en forma de óxido. De los compuestos probados ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ThO}_2$ ), el que dió mejor rendimiento de metil mercaptano fué el óxido de potasio (67 % mol).

Se probó también el efecto del anión, ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{As}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ),

obteniéndose un rendimiento de 83.9 % mol con  $K_2WO_4$ .

Se buscó también la concentración óptima del promotor, siendo esta de 10.5 % de  $K_2WO_4$ . (91 % mol de rendimiento).

Las pruebas anteriores se repitieron a diferentes temperaturas, encontrándose que el rendimiento óptimo mencionado de 91 % se logró a 400 °C.

Con interés y eficiencia similares se buscó el soporte que formara el mejor catalizador. El soporte debe tener area suficiente para dispersar el promotor. En esto influye la forma de preparación del catalizador.

Las combinaciones de promotor-soporte que mas favorecen la formación de metil mercaptano son aquellas en que ambos son de caracter básico. En cambio, cuando la interacción entre promotor y soporte produce un catalizador de caracter neutro ó ácido, aumenta la selectividad para la formación de sulfuro de dimetilo.

La gráfica de la figura III-1 muestra el efecto de la temperatura sobre el proceso. Se observa que existe una temperatura máxima, pasando la cual disminuye el rendimiento de metil mercaptano. A temperaturas bajas aparece eter dimetilico entre los productos, pero no aparece en absoluto a temperaturas mayores, lo cual sugiere que este compuesto es un producto intermedio para este proceso de obtención de metil mercaptano a partir de metanol y ácido sulfhídrico.

% MOL

100  
98  
96  
94  
92  
90  
88  
86  
84  
82  
80

SELECTIVIDAD MeSH

CONVERSION MeOH

RENDIMIENTO MeSH

10  
8  
6  
4  
2

SELECTIVIDAD Me<sub>2</sub>S

SELECTIVIDAD Me<sub>2</sub>O

370 380 390 400 410 420 430  
TEMPERATURA °C

Figura III-1 Síntesis de Metil Mercaptano. Efecto de la Temperatura. Catalizador:  $K_2WO_4/Al_2O_3$  (10.5 %).

Como parte del estudio efectuado por H. O. Folkins y E. L. Miller, se investigó además el efecto de la presión.

La reacción no es muy sensible a los cambios de presión pero la conversión y el rendimiento se incrementan ligeramente al aumentar la presión, debido al aumento del tiempo de residencia.

El efecto de la concentración sobre la reacción se estudió variando el flujo de metanol alimentado en las pruebas. En la figura III-2 se observa la tendencia usual a la disminución del rendimiento cuando aumenta  $S_v$  (Espacio-velocidad). En cambio el rendimiento de eter dimetilico aumenta paralelamente a  $S_v$ , debido a que el tiempo de residencia no es suficiente para que el eter dimetilico se transforme en metil mercaptano y en sulfuro de dimetilo.

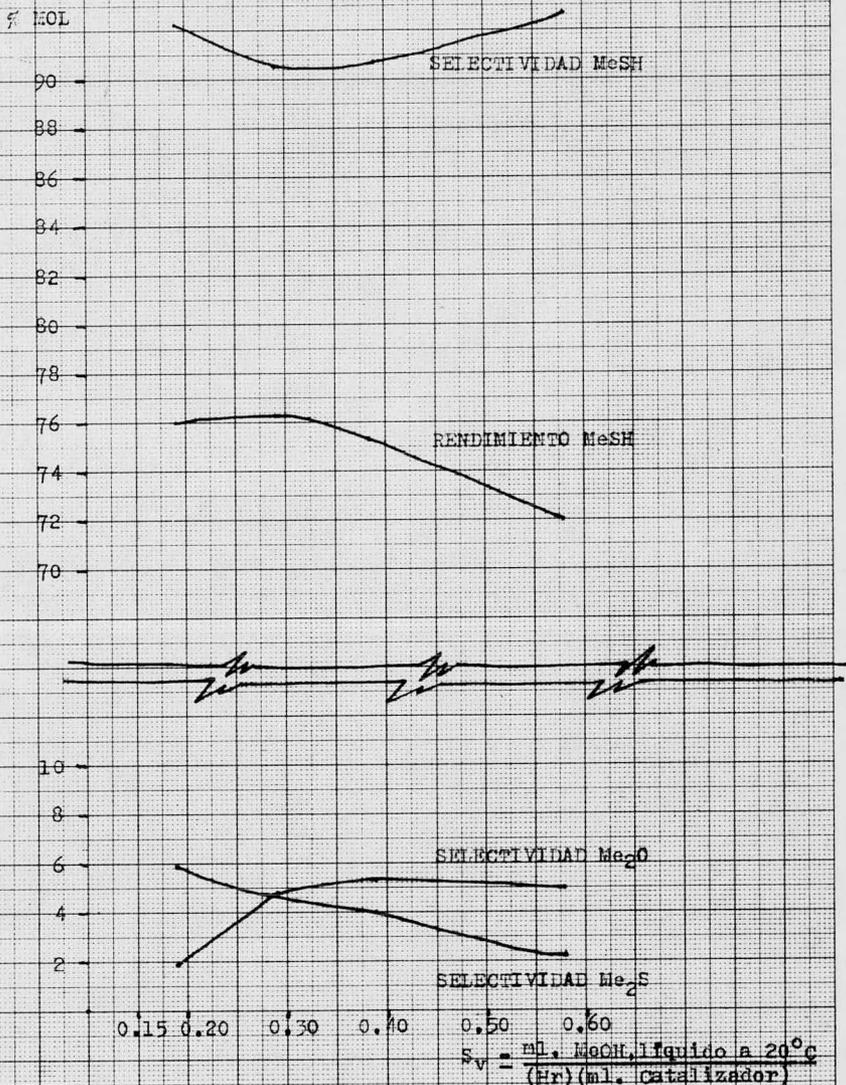


Figura III-2. Síntesis de Metil Mercaptano. Efecto de la variación de Velocidad de Alimentación.

## OBTENCION DE ETIL, PROPIL Y BUTIL MERCAPTANOS.

Los resultados obtenidos en la selección del proceso para la obtención de metil mercaptano, son aplicables a la obtención de etil, propil y butil mercaptanos. La síntesis de estos compuestos conviene efectuarla a partir de ácido sulfhídrico y el alcohol correspondiente, usando el mismo tipo de catalizador. Es factible usar el mismo equipo, variando por supuesto las condiciones de operación.

Al aumentar el peso molecular del alcohol empleado, la temperatura de reacción debe disminuirse, para evitar que la eliminación de agua entre el alcohol y el ácido produzca una doble ligadura.

Con alcoholes de dos, tres y cuatro átomos de carbono tienden a formarse además de olefinas, aldehidos y éteres, que compiten con la formación del sulfuro y el mercaptano correspondientes.

Al igual que para el metil mercaptano, la formación de subproductos es favorecida por catalizadores de carácter ácido.

A 318 °C, empleando  $K_2WO_4/Al_2O_3$ , se obtiene 83.4 % mol de conversión de etanol en etil mercaptano, con 82.4 % mol de selectividad. (Role of the Catalyst in the Reaction of Alcohols and Hydrogen Sulfide).

## CONDICIONES DE OPERACION

De acuerdo con los resultados indicados en la selección del catalizador, las condiciones óptimas de operación son:

Tabla III-5. Condiciones de Operación. Obtención de Metil Mercaptano.

Catalizador:  $K_2WO_4/Al_2O_3$ , 10.5 %, Area superficial 150  $m^2/g$ .

Temperatura: 400 °C ; Presión de reacción: 10 atmósferas.

Materias Primas:  $H_2S/CH_3OH = 2.0$  mol/mol.

$S_v = 0.39$  (ml.  $CH_3OH$  líquido/ml. catalizador-Hr)

Conversión: 0.927 (mol  $CH_3OH$  convertido/mol  $CH_3OH$  alimentado)

Rendimiento: 90.9 % mol de metil mercaptano.

Selectividad:  $CH_3SH$  98.0 %

$CH_3SCH_3$  1.1 %

$CH_3OCH_3$  0.9 %

Fuente: Role of the Catalyst in the Reaction of Alcohols and Hydrogen Sulfide, tabla VII).

En la figura III-3 se muestra el Diagrama de Flujo para el proceso, el cual se desarrolla de la manera siguiente:

De los tanques de almacenamiento se envían el metanol y el ácido sulfhídrico al intercambiador B-1 donde son vaporizados a la presión de 10 atmósferas. A continuación pasan a B-2 donde se calientan a 390 °C. A esta temperatura entran al reactor C-1, para efectuar la conversión a 400 °C y 10 atmósferas. La reacción de conversión es bastante exotérmica y es necesario contar con un medio eficiente

Recirculación  $H_2S$

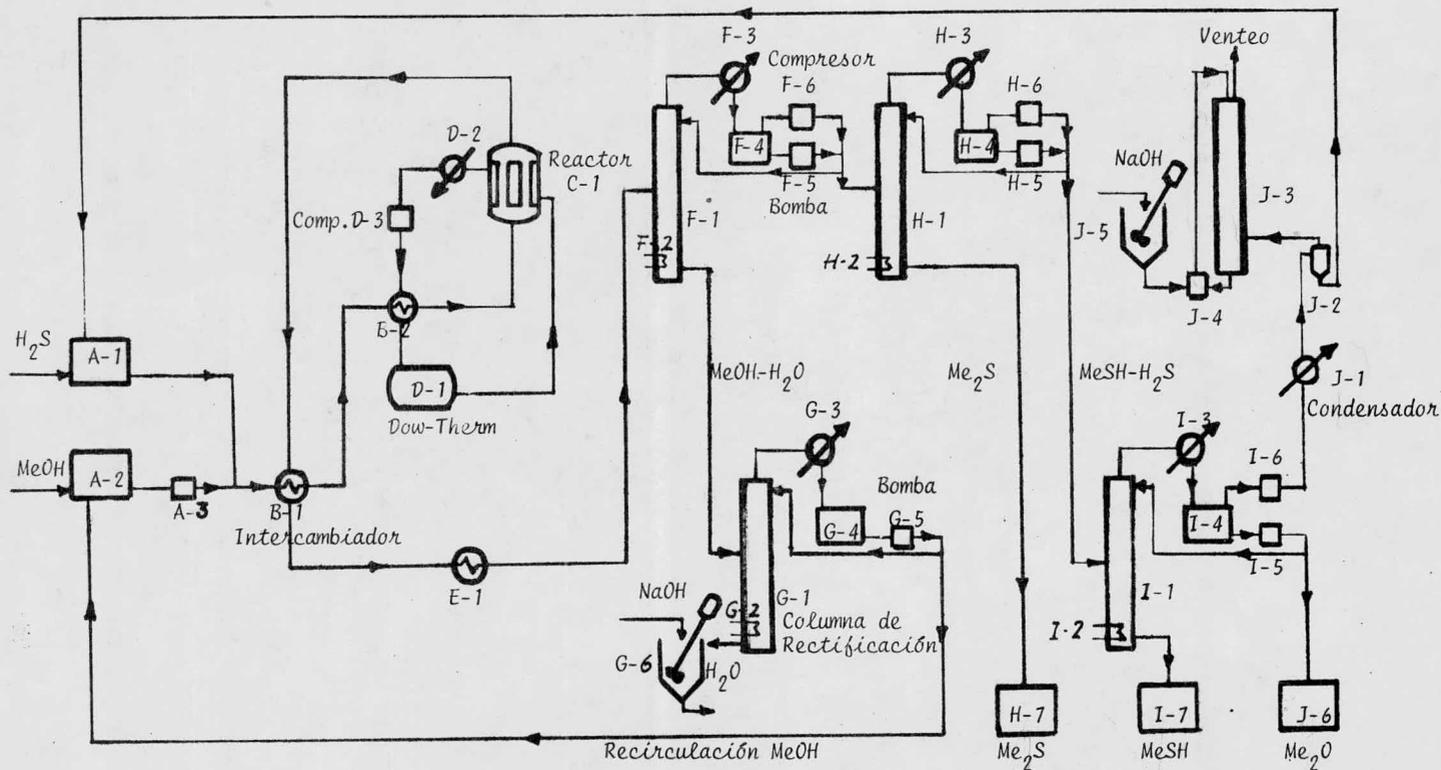


FIG. III-3. SINTESIS DE METIL MERCAPTANO. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO.

$MeOH$ : Metanol;

$MeSH$ : Metil Mercaptano;

$Me_2S$ : Sulfuro de Dimetilo;

$Me_2O$ : Eter Dimetilico

de enfriamiento, Dow-Therm por ejemplo, el cual entra como líquido a la chaqueta del reactor; con el calor de la reacción se vaporiza y posteriormente cede ese calor a los reactantes en B-2 al condensarse. Para que existan gradientes de temperatura en el reactor C-1 y en el calentador B-2, la temperatura a la que se condense el vapor en B-2 debe ser mayor que la temperatura a la que se haya evaporado el líquido en la chaqueta del reactor. Para ello, los vapores del medio de transferencia de calor que salen de C-1 deben ser sobrecalentados y comprimidos a una presión adecuada antes de entrar a B-2.

Por otra parte, la mezcla de compuestos resultantes de la reacción se conducen del reactor C-1 a través del intercambiador B-1, donde al vaporizar los reactantes, se enfrían parcialmente y posteriormente se enfrían, en E-1, a una temperatura conveniente para alimentarlos a la columna de estabilización F-1.

En F-1 se inicia la etapa de aislamiento de los compuestos obtenidos en la reacción. Existen varias alternativas para efectuar esta separación. La que se indica en el Diagrama de Flujo consiste en ir separando los componentes menos volátiles. Primeramente se separa la fase acuosa, que es la menos volátil, y se envía a la columna G-1 donde se efectúa la recuperación de -

metanol. El agua residual separada en G-1 recibe tratamiento con sosa para precipitar las trazas de azufre - que pueda llevar.

La fase orgánica que sale en forma de vapor de F-1, se condensa parcialmente en F-3 y se recibe en F-4. De éste tanque de acumulación se envían los vapores de  $H_2S$  a H-1 mediante el compresor F-6 y mediante la bomba F-5 se alimenta a H-1 el metil mercaptano, el sulfuro de dimetilo y el eter dimetilico saturados con ácido sulfhídrico.

En H-1 se separa el sulfuro de dimetilo, el cual es enviado al tanque de almacenamiento. Los vapores que salen de H-1 se condensan parcialmente en H-3 y la mezcla vapor-líquido resultante se acumula en H-4. De éste recipiente se envían, mediante un compresor, los vapores de ácido sulfhídrico y de eter dimetilico a la columna I-1. El metil mercaptano, saturado con ácido sulfhídrico y eter dimetilico, se bombea también a I-1

En I-1 se aísla el metil mercaptano, el cual se envía al sistema de purificación de la columna J-1 y posteriormente a los recipientes de almacenamiento. Los vapores de I-1 se condensan parcialmente en I-3, con lo cual practicamente todo el eter dimetilico se recibe como líquido en I-4, de donde se trasvasa a los tanques de almacenamiento. Los vapores de ácido sulfhídri

co se conducen al compresor I-6, posteriormente al condensador I-7 y finalmente a los tanques de almacenamiento.

Si el ácido sulfhídrico que se alimenta al proceso contiene impurezas -hidrocarburos ligeros- conviene instalar un venteo después de I-7, que estaría conectado a una torre de absorción en la que el ácido sulfhídrico arrastrado sería retenido por una solución alcalina.

#### ELIMINACION DE COMPUESTOS DE AZUFRE DE LOS RESIDUOS.

Para el tratamiento de los efluentes pueden emplearse hidróxidos alcalinos, mono- ó die- etanolamina, ó un compuesto patentado como el Cataban.

Las impurezas residuales formadas por hidrocarburos ligeros se eliminan en un quemador eficiente.

Como alternativa para el tratamiento del agua residual resultante del proceso, se ha recomendado también el empleo de clorato de sodio en medio ácido. En una experiencia publicada, (Chemical Abstracts 80,87307 d), se trataron 1,000 ml. de agua residual con ácido clorhídrico diluido hasta pH de 4. Se agregaron 0.3 ml. de solución acuosa preparada con 300 g de  $\text{NaClO}_3$  por litro. No hubo formación de compuestos orgánico-clorados tóxicos.

## CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS

### METIL MERCAPTANO.

Recibe también los nombres de Metanotiol y Tio-metanol. Respecto del metanol, el metil mercaptano es un compuesto de mayor acidez, se oxida mas facilmente y tiene mayor habilidad para participar en reacciones - por radicales libres. Estas características probablemente sean la causa de que su existencia en la naturaleza no sea muy abundante. Se le ha obtenido en cantidades reducidas en los pozos de gas en Texas y en destilados de petroleo.

El metil mercaptano es un gas inflamable, con el olor característico de los compuestos de azufre. Es narcótico en concentraciones altas.

Solidifica a  $-123^{\circ}\text{C}$ .

Temp. de ebullición;  $5.95^{\circ}\text{C}$  a 760 mm Hg.

Densidad del líquido; 0.8665 g/cc a  $20^{\circ}\text{C}$ .

Solubilidad en agua: 23.30 g/l, a  $20^{\circ}\text{C}$ .

Temp. crítica;  $196.8^{\circ}\text{C}$ .

Presión crítica; 71.4 atmósferas.

Densidad crítica; 0.332 g/cc.

El metil mercaptano forma azeótropos con los compuestos siguientes: (Ind. & Eng. Chem. Vol. 41, Num. 12, - 2737. Dec. (1949)).

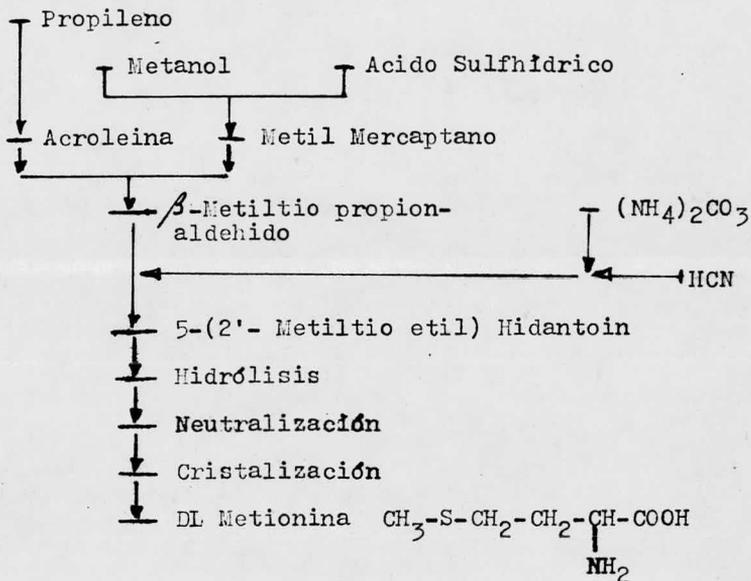
2º componente	T. eb. del 2º componente	Propiedades del azeótropo	
		T. eb.	%mol MeSH
2-metil propano	-11.73	-16.5	12.5
n-butano	- 0.50	- 4.0	37.0
2,2-dimetil propano	9.503	0.6	58.0
2-metil butano	27.854	6.3	97.0

El producto obtenido contiene generalmente una cantidad pequeña de impurezas, que provienen principalmente de impurezas del ácido sulfhídrico. Un ejemplo de composición típica de metil mercaptano obtenido es la siguiente:

	% MOL
Metil Mercaptano.....	98.56
Acido Sulfhídrico.....	0.09
Metanol.....	0.09
Sulfuro de Dimetilo.....	0.12
Eter Dimetilico.....	0.79
Etil Mercaptano.....	0.09
Isopropil Mercaptano.....	0.03
Disulfuro de Carbono.....	0.23

Usos: Como odorante para gases que deben ser detectados y no poseen un olor fuerte. En cantidades muy pequeñas se utiliza en la fabricación de cafe soluble.

El uso predominante del Metil Mercaptano se encuentra en la obtención de Metionina, uno de los aminoácidos básicos. La reacción completa para su obtención es:



### Síntesis de Metionina.

Ref: Chemical and Process Technology Enciclopedia, pag 105, Hydantoin Process.

## SULFURO DE DIMETILO.

De incoloro a ligeramente colorido. Olor desagradable. Inflamable. Forma mezclas explosivas con aire en concentraciones de 2.2 a 19.7 % vol.

Temperatura de ignición: 206 °C; al incendiarse - puede producir dióxido de azufre.

Debe aislarse de agentes oxidantes.

Es ligeramente soluble en agua.

Temp. de ebullición: 37.3 °C a 760 mm Hg.

Temp. de congelación: -98.27 a 1 atmósfera en aire.

Densidad: 0.84823 g/cc, a 20 °C.

Temperatura crítica: 229.9 °C.

Presión crítica: 54.5 atmósferas.

Densidad crítica: 0.309 g/cc.

Índice de Refracción: 1.43542 a 20 °C

1.43228 a 25 °C

Refracción Específica: 0.30813 ml/g a 25 °C.

## ETER DIMETILICO.

Líquido incoloro. Es muy peligroso cuando se le expone al calor y a la flama. Rango de explosividad: de 3.45 a 26.7 % vol. Temp. de ignición: 350 °C.

Temp. de ebullición: -23.7 °C a 760 mm Hg.

Temp. de congelación: -138.5 °C.

Densidad: 0.661 ; líquido a 20 °C. (g/cc)

### ETIL MERCAPTANO

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$  ; Líquido incoloro, ligeramente soluble -- en agua, soluble en alcohol y eter.

Temperatura de ebullición:  $36.2^\circ\text{C}$  a 1 atm.

Punto de fusión:  $-121^\circ\text{C}$ .

Densidad a  $20^\circ\text{C}$ : 0.839 g/cc.

Temperatura crítica:  $225.5^\circ\text{C}$

Presión crítica: 54.2 atm.

Límites de explosividad: 2.8 a 18.2 % en vol.

Se usa en la fabricación de plásticos, insecticidas y antioxidantes.

Puede ser narcótico en concentraciones altas.

### PROPIL MERCAPTANO

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$  ; Líquido soluble en agua, muy soluble en alcohol, eter, cloroformo, acetona y benzol.

Temperatura de ebullición:  $67.5^\circ\text{C}$  a 1 atm.

Punto de fusión:  $-113.3^\circ\text{C}$ .

Densidad: 0.8411 g/cc a  $20^\circ\text{C}$ .

### BUTIL MERCAPTANO

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$  ; líquido inflamable. Ligeramente soluble en agua. Soluble en alcohol, eter y  $\text{H}_2\text{S}$  líquido. Temperatura de ebullición:  $98.2^\circ\text{C}$  a 1 atm.

Punto de fusión:  $-115.9^\circ\text{C}$ ; Densidad: 0.834 g/cc a  $20^\circ\text{C}$ . Forma azeótropo con alcohol butílico y con alcohol butílico y agua.

## PRECAUCIONES PARA EL MANEJO DEL ACIDO SULFHIDRICO.

En la etapa del diseño definitivo de la planta deben considerarse los riesgos que presenta el manejo de los reactivos, especialmente el ácido sulfhídrico.

Se requerirá la instalación de detectores de ácido sulfhídrico que puedan ser programados para actuar una alarma ó un sistema de extracción de gases. Se deberán colocar válvulas que permitan bloquear y aislar secciones del proceso en caso de fugas.

Otros aspectos que deben tomarse en cuenta son,

Edificios, es conveniente instalar retirados del equipo de producción las oficinas y algunos locales como el centro de control de motores. Debe tomarse en consideración la dirección predominante del viento.

Quemadores de Gases: Deberán conectarse a los quemadores las descargas de las válvulas de seguridad y de los venteos de discos de ruptura. Los quemadores también deben estar alejados del area de proceso.

Red contra Incendio: Debe diseñarse cuidadosamente el sistema de hidrantes y elaborarse un programa de inspección y mantenimiento.

Antes de iniciarse la operación de la planta, es necesario entrenar al personal sobre los riesgos y sobre el uso del equipo de seguridad. Este debe incluir mascarillas de aire y de oxígeno. Es necesario contar también con detectores portátiles de ácido sulfhídrico.

Conviene recordar que el ácido sulfhídrico paraliza rápidamente los nervios del olfato, impidiendo su detección por este medio.

#### Riesgos de la Exposición al Ácido Sulfhídrico.

ppm de ácido  
sulfhídrico

Toxicidad

70 - 150	Aparecen síntomas ligeros de intoxicación después de algunas horas de inhalación.
170 - 300	Tiempo máximo de exposición sin consecuencias serias; 1 hora.
400 - 500	Es peligroso un tiempo de inhalación mayor de 30 minutos.
600 - 800	Es fatal aún en tiempos menores de 30 minutos.
1000 - 1500	Mortal en 1 a 2 minutos de inhalación.

## BALANCE DE MATERIALES

La producción de metil mercaptano será de  $\frac{5\ 000\ 000}{48.11} = 103\ 928$  Kg-mol/año.

Trabajando, la planta tres turnos, cinco días a la semana, se obtienen aproximadamente 6000 horas laborales al año; la producción será entonces de:

$$\frac{103\ 928}{6\ 000} = 17.32 \text{ Kg.mol de MeSH/Hr.}$$

Para efectuar el balance de materiales se emplearán los datos de la tabla III-5, usando como base Kg.mol/Hr

Catalizador:  $K_2WO_4/Al_2O_3$  (10.5 %).

Temperatura: 400 °C.

$H_2S/MeOH = 2.0$

$$S_v = 0.39 \frac{\text{ml. MeOH líquido a } 20^\circ\text{C}}{\text{ml. catalizador (Hr)}}$$

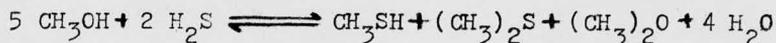
$$\text{Conversión: } 0.927 \frac{\text{mol MeOH convertido}}{\text{mol MeOH alimentado al reactor}}$$

$$\text{Rendimiento de MeSH: } 0.909 \frac{\text{mol de MeSH}}{\text{mol de MeOH alimentado al reactor}}$$

$$\text{Rendimiento de Me}_2\text{S: } \frac{0.011(0.927)}{2} = 0.0051 \frac{\text{mol de Me}_2\text{S}}{\text{mol MeOH alim.}}$$

$$\text{Rendimiento de Me}_2\text{O: } \frac{0.009(0.927)}{2} = 0.00417 \frac{\text{mol de Me}_2\text{O}}{\text{mol MeOH alim.}}$$

Se harán los cálculos con base en la reacción global:



Cálculo de subproductos:

Con base en los rendimientos de la reacción:

Sulfuro de dimetilo que se obtendrá =

$$\begin{aligned} &= (\text{Kg.mol MeSH}) \frac{\text{Rend. Me}_2\text{S}}{\text{Rend. MeSH}} = \\ &= (17.32) \frac{0.0051}{0.909} = 0.0972 \text{ Kg.mol} \end{aligned}$$

$$\text{Eter dimetilico} = (17.32) \frac{0.00417}{0.909} = 0.0794 \text{ Kg.mol/Hr.}$$

Resumen de producto y subproductos.

	Kg.mol/Hr	Kg/Hr
Metil Mercaptano	17.32	833.33
Sulfuro de Dimetilo	0.0972	6.04
Eter Dimetilico	0.0794	3.66

Balance de Metanol.

a = Kg.mol de metanol que deben alimentarse al reactor.

$$a = \frac{\text{Producción de MeSH}}{\text{Rendimiento de MeSH}} = \frac{17.32}{0.909} = 19.05 \text{ Kg.mol/Hr}$$

De ésta cantidad reaccionará el 92.7 % = 0.927(19.05) =  
= 17.66 Kg.mol.

El metanol que no reaccione se recirculará después de-

aislarlo y purificarlo;

$$\text{Metanol recirculado} = 19.05 - 17.66 = 1.39 \text{ Kg.mol/Hr}$$

Balance de  $\text{H}_2\text{S}$ .

$b =$  Kg.mol de  $\text{H}_2\text{S}$  que se alimentarán al reactor.

$$b = 2(a) = 2(19.05) = 38.10 \quad ; \quad (\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_3\text{OH} = 2.0)$$

Moles de  $\text{H}_2\text{S}$  que reaccionan y que deben **reponerse** al proceso = moles de MeSH formado + moles de  $\text{Me}_2\text{S}$  formado =  $17.32 + 0.072 = 17.42 \text{ Kg.mol/Hr.}$  (=  $\text{H}_2\text{S}$  neto)

El  $\text{H}_2\text{S}$  en exceso se separa y se purifica para recircularlo:

$$\text{H}_2\text{S Recirculado} = 38.10 - 17.42 = 20.68 \text{ Kg.mol/Hr.}$$

Balance de  $\text{H}_2\text{O}$ .

$n_{\text{H}_2\text{O}} =$  Kg.mol de agua formada en la reacción.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{MeSH}} + 2 n_{\text{Me}_2\text{S}} + n_{\text{Me}_2\text{O}}$$

$$= 17.32 + 2(0.0972) + 0.0794$$

$$= 17.59 \text{ Kg.mol de H}_2\text{O/Hr.} \quad \checkmark$$

Con los resultados del balance de materiales obtenemos los resultados representados en el diagrama de bloques de la figura III-4.

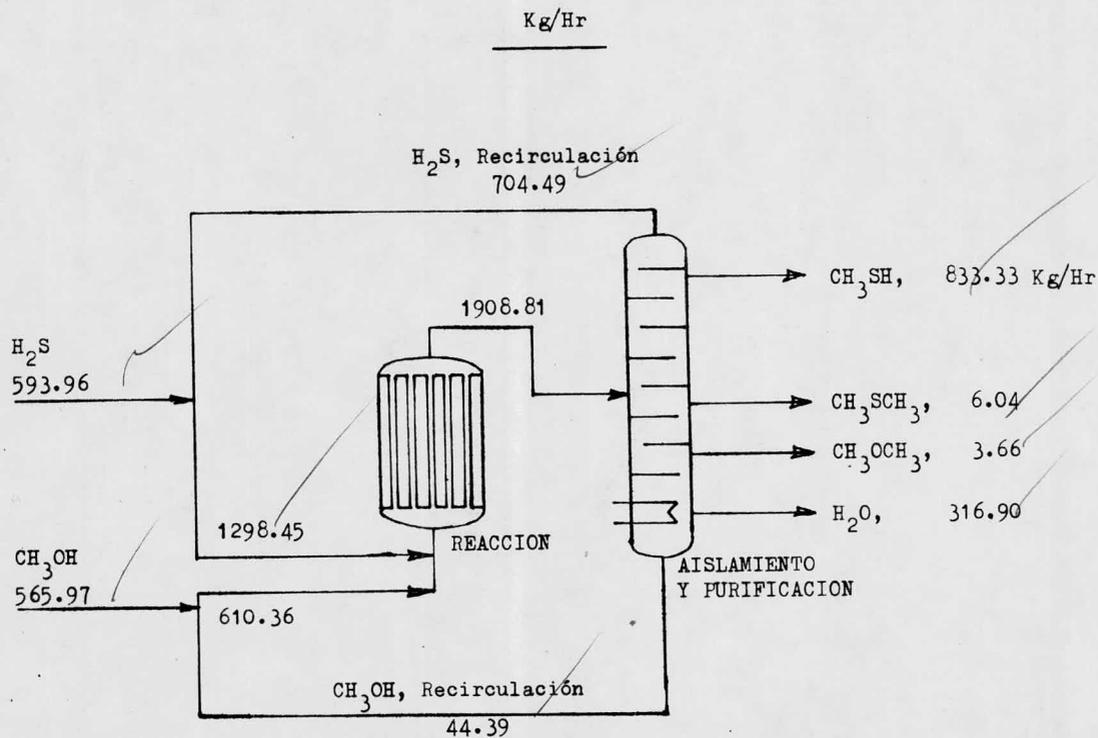


Figura III-4. Balance de Materiales. Producción de 5,000 ton/año de Metil Mercaptano.

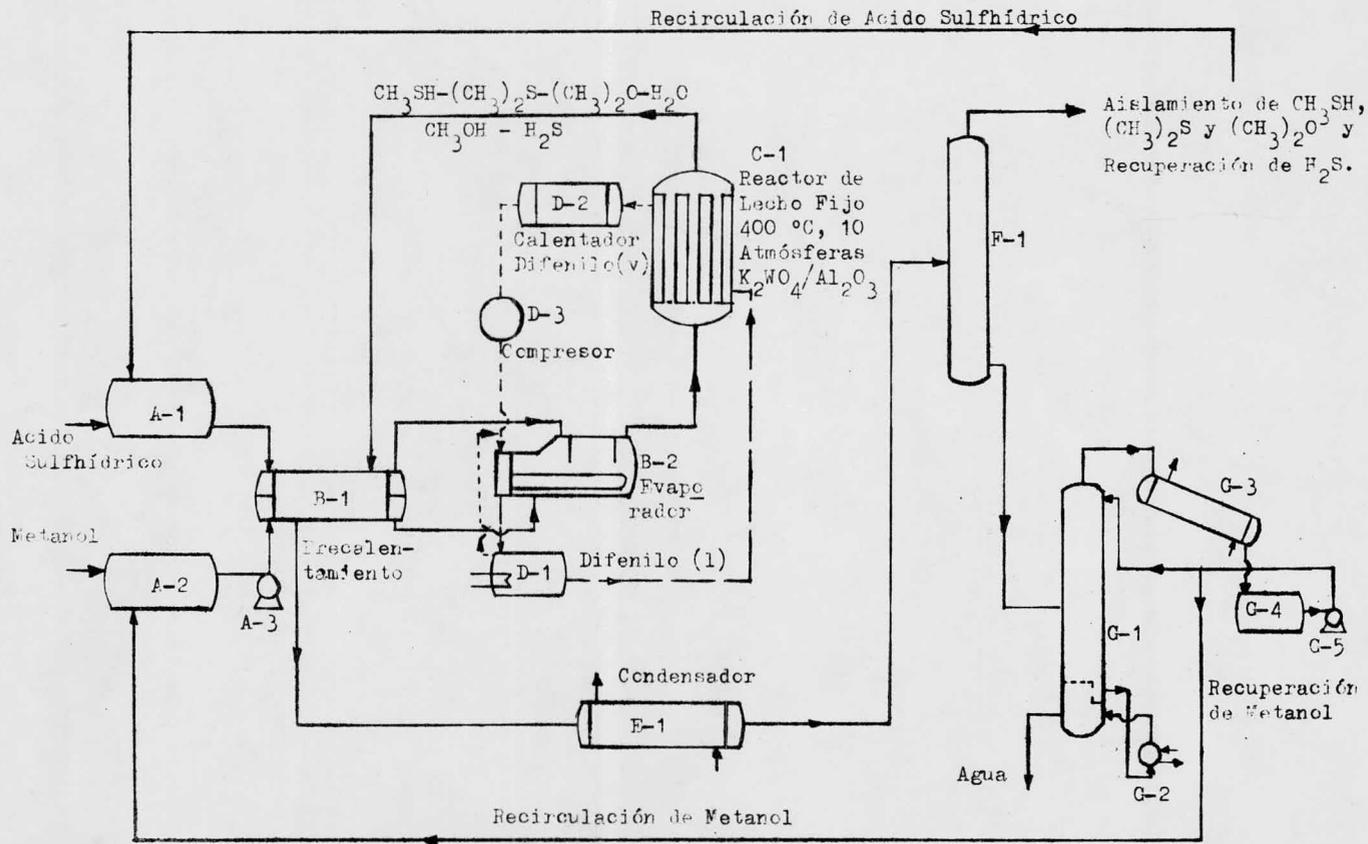


Figura III-5. OBTENCIÓN DE METIL MERCAPTANO. Diagrama Parcial del Equipo.

## ESTIMACION DEL EQUIPO.

Se emplearán como base las cantidades del balance de materiales de la fig. III-4 y el diagrama de equipo de la fig. III-5.

A-1

### TANQUES DE ALMACENAMIENTO PARA ACIDO SULFIDRICO.

Se usarán tanques de acero inoxidable con capacidad para almacenar el ácido necesario para dos semanas de operación. Los tanques, tipo salchicha almacenarán ácido líquido a 10 atmósferas y temperatura ambiente.

$$\text{H}_2\text{S almacenado: } (593.96)(24)(10)/(0.775) = 184 \text{ m}^3$$

Se usarán 10 tanques de  $20 \text{ m}^3$  c/u, de 1.5 m de diámetro y 11 m de largo, con espesor "e" de:

$$e = \frac{0.195(750)}{13.1(0.85) - 0.6(0.195)} + 3 = 16 \text{ mm}$$

Material de construcción, Sa-240-M-316

A-2

### TANQUE PARA ALMACENAMIENTO DE METANOL.

Tanques de acero al carbón, SA-285-C, para almacenar el consumo de metanol en dos semanas de operación.

$$\text{CH}_3\text{OH almacenado: } (565.97)(24)(10)/(0.79) = 172 \text{ m}^3$$

Se usarán 4 tanques de  $50 \text{ m}^3$  c/u, de 3 m de diámetro y 7 m de longitud, con espesor de:

$$e = \frac{0.025(1500)}{9.6(0.85) - 0.6(0.025)} + 3 = 8 \text{ mm}$$

A-3

BOMBA PARA ALIMENTACION DE METANOL.

Bomba de turbina para alimentar metanol a 10 atmósferas. Capacidad de la bomba:

$$\frac{(610.36)}{(3600)(0.79)} = 0.21 \text{ lps.}$$

$$\text{Potencia del motor: HP} = 0.21(400)/(76)(0.4) = 3$$

Debe usarse un motor a prueba de explosión.

B-1

INTERCAMBIADOR PARA ENFRIAR LOS PRODUCTOS DE REACCION Y CALENTAR EL METANOL Y EL ACIDO SULFHIDRICO.

El ácido sulfhídrico llega como líquido a 18 atmósferas y 20 °C. Pasa a través de una válvula de expansión y parte se evapora al pasar a una presión de 10 atmósferas en el intercambiador.

Ambos reactivos se calientan hasta la temperatura de ebullición del metanol y éste sale del intercambiador como líquido saturado y el ácido como vapor sobre calentado.

Temperatura de ebullición a 10 atmósferas:

Metanol ; 140 °C.

Acido Sulfhídrico; 0 °C.

Calor que cede el ácido al perder presión:

$$(1298.45)(0.49)(20) = 12,725 \text{ Kcal/Hr.}$$

Cantidad de ácido que se evapora  $[(\Delta H)_{\text{evap}} = 113 \text{ Kcal/Kg.}]$

$$\frac{12,725}{113} = 112.61 \text{ Kg/Hr.}$$

Calor necesario en B-1 para evaporar el resto del ácido:  $113(1298.45 - 112.61) = 134,000 \text{ Kcal/Hr.}$

Calor necesario para sobrecalentar el ácido hasta --  
140 °C:  $1298.45(0.26)(140) = 47,264 \text{ Kcal/Hr.}$

Calor total requerido para el ácido:

$$134,000 + 47,264 = 181,264 \text{ Kcal/Hr.}$$

Cálculo del calor necesario para calentar el metanol de 20 a 140 °C:

$$610.36(0.77)(120) = 56,397 \text{ Kcal/Hr.}$$

Calor total transferido en B-1:

$$181,264 + 56,397 = 237,261 \text{ Kcal/Hr.}$$

Cálculo de la temperatura de salida de los productos de reacción del intercambiador B-1:

Los gases entran a 400 °C, 10 atmósferas, con la composición siguiente:

	Kg/Hr
Metanol	44.39
Acido sulfhídrico	704.49
Metil Mercaptano	833.33
Sulfuro de Dimetilo	6.04
Eter Dimetilico	3.66
Agua	316.90

y van a ceder 237,261 Kcal/Hr al metanol y al ácido.

La temperatura a la que la mezcla anterior comienza a condensar, la podemos calcular por medio de la ecuación  $\sum N_i/K_i = 1.0$ , donde  $N_i$  = fracción mol del componente "i" en la mezcla de vapores que se alimenta y,  $K_i$  = constante de equilibrio de vaporización.

Existen gráficas de  $F$  para  $z_c = 0.27$

$\left( z_c = \frac{(P_c)(v_c)}{(R)(T_c)} \right)$  y los valores de  $K_i$  los obtenemos corrigiendo los valores de  $K$  graficados por medio del factor  $10^{D(z_c-0.27)}$ , donde "D" efectúa la corrección por temperatura y " $z_c-0.27$ " corrige la desviación del gas real con respecto al gas ideal.

Convirtiendo a Kg-mol, la composición de los vapores se obtiene:

	Kg-mol/Hr	fracción mol.
Metanol.....	1.38	0.02
Acido sulfhídrico.....	20.67	0.36
Metil mercaptano.....	17.32	0.30
Sulfuro de dimetilo.....	0.10	0.00
Eter dimetilico.....	0.08	0.00
Agua.....	17.60	0.31

Propiedades Críticas:	$T_c$ (°K)	$P_c$ (atm)	$z_c$
Metanol	513	78.7	0.220
Acido sulfhídrico	373	88.9	0.284
Metil mercaptano	470	71.4	0.268
Agua	647	218.3	0.229

Por medio de cálculos a diferentes temperaturas, encontramos que el punto de rocío de la mezcla se encuentra a 170 °C. Los cálculos para esta temperatura son: (Presión: 10 atmósferas).

	$T_R$	$P_R$	$K_{z_c}=0.27$	D
Metanol	0.863	0.127	2.4	2.70
Acido sulfhídrico	1.188	0.112	12.0	-1.25
Metil mercaptano	0.942	0.140	3.4	0.90
Agua	0.684	0.046	1.1	11.90

Efectuando las operaciones obtenemos:

	$K_i/K_{0.27}$	$K_i$	$N_i$	$N_i/K_i$
Metanol	0.733	1.76	0.02	0.011
Acido sulfhídrico	0.963	11.56	0.36	0.031
Metil mercaptano	0.997	3.39	0.30	0.088
Agua	0.327	0.36	<u>0.31</u>	<u>0.861</u>
			0.99	0.991

(Nota: Valores de  $K_{0.27}$  y D tomados de Hougen Watson y Ragatz, Termodinámica, Vol II, Tabla 63).

Enfriando los vapores hasta 170 °C, el punto de rocío, se libera una cantidad de calor que es igual a la suma de los calores sensibles de los vapores de 400 a 170 °C. Los  $C_p$  están tomados a la temperatura media = 285 °C.

Cálculo del calor liberado al enfriar los vapores de-  
400 a 170 °C.

	Kg-mol/Hr	$C_p$	$\Delta t$	q
Metanol	44.39	0.49	230	5,003
Acido sulfhídrico	704.49	0.27	230	43,749
Metil mercaptano	833.33	0.35	230	67,083
Sulfuro de dimetilo	6.04	0.40	230	556
Eter dimetilico	3.66	0.50	230	421
Agua	316.90	0.47	230	<u>34,257</u>
	Total, Kcal/Hr:			151,069

El calor sensible que ceden los vapores al enfriar se hasta el punto de rocío es menor al que se necesita para evaporar el ácido y calentar el metanol, por lo cual conviene condensar una parte de los vapores, para aprovechar su calor latente.

El punto de burbuja de la mezcla, la temperatura a la cual la condensación será completa, se obtiene cuando  $\sum N_i(K_i) = 1.0$

También por tanteos con diferentes temperaturas se encuentra esta temperatura, correspondiendo a 41 °C. (a 10 atmósferas de presión).

Cálculo del punto de burbuja: (41 °C)

	$K_{0.27}$	D	$K_i/K_{0.27}$	$K_i$	$N_i$	$K_i N_i$
Metanol	0.135	19	0.112	0.015	0.02	0
Acido sulfhídrico	2.3	3.3	1.104	2.539	0.36	0.914
Metil mercaptano	0.31	12.8	0.943	0.292	0.30	0.088
Agua	0.02	37	0.033	0.001	0.31	0
						<u>1.002</u>

El rango de ebullición de la mezcla es de 170-41 = 129 °C.

En este rango, el flujo de calor liberado durante la disminución de la temperatura, no es uniforme. Para conocer la cantidad de calor cedido condensando hasta una temperatura dada, usamos la ecuación

$$L_i = \frac{Y_i}{1 + K_i (V/L)}$$

que nos da la cantidad que condensa del compuesto "i"

=  $L_i$ .

$Y_i$  = Kg-mol de vapor de la mezcla original.

$K_i$  = constante de equilibrio de vaporización a la temperatura dada.

$V/L$  = Kg-mol de vapor que faltan por condensar/Kg-mol de líquido formado.

$Y_i = V_i + L_i$  , para cualquier temperatura en el rango de ebullición.

Para conocer la cantidad de condensado a una temperatura determinada, debemos calcular primero la constante de vaporización a esa temperatura. Por ejemplo, a 150 °C.

	$K_{0.27}$	D	$10^{D(z_c-0.27)}$	$K_i$
Metanol	1.75	3.85	0.642	1.123
Acido sulfhídrico	9.80	-1.00	0.968	9.486
Metil mercaptano	2.70	1.70	0.992	2.678
Agua	0.64	14.30	0.259	0.166

Con los valores de  $K_i$  y suponiendo valores para  $V/L$ , se obtiene  $L_i$  hasta que  $(V/L)_{\text{calculado}} = (V/L)_{\text{supuesto}}$

El valor que cumple con esta condición es  $V/L = 2.7$

	$K_i$ (a 150 °C)	$Y_i$ $\frac{\text{Kgmol}}{\text{Hr}}$	$L_i =$ $\frac{Y_i}{1 + K_i(V/L)}$	$V_i =$ $Y_i - L_i$
Metanol	1.123	1.38	0.342	1.038
Acido sulfhídrico	9.486	20.67	0.777	19.893
Metil mercaptano	2.678	17.32	2.104	15.216
Agua	0.166	17.60	12.155	5.445
		<u>56.97</u>	<u>15.378</u>	<u>41.592</u>

$$V/L = 41.592/15.378 = 2.7$$

Conociendo la cantidad de condensado de cada uno de los compuestos, podemos calcular el calor que ceden al condensar parcialmente y enfriarse de 170 a 150 °C. (para las operaciones se usarán los valores de  $C_p$  a 160 °C y  $\Delta H_{\text{evap}}$  a 150 °C para el metanol y el metil mercaptano y las entalpías del vapor y del líquido para el ácido sulfhídrico y el agua. Son los valores disponibles).

	$Y_i$ Kgmol/Hr	$C_p(v)$	$t$ °C	$q(v)$ Kcal/Hr.
Metanol	1.38	13.46	20	371.50
Metil mercaptano	17.32	14.43	20	<u>4,998.55</u>
Calor liberado al enfriarse a 150 °C =				5,370.05

	$L_i$ Kgmol/Hr	$\Delta H_{\text{evap}}$ Kcal/Kgmol	$q(\text{cond})$ Kcal/Hr.
Metanol	0.34	6,664.32	2,265.87
Metil mercaptano	2.10	3,512.63	<u>7,376.52</u>
Calor cedido al condensar a 150 °C =			9,642.39

	$Y_i$	$H_{\text{vap}}^0$ Kcal/Kgmol	$H_{\text{vap}}$ Kcal/Hr
Acido sulfhídrico	20.67	4,360.35	90,128.43
Agua	17.60	11,903.61	<u>209,503.53</u>
Entalpia de los vapores a 170 °C =			299,631.96

	$V_i$ Kgmol/Hr	$H^{\circ}_{vap}$ Kcal/Kgmol	$H_{vap}$ Kcal/Hr
Acido sulfhídrico	19.89	4,360.35	86,727.36
Agua	5.45	11,809.56	<u>64,362.10</u>
Entalpia de los vapores a 150 °C. =			151,089.46

	$L_i$ Kgmol/Hr	$H^{\circ}_{liq}$ Kcal/Kgmol	$H_{liq}$ Kcal/Hr
Acido sulfhídrico	0.78	2,707.47	2,111.83
Agua	12.15	2,717.61	<u>33,018.96</u>
Entalpia del liquido a 150 °C. =			35,130.79

Calor total liberado:

$$5,370.05 + 9,642.39 + (299,631.96 - (151,089.46 + 35,130.79)) = 128,424.15 \text{ Kcal/Hr.}$$

El calor total que cederían los productos en B-1, enfriándose de 400 a 150 °C sería:

$$151,069 + 128,424 = 279,493 \text{ Kcal/Hr.}$$

Esta cantidad es mayor que la requerida por el metanol y el ácido sulfhídrico en el precalentamiento, por lo que la temperatura de salida de los productos será ligeramente mayor a 150 °C. Suponiendo que el rango 170-150 °C es suficientemente pequeño como para que el flujo de calor liberado sea uniforme, la

temperatura de salida será:

$$T_2 = 170 - \left[ (237,261 - 151,069) \left( \frac{170 - 150}{128,424} \right) \right] = 157 \text{ } ^\circ\text{C}$$

y la cantidad de condensado será:

$$L_{157 \text{ } ^\circ\text{C}} = (15.38) \frac{170 - 157}{170 - 150} = 10 \text{ Kgmol/Hr.}$$

$$V = 56.97 - 10 = 46.97 \text{ Kgmol/Hr.}$$

#### SUPERFICIE DE TRANSFERENCIA DE B-1

Area para evaporar y sobrecalentar el ácido sulfhídrico:

Cálculo de  $\Delta t$ :

Fluido caliente		Fluido frío	Dif.
400	Temperatura mayor	140	260
157	Temperatura menor	0	157

$$LMTD = \frac{260 - 157}{\ln(260/157)} = 204 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Para un cambiador de un paso por un paso, con  $U_D = 100$  Kcal/(Hr)(m<sup>2</sup>)(°C):

$$A_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{181,264}{(100)(204)} = 8.9 \text{ m}^2.$$

Area para calentar el metanol de 20 a 140 °C (liquido):

Cálculo de  $\Delta t$ :

$$\Delta t_2 = 400 - 140 = 260 ; \Delta t_1 = 157 - 20 = 137$$

$$LMTD = \frac{260-137}{\ln(260/137)} = 192 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$A_{\text{MeOH}} = \frac{56,397}{(100)(192)} = 2.9 \text{ m}^2$$

$$\text{AREA TOTAL DE B-1} = 8.9 + 2.9 = 11.8 \text{ m}^2.$$

B-2

CALENTADOR PARA AUMENTAR LA TEMPERATURA DE LOS REACTANTES A 390 °C.

El metanol, que llega como líquido saturado a 10 atmósferas de presión, se vaporiza y los vapores se mezclan con los de ácido sulfhídrico. Ambos compuestos se sobrecalientan hasta 390 °C.

Cálculo del calor requerido en B-2:

	Kg/Hr	$C_p$ cal/g-°C	$\Delta t$	$\Delta H_{\text{evap.}}$ cal/g.	$q$ Kcal Hr
Metanol(evap.)	610.36	- - - -	215	215	131,227
Metanol(v)	610.36	0.475	250	- -	72,480
Ac.Sulfhídrico(g)	1,298.45	0.269	250	- -	87,321
					<hr/> 291,028

Se usará un medio de calentamiento similar al Dow-Therm-A (Dupont), que funcionaría como vehículo de transferencia de calor en el proceso, absorbiendo calor en el reactor C-1 y cediendo ese calor en el cambiador B-2. La composición del Dow-Therm-A es de 73.5 % de óxido de difenilo y 26.5 % de difenilo en peso. Para los cálculos posteriores se usará la tabla de propiedades del Difenilo.

En B-2 el Difenilo entra como vapor saturado a 15 atmósferas (430 °C) y sale como líquido saturado.

Los reactantes entran a 140 y salen a 390 °C.

$$LMTD = \frac{40 - 290}{\ln(40/290)} = 126 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Usando un cambiador de un paso por un paso, con  $U_D$   
 $= 100 \text{ Kcal}/(\text{Hr})(\text{m}^2)(^\circ\text{C})$

$$A_{B-1} = \frac{291,028}{(100)(126)} = 23 \text{ m}^2 .$$

C-1

REACTOR DE LECHO FIJO PARA LA OBTENCION DE METIL MERCAPTANO.

El reactor debe contener capacidad suficiente en los tubos para alojar la cantidad necesaria de catalizador y la superficie de los tubos debe permitir la transferencia del calor de la reacción hacia el medio de enfriamiento.

Cálculo del volumen del reactor (volumen de catalizador en los tubos):

$$V_r = F/S_v$$

De las condiciones de operación fijadas al seleccionar el catalizador:

$$S_v = 0.39 \frac{\text{ml de metanol liq. a } 20 \text{ } ^\circ\text{C}}{\text{Hr-ml de catalizador.}}$$

La cantidad de metanol alimentado es de:

$$F = 610.36/0.79 = 772.61 \text{ l/Hr.}$$

$$V_r = 772.61/0.39 = 1981 \text{ litros}$$

Usando un reactor con tubos de 51 mm de diámetro - nominal y 5 metros de longitud:

$$\text{Diámetro interior} = 49 \text{ mm}$$

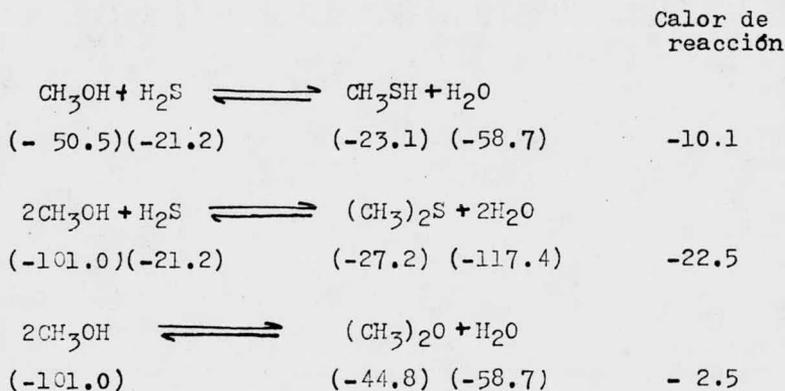
$$\text{Diámetro exterior} = 60 \text{ mm}$$

$$\text{Volumen por tubo} = 3.1416(0.0245)^2(5)(1000) = 9.4 \text{ l.}$$

Número de tubos =  $1981/9.4 = 211$  tubos, con coraza de 1.2 m de diámetro aproximado.

Cálculo de la superficie requerida para eliminar el calor de reacción en C-1:

El calor liberado por cada una de las reacciones - se calculará a partir de los calores de formación de los compuestos a 400 °C. (Kcal/mol).



Calor total liberado de acuerdo con las cantidades de productos obtenidos:

	Producción Kgmol/Hr	$\Delta H_r$ Kcal/Kgmol	$q_r$ Kcal/Hr
$\text{CH}_3\text{SH}$	17.32	-10,100	-174,932
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	0.0972	-22,500	- 2,187
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	0.0794	- 2,500	- 198
			<hr/> -177,317

Parte de este calor es absorbido por los reactantes para aumentar su temperatura de 390 a 400 °C.

$$\begin{aligned} \text{Calor absorbido} &= 610.36(0.54)(10) + 1298.45(0.34)(10) \\ &= 7,711 \text{ Kcal/Hr.} \end{aligned}$$

Calor neto que debe eliminarse por medio del refrigerante =  $(-177,317) + (7,711) = 169,606 \text{ Kcal/Hr.}$

Usando el Difenilo líquido a 385 °C, para que se evapore y salga a la misma temperatura:

$\Delta t = 385 - 400 = (-15) \text{ °C.}$  y con un valor-estimado de  $U_D = 100 \text{ Kcal}/(\text{Hr})(\text{m}^2)(\text{°C})$ :

$$A_{C-1} = \frac{(-169,606)}{(100)(-75)} = 113.1 \text{ m}^2$$

Con los 211 tubos requeridos para alojar el catalizador obtenemos una area de transferencia de:

$$3.1416(0.049)(5)(211) = 162.3 \text{ m}^2$$

por lo que el area es mayor de la necesaria y debe controlarse la cantidad de difenilo evaporado.

D-1

TANQUE PARA ALMACENAMIENTO DE DIFENILO.

La capacidad del tanque que almacenará el medio de transferencia de calor deberá ser mayor a la suma del Difenilo contenido en C-1, D-2, D-3 y B-2 con el sistema en operación.

En D-2, D-3 y B-2 el Difenilo se encuentra como vapor y la cifra importante viene a ser la del contenido en la chaqueta del reactor C-1.

$$\text{Volumen total del reactor} = 3.1416(0.6)^2(5) = 5.652$$

$$\begin{aligned} \text{Vol. ocupado por los tubos} &= 3.1416(0.03)^2(5)(211) = \\ &= 2.981 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

$$\text{Vol. de la chaqueta} = 5652 - 2981 = 2671 \text{ litros.}$$

$$\text{Capacidad de D-1} = 1.5(2671) = 4,000 \text{ litros.}$$

D-2

CALENTADOR PARA AUMENTAR LA TEMPERATURA DE LOS VAPORES DE DIFENILO.

Se van a sobrecalentar de 385 a 430 °C para que sea posible usarlos como medio de calentamiento en B2

$$q_{D2} = m_D(H_{430} - H_{385})$$

$$m_D = (q_{C1}) / \Delta H_{\text{evap. a } 385} = 169,606/56 = 3,029 \frac{\text{Kg}}{\text{Hr}}$$

$$q_{D2} = 3,029(256.2 - 232.8) = 70,879 \text{ Kcal/Hr.}$$

$$A_{D2} = 70,879 / (100)(100) = 7.1 \text{ m}^2.$$

D-3

COMPRESOR PARA DIFENILO.

Manejará 3,029 Kg/Hr y aumentará la presión de los vapores de 8 a 15 atmósferas.

A la salida de D-3 deberá alimentarse un volumen adicional de Difenido ya que es mayor la cantidad de calor requerido en B-2 que el liberado en C-1.

$$\begin{aligned} \text{Difenido necesario en B-2} &= (q_{B2}) / (\Delta H_{\text{evap a } 430}) = \\ &= 291,028 / 51 = 5,706 \text{ Kg/Hr.} \end{aligned}$$

Difenido adicional = 5,706 - 3.029 = 2,047 Kg/Hr,  
como vapor saturado a 430 °C (15 atmósferas).

E-1

CONDENSADOR DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION.

Los compuestos salen de B-1 a 157 °C y 10 atmósferas, como mezcla vapor-líquido y en E-1 se ajustará la temperatura a un valor adecuado para alimentarlos a la columna F-1.

Es conveniente condensar casi todo el agua y la mayor parte del metanol. La cantidad de condensado obtenido enfriando a una temperatura determinada la calcularemos empleando las constantes de equilibrio de vaporización.

Propiedades reducidas de los compuestos a 120 °C y 10 atmósferas:

	$T_R$	$P_R$	$Z_C$
Metanol	0.766	0.127	0.220
Ac. sulfhídrico	1.054	0.112	0.284
Metil Mercaptano	0.836	0.140	0.268
Agua	0.607	0.046	0.229

Determinación de las constantes de equilibrio de vaporización. (Fuente: Hougen, Watson y Ragatz, Vol. II, tabla 63).

	$K_{0.27}$	D	$K_i/K_{0.27}$	$K_i$
Metanol	1.2	6.0	0.501	0.601
Ac. sulfhídrico	6.9	-0.4	0.987	6.810
Metil Mercaptano	1.8	3.3	0.985	1.773
Agua	0.3	19.4	0.160	0.048

Composición a la salida de E-1 con  $V/L = 1.3$

	$Y_i$	$L_i$	$V_i$
Metanol	1.38	0.775	0.605
Ac. Sulfhídrico	20.67	2.098	18.572
Metil Mercaptano	17.32	5.241	12.079
Agua	<u>17.60</u>	<u>16.573</u>	<u>1.027</u>
	56.97	24.687	32.283

$$V/L = V_i/L_i = 32.283/24.687 = 1.307$$

La composición anterior corresponde a los compuestos que salen de E-1, a 120 °C. La composición a la entrada, a 157 °C, corresponde a la corriente que sale de B-1, con los valores siguientes:

	$Y_i$ <u>Kgmol-total</u> Hr	$L_i$ <u>Kgmol-liquido</u> Hr	$V_i$ <u>Kgmol-vap</u> Hr
Metanol	1.38	0.223	1.157
Ac. Sulfhidrico	20.67	0.506	20.164
Metil Mercaptano	17.32	1.369	15.951
Agua	<u>17.60</u>	<u>7.902</u>	<u>9.698</u>
	56.97	10.000	46.970

Calor que debe eliminarse en E-1 para enfriar los productos de 157 a 120 °C:

	$V_i(157\text{ }^\circ\text{C})$	$C_p(138\text{ }^\circ\text{C})$	$\Delta t$	$q$
<b>Metanol</b>	1.16	13.14	37	564
Metil Mercaptano	15.96	14.19	37	<u>8,379</u>
Calor liberado por los vapores al enfriarse				8,943

	$L_i(157^\circ)$	$C_p(138)$	$\Delta t$	$q$
Metanol	0.22	31.56	37	257
Metil Mercaptano	1.37	22.61	37	<u>1,146</u>
Calor liberado por el liquido al enfriarse				1,403

	$L_i(120) - L_i(157)$	$\Delta H_{\text{evap}}(120)$	q
Metanol	0.55	7,369	4,053
Metil Mercaptano	3.87	4,186	<u>16,200</u>
Calor liberado por la condensación =			20,253

	$V_i(157)$	$H_V^{\circ}(157)$	$H_V(157)$
Ac. sulfhídrico	20.16	4,360	87,898
Agua	9.70	11,845	<u>114,896</u>
Entalpia de los vapores a 157 °C =			202,794

	$L_i(157)$	$H_l^{\circ}(157)$	$H_l(157)$
Ac. sulfhídrico	0.51	2,707	1,381
Agua	7.90	2,848	<u>22,499</u>
Entalpia del líquido a 157 °C =			23,880

	$V_i(120)$	$H_V^{\circ}(120)$	$H_V(120)$
Ac. sulfhídrico	18.57	4,360	80,965
Agua	1.03	11,640	<u>11,989</u>
Entalpia de los vapores a 120 °C =			92,954

	$L_i(120)$	$H_l^{\circ}(120)$	$H_l(120)$
Ac. sulfhídrico	2.10	2,707	5,685
Agua	16.57	2,170	<u>35,957</u>
Entalpia del Líquido a 120 °C =			41,642

Calor total liberado = 8,943 + 1,403 + 20,253 + 202,794 +  
+ 23,880 - 92,954 - 41,642 = 122,677 Kcal/Hr.

Cálculo de  $\Delta t$  en E-1

Fluido caliente		Fluido frío	Difs.
157	Temperatura mayor	30	127
120	Temperatura menor	20	100

$$\text{LMTD} = (127 - 100) / \ln(127/100) = 113 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$\text{Usando un cambiador de } 1\text{Px}1\text{P, con } U_D = \frac{\text{Kcal}}{(\text{Hr})(\text{m}^2)(^\circ\text{C})}$$

$$A_{E-1} = 122,677 / (100)(113) = 10.9 \text{ m}^2.$$

#### COLUMNAS DE RECTIFICACION.

El cálculo de las columnas F-1, H-1 e I-1, requeriría de un número muy elevado de cálculos por tratarse de mezclas de varios componentes. Se hará el cálculo del equipo para la recuperación de metanol y se tomarán los datos obtenidos como base para estimar el resgto del equipo.

G-1

#### COLUMNA PARA RECTIFICACION DE LA MEZCLA METANOL-AGUA.

Se hará el cálculo por el método gráfico de Mc Cabe Thiele. La columna puede operarse a presión atmosférica, a la presión a que sale la mezcla de F-1 ó a una presión intermedia. Se harán los cálculos para -  
3 atmósferas.

Fresiones de vapor de los componentes puros:

Temperatura °C	$P^{\circ}_A$	$P^{\circ}_B$
	Atmósferas (metanol)	Atmósferas (agua)
97	3.0	0.9
100	3.3	1.0
109	4.3	1.4
116	5.3	1.7
121	6.1	2.0
126	7.1	2.4
131	8.0	2.7
134	8.8	3.0

Por medio de las ecuaciones  $P^{\circ}_A(x_A) + P^{\circ}_B(1-x_A) = P_t$   
 $y_A = P^{\circ}_A(x_A)/P_t$ , obtendremos las composiciones del sistema vapor-líquido en equilibrio.

Temperatura, °C	Fracción mol del componente			
	$x_A$ líquido	$y_A$ vapor	$x_B$ líquido	$y_B$ vapor
97	1.00	1.00	0.00	0.00
100	0.87	0.96	0.13	0.04
109	0.55	0.79	0.45	0.21
116	0.36	0.64	0.64	0.36
121	0.24	0.49	0.76	0.51
126	0.14	0.33	0.87	0.69
131	0.05	0.14	0.94	0.84
134	0.00	0.00	1.00	1.00

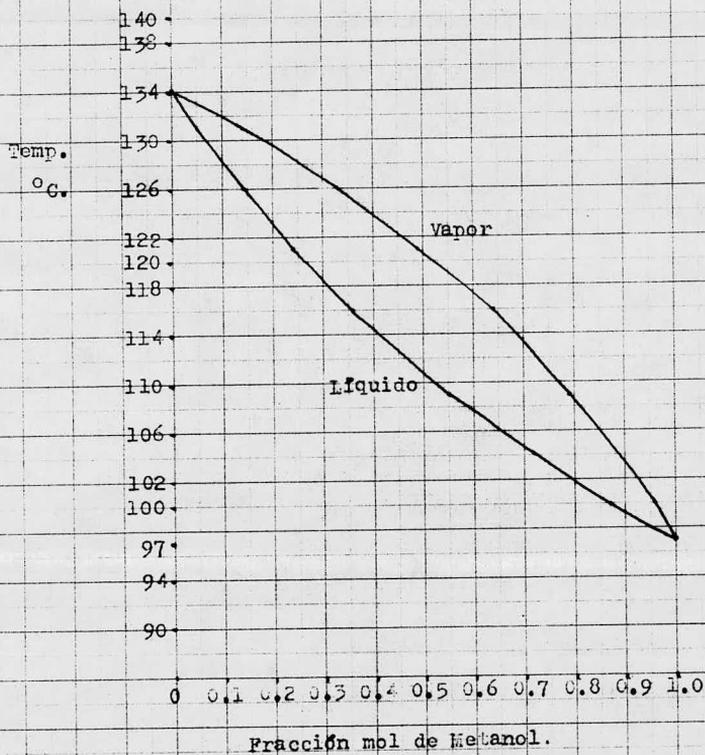


Figura III-6. Diagrama de Temperaturas de Ebullición para la mezcla Metanol-Agua a 3 atmósferas de presión.

En la Figura III-6 se encuentran graficados los valores de la tabla anterior. Este diagrama de temperaturas de ebullición nos permite conocer el punto de burbuja, ó el punto de rocío de una mezcla de metanol-agua, conociendo la composición del líquido ó del vapor.

Para la determinación del número de platos teóricos deben establecerse las composiciones de la alimentación, del destilado y del residuo. Debe fijarse también la relación de reflujo, que no debe ser menor a la relación de reflujo mínimo.

Composición de la alimentación:

$$x_F = \frac{\frac{44.39}{32.04}}{\frac{44.39}{32.04} + \frac{316.9}{18.02}} = 0.073 \quad \text{mol de metanol/mol de alimentación}$$

En forma similar se obtiene la composición del destilado,  $x_D = 0.96$  (99% en peso) y la composición del residuo,  $x_B = 0.01$  (2 % en peso)

Peso molecular promedio:

$$\frac{44.39}{44.39} \frac{316.9}{32.04} = 19.04$$



Alimentación,  $F = 18.97$  Kgmol/Hr.

Destilado,  $D = 18.97(0.073 - 0.01)/(0.96 - 0.01) = 1.26$   
Kgmol/Hr.

Intercepción de la línea de rectificación con el eje de las "y", con una relación de reflujo  $R_D = 9$ :  
 $y = 0.96/(9+1) = 0.096$ . Con este punto y el de la composición del destilado se obtiene la línea de rectificación.

Para fijar la pendiente de la línea de alimentación, es necesario conocer el valor de "q", la fracción de la alimentación que entra como líquido a la columna. Para estimar este valor usaremos la ecuación:

$$q = \frac{\text{Energía requerida para convertir una mol de la alimentación en vapor saturado.}}{\text{Calor molar de vaporización.}}$$

Energía necesaria para convertir una mol de agua - de líquido saturado a 10 atmósferas, 170 °C, a vapor-saturado a 129 °C (Temperatura de ebullición de la alimentación):

$$(H_{v129} - H_{(l)170}) = 649.3 - 171.7 = 477.6 \text{ cal/g} = 8,606 \text{ cal/mol}$$

Para el metanol:

$$(H_{(v)129} - H_{(l)170}) = 317.9 - 134.3 = 183.6 \text{ cal/g} = 5,882 \text{ cal/mol.}$$

Energía requerida por mol de alimentación:

$$5,882.5(0.073) + 8,606(0.927) = 8,407 \text{ cal/mol.}$$

Calor molar de vaporización: (a 3 atmósferas)

$$\Delta H_{A^*A} + \Delta H_{B^*B} = 7,209(0.073) + 9,298(0.927) = 9,145 \text{ CAL/MOL}$$

$$q = 8,407/9,145 = 0.9$$

El valor anterior, substituido en la ecuación de la línea de alimentación para un valor dado de "x", nos dá la ubicación de un punto en dicha línea

$$y = q(x)/(q - 1) - x_F/(q - 1) . \text{ Para } x = 0.6:$$

$$= 0.9(0.06)/(0.9 - 1) - 0.073/(0.9 - 1) = 0.19$$

Con este punto, (0.6, 0.19) y el que se localiza sobre la diagonal de referencia con  $x_F = 0.073$ , se construye la línea de alimentación. A continuación se traza la línea de agotamiento que pasa sobre la intersección de la línea de referencia con  $x_B$  y sobre la intersección de las líneas de alimentación y de enriquecimiento.

En la Figura III-7 se encuentran graficadas las líneas mencionadas, así como las etapas de equilibrio ó platos teóricos. Se obtienen 10 platos mas el hervidor, con alimentación en el séptimo plato.

Usando una eficiencia por plato de 0.6, número de platos reales  $= 10/0.6 = 17$  mas el hervidor.

Cálculo del diámetro de la columna:

Volumen específico del metanol a presión de 3 atmósferas y temperatura de saturación: 290 litros/Kg.

$$\text{Cantidad de metanol que se evapora} = (9 + 1)(1.26) = 12.6 \text{ Kgmol/Hr} = 404 \text{ Kg/Hr.} = 404(290)/3600(1000) = 0.0325 \frac{\text{m}^3}{\text{seg.}}$$

Velocidad del vapor: 0.3 m/seg.

$$\text{Sección de la columna} = 0.0325/0.3 = 0.108 \text{ m}^2.$$

$$\text{Diámetro} = 2(0.108/3.1416)^{1/2} = 0.37 \text{ m.}$$

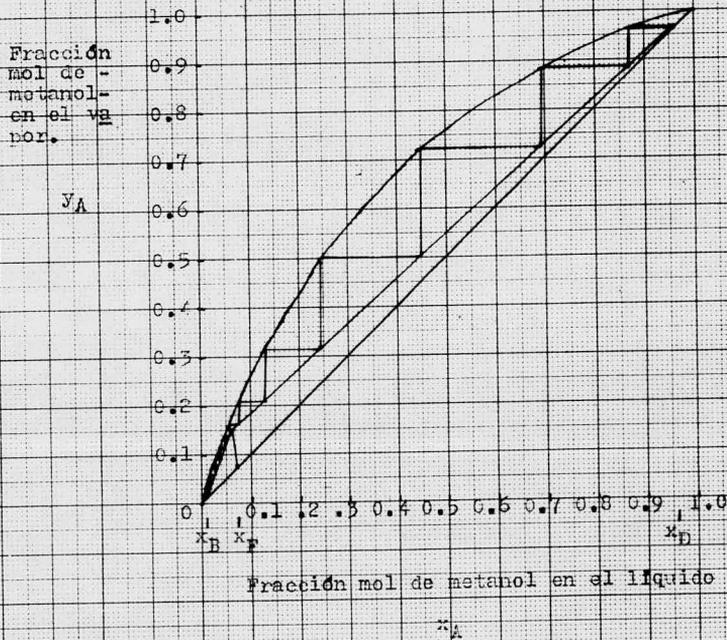


Figura III-7. Diagrama de McCabe-Thiele para la determinación del número de platos teóricos de la columna C-1 para la recuperación de metanol.

G-2

HERVIDOR PARA LA COLUMNA METANOL-AGUA.

Moles de metanol que deben evaporarse:

$$\bar{V} = (9+1)(1.26) - (19.04)(1 - 0.9) = 12.6 - 1.9 = \\ = 10.7 \text{ Kgmol/hr} = 342.83 \text{ Kg/Hr.}$$

$$q = 343(225) = 77,125 \text{ Kcal/Hr.}$$

Usando vapor saturado a 8 atmósferas como medio de calentamiento:  $t = 176 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\Delta t = 176 - 134 = 42 \text{ }^\circ\text{C.}, \text{ con } U_D = 800 \text{ Kcal/Hr-m}^2\text{-}^\circ\text{C}$$

$$A_{G-2} = 77,175/(600)(42) = 3.1 \text{ m}^2.$$

G-3

CONDENSADOR PARA REFLUJO.

Para eliminación del calor latente de los vapores de metanol  $V = 12.6 \text{ Kgmol/Hr} = 404 \text{ Kg/Hr.}$

$$q = 245(404) = 98,980 \text{ Kcal/Hr.}$$

$$\text{LMTD} = (97 - 30) - (97 - 20)/\ln(67/77) = 72 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$A_{G-3} = 98,980/(700)(72) = 2 \text{ m}^2.$$

G-4

TANQUE PARA ACUMULACION.

Material, Acero al carbón.

Capacidad, 400 litros

Presión de operación, 3 atmósferas.

G-5

BOMBA PARA REFLUJO

Manejará 404/0.71 = 569 l/Hr, acoplada a un motor de -  
1/2 HP a prueba de explosión.

#### DISTRIBUCION DE AREAS EN LA PLANTA.

Cálculo del area requerida:

Area para equipo de proceso:

Número de aparatos considerados: 20 (cambiadores, reactor, columnas, tanques de acumulación).

Espacio por aparato 3x5 m; Espacio para pasillos: 100 %

A == 20x3x5x2 = 600 m<sup>2</sup> mas area de reserva, 100 % , --

Area de Proceso = 1200 m<sup>2</sup>

Area de almacenamiento:

Tanques de metanol y ácido sulfhídrico: 8 tanques de --  
50,000 l, en diques (los de metanol) de 4.5x6 m, = 216 m<sup>2</sup>

Almacén de catalizador y materiales diversos: 8x20 = 160 m<sup>2</sup>

Almacenamiento de metil mercaptano: 2 tanques de 50,000  
litros: 4.5x6x2 = 54 m<sup>2</sup>

Almacenamiento de sulfuro de dimetilo y eter dimetilico  
4 tanques de 5,000 l: 3x3x4 = 36 m<sup>2</sup>

Total area de almacenamiento = 466 m<sup>2</sup>

Areas de acceso, salidas de emergencia y patios:

Patio de carga y descarga: 5x35 = 175 m<sup>2</sup>

Entrada al area de proceso:  $3 \times 9 = 27 \text{ m}^2$

Salida de emergencia:  $5 \times 8 = 40 \text{ m}^2$

Total Areas de acceso =  $242 \text{ m}^2$

Servicios de vapor, agua y auxiliares del proceso:  
 $8 \times 9 = 72 \text{ m}^2$

Area para oficinas, laboratorios, servicios sanitarios y taller:  $6 \times 35 = 210 \text{ m}^2$

Estacionamiento, 30 espacios de  $2.3 \times 5.5 = 380 \text{ m}^2$

Area total,  $2570 \text{ m}^2$

En la Figura III- 8 se presenta una alternativa para la distribución de las areas en la planta.

Es importante que en caso de fuga de algún compuesto, especialmente de ácido sulfhídrico, los vapores no se dirijan, por el viento, hacia lugares con riesgo de explosión, como el taller y el departamento de servicios auxiliares, o con riesgos para el personal como las oficinas y vestidores. Para ello debe tomarse en cuenta la dirección predominante del viento en la localidad donde vaya a instalarse la planta.

#### LOCALIZACION DE LA PLANTA.

Dado que el metil mercaptano que se produzca se usará prácticamente en su totalidad para la fabricación de metionina, la localización conveniente para la planta -

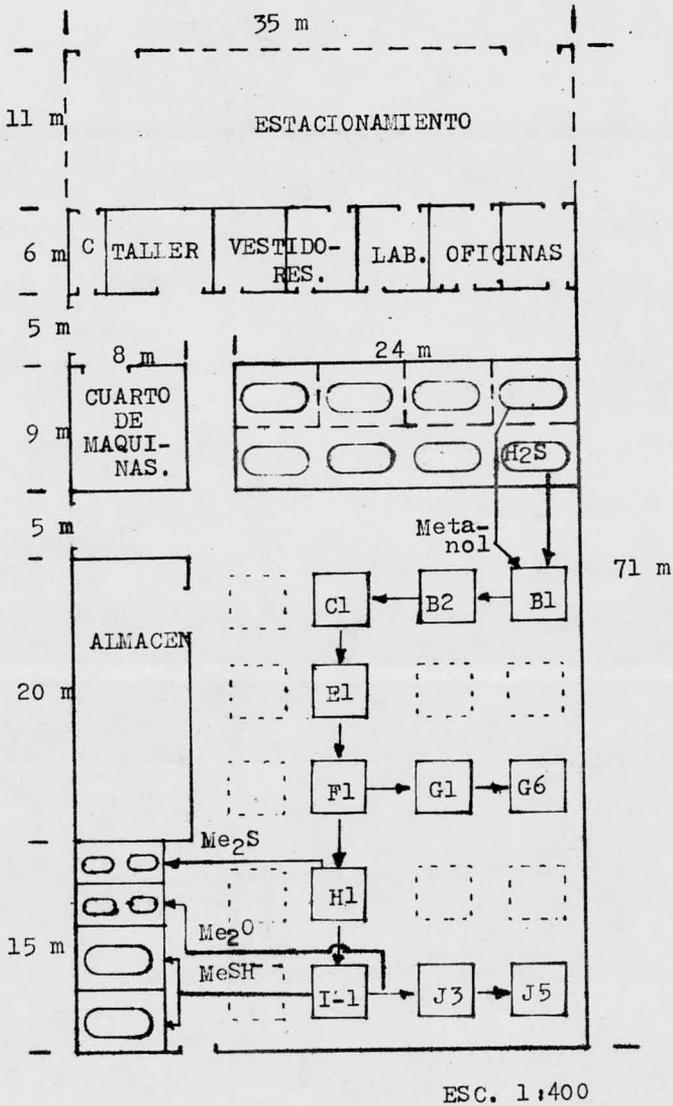
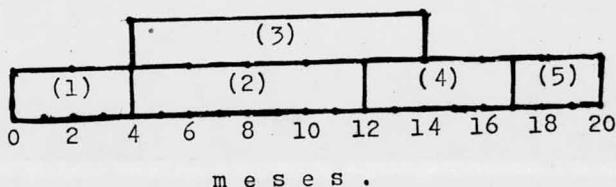


Figura III-8. Distribución de Areas en la Planta de Metil Mercaptano.

será en un area cercana a la planta de metionina, en el estado de Veracruz. Por otra parte, en esa región se produce ácido sulfhídrico en cantidad suficiente para la producción de metil mercaptano. El metanol deberá trasladarse, posiblemente, de el estado de Puebla, al de Veracruz.

#### Tiempo de Realización:

El tiempo de realización aproximado para el proyecto es de 1 año 8 meses, empleados de la manera siguiente:



- (1). Elaboración del proyecto definitivo. 4 meses.
- (2). Construcción de la planta. 8 meses.
- (3). Adquisición y recepción de equipo. 10 meses.
- (4). Instalación del equipo. 5 meses.
- (5). Pruebas y arranque de la planta. 3 meses.

EVALUACION ECONOMICA

IV

60

TABLA IV-1. COSTO DEL EQUIPO PARA LA PRODUCCION DE 5,000 TON/AÑO DE METIL MERCAPTANO.

EQUIPO	DESCRIPCION	PIEZAS	PRECIO UNITARIO ( PESOS )	VALOR ( PESOS )
A-1	Tanque de 20,000 l, acero inoxidable.	10	\$ 650,000	\$ 6,500,000
A-2	Tanque de 50,000 l, acero al carbón.	4	\$ 200,000	\$ 800,000
A-3	Bomba tipo turbina con motor de 3 HP.	1	\$ 60,000	\$ 60,000
B-1	Intercambiador de 11.8 m <sup>2</sup> , acero inox.	1	\$ 225,000	\$ 225,000
B-2	Cambiador de 23 m <sup>2</sup> , acero inoxidable.	1	\$ 375,000	\$ 375,000
C-1	Reactor de 1,981 l, acero inoxidable	1	\$ 1,450,000	\$ 1,450,000
E-1	Condensador de 10.9 m <sup>2</sup> , acero inoxidable	1	\$ 220,000	\$ 220,000
G-1	Columna de platos, a.i., Idem F,H,I -1	4	\$ 400,000	\$ 1,600,000
G-2	Hervidor de 3.1 m <sup>2</sup> , a.i., Idem F,H,I -2	4	\$ 90,000	\$ 360,000
G-3	Condensador de 2 m <sup>2</sup> , a.i., Idem F,H,I -3	4	\$ 60,000	\$ 240,000
F-4	Tanque de 4,000 l, a.i. Idem H,I -4	3	\$ 65,000	\$ 195,000
G-4	Tanque de 4,000 l, acero al carbón.	1	\$ 20,000	\$ 20,000
G-5	Bomba t. turbina, 3 HP, Idem F,H,I -5	4	\$ 60,000	\$ 240,000

TABLA IV-1. COSTO DEL EQUIPO, CONTINUACION.

EQUIPO	DESCRIPCION	PIEZAS	PRECIO UNITARIO ( PESOS )	VALOR (PESOS)
F-6	Compresor, 3 HP. Idem H,I -6	3	\$ 90,000	\$ 270,000
G-6	Tanque de 2,000 l, con agitn. Idem J-5	2	\$ 80,000	\$ 160,000
H-7	Tanque de 5,000 l, acero inoxidable	2	\$ 85,000	\$ 170,000
I-7	Tanque de 20,000 l, acero inoxidable.	5	\$ 500,000	\$ 2,500,000
J-1	Condensador de acero inoxidable.	1	\$ 90,000	\$ 90,000
J-2	Separador de acero inoxidable.	1	\$ 35,000	\$ 35,000
J-3	Columna empacada, acero inoxidable.	1	\$ 250,000	\$ 250,000
J-4	Bomba centrifuga, motor de 2 HP, a.i.	1	\$ 55,000	\$ 55,000
J-6	Tanque de 5,000 l, acero inoxidable	2	\$ 85,000	\$ 170,000
Total, costo de compra del equipo:				\$ 15,985,000

Fuentes. Costos:(23),(24). Indices:(25),(26).

Activo fijo:  $4.8 \times 15,985,000 = \$ 76,728,000.00$  MN

( 4.8, factor empírico para plantas de proceso de fluidos).(24).

TABLA IV-2. COSTO DE PRODUCCION DE METIL MERCAPTANO.

Producción: 2,858 ton/año

% de capacidad: 57

Tiempo laborable: 250 días/año, 24 horas diarias.

	costo, pesos	
	anual	por Kg. de producto
Materias primas:		
Metanol, 1,941,051 Kg, 3.5 \$/Kg:	\$ 6,793,679	\$ 2.38
Ac. sulfhídrico, 2,037,045 Kg, 0.30 \$/Kg:	\$ 611,114	\$ 0.21
Costo de materias primas:	\$ 7,404, 793	\$ 2.59
Costos directos de conversión:		
Catalizador. (Ref. 6):	\$ 1,200,360	\$ 0.42
Mano de obra, 44 operadores. (Ref.24):	\$ 3,168,000	\$ 1.11
Supervisión, 4 supervisores:	\$ 576,000	\$ 0.20
Servicios. (Ref. 6):	\$ 1,314,680	\$ 0.46
Mantenimiento, 4 % del activo fijo por factor de capacidad 0.57. (Ref. 22):	\$ 1,749,400	\$ 0.61
Laboratorios, producción y análisis, 10 % de mano de obra por factor de capacidad 0.57. (Ref. 22)	\$ 150,480	\$ 0.05
Regalías por uso de patentes, 2 % de las ventas. (22):	\$ 857,400	\$ 0.30
Costos directos de conversión:	\$ 9,016,320	\$ 3.15

Tabla IV-2. Continuación.

	costos, pesos	
	anual	por Kg. de producto
Costos indirectos de conversión:		
Costos de materiales diversos de la planta, 50 % de: (mano de obra + supervisión+ mantenimiento). (22):	\$ 2,746,700	\$ 0.96
Prestaciones del personal, 22 % de (mano de obra + supervisión+ mantenimiento). (22):	\$ 1,208,548	\$ 0.42
Depreciación, 10 % del activo fijo:	\$ 7,672,800	\$ 2.68
Seguros, 1.5 % del activo fijo. (22):	\$ 1,150,920	\$ 0.40
Contribuciones por propiedad, 1 % del activo fijo. (27):	\$ 767,280	\$ 0.27
Costos indirectos de conversión:	\$13,546,248	\$ 4.73
Credito por subproductos:		
Sulfuro de dimetilo, 20,715 Kg, 13 \$/Kg:	\$ 269,995	\$ 0.09
Eter dimetilico, 12,552 Kg, 13 \$/Kg:	\$ 163,176	\$ 0.06
Crédito por subproductos, total:	\$ 432,471	\$ 0.15
Costo de fabricación:	\$ 29,534,890	\$10.32
Gastos de administración, tecnología y ventas:		
Gastos administrativos, 2 % de las ventas. (Ref. 24):	\$ 1,486,160	\$ 0.52

Tabla IV-2. Continuación.

	Costos, pesos	
	anual	por Kg de producto
Mejoramiento del proceso y búsqueda de nuevas aplicaciones para el producto,		
2 % de las ventas. (24) :	₡ 1,486,160	₡ 0.52
Gastos de ventas, 1 % de las ventas(24)	₡ 743,080	₡ 0.26
Gastos de Admn. Tecnología y ventas :	₡ 3,715,400	₡ 1.30
<b>Costo de producción:</b>	<b>₡ 33,250,290</b>	<b>₡ 11.62</b>

ACTIVO CIRCULANTE.

Inventario de materias primas: Consumo de metanol, ácido sulfhídrico, catalizador y materiales diversos en dos semanas de operación:	₡ 344,205.00
Inventario de materiales en proceso: una semana a costo de fabricación:	₡ 575,352.00
Inventario de producto terminado: dos semanas a costo de fabricación:	₡ 1,150,704.00
Cuentas por cobrar, un mes a precio de venta:	₡ 5,944,640.00
Efectivo en caja, un mes a costo de fabricación:	₡ 2,301,408.00
<b>Activo circulante:</b>	<b>₡ 10,316,309.00</b>

ACTIVO DIFERIDO: 8 % del activo fijo: ₡ 6,138,240.00

INVERSION TOTAL: AF + AC + AD = ₡ 93,182,549.00

Cálculo de los beneficios.

	Valor, pesos	
	anual	por Kg de producto
Ventas	\$ 74,308,000	\$ 26.00
Costo de producción	\$ 33,250,290	\$ 11.62
Utilidad bruta	\$ 41,057,710	
Impuesto y reparto de utilidades:	\$ 20,528,855	
Utilidad neta	\$ 20,528,855	\$ 7.18

En forma similar se obtienen el activo circulante y la utilidad neta para los años siguientes. No se tienen datos suficientes para calcular el aumento en los precios de las materias primas, de los productos y de los demás renglones, por lo que se considerarán constantes.

En la tabla IV-3 se presenta un resumen del cálculo del activo circulante y las utilidades para el segundo y tercer año de operaciones.

Tabla IV-3. Producción de metil mercaptano. Utilidades y activo circulante para el segundo y tercer año de operaciones.

Producción, ton/año	3,945	5,000
% de capacidad	79	100
Activo circulante	\$ 13,214,691	\$ 16,017,034
Ventas	\$ 102,570,000	\$ 130,000,000
Costo de producción	\$ 58,720,597	\$ 43,970,673
Utilidad bruta	\$ 63,849,443	\$ 86,029,327
Utilidad neta	\$ 31,924,721	\$ 43,014,663

Rentabilidad.

La rentabilidad para el primer año de operaciones, trabajando la planta a 57 % de su capacidad es:

$$\begin{aligned} \text{Rentabilidad} &= \text{utilidad neta} / \text{inversión total} \\ &= 20,528,855 / 93,182,549 = 22 \% \end{aligned}$$

Tiempo de pago.

Es el tiempo requerido para que los ingresos igualen a la inversión. Sin considerar el valor monetario del tiempo, el tiempo de pago sería el siguiente:

	Primer año	Segundo año	Tercer año
Activo fijo			
- \$ 76,728,000			
Utilidad neta	\$ 20,528,855	\$ 31,924,721	\$ 43,014,663
Depreciación	\$ 7,672,800	\$ 7,672,800	\$ 7,672,800
Ingresos	\$ 28,201,655	\$ 39,597,521	\$ 50,607,463
Ingresos acumulados	28,201,655	67,799,176	118,406,630
Ingresos acumulados - activo fijo =	- \$ 48,526,345	- \$ 8,928,824	\$ 41,758,630

Interpolando se obtiene: tiempo de pago = 2.2 años

Cálculo de la rentabilidad por el método de flujo de caja descontado.

Esta rentabilidad corresponde a la tasa de interés con la cual el monto de la inversión es recuperado por medio de la suma de los ingresos futuros, trasladados al momento en que se hace la inversión:  $\sum_1^n (FCD) - \text{inversión total} = 0$

FCD = Flujo de caja descontado = Flujo de caja neto  
multiplicado por el factor de valor presente  
(FVP), para una rentabilidad "i".

Inversión: Capital fijo mas capital de trabajo.

Flujo de Caja Neto, Ingresos obtenidos menos ingresos  
aplicados (en incrementar el capital  
de trabajo ó el capital fijo)  
= origen - aplicación de fondos.

Factor de Valor Presente =  $1/(1+i)^n$ .

n = tiempo de vida del proyecto, tiempo de operación  
considerado.

El cálculo de la rentabilidad en este caso se hace  
por medio de tanteos (ó nomogramas), para diferentes  
valores de "i" en el Factor de Valor Presente.

En la tabla IV-4 se presenta el cálculo de la renta-  
bilidad por el método de flujo de caja descontado para  
un tiempo de operación, n, de 3 años.

Tabla IV-4. Producción de metil mercaptano. Cálculo de la rentabilidad por el método de flujo de caja descontado.

Activo fijo	₡ 76,728,000.00		
Activo circulante	₡ 10,516,309.00		
Activo diferido	₡ 6,138,240.00		
Inversión total	₡ 93,182,549.00		
Producción, ton/año	2,858	3,945	5,000
Utilidad neta	₡ 20,528,855	₡ 31,924,721	₡ 43,014,663
Depreciación	₡ 7,672,800	₡ 7,672,800	₡ 7,672,800
Origen de fondos	₡ 28,201,655	₡ 39,597,521	₡ 50,687,463
Aplicación de fondos (Incremento de activo circulante)	₡ 2,898,382	₡ 2,802,343	
Valor final del acti vo fijo en libros			₡ 53,709,600
Activo diferido			₡ 6,138,240
Activo circulante fi nal			₡ 16,017,034
Flujo de caja neto	₡ 25,303,273	₡ 36,795,178	₡ 126,552,330
FVP para $i = 0.33$	0.752	0.565	0.425
Flujo de caja descon tado	₡ 19,028,061	₡ 20,789,275	₡ 53,784,740
$\sum_1^3$ (FCD) - inversión total =	₡ 419,527.00		
Para $i = 0.34$ se obtiene	$\sum_1^3$ (FCD) - inversión total = -₡ 1,165,625.00		
Interpolando se obtiene, rentabilidad = 33.3 %			

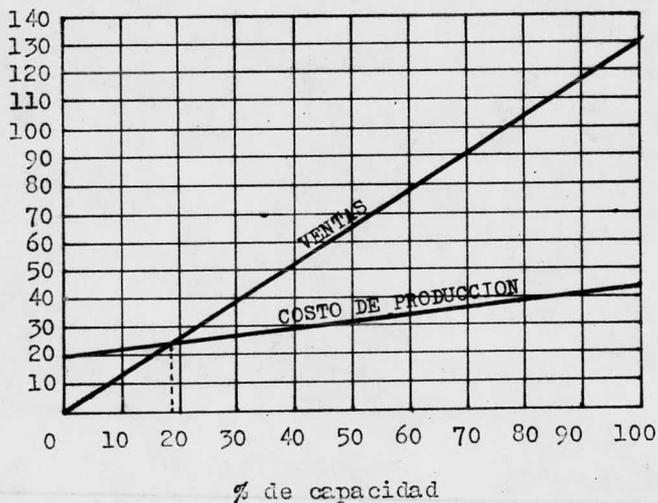
## CAPACIDAD MINIMA DE OPERACION.

Si la planta trabaja a una capacidad inferior al límite en que el costo de producción es mayor que el precio de venta, obviamente no habrá utilidades sino pérdidas.

Graficando las ventas y los costos presentados en las tablas IV-2 y IV-3, se obtienen las dos líneas de la figura IV-1. El punto de intersección corresponde a una capacidad de operación de 19 %. Este valor representa el límite en que las utilidades son cero.

Figura IV-1. Determinación de la capacidad mínima de operación.

Millones  
de pesos



## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

1. La capacidad nominal de la planta sería de 5,000 ton/año de metil mercaptano. Esta cantidad cubriría la demanda total hasta 1980, en que el consumo estimado sería de 3,945 ton/año de metil mercaptano para metionina y de 547 toneladas de metil, etil, propil y butil mercaptanos para usarse como reactivos en diversas industrias.
2. El proceso se basa en la reacción entre metanol y ácido sulfhídrico, usando un reactor de lecho fijo y catalizador de tungstato de potasio sobre alúmina.

La reacción se efectúa en fase vapor a 400 °C y 10 atmósferas de presión. Puede efectuarse también a presión atmosférica. El proceso es de tipo continuo.

La tecnología del proceso puede obtenerse de una de las empresas -japonesas, francesas, americanas ó alemanas- que la poseen.

3. Practicamente todo el equipo debe ser de acero inoxidable, debido a la corrosividad del ácido sulfhídrico. El manejo de éste compuesto presenta además riesgos de toxicidad y explosividad que deben ser prevenidos mediante las precauciones del personal y un diseño adecuado de la planta y particularmente de los sistemas de seguridad.

4. La localización conveniente para la planta sería en el estado de Veracruz, con lo cual se lograría cercanía con el mercado para el producto y las fuentes de abastecimiento de materias primas.

El area requerida para la planta, incluyendo almacenes, laboratorios y oficinas, es de 2,500 m<sup>2</sup>. El tiempo de construcción sería de 1 año 8 meses.

5. El costo de las materias primas, metanol y ácido sulfhídrico, es de \$ 2.59 por Kg de producto. El costo de producción fluctúa entre \$ 11.62 y \$ 8.79 por Kg de producto (para 57 y 100 % de capacidad).

6. La inversión requerida es de \$ 93,182,549.00 que se distribuye de la manera siguiente:

Activo fijo \$ 76,728,000.00

Activo circulante \$ 10,316,309.00

Activo diferido \$ 6,138,240.00

7. La rentabilidad sobre la inversión en el primer año de operaciones, trabajando la planta a 57 % de su capacidad sería de 22 %.

El tiempo de pago sería de 2.2 años.

La rentabilidad calculada por el método de flujo de caja descontado sería de 33.3 %, en 3 años de operación.

8. La capacidad mínima de operación sería de 19 % considerando un precio de venta de \$ 26.00 por Kg

de metil mercaptano. Operando a una capacidad menor a la anterior habría pérdidas.

9. De acuerdo con los valores de rentabilidad calculados, resulta conveniente la instalación de una planta química para la producción de metil mercaptano.

Además de los beneficios económicos a nivel de empresa se obtendrían los siguientes;

- Se avanzaría en la integración del proceso de metionina y se reduciría la dependencia en cuanto a materias primas de importación.

- Se obtendrían también las ventajas derivadas de la sustitución de la importación de etil, propil y butil mercaptanos, ya que el mismo equipo y con solo pequeñas modificaciones en las condiciones de operación, serviría para producir estos compuestos.

## VI. BIBLIOGRAFIA.

### CAPITULO I. Antecedentes.

1. World Protein Resources. Advances in Chemistry Series. 57 ACS. Washington D.C. (1966).

### CAPITULO II. Estimación de la Demanda de Metil Mercaptano.

2. Anuarios de Comercio Exterior, 1965 a 1974. Secretaría de Comercio.
3. Introducción a la Econometría. Oskar Lange. Fondo de - Cultura Económica, México (1968).

### CAPITULO III. Selección del Proceso.

4. The Catalytic Preparation of Mercaptans. R.L. Kramer - and E. Emmet Reid. J. Am. Chem. Soc. 43,880, (1921).
5. Role of the Catalyst in the Reaction of Alcohols and - Hydrogen Sulfide. H.O. Folkins and E. L. Miller. Ameri - can Petroleum Institute's Division of Refining, Vol 42 (III), 188-96, (1962).
6. Synthesis of Mercaptans. H. O. Folkins and E. L. Miller Industrial and Engineering Chemistry. Process Design - and Development. Vol. 1, Num 4, Oct. (1962).
7. Catalysis Then and Now. Emmet, Sabatier and Reid. Fran - klin Publishing Co. (1965).
8. Methyl Mercaptan from Methyl Chloride. C. B. Scott, W. S. Dorsey and H. C. Huffman. Industrial and Engineering Chemistry. Vol 47, Num. 5, May (1955).

9. Thermodynamic Properties of Some Sulfur Compounds. G.-M. Barrow and K. S. Pitzer. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 41, Num. 12, Dec. (1949).
10. Purification and Properties of Ten Organic Sulfur Compounds. J. C. Morris, W. J. Ianum, R. V. Helm, W. E. - Haines, G. L. Cook and J. S. Ball. J. of Chemical and Engineering Data. Vol. 5 Num. 1, Jan. (1960).
11. Selected Values of Thermodynamical Properties. Am Petr. Inst. Vol. VI.
12. Surface Studies of The Adsorption of Sulfur-Containing Gases at 423 °K on porous Adsorbents. R. W. Glass and R. A. Ross. J. of Phys. Chem. Vol. 77, Num. 21, (1973).
13. Insertion of Sulfur into C-H Bonds. A. R. Knight, O. - P. Strausz and H. E. Gunning. J. Am Chem Soc. Vol. 85, Aug. 20, (1963).
14. Correlation of Heat of Formation Data for Organic Sulfur Compounds. J. P. Mc Cullough and W. D. Good. J. -- Phys. Chem. Vol. 65, pp. 1430, Aug. (1961).
15. Removal of Sulfur Compounds from Waste Water and Exhaust air. G. Friedhelm, L. Theodor and W. Wolfgang. Chem. Abs. Vol. 80; 87307d.
16. Physical Properties of Sulfur Containing Hydrocarbons. Robert W. Gallant. Hydrocarbon. Proc. April, (1970).
17. Physical Properties of Primary Alcohols. R. W. Gallant Hyd. Proc. Vol. 45, Num. 10, Oct, (1966).
18. Physical and Thermodynamic Properties of Methanol. C.-L. Yaws and J. R. Hopper. Chem Eng. June 7, (1976).

19. Thermodynamic Properties of Hydrogen Sulfide. J. R. -- West. Chemical Eng. Progress. Vol. 44, Num. 4, Apr. -- (1948).
20. Process Sour Gas Safely. R. G. Archibald. Hyd. Proc. - March, (1977).
21. Principios de los Procesos Químicos. Hougen, Watson y- Ragatz. Vol. II.

#### CAPITULO IV. Evaluación Económica.

22. Research-Project Evaluations. T. García Borrás. Hyd. - Proc. Dec, (1976) y Jan, (1977).
23. Chemical Engineer's Handbook, 5a. Ed. R. H. Perry and- C. H. Chilton. (1973).
24. Chemical Engineering Plant Design. F. C. Vilbrandt and Ch. E. Dryden. (1959).
25. New index shows plant cost trends. Chemical Engineering. pg. 143. Feb. 18, 1963, Cecil H. Chilton.
26. Plant cost index points up inflation. Chemical Engineering pg. 184, April 25, 1966. Cecil H. Chilton.
27. El pronóstico económico en la industria química. A. Vian. Editorial Alhambra S.A. Barcelona, España. (1969).