



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Metanación Catalítica

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

LORENZO MANUEL VEGA SUAREZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Tesis 1977

00 _____
EGMA _____
• RDC _____ **399**
• 398

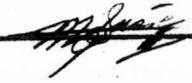


QUIMICA

PRESIDENTE Prof. Enrique García Lopez.
VOCAL Prof. Carlos Doormann Montero.
Jurado asignado originalmente - según el tema. SECRETARIO Prof. Claudio A. Aguilar M.
1er. SUPLENTE Prof. Roberto Andrade Cruz
2do. SUPLENTE Prof. Arturo López Torres.

Sitio donde se desarrollo el tema: En la Facultad de Química y en la Biblioteca de Petroleos.

Nombre completo y firma del sustentante: _____

Lorenzo Manuel Vega Suárez. 

Nombre completo y firma del asesor del tema: _____

Ing. Claudio A. Aguilar Martínez.

Dedico esta tesis a mis padres y hermanas.

Asi como a mi esposa e hijas.

Haciendo un patente reconocimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México, y a los maestros que colaborarón en mi formación Profesional.

Al presidente de la empresa donde laboro que me dió todo tipo de facilidades para poder hacer esta tesis.

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

La metanación catalítica es un proceso que se puede llevar a cabo junto a una planta de amoníaco, ya que de este se puede aprovechar el monóxido y el dióxido de carbono el cual es desprendido en los pasos intermedios.

El metano es producido al llevarse a cabo la reacción del monóxido y dióxido de carbono con vapor de agua en presencia de un catalizador específico de Níquel.

Este Metano se puede aprovechar en el proceso del amoníaco, y en el caso de que su producción excediera de las necesidades de la misma, el Metano se podría vender a otras industrias. Como son aquellas que se dedican a la producción de fertilizantes o a las síntesis químicas, siendo en estas donde existe mayor demanda del metano. Debido al gran desarrollo que han tenido en los últimos cinco años; mediante este proceso se puede aprovechar los gases que eran desprendidos a la atmósfera, transformándose en un gas que puede ser utilizado como lo es el Metano, evitando se mandar a la atmósfera un gas tóxico que contamina el medio ambiente.

La inversión económica que se requiere para el proceso de la metanación catalítica sería bajo, ya que este proceso se puede llevar a cabo junto a la planta de amoníaco. Acoplándose en determinados puntos intermedios para aprovechar las condiciones de presión y temperatura lo que traería como consecuencia una integración total de la energía utilizable; originándose con esto un bajo costo tanto de operación como de mantenimiento.

La Metanación Catalítica se puede llevar a cabo como un subproceso en las plantas de amoniaco, ya que todas estan basadas en el proceso de Haber Bosch.

Diferiendo unas de otras sólo en las variaciones de las condiciones de reacción así como de catalizador y equipo.

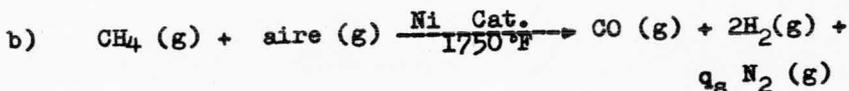
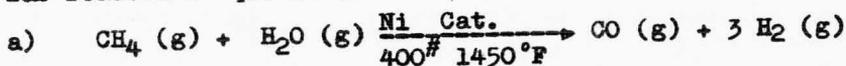
Las plantas que vamos a describir estan basadas en gas natural, las cuales constan de seis pasos fundamentales representados en la Figura I.

Estos pasos son descritos a continuación:

1.- Este paso tiene como función purificar el gas de alimentación para eliminar los compuestos sulfurados que contenga los cuales actuan como veneno en el catalizador (el gas es pasado a travez de una cama absorbente).

2.- El gas que sale del purificador es pasado a un Reformador Primario; el cual consta de dos convertidores que tienen como finalidad la conversión de Hidrocarburos así como del gas natural:

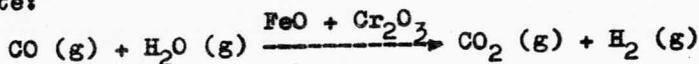
El primer convertidor (a) trabaja con vapor de agua mientras que el Segundo convertidor (b) trabaja con aire en el cual se alimenta la cantidad requerida de Nitrógeno. las reacciones que se llevan a cabo son:



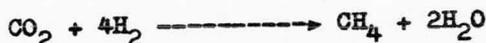
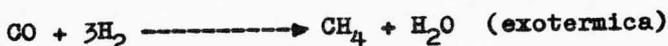
3.- El gas pasa a un Reformador Secundario en el que se lleva a cabo la conversión del metano por el Oxígeno del aire - mediante el calor de combustión:



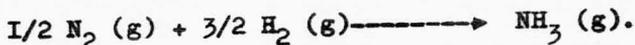
4.- El siguiente paso consiste en la conversi3n a Altas Temperaturas del monoxido de Carbono al ser tratado con Vapor de agua usando un catalizador de Oxido de fierro y de -- oxido de cromo, la reacci3n que se lleva a cabo es la siguiente:



5.- Este paso consiste en la conversi3n a bajas temperaturas en el cual se remueven las cantidades residuas de monoxido de carbono y de bioxido de carbono a manos de 10 partes por millon mediante la metanaci3n sobre un catalizador de niquel :



6.- El 3ltimo paso consiste en la Sntesis del Amoniaco en una relaci3n de 1 a 3 como se representa en la siguiente reacci3n.



De acuerdo con el arreglo y las condiciones de reacci3n que se seleccione a la sintesis a seguir se le denomina con diferente -- nombre, pudiendose resumir en una tabla en la cual se especifica la presi3n a la cual se lleva a cabo la conversi3n en atm3sferas, el nombre con que se determina o conose; la temperatura en grados Centigrados, el catalizador que se utiliza, el por ciento de conversi3n que se obtiene la recirculaci3n si es que la tiene y el -- m3todo mediante el cual obtienen el Hidr3geno.

TABLA I

Presión de conversión en Atm.	Designación	Temperatura en °C	Catalizador	%de Conv.	Recircu lación	Obt. del H ₂
120 - 160	Mont Genis	400 - 425	FeCN	9-20	Si	Electro litica.
150	American G.	500	Doble prome tor de Fe.	14	Si	Gas Na tural.
200 - 300	Haber-Bosch	550	Promotor de Fe.	8	Si	Gas de Agua.
200 - 300	Fausser-Monte catini	500	Promotor de Fe.	12-22	Si	Celdas- Electro liticas
300	American P.	500	Doble prome tor de Fe.	20	Si	Gas Na tural e Hidrocar buros.
600	Casale	500	Promotor de Fe.	15-25	Si	Varios.
900	Claude	500 - 650	Promotor de Fe.		NO	Carbón- sobre - gas.
900	Du-Pont	500	Promotor de Fe.		Si	Gas Na tural.

Haciendo un estudio del proceso inicial podemos determinar la cantidad de monóxido y de dióxido de carbono que se desprenden en este proceso, siendo estos gases de desprendimiento la materia prima junto con el hidrógeno los cuales nos permitiran llevar a cabo la reacción de Metanación.

En el analisis del gas natural que se alimenta al primer convertidor nos reporta un contenido de 7.84% de dióxido de carbono y un 12.84% de monóxido de carbono así como 0.28% de metano. Este gas es alimentado a una temperatura de 300°C, a esta temperatura un 70% del metano es convertido a monóxido y dióxido de carbono.

Este primer convertidor consta de dos camas catalíticas en la primera de ellas el catalizador es Oxido Férrico y presenta un gradiente de temperatura para mantener un flujo constante y la conversión aumente consiguientemente; teniendo que mantener un equilibrio entre la cantidad del catalizador y la temperatura, ya que a mayor temperatura el contenido de monóxido de carbono es alto; mientras que a baja temperatura la velocidad de reacción es baja.

El control de la temperatura se lleva a cabo mediante rociadores de agua que se encuentran a lo largo del convertidor y la cual es registrada mediante termopares; a la salida del primer convertidor se ha desprendido un 80% de monóxido y dióxido de carbono, el restante será tratado en el siguiente compartimiento.

El dióxido de carbono es eliminado antes de pasar a la segunda cama catalítica mediante vapor de agua y carbonato de potasio a una temperatura de 45°C siendo absorbidos en una torre de mono-etanol-amina (MEA) al 15% enviándose posteriormente a un regenerador en donde el dióxido de carbono y vapor de agua se desprenden.

El segundo compartimiento sólo varía en el uso del catalizador que en este caso es Oxido Crómico.

En forma similar es tratado en el segundo convertidor; - el analisis a la salida del segundo convertidor nos reporta lo siguiente: el contenido del bióxido de carbono es de 50 ppm. y el monoxido de carbono no es mayor de 0.9% remanente en la corriente del gas de sintesis, los cuales pasan posteriormente a otro paso de purificación denominado Metanación para bajar aun el contenido de monoxido y bioxido de carbono los cuales son alimentados a una temperatura de 260°C la cual es dada mediante cambiadores de calor.

De los parrafos anteriores se puede determinar que una gran cantidad de monoxido y bioxido de carbono son desprendidos a la atmósfera, los cuales pueden ser tratados para formar el Metano, y así poderlo aprovechar en multiples procesos. Al hacer reaccionar los gases antes mencionados con el Hidrógeno podemos observar que la reacción presenta una reversibilidad a diferentes condiciones de reacción teniendo además una gran cantidad de productos, requiriendo una gran cantidad de tiempo para llevarse a cabo; dadas estas razones nos vemos en la necesidad de fijar dos puntos de gran importancia para poder llevar a cabo la Metanación los cuales son:

1o.- Fijar las condiciones de reacción (presión y temperatura).

2o.- El uso de los catalizadores adecuados para que la reacción se lleve a cabo en un corto tiempo lo cual sería industrialmente aprovechable.

Fijando las condiciones de reacción podemos determinar el sentido que se le quiera dar a la reacción para lo cual se ha visto que a bajas temperaturas y a altas presiones se favorece la Metanación (200 a 300°C y 300 atmosferas).

Bajo estas condiciones de reacción experimentalmente se han probado una serie de catalizadores los cuales se han seccionado tomando en cuenta a todos aquellos que favorecen la hidrogenación, siendo en su mayoría catalizadores metálicos y óxidos metálicos.

En los estudios de las reacciones se puede determinar de antemano que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, de ahí la importancia de poder tener un control adecuado de la temperatura durante la reacción ya que esta actúa directamente sobre la actividad y estabilidad del catalizador.

Para poder seleccionar él o los catalizadores que se deben de usar en la Metanación se ha estudiado la naturaleza de las sustancias que se pondrán en contacto con el catalizador.

Se tiene que tomar en cuenta la permanencia de las sustancias activas, a las cuales se debe el buen funcionamiento del catalizador. Cuando se produce la pérdida de la actividad del catalizador por contaminación de sustancias extrañas se dice que se ha envenenado, el catalizador como cualquier otro sistema físico, tiende a reducir su superficie a un mínimo cuando se presenta la aglomeración de los granulos; en ocasiones es posible reactivar un catalizador por procesos químicos y en otros casos en que esto no es posible se cambia por otro.

Ordinariamente todos los catalizadores que tienen una actividad inicial muy grande son de vida corta, esto nos lleva a la conclusión de tener que elegir entre un catalizador con el que se pueda conseguir una velocidad de hidrogenación grande y otro catalizador estable que permita velocidades bajas pero más uniformes.

Estos últimos se obtienen usando mezclas metálicas o catalizadores activados de gran superficie activa ya que presentan gran resistencia a la aglomeración.

La actividad de un catalizador en un proceso industrial puede ser de un mes a un año a veces más, pasando este periodo es necesario como se dijo anteriormente regenerarlo químicamente o sustituirlo por otro. Dependiendo esto también del tipo de proceso que se seleccione ya sea continuo en serie o paralelo.

Cuando se regenera químicamente para eliminar los depósitos, venenos u otras sustancias activas que le impidan de-

sarrollar su actividad; pasando aire, vapor u otro gas reactivante sobre el lecho catalítico sin retirarlo del reactor. Los periodos de regeneración serán determinados experimentalmente dependiendo de los análisis reportados durante el proceso.

En este caso en particular en el que la reacción es:



Este equilibrio ha sido estudiado, y se recomienda un catalizador formado por 73% de Carbono y 23% de Niquel, el que ha sido obtenido por carbonización de una mezcla de azúcar y el acetato de Niquel; sin llegar a la descomposición del monóxido de carbono ni del anhídrido carbónico para lograr que el catalizador mantenga su actividad durante meses en la producción del Metano.

Existen una serie de sustancias las cuales favorecen la actividad del catalizador, a las cuales se les ha denominado con el nombre de promotores; en éste caso para el catalizador de níquel existen los siguientes promotores:

El Oxido Férrico..... Fe_2O_3 es el principal aun cuando existen muchos más como son.

El Pentóxido de Vanadio, el óxido de cerio; Mientras que en la industria se usa una serie muy amplia de metales y óxidos metálicos dependiendo esto fundamentalmente de las condiciones de trabajo y los costos respectivos.

Entre los catalizadores más usuales son:

Hierro, cobre, Cobalto, Oxidos de Cromo, Zinc, Tierras raras, Aluminio, Cobalto, Magnesio Y Manganese; así como la combinación de los mismos.

CAPITULO III. CONDICIONES DE REACCION.

a) El caracter exotermico de las reacciones de hidrogenación:

Quando no se conoce el calor de reacción, hay que calcularlo en función de los datos termoquímicos propios del caso ordinariamente las hidrogenaciones son exotermicas y puesto que la reacción tiene lugar solamente gracias al catalizador, en la superficie de éste pueden alcanzarse temperaturas locales sorprendentemente elevadas, lo que puede dar origen a reacciones secundarias tales como el craking de los productos, al mismo tiempo se perjudica en muchos casos la acción del catalizador, provocando la aglomeración de los granulos dando como resultado una reducción en la superficie activa del catalizador.

Al proyectar las instalaciones se debe de tener en cuenta la influencia de éste caracter exotérmico de las reacciones de hidrogenación, ya que cuando no se regula bien la reacción la temperatura no sólo modifica el curso de la misma y se disminuye el rendimiento del catalizador, sino que también es preciso abilitar materiales de construcción capaces de resistir esas temperaturas y las altas presiones que pueden producirse.

Para mantener la temperatura dentro de los límites convenientes, se cuida en todas las instalaciones de que exista un buen intercambio de calor con las substancias que entren en la cámara de reacción.

A continuación se describen los diagramas que representan los contenidos de energía libre por átomo de carbono.

En la figura (a) se dan los valores de la energía libre del monóxido de carbono; en la figura (B) se representan los valores de la energía libre del agua y en la figura (c) la del dióxido de carbono, todos estos datos son dados en estado gaseoso y a una atmósfera de presión.

FIGURA (a)

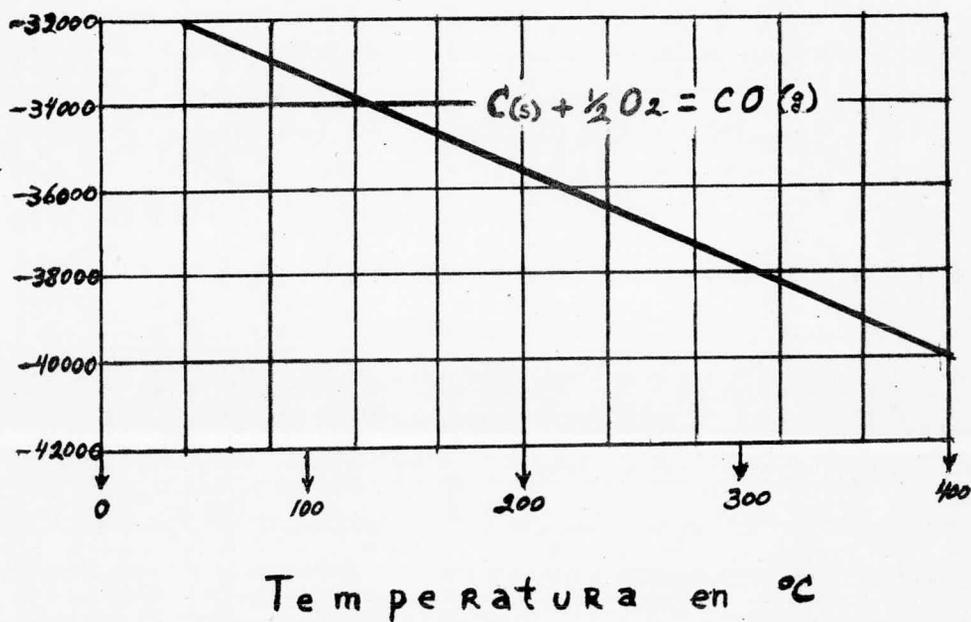
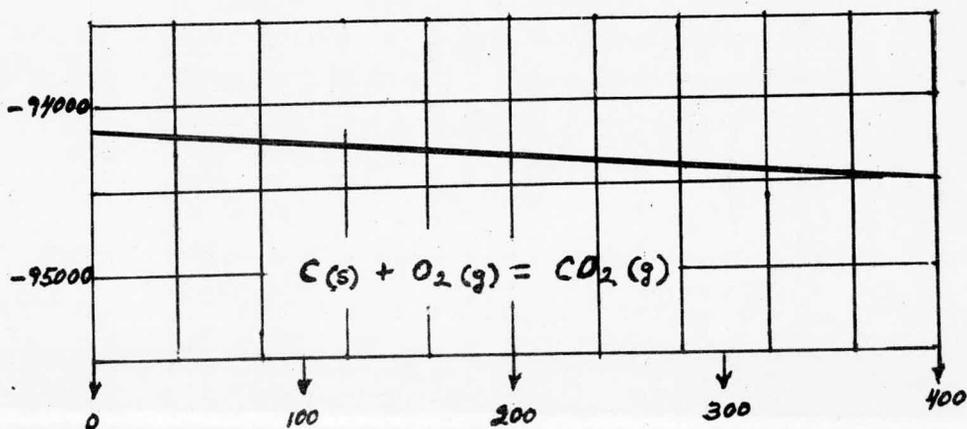


Diagrama que representa los valores de la energía libre -
por átomo de carbono del Monóxido de carbono.
En estado gaseoso y a una atmósfera de presión.

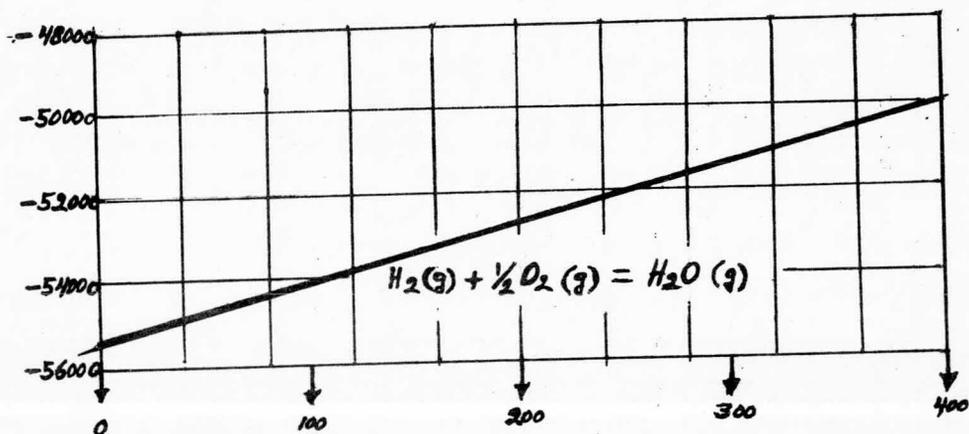
FIGURA (b)



Temperatura en °C

Diagrama que representa los valores de la energía libre -
por átomo de carbono del **bioxido de carbono**,
En estado gaseoso y a una atmósfera de presión.

FIGURA (c)



Temperatura en °C

Diagrama que representa los valores de la energía libre -
por **Molécula de agua**.

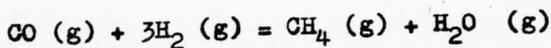
En estado gaseoso y a una atmósfera de presión.

Cuando todos los productos y reactivos están en estado gaseoso y a la presión parcial de una atmósfera, se cumple la siguiente ecuación:

$$-\Delta F = 4.75 T \log K$$

El término $-\Delta F$ es el descenso de la energía libre, en calorías que tiene efecto cuando la reacción ocurre de izquierda a derecha. Representa la diferencia de los contenidos energéticos entre todos los productos reaccionantes y todos los productos obtenidos.

La letra T es la temperatura absoluta en grados Kelvin, y K es la constante de equilibrio de la reacción. Los datos de la figura anterior pueden aplicarse a algunas de las reacciones del monóxido de carbono, la más sencilla de estas puede representarse en la siguiente ecuación que tiene lugar a 400°C .



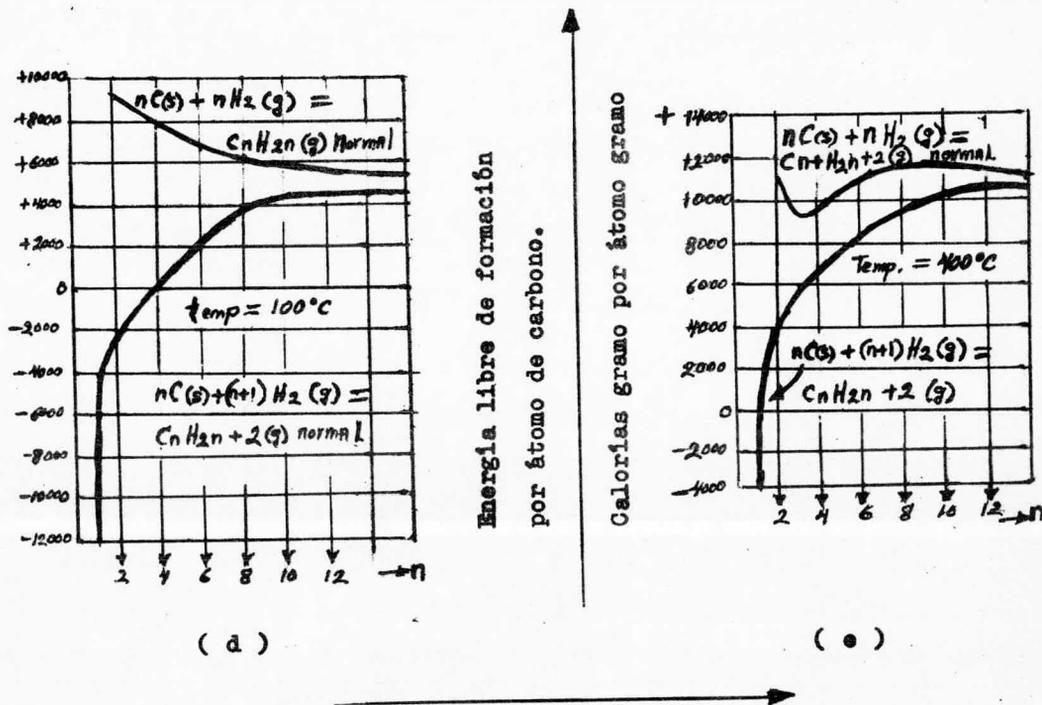
$$-40500 + 0 + \Delta F = (-3600) + (-50000)$$

$$-40500 + \Delta F = -53600$$

$$\Delta F = -53600 + 40500$$

$$\Delta F = -13100 \text{ Cal. a } 400^{\circ}\text{C.}$$

Los valores que fuerón substituidos en la ecuación anterior-
se obtuvieron de las siguientes gráficas:



Número de átomos de carbono por molécula (n).

La disminución de la energía libre que en ella se verifica demuestra que la reducción del monóxido de carbono a Meta no ha de ser muy completa, a juzgar por el rendimiento que en ella se puede preveer; sin embargo, estas reacciones como la mayoría de las de hidrogenación, son reversibles bajo ciertas condiciones.

De acuerdo con los datos que se observan en las graficas anteriores se puede afirmar que el Metano es el hidrocarburo más estable a temperaturas inferiores a los 400°C.

b) CINETICA Y TERMODINAMICA DE LA REACCION.

Puesto que los catalizadores influyen unicamente en la velocidad de la reacción sin que tengan acción alguna sobre su curso, de aquí se desprende la importancia de saber en primer lugar si la reacción es o no es posible en las condiciones de presión y temperatura elegidas.

Ya que la variación de la energía libre de las sustancias que intervienen en la reacción es una medida cuantitativa de las fuerzas químicas de afinidad, por lo que es preciso saber los valores de la energía libre los cuales determinan si la reacción se puede llevar a cabo. Aclarado este punto, se ha de proceder a investigar que catalizadores son los más convenientes para que la reacción tenga lugar a una velocidad industrialmente aprovechable.

En las graficas anteriores se dan los valores de la energía libre de unos compuestos orgánicos de importancia industrial. Estos valores son los de energía libre de formación a partir de los elementos de las sustancias en cuestion, presentandose en estado gaseoso y a una atmósfera de presión estando referidas a dos temperaturas: que son 100 y 400 °C. Para temperaturas intermedias se puede interpolar entre las temperaturas antes mencionadas.

Comparación de la energía consumida.-

En una planta basada en coke requiere una energía cercana a los 71 millones de BTU repartidos en el contenido de energía del material crudo, del aceite para levantar el vapor, y

la energía eléctrica producida. Este valor equivale aproximadamente a 2×10^7 Kcal/ton métrica la cual representaría una eficiencia de energía del 30%.

También se ha observado que las plantas que operan en base a la conversión natural del gas a una presión atmosférica tienen una eficiencia del 60%.

El término medio de la energía usada en la industria es de 10^7 Kcal/ton. métrica y el consumo de combustible por año varía aprox. sobre los 40 millones de toneladas.

En las plantas modernas requiere tener un bajo costo, así como un menor tonelaje de equipo instalado, el salvamento -- del costo de equipo esta encadenado a los avances tecnológicos así como el incremento de las plantas modernas, las cuales por lo general tienen una capacidad de 1000 ó más toneladas por día.

Al determinar las condiciones de reacción se fijará como consecuencia las curvas de energía correspondientes.

c) FACTORES QUE FIJAN LAS CONDICIONES DE REACCION.

Las condiciones de reacción a las cuales se lleva a cabo una reacción es uno de los puntos que más cuidado requiere -- ya que de ellos va a depender el resultado directamente.

Uno de los puntos que requiere gran importancia es la TEMPERATURA:

Ya que la mayor parte de las reacciones de hidrogenación se efectúan a temperaturas inferiores a los 400°C , a no ser que se pretendan descomposiciones pirolíticas junto con las reacciones de hidrogenación; en este caso, la temperatura -- puede llegar alrededor de los 500°C .

Debido a la gran influencia que representa el factor temperatura en cualquier reacción, puesto que prácticamente todas estas reacciones pueden cambiar su sentido al aumentar la temperatura, por lo tanto se necesita trabajar a una temperatura tan baja como lo permita la mayor actividad del catalizador.

Este factor influye directamente en los catalizadores los cuales afectan tanto la velocidad así como el curso de la reacción; además la temperatura afecta en la posición del equilibrio, se ha observado que en general, al aumentar la temperatura se influye desfavorablemente en la posición del equilibrio de tal forma que el rendimiento final decrecería, pero al mismo tiempo se favorece la velocidad de reacción, de manera que en un tiempo dado se obtiene mayor cantidad de substancia.

Este juego de variables obliga a hacer un estudio comparativo de la posición de equilibrio y de la velocidad de reacción. Afortunadamente en los últimos años se ha profundizado mucho en el conocimiento de la catalisis, lo que a conducido a poder operar con grandes velocidades de reacción a bajas temperaturas en el que el equilibrio es favorable.

En algunos casos la elevación de la temperatura puede influir desfavorablemente en el trabajo del catalizador, de tal forma que la velocidad de reacción puede disminuir, Esto ocurre cuando el catalizador se aglomera, disminuyendo con ello su superficie de contacto exterior, dando como consecuencia la disminución de su eficiencia.

Para superar estas dificultades hay que estudiar la posibilidad del uso de promotores (substancias que facilitan la actividad a un catalizador y pueden ayudar a vencer al menos en parte, la influencia desfavorable de la aglomeración de los granulos catalíticos).

Así pues es de suma importancia tomar en cuenta el coeficiente de la temperatura en las reacciones de hidrogenación, se ha visto que muy pocas de las reacciones de hidrogenación cumplen la regla por la cual la velocidad de una reacción se hace doble por cada 10 ó 15 grados que se eleve la temperatura, ordinariamente se necesita un aumento de unos 50 grados para conseguir doblar la velocidad de estas reacciones.

En general, cuando se usan catalizadores del tipo de los metales nobles como el platino o el paladio, se opera a temperaturas entre la ambiente y los 150 C; con los catalizado-

res de Niquel ó Cobre se trabaja a temperaturas entre los 150 y 250 °C. Y cuando los catalizadores son de mezclas de distintos metales ó óxidos metálicos, la temperatura suele estar entre los 250 y 400°C.

Otro de los factores que influye directamente en las condiciones de reacción es la PRESION.

La presión, lo mismo que la temperatura, influye directamente en la velocidad de reacción así como en la posición del equilibrio del sistema reaccionante. Generalmente al aumentar la presión aumenta la velocidad de reacción, ya que normalmente se trabaja en la fase gaseosa, al aumentar la presión aumenta la concentración y con ello en la mayoría de los casos se consigue aumentar la velocidad de reacción, también este aumento de presión mejora los rendimientos de equilibrio.

Esto es como consecuencia directa de la aplicación de la ley de acción de masas, en las reacciones de hidrogenación se ha observado que este aumento produce una disminución del volumen, como consecuencia de los puntos antes mencionados se vió que la presión tendrá más influencia sobre el rendimiento de la reacción.

Para conocer adecuadamente la influencia de la presión en cada caso no hay mejor camino y el más seguro que el experimental. Cualitativamente puede decirse que el aumento de la presión significa un aumento en la velocidad de reacción.

Otro factor que va a definir las condiciones de reacción es el TIEMPO de reacción. O sea el tiempo necesario para que una reacción de hidrogenación se lleve a cabo, ya que esta puede variar desde unos cuantos segundos hasta varias horas, según las sustancias que haya que hidrogenar, el catalizador que se use, la temperatura y la presión que se aplique.

En general, cuantos más reactivos sean los compuestos más rápida es la reacción de hidrogenación.

El tipo de aparatos o instalaciones a emplear dependerá de la velocidad de hidrogenación y viceversa, para las reacciones lentas se utilizan ordinariamente reactores del tipo obus, mientras que en las reacciones rápidas conviene utilizar aparatos del tipo continuo, en los que el catalizador es ta siempre en contacto con nuevas porciones de reactivos.

CAPITULO IV.- ANALISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

a) Reacciones de carbonos energizados con el amoniaco --

Los átomos de carbono reaccionan con el amoniaco para dar Metano, Metilamina y Metilenediamina. El metilenediamina y parte del metilamina son formados por reacciones entre átomos de carbono con exceso de energía cinética y el amoniaco; la mayor parte de metano es formado en las reacciones térmicas, debido a la presencia de oxígeno se evidenció la presencia de formaldehído, para la cual reaccionan átomos de carbono y mezclas de amoniaco-oxígeno las cuales facilitan la reacción radiolítica de metilenediamina y metilamina.

Existen varios metodos que nos permiten determinar la presencia de determinados átomos de compuestos orgánicos:

1o.- En el sistema de amoniaco Yang & Walf concluyeron que los átomos de carbono con exceso de energía cinética son producidos y cedidos para reaccionar y dar compuestos orgánicos.

Para lo cual se tiene que hacer un estudio de la distribución de los productos encontrados, para determinar completamente el hecho químico de que todos los átomos de carbono producidos son del sistema, mediante los átomos de carbono que son fijados en tarjetas; usando la reacción nuclear $N^{14}(\alpha, p)C^{14}$. Los productos se determinan mediante la identificación del carbono 14 que contiene esos compuestos. El significado más importante en el futuro de este estudio será bajo la base de que todas las actividades serán tomadas para los productos gaseosos.

2o.- La demostración de éste método fué hecho por Horning-Levey y Willard el cual se basa en el calentamiento del I-128 ya que estos átomos podrían reaccionar con el gas de metano para darnos el yoduro de metano que es estimado posiblemente para un átomo con gran exceso de energía cinética el cual le permitiría reaccionar en la fase gaseosa.

En el cual también se toma en cuenta el tiempo y la cantidad de energía contenida en el complejo intermedio ya que tiene que ser lo suficientemente grande para llegar a estabilizar

en cualquier otro estado tales como el líquido o el sólido.

En el primer método en la determinación del metano- C^{14} , cuando se produjo el carbono 14, se encontraron trazas de metilamina- C^{14} así como altas radiaciones que se producen en el reactor y que dificultaban su evaluación.

Mediante esta investigación se determinó claramente los efectos de la radiación química, en la distribución del carbono 14, en los productos observados las dosis que se absorvieron en este trabajo fué de 0.4-1.2 ev/molécula.

Surnayarama y Wolf apuntaron sobre la energía cinética del átomo del C^{11} la cual podría llevarse a cabo con más bajas dosis de radiación.

La reacción nuclear que se utilizaría para producir el C^{11} son numerosas y en particular, la reacción $N^{14}(p, \alpha) C^{11}$. Se utiliza particularmente para estudios que contienen sistemas con nitrógeno, las dosis de radiación que acompañan la producción del átomo energétizado varía de 10^{-4} a 10 ev/molécula.

En reacciones de adición el uso de C^{11} técnicamente usan mayores cantidades de energía que permiten una flexibilidad en las condiciones experimentales ya sea en la fase gaseosa, líquida o sólida y una variación de mezclas que contienen amoníaco tal que el substrato pueda ser estudiado. Sin embargo el mecanismo de estas reacciones no podrá ser estudiado tomando en cuenta el papel de las radiaciones que lo acompañan modificando los estudios. Una determinación cuantitativa del efecto de la radiación que viene en el espectro de productos de radiación obtenidos por la cantidad de átomos de carbono energétizados que reaccionan con el amoníaco.

En un comunicado de Cascase y Wolf detalla los experimentos anteriores.

b) SECCION EXPERIMENTAL.

Materiales.- el amoníaco anhidro (con grado de pureza Matheson) usado en todos los experimentos era además purificado por secado sobre sodio metálico, seguido por una destilación al vacío; los agentes regeneradores frescos eran preparados para cada corrida.

El metilamina usado (Matheson qp. con un estado de pureza - de 96.5% minimo). Era además purificado por destilación de -- bulbo a bulbo y secado en vaci^o. El analisis G.L.C. indic^o me nos del 0.5% de amoniaco en el compuesto purificado, encon-- trandose impurezas de di y trimetilamina.

El nitr^ogeno usado en las irradiaciones era una masa espec trometrica ensayada regenerandose menos de 5 ppm. obteniendose de la reduccion del aire, el grado del oxigeno tambien fu^o determinado, ya que en todos los compuestos se les investig^o el grado de pureza.

c) IRRADIACIONES.

Las irradiaciones eran sacadas usando 10 Mev. La irradiacion a los protones radiada en un ciclotron de 60 pulgadas. -- Los protones eran transportados para imprimirlos en una tarje ta para radios per^odicos de 10 segundos a 5 minutos. Los pro tones eran corridos en un rango de 0.1 a 10 a. la integracion electrom^orica era usada para determinar la radiacion total re cibida, la irradiacion tenia que irradiarse en un tanque que tenia un volumen de 50 ml.

A una altura de nivel de 3 ml. se usa una ventana de alumi nio en la cara bombardeada, todas las irradiaciones del gas -- eran sacadas a la presi^on atmosf^orica y a temperatura ambiente del ciclotron. Las muestras liquidas y s^olidas eran irradiadas en tanques similares con volumen entre uno y 2 cc. la rad iacion protonica que entr^o en un recipiente para reaccionar-- enteramente con unos 10 ml. En una ventana de aluminio solda da en la cara del recipiente.

Una corriente de Helio seco era pasado a la ventana duran te la irradiacion para prevenir la condensacion de la humedad atmosf^orica (la humedad causa un incremento innecesario de -- efectividad en el grosor de la ventana). El amoniaco liquido era corrido a -47 (m-xileno hielo seco) y a -72 de etanol β espolvoreado en el hielo seco. El amoniaco s^olido era corrido a la temperatura del N₂ liquido, al finalizar la irradiacion-- el recipiente era adherido a una linea de vaci^o y la muestra-- era llevada a la temperatura del cuarto, por un r^opido calen tamiento de la c^omara de reaccion.

d) MEDICIONES DE LA DOSIS.

La dosis absorbida era determinada mediante el uso de acetileno, usando un dosímetro, las correcciones para la diferencia de la densidad electrónica del amoníaco se aplicaron y los resultados se comprobaban con la dosis calculada, la dosis calculada era obtenida mediante el uso apropiado de las tablas de Hine y Brownell, para calcular la energía depositada en el protón al atravesar el substrato a la atmósfera.

Se encontró excelente concordancia entre los valores experimentales y los calculados; la dosis absorbida que se encontró fue proporcional sobre el rango estudiado, para los valores obtenidos de la integración electrométrica. Además los valores reportados como las dosis absorbidas eran obtenidas multiplicando la corriente integral en a min. por la dosis experimental determinada por una irradiación de 1 a.min en rayos corrientes lo cual nos demostraría si hay una distribución errática.

Se encontró que la actividad total gaseosa producida provenía realmente de un factor proporcionado por las determinaciones de dosis observadas, a bajas intensidades, luego la dosis absorbida era calculada por el uso de un factor en unidades de dosis absorbidas/c.p.m./cc. X c.p.m./cc. observados.

e) ANALISIS DE LOS PRODUCTOS.

Después de irradiar la muestra de amoníaco se llevaba a una línea de vacío donde se mezclaba adecuadamente, y la muestra era bombeada dentro de cinco trampas de vidrio.

El gas para cada trampa era pasado a través de un gas líquido cromatográfico con una efluente de vapor que contenía el sistema permitiendo la determinación simultánea de masas y actividades en la muestra.

La identificación de productos era llevada libremente en muestras hechas en la base de elución al mismo tiempo que en las dos últimas columnas. La actividad total de la fase gaseosa era determinada por inyección del contenido en una trampa dentro de la corriente de flujo sobre las condiciones estándar del fluido. Las columnas usadas eran:

Para Aminas; 20% de alcohol cetílico por peso en una base de lavado de ladrillo refractario en una columna de vidrio de 2.43 X 6mm. de diámetro interior de corrida a 55° .

Para CH₄ y CO ; con carbón activada (20 a 48 mallas) en una columna de vidrio de 2.43 X 6mm. de diámetro interior en la corriente a 25° .

Para hidrocarburos; 0.5% D.C. 550 aceite de silicon (por peso) en alumina activada en una columna de vidrio de 3.04 X 6mm. de diámetro interior de corrida a 25° .

Para HCN ; 20% de dietilhexil solvato (por peso) en celite en una columna de vidrio de 3.04 X 6 mm. de diámetro de corrida a 25°. El Helio era usado como gas de corriente, las corridas de amoniaco, amoniaco-mezclas de metilamina y metilenamina son enlistados en la tabla I, así como la dosis de radiación y radioquímica que se llevó a cabo.

Identificación de las actividades de la metilenamina:

En bajas radiaciones de dosis la total actividad gaseosa producida, era determinada por un bypass, la cual siempre resultaba ser más grande que la suma de las actividades del Metano y metenamida.

Estas actividades no elutian para cualquier columna. Su existencia era verificada para encontrar la cantidad absorbida en alcohol cetílico, la columna en este experimento era de 8.5 mm. de largo por 4 mm. de diámetro manteniendose a 60° e insertandola en el cabezal de la columna cetilica de separación.

En un corte de la columna se muestra un 100% de la actividad faltante. (la actividad total determinada por el bypass menos la suma de actividades de CH₄ y CH₃NH₂) la cual es abvida en los 2 ó 3 mm. iniciales de la columna.

Hidrogenación.- El analisis de la muestra irradiada era verificado por un camino usual, usando hidrógeno en lugar de Helio como gas de corriente (transportador). La producción de metano, metenamida y los demas compuestos eran determinados.

Otra alícuota de la misma muestra era pasada a travez de un tubo pyrex calentados a 120° el cual contenía Niquel raney en celite.

Pasando despues a una columna de platos la cual estaba con-
nectada a otra columna analizadora. La actividad normalmente-
aparecia en la columna de platos cayendo a cero en cada caso-
y reapareciendo en cada caso como una concomitante la cual re-
presentaba un aumento en la actividad de la metilamina. Estos
datos son recopilados en la tabla 2.

TABLA I

Nomenclatura.-

a) actividad en compuestos/actividad total en fase gaseosa (determinada por el bypass).

b) baja recuperación probablemente debido a la absorción irreversible de actividades desconocidas y calentamiento de glc. en la columna. La columna de platos no es usada en estas corridas.

c) el amoniaco es irradiado por la dosis, en aluminio absorbido (144 mg/cm^2 , corrida 24 horas 155 mg/cm^2 en 25 corridas) pasando después frente a una ventana que contiene el van que en donde es bombardeado lentamente con los protones con una baja energía, el calentamiento es para la producción del C-11. La irradiación era continua con protones de baja energía utilizados con una dosis total de 3.9 ev/molécula , la cual ha sido absorbida, la muestra completa era pasada a través de un horno reductor antes de ser ensayada.

e) el ensayo 20 a fué tomado del material irradiado, el siguiente fué tomado de una álcuota, el 20b la cual ha sido a través de un catalizador reductor; cf sección experimental.

f) etano y propano eran también determinados; corridas 10 $1.8\% \text{ C}_2\text{H}_6$ y $0.3\% \text{ C}_3\text{H}_8$; corridas 9 ; $2.7\% \text{ C}_2\text{H}_6$ y $0.4\% \text{ C}_3\text{H}_8$ -- corrida 11: $3.3\% \text{ C}_2\text{H}_6$ y $0.6\% \text{ C}_3\text{H}_8$; corridas 12 ; $4.1\% \text{ C}_2\text{H}_6$ y $1.0\% \text{ C}_3\text{H}_8$.

g) el CH_3NH_2 no era separado del CH_3CN en estas corridas, los valores dados son los máximos que se obtuvieron, basados en el CH_3CN producido.

h) los productos espectrales del CH_3NH_2 son tomados en cuenta de acuerdo con la variación de las condiciones.

TABLA 1.- Producción de productos radioactivos como resultado de $N^{14}(p, \gamma) C^{11}$ reaccionando con el amoníaco, metilamina, y mezclas de metilamina-amoníaco.

corrida No.	tarjeta	dosis ev/molécula	produccion		radioquímica reco-		
			CH_4	CH_3NH_2	CO actividad	brar.	en franja fña
5	NH_3 g	6.7×10^{-1}	94	3.7	--	--	97.7
6	NH_3 g	1.4×10^{-1}	85	9.8	--	--	94.8
2	NH_3 g	3.7×10^{-2}	87	14	--	--	101.0
1	NH_3 g	3.0×10^{-2}	80	19	0.2	--	99.2
24	NH_3 g	3.0×10^{-2}	96c	1.2	--	--	97.2
8	NH_3 g	1.3×10^{-2}	59	29	0.5	--	88.5b
25	NH_3 g	1.0×10^{-2}	98c	0.3	--	--	98.3
3	NH_3 g	6.6×10^{-3}	49	31	--	--	78b
4	NH_3 g	1.6×10^{-3}	42	38	1.1	--	76.1b
15	NH_3 g	5.1×10^{-4}	35	43	--	--	98.9
16	NH_3 g	4.8×10^{-4}	44	56	--	14	106
21	NH_3 g	3.0×10^{-4}	50	36	--	13	100
61	NH_3 g	3.0×10^{-4d}	44	56	--	0	95
20a	NH_3 g	10^{-4e}	40	71.9	--	19	94
20b	NH_3 g	10^{-4e}	38	74.4	--	0	79.6b
57,58	NH_3 1-47	3.0×10^{-3}	8.2	74.8	--	--	82b
52,53	NH_3 1-76	3.0×10^{-3}	7.6	32.2	--	--	83b
49,50	NH_3 8-196	3×10^{-3}	9.1	6	--	--	83.9
43,48	NH_3 8-196	7×10^{-1}	50.4	17	--	--	82.6b
10	NH_3 g y 13% CH_3NH_2	7.4×10^{-1}	50.4	17	--	--	83.9
9	NH_3 g y 13% CH_3NH_2	1.5×10^{-1}	87	12	--	--	82.6b
11	NH_3 g 2.1% CH_3NH_2	7×10^{-1}	73	12	--	--	88.9f
12	NH_3 g 4% CH_3NH_2	6.3×10^{-1}	71	17	--	--	93.1f
18,19	CH_3NH_2 g	1	14.5	2g	--	1.4	95.7h
27	CH_3NH_2 g	10^{-3}	3.4	1.6g	--	0.4	78.2h

TABLA 2.- PRODUCCION DE METILAMINA CON C^{11}

Corrida No.	dosis ev/molécula	analisis en $\%$		
		METANO C^{11}	METILAMINA C^{11}	METILENAMINA C^{11}
20 ensayo antes de la reducción	10^{-4}	40	36	19
20 ensayo despues de la reducción	---	38	56	0
61 ensayo despues de la reducción solamente	3×10^{-4}	44	56	0

a) la tarjeta en cada caso era NH_3 a una presión de una atmosfera.

HIDROLISIS.-

Una muestra fué irradiada y la muestra absorbida en una columna de platos que era luego determinada, otra alícuota de la muestra era condensada dentro de una ampollita que contenía 5 ml. de $7\text{NH}_2\text{SO}_4$, 39 mg. de formaldehído era transportado y 50 mg. de metilamina. La ampollita era sellada y calentada por 20 minutos a 100° el contenido de la ampollita era adicionado a una solución saturada de dimedon y el derivado era coleccionado.

El precipitado era purificado por alternamiento disolviendolo con sosa diluida y precipitandolo enfrente de cada solución fresca de ac. sulfúrico. El derivado era recrystalizado en etanol-agua medido por un contador. Mediante el uso antes mencionado se determinó una actividad de 92% de formaldehído- C^{11}

IRRADIACIÓN EN PRESENCIA DE OXIGENO.

La irradiación de $\text{NH}_3\text{-O}_2$ el sistema envuelve de 0.4 a 1.7% de O_2 por volumen en altas dosis resulta una muestra la cual estaba desprovista de actividad que puede ser absorbida en una columna de platos, la recuperación total en todos los casos varía de 90 a 100%. Dependiendo de la concentración del O_2 ; esta actividad estaba distribuida entre $\text{CH}_4\text{-C}^{11}$, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-C}^{11}$, metil-alcohol- C^{11} , CO y un compuesto con relativa retención de 2.43-0.5 en la columna de alcohol cetílico previamente descrito.

La evidencia que este compuesto oxigenado puede ser razonablemente asumido para hacer las siguientes formaldoximas, la retención es de 2.42 - 0.1.

Además que la oxima trimerizada es rápida, los compuestos son cuantitativamente reducidos a metilamina y metilenoamina-C mediante la hidrogenación.

El Nitrometano, formamina, o-metilhidroxilamina formaldehído y ácido fórmico se controlan en base al tiempo de retención otros compuestos se controlan en base al punto de ebullición, se acordó evidentemente que el número de estos compuestos no dan metilamina en reducción catalítica con el hidrógeno.

En las tablas 2 y 3, así como en la 4 se dan los datos relativos a las corridas en mezclas de gases como amoníaco- N_2 y amoníaco- O_2 .

TABLA 3

Producción de productos radioactivos como resultado de la reacción del $N^{14}(p,\infty)C^{11}$ y mezclas de N_2-NH_3 .

Tarjeta N_2-NH_3 % de NH_3	CH_4	Producción radioquímica en%			Recuperación %
		CH_3NH_2	CO	punto l campo	
0.5	89.2	3.5-0.7	3.2	---	95
0.65	75.8	3.8-0.8	8.0	7.5	95.1
0.92	72.4	10.8	2.9	---	86.1
1.98	67.0	14.3	2.1	4.9	88.3
2.90	58.5	15.0	3.9	---	77.4
3.95	52.2	16.6	3.8	---	72.6
5.80	52.7	22.0	3.8	---	78.5
9.50	48.8	26.2	3.5	---	78.5

a) La dosis en cada caso era de 1.5 y $10^{-3} \times 0.5$ ev/molecula.

b) El N_2 puro contenía trazas de O_2 .

TABLA 4

Producción de productos radioactivos como resultado de la reacción del $N^{14}(p,\infty)C^{11}$ y mezclas de NH_3-O_2 .

Tarjeta NH_3-O_2 % de O_2	dosis ev/molecula	Productos radioquímicos					recuperación %
		CH_4	CH_3NH_2	CO	CH_2NOH	CH_3OH	
0.007	3×10^{-3}	24.2	30.8	6.5	23.2	3.6	88.3
0.05	3×10^{-3}	14.8	24.0	17.3	31.6	9.6	97.3
0.11	3×10^{-3}	---	6.8	41.2	47.2	4.9	99.1
0.33a	3×10^{-3}	---	4.9	40.6	40.9	3.9	90.3
1.0 a	3×10^{-3}	---	5.1	65.0	27.5	3.4	101.0
1.45	3×10^{-3}	---	4.5	66.8	28.0	3.6	102.9
1.98	3×10^{-3}	---	5.0	65.8	22.3	3.8	96.9
1.98a	0.69	94.3	1.8	1.2	---	1.2	98.5
1.98	2×10^{-3b}	87.5	1.5	1.7	---	0.9	91.6

a) Resultado de valores para dos corridas: variación 5%

b) La muestra era irradiada por una dosis determinada con protones lentos de 3Mev produciendo C^{11} , dosis de 30 ev/molecula.

FOTOLISIS DEL DIAZOMETANO/MEZCLAS DE AMONIACO.

El diazometano era preparado por adición de nitroso metil urea en una solución de potasa, la solución era enfriada con N_2 líquido. El diazometano producido era secado por destilaciones múltiples a través de hielo seco acetona.

La pureza del diazometano y del amoniaco se checaban determinándose cuantitativamente de la composición de las mezclas reaccionantes y productos, para tales determinaciones se usó una columna de 8 pies que contenía alcohol cetílico siguiendo un método determinado usando una lámpara ultravioleta; la muestra estaba contenida en un recipiente de cuarzo de 100 ml. los resultados de este experimento son dados en la siguiente tabla.

TABLA 5

Fotólisis del diazometano en amoniaco.

Tiempo de irradiación Hr. (a)	Presión en mm.		CH_2NH_2 que queda en %
	CH_2NH_2	NH_3	
19 a	103	637	12.8 c
1.25 b	119	465	8.5 c
1.0 b	88	450	9.5

- a) recipiente de pyrex b) recipiente de cuarzo
 c) en base de diazometano (promedio de dos corridas).

Efecto de la radiación.-

Son determinados espectrofotometricamente determinándose la cantidad de C^{11} que contiene, los cuales se observan en la figura I, la metilamina no fué observada aun en las condiciones de alta intensidad de radiación, en las cuales se concluyó que el producto principal puede ser reducido a Metano.

Dado a que las dosis son bajas la producción de CH_4-C^{11} y metilamina- C^{11} es reducida, esto incidentalmente explica los resultados obtenidos por Yang & Wolf en reactores que trabajan con átomos de C^{14} en donde las dosis de irradiación era mayor que en los casos anteriores en 0.1 ev/molécula.

La composición de los productos tenía esas características en la región saturada y además no permitía una clara separación de las reacciones de los átomos de carbonoactivado para estas reacciones traídas sobre la concomitante de la radiación química.

En esta forma se demostró que la metilamina puede ser radiolíticamente reducidas las mezclas de metilamina- C^{11} y metano- C^{11} son producidos en reacciones intermedias, para estas condiciones la irradiación será sobre 0.05% de la total, el metilamina- C^{11} los productos intermedios son destruidos por directa radiolisis, la radiación requiere una energía final de 3.9 ev/molécula en cada caso.

La dosis de 3.9 ev/molécula es suficiente para destruir el 19% de metilamina- C^{11} producido anteriormente para la reducción de la energía protónica que entra en el tanque, la casi-completa eliminación de la metilamina- C^{11} explicada anteriormente en las reacciones no saturadas.

La reducción directa de algunos productos de la radiólisis del amoníaco también puede ocurrir, esto es confirmado por el uso de efectos protectores observados en el volumen de la metilamina durante la irradiación, si un poco de metilamina es adicionado al amoníaco después de la irradiación la concentración total de metilamina se acerca a 5×10^7 moléculas/cc.

La indirecta destrucción radiolítica de metilamina- C^{11} es suprimido ya que el nivel de la concentración es una desventaja para el metilamina- C^{11} cuando se produce. Esto es ilustrado en la figura 2 algunos puntos de estos resultados son dados en la tabla 1, se ve que el metilamina- C^{11} es producido en muy pequeña cantidad cuando es irradiado (tabla 1; corridas 18, 19 y 27) el metilamina- C^{11} formada en amoníaco limpio y mezclas de metilamina-amoníaco pueden ser solamente descritos por la reacción entre el átomo de carbono energizado y el amoníaco.

Las reacciones de los átomos de carbono energetizados con amoniaco en la fase gaseosa pueden ser resumidos por las ecuaciones (a, b, c.)

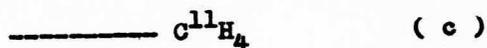
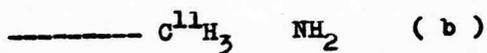
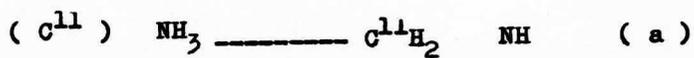
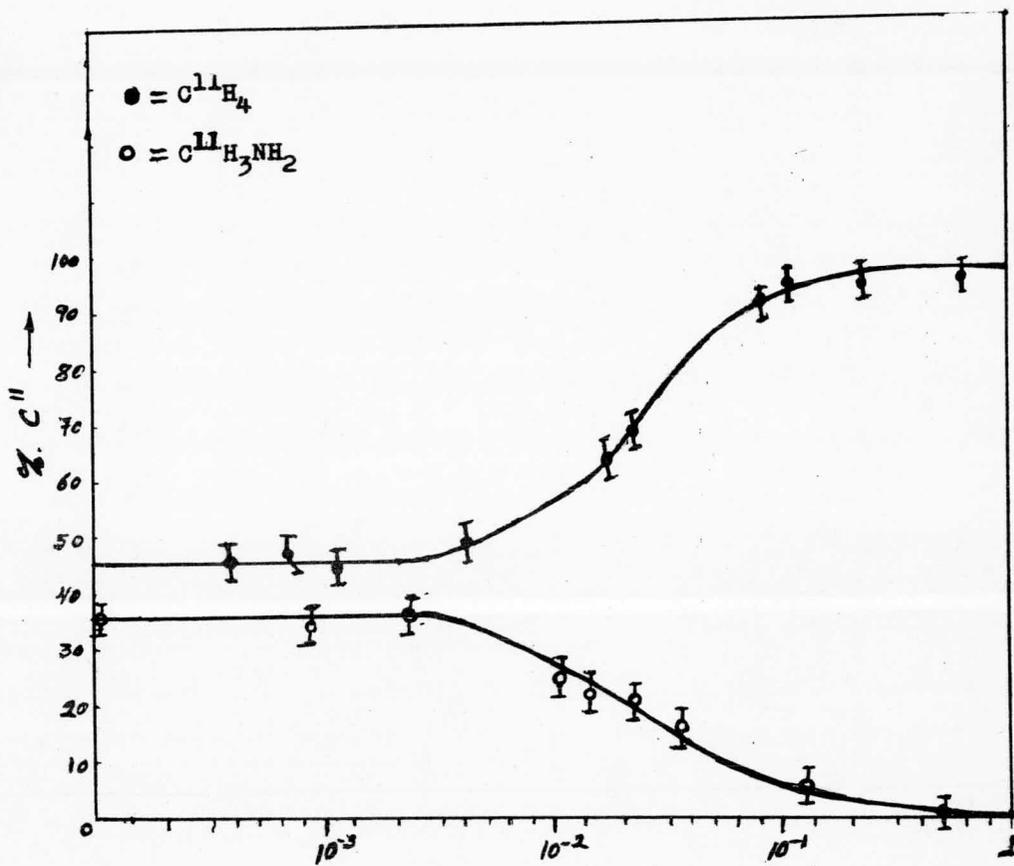
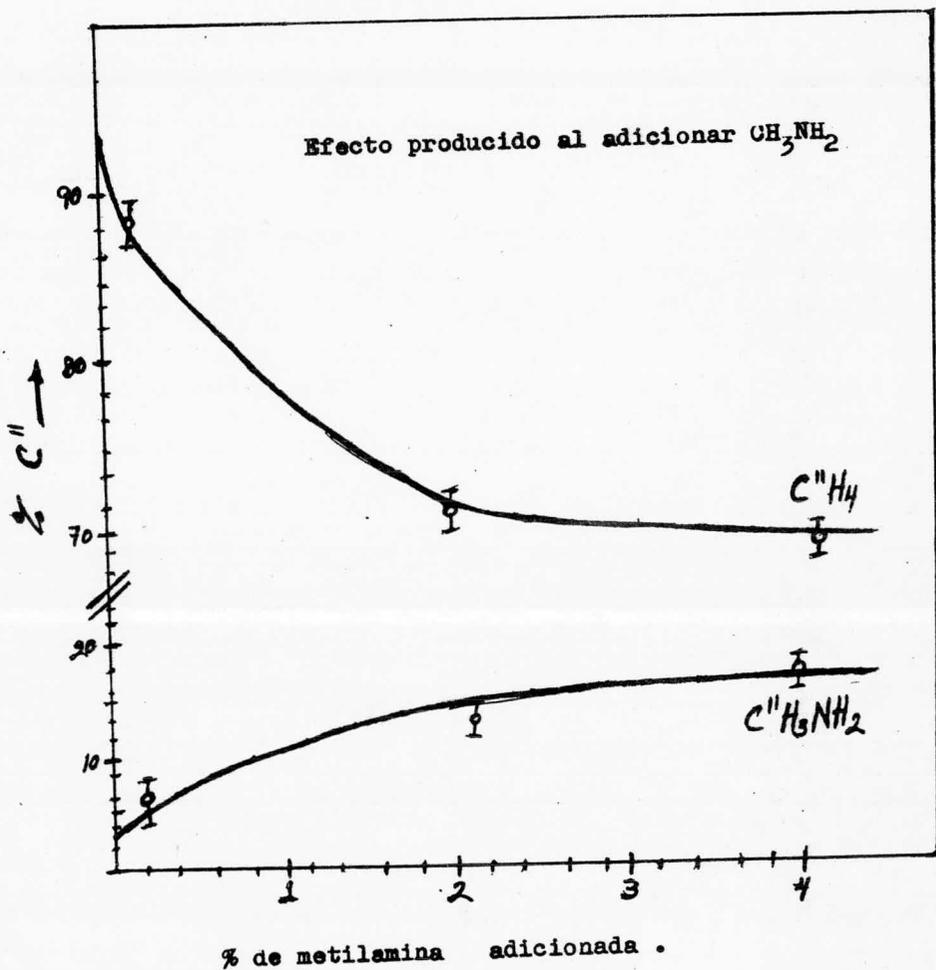


FIGURA 1



Dosis en ev/molécula de gas irradiado .

FIGURA 2



Una discusión de los modelos de formación identifican la metilamina- C^{11} (o C^{14}) y metano- C^{11} (o C^{14}) de hecho claramente todos los átomos de carbono producidos dan estos productos cuando la producción es llevada en presencia de un alta radiación, el campo es garantizado por Yang & Wolf en su trabajo; la presencia de otros compuestos de baja intensidad radiactiva concomitantes han sido establecidas y ellas se identifican como metilamina- C^{11} , la evidencia para la presencia de estas asignaciones así como los detalles están dados en la sección experimental.

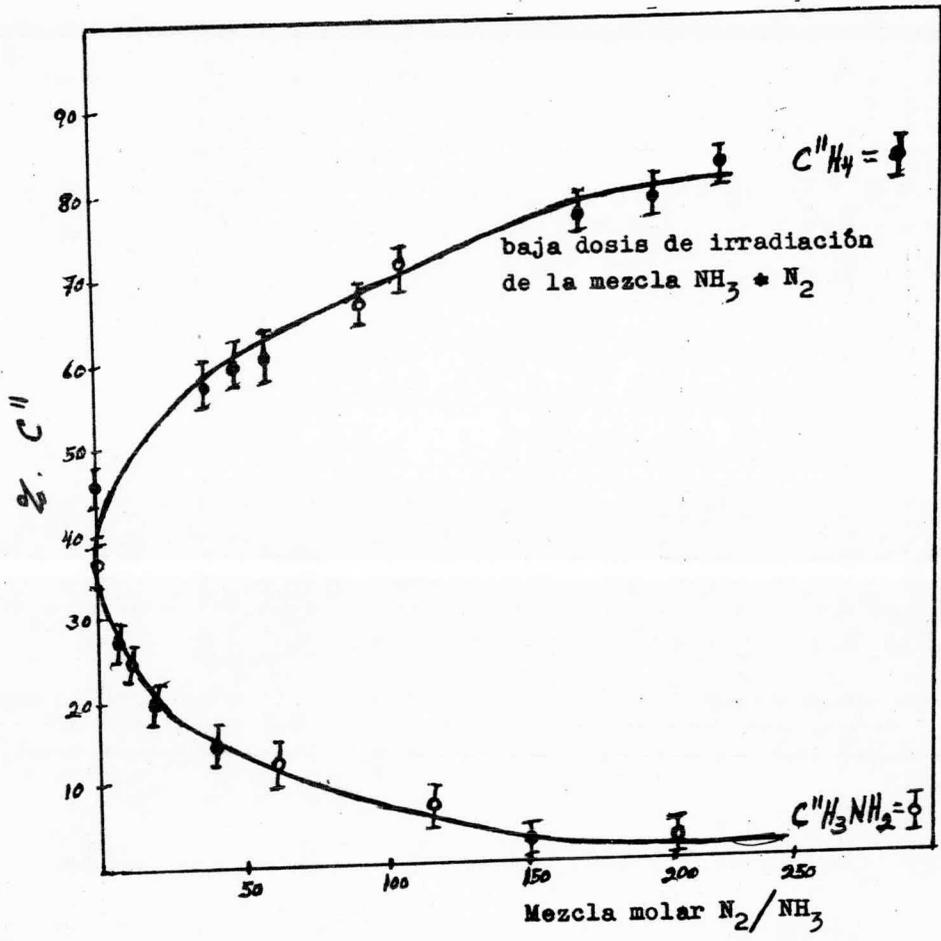
En la literatura se encuentran síntesis para preparar la metilamina, será por supuesto esperando tener un compuesto altamente reactivo, el metilamina en diluciones muy altas (10^5 - 10^7 las moléculas de una imina equivalen a 10^{20} moléculas de NH_3) la polimerización de estos experimentos es diferente debido a las bajas probabilidades de coalición que presentan las moléculas de metilamina.

Pueden ser cuantitativamente determinadas en una columna de g.l.c. debido a su radioactividad, observándose que cuando aumenta su actividad se encontró como Metano- C^{11} y como metilamina- C^{11} llegando esta actividad sobre el 100% de la producción el compuesto puede ser cuantitativamente determinado al reducirse a metilamina- C^{11} y posteriormente hidrolizado como formaldehído- C^{11} .

El compuesto intermedio de metilamina- C^{11} es además sostenido por los resultados obtenidos en la reacción de átomos de carbono con O_2 -mezclas de NH_3 .

Moderadores que actúan sobre los átomos de carbono tales como el Helio, en la producción de otras actividades en suficiente cantidad, El N_2 se usó en determinados casos como moderador, ya que produce un cambio relativo el cual puede ser en concentraciones altas de amoníaco; los resultados son dados en la figura 3 en el cual se observa un aumento constante en la producción del Metano- C^{11} .

FIGURA 3



Átomos de carbono en sistemas de $\text{NH}_3\text{-O}_2$.

La metilamina es formada en reacciones en caliente y todo el metano- C^{11} es formado en reacciones térmicas formándose y obteniéndose experimentalmente las cuales varían la cantidad de O_2 en presencia del amoníaco durante las irradiaciones --- Figuras 4 y 5 .

El metano producido disminuye por un factor de 4.5 sobre el muy pequeño rango de la concentración de O_2 (fig.4) al disminuir el O_2 se alcanza hasta un 0.075%. Esta evidencia concluye que casi todo el metano- C^{11} observado en bajas dosis es formado en las reacciones térmicas entre los átomos de C^{11} y NH_3 . El metano- C^{11} es formado en altas dosis por las reacciones térmicas y por la reducción radiolítica de metilamina- C^{11} .

Las curvas de las figuras 4 y 5 también nos demuestran los puntos más importantes en el curso de la metilamina cuando -- existe O_2 en mezclas radiolíticas adicionadas con NH_3 durante una corrida de baja dosis, el metilamina desaparece y el C^{11} se localiza en los compuestos producidos, tales como la formaldehído- C^{11} .

La metilamina puede ser eliminada mediante reacciones de adición, el O_2 además no solamente reacciona con el metilamina. Otro interesante rango de la curva de la figura 5 es que hay un rápido levantamiento para un máximo del 47% dado por la -- oxima seguido por un gradual decrecimiento en la producción de la oxima compensado por un gradual aumento en la producción de C^{11}O .

Este tipo de conducta ha sido también notado en la reacción de átomos de carbono con metano puro.

ÁTOMOS DE CARBONO EN MEZCLAS DE PROPANO-AMONÍACO.

Además de la baja evidencia de la eficiencia de la reacción de átomos de carbono en NH_3 , para la dosis baja irradiada de mezclas equimoleculares de NH_3 y propano dado en la tabla 6.

TABLA 6

Irradiación de una mezcla equimolecular de NH_3 y C_3H_8

C^{11} contenido en el producto	NH_3 puro	% de productos radioquímicos	
		C_3H_8 puro	mezcla de NH_3 - C_3H_8
CH_4	45	2.9	7.3
CH_3NH_2	35	—	5.0
C_2H_2	—	25	21.3
C_2H_4 - C_2H_6	—	19.6	17.4
C_3H_6	—	12.2	8.7
Butanos	—	10.1	10.8
Total recuperado b	80	7.7	75.0

a) dosis 3×10^{-3} ev/ molécula.

b) Recuperación de todos los productos usados.

FIGURA 4

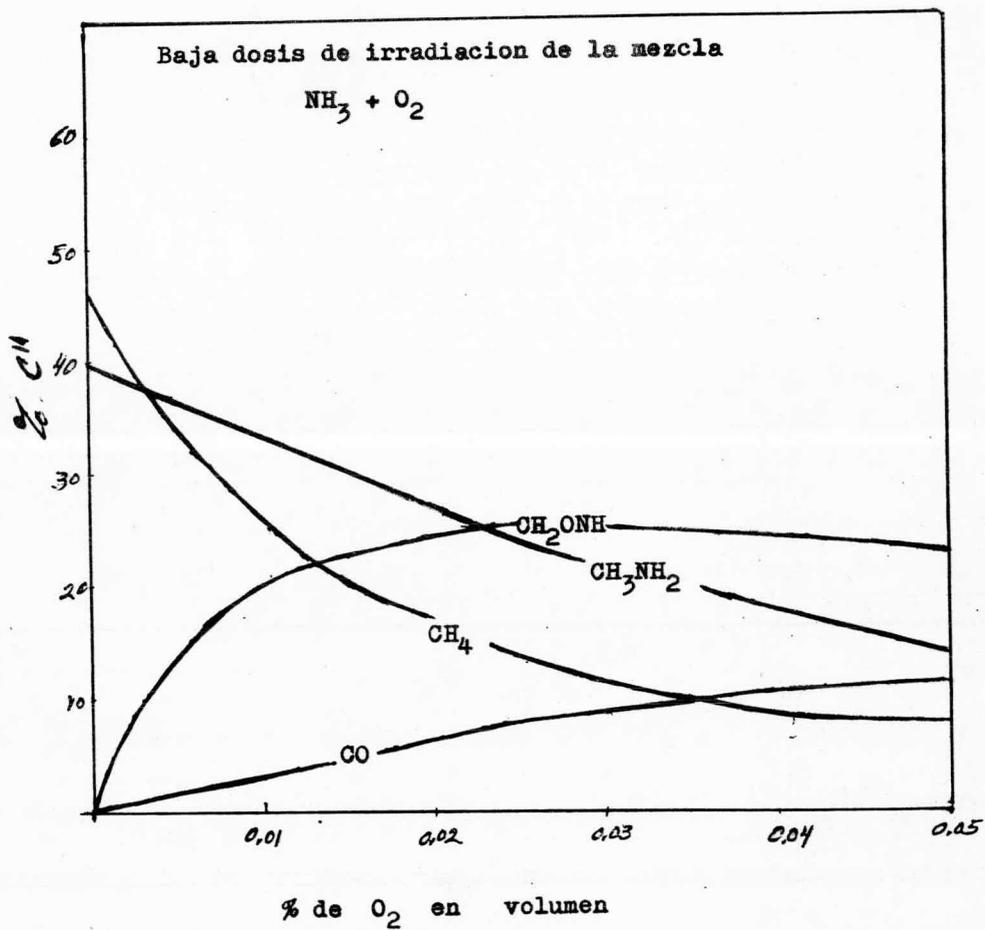
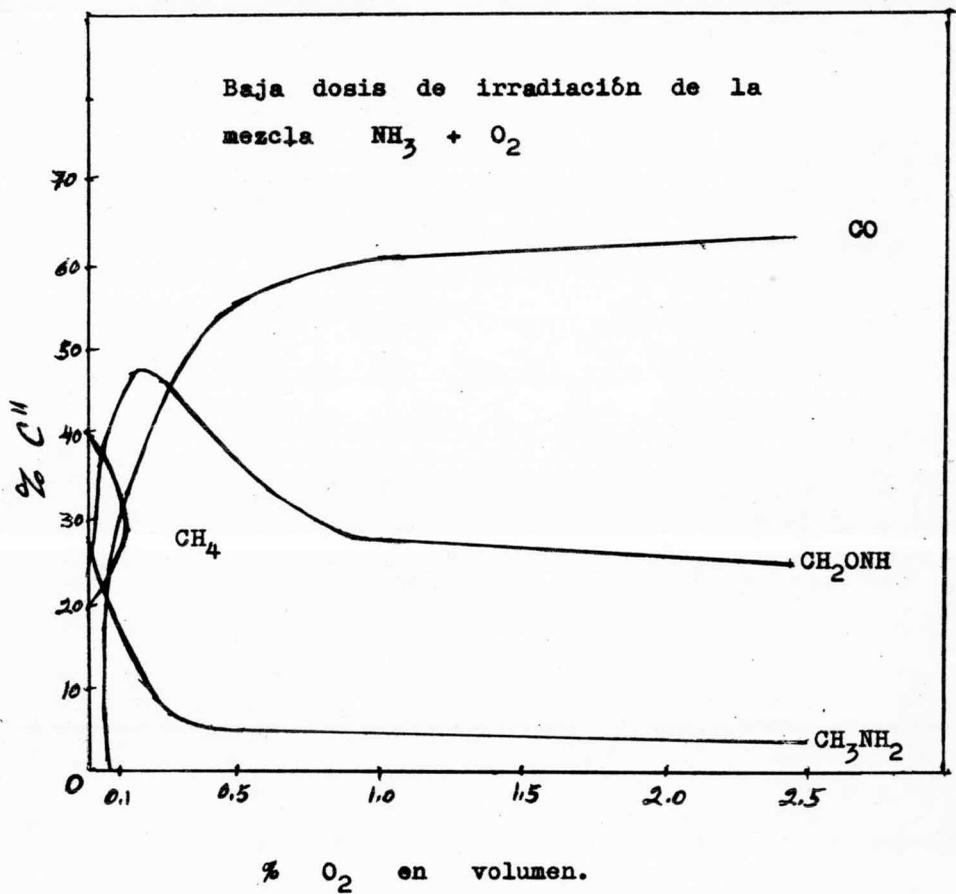


FIGURA 5



Esta cantidad de reactividad es reflejada en la cantidad de $C^{11}O$ producido, llegando a un 60% cuando 0.58% de O_2 se presenta en el amoniaco.

ATOMOS DE CARBONO EN AMONIACO LIQUIDO O SOLIDO.

La producción de metilamina- C^{11} y metano- C^{11} sufren un marcado cambio en la fase líquida y sólida en dosis bajas dados - en la tabla I en la cual da 74% de la actividad apareciendo como metilamina- C^{11} y 8% de la misma como metano- C^{11} el remanente 18% se encontró en el calentamiento de la columna el cual era absorbido. Siendo un compuesto idéntico del encontrado en la fase gaseosa, como la dosis era aumentada; se vió que el metano- C^{11} será el producto dominante.

Incidentalmente se demostró que la reducción radiolítica era posible en la fase gaseosa así como en la sólida. La fase líquida y sólida sugieren la existencia de un compuesto intermedio excitado que contiene C y N_2 obtenida en la reducción -- por directa interacción con el medio para dar una considerable fracción de metilamina- C^{11} .

Las reacciones que describen a los átomos de carbono en NH_3 son dados en la figura 6 la inserción del átomo de C^{11} obtenido de los átomos de carbono que reaccionan con el Iodo, I-deuterio cicloprapano conteniendo no solamente $HC^{11}CH$ y $DC^{11}CD$ esta inserción no complica el mecanismo de descomposición en donde se formaría los compuestos de diproteo y diduterio. Pueden dirigirse a metilamina- C^{11} el cual se puede estabilizar, el compuesto oxigenado sería más fácil llevarlo por interacción con metilamina- C^{11} , la reducción radiolítica del metilamina- C^{11} proveniente de la metilenamina- C^{11} puede ocurrir por un número de mecanismos los cuales son dados por el trabajo realizado -- por Cascase y Di Marco, la baja pero constante producción de metilamina observada, la cual incrementa su cantidad en presencia de O_2 . Existe un mecanismo el cual es sostenido por la fotólisis del diazometano en NH_3 las cuales son dadas en la sección experimental, la existencia del metano- C^{11} producido por átomos de carbono en caliente que reacciona en sistemas de -- hidrocarburos.

En el sistema de NH_3 otro mecanismo para el metilamina- C^{11} y metilamina- C^{11} puede formarse envolviendo la inserción del metano- C^{11} , la cual se lleva a cabo en reacciones múltiples en caliente, siguiendo el proceso para productos de formación junto con los intermedios los cuales pueden ser formados teniendo en todos los casos un exceso de la cantidad de energía y una energía de activación necesaria además para reaccionar.

Los trabajos de Marsall, Mackay y Wolfgang demostraron que ambas energías podrían darse por calentamiento ó termicamente notaron que los átomos de carbono producían una similitud cualitativa pero cuantitativamente diferente producto espectral.

Cuando los átomos de C^{11} los cuales reaccionan con el etileno, se mostró que este trabajo es el más importante en el amoniaco.

Concluyendo que el metano- C^{11} es producido en reacciones térmicas.

La figura 6 .- Las reacciones de NH_3 con átomos de C, en este trabajo no dan información sobre el estado que guardan los átomos de C; ó el estado que guardan cualquiera de los intermediarios. No siendo incluida la radiólisis.

Se denota un exceso de la energía cinética, así como los fragmentos ó moléculas estando en un sistema excitado pero no necesariamente teniendo un e-xceso de energía cinética;.

S significa reacción con el substrato, Ej. NH_3 ó con otros fragmentos presentes en el NH_3 durante el tiempo de residencia de la ~~alta~~ reactividad específica, mientras la simple abstracción de un H ó sucesivas abstracciones nos daría 2NH_2 ó NH etc. Tenemos además que las ecuaciones no estan balanceadas, las des excitaciones de cualquiera de los intermediarios excitados vendrá en la velocidad de reacción o por cualificación reactiva con el substrato. El número de velocidades que contiene la última reacción no es implicada.

CAPITULO V .-

ESTUDIO DEL REACTOR EN SISTEMAS PARA METANACION.

Tomando en consideración que por más de cuarenta años la producción del amoniaco ha sido basada en el proceso de Haber-Boch para lo cual debemos de tomar como base ya que de esta va a provenir los gases que nos servirán para determinar el diseño del reactor para la metanación.

Los convertidores usados hasta nuestros días, están basados en principio original para la combinación a alta presión en presencia de un catalizador estable. Para escoger un tipo particular de convertidor va a depender de las condiciones locales, en los últimos años se ha desarrollado un nuevo convertidor el cual presenta algunas ventajas sobre los ya existentes; los más importantes tipos de convertidores conocidos hasta nuestros días se clasifican como sigue:

- 1) Convertidores con paquetes continuos (figura A).
- 2) Convertidores empaquetados dividido interiormente en secciones. (Figura B).

El calor liberado en la formación del Metano, liberado en cada paquete aumenta la temperatura del gas la cual es luego reducida por directa inyección de una mezcla fría del gas dentro de los espacios que presenta la figura B.

3) Convertidores empaquetados subdivididos interiormente en etapas (figura C).

En este tipo de convertidores la temperatura del gas aumenta en las zonas empaquetadas de reacción pero luego es enfriado indirectamente con agua en los espacios libres intermedios

4) Convertidor tubular (figura D). En este tipo de convertidores el catalizador es arreglado dentro de los tubos redondos, los cuales se pueden presentar en varias combinaciones por ejemplo los denominados convertidores apagados; en el cual el cambio más bajo del catalizador se arregla como una sección tubular con una sección catalítica empacada.

Este tipo de arreglos tendrá que ser basado en las condiciones locales, el método seleccionado para mezclar los gases así como la utilización del calor de desecho, la presión sobre toda la unidad, la pureza de los gases alimentados, el di

seño del sistema de enfriamiento, la relación de gas recirculable, también se tienen que tomar en cuenta otros factores y condiciones que puedan determinar un camino en la selección de un tipo de convertidor más económico.

Estos factores nos van a determinar el envenenamiento del catalizador, el factor más importante que influye en la vida de un catalizador es la temperatura de operación. Generalmente la temperatura de los 550°C es considerada como la temperatura máxima permisible, si el catalizador es usado sobre prolongados períodos de tiempo a altas temperaturas, vendrá la prematura inactividad rompiéndose la estructura de las partículas.

ESTUDIO ANALITICO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE REACTORES.

Los convertidores continuos empacados que son mostrados en la figura A es por fabricación el más simple, en donde la mezcla del gas alimentado a la cámara catalítica queda muy caliente ya que el calor de reacción no es removido en este punto uno de los más importantes para tener la temperatura optima de reacción, para evitar este problema se debe estudiar con cuidado el perfil de temperatura de la reacción, evitando se la desactivación del catalizador causando una reducción adicional en la producción del Metano.

Los convertidores empacados enfriados por inyección de gas frío como se muestra en la figura B entre las separaciones de las secciones catalíticas, el gas es introducido a la cama catalítica a una temperatura de 430°C el cual al reaccionar alcanza una temperatura aproximada de 540°C , aumentandose con esto el contenido de Metano en la primera sección catalítica; el cual es luego enfriado a una temperatura de 460 a 470°C -- por inyección de un gas frío, pasando a la segunda sección catalítica.

Mediante este tipo de reactor se da una buena solución a los problemas para prevenir el sobrecalentamiento del catalizador y manteniendose una eficiencia satisfactoria. El cambio de calor en la parte inferior del reactor será más grande de acuerdo al precalentamiento de los gases de entrada.

El precalentamiento irá acompañado con los gases reactantes hasta la última cama catalítica, teniendo una temperatura máxima de 500°C . En suma el efecto es la capacidad relativa de estos convertidores es más baja que la de otros del mismo tamaño.

Los convertidores empacados con indirecto enfriamiento de agua como se muestra en la figura C.

Entre las secciones separadas del catalizador, la alimentación de los gases a la entrada de la cama catalítica es a una temperatura de 435°C con un bajo contenido de Metano, los gases de alimentación son calentados aproximadamente a 530°C en la primera sección catalítica; el vapor del gas es luego indirectamente enfriado por agua hasta una temperatura de 490°C para entrar a la segunda cama catalítica.

La formación del Metano con temperaturas alternadas con el agua fría, y el número de veces de este ciclo puede repetirse en función de la variabilidad de presión en el recipiente, -- aparte de las dificultades técnicas que envuelve; particularmente para mantener en condiciones los tubos en los cuales corre el agua dentro del recipiente a alta presión. El sistema del reactor representa una solución satisfactoria al problema del control de la temperatura del convertidor, algunas veces es requerido el precalentamiento de los gases de alimentación con esta medida se reduce el volumen de catalizador usado para la metanación y además reduce su capacidad.

Por otra parte, se puede proveer de este tipo de convertidores con una instalación auxiliar para recuperar el calor, -- esto es posible y se obtienen resultados alcanzando una capacidad de 0.8 Ton de presión de vapor/ton. de gas producido.

En los convertidores tubulares el catalizador es además colocado en tubos para distribuir el enfriamiento, la mezcla de gases será precalentada fluyendo en contracorriente con los gases que reaccionan los cuales pasan a través de la cama catalítica conforme a la figura D.

El cambio de calor tiene lugar en la cama catalítica, la recuperación del cambio de calor es localizado sobre la sección catalítica, la cual es comparativamente muy pequeña.

Los perfiles de temperatura del reactor será desviada para obtener una curva optima a lo largo de la longitud de la sección catalítica. Esto es particularmente difícil para mantener la temperatura de operación de 550°C en la parte superior de la tercer cama catalítica. Esto es necesario para trabajar con un catalizador muy activo en orden para asegurar un alta-velocidad de reacción entre temperaturas bajas de 400 a 410°C . En ocasiones dependiendo del catalizador se llegan a temperaturas de 580°C , esto causa no sólo la prematura destrucción del catalizador sino también la reducción en la producción del gas, ya que se desviaría de la curva optima de la velocidad de reacción.

A través de estos arreglos se simplifica la operación de estos convertidores reduciéndose como consecuencia la flexibilidad de operación facilitando la obtención de la curva optima de velocidad de reacción.

Existe un nuevo convertidor mostrado en la figura E.

Considerando las posibilidades de desarrollar un convertidor en el cual las secciones empacadas son alternadas con las zonas de cambio de calor. En las zonas de cambio de calor, la parcial conversión de gases será indirectamente enfriado por la mezcla de gases precalentados, como es el caso de los reactores de Baflex, la temperatura de los gases a la entrada y a través de las secciones catalíticas empacadas las cuales son cerradas tanto como sea posible para obtener la temperatura optima de reacción.

La ventaja de este tipo de reactor sobre los anteriores, está basado en el hecho que el enfriamiento no es directo al adicionar el gas de enfriamiento. El uso del cambio de calor entre varias de las secciones empacadas catalíticas también será reducido sobre todo lo que se refiere al cambio de calor requerido.

El sistema que se sigue es: la mezcla de gases que entra al reactor a través de la placa superior del plato pasando por la entrada anular, entre la chaqueta del reactor y la coraza del mismo para mantener el cambio de calor. En este punto se lleva a cabo la primer etapa de precalentamiento.

A través de una entrada anular concentrica situada en la -

parte más bajade la cama catalítica, la mezcla de gases iniciales entra en la parte intermedia del cambiador de calor - bll, localizada entre la segunda y tercer cama catalítica, la mezcla es calentada; mientras que al mismo tiempo se enfrían los gases calientes reaccionantes que fluyen de la segunda a la tercer cama catalítica.

Después pasan a través de la entrada anular en el centro - de la segunda cama catalítica, el flujo de gases dentro del - cambiador de calor blll, localizado entre la primera y la segunda cama catalítica, luego es calentado a la temperatura específica de la más alta cama catalítica, los gases de reacción a través de esta cama catalítica son además enfriados por la corriente de gas que fluye a contracorriente a la temperatura deseada en el interior de la segunda cama catalítica.

Mediante este arreglo la mezcla de gases llega a la temperatura óptima para la reacción en el punto superior de la cama catalítica. Este disminuye y pasa a través de otro pasaje anular y luego fluye hacia arriba a lo largo de un calentador eléctrico provisto para este propósito inicial.

En suma una serie de tubos concéntricos que pasan a través de la placa inferior del reactor permitiendo la inyección del gas frío dentro de la mezcla siendo calentado en varios niveles del convertidor,

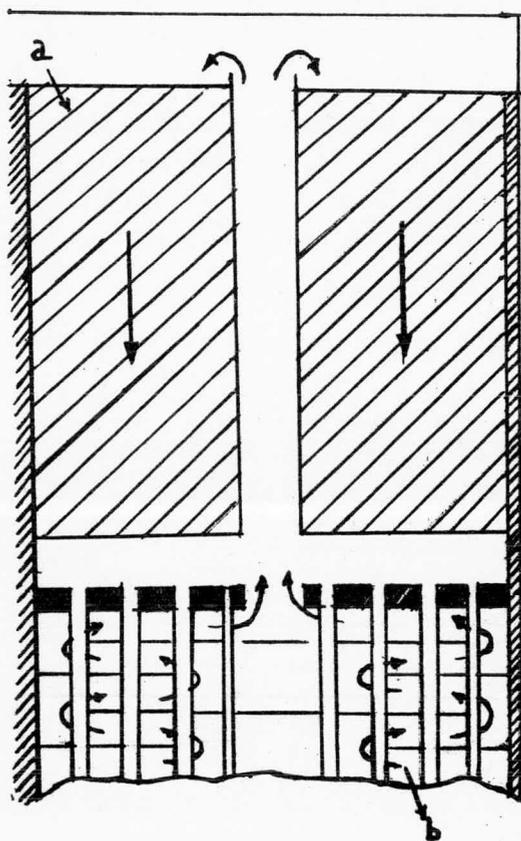
Al principio del camino, el catalizador posee muy alta actividad además la corriente del gas calentado tendrá que ser diluida con una gran proporción de gas frío, la actividad del catalizador desciende y proporcionalmente se reduce el gas de inyección. El principio básico de este convertidor, además; - consiste en un indirecto precalentamiento de la mezcla con gases calientes de reacción de varias de las sucesivas secciones catalíticas. La selección apropiada de las dimensiones de la superficie del cambiador de calor nos permitirá una optimización en la entrada de la siguiente cama catalítica.

El número de estas etapas catalíticas necesariamente tiene que ser calculadas para cada caso individual, teóricamente un gran número de camas catalíticas favorecen una máxima producción de Metano.

El convertidor descrito sobre un especial arreglo de cier-

tos elementos estructurales los cuales han sido ampliamente -
usados en la última década, el contenido del catalizador alter-
nado con los cambiadores de calor, así como el calentamiento-
de los gases de entrada mediante una resistencia eléctrica y-
el enfriamiento de los gases a través de los tubos concentri-
cos.

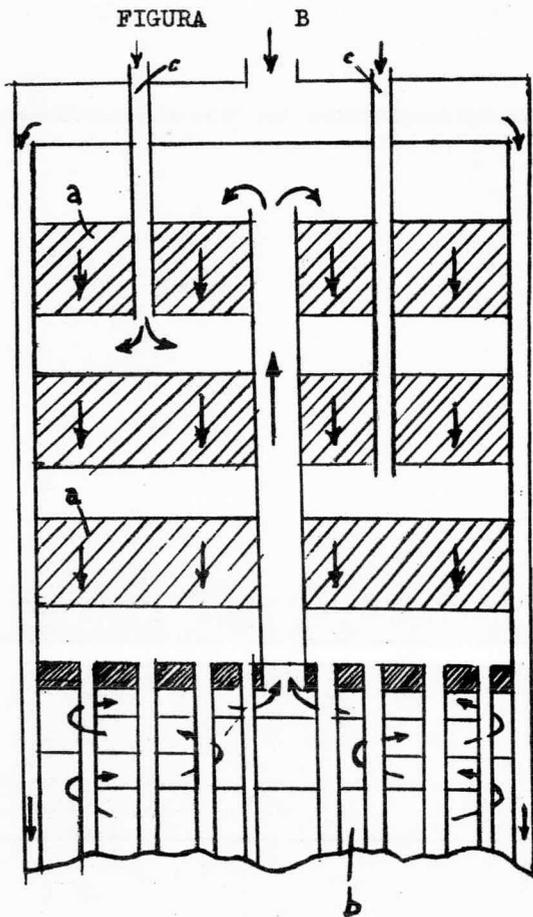
FIGURA A



Convertidor empacado con una sencilla cama catalitica continua.

a) zona catalitica

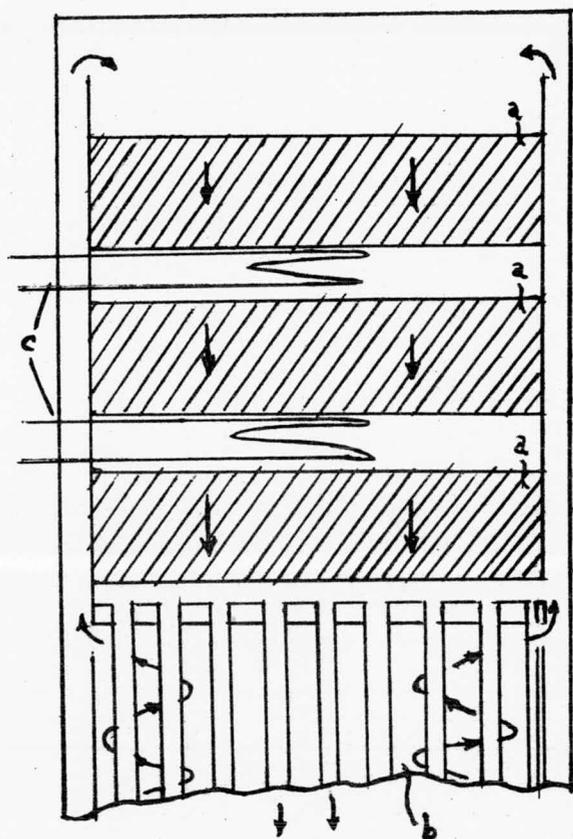
b) Sección de recuperación de calor.



Convertidor con camas catalíticas divididas y inyectadas de aire frío.

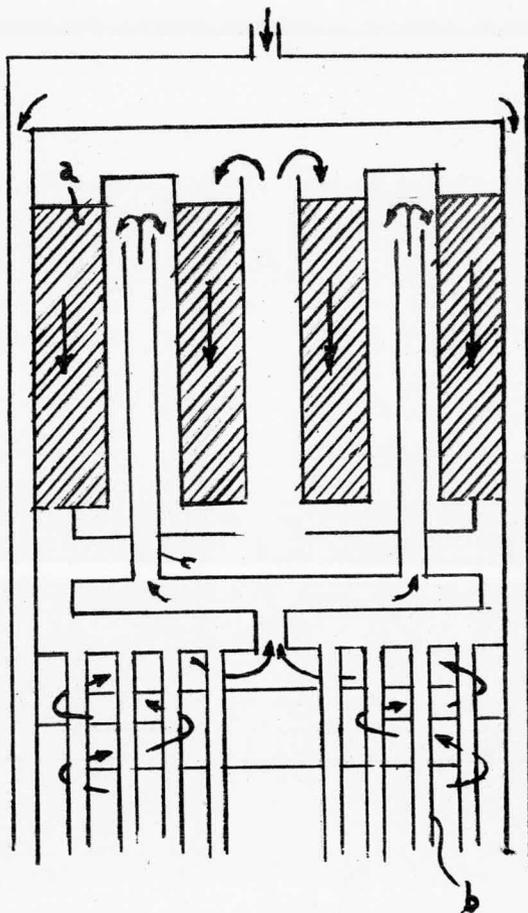
c) Tubos de enfriamiento.

FIGURA C



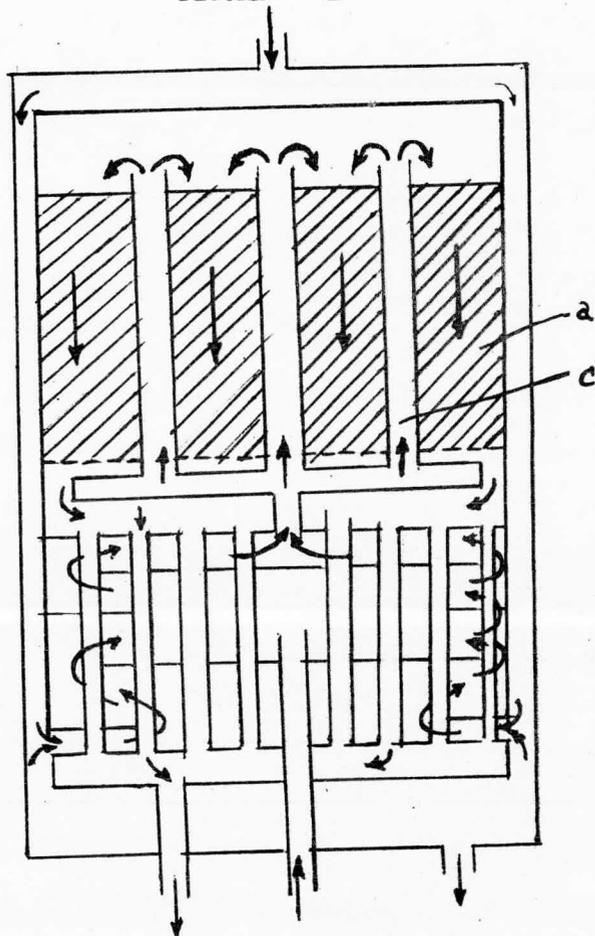
Convertidor con camas catalíticas divididas y indirecto reactor de enfriamiento (c)

FIGURA D



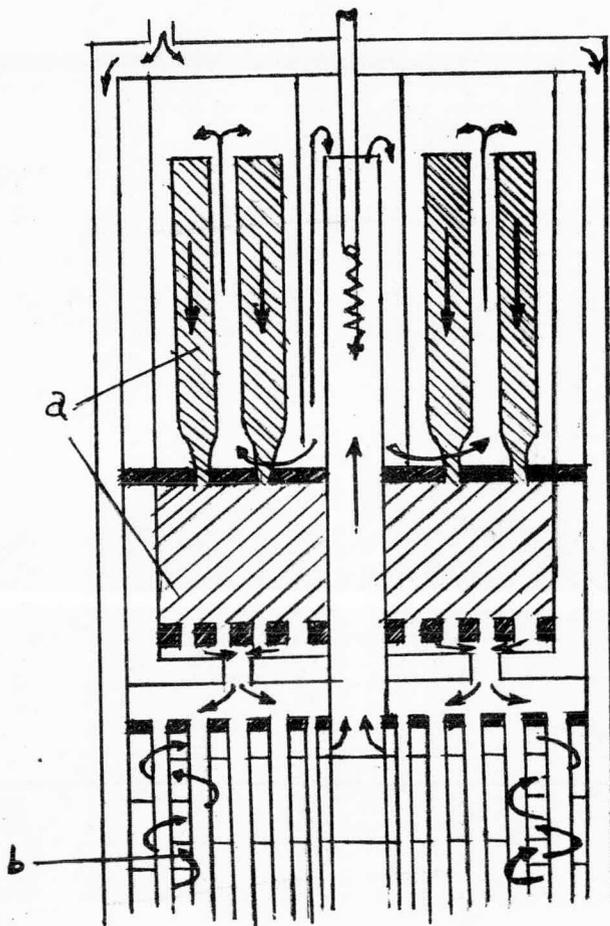
Convertidor tubular con multipasos paralelos para flujo de gas.

FIGURA E



Convertidor tubular con multipasos a contracorriente para el flujo del gas.

FIGURA F



Convinación de convertidor tubular y empacado.

CAPITULO VI.-

SELECCION DEL REACTOR PARA LA METANACION.

Un reactor con gas caliente recirculable y un tubo de pared en el reactor habiendose encontrado una efectividad para la conversión del catalizador en la síntesis del gas metano.

Reaccionando parcialmente el gas se sintetiza conteniendo una apreciable cantidad de metano, pudiendo ser tratados en estos reactores para incrementar el calentamiento a valores sobre los 900 BTU/ft³. Rociando Níquel raney sobre los platos ó placas que son usados como catalizadores en el reactor de gas calentado. Mientras que el catalizador es aplicado dentro de la pared, la vida del catalizador tiene que ser lo suficientemente grande para realizar un costo de catalizador sobre un centavo/ millón de ft³ de gas producido. Excelente calor removido y control de temperatura, se ha obtenido experiencias en ambos reactores.

El sistema de gas caliente recirculable ha sido desarrollado en gran escala para el tubo de pared del reactor, los esfuerzos son actualmente enfocados para lograr la eliminación total con gas recirculable decreciendo el poder de consumo. También el capital de costo sería más bajo porque un sólo recipiente sirve como reactor y como unidad recobrador de calor consumido.

El continuo incremento en el consumo de gas natural, la baja razón de declinación de reservas para el consumo, y la baja pero estable aumento en el precio del gas natural ha extendido el interés en la producción de altos BTU del gas de hulla. Las investigaciones están dirigidas sobre los principales métodos de producción de altos BTU gaseoso por hidrogenación del carbono como se indica en la siguiente reacción:



Y en la metanación catalítica de la síntesis del gas de acuerdo con la siguiente reacción:



La síntesis del gas es obtenida por la gasificación de la hulla con vapor. La hidrogenación directa tiene la más alta y posible eficiencia térmica y requiere solo de la mitad de los gases para metanación en donde 1500 a 2000 Ft³ de H₂ son compensados con 3000 a 4000 ft³ de síntesis de gas por 1000 ft³ de Metano.

Los 1500 ft³ suman valores que están activados para utilizar los, algunos del hidrógeno en la hulla y convertir sólo parte del carbón. El más bajo requerimiento de 3000 ft³ de gas de síntesis. Para metanación catalítica puede ser realizada cuando se emplea un proceso de gasificación, en donde el gas contendría cerca del 10% de metano.

No obstante la inherente ventaja de hidrogenación sobre la metanación catalítica continuando el desarrollo más reciente se justifica el porque la metanación catalítica desarrollándose en forma gaseosa la reacción se lleva a cabo en condiciones más moderadas las cuales varían sobre los 300 a 350°C y una presión de 20 a 30 atmósferas es mucho más simple la operación y la posibilidad técnica se manifiesta adicionalmente, La metanación catalítica será necesaria en conjunción con la hidrogenación directa para aumentar el valor del calentamiento del gas para convertir el monóxido de carbono y el hidrógeno residuo a metano.

Durante los últimos años la metanación catalítica se ha llevado a cabo en camas fijas y reactores fluidizados, las últimas investigaciones se han enfocado principalmente al desarrollo del reactor cuyo sistema permite remover efectivamente el calor exotérmico de la reacción, en orden para proveer adecuadamente el control de la temperatura y mantener una larga vida del catalizador.

Los trabajos de Bureau of Mines han reportado el desarrollo de un sistema de gas caliente recirculable y escala de bancos, mediante el uso de un reactor con tubo de pared, en el cual el tubo es usado como catalizador.

Equipo y resultado del experimento.-

En el sistema de gas caliente recirculable, la temperatura está controlada por recirculaciones; la baja resistencia del flujo del gas que cruza la cama es necesaria para mantener la-

caída de presión y para evitar el alto costo de compresión del gas recirculable. Un simplificado diagrama de flujo del sistema es mostrado en la figura 1. El volumen principal de la síntesis de gas era convertido sobre viruta de acero como catalizador en el primer reactor el remanente era convertido sobre catalizador de níquel en el segundo reactor, este sistema es probado en reactores de 3 y 12 pulgadas de diámetro.

Recientemente se ha probado un catalizador el cual se prepara por el rociamiento de flama de una delgada capa de níquel - raney en placas o platos los cuales se muestran en la figura 2 usando una proporción de $3H_2$ y una de CO en la síntesis del gas; el producto gaseoso que se obtiene es:

H_2 , CO, CO_2 , CH_4 y C_2 a C_5 (hidrocarburos) y son similares al producto gaseoso de hidrogenación excepto que en éste es algunas veces más alto el contenido de óxidos de carbono.

El es, de cualquier modo esencialmente libre de azufre; como se muestra en la tabla 1 columna 3. el rociado de níquel después de la extracción y activación es altamente efectivo para reaccionar el producto gaseoso cuando aumenta el valor del calentamiento. Los óxidos del carbono son hidrogenados, mientras que los hidrocarburos son convertidos a Metano.

Las temperaturas de entrada y de salida del reactor son del orden de 300 a $388^\circ C$ y la razón de gas recirculable era de 8 a 1.

En las pruebas usando $3H_2$ y 1 de CO de gas con rocío de catalizador en un sólo reactor el gas de calentamiento producido era de 900 BTU/cc en la alimentación, los resultados son dados en la tabla 1 (columna 2) determinandose las condiciones límites así como el gas de alimentación temperaturas y la razón de gas recirculable, la conversión del gas y por último el valor del calentamiento.

Recientemente, se ha dado mayor énfasis a la metanación, mediante el uso de un reactor con tubo de pared. este es mostrado en la figura 3 el cual consiste de dos tuberías concéntricas, la interior tiene un diámetro de $3/4"$ y $1 1/8"$ respectivamente, la superficie exterior tiene 6 pulgadas de longitud, el tubo interior está cubierto con una capa de catalizador con un espesor de 0.02 pulgadas, y el gas para síntesis pasa sobre el

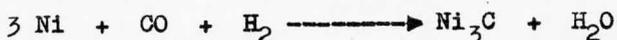
catalizador en el anillo o en la corona circular la cual mide de 0.15 a 0.18 pulgadas entre los tubos, un tubo concéntrico - el cual se ha acondicionado en la superficie del tubo durante la metanación es transferido efectivamente para bajar la temperatura localizada hacia el centro del tubo, las mediciones de la temperatura a lo largo de la superficie catalítica son hechas mediante un termocople corredizo de posición el cual es λ localizado en el anillo o corona circular.

Los tubos rociados con níquel raney, son activados por inmersión en una solución que contiene el 2% de NaOH a una temperatura de 30 a 95 C además de 60 a 85% aluminio en la cubierta para convertirlo en NaAlO_2 ó Al_2O_3 .

El tubo es lavado para remover el exceso de alkali, después es tratado con H_2 y queda ya listo para usarse en la síntesis del metano, usualmente en un período de horas con un espacio - velocidad de 7000 basado en el volumen de la corona circular.

El gas recirculable el cual se usa para remover el calor y controlar la temperatura, la síntesis del gas es continuo hasta que el valor del gas del calentamiento en la alimentación - llegue a 900 BTU/ft³. La cubierta del catalizador será activado y preparado en una manera prescrita para obtener una larga vida del catalizador.

Algunas pruebas fuerón hechas en la cual la conversión baja ba rápidamente con unas 100 horas de síntesis o menos porque - el catalizador se descarapelaba y la superficie era atacada. Mediante un estudio en el cual se usó rayos X se encontró que la descarapelación del material era debido a la acción del carburo de níquel; en otras pruebas en condiciones similares de operación, el catalizador que quedaba después de la síntesis - se mantenía intacto y activado ya que el carburo de níquel no se presentaba, esto era debido a que el alkali remanente de la activación promueve la siguiente reacción:



Este problema era originado en consecuencia de un prolongado de enjuague del catalizador en los experimentos 19, 39 y 41, se estudio el efecto de la variación del espesar de la capa del catalizador (tabla 11).

La síntesis no podría ser sostenida con una capa de 0.009 - pulgadas usadas en el experimento 19, y el deseado valor del calentamiento del producto gaseoso podría ser obtenido en 8 hr en las pruebas 39 y 41 en donde el espesor de la capa del catalizador era 0.019 y 0.057 pulgadas respectivamente, no difiere en la conversión y la vida del catalizador era satisfactoria, - esto era posible para remover la actividad de la cubierta usada en el experimento 41 por raspaduras del ensuciamiento de la superficie repitiéndose el tratamiento caustico de la nueva superficie; algunas veces no es muy claro ya que el final de la vida de una cubierta de 0.057 pulgadas sería tres veces que la de 0.019 para compensar la cantidad adicional de catalizador - aplicado.

Se hicieron pruebas para determinar el valor del calentamiento del producto gaseoso con el tiempo los cuales se muestran en la figura 4. El producto contiene de 80 a 85% de CH_4 y el balance de H_2 , CO_2 y CO como se muestra en la figura 3. La cual está detallada en la tabla 3. El máximo tiempo de operación para datos tomando el mínimo del valor de calentamiento de 900 BTU es mayor de 1200 horas, la producción gaseosa de altos BTU nos daría 180,000 ft^3/lb de catalizador el cual nos reduciría un costo bajo del catalizador sobre 1 centavo/1000 ft^3 basado en el costo de \$ 1.50/lb de catalizador aplicado y tratado. El control de temperatura ha sido excelente en un reactor con tubo de pared, la figura 5 muestra los perfiles de temperatura a lo largo de la superficie catalítica así como las indicaciones de las lecturas del termocople removido durante el principio y fin de operación.

La temperatura máxima indica el area donde el bulto de la reacción ocurre, localizada inicialmente a lo largo de la primer pulgada sobre la entrada del gas, moviéndose a través del tubo con el tiempo de vaporización.

Una posible explicación de lo que ocurre es que la superficie gradualmente vuelve a desactivarse porque trazas de azufre en la síntesis del gas reacciona con el níquel, los análisis del recubrimiento indican algunas acumulaciones localizadas de azufre. La ineficiencia del calor removido en el reactor con -

tubo de pared puede ser medido por el coeficiente de transferencia de calor.

Basado en el calor estimado y la diferencia entre el promedio de temperaturas de la superficie del tubo y el punto indicado por el termocople inferior, el coeficiente de transferencia de calor para todoses cerca de 270 BTU/hr²-ft alimentado en F. El cual ha sido determinado para este reactor.

El alto coeficiente f_h obtenido en las pruebas usando 0.019 pulgadas de espesor de catalizador rociandolo directamente sobre un tubo de 1 1/8 de pulgada. Cuando operaba la síntesis de este gas a una velocidad de alimentación de 35 ft³/hr y una conversión en cosa de 97.3%. El calor removido era de 1980 BTU/hr, con una temperatura inferior de 350°C; la temperatura del catalizador era medido por el termocople variando de 358 a 373°C. El área geométrica del catalizador rociado era de 0.304 ft² y el promedio de la diferencia de temperaturas es de 14°C determinandose el coeficiente.

El coeficiente de transferencia de calor indica que la transferencia de calor convertido es muy pequeña y que el calor era evaluado en la superficie del catalizador y removido a través de la pared del tubo para el punto en el medidor térmico inferior. La alta transferencia de calor, aptitud del reactor con tubo de pared puede ser usado para facilitar las reacciones exotérmicas catalizadas, en las cuales grandes cantidades de calor son requeridas para sostener la reacción.

Una posible aplicación es el vapor removido de etano y altos hidrocarburos para hidrogenaciones manufacturadas, donde la transferencia de calor a través de tubos de catalizador empacados es difícil.

TABLA 1

Experimentos usando catalizador de Niquel-Raney.

	Exp. 30	Exp. 29
Metal base	Acero al carbón	Acero Inoxidable
Gas alimentado	$3H_2 + 1 CO$	(a)
Espacio velocidad	1500	5800
Razon de recirculación recirculación a fresco	26 : 1	8 : 1
Temperatura del reactor en C		
En la parte superior, adentro	242	300
en ebullición, afuera.	284	338
Conversión en %		
H_2	92.3	---
CO	95.6	---
H_2 -CO	93.1	98.0 (b)
Valor de calentamiento del producto gaseoso BTU/ft ³ (c)	907	943
Producto gaseoso composición % en volumen		
H_2	22.6	7.5
CO	4.3	0.8
CO ₂	0.2	2.1
CH ₄	65.3	87.2
C ₂ H ₆	4.6	1.0
C ₃ - C ₅	2.6	0.6
N ₂	0.4	0.8

(a)

H_2 ---	56.7
CO ---	4.0
CO ₂ ---	8.7
CH ₄ ---	23.6
C ₂ H ₆ ---	3.5
C ₃ -C ₅ ---	2.4
N ₂ ---	1.1
	<u>100 %</u>

(b)

Sobre toda la conversión de H_2 en el gas.
CO en la síntesis.

(c)

Volumen de gas seco a 60 °F y 30" de Hg.

TABLA II.- Variación de la capa del catalizador (espesor)

Exp.No.	Espesor del Catalizador pulg.	Catalizador activ. gramos	H ₂ CO conv. en % tiempo en síntesis.			Valor de calentamiento BTU/ft ³ ó en síntesis.(b)			síntesis vida Hr. (a)
			20	300	500	20	300	500	
19	0.009	6.7	--	--	--	--	--	8	
39	0.019	12.0	98.2	97.4	95.7	967	949 912	650	
41	0.057	12.1	98	97.3	96.4	957	944 926	678	

(a) Horas a 7000 espacio velocidad con valores de calentamiento - menores a 900 BTU/ft³

(b) Volumen del gas seco a 60° F y 30 pulgadas de Hg.

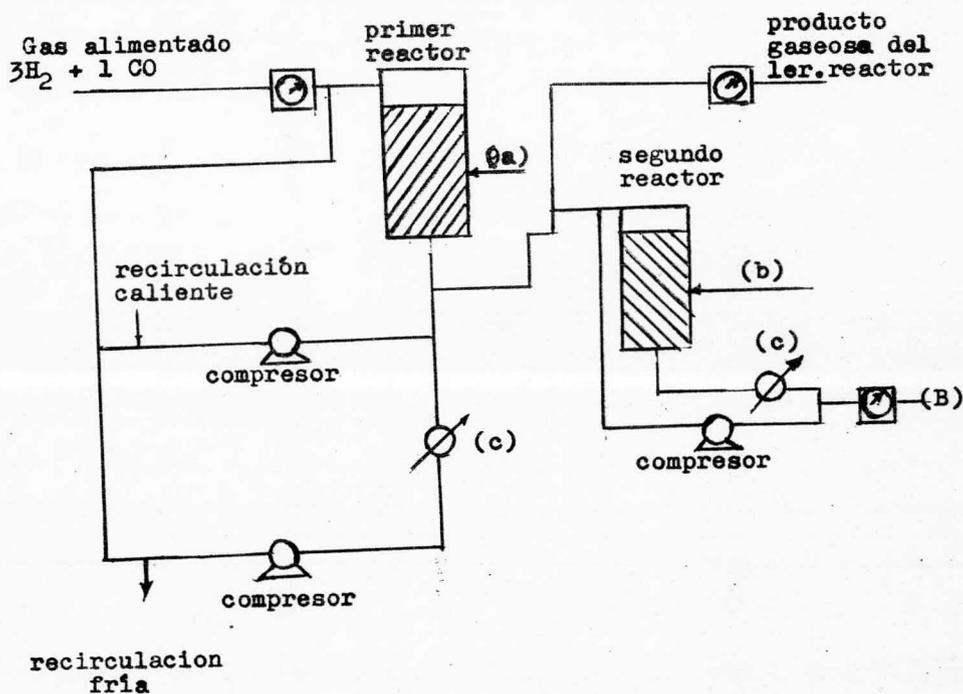
TABLA III.- Operacion y datos obtenidos en la pared del tubo del reactor.

Exp. 44

Edad del catalizador en horas.	263	1170
Espacio velocidad del gas alimentado	7000	7000
Temperatura promedio del catalizador C	363	366
Máxima temperatura del catalizador C	390	390
Localización de la temperatura máxima - en pulgadas en la parte superior.	1	2.3
H ₂ conversión en %	97	95.2
CO conversión en %	100	98.8
H ₂ -CO conversión en %	97.8	96.1
Análisis del producto gaseoso en % en - volumen.		
H ₂	7.7	12.0
CO	0.0	1.0
CO ₂	5.2	5.2
CH ₄	85.2	80.1
C ₂ H ₆	0.1	0.4
N ₂	1.8	0.9
Valor de calentamiento del producto gaseoso:		
(CO ₂ y N ₂ libre) BTU/ft ³	(a) 957.0	920.0

(a) Volumen del gas seco a 60°F y 30 pulgadas de Hg.

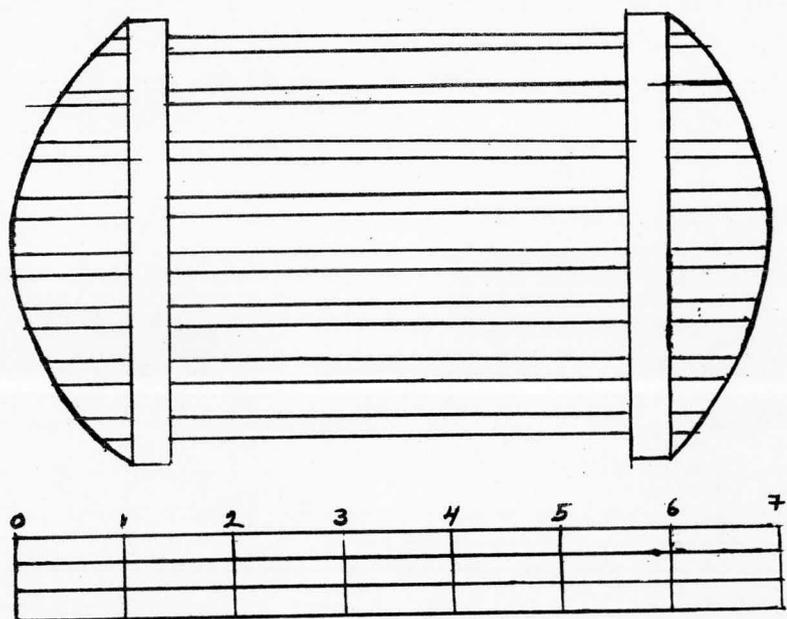
FIGURA 1



- (a) Catalizador de viruta de acero
- (b) Catalizador de níquel
- (c) Enfriador
- (B) Producto gaseoso del segundo reactor.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL GAS CALIENTE RECIRCULABLE.

FIGURA 2



Escala en pulgadas.

Preparación del catalizador por rocío de flama con una ligera capa de Niquel-raney en platos metálicos.

FIGURA 3

Termocople corredizo
de acero inox. 1/8 de
pulgada.

Termocople
Downtherm

Entrada
de gas.

Tubería cubierta
con Ni-Raney 3/4"

Tubería ced. 80 de
acero inox. 1 1/2"

Salida de gas.

Reactor para pruebas, tubos cubiertos con Ni-Raney usado como catalizador.

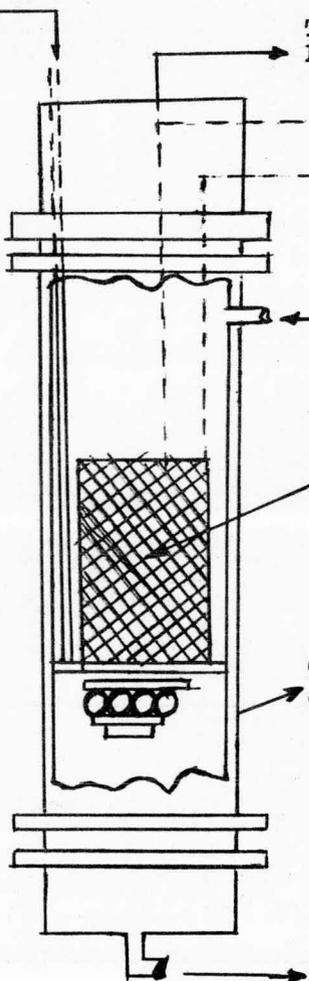
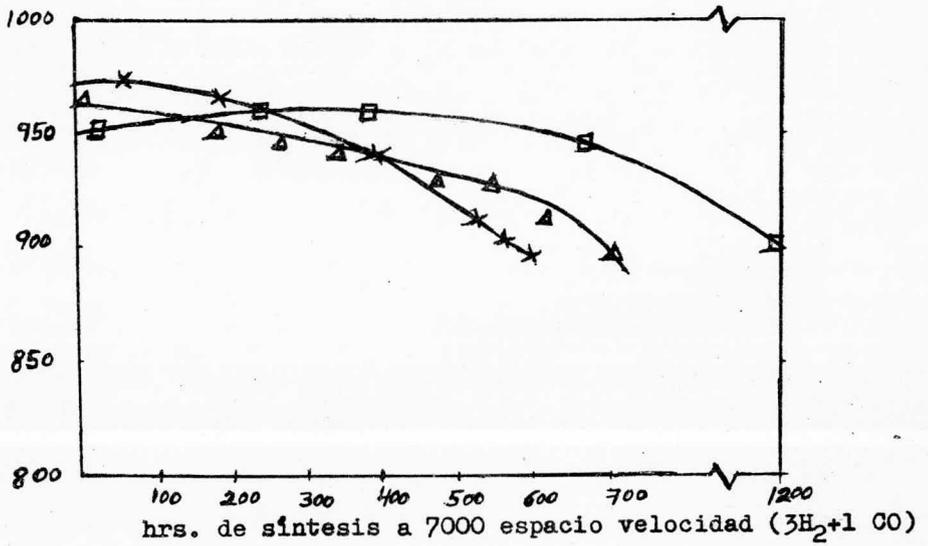
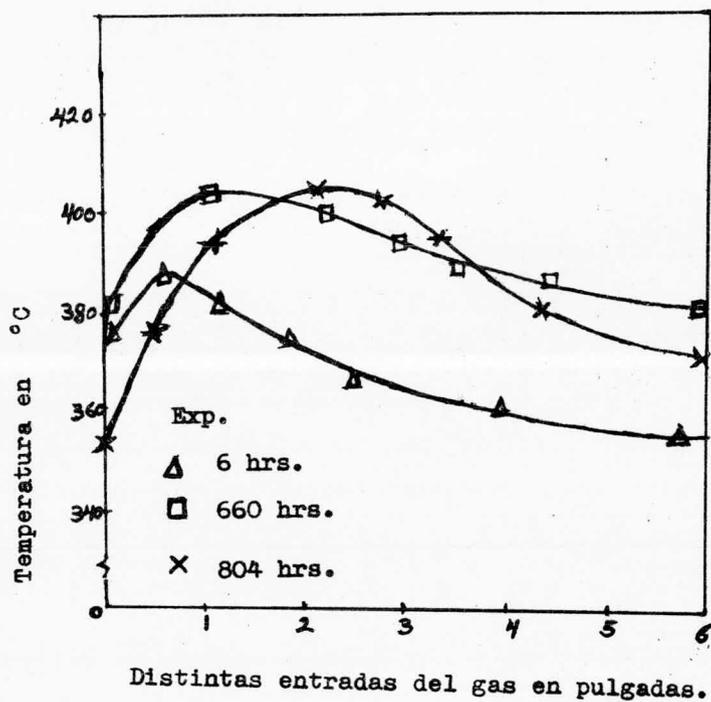


FIGURA 4



La figura 4 representa el cambio del valor del calentamiento con el tiempo de operación en un reactor con tubo de pared.

FIGURA 5



La fig. 5 representa los perfiles de temperaturas en la pared del tubo del reactor.

CAPITULO VII.- CONCLUSIONES.

Mediante este estudio se puede ver la aplicación de un sub-proceso a un proceso ya establecido como es el del amoniaco.

Ya que las condiciones de operación son en determinados puntos similares, así como el equipo lo que permite una fácil integración del proceso para la metanación, aprovechandose los gases que se desprenden en el proceso principal.

Esto permite trabajar bajo las condiciones de operación optimas de seguridad que se han establecido como objetivo primordial en cualquier parte del proceso.

Tomando en cuenta que este aprovechamiento de gases que se desprendían a la atmósfera, además de ser la materia prima para nuestro proceso, nos permite evitar la contaminación del medio ambiente.

En este caso en particular se ha establecido después de un estudio teórico-práctico el uso del catalizador adecuado para los reactantes y productos con los que reaccionará en las condiciones establecidas en las que se llevará a cabo la reacción.

Desde el punto de vista económico se puede asegurar que el costo es bajo lo que permite una pronta recuperación de la inversión inicial. Ya que las materias primas con que se cuenta son de bajo costo, entre las que merece una atención especial el catalizador que se va a utilizar; tomando en cuenta todos los factores que puedan intervenir en su adquisición, su preparación, su activación, los promotores que requiera (aceleradores o retardadores); el tipo y apariencia física del mismo lo que nos determinaría la naturaleza del catalizador. Ya que de este va a depender la eficiencia del proceso.

El producto tiene una gran demanda y extensa aplicación en la industria, lo que garantiza su venta en nuestro país.

La aplicación de los catalizadores en todos los procesos industriales, se hace indispensable para obtener un mayor y pronto rendimiento, lo que permitiría que nuestro país continúe su desarrollo en el campo industrial trayendo como consecuencia un desarrollo socio-económico.

En este caso en particular se ha escogido un catalizador de níquel en el cual se fijaron las condiciones de operación tomando en cuenta el carácter exotérmico que presentan todas -

las reacciones de hidrogenación para definir como consecuencia el tipo de materiales que se van a usar en cada punto de acuerdo a las condiciones internas y externas a las que van a estar expuestas.

De ahí la importancia de tener un mayor enfoque en cuanto a la investigación ya que este es el medio que nos permitirá una mayor aplicación de los avances técnicos.

Debido a la integración del proceso principal se ha escogido que la producción sea continua, escogiéndose reactores de este tipo ya que traen como consecuencia un ahorro económico.

Para este caso se seleccionó un reactor con tubo de pared- el cual ha resultado con reportes satisfactorios en el campo experimental. Ya que nos permite obtener un producto con suficiente pureza para aplicación tanto en la petroquímica así como en la industria en general, sobre todo en la preparación de los fertilizantes.

El estudio de los productos obtenidos nos determina claramente la cantidad de productos que se pueden encontrar, en presencia de los diferentes compuestos; se hace incapie que aparte de los métodos mencionados existen otros métodos que nos permiten determinar los compuestos que se pueden obtener, entre los cuales se menciona el cromatográfico así como reacciones de identificación específica.

Este estudio se enfocó debido al gran desarrollo que ha tenido en nuestro país en el campo de las síntesis químicas en los últimos años así como las facilidades que se le han brindado a la industria química en las cuales utilizan el metano dentro de su proceso.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Libro : Chemical Process Principles.
Autor : Olaf A. Hougen & Kenneth M. Watson.
Tomo : III (cinética y catálisis)
Paginas: 902..... Año 1966
- 2.- Libro : Química Orgánica
Autor : Fieser y Fieser
Paginas: 1929-1932 Año 1960
- 3.- Libro : Unit Process in Organic Synthesis
Autor : P.H. Groggins
Paginas: 675-678 Año 1958
- 4.- Revistas:
Journal of the American Chemical Society 84;3202 (1962)
Journal of the American Chemical Society 86;4741 (1964)
Journal of the American Chemical Society 87;23(1965)D.5
Journal of the American Chemical Society 82; 4488 (1966)

Journal of catalysis 3, 68-79 (1964)
Journal Chemical Physis 20, 1556 (1952)
Journal Chemical Physis 62, 1369 (1958)
Anal Chemical 194,486 (1963)
Industrial & Engineering Chemistry V-59 No.1-12 (1967)
Chemical Engineering Progress V-63 No. 9-12 (1967) Oct.
Manuales colectados por el Instituto Mexicano del Petró-
leo. del Chemical Engineering.